



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

SÍNTESIS DE SOPORTES HÍBRIDOS PTFE-NTC: SU  
FUNCIONALIZACIÓN CON FTALOCIANINAS Y EL ESTUDIO DE SUS  
PROPIEDADES Y COMPATIBILIDAD CELULAR.

QUE PARA OPTAR EL GRADO DE:  
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

TOPACIO LLARENA BRAVO

TUTOR PRINCIPAL:

DR. EDGAR ALVAREZ ZAUCO  
FACULTAD DE CIENCIAS, UNAM.

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:

DR. JOSÉ ISRAEL BETANCOUR REYES  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM.

DR. CÉSAR LEONARDO ORDÓÑEZ ROMERO  
INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM.

CD. MX. FEBRERO DE 2024



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.

*Petete, Nicasio y Duque.*

# Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer a mi apreciable UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO por brindarme el apoyo y las bases de mi vida profesional y personal. Asimismo, por abrirme las puertas a un mundo de posibilidades lleno de agradables recuerdos, amistades y sobre todo de conocimiento.

Al posgrado de Ciencia e Ingeniería de Materiales, a todos los profesores e investigadores que estuvieron a mi alrededor y que realizaron una gran labor en mi formación académica.

A CONAHCYT por el apoyo económico a través de sus becas y que fueron indispensables para mi superación personal y académica.

También quiero agradecer al Dr. Edgar Alvarez Zauco por su paciencia y por todos los conocimientos que aportó en el área de investigación y a todos sus consejos personales que en más de una ocasión hicieron posible mi estadía en esta gran casa de estudios.

A mi comité tutor, el Dr. Israel Betancourt Reyes por la confianza depositada en mí para culminar en mi grado académico. Al Dr. César Leonardo Ordóñez Romero por la paciencia y amistad que se generó a lo largo de mis estudios.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por el financiamiento recibido mediante el proyecto PAPIIT-IN112523.

Agradezco de forma sincera a la Dra. Selene Rubí Islas por su enseñanza en las técnicas de espectroscopia.

Agradezco al Dr. Víctor Hugo Meza Laguna por su apoyo y disposición en la adquisición de las imágenes de microcopia de barrido electrónico.

Quiero hacer extensivo mi agradecimiento a la Dra. Gertrudis Hortensia González

Gómez, a la profesora María Alicia Falcón Neri y Nadia Encarnación Astudillo por hacer posible los ensayos de actividad contractil de cardiomiocitos neonatales.

De la misma forma quiero agradecer al Dr. Genaro Vazquez Victorio por el tiempo dedicado en enseñarme a realizar las pruebas live & dead.

Al Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón por confiar en mi y dejarme usar su equipo de medidas de efecto Hall.

En especial quiero agradecer al profesor Luis Alberto Briseño Aguirre por ser parte de esta experiencia académica desde mi ingreso a esta gran casa de estudios, por confiar plenamente en mi y por brindarme su amistad sincera. Gracias por todos los consejos y por ofrecerme los más gratificantes consejos durante los momentos más difíciles.

A mi familia por ser parte de esta experiencia y por confiar en mi en cada paso.

A mis amigos: Benito, Karla, Luis, Pamela, Alejandra, Juan, Cristian, Alan, Octavio, Homar, Isabel y Yoss gracias por las largas jornadas que pasaron a mi lado tanto en el laboratorio como fuera de el.

# Declaración de Autoría.

**Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales-UNAM**

**Acuerdo del Comité Académico del 28 de junio de 2023.**

Yo, *Topacio Llarena Bravo*, hago constar que esta tesis titulada, *“Síntesis de soportes híbridos PTFE-NTC: su funcionalización con ftalocianinas y el estudio de sus propiedades y compatibilidad celular.”* y el trabajo presentado en ella son de mi autoría, asimismo, Yo confirmo que:

Este trabajo fue hecho totalmente durante el periodo de mis estudios de Doctorado en el Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales (PCeIM) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). Ninguna parte del presente trabajo ha sido usada para algún tipo de grado o certificación en la UNAM, ni en alguna otra Institución. Cuando se ha citado el trabajo de otros autores, siempre se ha dado la fuente de origen. Con la excepción de dichas citas, la totalidad de la información contenida en el presente trabajo es de mi autoría. He reconocido todas las fuentes de ayuda usadas en este trabajo. Cuando el trabajo fue hecho en colaboración con otros, he especificado cuáles fueron sus contribuciones. Afirmo que el material presentado no se encuentra protegido por derechos de autor y me hago responsable de cualquier reclamo relacionado con la violación de derechos de autor. Hago constar que el trabajo que presento es de mi autoría y que todas las ideas, citas textuales, datos, ilustraciones, gráficas, etc., sacados de cualquier obra o debidas al trabajo de terceros, han sido debidamente identificados y citados en el cuerpo del texto y en la bibliografía. Acepto que, en caso de no respetar lo anterior puedo ser sujeto de sanciones universitarias.

DECLARACIÓN DE AUTORÍA.

v

Nombre Alumno: Topacio Llarena Bravo.

Firma:

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Topacio Llarena Bravo', with a large loop at the top and a horizontal line extending to the right.

Nombre del Tutor: Edgar Alvarez Zauco.

Firma:

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Zauco', with a large circular loop at the top and a long tail extending downwards and to the left.

Fecha: 7 de febrero de 2024.

# Abreviaturas

**NTC:** Nanotubos de carbono.

**NTCPM:** Nanotubos de carbono pared múltiple.

**PTFE:** Politetrafluoroetileno.

**Fe-Pc:** Ftalocianina con metal central de hierro.

**Fe-Pc's:** Ftalocianinas.

**SEM:** Microscopia Electrónica de Barrido.

**ATR:** Reflexión total atenuada.

**TGA:** Análisis termogravimétrico.

**DTA:** Análisis térmico diferencial .

**P1, P2, P3, P4, P5, P6, P7 y P8:** Híbridos nanocompuestos en un paso.

**X1, X2, X3, X4, X5, X6 y X7:** Híbridos nanocompuestos en dos pasos.

# Resumen

En este trabajo de investigación se han elaborado y caracterizado materiales nanocompuestos híbridos, elaborados con nanotubos de carbono pared múltiple (NTC) como el material reforzante y politetrafluoroetileno (PTFE) (comúnmente llamado teflón) como la matriz a reforzar. El proceso de elaboración se considera amigable con el medio ambiente debido a que no se utilizan solventes y a que la energía necesaria se provee mediante irradiación de microondas. La fluencia de energía utilizada se encontraba entre los 145 y 165 Js aunado a que las reacciones se realizaron en ambientes de vacío de  $5 \times 10^{-3}$  Torr. Con el fin de controlar la energía de irradiación se instrumentó y caracterizó una cavidad resonante de microondas con la capacidad de irradiar uniformemente en regiones de hasta un centímetro cúbico. Las muestras obtenidas se separaron en cinco grupos generados en función del porcentaje de NTC dentro de la matriz polimérica. Los nanocompuestos híbridos que se obtuvieron se sometieron a un proceso de funcionalización con moléculas de Fe(II)-ftalocianina (Fe-Pc). Estas moléculas tienen su nube electrónica deslocalizada que al interactuar con estímulos externos podrían generar cambios en la densidad de carga superficial cercana a las ftalocianinas, estos cambios de la densidad de carga se pueden aprovechar en diversas aplicaciones desde la optoelectrónica hasta la interacción con biomoléculas. La funcionalización se llevó a cabo con un proceso libre de solventes en donde la reacción se realiza en fase de gas, este proceso tiene limitantes que dependen de la temperatura de evaporación de las moléculas funcionales, la temperatura de reacción con los nanotubos de carbono y la temperatura de alteración del soporte de PTFE. Por estas razones en este trabajo se propusieron dos métodos de funcionalización, ambos asistidos con microondas y basados en la funcionalización en fase de gas. El primero lo denomina-

mos funcionalización en “un paso” en el cuál las Fe-Pc se incluyeron junto con los NTC al momento del proceso de elaboración de los sustratos híbridos. Mientras que en el segundo método denominado funcionalización en “dos pasos”, primero se elaboraron los nanocompuestos híbridos y luego se realizó la funcionalización en fase de gas asistida por microondas. En ambos casos la funcionalización se logró de forma exitosa, lo cual fue comprobado por la caracterización de los productos obtenidos. Las muestras obtenidas, en todas las etapas de este trabajo de investigación, fueron caracterizadas por: espectroscopia infrarroja (IR) y Raman para estudiar su estructura; la morfología superficial fue observada por microscopia electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés); se realizó la caracterización electrónica con curvas de corriente-voltaje (I-V) usando el método de 2 puntas para determinar la conductividad y el método de Van der Pawl para obtener medidas de efecto Hall y determinar el tipo de portadores y la densidad de carga superficial; además de los anteriores, se estudió la estabilidad térmica de los materiales por medio de termogravimetría con un análisis simultáneo TGA-DTA. Como se mencionó arriba, las muestras fueron agrupadas en cinco grupos, por lo que los análisis y resultados se presentan en función de la densidad de NTC dentro de la matriz polimérica. Para los nanocompuestos híbridos se obtuvo que el proceso de irradiación no destruye a los nanotubos de carbono y que la interacción con el PTFE es mediante incrustación, por lo que nuestros nanocompuestos heredan la estabilidad térmica del ptf. Además de generar una superficie nanoestructurada con las propiedades de los NTC, la cual fue funcionalizada por los métodos arriba mencionados con las ftalocianinas. Las muestras funcionalizadas también preservan las propiedades térmicas del PTFE y acorde con los resultados de espectroscopia se preservó la estructura de todos los compuestos involucrados: PTFE, NTC y Fe-Pc. Finalmente, con los sustratos obtenidos se realizaron pruebas biológicas para evaluar su toxicidad. El primer estudio fue con células de fibroblastos de piel humana, se realizaron ensayos de calceína/ioduro de propidio (live & dead) y se obtuvo una baja toxicidad además de una buena adhesión celular sobre nuestros materiales híbridos nanocompuestos. El segundo estudio fue con células de corazón de pollo embrionario (cardiomiocitos), con un tiempo de incubación de 24 hrs. Los resultados obtenidos

por medio de pruebas de fluorescencia indican que conforme hay un aumento en la cantidad de NTC se observa una mejor adhesión y en consecuencia un aumento en la actividad contráctil de las células. En comparación con los materiales funcionalizados, esta actividad también aumentó para los materiales funcionalizados con mayor cantidad de Fe-Pc. Por todas las propiedades y características de estos materiales vanguardistas, nos permitirían su uso como componentes eléctricos flexibles, como posibles soportes celulares o como soportes regeneradores de tejido celular.

## Publicaciones

- Llarena-Bravo, Topacio, et al. "Modification of Multi-Wall carbon nanotubes using controlled microwave Irradiation: Experimental determination of the enthalpy change." *Materials Science and Engineering: B* 280 (2022): 115714.

# Índice general

<b>Agradecimientos</b>	<b>II</b>
<b>Declaración de Autoría.</b>	<b>IV</b>
<b>Abreviaturas</b>	<b>VI</b>
<b>Resumen</b>	<b>VII</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Nanotubos de carbono. . . . .	2
1.1.1. Propiedades estructurales, electrónicas y térmicas. . . . .	3
1.2. Politetrafluoroetileno (PTFE). . . . .	5
1.3. Fe(II)-ftalocianina. . . . .	5
1.4. Espectroscopia Infrarroja (IR) . . . . .	6
1.5. Espectroscopia Raman. . . . .	7
1.6. Análisis termogravimétrico. . . . .	8
1.7. Conductividad eléctrica. . . . .	8
1.8. Nanocompuestos e Híbridos nanocompuestos. . . . .	9
<b>2. Antecedentes de nuestros materiales.</b>	<b>11</b>
2.1. Métodos de síntesis de polímeros/NTC. . . . .	11
2.2. Híbridos nanocompuestos fabricados con PTFE/NTC. . . . .	15
<b>3. Objetivos</b>	<b>19</b>

<b>4. Materiales y Métodos de Caracterización</b>	<b>21</b>
4.1. Materiales utilizados. . . . .	21
4.2. Métodos de caracterización . . . . .	22
4.3. Cavity de Microondas. . . . .	24
4.4. Mediciones eléctricas. . . . .	32
4.5. Medición de masa de NTC en PTFE. . . . .	34
<b>5. Materiales híbridos nanocompuestos</b>	<b>41</b>
5.1. Síntesis del material híbrido. . . . .	41
5.2. Espectroscopía vibracional. . . . .	45
5.2.1. Espectros ATR-FTIR de PTFE y NTCPM. . . . .	45
5.2.2. Espectros ATR-FTIR de materiales híbridos nanocompuestos. . . . .	47
5.2.3. Espectros Raman de PTFE y NTCPM. . . . .	53
5.2.4. Espectros Raman de materiales híbridos nanocompuestos. . . . .	55
5.3. Estudio termogravimétrico (TGA) . . . . .	60
5.3.1. TGA materiales prístinos. . . . .	60
5.3.2. TGA materiales híbridos nanocompuestos. . . . .	62
5.4. Respuesta eléctrica . . . . .	67
<b>6. Funcionalización de híbridos nanocompuestos</b>	<b>72</b>
6.1. Funcionalización de 1 y 2 pasos. . . . .	72
6.2. Espectroscopía vibracional. . . . .	75
6.2.1. Espectros ATR-FTIR de materiales híbridos funcionalizados. . . . .	75
6.2.2. Espectros Raman de materiales híbridos funcionalizados. . . . .	82
6.3. Estudio termogravimétrico (TGA). . . . .	91
6.3.1. Termogramas de híbridos funcionalizados en un paso. . . . .	91
6.3.2. Termogramas de híbridos funcionalizados en dos pasos. . . . .	93
6.4. Respuesta eléctrica. . . . .	94
<b>7. Aplicaciones</b>	<b>99</b>
7.1. Ensayo de Toxicidad. . . . .	99

7.2. Actividad funcional de cardiomiocitos. . . . .	102
<b>8. Conclusiones</b>	<b>106</b>

# Índice de figuras

1.1. Representación gráfica de la formación de un NTCPM. . . . .	3
1.2. Estructura geométrica de ftalocianina de hierro, obtenida de [14]. . .	5
1.3. Diferencia de ángulos entre las estructuras polimórficas $\alpha$ y $\beta$ . Figura modificada de [16]. . . . .	6
4.1. Dispositivo real construido para irradiar microondas con control de energía. . . . .	24
4.2. Respuesta del parámetro S21 relacionado a la transmisión de potencia de 3 ubicaciones significativas para su comparación. . . . .	25
4.3. Simulación de la distribución de la onda en el interior de la cavidad. .	27
4.4. Diagrama experimental para obtención de los espectros de luz en función de los voltajes suministrados. . . . .	28
4.5. Relación entre potencia y voltaje usando el sistema de la fig. anterior.	29
4.6. Volumen usado para determinar el comportamiento entre la intensidad luminosa y la potencia eléctrica de la lámpara de neón. . . . .	29
4.7. Relación entre la intensidad luminosa y la potencia calculada por la ecuación 4.2. . . . .	30
4.8. Volumen usado para determinar el comportamiento entre la intensidad luminosa y la potencia eléctrica de la lámpara de neón usando microondas. . . . .	31
4.9. Tendencia entre la potencia y el voltaje aplicado al sistema de generador de microondas. . . . .	31
4.10. Diagrama experimental para obtener las medidas de voltaje y corriente.	32

4.11. Esquema experimental para medir la luz transmitida en las muestras.	36
4.12. Dispositivo experimental real usado para medir la cantidad de luz transmitida. . . . .	37
4.13. Espectro de transmisión de un material goteado con 1.8 $\mu gr$ y el espectro que se obtiene para PTFE referencia. . . . .	37
4.14. Tendencia de la concentración de NTC en función de la absorción . .	38
4.15. Tendencia de la concentración de NTC en función de la absorción . .	40
5.1. Representación grafica de la síntesis de los materiales híbridos de la primera técnica. . . . .	42
5.2. Representación grafica de la síntesis de los materiales híbridos de la segunda técnica. . . . .	42
5.3. Clasificación de los materiales híbridos como función de sus tonalidades y su respectiva transmitancia en función de la cantidad de NTC. . . .	43
5.4. ATR-FTIR del PTFE con su respectiva asignación de bandas. . . . .	45
5.5. ATR-FTIR de los nanotubos y su posible asignación de bandas. . . .	46
5.6. FTIR de nanotubos prístinos. . . . .	47
5.7. ATR-FTIR de materiales híbridos con diferentes contenidos de nanotubos. . . . .	48
5.8. Se muestra el espectro a) ATR centrando en la banda 509 $cm^{-1}$ , b) tendencia del posible desplazamiento del número de onda, c) tendencia de la intensidad relativa y c) tendencia del ancho medio todas en función de la cantidad de NTC's. Todos estos parámetros fueron obtenidos por el ajuste Lorentziano. . . . .	49

5.9. Espectro a) ATR de la región de entre 1070-1265 $cm^{-1}$ , donde se encuentran las bandas centradas en 1145 $cm^{-1}$ y 1201 $cm^{-1}$ del PTFE. b) Tendencias de los parámetros del número de onda, intensidad relativa y ancho medio del ajuste Lorentziano para la banda 1145 $cm^{-1}$ . c) Tendencias de los parámetros del número de onda, intensidad relativa y ancho medio del ajuste Lorentziano para la banda 1201 $cm^{-1}$ . Todos los resultados se encuentran en función de la cantidad de NTC. . . . .	51
5.10. Espectros Raman de los materiales prístinos, en azul se encuentran las asignaciones de nanotubos de carbono pared múltiple (NTCPM) y en gris las asignaciones correspondientes al teflón (PTFE). . . . .	54
5.11. Espectros Raman de los materiales híbridos en función de la cantidad de NTC, todos los espectros fueron normalizados a la intensidad de la banda G. . . . .	56
5.12. Espectro Raman de los materiales híbridos como función de los tonos seleccionados para: (a) la región comprendida de entre 220 a 800 $cm^{-1}$ donde se muestra el comportamiento de las señales del PTFE y (b) región comprendida de entre 1100 a 2900 $cm^{-1}$ donde se aprecia el crecimiento de la banda D conforme aumenta la cantidad de NTC's. . . . .	57
5.13. Gráfica de la tendencia del coeficiente ID/IG como función de los materiales con diferentes cantidades de nanotubos de carbono. . . . .	58
5.14. Análisis termogravimétrico de nanotubos de carbono. . . . .	60
5.15. Análisis termogravimétrico de PTFE. . . . .	62
5.16. Análisis termogravimétrico de los materiales híbridos. . . . .	63
5.17. Termogramas de los híbridos por cantidad de NTC. . . . .	64
5.18. DTA de los materiales con diferentes cantidades de NTC, siendo la curva negra la gráfica para el híbrido nanocompuesto con menor cantidad de NTC (NTC %1), el azul NTC %2, el rojo NTC %3, el vino NTC %4 y el verde NTC %5. . . . .	65
5.19. Curvas de Voltaje-Corriente para los materiales híbridos de diferente tonalidad . . . . .	68

5.20. Aproximación de la conductividad para el híbrido Tono 2 con carácter semiconductor. . . . .	68
5.21. Curvas de conductividad eléctrica en función de los tonos. . . . .	70
5.22. Imágenes SEM para el tono 3 y 5, en este último se pueden apreciar las interconexiones entre los aglomerados. . . . .	71
6.1. Espectro característico de la ftalocianina con núcleo metálico de hierro que se utilizó a lo largo de este proyecto. . . . .	75
6.2. Espectros ATR de los materiales sintetizados en un paso, donde se comprueba la persistencia de las bandas que se obtienen del material híbrido. Además cada espectro representa condiciones de radiación diferentes, siendo estas condiciones: P1=145.68 J/cm <sup>3</sup> , P2=145.94 J/cm <sup>3</sup> , P3=147.98 J/cm <sup>3</sup> , P4=155.41 J/cm <sup>3</sup> , P5=155.68 J/cm <sup>3</sup> , P6=157.37 J/cm <sup>3</sup> , P7=168.32 J/cm <sup>3</sup> y P8=168.42 J/cm <sup>3</sup> . . . . .	76
6.3. Espectro ATR de los materiales funcionalizados en el rango de 630-910 cm <sup>-1</sup> . Cada espectro representa condiciones de irradiación diferentes, siendo estas condiciones: P1=145.68 J/cm <sup>3</sup> , P2=145.94 J/cm <sup>3</sup> , P3=147.98 J/cm <sup>3</sup> , P4=155.41 J/cm <sup>3</sup> , P5=155.68 J/cm <sup>3</sup> , P6=157.37 J/cm <sup>3</sup> , P7=168.32 J/cm <sup>3</sup> y P8=168.42 J/cm <sup>3</sup> . . . . .	77
6.4. Espectro ATR de los materiales funcionalizados con una alta concentración de NTC, en el rango de 1260-1560 cm <sup>-1</sup> . Se puede apreciar la presencia de dos bandas tenues en 718 y 756 cm <sup>-1</sup> pertenecientes a las ftalocianinas. Las condiciones de irradiación que se usaron fueron: P1=145.68 J/cm <sup>3</sup> , P4=155.41 J/cm <sup>3</sup> , P5=155.68 J/cm <sup>3</sup> , P6=157.37 J/cm <sup>3</sup> , P7=168.32 J/cm <sup>3</sup> y P8=168.42 J/cm <sup>3</sup> . . . . .	78
6.5. Espectro ATR de los materiales funcionalizados en dos pasos. Se aprecian varias bandas pertenecientes a las ftalocianinas. Asimismo, cada espectro representa condiciones de irradiación diferentes, siendo estas: X1=92.47 J/cm <sup>3</sup> , X2=134.37 J/cm <sup>3</sup> , X3=160.81 J/cm <sup>3</sup> , X4=184.85 J/cm <sup>3</sup> , X5=210.10 J/cm <sup>3</sup> , X6=238.78 J/cm <sup>3</sup> y X7=291.35 J/cm <sup>3</sup> . . .	79

6.6. Espectros ATR de los materiales funcionalizados en dos pasos y con las siguientes condiciones de irradiación: X1=92.47 J/cm <sup>3</sup> , X2=134.37 J/cm <sup>3</sup> , X3=160.81 J/cm <sup>3</sup> , X4=184.85 J/cm <sup>3</sup> , X5=210.10 J/cm <sup>3</sup> , X6=238.78 J/cm <sup>3</sup> y X7=291.35 J/cm <sup>3</sup> . Adicionalmente se han señalado las bandas pertenecientes a las ftalocianinas para (a) la región de entre 510 a 1110 <i>cm</i> <sup>-1</sup> y (b) la región comprendida de entre 1200 a 1760 <i>cm</i> <sup>-1</sup> . . . . .	81
6.7. Espectro Raman de la ftalocianina con núcleo de hierro, en el espectro se han colocado el número de onda correspondiente para cada modo de vibración activo. . . . .	82
6.8. Representación gráfica de la asignación correspondiente a cada posición atómica dentro de la molécula. . . . .	83
6.9. Se muestra un ejemplo de la deconvolución de un espectro, este procedimiento se realizó para todos los materiales. . . . .	84
6.10. Ejemplo de espectro Raman de tres materiales sintetizados y funcionalizados en un paso con densidad de energía de irradiación de P1=145.68 J/cm <sup>3</sup> , donde la principal diferencia es la cantidad de nanotubos de carbono, es decir P1A contiene mayor cantidad de NTC, seguida de P1B y finalmente P1C. En ellos se puede ver una aportación de las bandas de la Fe-Pc y de los NTC. . . . .	85
6.11. Espectros Raman de los materiales híbridos sintetizados y funcionalizados en un paso. Las condiciones de irradiación fueron las siguientes: P1=145.68 J/cm <sup>3</sup> , P2=145.94 J/cm <sup>3</sup> , P3=147.98 J/cm <sup>3</sup> , P4=155.41 J/cm <sup>3</sup> , P5=155.68 J/cm <sup>3</sup> , P6=157.37 J/cm <sup>3</sup> , P7=168.32 J/cm <sup>3</sup> y P8=168.42 J/cm <sup>3</sup> . Se muestran las regiones donde aparecen las bandas D, G y 2D de los NTC. . . . .	87
6.12. Graficas de los cocientes de intensidades (ID/IG), anchos (WD/IG) y áreas (AD/AG) de los materiales funcionalizados en un paso. . . . .	88

6.13. Espectros Raman de los materiales sintetizados y funcionalizados en dos pasos. Con las siguientes condiciones de irradiación: X2=134.37 J/cm <sup>3</sup> , X3=160.81 J/cm <sup>3</sup> , X4=184.85 J/cm <sup>3</sup> , X5=210.10 J/cm <sup>3</sup> . En el espectro se aprecia las bandas D, G y 2D de los nanotubos de carbono y algunas bandas relacionadas a la ftalocianina. . . . .	90
6.14. Gráficas de los cocientes de intensidades (ID/IG), anchos (WD/IG) y áreas (AD/AG) de los materiales funcionalizados en dos pasos. . . . .	90
6.15. Termograma para los híbridos funcionalizados en un paso. Con condiciones de irradiación P1=145.68 J/cm <sup>3</sup> , P4=155.41 J/cm <sup>3</sup> , P5=155.68 J/cm <sup>3</sup> , P6=157.37 J/cm <sup>3</sup> . . . . .	92
6.16. Curvas de DTA para los híbridos funcionalizados en un paso. . . . .	93
6.17. Termograma para los híbridos funcionalizados en dos pasos. Con las siguientes condiciones de irradiación X1=92.47 J/cm <sup>3</sup> , X2=134.37 J/cm <sup>3</sup> , X5=210.10 J/cm <sup>3</sup> , X6=238.78 J/cm <sup>3</sup> . . . . .	94
6.18. Curvas de DTA para los híbridos funcionalizados en dos pasos. . . . .	95
6.19. Ejemplo de la interfase que muestra los resultados del equipo de medidas Hall. . . . .	96
6.20. Imágenes SEM de las muestras P1 y P6 donde se logran apreciar cristales de FePc y fragmentos de la misma. . . . .	97
6.21. Curvas de corriente-voltaje para los materiales Xn's. . . . .	97
6.22. Imágenes SEM de las muestras X3 y X4 donde se logran apreciar cristales de Fe-Pc y fragmentos de la misma. . . . .	98
7.1. Imagen del ensayo live & dead para un material híbrido sin funcionalizar.	101
7.2. Imagen del ensayo live & dead del material híbrido nombrado como P4.	101
7.3. Imagen del ensayo live & dead del material híbrido nombrado como X7.	102
7.4. Imagen de fluorescencia para el material T2. . . . .	103
7.5. Imagen de fluorescencia para el material T4. . . . .	104

7.6. Comparación entre el monitoreo de la actividad contráctil de cardiomiocitos entre una sección de control y sobre el material híbrido funcionalizado en un paso (P2). . . . .	104
7.7. Comparación entre el monitoreo de la actividad contráctil de cardiomiocitos entre la sección de control y sobre el material híbrido funcionalizado en dos paso (X7). . . . .	105

# Capítulo 1

## Introducción

En los últimos años se han incrementado las investigaciones en el área de materiales nanocompuestos, entendiéndose de estos materiales que alguno de sus componentes se encuentra a escala nanométrica[1]. En especial, la fabricación de estos materiales se diseña para obtener propiedades específicas, por eso se usan materiales que contrastan sus propiedades; ópticas, mecánicas, térmicas o eléctricas y que al unirse aumentan o disminuyen algunas de estas. Por esta razón los nanocompuestos están bajo la mira de muchos investigadores y en la punta de investigaciones recientes. Adicionalmente, promueven nuevas aplicaciones o mejoran las propiedades tanto físicas como químicas de los materiales ya existentes. Además, suelen resultar económicamente favorables y en algunas ocasiones requieren de una menor energía para su fabricación.

Estos nanocompuestos generalmente están hechos con nanopartículas de Pt, Pd, Au o nanofibras elaboradas de estos mismos elementos y que fungen como nanomateriales reforzantes. Como caso particular, se encuentran algunas formas alotrópicas del carbono como son fullerenos, carbono negro, nanofibras de carbono, grafeno o nanotubos de carbono como reforzantes donde estas nanoestructuras aportan propiedades electrónicas, mecánicas y térmicas que no se encuentran en materiales convencionales.

Por otro lado, y no menos importante se encuentra el material que es reforzado, generalmente es el material con mayor cantidad de masa en el nanocompuesto y se le conoce como matriz. Aunque las matrices que se refuerzan pueden ser de cualquier material, nos enfocamos en las matrices poliméricas que aportan un contraste

de las propiedades con los nanomateriales descritos anteriormente, esto permite generar nanocompuestos con propiedades únicas, por ello la creación de estos materiales resulta prometedora y visionaria al resolver problemas existentes y que además se abren camino en diversas aplicaciones.

Por todo lo anterior, se hace necesario conocer de forma específica las características de los materiales utilizados en este trabajo de investigación y los fundamentos de las técnicas empleadas durante el mismo.

## 1.1. Nanotubos de carbono.

Los nanotubos de carbono han existido desde épocas remotas como subproductos al quemar cualquier material que esté constituido de carbono, sin embargo, la primera visualización de ellos se remonta a los años setenta. Este descubrimiento no constituyó ningún descubrimiento importante o de alto impacto en los investigadores de la época. Fue hasta el año de 1991 que S. Iijima [2] enfocó su atención al subproducto resultante que quedaba depositado en el cátodo en la síntesis de fullerenos usando la técnica de deposición química de vapor o CVD (por sus siglas en inglés). Iijima realizó estudios de microscopía de transmisión electrónica a dichas muestras. Como resultado encontró una gran variedad de subproductos. Sin embargo, se enfocó en aquellos que parecían pequeñas estructuras con forma de aguja, cada una de éstas estructuras estaba constituida por entre 2 y 50 tubos coaxiales concéntricos, dichas estructuras posteriormente se les conocería como nanotubos de carbono [3]. A partir de este estudio, se generó una revolución en la investigación de estas estructuras para determinar sus propiedades físicas y químicas. Ante todo este avance se logró abrir una brecha en diferentes áreas y que hoy en día nos sigue sorprendiendo debido a la versatilidad que tienen estos materiales.

En cuanto a la teoría ideal de los nanotubos de carbono se modelan como una hoja de grafeno enrollada sobre sí misma consiguiendo una estructura tubular cerrada, como se muestra en la [figura 1.1](#). Además, se ha encontrado que los enlaces entre los carbonos son energéticamente elevados por la curvatura que se genera al enrollar la

hoja de grafeno. Sin embargo, se ha podido determinar que esta deformación geométrica favorece el sistema ya que presenta estabilidad energética.

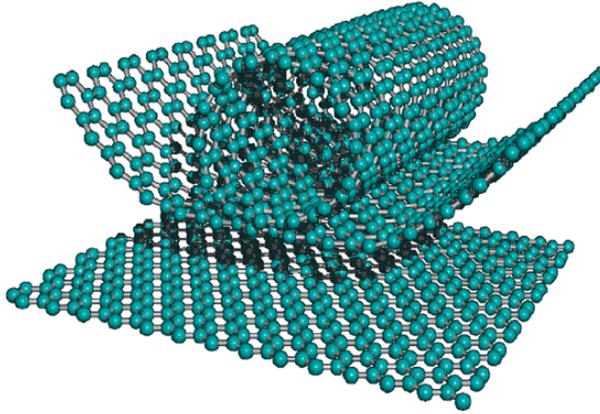


Figura 1.1: Representación gráfica de la formación de un NTCPM.

Sobre las paredes de los NTC hay átomos de carbono con hibridación  $sp^2$ , cada átomo de carbono tiene tres vecinos próximos en un arreglo hexagonal. Este arreglo, deja un electrón libre en un orbital  $\pi$  puro y es el principal responsable de las posibles interacciones que se pueden dar al acercar un agente externo. Esta interacción puede ser covalente o no covalente. Dentro de este último tipo de interacción, se conocen las de tipo Van der Waals y las catalogadas como  $\pi$ -stacking, que son interacciones moleculares debidas a los electrones  $\pi$  de cada sistema. En cuanto a sus propiedades, los NTC's tienen una excelente capacidad de conducción eléctrica y conducción térmica. Gracias a esto, hay múltiples publicaciones [4], [5], [6] donde existe una gran variedad de aplicaciones en diferentes campos como: biomedicina, electrónica, química y óptica.

### 1.1.1. Propiedades estructurales, electrónicas y térmicas.

La formación del nanotubo de carbono (NTC) se puede expresar mediante los vectores unitarios de la red cristalina hexagonal del grafeno acompañados de dos números enteros  $m$  y  $n$  donde  $0 \leq m \leq n$  de esta manera queda caracterizado cada punto del NTC. Estos vectores y números enteros son utilizados para definir la quiralidad de los nanotubos, este concepto puede interpretarse como el modo en que la red hexagonal

del grafeno está orientada con respecto al eje del NTC y que es expresada por medio del vector quiral dado por la ecuación (1.1):

$$c_n = ma_1 + na_2 \equiv (m, n). \quad (1.1)$$

Asimismo, definiendo el ángulo quiral que es el ángulo entre el vector quiral y la dirección en la que se enrolla la hoja de grafeno es posible identificar tres tipos de NTC los cuales son armchair con  $n \neq m$  y ángulo quiral de  $30^\circ$ , zigzag con  $m \neq 0$  o  $n \neq 0$  y ángulo quiral  $0^\circ$  y chiral con  $(m, n)$  y ángulo quiral  $\theta \neq 0$  ó  $30^\circ$ . El carácter metálico y semiconductor [7] para NTC chiral se obtiene por medio de una condición geométrica donde una banda generada por electrones de valencia con la restricción de que  $(2n+m)$  o  $(n-m)$  sea múltiplo de 3, mientras que para NTC zig zag la condición se presenta cuando  $n$  sea múltiplo de 3 y para NTC armchair siempre presentan carácter metálico. De acuerdo con R. Saito et al. [8] se obtiene que  $1/3$  de los NTC generados en la síntesis son metálicos y  $2/3$  de ellos son semiconductores, la proporción anterior [9] es comprobada experimentalmente por medio de medidas de conductividad, por lo que las propiedades electrónicas de los NTC dependen del diámetro, la quiralidad y la presencia de defectos de las paredes de los NTC. Frecuentemente se encuentran defectos de tipo Stones-Wales que es la aparición de un par pentágono-heptágono sustituyendo a dos hexágonos. De igual manera la presencia de un átomo de otro elemento sustituyendo a uno de carbono y de la misma forma la existencia de vacantes o grupos vacantes.

Otra característica de estas nanoestructuras relacionada con interacción electromagnética, es la que describe Á. P. García Gutiérrez [10] donde expone que los electrones de los NTC resuenan mecánicamente cuando se aplica una señal electromagnética. Es por ello que ante la presencia de un campo eléctrico los nanotubos de carbono pueden deformarse por fuerzas electrostáticas y transformar la luz en electricidad o al contrario producir luz al generar movimiento de carga, además pueden presentar comportamiento resistivo, capacitivo e inductivo.

## 1.2. Politetrafluoroetileno (PTFE).

El politetrafluoroetileno (PTFE) es un polímero termoplástico semicristalino. Se utiliza ampliamente en diversas áreas de la industria debido a sus excelentes propiedades químicas y físicas. Ejemplos de esto son el buen desempeño y funcionamiento en entornos químicos, térmicos y exposiciones a radiación ultravioleta. Sin embargo, el PTFE exhibe propiedades mecánicas y eléctricas desfavorables, ya que por ésta razón, se ha hecho un gran esfuerzo por mejorar sus propiedades utilizando compuestos inorgánicos u orgánicos como SiC, SiO<sub>2</sub>, ZnO y NTCPM [11].

## 1.3. Fe(II)-ftalocianina.

Las ftalocianinas (Pc's) son moléculas macrocíclicas de estructura plana de aproximadamente 1.3 nm de diámetro, su estructura consiste en 4 subunidades fenilo y pirrol fusionadas (unidades isoindol) unidas por cuatro átomos de nitrógeno, denominados puente de aza (-N=) [12]. Las ftalocianinas base libre tienen una nube electrónica deslocalizada generada por 18 electrones  $\pi$  sobre los átomos de carbono y nitrógeno [13]. En la parte central de los puentes de aza se crea una cavidad que permite albergar cationes metálicos como Fe, Co, Ni, Al, etc. En la [figura 1.2](#) se muestra la estructura geométrica de la ftalocianina con un metal central de hierro. Asimismo, la estructura

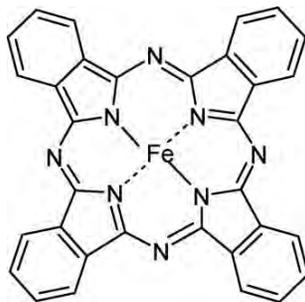


Figura 1.2: Estructura geométrica de ftalocianina de hierro, obtenida de [14].

proporciona una gran estabilidad, de tal forma que dichos cationes no pueden ser extraídos del anillo sin antes ser destruidos. Otra de sus características es que pueden soportar radiaciones electromagnéticas intensas, que pueden contener una gran variedad de

sustituyentes, ya sea en posiciones periféricas y no periféricas, o en el caso de ftalocianinas con metal central estos sustituyentes se enlazan al metal en posiciones axiales provocando cambios en las propiedades físicas y químicas. Las Pc's pueden presentar estructura cristalina debido al apilamiento de los anillos aromáticos, pero también existen varias formas polimórficas que dependen de los sustituyentes en los macrociclos, la orientación y el esparcimiento de las moléculas, unas respecto de las otras [15]. Para la ftalocianina con metal central de hierro, las estructuras polimórficas que más se estudian son las denominadas  $\alpha$  y  $\beta$ , donde la primera estructura es metaestable y al calentarla se transforma en  $\beta$ . La diferencia entre estas dos estructuras se presenta por la interacción electrónica  $\pi - \pi$  entre las moléculas vecinas de la red dando como resultado diferencia en el ángulo de inclinación de la molécula con respecto al ángulo de apilamiento. En la estructura  $\alpha$  el ángulo de inclinación es de  $25-30^\circ$  con respecto a la normal al anillo molecular, mientras que en la estructura  $\beta$  el ángulo es de  $45-49^\circ$  [16],[17], el esquema de los ángulos puede consultarse en la [figura 1.3](#).

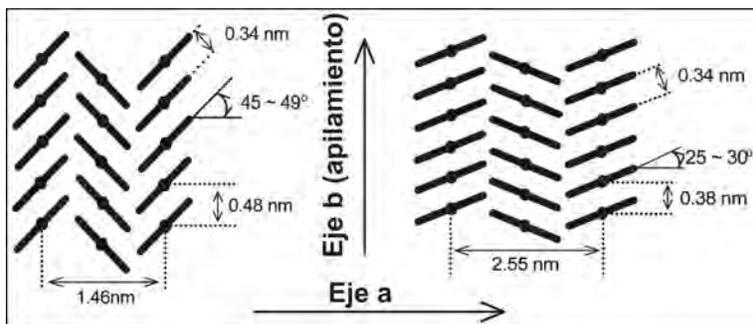


Figura 1.3: Diferencia de ángulos entre las estructuras polimórficas  $\alpha$  y  $\beta$ . Figura modificada de [16].

## 1.4. Espectroscopia Infrarroja (IR)

Es un tipo de espectroscopia basada en el hecho de que la mayoría de las moléculas absorben energía en la región infrarroja convirtiéndose en vibraciones moleculares. Las vibraciones moleculares, por otro lado, están determinadas por los enlaces entre los átomos y que corresponden a los niveles energéticos de las moléculas y que dependen de varios factores como son: la energía potencial de la molécula, la geometría

molecular, las masas atómicas y el acoplamiento vibracional. Todos estos factores hacen que las moléculas vibren continuamente en torno a una posición de equilibrio que es denominada como estado vibracional basal o modos normales de vibración basales. Al referirse en plural a los modos de vibración se da la connotación de que cada molécula no solo cuenta con un modo de vibración, sino que hay un modo de vibración característico para cada uno de los enlaces existentes en la molécula, es por ello que existe una relación matemática para poder conocer el número de modos de vibración, por ejemplo para una molécula con geometría lineal existen  $3n-5$  modos de vibración donde  $n$  es el número de átomos en la molécula, mientras que para una molécula no lineal existen  $3n-6$  modos de vibración [18]. Para excitar estos modos y tener una actividad infrarroja existen ciertos requisitos que deben cumplir tanto las moléculas como la radiación incidente. Por un lado, la frecuencia de la radiación incidente (absorbida por la molécula) debe coincidir con la frecuencia de resonancia del estado vibracional basal del enlace a estudiar. De esta forma, el enlace atómico aumenta su nivel de vibración en la frecuencia de resonancia correspondiente. Por otro lado, se necesita que la energía se transfiera del fotón infrarrojo a la molécula por medio del proceso de absorción, por lo que la vibración molecular debe causar un **cambio neto en su momento dipolar** durante la vibración de la molécula en estudio.

Finalmente, cada vibración obtenida contiene información característica y única del tipo de enlace químico existente en las moléculas, dando lugar a un espectro con una huella digital única y que sirve para identificar muestras orgánicas e inorgánicas [19].

## 1.5. Espectroscopia Raman.

La descripción clásica de dispersión Raman puede consultarse con minuciosidad en [20], donde la teoría parte del concepto de la polarización (P) definida como la polarizabilidad inducida ( $\alpha$ ) en una molécula multiplicado por el campo eléctrico (E)

oscilante de la luz incidente como se muestra en la ec. 1.2:

$$P = \alpha E \quad (1.2)$$

A diferencia de la espectroscopia infrarroja con la condición del cambio en el momento dipolar en la espectroscopia Raman se necesita un **cambio en la polarizabilidad de las molécula** ( $\alpha$ ), esta condición se expresa como  $\left(\frac{\delta\alpha}{\delta Q_k}\right) \neq 0$  donde  $Q_k$  representa la cordenada normal en la dirección del movimeinto de los átomos durante una vibración normal.

## 1.6. Análisis termogravimétrico.

Este análisis mide la variación de masa de una muestra cuando es sometida a un incremento de temperatura controlada en una atmósfera controlada. La variación de la masa debido al incremento de la temperatura está relacionada con los procesos térmicos que sufre la muestra, relacionados a la descomposición del material, ejemplo de esto son: fracturas, oxidación, sublimación, separación de materiales, cristalización entre otros procesos. La velocidad de la variación de masa con respecto a la temperatura permite determinar puntos críticos como la temperatura de evaporación, así como la temperatura a la que inicia este fenómeno. En ocasiones, esta técnica se hace simultáneamente con el análisis diferencial térmico (DTA), que consiste en medir la diferencia de temperatura entre una muestra y un material referencia en el intervalo de temperatura considerado, mientras la muestra se somete a un programa de calentamiento cntrolado.

## 1.7. Conductividad eléctrica.

Cuando se estudia la respuesta eléctrica de los materiales lo primero que se piensa son en las variables fundamentales que vienen descritas por la ley de Ohm, donde interactúan el voltaje, la corriente y la resistencia eléctrica del material estudiado [21]. Si se consideran las condiciones geométricas o dimensionales de los materiales

se accede a otros conceptos como la resistividad y la conductividad eléctrica. Éstas últimos son inversamente proporcionales la una de la otra, en general la definición de estas magnitudes viene descrita como la medida de la capacidad que tiene un material para dejar circular corriente eléctrica en su interior.

Por otro lado, se puede interpretar a la conductividad eléctrica en función de la densidad de corriente ( $\mathbf{J}$ ) y del campo eléctrico ( $\mathbf{E}$ ), ambos tienen una relación proporcional que está dada por la ecuación (1.3)

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E} \quad (1.3)$$

donde  $\sigma$  es la conductividad eléctrica. La ecuación (1.3) representa una ley para materiales con tendencias óhmicas y deja su propiedad vectorial para materiales isotrópicos.

Para semiconductores la resistividad que presentan es intermedia entre un metal y un aislante, debido a que la resistividad se ve afectada por la temperatura y por pequeñas cantidades de impurezas. Una primera aproximación de la conductividad para estos materiales es contemplada en este trabajo experimental, ya que nos enfocamos en la sección donde el material comienza su tendencia óhmica.

## 1.8. Nanocompuestos e Híbridos nanocompuestos.

Los materiales nanocompuestos se definen como una mezcla donde interactúan dos o más fases y que están formados por dos o más componentes y al menos uno de ellos se encuentra dentro de las dimensiones a escala nanométrica (menos de 100 nm). La relevancia de estos materiales son que sus micro/nanoestructuras producen únicas y nuevas propiedades eléctricas, catalíticas y mecánicas [22]. Estos materiales se diferencian de los materiales compuestos por la elevada relación entre la superficie y el volumen del componente disperso en la matriz, es por ello que las investigaciones reportadas usan como parametro la concentración del material de refuerzo.

Por otro lado, los materiales híbridos según R. Taheri-Ledari [23], en el capítu-

lo de compuestos heterogéneos a micro y nanoescala para la catálisis de reacciones orgánicas, define a los materiales nanocompuestos híbridos como los elaborados por combinación sinérgica de componentes orgánicos e inorgánicos a nivel nanométrico o molecular, esta es una posible característica que los hace diferentes de los compuestos tradicionales, en donde los constituyentes están a nivel macroscópico (micrómetro a milímetro). Es así, que se puede llamar material nanocompuesto híbrido a cualquier sistema orgánico-inorgánico o biomineral en el cual, al menos unos de los componentes está presente en un tamaño de alrededor de decenas de nanómetros. Los materiales que componen a los nanocompuestos híbridos pueden ser moléculas, oligómeros o polímeros, agregados e inclusive partículas. Por lo que son considerados nanocompositos o compositos a escala molecular. Asimismo, desde un punto de vista de enlace químico entre las partes orgánicas e inorgánicas los materiales híbridos se pueden dividir en las siguientes clases:

Clase I: Las moléculas orgánicas están embebidas en la red del compuesto inorgánico y la interacción existente es débil, es decir la interacción puede ser de tipo van der Waals, enlaces de hidrógeno o enlaces electrostáticos, pero la interacción es suficiente para mantener unida la estructura del material.

Clase II: Están constituidos por unidades estructurales, orgánicas e inorgánicas, con interacciones fuertes tales como enlaces covalentes o iónicos generando materiales nanoestructurados [24],[25].

# Capítulo 2

## Antecedentes de nuestros materiales.

Analizando con mayor detalle a los materiales que tienen una matriz polimérica y NTC como refuerzo, nos encontramos que se vuelve necesario conocer un poco más acerca de los beneficios o características particulares que tienen estos materiales. De acuerdo con K. Pielichowski y T. M. Majka [26] la idea de crear nanocompuestos con matriz polimérica se basa en el concepto de crear una interfaz muy grande entre las heterogeneidades nanométricas y las macromoléculas del polímero puro. Aquí las propiedades inusuales se presentan por la gran interfaz que se encuentra entre las nanopartículas y las macromoléculas. A menudo se obtiene un gran refuerzo y esto a su vez presenta mejoras de sus propiedades, como la disminución de la inflamabilidad y el aumento de la conductividad, con una baja concentración de nanorrellenos. Sin embargo, esos efectos dependen en gran medida de la distribución homogénea (uniforme) de la nanoestructura en la matriz polimérica, que en la mayoría de los casos es difícil de lograr, además de una buena interacción entre la matriz y el refuerzo [27].

### 2.1. Métodos de síntesis de polímeros/NTC.

Existen varias técnicas para fabricar materiales nanoestructurados con nanotubos de carbono insertados o embebidos dentro de matrices poliméricas, a continuación, se da una breve explicación de algunas técnicas que son usadas con más frecuencia para su elaboración.

**Mezclado en solución.** Esta técnica es muy utilizada para la formación de nanocompuestos poliméricos, sin embargo, existe una fuerte restricción para el uso de la misma, debido a que la técnica requiere que el polímero a utilizar sea soluble. Esta técnica facilita la dispersión de NTC en el nanocompuesto, para su manufacturación se elabora una disolución del polímero en un disolvente adecuado (orgánico o inorgánico). Después se prepara una suspensión de NTC en la solución del polímero por medio de agitación magnética o sonicación, posteriormente la dispersión final se vierte en un molde predefinido y el solvente se evapora obteniendo el producto final o se preparan películas delgadas mediante spin coating [28] [29]. Una de las limitaciones de la técnica es el tiempo que tarda el solvente en evaporarse, en mucho de los casos puede provocar aglomerados de NTC, por lo que se puede crear una distribución inhomogénea de NTC en la matriz polimérica. Una solución que se ha dado para disminuir este tiempo es gotear o dejar caer la suspensión de NTC-polímero sobre un sustrato caliente, a este proceso se le denomina: fundición por caída. Otro método es la fundición por rotación que es colocar la suspensión en un plato giratorio con velocidad constante, provocando que la fuerza centrípeta distribuya de manera uniforme a los nanotubos y que no se creen aglomerados. Por ejemplo, R. Mathur et al. [30] vierten soluciones, después de la sonicación, de las suspensiones NTCPM-poliestireno (PS)-tolueno y NTCPM-polimetilmetacrilato (PMMA)-tolueno en una placa de Petri para producir compuestos híbridos con propiedades eléctricas y mecánicas mejoradas.

**Mezclado por fusión.** Otro método que se utiliza es el mezclado por fusión, este método se usa principalmente para matrices termoplásticas, ya que una de las características que tienen estos tipos de materiales es que al elevar su temperatura hasta el punto de fusión el polímero se ablanda permitiendo la mezcla con los NTC's. Asimismo, las elevadas temperaturas permiten que las fuerzas de cizalla aumenten provocando el rompimiento de los aglomerados de los NTC. Posteriormente, se pueden moldear las muestras con diferentes formas geométricas al usar técnicas como el moldeo por compresión, inyección o extrusión. Este último, consiste en la mezcla de nanotubos y resinas de polímero en un extrusor que consta de husillos (tornillos

con pequeños canales separados por paletas curvas) que garantizan la distribución y dispersión de los nanotubos. Además, los avances en la práctica de este proceso han permitido integrar una zona donde se aplican ondas de ultrasonido de diferente frecuencia y amplitud, provocando una mejor dispersión de los NTC's, esto es debido a que promueve el acoplamiento de las ondas de diferentes frecuencias a heterogeneidades del medio ayudando a destruir los aglomerados de una amplia gama de tamaños generando una dispersión eficiente de los nanotubos, los nanocompuestos obtenidos han mostrado concentraciones de hasta 60% en peso de NTC [31]. En general este método hace posible que el material sintetizado tenga un elevado interés en la industria, en particular en los sectores de salud, automotriz, de construcción, industria alimentaria entre otros [32].

**Polimerización *in situ*.** Este método tiene como base el mismo procedimiento que el mezclado en solución, con la única diferencia que los nanotubos son primeramente dispersados en un solvente que permita obtener una solución con elevado grado de NTC dispersos. Posteriormente se disuelven uno o varios monómeros junto con un iniciador, finalmente se inicia el proceso de polimerización. La baja viscosidad del monómero de partida facilita una mejor infiltración en los NTC y, en consecuencia, su dispersión [33]. La ventaja de este método radica en la facilidad para obtener interacciones fuertes entre los NTC y la matriz polimérica debido a que las interacciones se llevan a cabo durante la etapa de crecimiento [29].

En muchas ocasiones, se han utilizado nanotubos de carbono funcionalizados (con grupos bifuncionales), donde una parte del grupo bifuncional se enlazada con los NTC y el otro extremo o sección puede reaccionar con las cadenas del polímero, esto permite la formación de una unión covalente entre los NTC y la matriz. Sin embargo, usar NTC modificados tiene una consecuencia adversa, ya que conforme se da la polimerización el peso molecular del polímero empieza a aumentar haciendo que el medio se vuelva más viscoso provocando que la reacción se vea afectada al punto del rompimiento de los mismos enlaces generados, este efecto es notorio cuando se emplean elevadas concentraciones de NTC por lo que la técnica se ve limitada a bajas

concentraciones de NTC.

**Método asistido con microondas.** El método de síntesis asistido con microondas presenta grandes ventajas en comparación con las síntesis descritas anteriormente, como por ejemplo: el tiempo de funcionalización y el control energético para controlar la síntesis. Cuando se habla del tiempo de funcionalización es importante destacar que esta completamente ligado a las propiedades dieléctricas de los materiales, con mayor precisión se habla de la tangente de pérdida ( $\tan\delta$ ) que es un parametro que indica la susceptibilidad de una materia al interactuar con microondas.

El angulo involucrado en este párametro ( $\delta = \epsilon''/\epsilon'$ ) relaciona al factor de pérdida dieléctrica ( $\epsilon''$ ) que mide la disipación de energía eléctrica en el interior del material y que se convierte en calor, y a la constante dieléctrica ( $\epsilon'$ ) que indica que cantidad de energía es reflejada y cuanto es absorbida por el material [34]. Lo que significa que para valores elevados de tangente de pérdida se obtiene una elevada susceptibilidad a las microondas. Estos valores son especialmente altos para nanoestructuras de carbono lo que conlleva a una fuerte interacción con la radiación de microondas y posteriormente esta energía se convierte en calor para periodos de tiempo cortos [35]. Para nanotubos de carbono, el aumento de temperatura se puede explicar como una consecuencia de la transferencia de energía electromagnética a vibraciones mecánicas, debido a la presencia de impurezas o defectos en la estructura de los NTC que producen calentamiento Joule. Cuando los NTC se encuentran bien dispersos, la matriz puede tener una transferencia de calor localizada induciendo una rápida polimerización de los NTC. Por ejemplo, P. Savi et al. [36], usan polipropileno granular mezclado con diferentes cantidades de nanotubos de carbono para sintetizar nanocompuesto asistido con microondas. Posteriormente estudian el comportamiento reológico y la conductividad eléctrica de los materiales en función del tiempo de irradiación de las muestras. Los resultados mostraron que la conductividad eléctrica incrementa en función de la cantidad de nanotubos de carbono.

## 2.2. Híbridos nanocompuestos fabricados con PTFE/NTC.

Desde el descubrimiento de los nanotubos de carbono, se han publicado una gran cantidad de artículos relacionados con sus aplicaciones; así mismo, se tienen aquellos en donde se han combinado con diferentes materiales para generar compuestos con propiedades diferentes o aumentadas de los precursores utilizados. En particular la combinación de los NTC con polímeros ha tenido un elevado auge. Pero, contrariamente a lo que se esperaría no hay una gran cantidad de artículos en relación a los materiales híbridos nanocompuestos elaborados con politetrafluoroetileno y nanotubos de carbono. No obstante, si existen algunas investigaciones que se han reportado aplicaciones en las que han sido utilizados con éxito. Esto nos permite corroborar que tienen amplias vertientes de estudio, ya que suelen tener características innovadoras, como ser flexibles, pero a la vez contar con propiedades eléctricas [37]- [38], térmicas [39] y mecánicas [40] que los hacen versátiles en varias ramas de estudio. Cada mejora en estas propiedades los ha posicionado en nuestra vida diaria y en las producciones industriales debido a sus buenas características, por ejemplo, se encuentran en componentes eléctricos flexibles [41], [42], e incluso, como protectores para interferencias electromagnéticas (EMI) [43], entre otras.

En las referencias consultadas la mayoría de estos materiales son fabricados mediante la mezcla en polvos de los componentes prístinos (nanotubos de carbono en polvo y el monómero de PTFE). En la mayoría de los casos, se utilizan algunos solventes para mezclar ambos componentes como la acetona o etano, entre otros [44],[40], [45]. Posterior a esto, se inicia el proceso de fabricación (usual del PTFE) ya sea por recubrimiento por centrifugación (spin coating), electrohilado (electrospinning), presurización, ultrasonicación, por mencionar algunos y terminan el proceso con sinterizado o recocido de los materiales elaborados. En otros casos se aprovecha que el PTFE es termoplástico por lo que la mezcla se lleva a la temperatura de fusión del polímero permitiendo incorporar los NTC's [39]. Por último, se ha publicado la fabricación de híbridos nanocompuestos PTFE/NTC asistido con microondas [46] donde

una de sus principales ventajas es el tiempo de fabricación de los materiales.

Estos métodos de fabricación permiten controlar la relación de cantidad entre las nanoestructuras y el monómero, de esta forma monitorean las propiedades en función de la cantidad de material reforzante. A continuación, en la [tabla 2.1](#) hemos elegido algunos casos para ejemplificar el proceso de síntesis y los resultados que se han reportado para algunos materiales NTC/PTFE.

Tabla 2.1: Investigaciones relacionadas a híbridos nanocompuestos PTFE/NTC.

Aplicaciones	Método de fabricación	Tipo de estudio	Ref.
Absorción de ondas electromagnéticas, componentes electrónicos y separación de agua y aceite.	Electrohilado y sinterización.	Propiedades mecánicas y dieléctricas.	[47]
Deslizamiento en seco (lubricantes).	Mezclado por fusión, prensado y sinterizado	Propiedades mecánicas.	[48]
Uso como electrodos.	Mezclado con dispersión de fluidos usando ultrasonido y sinterizado.	Propiedades eléctricas.	[49]
Ayuda a superar problemas de durabilidad del PTFE en aplicaciones tribológicas.	Recubrimiento por rotación (spin coating)	Propiedades mecánicas	[50]
Industria aeroespacial y equipos de electrónicos portátiles para entornos extremos.	Mezcla en polvos con moldeo de extrusión y recocido.	Propiedades eléctricas.	[51]
Recubrimientos hidrófobos para reducir la contaminación de leche.	Mezcla en emulsión de PTFE y NTC en polvo usando ultrasonificación y recocido.	Estudio de la nanomorfología y la superficie del NTC/PTFE.	[52]

Por otro lado, una ventaja de obtener materiales con respuesta eléctrica se encuentra en la posibilidad de tener una superficie con una nube electrónica deslocalizada (por parte de los NTC). Esta característica puede ser usada para lograr posibles funcionalizaciones con otras nanopartículas o moléculas, lo que le confiere al material propiedades que pueden ser redirigidas y controladas con fines específicos. Como ejemplo, H. Cheng y X. Cheng [40] reportan funcionalización con ácidos y tierras raras para mejorar la estabilidad térmica y las propiedades mecánicas del híbrido NTC/PTFE.

E. J. Park et al. [11] sintetizan nanocompuestos PTFE/NTCPM mediante el proceso de heterocoagulación simple, este proceso se lleva a cabo por interacciones electrostáticas entre partículas con cargas opuestas, donde se utiliza una dispersión de nanotubos funcionalizados con bromuro de cetiltrimetilamonio y luego es mezclado con látex de PTFE, como resultado se obtiene una estabilidad térmica y conductividad eléctrica mejoradas.

Ejemplo de otra área lo proporciona el trabajo elaborado por J. Wang y M. Musesameh [53] que sintetizan NTC/PTFE para su uso como electrodos que al agregar enzimas de alcohol-deshidrogenasa y glucosa oxidasa detectan peróxido de hidrogeno y el cofactor nicotinamida adenina dinucleótida (NADH), que son los principales componentes en el campo de aplicaciones en biodetección.

En efecto, llevar este tipo de materiales al área biológica requiere forzosamente la funcionalización o recubrimiento de los NTC, debido al proceso inflamatorio que se ha observado al utilizar solamente NTC [54]. Es por esta última razón que cualquier aplicación en el ámbito biológico está ligada a funcionalizaciones con grupos funcionales y biocompatibles con la aplicación final.

Aunque existen muchos avances en la funcionalización de nanotubos de carbono con grupos funcionales amino para las aplicaciones biomédicas, también se ha incurrido con la funcionalización con macromoléculas de ftalocianinas ya que estas últimas presentan propiedades ópticas y electrónicas, así como estabilidad química y térmica favorables para su uso en sensores, sensibilizadores para terapia fotodinámica de cáncer, terapia sonodinámica y terapia fototérmica, por mencionar algunos ejemplos [55], [56]. Por todo lo expuesto anteriormente se ha realizado el presente proyecto de investigación. En el cual se ha desarrollado desde la instrumentación para la fabricación asistida con microondas de materiales híbridos nanocompuestos (matriz polimérica reforzada con nanotubos de carbono). Además, se implementaron y compararon dos métodos de funcionalización con Fe-ftalocianina, ambos basados en el proceso de fase gas. Se utilizó la ftalocianina debido a las posibilidades que tiene de poder interactuar tanto con los nanotubos de carbono como con biomoléculas y que pueden incrementar la nube electrónica superficial y en el mismo sentido, se podrían

presentar cambios de esta nube ante agentes externos, como podrían ser los campos magnéticos. Adicionalmente, todos los materiales resultantes obtenidos, fueron caracterizados en su integridad estructural (espectroscopía vibracional), estabilidad térmica, estructura morfológica y su respuesta eléctrica.

*Dada la complejidad de todos los pasos que se tuvieron que elaborar, hemos dividido este trabajo de investigación en secciones, las cuales pueden verse de forma independiente, desde la generación del material híbrido hasta las pruebas biológicas. Por esta razón cada capítulo contendrá: su metodología, su propia caracterización y discusión de sus resultados. Con el fin de llegar a las conclusiones que abarcan todo el trabajo.*

# Capítulo 3

## Objetivos

### **OBJETIVO GENERAL.**

- Fabricación de híbridos nanoestructurados asistida con radiación de microondas con control de energía.

### **OBJETIVOS PARTICULARES.**

- Fabricación de materiales híbridos elaborados con matriz de Politetrafluoroetileno (PTFE) y Nanotubos de Carbono de Pared Múltiple (NTCPM) como reforzante. Proceso de preparación de materiales para generar el híbridos nanocompuesto, estudio de la variación de energía de irradiación y generación de un protocolo para determinar la concentración de NTC adicionados al PTFE.
- Desarrollar un proceso de generación del material híbrido y su funcionalización con Fe (II)-ftalocianinas al mismo tiempo. Utilizando radiación de microondas con control de energía.
- Funcionalización del híbrido nanocompuesto con Fe (II)-ftalocianina en fase de gas asistida con radiación de microondas de energía controlada para la disminución del tiempo de reacción. Con respecto de la energía de radiación y su efecto en los materiales.

- Estudio de la interacción de los híbridos funcionalizados con células. Mediante ensayos live & dead con fibroblastos y el estudio de la actividad contráctil de células de cardiomiocitos para evaluar la toxicidad de los materiales híbridos.

#### **Hipótesis.**

- El método de radiación por microondas puede ser usado como una herramienta para sintetizar y funcionalizar en un solo paso materiales híbridos con propiedades deseadas, en tiempos de reacción cortos y amigables con el medio ambiente.
- Debido a la alta densidad electrónica que tienen los nanotubos de carbono y la ftalocianina podrían generar que el material sintetizado tenga aumentos significativos en las propiedades eléctricas.

# Capítulo 4

## Materiales y Métodos de Caracterización

### 4.1. Materiales utilizados.

Los materiales prístinos que se utilizaron para la elaboración de los nanocompuestos y su funcionalización fueron:

- Hojas de politetrafluoroetileno (PTFE) como matriz. Las láminas de teflón que se utilizaron fueron obtenidas de la empresa Goodfellow con grosor de 0.1 mm, punto de fusión: 321 °C y densidad 2 g/cm<sup>3</sup>.
- Nanotubos de carbono de paredes múltiples (NTCPM) obtenidas de la empresa Nanostructured & Amorphous Materials Inc. con diámetros de entre 10-20 nm, largo de 10-30 μm y 95 % de pureza. Densidad compactada 0.22 g/cm<sup>3</sup> y densidad verdadera ~ 2.1 g/cm<sup>3</sup>.
- Para la funcionalización de los nanocompuestos se utilizó Fe(II)- ftalocianina (C<sub>32</sub>H<sub>16</sub>FeN<sub>8</sub>) de la empresa Porphyrin Chemicals & Engineering, con 9.83 % de Fe, punto de fusión > 300 °C.

## 4.2. Métodos de caracterización

Para la caracterización de los materiales sintetizados se utilizaron diferentes métodos ópticos, espectroscópicos y eléctricos. Con relación a los equipos que se utilizaron para caracterizar los diferentes dispositivos creados para la elaboración de los procesos de síntesis o medidas relacionadas a la caracterización de materiales fueron necesarios los siguientes equipos.

### **Estudio de transmisión de potencia usando un analizador de redes.**

Para el estudio de la transmisión de señal eléctrica dentro de una cavidad resonante se realizaron pruebas con antenas de transmisión y recepción de potencia, los datos fueron recabados con el equipo Vector Network Analyzers; de la empresa Pico Thecnology, modelo: PicoVNA 106. Las características de este equipo son: el rango de frecuencia en el que funciona de 300 KHz hasta 6 GHz y menos de 0.005 dB RMS en señal de ruido. El procesamiento y análisis de los datos se realizó con el software PicoVNA 5 versión 5.2.6.

### **Medidas de transmisión de luz para aproximar la cantidad de NTC en el híbrido.**

Para la obtención de los espectros de transmisión de la luz al atravesar los materiales se utilizó un espectrómetro de amplio rango espectral marca ASEQ instrument; modelo LR1B con rango de detección 200-1100 nm y con un detector Toshiba TCD1304DG matriz lineal (sin patrón de interferencia).

### **Curvas de Voltaje-Corriente.**

Los datos para lo graficos de voltage vs corriente (I-V) se obtuvieron con el equipo picoammeter/Voltage source Keithley; modelo: 6482, éste equipo cuenta con mediciones de doble canal independientes, además tiene una resolución de corriente de 1 fA con 6.5 dígitos.

**Espectroscopia Infrarrojo.**

Para el estudio de las vibraciones activas en infrarrojo de los diversos materiales sintetizados se utilizó un equipo Shimadzu; modelo: IR-Tracer 100, con las siguientes características: alta resolución de  $0.25\text{ cm}^{-1}$ , alineación dinámica avanzada y un interferómetro con deshumidificador. Adicionalmente se utilizó el aditamento de ATR (Attenuated Total Reflectance) con un cristal de diamante con el que se puede obtener espectros en la región del infrarrojo entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  y  $450\text{ cm}^{-1}$ .

**Espectroscopia Raman.**

Para obtener los espectros Raman de los materiales se utilizó un equipo WITec; modelo: alpha300 RA (WITec GmbH, Ulm, Alemania) que utiliza una rejilla de 300 líneas/mm y excitación de luz láser de 532 nm, procedente de un láser verde Nd:YVO4. El rayo láser incidente con una potencia de 44 mW se enfocó mediante objetivos de 20X, 50X y 100X (Zeiss, Alemania) con 0.4, 0.75 y 0.9 NA, respectivamente. Se obtuvieron espectros Raman puntuales con un tiempo de integración de 0.5 s y 10 acumulaciones. El procesamiento y análisis de los datos se realizó con el software WITec Project versión 5.1.

**Análisis Termogravimétrico.**

Para el análisis termogravimétrico (TGA-DTA-DSC) se utilizó una unidad NETZSCH; modelo: STA 449 C/3/F JUPITER. Con capacidad de realizar estudios desde vacío de  $10^{-4}$  Torr hasta presión atmosférica; rampas de temperatura ambiente hasta  $1500\text{ °C}$ ; control de pulsos de gases para mejorar la resolución de las medidas.

**Microscopía Electrónica de Barrido .**

Para estudiar la morfología de la superficie de las muestras se obtuvieron imágenes SEM (Scanning Electron Microscope) con un equipo Jeol JSM-6510LV operando a 10 KV.

### 4.3. Cavity de Microondas.

Existen varios métodos físicos para sintetizar materiales, uno de ellos es el método asistido con microondas, este tiene varias ventajas de entre ellas se encuentra el tiempo de síntesis de los materiales o nanocompuestos y el uso disminuido o nulo de solventes durante la síntesis de estos materiales. Por estas razones se procedió a caracterizar un sistema para controlar la energía irradiada de microondas, para ello se fijaron los voltajes de operación de un sistema creado con un magnetrón; que es un dispositivo encargado de transformar la electricidad en radiación de microondas usando los conceptos existentes sobre electrones en movimiento dentro de campos magnéticos y la resonancia magnética que amplifica la señal producida de los electrones. Este dispositivo opera a una frecuencia de 2.45 GHz, con potencia nominal de 800 W y sus correspondientes partes eléctricas. Además, se construyó una cavidad resonante para funcionar a la frecuencia antes mencionada y debido a que la mayor interacción de las microondas con los NTC es por parte de la componente eléctrica [57]- [58], se trabajó en un modo transversal eléctrico ( $TE_{102}$ ). Este modo nos permite obtener dos antinodos estacionarios colineales y centrados, donde el primero queda ocupado por la antena generadora de microondas. Todas las condiciones anteriores permiten fijar las dimensiones requeridas de la cavidad que fueron: alto 4.3 cm, largo 17.2 cm y ancho 8.6 cm, el dispositivo real se muestra en la figura 4.1.

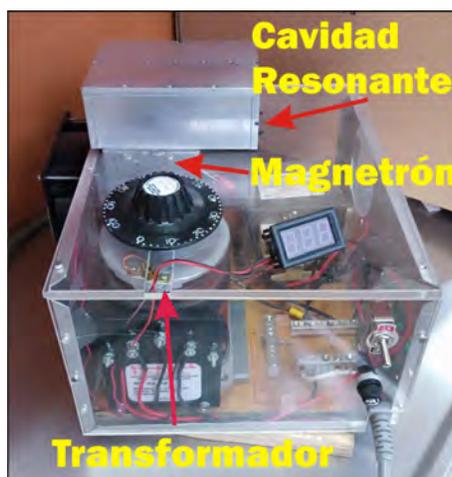


Figura 4.1: Dispositivo real construido para irradiar microondas con control de energía.

Para la elección de la posición donde posteriormente se colocaron las muestras se realizó un estudio de la transmisión de potencia entre dos puntos con el uso de un analizador de redes. Las posiciones de estudio fueron determinadas por fracciones de la longitud de onda contenida dentro de la cavidad ( $\lambda_c$ ) al funcionar con los parámetros antes descritos. Se eligió estudiar fracciones de  $1/8$  de longitud de onda, con base en esto se realizaron agujeros de 4 mm de diámetro y separados a 2.15 cm en la tapa superior de la cavidad. Para llevar a acabo el estudio se utilizaron dos antenas (emisión-recepción), la antena de emisión fue colocada en la posición que más tarde sería reemplazada por la antena del magnetrón ( $\lambda_c/4$ ). Mientras que la antena de recepción fue colocada en las diferentes posiciones separadas en fracciones de un octavo de  $\lambda_c$ . La gráfica de este comportamiento se muestra en la figura 4.2, donde se muestran los resultados del parámetro de dispersión  $S_{21}$  para 3 diferentes posiciones, este parámetro se le conoce como coeficiente de transmisión y relaciona la potencia de la antena de recepción en comparación con la potencia enviada por la antena de emisión.

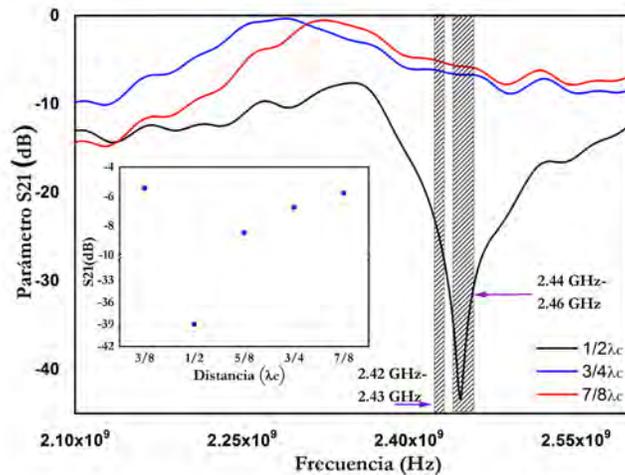


Figura 4.2: Respuesta del parámetro  $S_{21}$  relacionado a la transmisión de potencia de 3 ubicaciones significativas para su comparación.

Uno de los primeros resultados se encuentra en la posición  $\lambda_c/2$  ya que la señal representa un nodo, esto se sustenta por el valor muy negativo del parámetro  $S_{21}$ . Mientras que para las posiciones  $3\lambda_c/4$  y  $7\lambda_c/8$  las señales son muy cercanas. Sin

embargo, para la segunda existe una medida ligeramente mayor en el coeficiente de transmisión para una posición cercana al máximo esperado en 2.45 GHz. Debido a la respuesta cercana en estas dos últimas posiciones se puede usar indistintamente cualquiera de ellas para irradiar muestras. Por lo que en este trabajo se seleccionó la posición  $7\lambda_c/8$ . Asimismo, en el inset de la figura 4.2 se muestra la tendencia del parámetro S21 en función de la posición espacial y donde se puede observar un perfil de la señal de transmisión en el interior de la cavidad. Estos resultados sustentan el desarrollo posterior para la obtención de la energía en la región seleccionada.

Adicionalmente se realizó una simulación usando el programa COMSOL Multiphysics usando la paquetería de radio frecuencias, el resultado se muestra en la figura 4.3 donde nos hemos apoyado en el código de colores que representa la distribución e intensidad del campo eléctrico, siendo mayor el campo eléctrico el de color rojo y descende conforme se avanza al color azul. Esta distribución se obtiene al seccionar la cavidad en la dirección de mayor longitud y donde se observan dos lóbulos. Asimismo se encuentra un campo eléctrico nulo para media longitud de onda y en la cercanía de las paredes. En la parte superior se encuentra la gráfica completa de las diferentes posiciones con sus respectivos parámetros S21. Los resultados concuerdan con la tendencia simulada, sin embargo, existen valores que difieren siendo mayor en  $3\lambda_c/8$  y menor en  $3\lambda_c/4$ . Este comportamiento deja expuesta la respuesta real del sistema-cavidad que conlleva a problemas con el acoplamiento entre los componentes y la posible existencia de la deformación en la geometría de los nodos. No obstante, esta distribución no afecta los resultados del experimento ya que posteriormente se realizaron medidas que determinan la potencia de radiación en ciertos lugares.

El siguiente paso fue encontrar la energía que se entrega en la posición antes seleccionada, para este último análisis se utilizó el espectro de emisión de una lámpara de neón de dimensiones de 5.8 mm x 15.5 mm con un voltaje de ruptura de 60 V A.C. Para su caracterización se usó un espectrofotómetro Ocean Optics USB4000-XR1-ES. Para la colección de la luz, se fijó la distancia entre la lámpara y una fibra óptica a 30 cm de altura en la posición del agujero de  $7\lambda_c/8$  (ver figura 4.4). El tiempo de integración del equipo fue de 100 ms y promedio de 5 espectros para cada voltaje

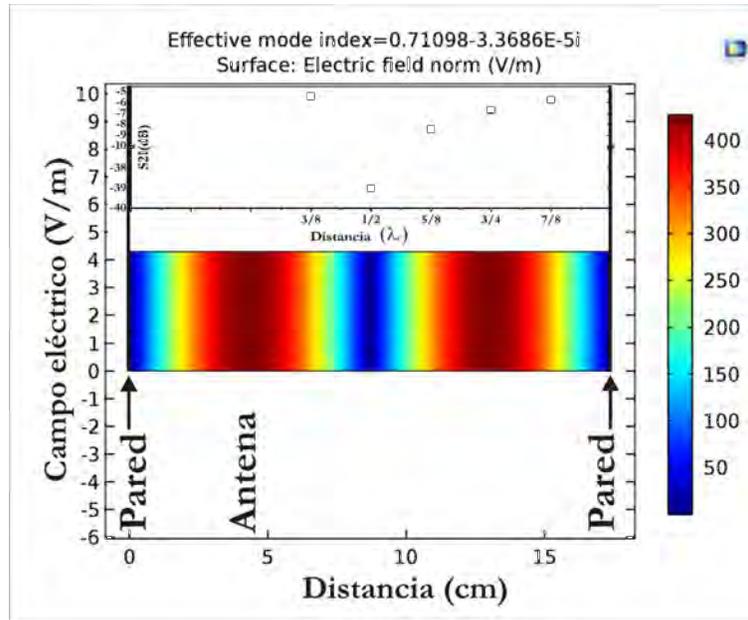


Figura 4.3: Simulación de la distribución de la onda en el interior de la cavidad.

aplicado a la lámpara. Por otro lado, el análisis se realizó integrando cada espectro en el rango de 580 nm a 880 nm y se obtuvo su intensidad luminosa respecto al voltaje aplicado. Adicionalmente se colocó la simulación ideal de la distribución del campo eléctrico en el plano  $x-y$  para hacer una justificación de la posición estudiada.

El método de análisis desarrollado permitió estimar la energía irradiada por el sistema y que luego se entregará a las muestras. Este procedimiento fue dividido en las siguientes dos etapas.

En la *etapa 1* se utilizó un circuito eléctrico donde se colocaron las lámparas de neón y en serie una resistencia de valor nominal de 100  $\Omega$ , los valores medidos fueron el voltaje suministrado, voltaje de la resistencia y corriente del sistema. Con estos valores se obtuvo la potencia eléctrica AC de la lámpara con el uso de la ecuación 4.1.

$$P = VI \sin^2 \varphi. \quad (4.1)$$

Donde  $P$  es la potencia,  $V$  el voltaje medido en la lámpara y  $\varphi$  es el desfase entre la corriente y el voltaje. Al considerar la frecuencia de la línea eléctrica la ecuación 4.1 se reduce a  $P = IV \frac{2}{\pi}$ . Los resultados entre el voltaje y la potencia de la lámpara

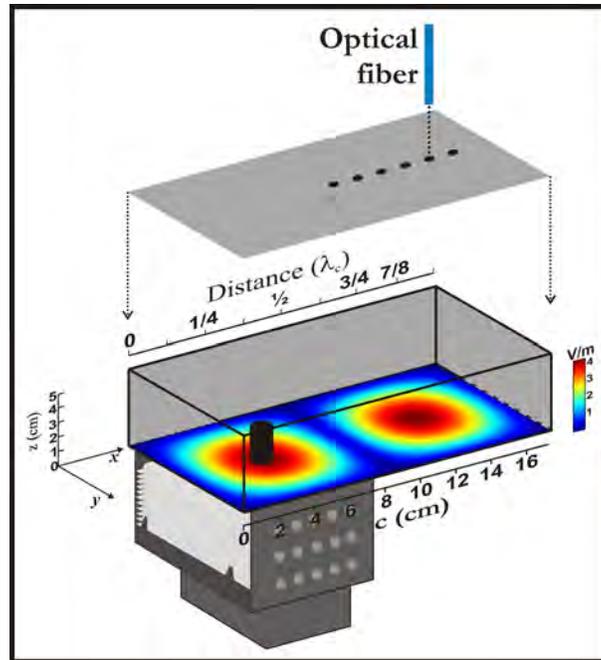


Figura 4.4: Diagrama experimental para obtención de los espectros de luz en función de los voltajes suministrados.

pueden observarse en la gráfica de la figura 4.5.

La tendencia que tienen los datos es de tipo cuadrático y la ecuación que describe este comportamiento se muestra en la ec. 4.2

$$P = (2 \pm 0.2)x10^{-3}V^2 - (0.24 \pm 0.03)V + (7.1 \pm 1.2). \quad (4.2)$$

Posteriormente, se relacionó la integral del espectro de la luz en relación con la potencia conocida por el voltaje suministrado,  $I(P(V))$ , y la intensidad de luz se dividió por el volumen definido por la aproximación de un cilindro de radio de 2 mm y 1.5 mm de alto. Esta aproximación puede realizarse debido a dos factores, uno por la posición alejada de la fibra con respecto al agujero de la cavidad, ya que la luz llega colimada. El otro factor que se considera es que la diferencia de potencial genera un campo eléctrico y este promueve la descarga entre los electrodos dentro de la lámpara, generando así la luz emitida. El volumen que se ha considerado se muestra en la figura 4.6.

Los resultados que relacionan la potencia y la intensidad de luz dividida por

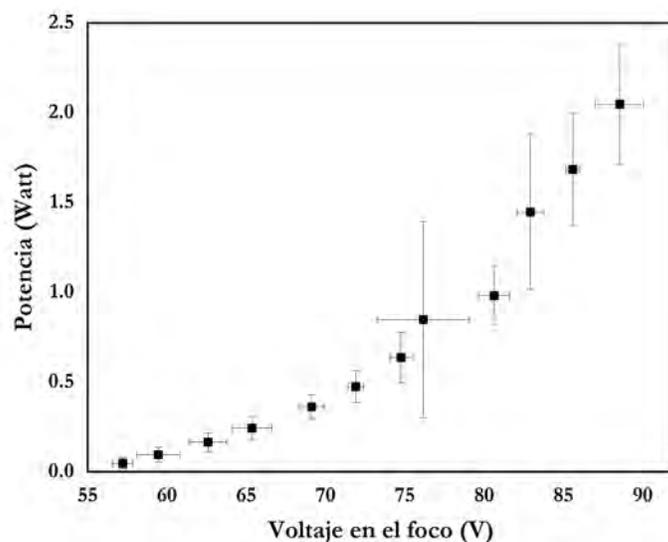


Figura 4.5: Relación entre potencia y voltaje usando el sistema de la fig. anterior.

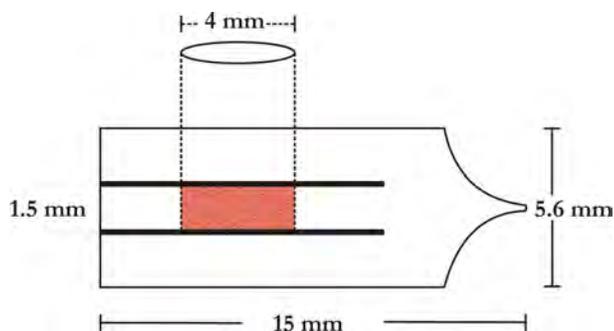


Figura 4.6: Volumen usado para determinar el comportamiento entre la intensidad luminosa y la potencia eléctrica de la lámpara de neón.

el volumen ( $I_v$ ) se observan en la figura 4.7, donde se observa un comportamiento cuadrático, por lo que se ajustó una nueva ecuación para describir la relación de dichos datos.

El ajuste quedó descrito por la ec. 4.3

$$P = 8.3 \times 10^{-15} I_v^2 + 1.55 \times 10^{-8} I_v + 0.1. \quad (4.3)$$

La *etapa 2* corresponde al mismo proceso de coleccionar la luz emitida para diferentes voltajes de alimentación al sistema de microondas, para ello se retiraron los cables de las lámparas y posteriormente fueron irradiadas. Es de notarse que al utilizar mi-

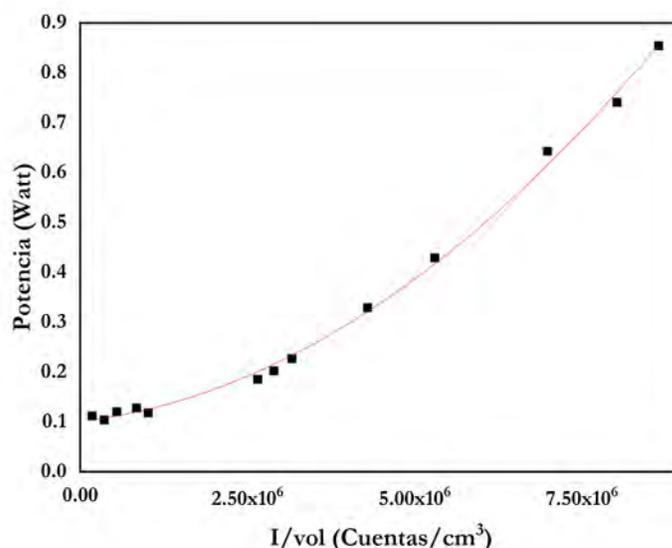


Figura 4.7: Relación entre la intensidad luminosa y la potencia calculada por la ecuación 4.2.

croondas quedó descartado cualquier medida eléctrica, ya que no se puede introducir ningún componente metálico dentro de la cavidad, por el riesgo de la producción de arcos eléctricos que pueden regresar a la antena y averiarla. De esta forma se relacionó la intensidad luminosa como una función del voltaje aplicado al dispositivo de microondas. De manera similar cada valor de intensidad luminosa fue dividido por un volumen, para este caso el volumen no es el mismo que se utiliza en la primera etapa, ya que en el mecanismo que se utiliza para generar luz depende de la descarga debida a los electrodos dentro de la lámpara y a una fracción de la luz emitida que se provoca por la interacción directa de las microondas con el gas en el interior de las lámparas. Esta consideración del volumen se puede observar en la figura 4.8, donde el volumen se obtiene con un cilindro de radio de 2 mm y 5.6 cm de altura.

Los datos obtenidos de la intensidad luminosa con el uso de microondas fueron extrapolados con el uso de la ecuación 4.3 para obtener la potencia y fueron relacionados con el voltaje suministrado al sistema de microondas.

Estos datos fueron graficados y se pueden observar en la figura 4.9 donde se observa un incremento en la potencia hasta un valor de 101 V, después se presenta una disminución en la potencia al seguir incrementando el voltaje, esta última respuesta

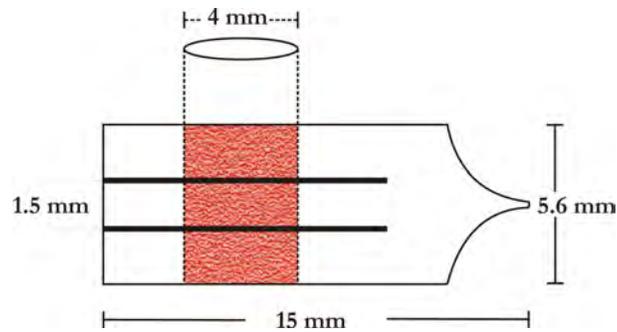


Figura 4.8: Volumen usado para determinar el comportamiento entre la intensidad luminosa y la potencia eléctrica de la lámpara de neón usando microondas.

se adjudica a las condiciones reales del sistema y a un deficiente acoplamiento entre el sistema y la cavidad por lo que existe un rango de confianza del sistema. Para

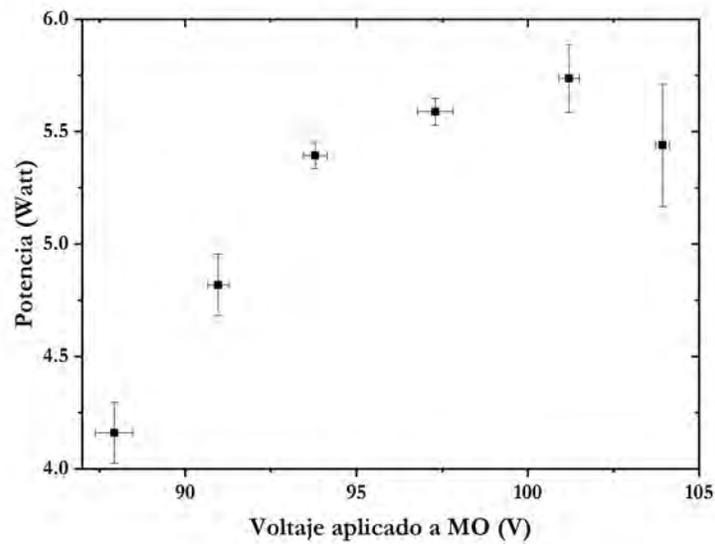


Figura 4.9: Tendencia entre la potencia y el voltaje aplicado al sistema de generador de microondas.

obtener la densidad de energía irradiada por unidad de volumen en la posición de  $7\lambda_c/8$ , que es aproximadamente 10.75 cm desde la antena del magnetrón, es suficiente multiplicar la potencia por el tiempo de radiación.

## 4.4. Mediciones eléctricas.

Para el estudio de las propiedades eléctricas se diseñaron electrodos sobre placas fenólicas, para su elaboración se utilizó el método por transferencia térmica, por lo que se realizaron impresiones de electrodos de diferentes tamaños (3x3 mm y 5x5 mm), posteriormente se hizo un ataque con percloruro para eliminar el cobre alrededor de los electrodos.

Para realizar las mediciones de voltaje y corriente se utilizó un picoamperímetro Keithley modelo 6848, la técnica usada para la colección de datos fue el modelo de dos puntas. El diagrama experimental del esquema experimental para obtener las medidas de voltaje y corriente se puede observar en la [figura 4.10](#).

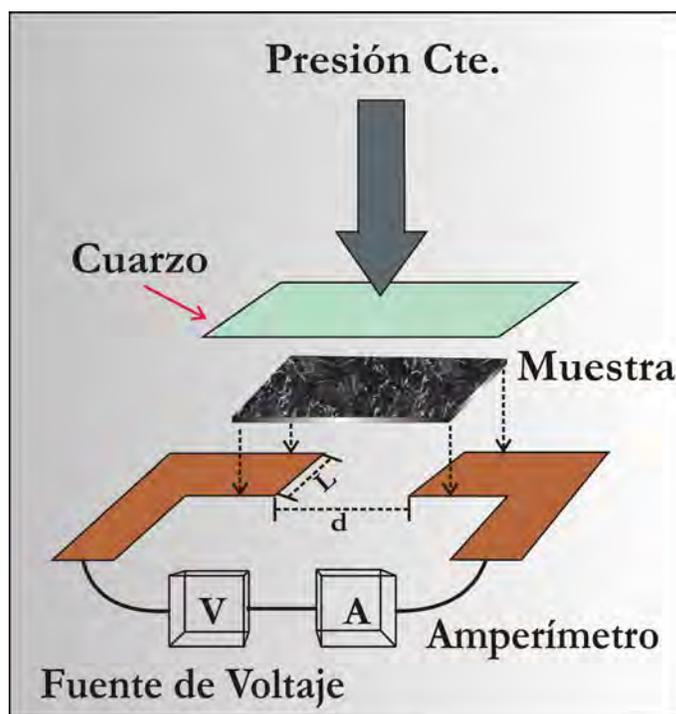


Figura 4.10: Diagrama experimental para obtener las medidas de voltaje y corriente.

En el diagrama se puede observar que los electrodos fueron conectados a una fuente de corriente y a un amperímetro, ambos contenidos en el picoamperímetro. La muestra fue colocada sobre los electrodos y sobre ella se puso un vidrio de cuarzo, esto con el fin de poder aplicar una presión uniforme sobre la muestra y sin la contribución

de una posible señal eléctrica por parte del cuarzo. Finalmente, en todas las medidas se ejerció la misma presión para su comparación.

Los datos que el equipo nos proporciona nos permiten visualizar las curvas de corriente-voltaje, lo que nos da un indicio del carácter eléctrico que tienen las muestras (semiconductor, aislante o conductor).

La primera suposición que se realizó surge por el modelo geométrico de los electrodos, ya que se consideró el sistema como el definido por dos placas paralelas.

De esta manera al conocer la distancia entre los electrodos y su diferencia de potencial se obtiene el campo eléctrico que se ejerce sobre la muestra mediante la ecuación  $E = V/d$ . Por otro lado, la densidad de corriente se define como la proporción de corriente que pasa por unidad de área en el material y queda definida como  $J = I/A$

Al sustituir ambas ecuaciones obtenemos

$$J = \sigma E. \quad (4.4)$$

Donde  $\sigma = d/AR$  esto corresponde al recíproco de la resistividad  $\sigma = 1/\rho$ , donde  $d$  es la distancia entre electrodos,  $A$  es el área transversal del material y  $R$  es la resistencia del material.

## 4.5. Medición de masa de NTC en PTFE.

Uno de los principales desafíos durante el desarrollo experimental de esta investigación fue el cuantificar la cantidad de nanotubos dentro de los materiales sintetizados, esto debido a que el método con el que se realizan las muestras no es el que convencionalmente se utiliza, es decir no se maneja el porcentaje en masa de la mezcla en polvos de los materiales precursores. Es por ello que se vuelve imperiosa la necesidad de buscar y proponer métodos para estimar la cantidad de NTC dentro de nuestra matriz de PTFE. Aunque este no es un tema desconocido, si es un tema relativamente nuevo para este tipo de materiales que no se sintetiza en polvos.

En este sentido existen algunas técnicas que se han utilizado para determinar la concentración de nanotubos de carbono dentro de matrices poliméricas, E. J. Petersen et al. [59] hacen una extensa búsqueda de las ventajas y desventajas de las técnicas que principalmente se utilizan como son UV-vis, espectroscopia infrarroja (IR), microscopia de fuerza atómica (AFM), microscopia electrónica de barrido y de transmisión (SEM y TEM), termogravimetría (TG), espectroscopia Raman, entre otros.

Dirigiendo nuestra atención a dos técnicas que posteriormente dan soporte a nuestros análisis, se encuentran la espectroscopia Raman y el análisis termogravimétrico. La primera técnica es muy favorable para el estudio de nanotubos de carbono por las señales que se obtienen de las bandas vibraciones presentes y que se ha trasladado al estudio de los nanocompuestos desde una visión comparativa. La desventaja de este método puede ser que la técnica se basa en la concentración de nanotubos de carbono (NTC) en el área superficial del material no considerándolo de manera volumétrica, por lo que esta técnica funciona para muestras muy delgadas. Además, en algunos casos la energía del láser que se utiliza puede dañar o producir interferencia en las señales de algunas matrices poliméricas. La segunda técnica tiene como principal ventaja una resolución muy alta, por lo que es posible ver pequeños cambios en cuanto a la diferencia de masa, esta técnica es mucho más efectiva y permite observar diferencias marcadas durante el análisis al utilizar la técnica simultánea de TGA-DTA [60]. Las desventajas se presentan en el efecto de la rampa térmica, la posibilidad

de interferencias entre la matriz y la temperatura de descomposición de los NTC, además de que la técnica es destructiva.

La técnica en la que incursionamos tiene como base la transmisión de la luz al interactuar con las muestras [47]. Es por ello que se implementó una metodología para describir y encontrar de forma indirecta la masa (concentración) de los nanotubos en el material generado.

Esta metodología nace por las siguientes razones:

- Las muestras son delgadas del orden de  $150 \mu m$  y traslúcidas, es decir permiten el paso de la luz a través de ellas. Por lo que es posible cuantificar los fotones que atraviesan el material.
- El montaje experimental permite hacer una fuerte suposición sobre la escasa o nula posibilidad de efectos dispersivos, por lo que la hipótesis que se genera es: que los procesos durante los experimentos son por transmisión y absorción de fotones de las muestras y por consiguiente se puede cuantificar la luz que atraviesa el material.

Para llevar a cabo el desarrollo experimental, primero se hizo un control de la cantidad de nanotubos adheridas a láminas de PTFE, para esto se preparó una solución de  $2 mg$  de NTCPM y  $10 ml$  de acetronitrilo, posteriormente se metió a un baño de ultrasonido por  $3 min$ . El solvente utilizado tiene el efecto de dispersar óptimamente los aglomerados de NTC. Después se fue aforando la solución para crear nuevas con diferentes concentraciones de nanotubos. Finalmente, utilizando una micropipeta se prosiguió a gotear las soluciones sobre hojas de PTFE, aunado a esto la lámina se encontraba sobre una parrilla a una temperatura controlada de  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ . Esto con el fin de que la evaporación del solvente fuera rápida y no se provocará la migración de los NTC a las extremidades de los límites de la gota.

Para comenzar la recolección de datos primero se obtuvo el espectro de transmisión de una lámina de PTFE sin goteo (señal de referencia) y posteriormente se obtuvo el espectro para cada PTFE goteado. Este proceso de la señal de referencia se realizó para cada una de las muestras. El equipo utilizado para recolectar los espectros fue

un espectrómetro marca: Aseq -instruments LR1B conectado a una fibra óptica que fungió como colector y como fuente de iluminación una lámpara estable de tungsteno alimentada a  $3.4 V$  y  $1.6 mA$ ; las condiciones de recolección de datos fueron de  $100 ms$  de exposición y 5 promedio de escaneos. El diagrama experimental se muestra en la [figura 4.11](#).

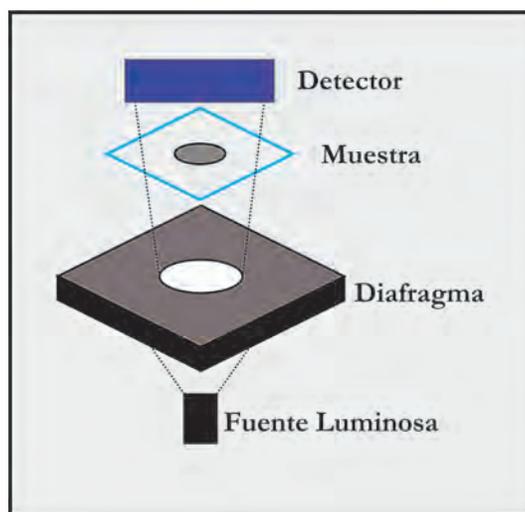


Figura 4.11: Esquema experimental para medir la luz transmitida en las muestras.

Adicionalmente al equipo utilizado se usaron dos portaobjetos de cuarzo para sujetar las muestras y fueron prensados por un brazo metálico, este aditamento contiene el acoplamiento para la colocación correcta de la fibra óptica que va conectada al espectrómetro y una lente convergente dirigida a la fibra óptica.

Es de mencionarse que el radio del área de luz colectada fue de  $2.76 mm$ , el dispositivo real se muestra con mayor detalle en la [figura 4.12](#). Asimismo, todos los componentes fueron colocados dentro de un sistema de aislamiento de luz, esto para limitar y controlar la luz de fondo. El tipo de espectros de transmisión obtenidos para los materiales con control de masa de nanotubos se muestra en la [figura 4.13](#), donde se hace la comparación del espectro de luz de un material con  $1.8 \mu gr$  y el PTFE referencia. La tendencia al aumentar la cantidad de NTC reveló una disminución de la luz transmitida por lo que una manera de cuantificar estos resultados fue utilizando el concepto de coeficiente de transmisión.

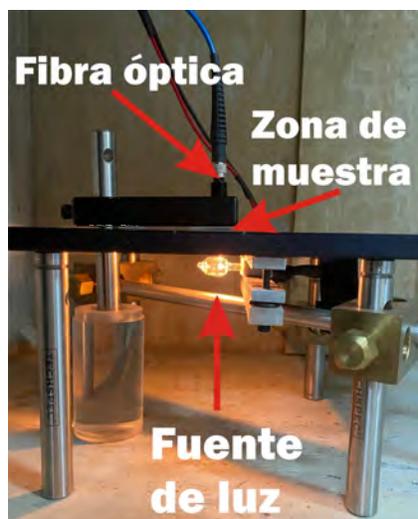


Figura 4.12: Dispositivo experimental real usado para medir la cantidad de luz transmitida.

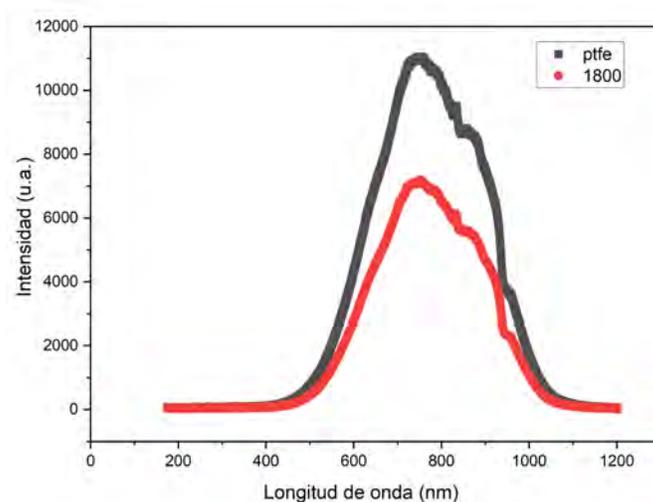


Figura 4.13: Espectro de transmisión de un material goteado con 1.8  $\mu\text{gr}$  y el espectro que se obtiene para PTFE referencia.

Matemáticamente queda definido de la siguiente manera (ec. 4.5):

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (4.5)$$

donde  $I$  es la intensidad de luz que viene de la muestra y que es colectada por el detector e  $I_0$  es la intensidad de la luz incidente. Para obtener la intensidad de luz de los materiales, se llevó a cabo la integral de cada espectro en el rango de entre

200 a 1200 *nm*. Por otro lado, considerando que la absorción y la transmisión son fenómenos predominantes durante el experimento, además rescatando la hipótesis de que no hay dispersión de la luz al incidir en los materiales utilizados y teniendo en cuenta la existencia de conservación de energía normalizada se puede establecer que  $1 = Abs + Trans$ . Por lo que al combinarla con la ecuación 4.5 se obtiene la ecuación 4.6:

$$Abs = 1 - \frac{\int T_m}{\int T_{ref}} \quad (4.6)$$

en donde la  $\int T_m$  es la intensidad luminosa transmitida por la muestra con nanotubos y  $\int T_{ref}$  es para el PTFE referencia. Con el fin de obtener una ecuación que nos permitiera relacionar la absorción de la luz (por medio de la ec. 4.6) con la masa o la cantidad de nanotubos por unidad de volumen del material; definimos el volumen como el cilindro generado por el área del diafragma y el espesor del PTFE. Con esta consideración se realizó la figura 4.14 de concentración en función de la absorción.

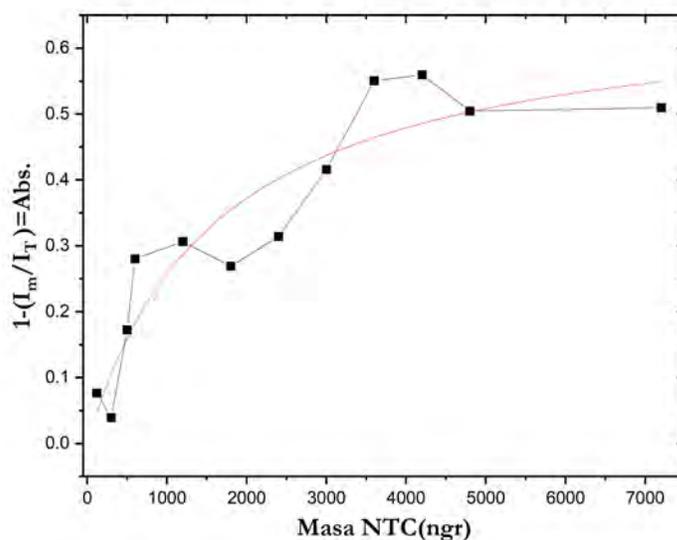


Figura 4.14: Tendencia de la concentración de NTC en función de la absorción

La tendencia de esta gráfica es concordante con el fenómeno observado, debido a que al aumentar la masa de nanotubos en el teflón se vio un aumento de la absorción y una reducción del coeficiente de transmisión, de esta manera se prosiguió a realizar un ajuste que relacionó la absorción y la concentración de los NTC, la ecuación

matemática generada por el ajuste fue la siguiente ec. 4.7:

$$Abs = \frac{\sqrt{(2)m}}{(1 - \sqrt{(2)m})} \quad (4.7)$$

donde  $m$  es la masa de los nanotubos por unidad de volumen de PTFE (que es atravesado por la luz). Este resultado es importante para encontrar la absorción óptica de los materiales híbridos que posteriormente se sintetizaron.

Por otro lado, el mecanismo de incrustación de los NTC en el PTFE por medio de microondas provocó cambios en los espesores de las muestras obtenidas, posiblemente debido a fenómenos de evaporación o reestructuración interna del polímero. Este cambio de espesor genera una problemática debido a que ya no es posible considerar el coeficiente de transmisión de la referencia con espesor fijo. Por ende y para obtener una adquisición adecuada de las medidas de cantidad de nanotubos en las muestras se añadió un paso previo, este paso consistió en relacionar el coeficiente de transmisión en función del grosor de las muestras. Esto permitió utilizar la medida de absorción del material de referencia con el espesor modificado de la muestra híbrida. Es por ello que se utilizaron 4 láminas de PTFE con espesores de 100, 130, 239 y 255  $\mu m$  y las cuales se les realizó el mismo tipo de análisis. Estos resultados mostraron que al aumentar el grosor de PTFE la intensidad de luz transmitida disminuyó, esto está en completo acuerdo con lo observado en los materiales goteados, la gráfica correspondiente puede ser consultada en la [figura 4.15](#).

La descripción matemática para la curva viene dada por la ecuación 4.8:

$$T = 6.2 \times 10^6 e^{-d/0.1221} - 3.7 \times 10^5 \quad (4.8)$$

donde  $d$  es el espesor de las muestras. Por otro lado, se identificaron diferencias en las integrales de las intensidades de los espectros adquiridos en diferentes días y bajo las mismas condiciones, este resultado fue debido a la inestabilidad en función del tiempo de la fuente de iluminación. Esto dio pie a utilizar una regla de tres con el fin de obtener el resultado del valor del coeficiente de transmisión al combinar el valor

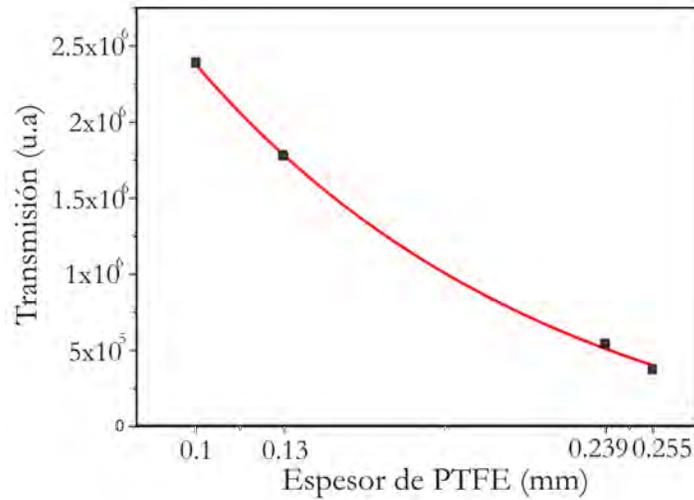


Figura 4.15: Tendencia de la concentración de NTC en función de la absorción

calculado y ponderado de la transmisión en función del grosor de la muestra (ec. 4.9).

$$T_{ref} = \frac{T_m \int T_{PTFE}}{T_{PTFE}} \quad (4.9)$$

donde  $\int T_{PTFE}$  es la intensidad de luz transmitida medida después de atravesar la lámina de PTFE, mientras que  $T_m$ ,  $T_{PTFE}$  son las intensidades de luz transmitida calculadas por la ec. 4.8.

Finalmente, al considerar todos los posibles problemas se obtuvo la ecuación 4.9 con la cual se obtiene el valor calculado de la luz transmitida para el teflón con el mismo grosor que el material híbrido; posteriormente de encontrar este valor fue sustituido en la ec. 4.6, después se evaluó el resultado en la ecuación 4.7 y con ello se obtuvo el valor de la masa de nanotubos presentes en el material híbrido.

# Capítulo 5

## Materiales híbridos nanocompuestos

### 5.1. Síntesis del material híbrido.

El proceso de síntesis consistió primero en la limpieza de trozos rectangulares de PTFE. El tratamiento de limpieza comenzó con la inmersión de las láminas de PTFE en un contenedor con propanol, después se sonico durante 15 min. Este proceso remueve partículas de polvo o agentes externos que se hayan depositado sobre la superficie del PTFE, seguido del baño por ultrasonido se dejaron secar entre dos filtros de papel. Mientras tanto y de manera simultánea, se llevó a cabo el tratamiento de los nanotubos (NTCPM), que consistió en la desorción de la humedad que las nanoestructuras alojan internamente en los aglomerados, esta característica la presentan las nanoestructuras por estar expuestas al medio ambiente. Para este fin, se utilizó un horno de resistencia convencional para elevar la temperatura de las nanoestructuras a 130 °C durante 1 hora, al mismo tiempo la muestra se encontraba con conexión a una bomba de vacío mecánico, por lo que el vacío dinámico se controló continuamente a  $10^{-4}$  Torr. Después de los procesos anteriores efectuados, se colocó una basta cantidad de NTC sobre las láminas recortadas de PTFE, de modo que el este quedó completamente cubierto. Después se realizaron dos técnicas para encapsular las muestras en reactores de borosilicato. Estas fueron las siguientes:

- La primera técnica consistió en manipular con pinzas la lámina con nanotubos

para ser enrollada sobre sí misma y generar una muestra cilíndrica que posteriormente fue introducida en el fondo de un reactor de borosilicato de 4 mm de radio interno, como se muestra en la [figura 5.1](#). Después, cada reactor fue sellado al vacío con la misma presión antes mencionada.

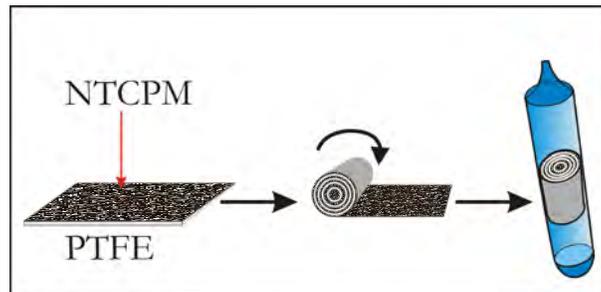


Figura 5.1: Representación grafica de la síntesis de los materiales híbridos de la primera técnica.

- La segunda técnica consistió en colocar una segunda lámina de teflón para generar una muestra estilo sándwich, el tamaño de cada lámina de teflón siguió siendo de 3x1 cm. Después ambas láminas fueron reforzadas por dos vidrios con las mismas dimensiones de la muestra, esto para mantener firme y con presión el material (ver [figura 5.2](#)). Seguidamente se introdujeron en un reactor de borosilicato para su sellado en vacío con las mismas condiciones de presión antes mencionadas.

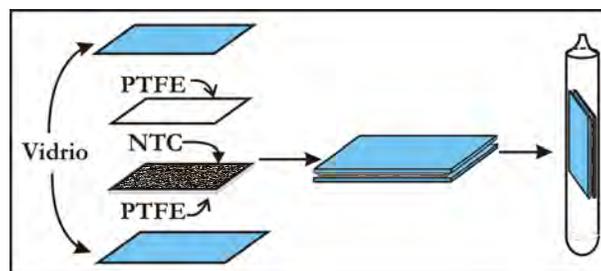


Figura 5.2: Representación grafica de la síntesis de los materiales híbridos de la segunda técnica.

En ambos casos se lleva a cabo el proceso de vacío de las muestras con el fin de evitar que se les adhiera algún tipo de suciedad o partículas que se puedan encontrar

en el medio ambiente, además se evita una posible oxidación de los nanotubos de carbono durante el proceso de irradiación con microondas.

Después de la encapsulación de los materiales, estos se colocaron dentro de la cavidad resonante en la posición previamente caracterizada. Las condiciones para la irradiación de los materiales estuvieron dados en función del tiempo de exposición de las muestras, mientras que el voltaje utilizado fue el reportado por nuestro equipo de trabajo y para el cual se logró encontrar que los nanotubos de carbono llegan a tener mayor pureza. Aunque también se realizó un experimento previo donde se encontró que para valores mayores a 95 V y tiempos ligeramente mayores a 30 s de irradiación llevaron a la pérdida por explosión de los reactores.

Los materiales sintetizados con la primera técnica dieron como resultado materiales híbridos con diferentes cantidades de NTC, como se puede ver en la [figura 5.3](#) (parte izquierda), esto nos permitió clasificar a los materiales en "tonos". Siendo el tono 1 (NTC %1) el híbrido con menor cantidad de NTC, y el tono 5 (NTC %5) el híbrido con mayor cantidad de NTC. Para corroborar lo anterior, en la parte derecha se encuentra la gráfica de transmitancia para cada material, la tendencia concuerda con que el híbrido nanocompuesto que contiene mayor cantidad de NTC presenta menor luz transmitida.

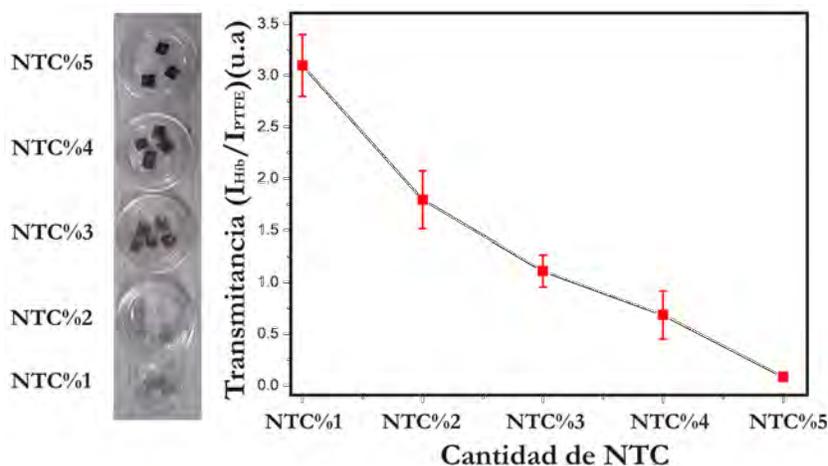


Figura 5.3: Clasificación de los materiales híbridos como función de sus tonalidades y su respectiva transmitancia en función de la cantidad de NTC.

Los resultados para la segunda técnica fueron menos prometedores, debido a la poca adherencia y una distribución irregular de nanotubos en la matriz polimérica, esto puede ser provocado por la poca presión ejercida entre ambas láminas de teflón y por ende a un mal contacto entre las nanoestructuras con el teflón.

Finalmente, se pudo observar que usando la segunda técnica se lograron sintetizar materiales híbridos con poca-nula homogeneidad de NTC en la matriz polimérica por consiguiente se eligió trabajar con la primera técnica para elaborar los materiales híbridos nanoestructurados.

## 5.2. Espectroscopía vibracional.

### 5.2.1. Espectros ATR-FTIR de PTFE y NTCPM.

Los resultados de la espectroscopía infrarroja usando el método de ATR-FTIR para los materiales prístinos presentan las siguientes bandas. Para las láminas de **PTFE** (ver [figura 5.4](#)), con espesor de  $100\ \mu\text{m}$ , se pueden observar 5 bandas muy bien definidas en los siguientes números de onda;  $509$ ,  $553$ ,  $640$ ,  $1145$  y  $1201\ \text{cm}^{-1}$ .

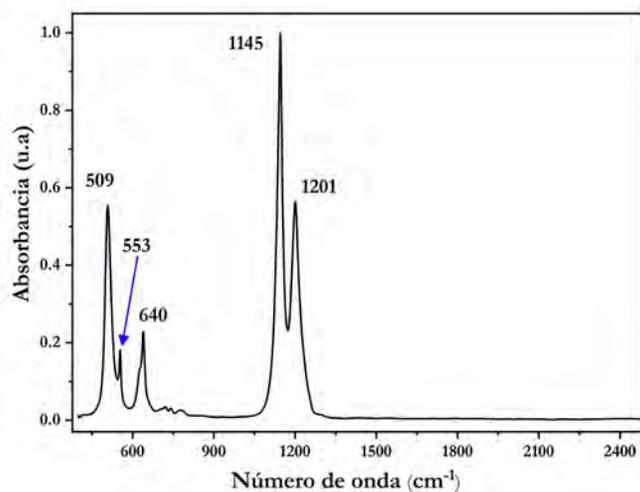


Figura 5.4: ATR-FTIR del PTFE con su respectiva asignación de bandas.

De acuerdo con H. Wang et al.[45] la banda situada en  $509\ \text{cm}^{-1}$  es debida a una vibración de balanceo en el mismo plano de los átomos de flúor en la molécula de  $\text{CF}_2$ , donde ambos átomos de flúor vibran en la misma dirección y con la misma frecuencia. La banda  $553\ \text{cm}^{-1}$  es atribuida a vibraciones de balanceo fuera del plano de los átomos de flúor en la molécula  $\text{CF}_2$ , moviéndose ambos átomos de flúor fuera del plano al mismo tiempo. Para la banda situada en  $640\ \text{cm}^{-1}$  se puede adjudicar a vibraciones de flexión de  $\text{CF}_2$ . Esta primera región generalmente experimenta cambios cuando el grado de cristalinidad del PTFE se ve modificado, sin embargo y como posteriormente se observará este cambio no tiene lugar durante este experimento.

Por otro lado, las bandas  $1145$  y  $1201\ \text{cm}^{-1}$  fueron sumamente intensas, estas se relacionan a vibraciones de estiramientos simétricos y antisimétricos de los átomos de

flúor en la molécula  $\text{CF}_2$ .

El espectro ATR-FTIR de los **nanotubos de carbono** se presenta en la [figura 5.5](#). El rango de entre  $1890\text{-}2370\text{ cm}^{-1}$  es descartado debido a que esas perturbaciones están relacionadas con impurezas adsorbidas en particular  $\text{CO}_2$ . El espectro muestra

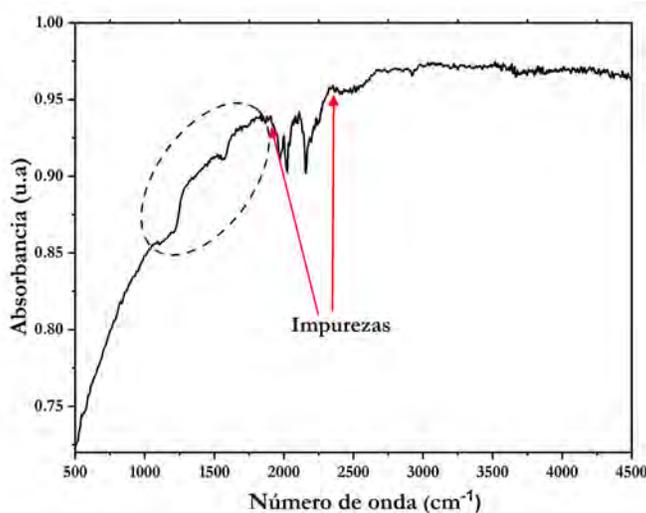


Figura 5.5: ATR-FTIR de los nanotubos y su posible asignación de bandas.

posibles bandas en el rango comprendido de entre  $1241\text{-}1514\text{ cm}^{-1}$  y  $1600\text{-}1850\text{ cm}^{-1}$  relacionadas a vibraciones de estiramiento de C-C y C=C. Sin embargo, para corroborar dicha información se realizó espectroscopia FTIR con el método de transmisión, para ello se elaboraron pastillas de nanotubos de carbono en polvo mezclados con bromuro de potasio. En la [figura 5.6](#) se puede observar el espectro de los nanotubos de carbono, tomando en cuenta que el KBr es transparente en la región infrarroja donde se hace el presente análisis.

Los resultados fueron 2 bandas tenues relacionadas a vibraciones de estiramiento del grupo C-H en  $2920$  y  $2852\text{ cm}^{-1}$ , adicionalmente es posible que la señal centrada en  $1556\text{ cm}^{-1}$  sea una banda y podría estar asociada a la vibración de estiramiento C=C [61], [62], [63] estas bandas representan el esqueleto de los MWCNT.

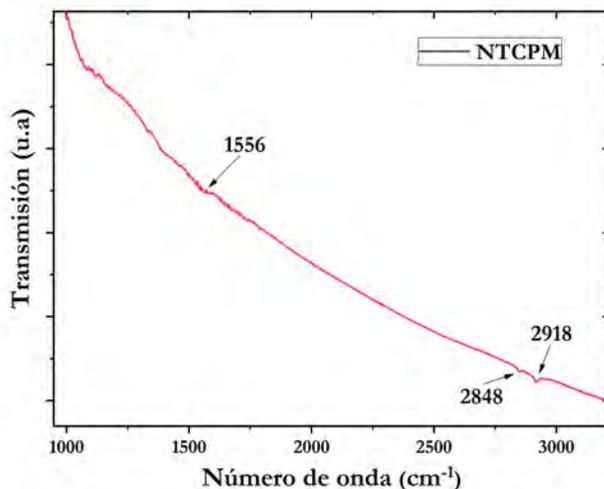


Figura 5.6: FTIR de nanotubos prístinos.

### 5.2.2. Espectros ATR-FTIR de materiales híbridos nanocompuestos.

A partir de la fabricación del material híbrido PTFE-NTC bajo condiciones controladas de irradiación, fue posible dividir en 5 grupos a los materiales mediante la selección por tonos basada en la transmitancia realizada a los materiales (figura 5.3). Los tonos se deben a tener diferentes cantidades o concentraciones de nanotubos de carbono, lo que permitió analizar los cambios de las bandas en los espectros ATR-FTIR. En la figura 5.7 se presenta el espectro de los materiales fabricados con nanotubos y PTFE, en general no se logra percibir la presencia de las bandas de los nanotubos, esto es debido a las bajas intensidades que presentan.

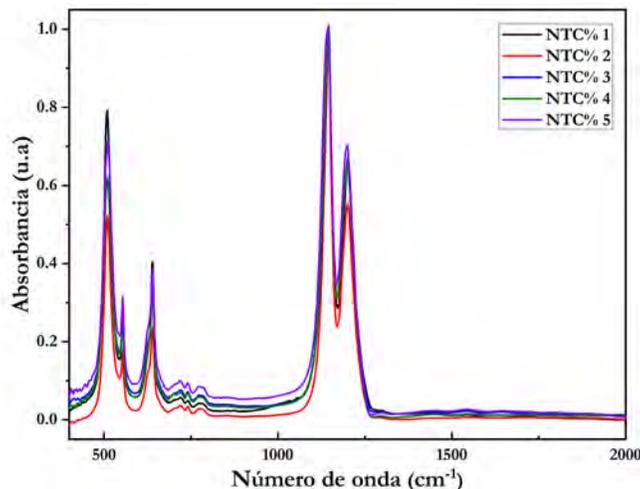


Figura 5.7: ATR-FTIR de materiales híbridos con diferentes contenidos de nanotubos.

Sin embargo, al analizar los espectros se pueden percibir ligeros cambios en las bandas características del PTFE, por lo que se realizó el siguiente análisis para observar de mejor manera los cambios.

La primera parte del análisis consistió en normalizar los espectros usando el software Origin Pro con la función  $I' = (I - I_{min}) / (I_{max} - I_{min})$ , después se eligió la intensidad de la banda situada en  $640 \text{ cm}^{-1}$  para dividir todo el espectro, esta decisión se tomó debido a que la banda no presentó ningún desplazamiento en los espectros de las muestras por lo que se pudo hacer la comparación entre los espectros de los materiales fabricados. Posteriormente, se realizó un ajuste Lorentziano a las bandas que persistieron después del tratamiento con microondas y donde se examinaron las tendencias de la intensidad, el ancho y el desplazamiento de las bandas ubicadas en  $510$ ,  $1143$  y  $1201 \text{ cm}^{-1}$ . Estos posibles cambios pueden dar un indicio de la interacción entre la matriz (PTFE) y componente reforzante (NTC).

El primer cambio perceptible se encontró en la banda situada en  $509 \text{ cm}^{-1}$ , en la [figura 5.8 a\)](#) donde se muestra un ligero desplazamiento del número de onda hacia la derecha (mayores números de onda) conforme se incrementa la cantidad de nanotubos en el polímero. Después, se procedió a realizar un ajuste Lorentziano para monitorear la intensidad, el ancho y el desplazamiento de la banda.

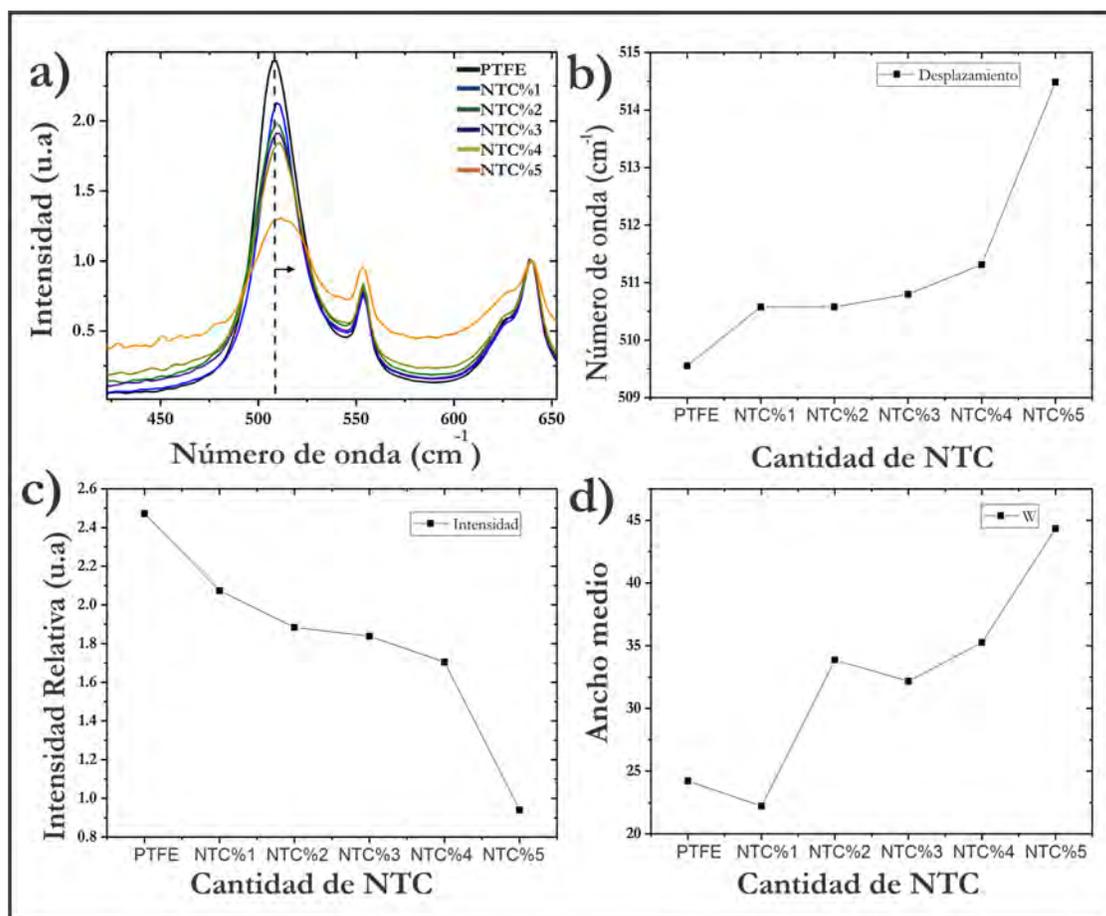


Figura 5.8: Se muestra el espectro a) ATR centrandose en la banda 509  $\text{cm}^{-1}$ , b) tendencia del posible desplazamiento del número de onda, c) tendencia de la intensidad relativa y c) tendencia del ancho medio todas en función de la cantidad de NTC's. Todos estos parámetros fueron obtenidos por el ajuste Lorentziano.

Recordando que, al ser esta banda debida al balanceo en el plano de los átomos de flúor, un desplazamiento indicaría que estos comienzan a vibrar con una mayor frecuencia, posiblemente este comportamiento se debe a un efecto de la disposición espacial de la red conformada por el polímero al verse afectada por los nanotubos.

En cuanto a la tendencia de los valores que se obtuvieron por el ajuste Lorentziano se pudo observar en: la [figura 5.8 b\)](#) que la tendencia va aumentando en el desplazamiento o número de onda conforme se aumenta la cantidad de nanotubos en los híbridos nanocompuestos, esto podría indicar que las cadenas poliméricas presentan

espacios internos que se van rellenando por la incrustación de los NTC's (dentro de la matriz), lo que resulta en la restricción de las vibraciones normales del PTFE que se generan después de interactuar con la fuente de infrarrojo. En la [figura 5.8 c\)](#) se observó que la intensidad relativa de la banda presentó un decremento en función del aumento de nanotubos en el material híbrido nanocompuesto. En la [figura 5.8 d\)](#) se muestra el ancho medio, que contrariamente a las tendencias anteriores, exhibió un incremento en función de la cantidad de nanotubos en el híbrido. La combinación de la disminución de la intensidad y el aumento del ancho medio, nos indica que las vibraciones de balanceo en el mismo plano de los átomos de flúor en la molecular de  $\text{CF}_2$  se ven afectadas por una compresión, esto está relacionado al espacio ocupado debido a la incrustación de los nanotubos de carbono en la matriz de PTFE.

Las siguientes bandas que presentan desplazamientos están situadas en 1145 y 1201  $\text{cm}^{-1}$ , sin embargo, este desplazamiento lo hace la izquierda (números de onda menores) como se observa en la [figura 5.9](#), por lo que las vibraciones se ven modificadas a frecuencias menores, esto corrobora el efecto de la disposición espacial entre el polímero y los NTC's que produce un cambio en las vibraciones de los átomos de flúor. Asimismo, conforme aumenta de la cantidad de nanotubos se puede apreciar un ensanchamiento notable en la banda ubicada en 1145  $\text{cm}^{-1}$ , aunado a este fenómeno la intensidad del espectro completo para los híbridos nanocompuestos con mayores cantidades de nanotubos se ve disminuido. Esto último también da pauta para pensar que hay un mayor número de nanotubos sobre la superficie del material (recubrimiento), posiblemente entrelazados y no solo a la presunción de nanotubos embebidos o incrustados en el polímero. Lo que puede ser sustentado debido a que la técnica ATR-FTIR refleja la vibración molecular del material de unos cuantos micrómetros de profundidad, pero sobre todo se ve reflejado en la parte superficial del material que se encuentra en contacto directamente con el cristal del compartimiento del ATR.

En la [figura 5.9 b\)](#) y [figura 5.9 c\)](#), se muestran los cambios del número de onda, la intensidad y el ensanchamiento de ambas bandas en función de la cantidad de nanotubos, por lo que al comparar y describir los resultados se observa una posible

tendencia en función de la cantidad de nanotubos. Para ambas bandas se puede observar que existe un posible desplazamiento a números de onda menores en función de la cantidad de nanotubos en el material híbrido, adicionalmente se corrobora una disminución en las intensidades en función de la cantidad de nanotubos.

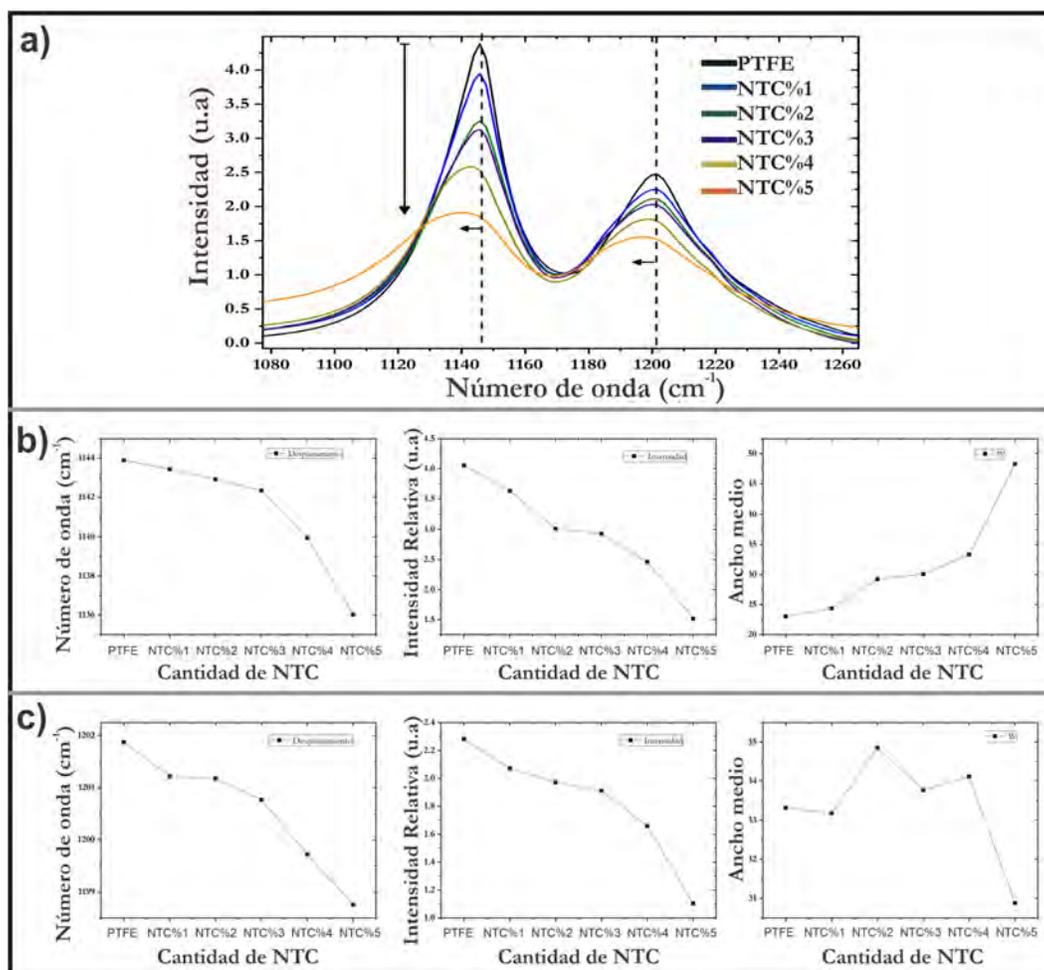


Figura 5.9: Espectro a) ATR de la región de entre  $1070-1265\text{ cm}^{-1}$ , donde se encuentran las bandas centradas en  $1145\text{ cm}^{-1}$  y  $1201\text{ cm}^{-1}$  del PTFE. b) Tendencias de los parámetros del número de onda, intensidad relativa y ancho medio del ajuste Lorentziano para la banda  $1145\text{ cm}^{-1}$ . c) Tendencias de los parámetros del número de onda, intensidad relativa y ancho medio del ajuste Lorentziano para la banda  $1201\text{ cm}^{-1}$ . Todos los resultados se encuentran en función de la cantidad de NTC.

No obstante, se puede observar que existe una diferencia en el ancho medio de ambas bandas, ya que la banda centrada en  $1144\text{ cm}^{-1}$  tiene una tendencia predominante-

mente al ensanchamiento en función de la cantidad de nanotubos, mientras que para la banda centrada en  $1201\text{ cm}^{-1}$  no aporta información contundente para asegurar una posible tendencia.

La alteración en el desplazamiento, ensanchamiento e intensidad de las bandas situadas en  $1145$  y  $1201\text{ cm}^{-1}$  podrían indicar que la estructura de la estructura de PTFE sufre alguna transformación como consecuencia del aumento de la cantidad de nanotubos en el material, en general, la modificación de las bandas podría indicar posibles transformaciones de los enlaces C-F en C-H [64] , [65], donde los átomos de H pueden estar relacionados a las terminaciones de los nanotubos de carbono. Estos resultados pueden sustentar una relación entre la cantidad de NTC que interfiere en las vibraciones características de la matriz de teflón y posibles enlaces entre la matriz y los nanotubos.

### 5.2.3. Espectros Raman de PTFE y NTCPM.

De manera general cuando se elaboran estudios de los materiales con espectroscopias es recurrente usar técnicas complementarias, de esta forma se puede generar conclusiones basados en la suma de información que aporta cada una de ellas. Adicionalmente a lo anterior, esta técnica es comúnmente utilizada para obtener información de nanocompositos o materiales híbridos elaborados con matrices poliméricas y nanoestructuras de carbono ya que en la mayoría de los casos se estudia el cambio del estado de hibridación de los átomos de carbono, en el caso de nanotubos de carbono este cambio se da de la hibridación  $sp^2$  a  $sp^3$ , que es debida a la modificación de la estructura electrónica y fonónica como consecuencia de la funcionalización de la red gráfitica. Esta información también puede indicar el grado de dispersión de los nanotubos en el polímero, determinar el tipo de interacciones existentes entre nanotubos-matriz y algunas veces detectar las transiciones de fase del polímero [66]. Por estas razones que se motivó el uso de la espectroscopia Raman para complementar y corroborar los resultados de la espectroscopia FTIR.

En la [figura 5.10](#) se muestra el espectro Raman para el teflón (en color gris) y para los nanotubos de carbono pared múltiple (color azul). Primeramente se observan y describen las bandas causadas por las vibraciones simétricas centradas en 293, 385, 732 y  $1380\text{ cm}^{-1}$ , las dos primeras son debidas a las deformaciones y vibraciones de torsión del enlace  $CF_2$ , mientras que la tercera es debida al estiramiento simétrico del enlace C-C y la última es causado por el estiramiento simétrico del enlace  $CF_2$  [67], [68], aunque esta última también es asociada al estiramiento simétrico del grupo  $CF_3$ , [69]. Las bandas restantes,  $1216$  y  $1298\text{ cm}^{-1}$ , son atribuidas a vibraciones de estiramiento antisimétricos de  $CF_2$ . Finalmente, se identifican dos bandas de baja intensidad en  $577$  y  $598\text{ cm}^{-1}$  que se atribuyen a los cambios conformacionales en la cadena de las macromoléculas del PTFE, éstas suelen variar de intensidad y posición, dentro del rango  $500\text{-}700\text{ cm}^{-1}$  [69]. En segundo lugar, se puede observar las bandas características de los nanotubos de carbono de pared múltiple, la primera banda se encuentra en  $1350\text{ cm}^{-1}$ , generalmente es conocida como banda “D”.

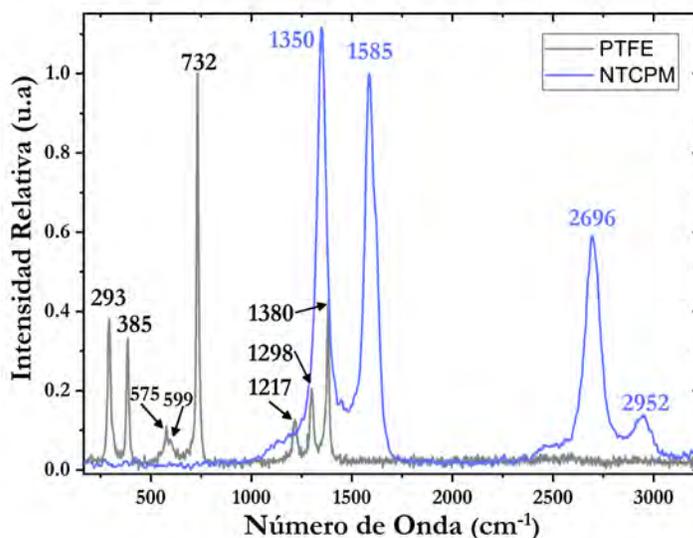


Figura 5.10: Espectros Raman de los materiales prístinos, en azul se encuentran las asignaciones de nanotubos de carbono pared múltiple (NTCPM) y en gris las asignaciones correspondientes al teflón (PTFE).

Su presencia es debida a fonones inducidos por desórdenes, por lo que esta banda presenta una alta sensibilidad a las estructuras desordenadas en materiales de carbono [70]. Asimismo, la hibridación que presentan los átomos de carbono en la nanoestructura, debido al desorden, la hibridación que presenta es del tipo  $sp^3$ . La segunda banda se encuentra centrada en  $1585\text{ cm}^{-1}$ , es nombrada como banda “G”, esta tiene origen en suponerse al nanotubo como una hoja de grafeno enrollada sobre sí misma, por lo que hay una correspondencia con la banda G del grafeno, la hibridación que presentan los átomos es del tipo  $sp^2$ . La tercera banda ubicada en  $2696\text{ cm}^{-1}$  es una banda de segundo orden causada por la banda D, esta banda es nombrada como banda 2D.

#### 5.2.4. Espectros Raman de materiales híbridos nanocompuestos.

Posterior al conocimiento de las bandas existentes de los materiales prístinos se realizó un monitoreo en función del incremento de NTC en la matriz polimérica. Los resultados pueden ser observados en la [figura 5.11](#), un primer tratamiento de datos se dio al observar que para todos los espectros aparece la banda G situada en  $1585\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la banda de los nanotubos por lo que todos los espectros fueron normalizados, excepto el espectro del PTFE que solo fue utilizado para ubicar sus bandas. Regresando al espectro de la [figura 5.11](#), las gráficas de los espectros fueron seccionadas en tres intervalos para poder vislumbrar de mejor manera cada una de las posibles diferencias en las intensidades relativas de los espectros para las diferentes cantidades de nanotubos, es de aclararse que la elección de estos materiales fue en función de su tonalidad y transparencia óptica. Para lograr observar de mejor manera el comportamiento de los espectros se determinó en analizar las regiones donde se presentaron los principales cambios, estas ocurren en los rangos de  $220\text{-}850\text{ cm}^{-1}$  y de  $1100\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$  (ver [figura 5.12](#)).

En la [figura 5.12\(a\)](#) se han identificado las bandas situadas en la región de  $220$  a  $800\text{ cm}^{-1}$ , dichas bandas comienzan a presentar cambios conforme el porcentaje de nanotubos va incrementando, siendo *NTC %1* el de menor cantidad de nanotubos y con mayor cantidad el etiquetado como *NTC %5*. Asimismo, se observan desvanecimientos de las bandas hasta su desaparición para el material con mayor cantidad de nanotubos. Este resultado podría ser interpretado, en primera instancia, como una posible muestra del recubrimiento parcial-total de la matriz polimérica por los NTC. Asimismo, el cambio en la intensidad de la banda ubicada en  $575\text{ cm}^{-1}$ , más intensa, y  $599\text{ cm}^{-1}$ , menos intensidad, en el PTFE prístino, se ven afectadas de tal manera que las intensidades de las bandas se intercambian. Por otro lado, conforme aumenta la cantidad de NTC en el material estas comienzan a disminuir notablemente su intensidad, estos cambios hablan de una modificación conformacional del apilamiento de las

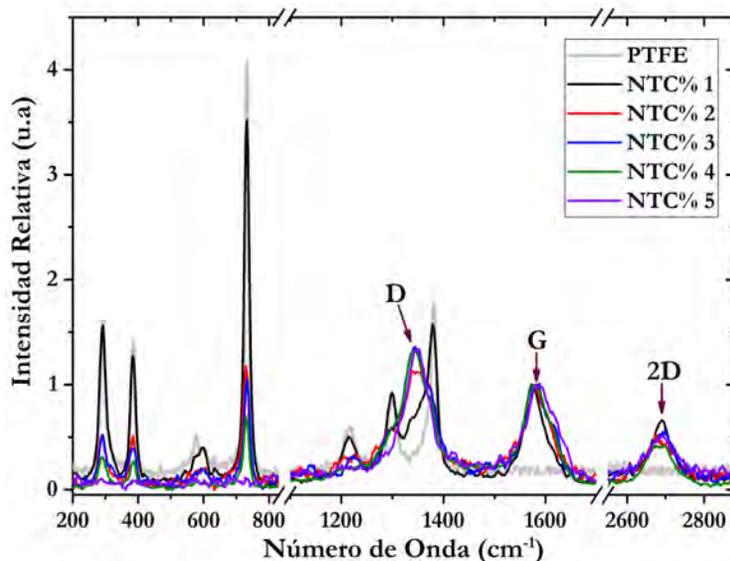
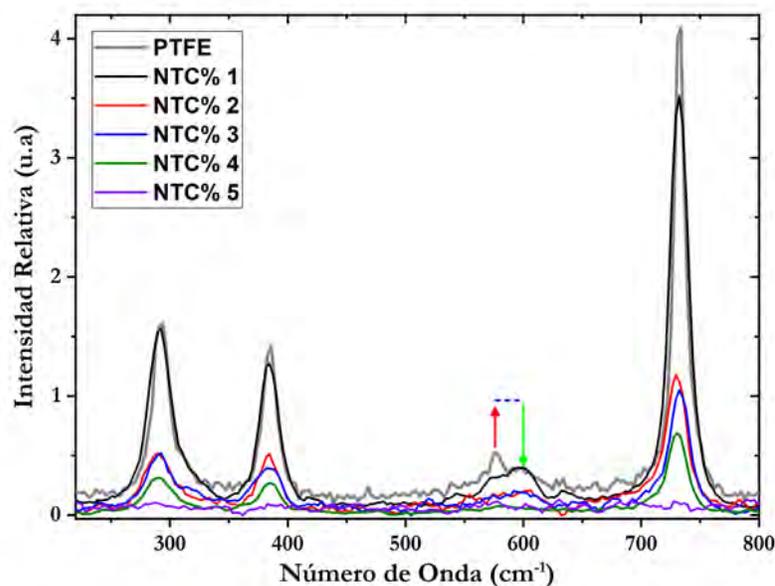


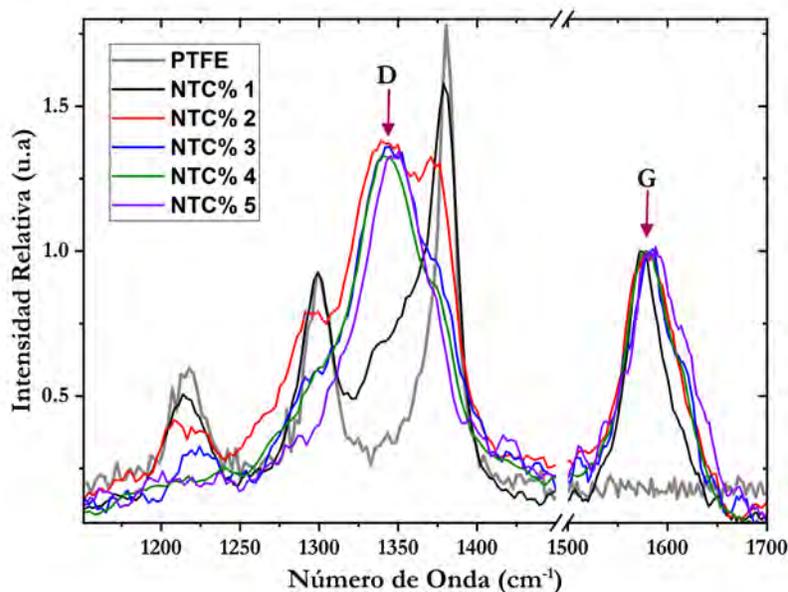
Figura 5.11: Espectros Raman de los materiales híbridos en función de la cantidad de NTC, todos los espectros fueron normalizados a la intensidad de la banda G.

cadenas poliméricas. Algunas posibles explicaciones a estos cambios pueden ser debidas a la transición de la fase cristalina a una fase amorfa, es decir todos los polímeros tienen un grado de cristalinidad, cuando sucede el intercambio de intensidades entre las dos bandas anteriores, se puede tomar como un indicio de una reorganización en las cadenas poliméricas, asimismo el desvanecimiento o desaparición de estas bandas sugiere la existencia de una estructura más amorfa con menos orden tridimensional, esto trae como consecuencia menos bandas Raman bien definidas. Por las razones antes mencionadas se puede considerar que al aumentar la cantidad de NTC y utilizar el proceso de síntesis del material se genera una modificación conformacional de la estructura del PTFE.

Para el intervalo de entre 1100 a 2900  $cm^{-1}$ , los espectros pueden ser consultados en la [figura 5.12\(b\)](#), donde es posible ver un comportamiento similar que la región anterior, para las bandas situadas en 1216, 1298 y 1380  $cm^{-1}$ , ya que se logra notar un desvanecimiento de dichas bandas. Sin embargo, las dos últimas no se desvanecen por completo, sino que se van incorporando a la banda D de los nanotubos en forma de hombros, creándose una convolución envolvente de la señal, esto hace que la banda D comienza a incrementar su intensidad en función de la cantidad de NTC en la



(a)



(b)

Figura 5.12: Espectro Raman de los materiales híbridos como función de los tonos seleccionados para: (a) la región comprendida de entre 220 a 800  $cm^{-1}$  donde se muestra el comportamiento de las señales del PTFE y (b) región comprendida de entre 1100 a 2900  $cm^{-1}$  donde se aprecia el crecimiento de la banda D conforme aumenta la cantidad de NTC's.

matriz. Esto también podría entenderse como el cambio de hibridación de las paredes de los NTC de  $sp^2$  a enlaces C-C con hibridación  $sp^3$ . En cuanto al comportamiento de la banda 2D hay una pequeña disminución de la misma, esta tendencia se presenta considerando a los materiales de menor a mayor cantidad de NTC. Finalmente, se realizó un ajuste lorentziano para encontrar la intensidad de la banda D y G con ello se realizó la razón de ID/IG, este resultado se puede observar en la [figura 5.13](#), la tendencia que se obtuvo fue de incremento en la razón como función del aumento de NTC en los materiales. Comúnmente aparece esta tendencia cuando comienza a haber un aumento de desórdenes gráficos en los nanotubos de carbono, en general estos defectos se ubican en las paredes. Sin embargo, es de notarse que la razón ID/IG para los primeros tonos se encuentran muy por debajo de los valores obtenidos para los nanotubos en bulto (1.07), esto podría dar indicio de la interacción con la matriz polimérica, ya que supondría una restricción sobre los modos de vibración naturales de los NTC y sobre todo en la banda D ya que todos los espectros fueron normalizados a la banda G.

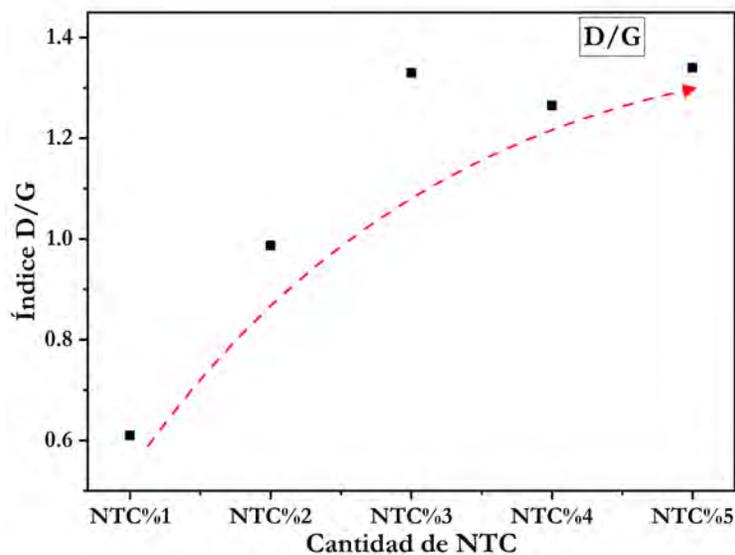


Figura 5.13: Gráfica de la tendencia del coeficiente ID/IG como función de los materiales con diferentes cantidades de nanotubos de carbono.

En adición, existe la posibilidad que la radiación con microondas haya generado

la explosión de las partículas catalíticas y con ello los extremos de los NTC quedan abiertos, generando sitios activos en los extremos de los nanotubos, estos sitios representan defectos para la nanoestructura y con ello puede ser una de las razones de la tendencia ID/IG. Este resultado puede representar la existencia de los lugares activos donde se puede explicar las interacciones de las nanoestructuras con la superficie del PTFE.

### 5.3. Estudio termogravimétrico (TGA)

#### 5.3.1. TGA materiales prístinos.

El análisis de los NTC (figura 5.14) nos indica que entre los 476 y 860 °C se pierde casi la totalidad de material (95 %). Este intervalo se determinó con ayuda del análisis térmico diferencial (DTA) que se realizó en simultáneo, pues en este intervalo se localizó un mínimo local. Debido a que este cambio de pendiente nos indica un cambio en el proceso químico como puede ser la combustión de los NTC. Sin embargo, la amplitud de este rango puede deberse a varios factores. Al dividir el intervalo en secciones, siendo la primera de 476 a 741 °C, se puede inferir que los cambios en el termograma están relacionados a la combustión y fragmentación de los NTC, debido a que el análisis fue llevado a cabo en una atmósfera de aire.

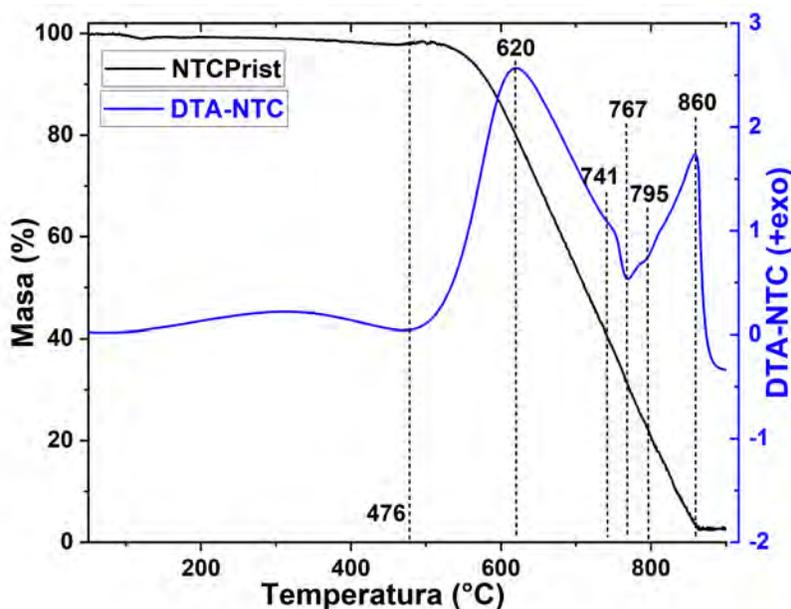


Figura 5.14: Análisis termogravimétrico de nanotubos de carbono.

Los NTC pueden convertirse en diferentes especies de carbono, como pueden ser fragmentos nanométricos de los NTC o en menor medida carbono amorfo (fases carbonáceas). El segundo, de 741 a 795 °C en donde se puede apreciar una pérdida de masa cercana al 11 % (TGA), continuando con la combustión de los NTC, pero el DTA indica que otro proceso endotérmico se lleva a cabo, este podría ser la recombi-

nación o modificación de fases carbonáceas, (este intervalo se toma de los datos del DTA, siendo la sección convexa del mismo). Dentro de este segundo intervalo podemos ver que a la temperatura de 767 °C se encuentra la temperatura de combustión o de transformación de las especies arriba mencionadas. Se puede considerar que en 795 °C ha terminado el proceso de combustión de los NTC, pero la masa remanente de la muestra (que ya no se consideran nanotubos de carbono), está relacionada con pequeñas cantidades de partículas catalíticas y especies carbonáceas como el carbón amorfo (resultado de la combustión) que requiere de una temperatura mayor para la combustión, por lo que se establece el segundo intervalo de 795 a 860 °C.

En el termograma del PTFE (figura 5.15) se pueden observar que entre 447 y 601 °C se llega a la pérdida del material. El intervalo entre 331 a 447 °C es en donde el proceso de fundición del PTFE se lleva a cabo pues no se tiene pérdida de masa y la curva de DTA nos indica un proceso endotérmico. En el segundo intervalo, entre 447 y 601 °C, en donde se presenta la descomposición y pérdida del PTFE, podemos observar que la temperatura de máxima combustión es a 557 °C (de acuerdo con el máximo local de DTA) este valor se encuentra en concordancia con lo reportado por Fragassa et al. [71]. Por último, el tercer intervalo entre 601 y 900 °C se encuentra el comportamiento de algunas especies residuales del PTFE, la cantidad de masa residual después de 601 °C (5% de masa) es debida a remanentes del proceso de descomposición.

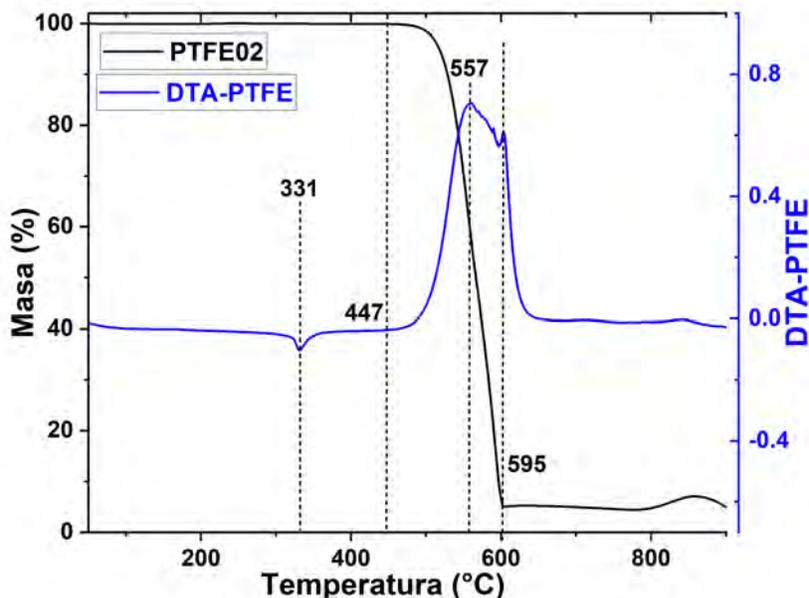


Figura 5.15: Análisis termogravimétrico de PTFE.

### 5.3.2. TGA materiales híbridos nanocompuestos.

En la [figura 5.16](#) se puede apreciar que los cambios en los termogramas de los materiales híbridos con diferentes cantidades de nanotubos son casi imperceptibles. Sin embargo, como se puede ver en la [figura 5.17](#), sí se aprecian ligeros cambios asociados al comportamiento de las curvas del análisis térmico diferencial (DTA), por lo que se analizaron los termogramas de los híbridos por cantidad de NTC con sus respectivas curvas de DTA.

En la [figura 5.17](#) se puede ver que la temperatura de fundición del PTFE tuvo una ligera reducción de hasta 5 grados, esto es un indicio de que nuestro proceso de síntesis, aunque involucra calentamiento rápido y elevado de la muestra, no altera de forma sustancial esta propiedad del PTFE. También se pueden observar cambios en la forma del DTA, mostrando que el proceso de combustión se lleva a cabo en dos etapas, siendo esto congruente con los resultados de Raman e IR que indican que nuestro material es un “Composite”. De forma general se puede observar que entre 447 y 590 °C se llega a la pérdida del material. Se puede identificar el primer intervalo entre 326 y 447 °C, en el cual se lleva a cabo de proceso de fundición del material,

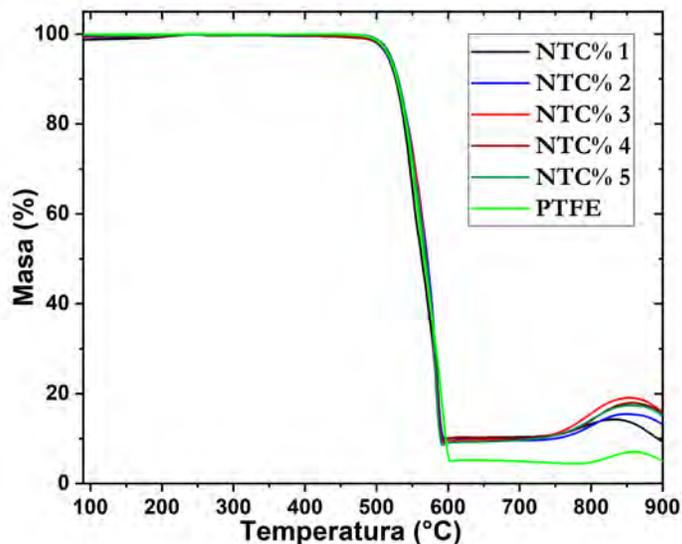


Figura 5.16: Análisis termogravimétrico de los materiales híbridos.

también se puede apreciar claramente la estabilidad térmica de los componentes del híbrido ya que la masa se mantiene prácticamente constante.

El segundo intervalo se encuentra entre 447 y 590 °C, en donde la pérdida del material se lleva a cabo completamente. En este caso la temperatura de evaporación que se le asocia se encuentra alrededor de los 557 °C por debajo de los reportado por Fragasa [71], este valor es tomado por el cambio de concavidad que presenta la curva de DTA. Debido a que las temperaturas arriba mencionadas se obtienen del comportamiento del DTA y para los cinco híbridos con diferencia en la cantidad de NTC se pueden ver ligeras diferencias (figura 5.18), por lo que se realizaron una comparación de estas. Se puede apreciar que la curva asociada a la combustión entre 450 y 620 °C para los híbridos es una combinación de los DTA's de los precursores (PTFE y NTC prístinos). Se mantiene la combustión del PTFE alrededor de los 557 °C, sin embargo, la combustión de los PTFE a 620 °C tiene un corrimiento hasta alrededor de los 587 °C. El DTA del híbrido NTC %1 tiene más definidos los dos intervalos en donde el proceso de combustión se realiza, posiblemente debido a la menor cantidad de NTC en este material. Aunque el material NTC %5 parece tener un comportamiento similar, es posible que este comportamiento se deba a que al tener una mayor cantidad de NTC la mayoría de estos penetraron en menos proporción en

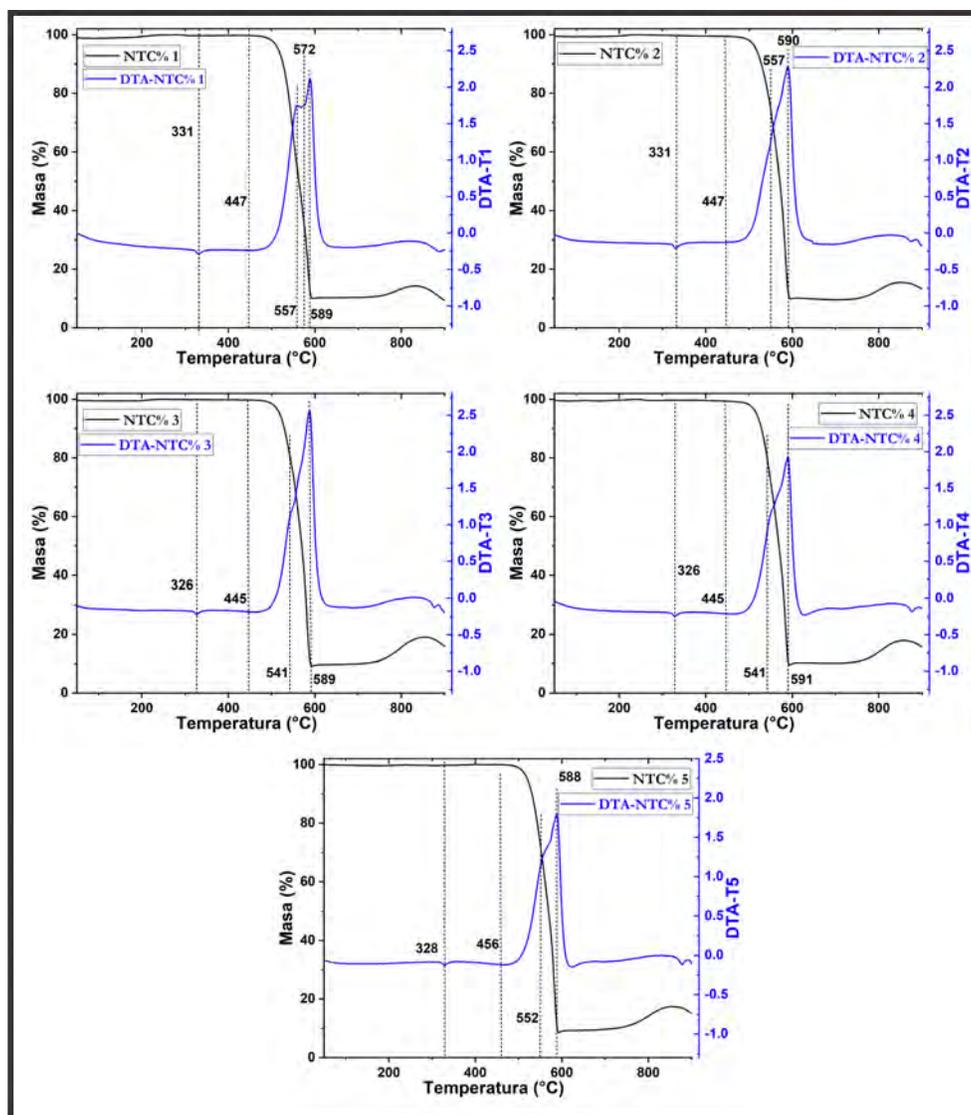


Figura 5.17: Termogramas de los híbridos por cantidad de NTC.

la matriz de PTFE. Por el contrario, el DTA correspondiente al NTC %3, presenta la curva con una mayor uniformidad, lo que es un indicio de que para este híbrido nanocompuesto se tiene una mejor integración de los NTC en la matriz.

A partir de estas curvas se pueden establecer de mejor forma las temperaturas y porcentajes de masas asociadas a los procesos de fundición y combustión de NTC y PTFE, estos datos se presentan en la [tabla 5.1](#) donde se aprecian los datos descritos anteriormente.

Todas las muestras presentan una buena estabilidad térmica hasta los 320 °C, la

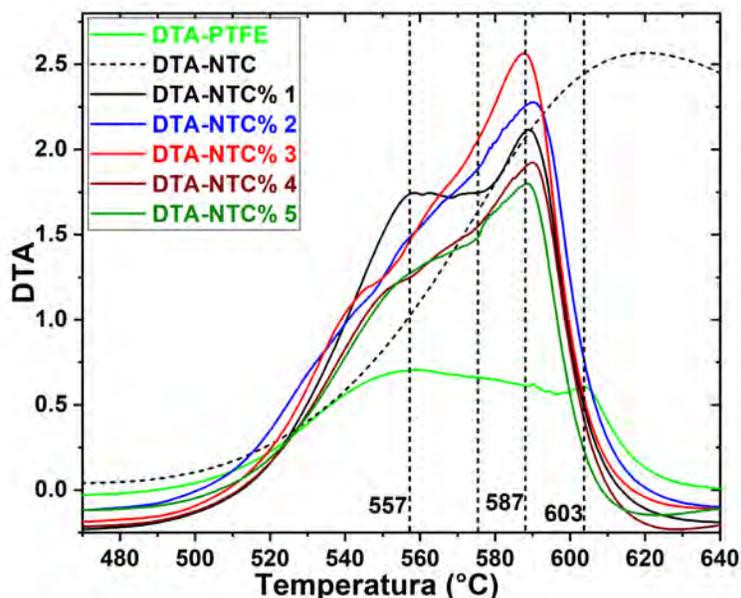


Figura 5.18: DTA de los materiales con diferentes cantidades de NTC, siendo la curva negra la gráfica para el híbrido nanocompuesto con menor cantidad de NTC (NTC %1), el azul NTC %2, el rojo NTC %3, el vino NTC %4 y el verde NTC %5.

cual es una buena temperatura para las aplicaciones en las que ya se usaba PTFE pues mantienen esta misma propiedad.

El proceso de combustión inicia prácticamente a la misma temperatura que el PTFE, sin embargo, el valor medio asignado a este proceso se recorre hasta 17 °C para el híbrido NTC %4. Para el valor medio de la combustión de los NTC se observa que este se recorre de 620 °C a 575 °C, aunque este cambio es elevado no afecta a las propiedades del material para las posibles aplicaciones. Debido a que los procesos de combustión del PTFE y los NTC comienzan a 447 y 476 °C respectivamente y el proceso de combustión es simultáneo no es posible hacer una distinción en los porcentajes de masa de cada uno y su contribución al proceso total. Es por esta razón que para poder hacer una aproximación de la proporción de masa de los NTC con respecto a la del PTFE de los diferentes híbridos nanocompuestos, nos enfocamos en los productos que se consumen a mayores temperaturas (combustión de fases carbónicas). Teniendo esto en cuenta, se puede obtener un porcentaje de las fases que se obtiene de ambos precursores (columna “Combustión de fases” de la [tabla 5.1](#)) ha-

Tabla 5.1: Valores de temperatura y porcentaje de masa obtenidos de las curvas de DTA.

		Fundición PTFE	Inicia Combustión	Combustión PTFE	Combustión NTC	Combustión fases
NTC	Temperatura		476		620	767.1
Prist	% Masa		97.8		79.63	31.7
PTFE	Temperatura	331	447	557	575.4	595.4
Prist	% Masa	99.9	99.92	60.2	39.7	11.83
NTC % 1	Temperatura	331	447	557	575.3	589
	% Masa	99.7	99.7	56.5	36.46	11.4
NTC % 2	Temperatura	331	447	550	574.9	590
	% Masa	99.7	99.7	73	44.13	10.86
NTC % 3	Temperatura	326	445	541	575.4	589.4
	% Masa	99.8	99.7	81.4	40.5	10.44
NTC % 4	Temperatura	328	444	540	575.7	591.2
	% Masa	99.7	99.4	81	40.8	10.18
NTC % 5	Temperatura	328	456	552	576	589.5
	% Masa	99.7	99.9	70	39.92	9.69

ciendo la diferencia de porcentaje de masa a la temperatura en donde comienza esta combustión. Esta diferencia se encuentra en [tabla 5.2](#).

Tabla 5.2: Porcentaje de masa de NTC en la matriz de PTFE

Híbrido	% Masa de NTC
NTC % 1	0.43
NTC % 2	0.97
NTC % 3	1.39
NTC % 4	1.65
NTC % 5	2.14

## 5.4. Respuesta eléctrica

Para finalizar con la caracterización de los materiales híbridos, se llevó a cabo un estudio sobre las propiedades eléctricas de los materiales usados a lo largo de este trabajo de investigación. La técnica que se utilizó fue el método a 2 puntas donde se han considerado las condiciones dadas en el apartado de instrumentación.

En la [figura 5.19](#) se muestran las curvas de corriente y voltaje que se obtuvieron para los materiales híbridos. La primera observación que se puede notar es la diferencia en la resistencia que tiene el mismo material pero en dirección perpendicular, lo que sugiere que el material es anisotrópico y por la forma de síntesis se sabe que la orientación de los nanotubos es aleatorio. En relación a esto, existen algunas características que se han reportado en función de la orientación en una sola dirección u orientación aleatoria de los nanotubos. Para el primero, se obtienen mejores propiedades mecánicas, mientras que las propiedades eléctricas se ven condicionadas al contacto forzoso y eficiente entre los nanotubos. En tanto, la orientación aleatoria se obtiene que las propiedades mecánicas se ven desfavorecidas pero se favorecen las propiedades eléctricas, debido a la elevada probabilidad de contacto entre nanotubos y con ello mayores caminos libres medios en el material [72], [73].

Los resultados confirmaron que para los materiales con mayor cantidad de NTC, el comportamiento fue de forma óhmica, presentado una resistencia de  $2.49\text{ K}\Omega$ ,  $5.2\text{ M}\Omega$ ,  $5.6\text{ M}\Omega$  mientras que para los primeros dos tonos, el material híbrido presenta valores similares a las correspondientes del PTFE ( $7 \times 10^{11}\ \Omega$ ).

Para encontrar la conductividad se realizó el cambio de voltaje a campo eléctrico y de corriente a la densidad de corriente considerando el área transversal de cada material, para los materiales con tendencias lineales solo fue necesario ajustar la ecuación de la recta, mientras que los datos que presentaron tendencias semiconductoras, el valor de la conductividad se obtiene de la intersección de dos ajustes lineales que comienzan en los extremos como se puede ver en el ejemplo de la [figura 5.20](#). Con respecto a la variación de la conductividad en función de la cantidad de los nanotubos de carbono se hace referencia al fenómeno de umbral de percolación, donde se puede

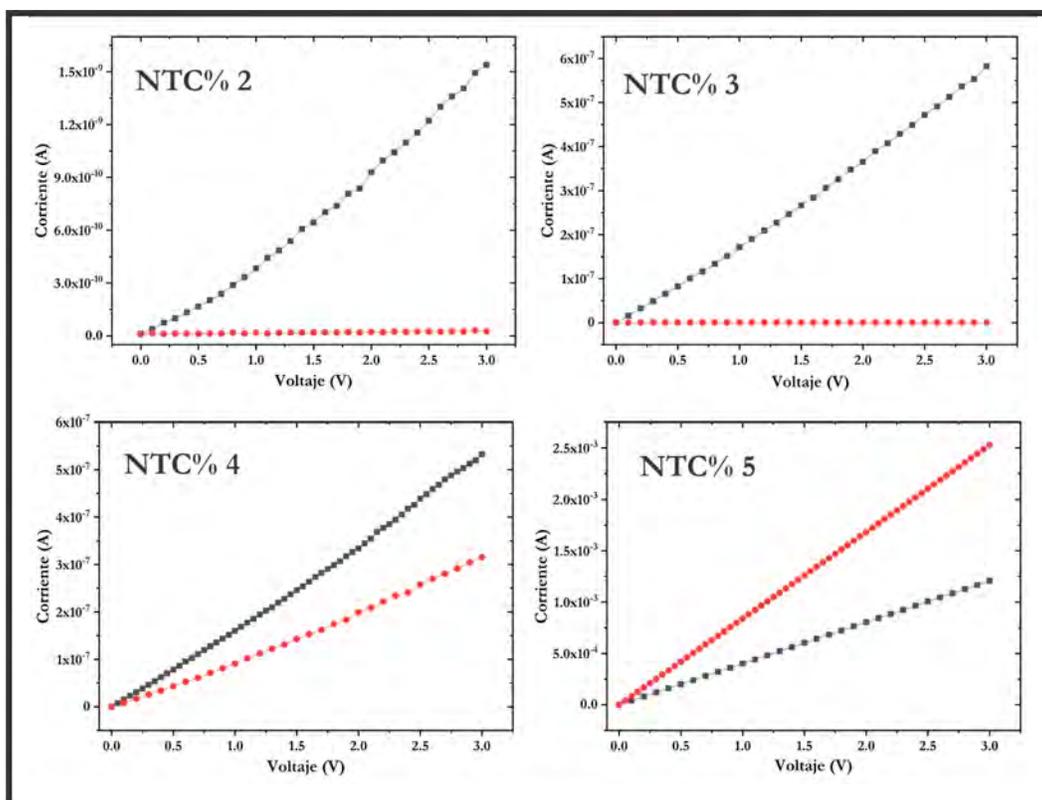


Figura 5.19: Curvas de Voltaje-Corriente para los materiales híbridos de diferente tonalidad

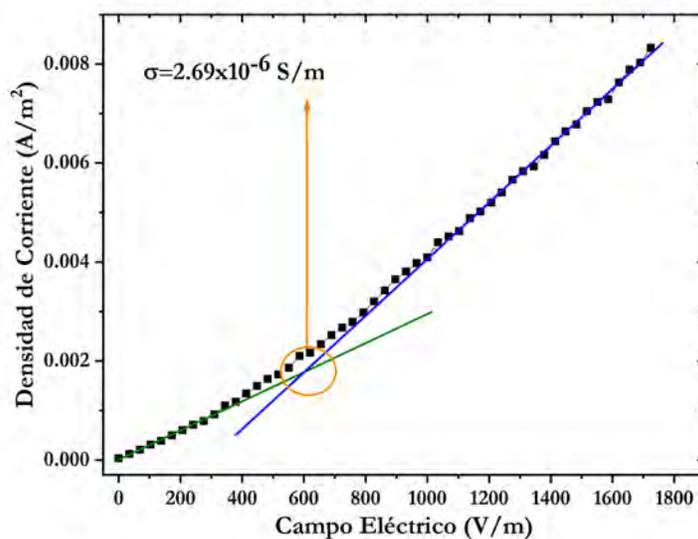


Figura 5.20: Aproximación de la conductividad para el híbrido Tono 2 con carácter semiconductor.

obtener una aproximación de los valores en porcentaje de peso de los nanotubos para los cuales los materiales pasan de ser semiconductores a presentar tendencias conductoras, estos resultados son evaluados respecto al cambio de conductividad eléctrica [74], [75], [76].

En nuestro caso, no fue posible realizar una conexión entre la metodología propuesta para determinar la cantidad de nanotubos de carbono con la conductividad debido a que las medidas de corriente y voltaje fueron superficiales, por lo que se presenta la conductividad eléctrica en función de los tonos. Los resultados de la conductividad en función del tono se pueden consultar en la tabla [tabla 5.3](#). Este resultado se muestra en la [figura 5.21](#), donde se ha graficado la conductividad eléctrica en escala logarítmica para su mejor visualización. La tendencia de los datos nos indica que conforme hay más nanotubos reforzando a la matriz de PTFE esta va adquiriendo propiedades eléctricas que se van mejorando, además la conductividad eléctrica cambió en bastantes órdenes de magnitud, partiendo desde valores correspondientes al material aislante (mayormente por el PTFE) hasta llegar a valores comúnmente dados para semiconductores.

Tabla 5.3: Conductividad eléctrica en función del Tono.

Híbrido	Conductividad (S/m)
NTC % 1	5.11768E-8
NTC % 2	2.68672E-6
NTC % 3	0.0015
NTC % 4	0.00165
NTC % 5	3.55123

Asimismo, los resultados se muestran en [figura 5.21](#), donde se ha graficado la conductividad eléctrica en escala logarítmica para su mejor visualización. La tendencia de los datos nos indica que conforme hay más nanotubos reforzando a la matriz de PTFE esta va adquiriendo propiedades eléctricas que se van mejorando, además la conductividad eléctrica cambió en bastantes órdenes de magnitud, partiendo desde valores correspondientes al material aislante (mayormente por el PTFE) hasta llegar a valores comúnmente dados para semiconductores.

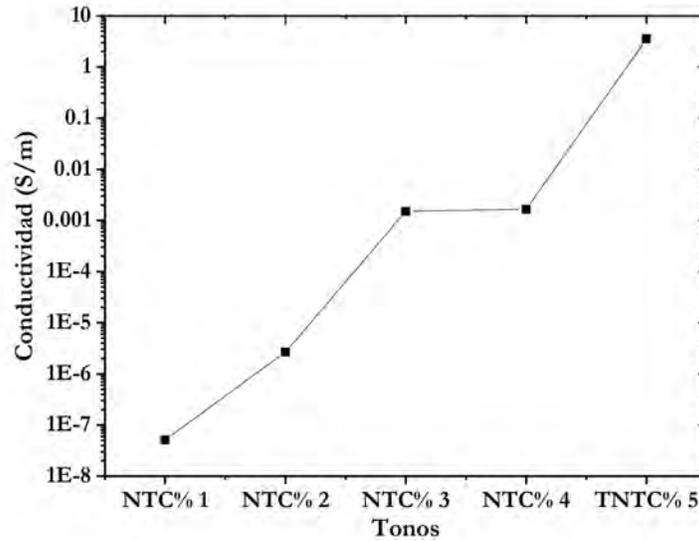


Figura 5.21: Curvas de conductividad eléctrica en función de los tonos.

Adicionalmente, se intentó relacionar esta respuesta eléctrica con la morfología superficial de los materiales, utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM), sin embargo para tonos muy bajos el material presentó elevada carga electrostática y no se logró obtener una buena imagen, sin embargo, para los tonos más oscuros (3 y 5) se pudo conseguir algunas imágenes SEM, en la [figura 5.22](#) se muestran ambos casos, para la [figura 5.22 a\)](#) se puede apreciar una cantidad menor de aglomerados de PTFE y NTC, en su comparación con el tono 5, se aprecian importantes regiones aglomeradas de forma más espaciadas pero con conexiones entre ellos por parte de los NTC (ver [figura 5.22 b\)](#)). La existencia de este tipo de regiones puede tener efectos adversos en las propiedades eléctricas cuando se consideran a una escala macro, debido a las interacciones que se ejercen entre las nanoestructuras como por ejemplo las fuerzas de Van der Waals [77]. Sin embargo, las interconexiones entre los aglomerados son los causantes de que mejoren las propiedades eléctricas. En general los artículos que han desarrollado estudios de este estilo aciertan en la conclusión de que las propiedades eléctricas se ven mejoradas cuando se obtiene un material con orientación aleatoria pero con distribución uniforme.

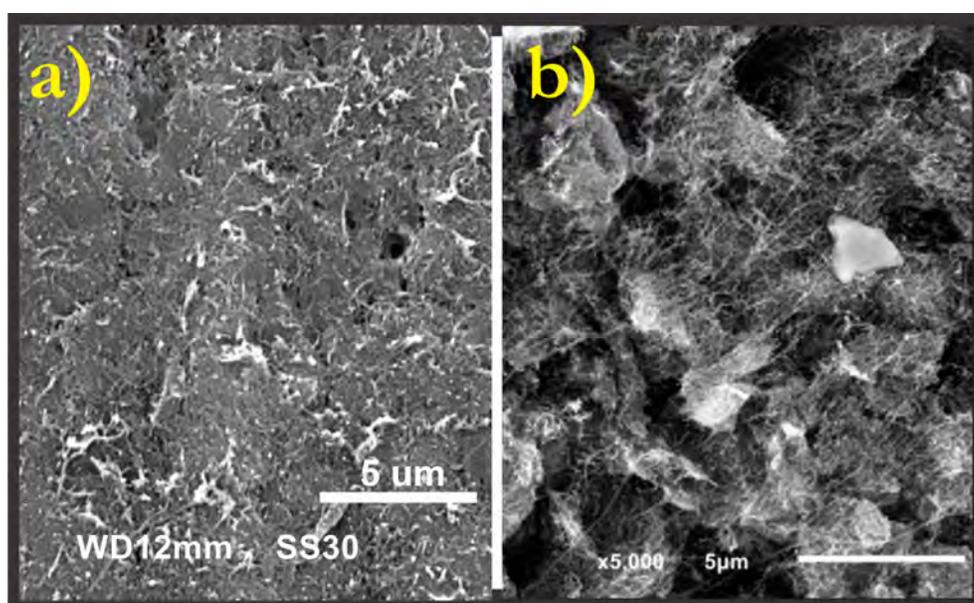


Figura 5.22: Imágenes SEM para el tono 3 y 5, en este último se pueden apreciar las interconexiones entre los aglomerados.

# Capítulo 6

## Funcionalización de híbridos nanocompuestos

### 6.1. Funcionalización de 1 y 2 pasos.

Para la síntesis de los materiales híbridos funcionalizados se realizó un primer experimento utilizando el método en fase de gas mediante el calentamiento por parte de un horno de resistencias. Las moléculas o materiales a funcionalizar son introducidos dentro de un reactor para posteriormente hacerles vacío, esto último con el fin de evitar que cualquier molécula en el ambiente pueda ser adherida durante la reacción térmica. El método consiste en tener un contenedor con una atmósfera llena de las moléculas para funcionalizar, por esta razón se calienta el entorno hasta la temperatura de sublimación de la molécula. Esto representa una condición en el método ya que no todas las moléculas son aptas para llevarlo a cabo, debido a que se requiere de moléculas que se sublimen sin descomponerse en condiciones de vacío [78].

En el caso de la Fe-Pc la temperatura de sublimación es de 376 °C [79] por lo que la temperatura se fijó a 400 °C por un periodo de 2 horas. Esta temperatura representó un inconveniente por la cercanía que tiene con la temperatura de fundición del PTFE. Finalmente, los resultados fueron infructíferos debido a que el material resultante tuvo quemaduras importantes sobre su superficie.

**Funcionalización en un paso.**

A partir de este resultado, se propuso un segundo método de funcionalización en un paso, en el cual la ftalocianina se incluyó junto con los NTCPM al momento de la síntesis de los materiales híbridos nanocompuestos. Para ello se colocaron 10 mgr de NTC con aproximadamente 5 mgr de Fe-Pc dentro de un mortero, posteriormente se mezclaron con una espátula, no obstante es de mencionarse que no se realizaron pruebas sobre la evaluación de la homogeneidad de la mezcla resultante. Al igual que en la síntesis, las muestras fueron irradiadas con microondas, las condiciones de irradiación se muestran en la [tabla 6.1](#), donde se eligió . Posteriormente de la irradiación los materiales fueron retirados del reactor y sumergidos en propanol para pasar por baño de ultrasonido durante lapsos de tiempo de 10 min, este procedimiento elimina la mezcla no funcionalizada en el material híbrido. El resultado de esta funcionalización fue que los materiales no tuvieron daños a 30s, para tiempos mayores a estos la presión y calentamiento del material adentro del reactor provocó la explosión de los mismos.

Tabla 6.1: Condiciones de irradiación para síntesis y funcionalización en un paso.

Etiqueta	Potencia (W)	Tiempo de irradiación (s)	Densidad de Energía J/cm <sup>3</sup>
P1	4.85	30	145.68
P2	4.86	30	145.94
P3	4.93	30	147.98
P4	5.18	30	155.41
P5	5.19	30	155.68
P6	5.25	30	157.37
P7	5.61	30	168.32
P8	5.62	30	168.42

Estas condiciones de energía por unidad de tiempo fueron seleccionaron por los trabajos previos realizados en el grupo de trabajo, ya que para estas condiciones los nanotubos en polvo muestran que las microondas eliminan las partículas catalíticas y es posible una reestructuración de las paredes de los NTC, dato determinado por la relación ID/IG, por lo que se puede aprovechar esté proceso y promover la funcionalizaciones con la ftalocianina.

**Funcionalización en dos pasos.**

Para esta sección se incurrió en un proceso de funcionalización denominado como "dos pasos", el inicio de esta funcionalización toma lugar después de la síntesis del material híbrido, es decir primero se fabrica el material para luego meterlo en otro reactor junto con 8 mg de Fe-Pc, siempre evitando que los materiales y la ftalocianina entren en contacto directo. La ventaja con este método se basa en que con antelación se pueden seleccionar los materiales con diferentes tonalidades para su funcionalización asistida con microondas. El dispositivo de síntesis fue el mismo descrito antes con la salvedad de un separador en forma de dona de teflón puesto entre los materiales y el reactivo. Las condiciones de síntesis se muestran en la [tabla 6.2](#).

Tabla 6.2: Condiciones de síntesis y funcionalización en dos pasos.

Etiqueta	Potencia (W)	Tiempo de irradiación (s)	Densidad de Energía J/cm <sup>3</sup>
X1	4.62	20	92.47
X2	5.37	25	134.37
X3	5.36	30	160.81
X4	5.28	35	184.85
X5	5.25	40	210.10
X6	4.77	50	238.78
X7	4.85	60	291.35

Las condiciones de la densidad de energía para esta sección fueron seleccionadas en función de pruebas previas donde se comenzó a observar evaporación de la Fe-PC y por debajo de la energía donde se presentó explosión de los reactores.

## 6.2. Espectroscopía vibracional.

### 6.2.1. Espectros ATR-FTIR de materiales híbridos funcionalizados.

Para el análisis de los materiales funcionalizados con ftalocianina con átomo central de Hierro (II) (Fe-Pc), se comenzó comparando los espectros con los materiales híbridos previamente analizados y con el espectro de la ftalocianina.

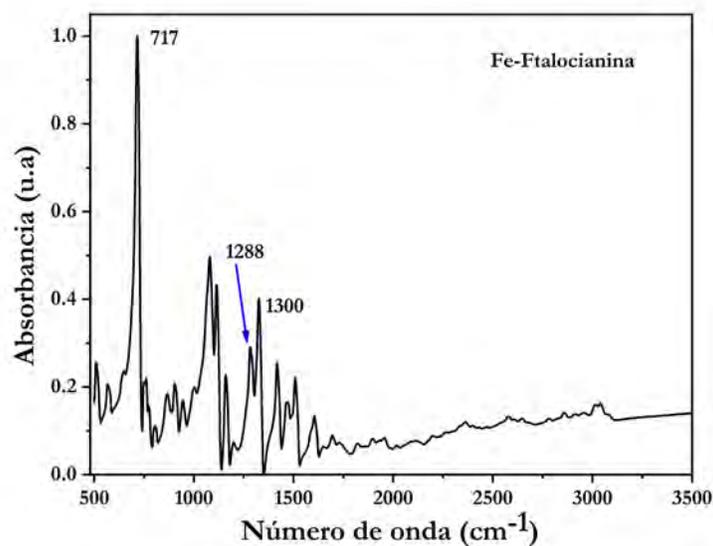


Figura 6.1: Espectro característico de la ftalocianina con núcleo metálico de hierro que se utilizó a lo largo de este proyecto.

El espectro de Fe-Pc se muestra en la [figura 6.1](#), donde se pueden observar las principales bandas que la técnica permite detectar, las asignaciones de los modos de vibración fueron indexadas de acuerdo con el artículo de D. D. Klyamer et al. [80], concretamente en el material suplementario donde describen con mayor precisión la asignación de cada una de las bandas que se pueden observar.

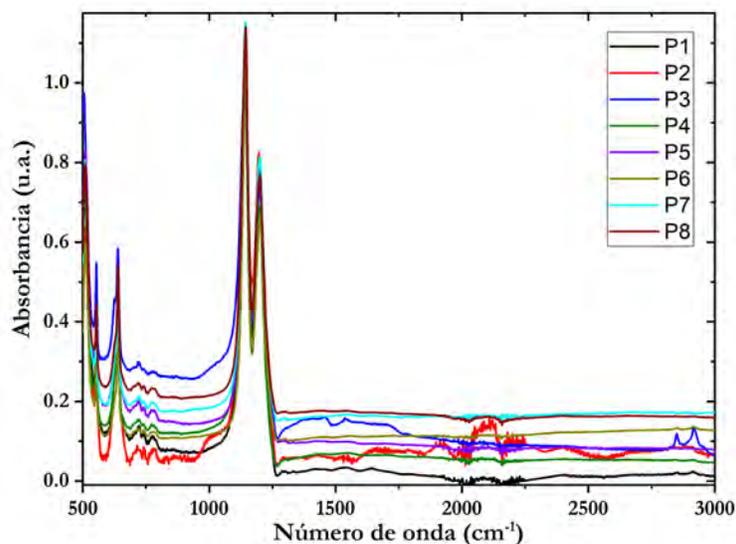


Figura 6.2: Espectros ATR de los materiales sintetizados en un paso, donde se comprueba la persistencia de las bandas que se obtienen del material híbrido. Además cada espectro representa condiciones de radiación diferentes, siendo estas condiciones: P1=145.68 J/cm<sup>3</sup>, P2=145.94 J/cm<sup>3</sup>, P3=147.98 J/cm<sup>3</sup>, P4=155.41 J/cm<sup>3</sup>, P5=155.68 J/cm<sup>3</sup>, P6=157.37 J/cm<sup>3</sup>, P7=168.32 J/cm<sup>3</sup> y P8=168.42 J/cm<sup>3</sup>.

### **Espectroscopía IR de híbridos nanocompuestos funcionalizados en un paso.**

En cuanto a los materiales que fueron funcionalizados en un paso de síntesis, se encontró un desplazamiento similar a la tendencia del aumento en el ancho medio de la banda ubicada en 1145  $cm^{-1}$ , sin embargo, no hubo una correlación entre el ancho y las variables como el tiempo o la densidad de energía aplicada. Es por este motivo que el análisis que se siguió fue mayormente para observar la existencia de la ftalocianina y con ello verificar que la funcionalización se hubiera llevado a cabo.

Los espectros de los materiales funcionalizados en un paso se pueden observar en la gráfica de la [figura 6.2](#), donde a primera vista no se observan cambios significativos, esto puede ser explicado por dos grandes motivos; el primero es que la señal de las bandas del PTFE son muy intensas, esto hace que cualquier otra señal quede disminuida, y segundo cuando se hace la comparación entre la cantidad en peso del PTFE, nanotubos y ftalocianina esta última tiene el porcentaje más bajo en peso o densidad en el material por lo que la presencia de las bandas es muy difícil de detectar

y tienen intensidades muy bajas.

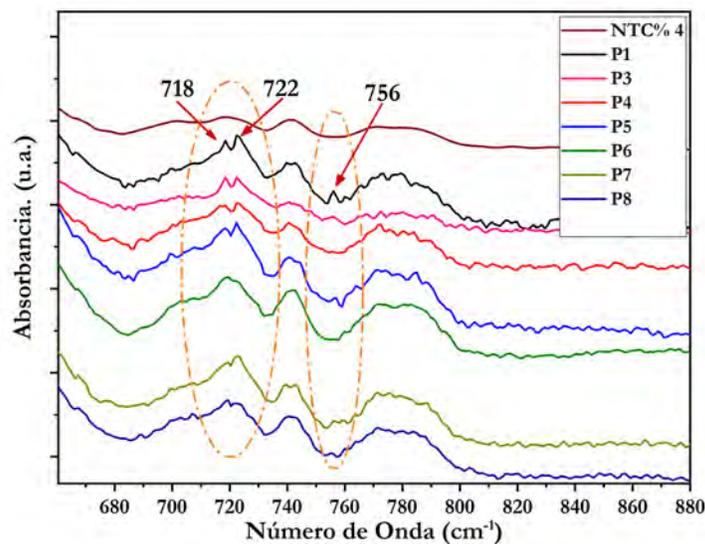


Figura 6.3: Espectro ATR de los materiales funcionalizados en el rango de  $630\text{-}910\text{ cm}^{-1}$ . Cada espectro representa condiciones de irradiación diferentes, siendo estas condiciones: P1= $145.68\text{ J/cm}^3$ , P2= $145.94\text{ J/cm}^3$ , P3= $147.98\text{ J/cm}^3$ , P4= $155.41\text{ J/cm}^3$ , P5= $155.68\text{ J/cm}^3$ , P6= $157.37\text{ J/cm}^3$ , P7= $168.32\text{ J/cm}^3$  y P8= $168.42\text{ J/cm}^3$ .

Es por ello que al hacer una magnificación en las regiones donde existe la posibilidad de encontrar las bandas de ftalocianina, se logra encontrar la presencia de algunas bandas tenues ligadas a la posible presencia de la misma.

Para ello se realizó amplificación a dos regiones la primera comprendida entre  $630\text{-}910\text{ cm}^{-1}$ , las posibles bandas se muestran en la [figura 6.3](#), donde se percibe una separación de la banda en  $720\text{ cm}^{-1}$  que se encuentra presente en el material híbrido, marcado como NTC % 4, donde se eligió trabajar con este material porque los resultados tanto de Raman como los del análisis termogravimétrico, muestran que para materiales con más cantidad de nanotubos existe una mayor cantidad de defectos en los NTC por posibles rompimientos de los NTC y mayor cantidad de especies carbonáceas. Los espectros muestran las bandas  $718$  y  $722\text{ cm}^{-1}$ . La primera es considerada como una banda perteneciente a la ftalocianina (ver [figura 6.1](#)) y es asignada al movimiento de los nitrógenos en los macrociclos.

Adicionalmente en esta región se puede observar una pequeña señal en  $756\text{ cm}^{-1}$

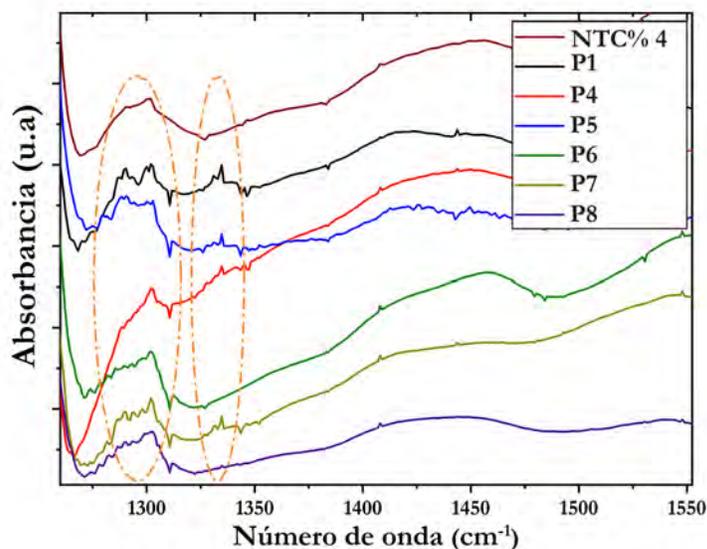


Figura 6.4: Espectro ATR de los materiales funcionalizados con una alta concentración de NTC, en el rango de  $1260\text{-}1560\text{ cm}^{-1}$ . Se puede apreciar la presencia de dos bandas tenues en  $718$  y  $756\text{ cm}^{-1}$  pertenecientes a las ftalocianinas. Las condiciones de irradiación que se usaron fueron: P1= $145.68\text{ J/cm}^3$ , P4= $155.41\text{ J/cm}^3$ , P5= $155.68\text{ J/cm}^3$ , P6= $157.37\text{ J/cm}^3$ , P7= $168.32\text{ J/cm}^3$  y P8= $168.42\text{ J/cm}^3$ .

que no es perceptible en el material híbrido, pero que sí aparece en la ftalocianina, esta banda es asignada al enlace del hierro con el nitrógeno y a la deformación del macrociclo.

Cambiando a la región de  $1260\text{-}1560\text{ cm}^{-1}$  se puede observar en la [figura 6.4](#). la posible presencia de dos señales más, una ubicada en  $1290\text{ cm}^{-1}$  y otro en  $1334\text{ cm}^{-1}$ . La primera se le asigna a los enlaces C-H y a la deformación del compuesto heterocíclico isoindol, mientras que la segunda es asignada a la deformación del benceno. Las intensidades de estas bandas son muy pequeñas en comparación con las señales del PTFE, por lo que se puede considerar que de existir la funcionalización sería en cantidades bajas.

### Espectroscopía IR de híbridos nanocompuestos funcionalizados en dos pasos.

Finalmente, el proceso de síntesis y funcionalización en dos pasos o de forma independiente, tuvo resultados diferentes en comparación con el proceso de síntesis y funcionalización anteriormente descrito. En la [figura 6.5](#) se muestra el espectro de estas muestras marcadas como Xn's, a diferencia con las gráficas anteriores se puede observar un mayor número de bandas, algunas con menor intensidad que otras, esta comparación entre intensidades es posible realizarla por el tratamiento del análisis de datos, ya que todos los espectros fueron normalizados a la banda ubicada en  $640\text{ cm}^{-1}$ .

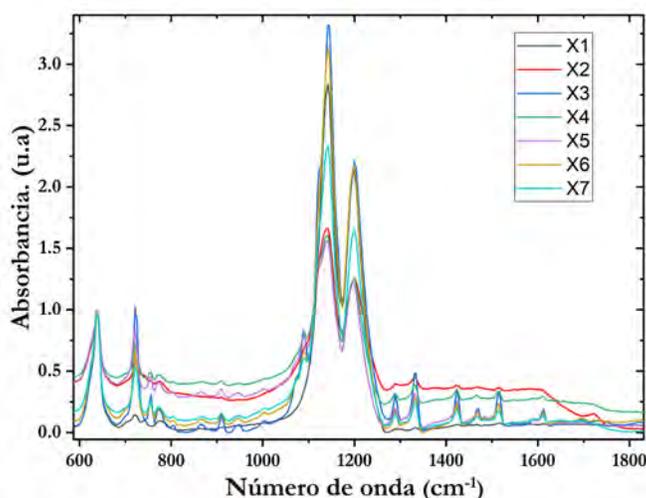


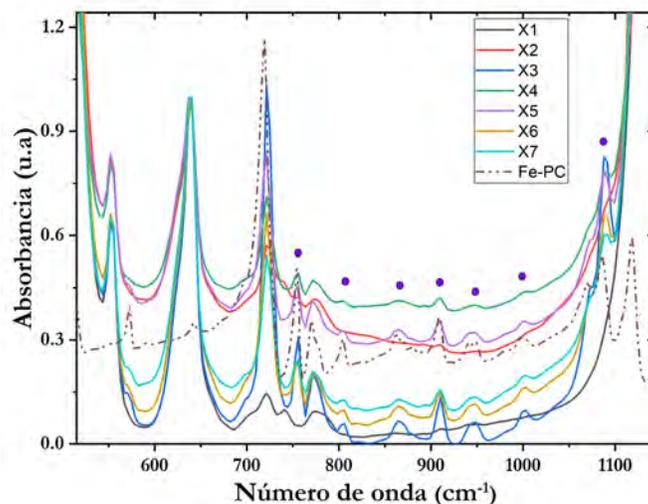
Figura 6.5: Espectro ATR de los materiales funcionalizados en dos pasos. Se aprecian varias bandas pertenecientes a las ftalocianinas. Asimismo, cada espectro representa condiciones de irradiación diferentes, siendo estas: X1=92.47 J/cm<sup>3</sup>, X2=134.37 J/cm<sup>3</sup>, X3=160.81 J/cm<sup>3</sup>, X4=184.85 J/cm<sup>3</sup>, X5=210.10 J/cm<sup>3</sup>, X6=238.78 J/cm<sup>3</sup> y X7=291.35 J/cm<sup>3</sup>.

Adicionalmente y para su una mejor visualización se generaron las gráficas de los espectros ATR de los materiales funcionalizados para las regiones de mayor presencia de Fe-Pc, en la [figura 6.6\(a\)](#) se muestra la primera región ( $510\text{ a }1110\text{ cm}^{-1}$ ) y la [figura 6.6\(b\)](#) contiene la segunda región estudiada ( $1200\text{ a }1760\text{ cm}^{-1}$ ), en ambas se logra apreciar de forma clara las bandas de las ftalocianinas. Estas han sido marcadas con círculos azules en la parte superior de cada una de ellas. La información que se aporta

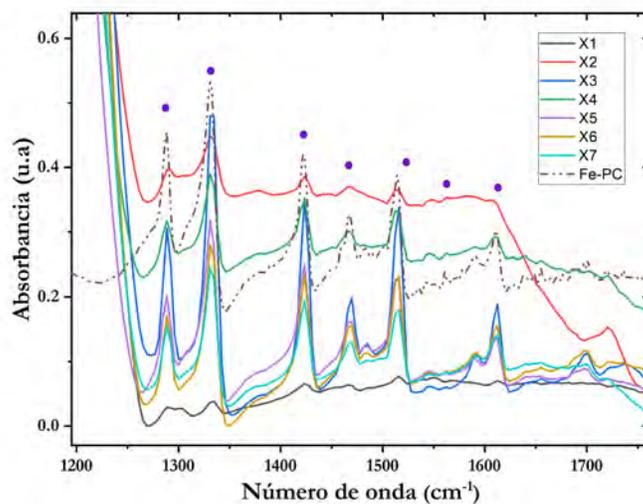
con estas imágenes son que la estructura del material híbrido queda inalterada, ya que se preservan las bandas, asimismo la aparición de una gran cantidad de bandas de Fe-Pc's da como indicio la existencia de una gran cantidad de estas en el material, este resultado podría indicar un entrelazamiento entre las Fe-Pc's provocando la formación de regiones con cristales o más estrictamente agregados sobre el material híbrido. Por otro lado, se puede observar que para una baja densidad de irradiación con microondas existe una menor cantidad de ftalocianinas sobre la superficie del material, asimismo por el método de limpieza que se lleva a cabo para la eliminación de ftalocianinas excedentes es posible concluir que la posible interacción es por medio de enlaces pi-pi debido a la ausencia de corrimiento o ensanchamiento de bandas.

En conclusión, la detección de las bandas en los materiales híbridos nanoestructurados elaborados en un paso es un poco ambigua, sin embargo, los ligeros cambios sugieren que podría existir la funcionalización, no obstante es necesario elaborar otro tipo de técnicas para obtener pruebas contundentes de la funcionalización, técnicas que serán descritas posteriormente.

En contraste, los materiales funcionalizados en dos pasos, han mostrado una elevada cantidad de ftalocianinas en la superficie del material, sin embargo, la ausencia de cambios en la estructura inicial del material híbrido apunta a interacciones de apilamiento entre la superficie y las moléculas funcionalizadas.



(a)



(b)

Figura 6.6: Espectros ATR de los materiales funcionalizados en dos pasos y con las siguientes condiciones de irradiación: X1=92.47 J/cm<sup>3</sup>, X2=134.37 J/cm<sup>3</sup>, X3=160.81 J/cm<sup>3</sup>, X4=184.85 J/cm<sup>3</sup>, X5=210.10 J/cm<sup>3</sup>, X6=238.78 J/cm<sup>3</sup> y X7=291.35 J/cm<sup>3</sup>. Adicionalmente se han señalado las bandas pertenecientes a las ftalocianinas para (a) la región de entre 510 a 1110 cm<sup>-1</sup> y (b) la región comprendida de entre 1200 a 1760 cm<sup>-1</sup>.

### 6.2.2. Espectros Raman de materiales híbridos funcionalizados.

Antes de estudiar los espectros Raman de los materiales funcionalizados fue necesario considerar y visualizar el espectro de la ftalocianina ya que a partir de esta visualización se realizaron las primeras comparaciones perceptibles entre los espectros de los híbridos funcionalizados. La [figura 6.7](#) muestra el espectro de la ftalocianina, las bandas fueron indexadas según las referencias D.D. Klyamer et al. [80] y C. Melendres y V. Maroni [81], asimismo estas bandas pueden ser consultadas en la [tabla 6.3](#), así como también se recomienda observar la [figura 6.8](#), que es un fragmento representativo de las asignaciones para cada modo activo, esto fue posible hacerlo debido a que la molécula tiene un plano de simetría  $C_{4v}$ .

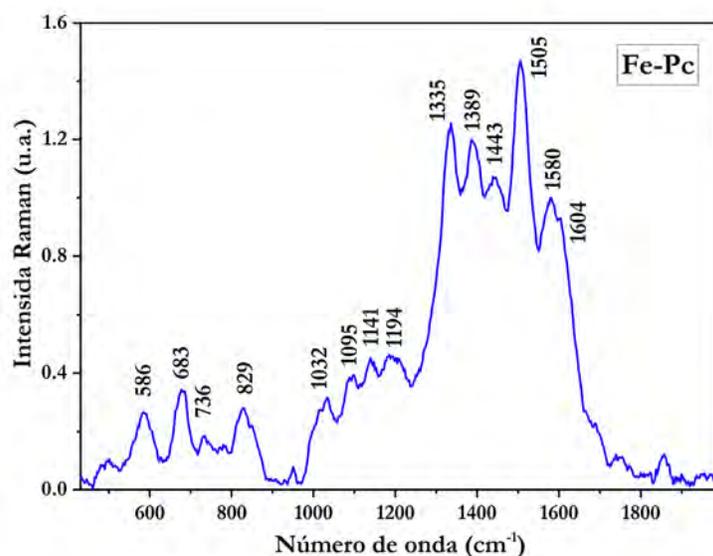


Figura 6.7: Espectro Raman de la ftalocianina con núcleo de hierro, en el espectro se han colocado el número de onda correspondiente para cada modo de vibración activo.

Tabla 6.3: Asignaciones vibracionales activas de FePC en Raman.

Número de onda	Asignaciones.
586	$C_{\alpha}-N_{\beta}$ , macroring breathing, $C_{\beta}-C_{\gamma}-C_{\delta}$
683	$C_{\alpha}-C_{\beta}-C_{\gamma}$ , benzene def
736	$Fe-N_{\alpha}$ , $C_{\alpha}-N_{\alpha}-C_{\alpha}$ , $N_{\beta}-C_{\alpha}-C_{\beta}$
829	$Fe-N_{\alpha}$ , $C_{\alpha}-N_{\alpha}-C_{\alpha}$ , $C_{\alpha}-N_{\beta}-C_{\alpha}$ , macroring breathing
1032	$N_{\alpha}-Fe-N_{\alpha}$ , $C_{\alpha}-N_{\beta}-C_{\alpha}$ , $C_{\beta}-C_{\gamma}-C_{\delta}$ , isoindole def.
1095	$C_{\alpha}-N_{\alpha}$ , $N_{\alpha}-Fe-N_{\alpha}$ , $C_{\beta}-C_{\gamma}-H$
1141	$C_{\alpha}-N_{\alpha}-C_{\alpha}$ , $C_{\beta}-C_{\beta}-C_{\gamma}$ , $C_{\beta}-C_{\gamma}-H$ , $C_{\delta}-C_{\delta}-H$
1194	$C_{\beta}-C_{\gamma}-H$ , $C_{\gamma}-C_{\delta}-H$ , isoindole def.
1335	$C_{\alpha}-N_{\alpha}-C_{\alpha}$ , $C_{\alpha}-N_{\beta}-C_{\alpha}$ , $C_{\beta}-C_{\beta}$ , $C_{\delta}-C_{\delta}$ , $C_{\beta}-C_{\gamma}$ , $C_{\gamma}-C_{\delta}$
1389	$C_{\alpha}-C_{\beta}-C_{\beta}$ , $C_{\beta}-C_{\beta}$ , $C_{\delta}-C_{\delta}$ , $C_{\gamma}-C_{\delta}$ , $C_{\beta}-C_{\gamma}$
1443	$C_{\alpha}-N_{\beta}$ , $N_{\alpha}-C_{\alpha}-C_{\beta}$ , $C_{\delta}-C_{\delta}-H$
1580	$C_{\beta}-C_{\beta}$ , $C_{\delta}-C_{\delta}$
1604	$C_{\beta}-C_{\beta}$ , $C_{\delta}-C_{\delta}$ , $C_{\delta}-C_{\delta}-H$



Figura 6.8: Representación gráfica de la asignación correspondiente a cada posición atómica dentro de la molécula.

En el espectro de la [figura 6.7](#) se puede observar que las bandas intensas de la Fe-Pc quedan muy cercanas a las bandas de los NTC, por lo que la información que se podría obtener son las posibles condiciones en las que la ftalocianina se deposita en el material. Por otro lado, de acuerdo con A. Kumar et al. [82] la fase que presenta la Fe-Pc en polvo corresponde a la fase  $\alpha$  esto es debido a que la intensidad de la banda ubicada en  $683\text{ cm}^{-1}$  es mayor que la intensidad de la banda centrada en  $736\text{ cm}^{-1}$ . Por lo que se espera que su estructura cristalina sea tetragonal. Para el análisis de los espectros posteriores fue necesario estudiar las deconvoluciones de

las bandas, tanto de las bandas características de los nanotubos como las bandas que podrían pertenecer a la Fe-Pc, los ajustes fueron obtenidos mediante el software OriginPro. El procedimiento para obtener los parámetros de las bandas fue primero ajustar funciones lorentzianas, debido al tipo de señales que se obtienen para cada banda. Previamente a realizar este ajuste se realizó un desplazamiento del espectro a un marco de referencia donde la señal se encontrara muy cercano al eje de las abscisas, para luego realizar el ajuste lorentziano. En la [figura 6.9](#) se muestra un espectro ejemplificando la deconvolución que se realizó para cada uno de los espectros, sin embargo, los resultados que se consideraron fueron para las bandas de los nanotubos únicamente, esto debido a que los resultados de las bandas para las Fe-Pc no resultaron contundentes en función de las variables controladas.

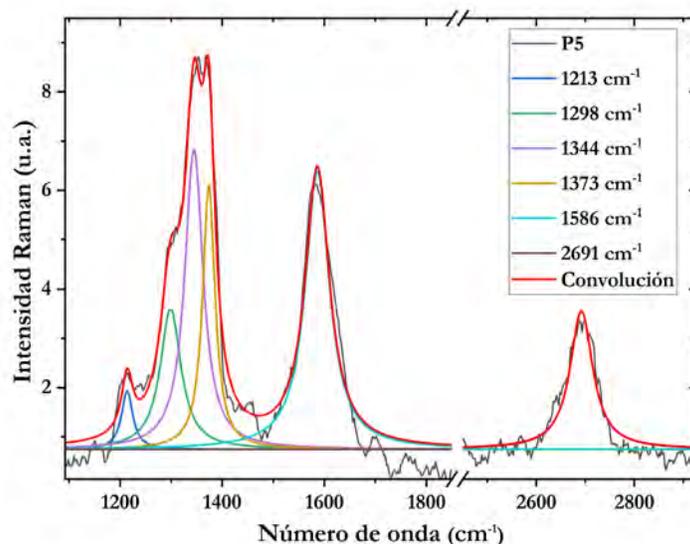


Figura 6.9: Se muestra un ejemplo de la deconvolución de un espectro, este procedimiento se realizó para todos los materiales.

Por otra parte, uno de los primeros experimentos que se llevó a cabo fue estudiar el cambio de los espectros Raman en función de la cantidad de nanotubos de carbono en el material híbrido bajo las mismas condiciones de irradiación. Con lo anterior se intentó detectar si la funcionalización presentar cierta afinidad con la superficie nanoestructurada.

En la [figura 6.10](#) se muestran estas comparaciones del espectro de la Fe-Pc y de los materiales híbridos sintetizados en un paso; P1A, P1B y P1C, siendo A el híbrido que contiene mayor cantidad de nanotubos y C el material con menor cantidad.

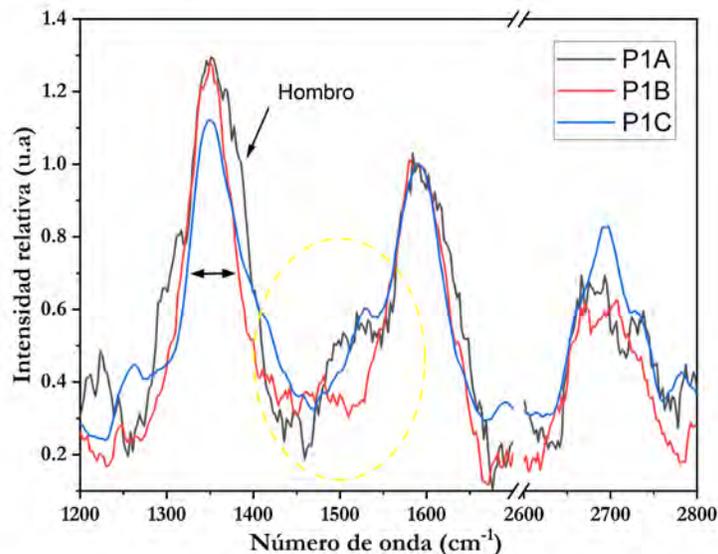


Figura 6.10: Ejemplo de espectro Raman de tres materiales sintetizados y funcionalizados en un paso con densidad de energía de irradiación de  $P1=145.68 \text{ J/cm}^3$ , donde la principal diferencia es la cantidad de nanotubos de carbono, es decir P1A contiene mayor cantidad de NTC, seguida de P1B y finalmente P1C. En ellos se puede ver una aportación de las bandas de la Fe-Pc y de los NTC.

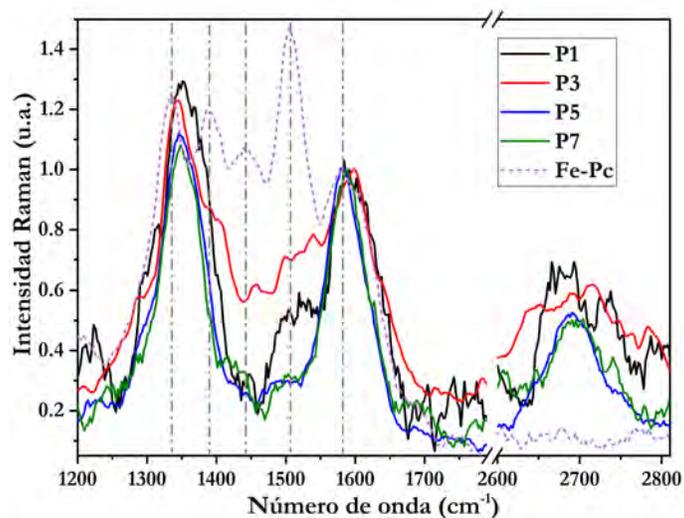
En todos los espectros se lograron observar a primera vista las bandas D, G y 2D de los nanotubos, esta última es de suma importancia porque fue una señal contundente de la existencia de los nanotubos de carbono. Asimismo, se identificaron ciertas señales que pueden reconocerse como bandas de vibración características de la Fe-Pc en forma de hombros en los espectros. Por lo que podemos asumir que las bandas de las Fe-Pc hacen convolución con las del material híbrido. Los resultados podrían indicar que las Fe-Pc se absorben sobre los soportes híbridos funcionalizados no como estructuras agregadas sino como moléculas individuales [83] ya que es posible que las Fe-Pc queden funcionalizadas y embebidas en el material híbrido por medio de los NTC. Finalmente, la principal diferencia de estos materiales radica en el valor de  $ID/IG$ , ya que para los materiales con mayor presencia de NTC tuvieron un valor más alto en comparación con el material con menos cantidad ( $ID/IG= 1.29, 1.27$  y  $1.12$ ), esto nos refiere a un

mayor grado de funcionalización para híbridos con densidades altas de NTC.

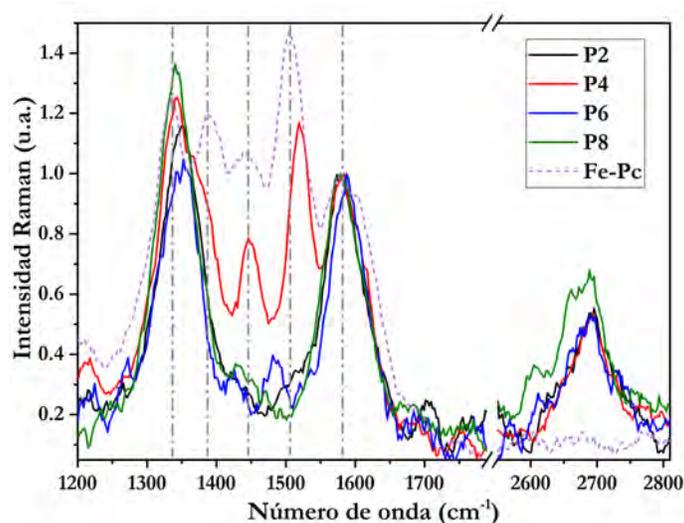
### **Híbridos nanocompuestos funcionalizados en un paso.**

Los espectros Raman de los materiales funcionalizados en un paso se muestran en las figuras [figura 6.11\(a\)](#) y [figura 6.11\(b\)](#), en ambos gráficos se ha colocado el espectro Raman de la ftalocianina con línea punteada para su identificación, esto permite observar los cambios de posición y de forma de los espectros. El hecho de normalizar a la banda G, permite una aproximación inmediata del cociente ID/IG, sin embargo, los resultados de los índices comparativos de la intensidad (ID/IG), el ancho (WD/WG) y el área (AD/AG) que se verán más adelante fueron obtenidos por medio de la deconvolución de cada espectro.

La información que se obtiene, en primer lugar, habla de la funcionalización exitosa de los materiales híbridos, como segundo lugar, los resultados permiten establecer que el hecho de que las bandas de la Fe-Pc se combinen con las de los NTC da como resultado que la funcionalización se lleva a cabo con moléculas individuales como lo explica J. Yang et al. [83], no obstante, también se hallaron espectros con señales inherentes tanto a las bandas de los nanotubos como de las ftalocianinas en este caso es un indicador de que hay una gran cantidad de moléculas de Fe-Pc que no penetraron en el interior de los aglomerados de nanotubos o que forman agregados en el material inclusive después de la limpieza final de la síntesis. Por otro lado, se trató de identificar la fase cristalina de la ftalocianina contenida en los materiales, por medio de las intensidades relativas entre la banda centrada en  $683\text{ cm}^{-1}$  y la banda centrada en  $736\text{ cm}^{-1}$ , no obstante, los resultados no fueron concluyentes debido a que hubo espectros con la posible existencia de ambas fases en el mismo material, aunado a lo anterior, existe la posibilidad de un traslape de la banda de teflón situada en  $732\text{ cm}^{-1}$  a la banda  $736\text{ cm}^{-1}$  lo que puede ser una causa añadida a la aparición sesgada de la fase  $\beta$ . En cuanto a los resultados correspondientes a los índices ID/IG, WD/WG y AD/AG pueden ser observados en la [figura 6.12](#), la tendencia que describieron los datos no es completamente determinante para asignarle una relación entre las variables involucradas, unque es posible suponer una tendencia que aumenta en función de las condiciones de irradiación de microondas.



(a)



(b)

Figura 6.11: Espectros Raman de los materiales híbridos sintetizados y funcionalizados en un paso. Las condiciones de irradiación fueron las siguientes: P1=145.68 J/cm<sup>3</sup>, P2=145.94 J/cm<sup>3</sup>, P3=147.98 J/cm<sup>3</sup>, P4=155.41 J/cm<sup>3</sup>, P5=155.68 J/cm<sup>3</sup>, P6=157.37 J/cm<sup>3</sup>, P7=168.32 J/cm<sup>3</sup> y P8=168.42 J/cm<sup>3</sup>. Se muestran las regiones donde aparecen las bandas D, G y 2D de los NTC.

Ya que las muestras van en orden ascendente de irradiación. Bajo este supuesto se puede observar que para mayores valores de densidad de energía irradiada hay un incremento del cociente de ID/IG para las bandas exclusivamente de nanotubos de carbono, lo que se puede traducir como un aumento de átomos de carbono con

hibridación  $sp^3$  después de inducir la funcionalización, provocando defectos sobre la estructura de los nanotubos por la interacción con las Fe-Pc. Por otra parte, si se considera al material híbrido con las condiciones similares de tonalidad ( $ID/IG=1.28$ ) los resultados siguen siendo concordantes debido a que, en su comparación, este índice sigue siendo mayor. En especial, este resultado puede ser inferido en función de la existencia de una elevada cantidad de NTC expuesta sobre la superficie del material híbrido haciendo reacción con las moléculas funcionalizadas, confiriéndole una característica de material nanoestructurado y funcionalizado en su superficie. Interpretaciones similares sobre el incremento del ancho y el área de las bandas nos llevan a este mismo análisis.

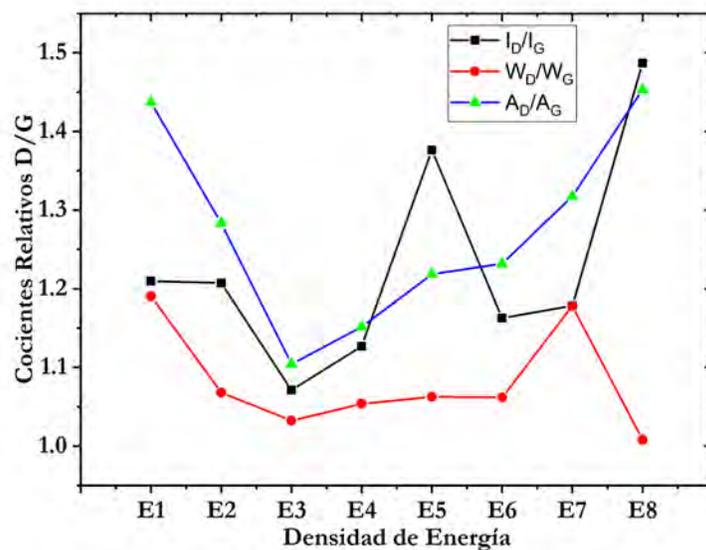


Figura 6.12: Gráficas de los cocientes de intensidades ( $ID/IG$ ), anchos ( $WD/IG$ ) y áreas ( $AD/AG$ ) de los materiales funcionalizados en un paso.

**Híbridos nanocompuestos funcionalizados en dos pasos.**

Tomando como referencia la sección anterior, se llevó a cabo un análisis de datos similar, sin embargo, para este tipo de muestras se implementaron algunos pasos extras debido a la presencia de una banda de fluorescencia, la cual fue eliminada mediante el ajuste de una línea base, este procedimiento se considera como estándar para muestras con características similares. Asimismo, se verificó la existencia de la banda 2D, debido a que una elevada cantidad de ftalocianinas ya sea en forma de cristales o como aglomerados de las mismas puede apantallar completamente la señal de los NTC, dando como resultado solo el espectro de la Fe-Pc. Posterior a estas consideraciones se realizó la deconvolución de los espectros. En la [figura 6.13](#) se pueden observar los espectros finales más representativos de algunos materiales híbridos funcionalizados. Los resultados muestran comportamientos muy parecidos a los descritos anteriormente con la salvedad de que en estos espectros hubo un mayor número de ellos donde se aprecian con mejor señal las contribuciones de las bandas de las ftalocianinas, esto podría indicar que existe un mayor número de cristales de la Fe-Pc que permanecen sobre la superficie del material y que interactúan con los nanotubos de la superficie.

Posteriormente se realizó el análisis de los espectros en función de los cambios en los parámetros de intensidad, ancho y área de las bandas características de los nanotubos, esto con el fin de evaluar la calidad estructural de los nanotubos de carbono más expuestos de los materiales híbridos. La [figura 6.14](#) presenta las tendencias de los coeficientes en función de la densidad de energía suministrada por las microondas. En dicha figura se puede observar que el cociente ID/IG presenta un aumento de átomos de carbono con hibridación  $sp^3$ , es decir hay un aumento en los defectos en los nanotubos, posteriormente el coeficiente disminuye abruptamente indicando un aumento de la hibridación  $sp^2$ . En cuanto al cociente del ancho y del área, estos fueron en aumento por lo que podemos inferir que existen moléculas interactuando con los nanotubos de carbono que tienen modos de vibración muy cercanos a sus modos de vibración característicos lo que podría reflejar un ensanchamiento de dichas bandas.

Finalmente, cada uno de estos resultados nos dan un indicio fehaciente de que las

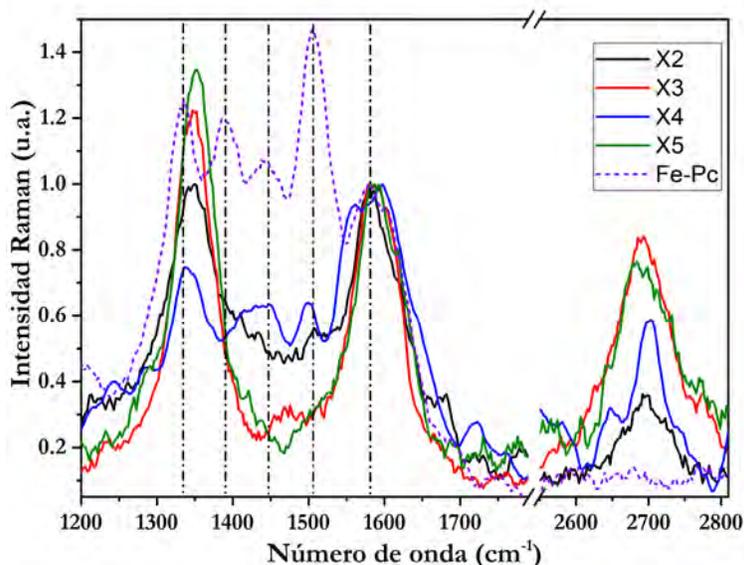


Figura 6.13: Espectros Raman de los materiales sintetizados y funcionalizados en dos pasos. Con las siguientes condiciones de irradiación: X2=134.37 J/cm<sup>3</sup>, X3=160.81 J/cm<sup>3</sup>, X4=184.85 J/cm<sup>3</sup>, X5=210.10 J/cm<sup>3</sup>. En el espectro se aprecia las bandas D, G y 2D de los nanotubos de carbono y algunas bandas relacionadas a la ftalocianina.

funcionalizaciones para ambos tipos de síntesis y funcionalización se llevaron a cabo con éxito, esto considerando cada uno de sus procesos de síntesis, funcionalización y limpieza de los materiales.

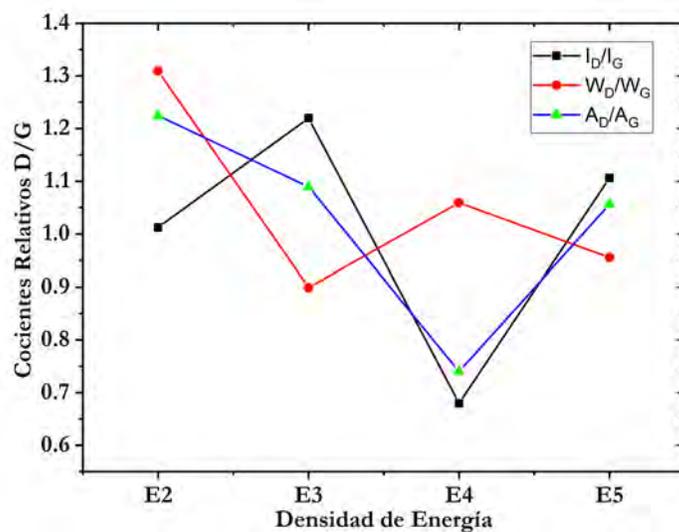


Figura 6.14: Gráficas de los cocientes de intensidades ( $I_D/I_G$ ), anchos ( $W_D/W_G$ ) y áreas ( $A_D/A_G$ ) de los materiales funcionalizados en dos pasos.

### 6.3. Estudio termogravimétrico (TGA).

#### 6.3.1. Termogramas de híbridos funcionalizados en un paso.

En la [figura 6.15](#) a)-d) se muestran los termogramas de los materiales híbridos funcionalizados en un paso, para las energías de radiación representativas de nuestro proceso, con su correspondiente comparación de material híbrido sin funcionalizar equivalente al híbrido del tono 4. Como se puede apreciar, todos tuvieron el mismo comportamiento en las temperaturas de fundición del PTFE a 326 °C, el inicio de la combustión a 478 °C, y de las temperaturas de combustión relacionadas al PTFE y los nanotubos de carbono a 553 ° y 585°C respectivamente. La única diferencia se observó para la masa residual relacionada a las fases carbonáceas, sin embargo, estas diferencias no se pueden relacionar directamente con la cantidad de ftalocianinas que contenían. Para apreciar mejor esto se incluyó la [figura 6.15](#) e) en donde se muestran todas las curvas de TGA además del de las ftalocianinas. Se puede observar que, para las ftalocianinas, el proceso de pérdida de material se da entre los 250 y 400 °C y que los TGA's de nuestros materiales no presentan cambios significativos en esta región lo cual indica que las ftalocianinas que se encuentren depositadas sobre nuestras se encuentran enlazadas a los NTC.

Para corroborar este hecho, se muestran las gráficas de los análisis de DTA en la [figura 6.16](#), en la cual se observa que el proceso de pérdida de masa de las ftalocianinas termina antes del inicio de dicho proceso del material híbrido.

Por otro lado, las curvas de TGA no presentan diferencias significativas de masa para temperaturas mayores a los 450 °C. Por lo que se puede decir que el análisis TGA no es concluyente en cuanto a la cantidad de ftalocianinas adheridas a los sustratos, debido a que la proporción de masa de las ftalocianinas agregadas es muy poca con respecto del material híbrido. En las curvas de DTA si se pueden apreciar diferencias en el proceso de pérdida de material entre los 500 y 600 °C. Recordando que a esta temperatura las muestras ya están sobre la temperatura de fundición, se pueden apreciar las dos componentes de la curva de DTA centradas a 553 y 585 °C que corresponden a PTFE y NTC respectivamente, dado que el cambio más notorio

se da en la sección de la curva asociado a los NTC es posible considerar éstos a la concentración de ftalocianinas adheridas a los NTC.

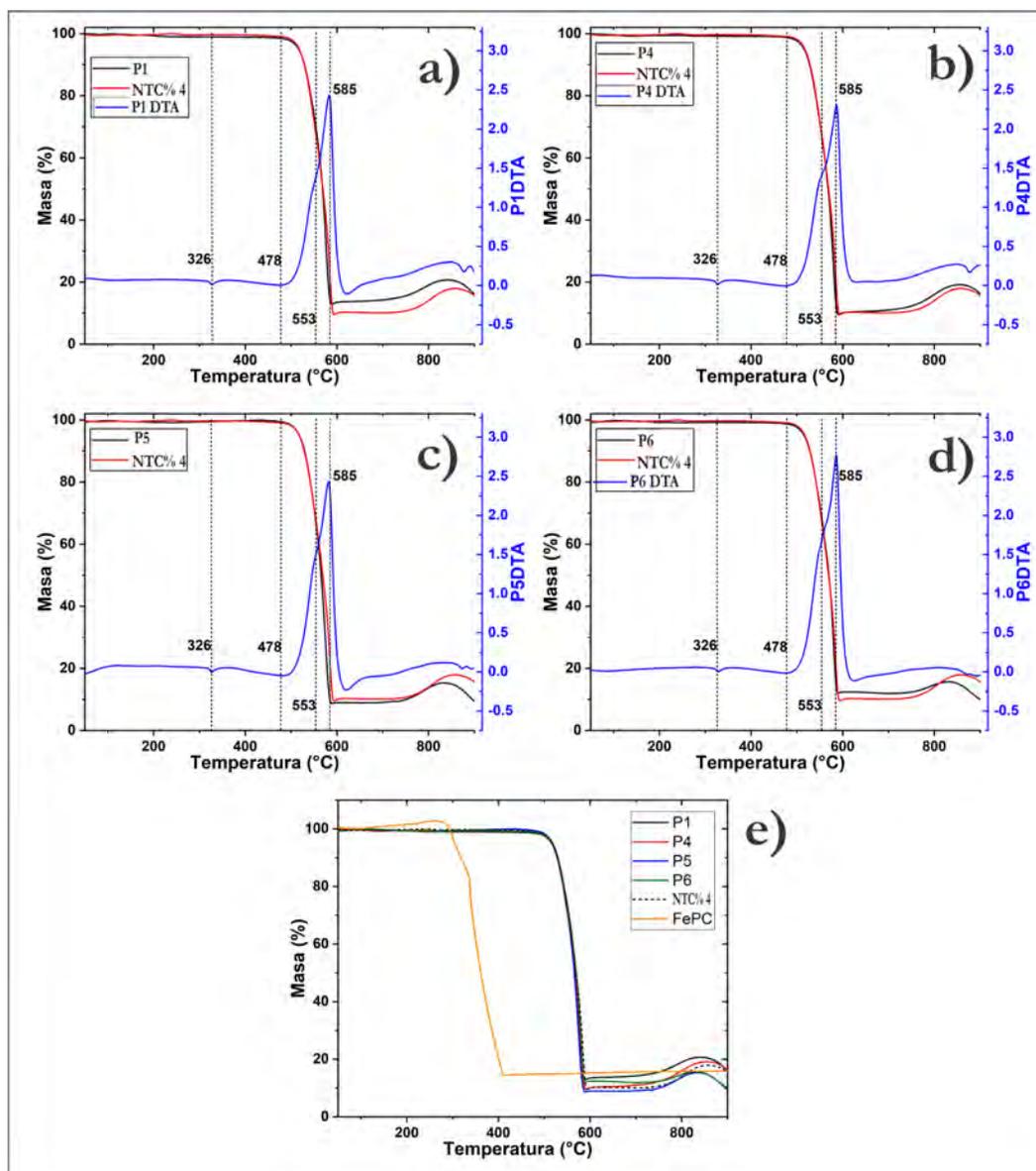


Figura 6.15: Termograma para los híbridos funcionalizados en un paso. Con condiciones de irradiación  $P1=145.68 \text{ J/cm}^3$ ,  $P4=155.41 \text{ J/cm}^3$ ,  $P5=155.68 \text{ J/cm}^3$ ,  $P6=157.37 \text{ J/cm}^3$ .

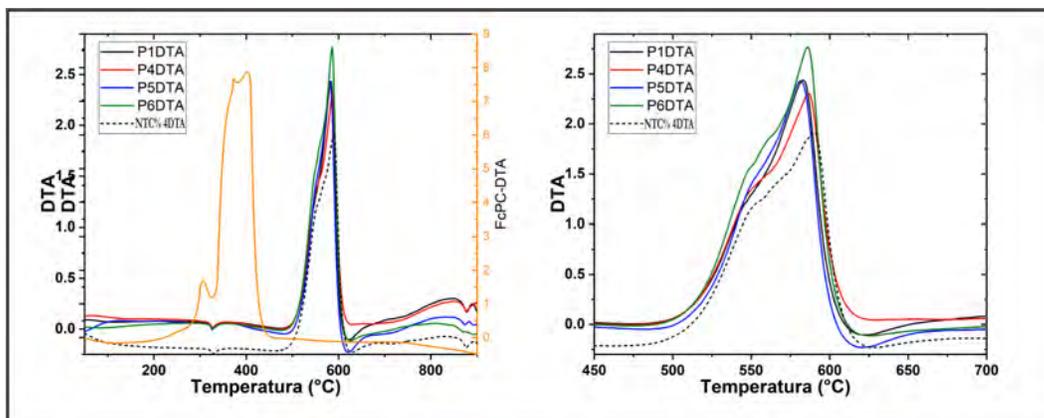


Figura 6.16: Curvas de DTA para los híbridos funcionalizados en un paso.

### 6.3.2. Termogramas de híbridos funcionalizados en dos pasos.

Para los materiales sintetizados y luego funcionalizados en dos pasos, se llevó a cabo el análisis TGA para algunas energías seleccionadas (X1, X2, X5 y X6). De igual forma que las muestras anteriores se muestran los termogramas (figura 6.17 de la a) a la d)) junto el del híbrido de tono 4, así como, con su curva de DTA (ver figura 6.18). Es importante resaltar que el comportamiento de estas muestras es casi similar al de las muestras de un solo paso. Teniendo en concordancia las temperaturas de fundición del PTFE a 326 °C, de inicio de la combustión a 478 °C, y de las temperaturas de combustión relacionadas al PTFE y los nanotubos de carbono a 553 y 585 °C respectivamente, incluso se aprecia que la única diferencia se observa en la masa residual. En este sentido consideramos que es válida la interpretación de los termogramas descrita arriba. Tomando en cuenta todo lo anterior, podemos decir que para las muestras en las cuales su curva de DTA presenta una mejor definición de la banda que corresponde a los NTC es para las muestras P4 y X6. Esta mayor definición nos indicaría que los NTC presentan una menor funcionalización de ftalocianinas, una forma de explicar esto es que la energía utilizada para estas muestras ha provocado una ligera re-evaporación de PTFE que cubre a los NTC, al mismo tiempo una mayor inserción de los NTC en el PTFE también es posible, en cualquiera de ambos casos se obtiene menor área superficial de los NTC expuesta a la funcionalización.

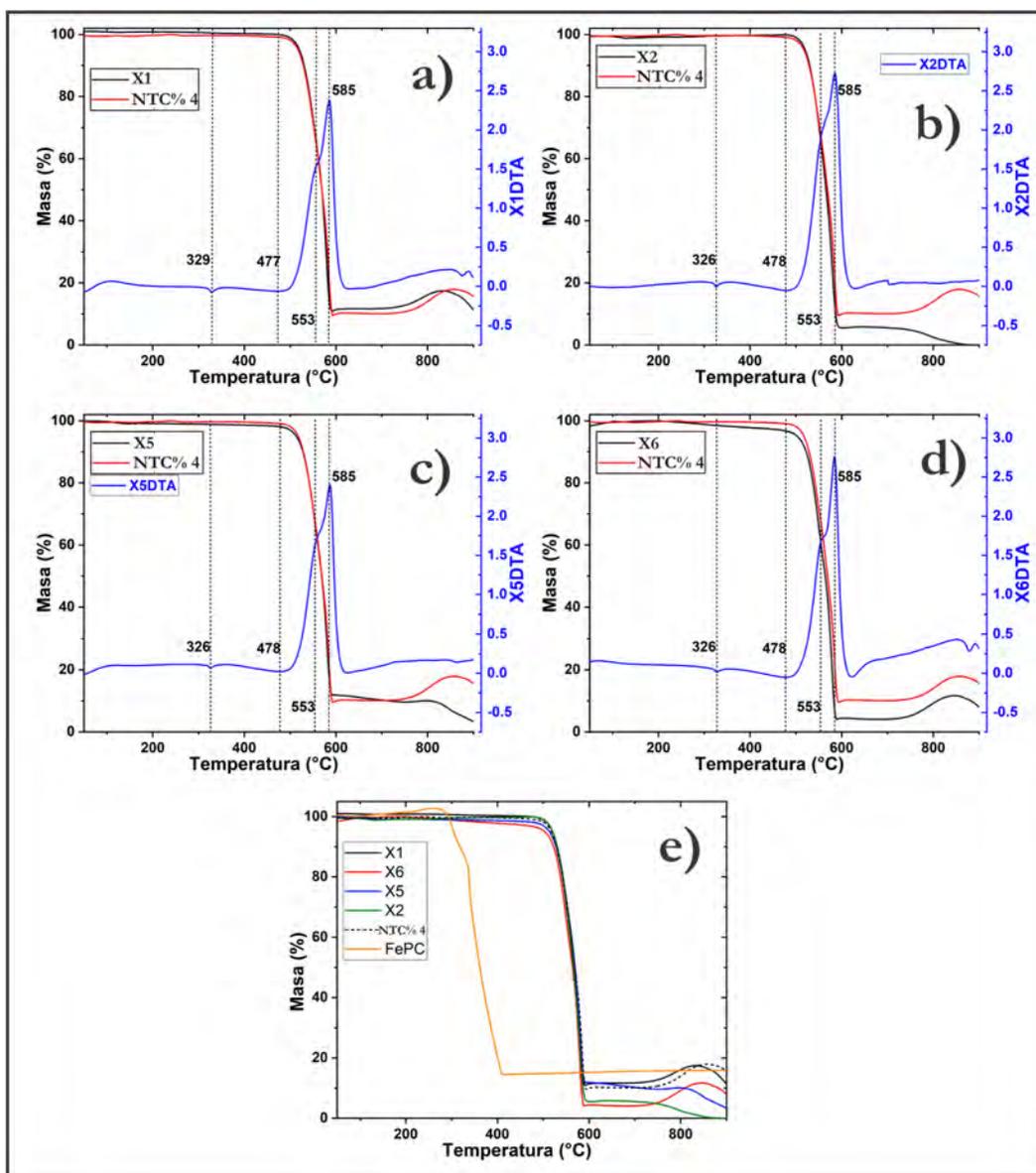


Figura 6.17: Termograma para los híbridos funcionalizados en dos pasos. Con las siguientes condiciones de irradiación  $X1=92.47 \text{ J/cm}^3$ ,  $X2=134.37 \text{ J/cm}^3$ ,  $X5=210.10 \text{ J/cm}^3$ ,  $X6=238.78 \text{ J/cm}^3$ .

## 6.4. Respuesta eléctrica.

### Híbridos compuestos funcionalizados en un paso.

Para conocer la conductividad de los materiales híbridos funcionalizados en un paso, se siguió con la metodología expuesta en la sección de “Respuesta eléctrica de la síntesis de materiales híbridos”, donde se explica la manera en la que se analizan cada uno de las curvas I-V. En particular, estos resultados presentaron tendencias óhmicas,

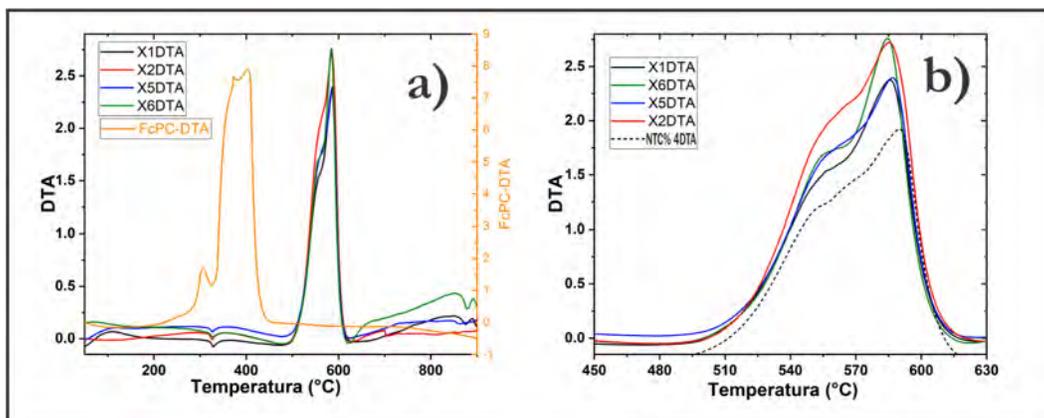


Figura 6.18: Curvas de DTA para los híbridos funcionalizados en dos pasos.

los datos de resistencia y conductividad eléctrica se muestran en la [tabla 6.4](#).

Tabla 6.4: Resistencia y conductividad eléctrica para híbridos funcionalizados en un paso.

Etiqueta	Resistencia $K\Omega$	Conductividad (S/m)
P1	73.9	0.126
P2	3.6	2.141
P4	604.4	0.011
P5	724.6	0.027
P6	137.7	0.055
P7	795.2	0.005
P8	505.1	0.014

Recordando que los materiales seleccionados de la funcionalización fueron equiparables al tono 4, es posible realizar una comparación en cuanto a la resistencia del material híbrido y el funcionalizado, la diferencia encontrada corresponde en tres ordenes de magnitud. Por otra parte, se realizaron medidas de efecto Hall con el equipo “Ecopia modelo HMS300”, dicho equipo recaba todos los valores de corriente y voltaje para obtener resultados con la teoría de Van der Pauw con el método de 4 puntas, los resultados son mostrados en una ventana digital como se puede observar en la [figura 6.19](#). Debido al tamaño de los materiales y al difícil contacto que se da con el porta muestras, no fue posible obtener resultados de todos los materiales, sin embargo, algunos de los materiales que sí se lograron medir corroboran los resultados obtenidos.

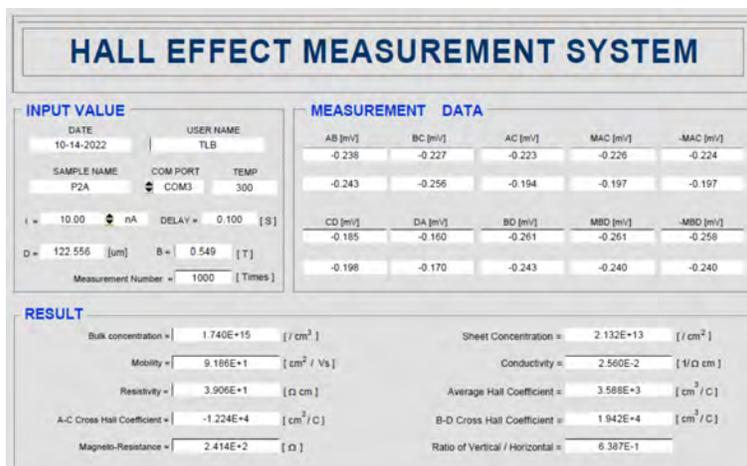


Figura 6.19: Ejemplo de la interfase que muestra los resultados del equipo de medidas Hall.

Por ejemplo la conductividad eléctrica del material P2 fue de  $2.56\text{ S/m}$ , para P4 la conductividad fue de  $0.018\text{ S/m}$  y P5 fue de  $0.026\text{ S/m}$ , además éstos nos refirieron que el tipo de portadores de carga es positivo. Sin embargo el tipo de muestra (anisotrópica, rugosa y gruesa) y las condiciones que el equipo utiliza para determinar esta variable hacen que las medidas no sean confiables.

Aunado a estas medidas, se seleccionaron algunas muestras en función de los resultados dados por las técnicas vibraciones para realizar sus correspondientes imágenes SEM, esto con el fin de valorar de forma visual la existencia de la funcionalización y que nos permita comprender las medidas eléctricas. Para la muestra P1 se logró localizar un cristal grande de ftalocianina que en la [figura 6.20 a\)](#) se encuentra señalada con una flecha. Mientras que en la [figura 6.20 b\)](#) se puede localizar posibles fragmentos de cristales de ftalocianina distribuidas en áreas grandes del material. Debido al proceso de síntesis y limpieza de los materiales híbridos funcionalizados, este resultado podría indicar posibles interacciones fuertes entre la ftalocianina y el material. Además, este resultado entra en concordancia con la respuesta eléctrica medida, ya que esto refuerza que el aumento de la conductividad eléctrica sí es debida a la funcionalización y no a la cantidad de nanotubos en la matriz.

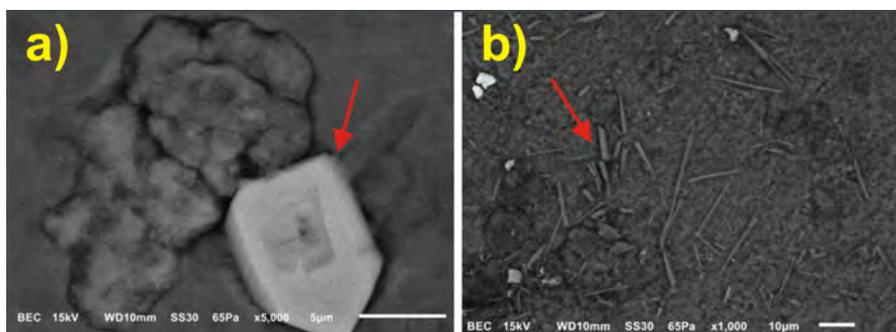


Figura 6.20: Imágenes SEM de las muestras P1 y P6 donde se logran apreciar cristales de FePc y fragmentos de la misma.

**Híbridos compuestos funcionalizados en dos pasos.** De acuerdo a la metodología que se ha generado en las secciones pasadas para el proceso de obtención de la conductividad eléctrica, se lograron obtener los siguientes resultados. Las curvas de corriente-voltaje para estos materiales se muestran en la [figura 6.21](#), debido al rango en el que se está trabajando se pierde la resolución del carácter semiconductor de algunas curvas, sin embargo es posible consultar los valores en la [tabla 6.5](#).

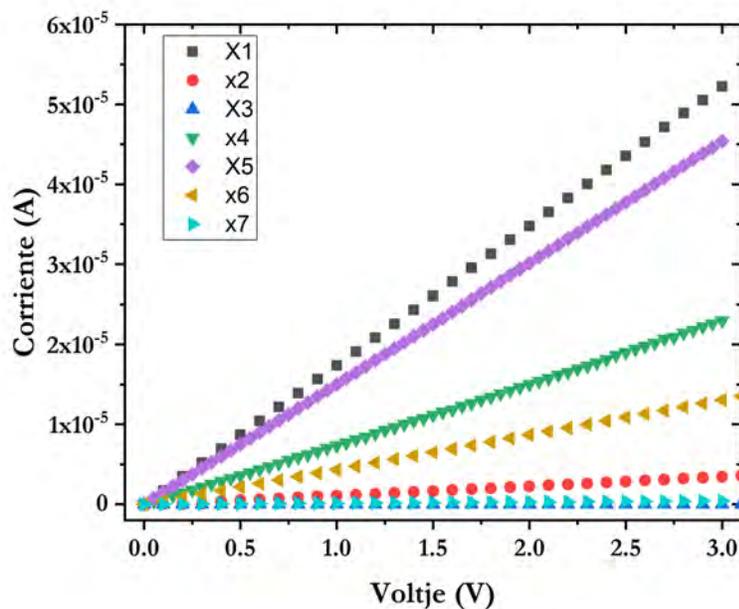


Figura 6.21: Curvas de corriente-voltaje para los materiales Xn's.

Además, las medidas de efecto Hall realizadas con el equipo Ecopiano fueron concluyentes debido a que se presentaron resultados muy dispersivos en relación a los

Tabla 6.5: Resistencia y conductividad eléctrica para híbridos funcionalizados en dos pasos.

Etiqueta	Resistencia ( $\Omega$ )	Conductividad (S/m)
X1	$54.4 \times 10^3$	$1.41 \times 10^{-1}$
X2	$8.10 \times 10^6$	$3.52 \times 10^{-5}$
X3	$3.64 \times 10^{11}$	$2.43 \times 10^{-8}$
X4	$1.30 \times 10^5$	$5.70 \times 10^{-2}$
X5	$66.10 \times 10^3$	$1.13 \times 10^{-1}$
X6	$2.28 \times 10^5$	$3.41 \times 10^{-2}$
X7	$8.21 \times 10^6$	$6.81 \times 10^{-4}$

valores de corriente y voltaje de control que el fabricante respalda. Estas diferencias pueden ser debidas a un mal contacto de la muestra con el porta muestras o a las características de las muestras. Para corroborar o sustentar estas hipótesis se obtuvieron imágenes SEM. En la [figura 6.22](#) se observan imágenes SEM de las muestras X3 y X4, en ellas se puede corroborar la presencia de la ftalocianina en mayores cantidades en comparación con las muestras Pn's. Sin embargo, para la [figura 6.22 a\)](#) se observan cantidades importantes de PTFE en la superficie del material híbrido. Mientras que en la [figura 6.22 b\)](#) se observa posibles recubrimientos parciales de la ftalocianina por el teflón, esto podría indicar que la variación de la conductividad puede estar relacionada a estos factores, el primero porque al tener mayores porciones de PTFE los electrodos podrían tener un contacto deficiente con la superficie nanoestructurada y con ello un aumento en la resistividad. Por otro lado, que las nanoestructuras estén recubiertas con PTFE hace que las propiedades eléctricas se anulen en la contribución macroscópica de las medidas eléctricas.

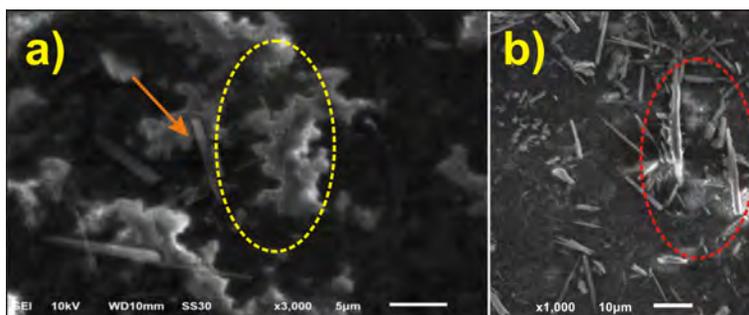


Figura 6.22: Imágenes SEM de las muestras X3 y X4 donde se logran apreciar cristales de Fe-Pc y fragmentos de la misma.

# Capítulo 7

## Aplicaciones

Posterior a la caracterización óptica y eléctrica del material se realizaron pruebas de toxicidad con el método de live & dead y además se estudió su actividad funcional con células de cardiomiocitos embrionarios extraídas de pollo.

### 7.1. Ensayo de Toxicidad.

Se realizaron ensayos de calceína/ioduro de propidio (live & dead), este ensayo esta sustentado en la impermeabilidad de la membrana plasmática en células vivas. Para realizar las pruebas se procedio a ejecutar el protocolo estandarizado que se propuso en 1990. El material fue proporcionado por el Laboratorio Nacional de Soluciones Biomiméticas para el Diagnóstico y Terapia (LaNSBioDyT) a cargo del Dr. Genaro Vázquez Victorio.

El ensayo consiste en utilizar un indicador fluorescente llamado calceína-AM, en principio este indicador fluorescente solo se activa con la interacción de las esterasas intracelulares que se encuentran únicamente en células vivas. El color del indicador es verde intenso. En el caso del ioduro de propidio (PI) tiene la propiedad de ser un indicador fluorescente de color rojo y presenta la propiedad de permear en membranas dañadas de células en proceso de muerte. Al ingresar el PI se une a los ácidos nucleicos adquiriendo una mayor capacidad de fluorescencia y con ello marcando las células dañadas. Este método se usa para evaluar la viabilidad celular. Se realizó el cultivo

celular con células de fibroblastos de piel humana con un tiempo de incubación de 24 y 72 horas. El protocolo modificado a las condiciones experimentales de nuestro ensayo fueron los siguientes:

- Se sembraron las células en una concentración de  $3 \times 10^5$ .
- Se cambia el medio de cultivo (DMEM con FBS más P/S) por medio de ayuno (sin FBS más antibióticos).
- Inmediatamente se adiciona ambos compuestos, calceína AM y PI, a una concentración de  $1 \mu M$  y  $5 \mu M$ , respectivamente.
- Se incuban los compuestos por 24 y 72 horas.
- Posterior a la incubación, las células pueden ser analizadas por microscopía de fluorescencia, sin la necesidad de cambiar el medio de ayuno o de utilizar un método de fijación.
- La calceína AM se analiza en las longitudes de onda de excitación/emisión de 485/535 nm, mientras que el PI se detecta en el espectro de excitación/emisión de 530/620 nm.  
NOTA: al hacer las lecturas simultáneamente nos da la ventaja de hacer la relación entre el número de células vivas con respecto al número de células muertas.
- Con el uso del software libre ImageJ se puede medir las intensidades de fluorescencia y poder cuantificar las diferencias entre los estímulos.

Los siguientes resultados son los más representativos:

La [figura 7.1](#) muestra el resultado del ensayo y donde se presenta una sección donde se traslapan los colores verde (fluorescencia por la calceína) y rojo (por ioduro de propidio), este resultado muestra posiblemente células muertas, sin embargo en otras secciones de la imagen muestra la respuesta de la calceína por lo que hay una cantidad de células vivas.

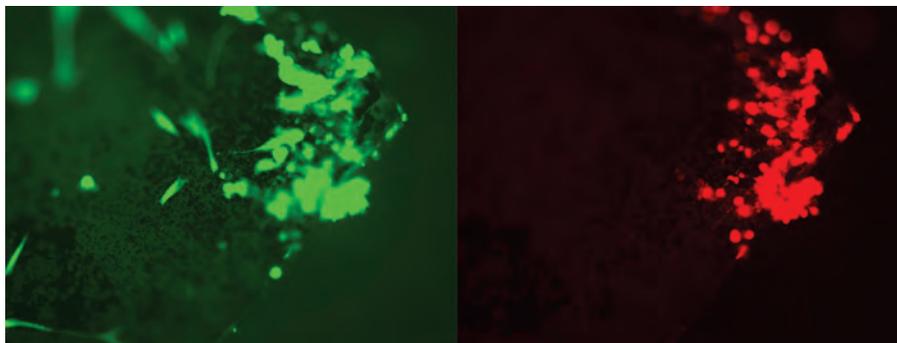


Figura 7.1: Imagen del ensayo live & dead para un material híbrido sin funcionalizar.

La [figura 7.2](#) muestra el resultado del ensayo para el híbrido sintetizado y funcionalizado en un paso, el resultado muestra que sigue habiendo un porcentaje de células vivas en comparación con las muertas, además que existen células que comienzan a expandirse, esto da indicio de la afinidad de la célula con el material.

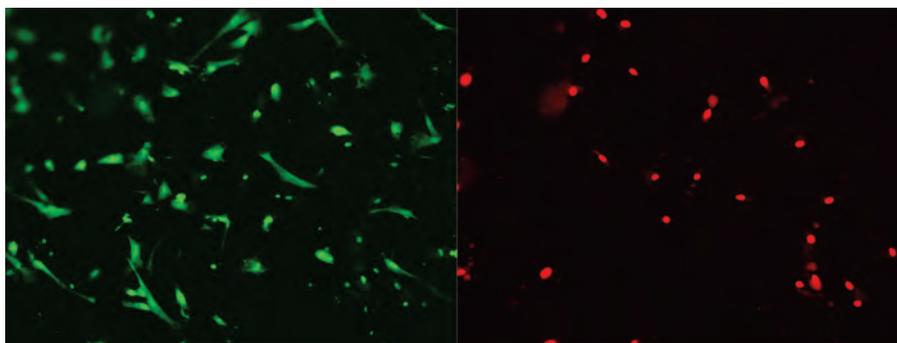


Figura 7.2: Imagen del ensayo live & dead del material híbrido nombrado como P4.

La [figura 7.3](#) muestra el resultado del ensayo para el híbrido funcionalizado en dos pasos, el resultado muestra una cantidad mucho más alta de la fluorescencia de la calceína-AM, mientras que hay una baja presencia de la fluorescencia debida al yoduro de propidio. Este sugiere una tasa de mortalidad de las células baja, además se aprecia como las células se encuentran en el proceso de expansión indicando una afinidad por la superficie en la que se encuentran. Debido a la ligera superficie curvada de los materiales híbridos no se pudo cuantificar directamente las células vivas después del periodo de incubación como consecuencia del desenfoque provocado por las secciones cóncavas, en consecuencia, se estimó una proporción de entre áreas

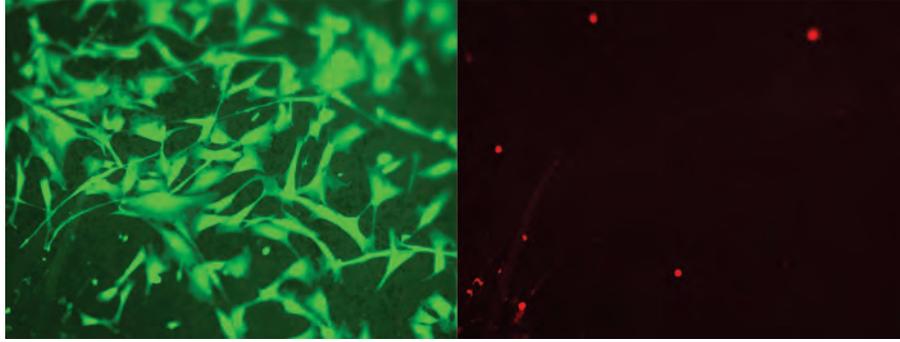


Figura 7.3: Imagen del ensayo live & dead del material híbrido nombrado como X7.

teñidas por la fluorescencia tanto de la calceína-AM como del yoduro de propidio. Los valores cuantificables que se obtuvieron de la proporción de células muertas con respecto de las vivas oscilaron entre 0.01-0.002 (Región roja/Región verde). Estos resultados muestran que el material presenta baja mortandad de las células usadas, indicando que el material no es tóxico y que existen indicios favorables para nombrar al material como "templete" debido a la biocompatibilidad con las células usadas para esta investigación.

## 7.2. Actividad funcional de cardiomiocitos.

El desarrollo de la investigación sobre el corazón y su funcionamiento ha ganado relevancia con el incremento en la frecuencia de padecimientos cardiovasculares; en este sentido, el uso de biomateriales abre las puertas a nuevas investigaciones en cultivos celulares para el desarrollo de nuevos tratamientos en cardiopatías. Por lo tanto, es importante, que los nuevos materiales que se desarrollen presenten una buena biocompatibilidad, es decir, que el material no interfiera con el desarrollo óptimo del tejido in vivo. Se ha sugerido que algunas células presentan una buena afinidad por los andamios con una superficie nanoestructurada [84], por lo que estos materiales podrían utilizarse en el reemplazo de tejido cardíaco cicatrizado por tejido sano obtenido a través de cultivos celulares. Se examinó la viabilidad del cultivo celular de células de cardiomiocitos de pollo embrionarios, estos fueron sembrado sobre los

materiales híbridos con un tiempo de incubación de 24 hrs, tiempo para el cual las células comparten características con las del ser humano.

Por otra parte, se realizaron pruebas de fluorescencia para comprobar funcionalmente los cambios en el metabolismo celular, al medir su actividad contráctil por medio de variaciones de calcio intracelular con el fluoróforo Calcium Green AM. Las siguientes imágenes muestran los resultados de la fluorescencia para los materiales híbridos más representativos.

La [figura 7.4](#) muestra la imagen de fluorescencia para el híbrido marcado como T2. Se puede observar que se ha formado una monocapa, sin embargo al posicionarse superficialmente se puede observar dos tipos de secciones, una donde se observa interacción con el material (color verde intenso) y otras donde no hay interacción entre el material y los cardiomiocitos.

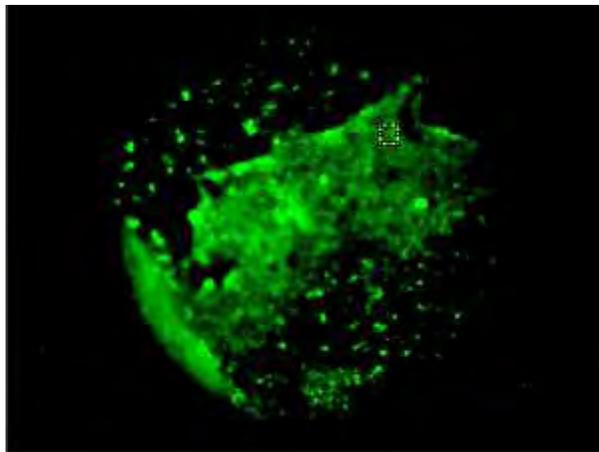


Figura 7.4: Imagen de fluorescencia para el material T2.

La [figura 7.5](#) muestra la imagen de fluorescencia para el híbrido marcado como T4. Se puede observar la formación de una monocapa casi sobre todo el material, también hay presencia de la actividad contráctil de los cardiomiocitos sobre la superficie mayoritaria del material híbrido.

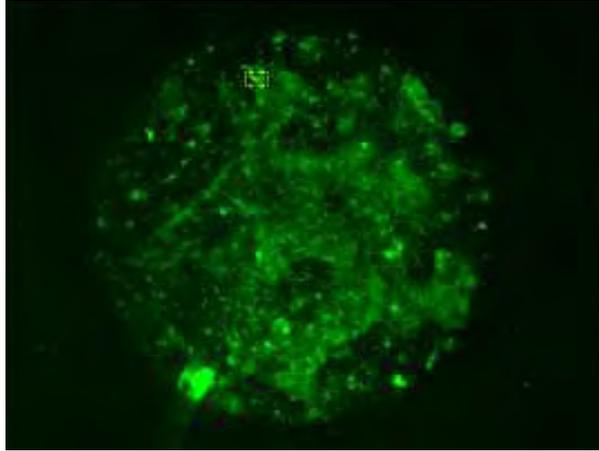


Figura 7.5: Imagen de fluorescencia para el material T4.

La figura 7.6 muestra dos imágenes que comparan la imagen de fluorescencia para una región fuera del material denominada como control y otra sección sobre el material funcionalizado en un paso (P2). En la parte superior se muestra el monitoreo en función del tiempo de la actividad contráctil tanto de la sección de control como la sección sobre el híbrido. El gráfico muestra un incremento en la actividad contráctil por lo que el material presenta funcionalidad celular.

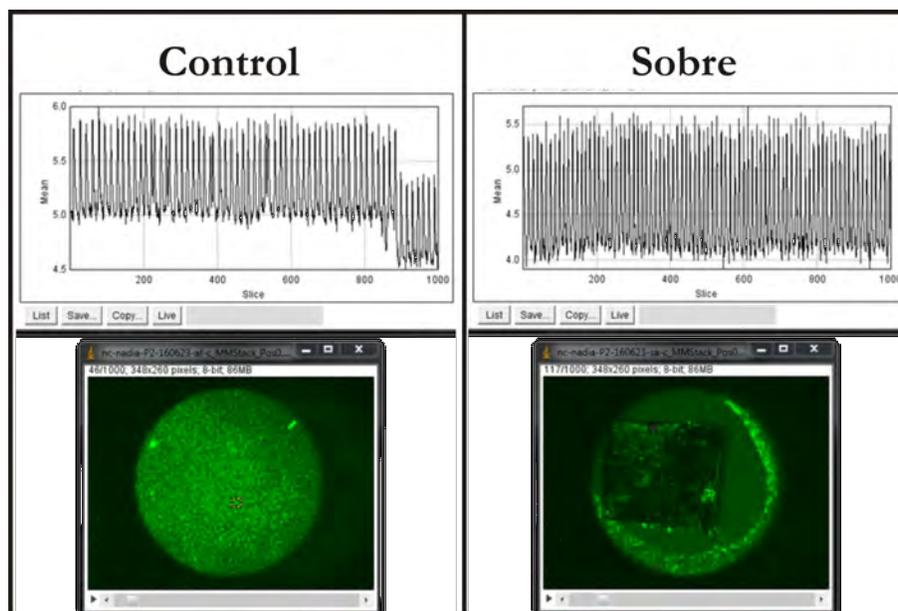


Figura 7.6: Comparación entre el monitoreo de la actividad contráctil de cardiomiocitos entre una sección de control y sobre el material híbrido funcionalizado en un paso (P2).

Finalmente, en la [figura 7.7](#) muestra de igual forma el monitoreo de la actividad contráctil en función del tiempo de la sección de control (fuera del material) y sobre el material funcionalizado en dos pasos, este gráfico muestra un incremento de la señal significando la posible interconexión entre las células provocando un aumento de la señal y latiendo con cierta frecuencia.

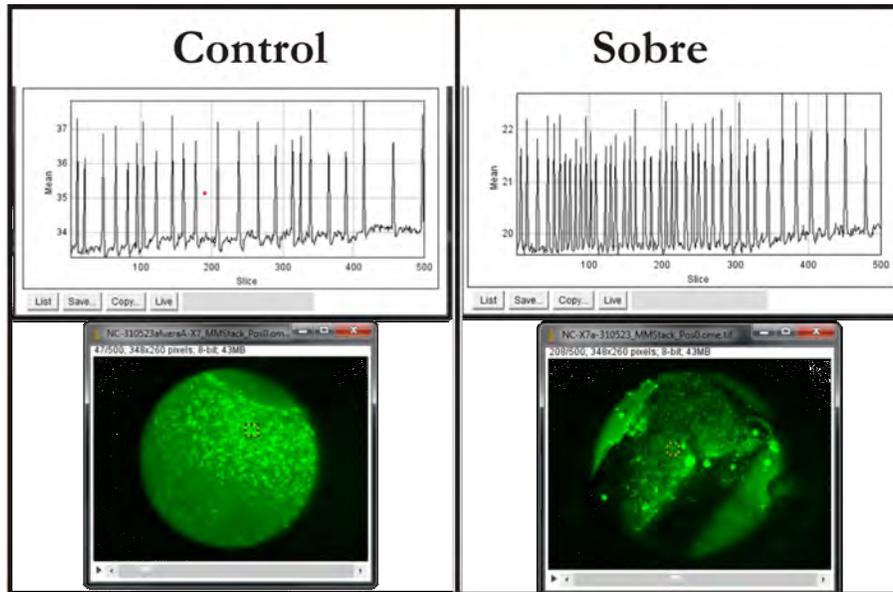


Figura 7.7: Comparación entre el monitoreo de la actividad contráctil de cardiomiocitos entre la sección de control y sobre el material híbrido funcionalizado en dos pasos (X7).

Estos resultados sugieren que los andamios híbridos presentan biocompatibilidad y no interfieren en la actividad celular. Además que los cardiomiocitos tienen una posible afinidad por materiales no cubiertos completamente por las nanoestructuras.

# Capítulo 8

## Conclusiones

- Se instrumentó y caracterizó una cavidad resonante de microondas con la capacidad de controlar la energía de radiación por unidad de volumen de forma homogénea de hasta  $1 \text{ cm}^3$ .
- Se lograron fabricar híbridos PTFE-NTCPM controlando la energía de radiación de microondas. Obteniendo que en el rango entre 120 y 160 J/cm<sup>3</sup> de radiación y tiempos de 30 segundos se logran sustratos con diferentes cantidades de NTCPM.
- Se desarrolló un proceso que logra fabricar los híbridos nanocompuestos y su funcionalización en un solo paso. Nuestro proceso disminuye el tiempo total de varias horas a 30s, El hecho de tener el control de la energía de radiación hace que nuestro proceso sea ajustable a las condiciones de otros tipos de materiales.
- Se desarrolló una “Técnica de fase de gas mejorada” al utilizar la radiación de microondas, la cual disminuye el tiempo de funcionalización a algunos segundos y amplía el rango de materiales a aquellos con temperatura de evaporación mayor a la de fundición de los sustratos.
- Se determinó que el aumento en la energía de radiación de hasta 290J/cm<sup>3</sup> provoca una mayor funcionalización de ftalocianinas sobre los nanotubos de carbono, así como, el crecimiento de cristales de ftalocianias sobre los materiales

híbridos. generación.

- Se obtuvieron sustratos híbridos y funcionalizados con una buena respuesta en cuento a los ensayos “Live & Dead”, mostrando que la proporción de células muertas sobre las vivas se encontraba entre los valores de 0.02 y 0.1, siendo la de mayor proporción para las muestras irradiadas con 155 J/cm<sup>3</sup> para las muestras P (un solo paso), y para las muestras X (dos pasos) la proporción se encuentra entre los valores 0.002 y 0.03, siendo la de mayor proporción para las muestras irradiadas con 238 J/cm<sup>3</sup>
- En cuanto a la actividad celular de cardiomiocitos, los resultados indican que para ambos procesos de funcionalización y sin importar la energía con la que se irradió, las muestras presentan una buena actividad contráctil de los cardiomiocitos, así como, evidencia de que las muestras no provocan la muerte celular.

# Bibliografía

- [1] M. Sen, «Nanocomposite materials,» *Nanotechnology and the Environment*, págs. 1-12, 2020.
- [2] S. Iijima, «Helical microtubules of graphitic carbon,» *nature*, vol. 354, n.º 6348, págs. 56-58, 1991.
- [3] P. J. Harris, *Carbon nanotubes and related structures: new materials for the twenty-first century*, 2004.
- [4] P. Avouris, «Molecular electronics with carbon nanotubes,» *Accounts of chemical research*, vol. 35, n.º 12, págs. 1026-1034, 2002.
- [5] W. Yang, K. R. Ratinac, S. P. Ringer, P. Thordarson, J. J. Gooding y F. Braet, «Carbon nanomaterials in biosensors: should you use nanotubes or graphene?» *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 49, n.º 12, págs. 2114-2138, 2010.
- [6] Z. Chen, X. Zhang, R. Yang, Z. Zhu, Y. Chen y W. Tan, «Single-walled carbon nanotubes as optical materials for biosensing,» *Nanoscale*, vol. 3, n.º 5, págs. 1949-1956, 2011.
- [7] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Eklund y A. Rao, *Carbon nanotubes*. Springer, 2000.
- [8] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus y u. M. Dresselhaus, «Electronic structure of chiral graphene tubules,» *Applied physics letters*, vol. 60, n.º 18, págs. 2204-2206, 1992.

- [9] W. Kim, H. C. Choi, M. Shim, Y. Li, D. Wang y H. Dai, «Synthesis of ultralong and high percentage of semiconducting single-walled carbon nanotubes,» *Nano Letters*, vol. 2, n.º 7, págs. 703-708, 2002.
- [10] Á. P. García Gutiérrez, «Síntesis y caracterización de materiales híbridos basados en nanotubos de carbono,» Tesis de mtría., 2013.
- [11] E. J. Park, S. Hong, D. W. Park y S. E. Shim, «Preparation of conductive PTFE nanocomposite containing multiwalled carbon nanotube via latex heterocoagulation approach,» *Colloid and Polymer Science*, vol. 288, n.º 1, págs. 47-53, 2010.
- [12] T. Koczorowski, W. Szczolko y T. Goslinski, «Physicochemical properties and catalytic applications of iron porphyrazines and phthalocyanines,» en *Recent Progress in Organometallic Chemistry*, IntechOpen, 2017.
- [13] A. S. Milev, N. Tran, G. Kamali Kannangara, M. A. Wilson e I. Avramov, «Polymorphic transformation of iron-phthalocyanine and the effect on carbon nanotube synthesis,» *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, n.º 14, págs. 5339-5347, 2008.
- [14] S. A. Mamuru y K. I. Ozoemena, «Impedimetric and electrocatalytic properties of nanostructured iron (II) phthalocyanine at pyrolytic graphite electrode,» *Materials Chemistry and Physics*, vol. 114, n.º 1, págs. 113-119, 2009.
- [15] L. Hamui, M. E. Sánchez-Vergara, R. Sánchez-Ruiz, C. Álvarez-Toledano, J. L. Reyes-Rodríguez y A. Ponce, «Growth and structural characterization of doped polymorphic crystalline mgpc as an organic semiconductor,» *Crystals*, vol. 10, n.º 6, pág. 495, 2020.
- [16] J. Bartolomé, C. Monton e I. K. Schuller, «Magnetism of metal phthalocyanines,» en *Molecular Magnets: Physics and Applications*, Springer, 2014, págs. 221-245.
- [17] E. Kuzmann, A. Nath, V. Chechersky et al., «Mössbauer study of oxygenated iron-phthalocyanines, a precursor of magnetic storage material,» en *Industrial*

- Applications of the Mössbauer Effect: Proceedings of ISIAME 2000 held in Virginia Beach, USA, 13–18 August 2000*, Springer, 2002, págs. 631-639.
- [18] R. L. McCreery, A. J. Horn, J. Spencer y E. Jefferson, «Noninvasive identification of materials inside USP vials with Raman spectroscopy and a Raman spectral library,» *Journal of pharmaceutical sciences*, vol. 87, n.º 1, págs. 1-8, 1998.
- [19] P. Larkin, *Infrared and Raman spectroscopy: principles and spectral interpretation*. Elsevier, 2017.
- [20] R. L. McCreery, *Raman spectroscopy for chemical analysis*. John Wiley & Sons, 2005.
- [21] D. J. Griffiths, *Introduction to electrodynamics*, 2005.
- [22] P. Yang, *Nanostructured Materials, Chemistry of*. World Scientific, 2003, vol. 1.
- [23] R. Taheri-Ledari, «Classification of micro and nanoscale composites,» en *Heterogeneous Micro and Nanoscale Composites for the Catalysis of Organic Reactions*, Elsevier, 2022, págs. 1-21.
- [24] T. A. Saleh, *Polymer Hybrid Materials and Nanocomposites: Fundamentals and Applications*. William Andrew, 2021.
- [25] I. N. de Seguridad e Higiene en el trabajo, *Seguridad y salud en el trabajo con nanomateriales*, 2015.
- [26] K. Pielichowski y T. M. Majka, *Polymer composites with functionalized nanoparticles: Synthesis, properties, and applications*. Woodhead Publishing, 2018.
- [27] J. Jyoti, A. K. Arya, S. Chockalingam et al., «Mechanical, electrical and thermal properties of graphene oxide-carbon nanotube/ABS hybrid polymer nanocomposites,» *Journal of Polymer Research*, vol. 27, n.º 9, págs. 1-16, 2020.
- [28] L. Pazourková, G. Martynková y D. Plachá, «Preparation and Mechanical Properties of Polymeric Nanocomposites with Hydroxyapatite and Hydroxyapatite,» *Clay Mineral Fillers-Review. J Nanotechnol Nanomed Nanobiotechnol*, vol. 2, n.º 007, 2015.

- [29] V. Choudhary, B. Singh y R. Mathur, «Carbon nanotubes and their composites,» *Syntheses and applications of carbon nanotubes and their composites*, n.º 9, págs. 193-222, 2013.
- [30] R. Mathur, S. Pande, B. Singh y T. Dhimi, «Electrical and mechanical properties of multi-walled carbon nanotubes reinforced PMMA and PS composites,» *Polymer Composites*, vol. 29, n.º 7, págs. 717-727, 2008.
- [31] C. A. Ávila-Orta, J. Martínez-Colunga, D. Bueno-Baqués et al., «Continuous Method Assisted by Ultrasound with a Variable Amplitude and Frequency for the Preparation of Nanocompounds Based on Polymers and Nanoparticles,» *MX Patent*, vol. 323756, 2014.
- [32] C. A. Ávila-Orta, P. González-Morones, D. Agüero-Valdez et al., «Ultrasound-assisted melt extrusion of polymer nanocomposites,» en *Nanocomposites-Recent Evolutions*, IntechOpen, 2018, págs. 164-186.
- [33] S. Sathyanarayana y C. Hübner, «Thermoplastic nanocomposites with carbon nanotubes,» en *Structural nanocomposites*, Springer, 2013, págs. 19-60.
- [34] Y. Fernández, L. Zubizarreta, B. Fidalgo et al., «Procesos térmicos asistidos por microondas sobre materiales carbonosos,» *Boletín del Grupo Español del Carbón*, n.º 16, págs. 1-7, 2010.
- [35] T. Kim, J. Lee y K.-H. Lee, «Microwave heating of carbon-based solid materials,» *Carbon letters*, vol. 15, n.º 1, págs. 15-24, 2014.
- [36] P. Savi, M. Yasir, M. Giorcelli y A. Tagliaferro, «The effect of carbon nanotubes concentration on complex permittivity of nanocomposites,» *Progress In Electromagnetics Research M*, vol. 55, págs. 203-209, 2017.
- [37] O. Kotenok, S. Makhno, G. Prihodko e I. Sementsov Yu, «Electrophysical properties of system polytetrafluorethylene carbon nanotubes,» *Surface*, vol. 1, n.º 16, pág. 213, 2009.

- [38] M. A. Mikitaev, V. Borisov, I. V. Musov, A. L. Slonov y D. M. Khakulova, «Electrical Properties of Composites Based on Low-Pressure Polyethylene and Carbon-Containing Fillers,» en *Key Engineering Materials*, Trans Tech Publ, vol. 899, 2021, págs. 720-725.
- [39] A. Huang, J. Lin, S. Chen, H. Fang, H. Wang y X. Peng, «Facile preparation of poly (butylene succinate)/carbon nanotubes/polytetrafluoroethylene ternary nanocomposite foams with superior electrical conductivity by synergistic effect of “ball milling” and supercritical fluid-assisted processing,» *Composites Science and Technology*, vol. 201, pág. 108 519, 2021.
- [40] H. Cheng y X. Cheng, «Influence of rare-earth-functionalized carbon nanotubes on thermal and mechanical properties of polytetrafluoroethylene nanocomposites,» *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, vol. 33, n.º 1, págs. 47-57, 2014.
- [41] J. K. Han, D. H. Jeon, S. Y. Cho, S. W. Kang, J. Lim y S. D. Bu, «Flexible piezoelectric generators by using the bending motion method of direct-grown-PZT nanoparticles on carbon nanotubes,» *Nanomaterials*, vol. 7, n.º 10, pág. 308, 2017.
- [42] S.-H. Jeong y K.-H. Lee, «Flexible Field Emitters Based on Carbon Nanotubes and Other Materials,» en *Semiconductor Nanomaterials for Flexible Technologies*, Elsevier, 2010, págs. 129-158.
- [43] I. Y. Galstian, Y. A. Tsapko, O. Makarenko, A. Yampolskiy, Y. V. Tarusin y E. Len, «Influence of multi-walled carbon nanotubes in polytetrafluoroethylene on the parameters of electronic structure and absorption of ultra-high-frequency radiation,» *Applied Nanoscience*, vol. 13, n.º 7, págs. 4977-4987, 2023.
- [44] A. Babaev y A. Shchegolkov, «The Nature of Anomalies of the Electro-and Thermophysical Properties of a Composite Based in Carbon Nanotubes and Polytetrafluoroethylene,» *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, vol. 59, n.º 3, págs. 371-376, 2023.

- [45] H. Wang, Y. Wen, H. Peng et al., «Grafting polytetrafluoroethylene micropowder via in situ electron beam irradiation-induced polymerization,» *Polymers*, vol. 10, n.º 5, pág. 503, 2018.
- [46] Y. Liu, N. Guo, P. Yin y C. Zhang, «Facile growth of carbon nanotubes using microwave ovens: the emerging application of highly efficient domestic plasma reactors,» *Nanoscale Advances*, vol. 1, n.º 12, págs. 4546-4559, 2019.
- [47] R. Morris, «Spectrophotometry,» *Current Protocols Essential Laboratory Techniques*, vol. 11, n.º 1, págs. 2-1, 2015.
- [48] M. E. Makowiec y T. A. Blanchet, «Improved wear resistance of nanotube-and other carbon-filled PTFE composites,» *Wear*, vol. 374, págs. 77-85, 2017.
- [49] Y. Show y H. Itabashi, «Electrically conductive material made from CNT and PTFE,» *Diamond and related materials*, vol. 17, n.º 4-5, págs. 602-605, 2008.
- [50] W.-S. Lim, M. Khadem, Y. Anle y D.-E. Kim, «Fabrication of polytetrafluoroethylene-carbon nanotube composite coatings for friction and wear reduction,» *Polymer Composites*, vol. 39, n.º S2, E710-E722, 2018.
- [51] R. Shao, G. Wang, J. Chai, G. Wang y G. Zhao, «Flexible, Reliable, and Lightweight Multiwalled Carbon Nanotube/Polytetrafluoroethylene Membranes with Dual-Nanofibrous Structure for Outstanding EMI Shielding and Multifunctional Applications,» *Small*, pág. 2308992, 2024.
- [52] N. Rungraeng, Y.-C. Cho, S. H. Yoon y S. Jun, «Carbon nanotube-polytetrafluoroethylene nanocomposite coating for milk fouling reduction in plate heat exchanger,» *Journal of Food Engineering*, vol. 111, n.º 2, págs. 218-224, 2012.
- [53] J. Wang y M. Musameh, «Carbon nanotube/teflon composite electrochemical sensors and biosensors,» *Analytical chemistry*, vol. 75, n.º 9, págs. 2075-2079, 2003.
- [54] R. Ghosh, J. Bag, A. Datta, A. Pramanick e I. H. Abubakar, «Functionalized carbon nanotubes—A boon in treating brain diseases,» *Journal of Applied Pharmaceutical Science*, vol. 13, n.º 7, págs. 032-039, 2023.

- [55] D. Li, S. Cai, P. Wang et al., «Innovative design strategies advance biomedical applications of phthalocyanines,» *Advanced Healthcare Materials*, pág. 2300263, 2023.
- [56] M. Pérez-Cadenas, E. Asedegbega-Nieto, J. Carter, J. A. Anderson, I. Rodríguez-Ramos y A. Guerrero-Ruiz, «Study of the Interaction of an Iron Phthalocyanine Complex over Surface Modified Carbon Nanotubes,» *Materials*, vol. 14, n.º 15, pág. 4067, 2021.
- [57] M. Green y X. Chen, «Recent progress of nanomaterials for microwave absorption,» *Journal of Materiomics*, vol. 5, n.º 4, págs. 503-541, 2019.
- [58] E. Ruisánchez, E. Juárez-Pérez, A. Arenillas y J. Menéndez, «Y. Fernández, B. Fidalgo, L. Zubizarreta, JM Bermúdez, EG Calvo,»
- [59] E. J. Petersen, D. X. Flores-Cervantes, T. D. Bucheli et al., «Quantification of carbon nanotubes in environmental matrices: current capabilities, case studies, and future prospects,» *Environmental science & technology*, vol. 50, n.º 9, págs. 4587-4605, 2016.
- [60] D. L. Plata, C. M. Reddy y P. M. Gschwend, «Thermogravimetry–mass spectrometry for carbon nanotube detection in complex mixtures,» *Environmental science & technology*, vol. 46, n.º 22, págs. 12254-12261, 2012.
- [61] E. Murugan y V. Gopi, «Amphiphilic multiwalled carbon nanotube polymer hybrid with improved conductivity and dispersibility produced by functionalization with poly (vinylbenzyl) triethylammonium chloride,» *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, n.º 40, págs. 19897-19909, 2011.
- [62] A. Neira-Carrillo, P. Vásquez-Quitral, M. Sánchez et al., «Functionalized multiwalled CNTs in classical and nonclassical CaCO<sub>3</sub> crystallization,» *Nanomaterials*, vol. 9, n.º 8, pág. 1169, 2019.
- [63] N. Barrios-Bermúdez, J. Santos-Granados, V. Calvino-Casilda, A. Cerpa-Naranjo y M. L. Rojas-Cervantes, «Porous Alkaline-Earth Doped Multiwall Carbon Na-

- notubes with Base Catalytic Properties,» *Catalysis Letters*, vol. 149, págs. 2279-2290, 2019.
- [64] H. Hunke, N. Soin, T. H. Shah et al., «Low-Pressure H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> microwave plasma treatment of polytetrafluoroethylene (PTFE) powders: Chemical, thermal and wettability analysis,» *Materials*, vol. 8, n.º 5, págs. 2258-2275, 2015.
- [65] J. Piwowarczyk, R. Jędrzejewski, D. Moszyński, K. Kwiatkowski, A. Niemczyk y J. Baranowska, «XPS and FTIR studies of polytetrafluoroethylene thin films obtained by physical methods,» *Polymers*, vol. 11, n.º 10, pág. 1629, 2019.
- [66] K. Papagelis, «Raman spectroscopy of carbon nanotube–polymer hybrid materials,» en *Carbon Nanotube-Polymer Composites*, Royal Society of Chemistry, 2013, págs. 253-269.
- [67] A. A. Karpenko, V. S. Odintsov y A. A. Istomina, «Micro-nano-sized polytetrafluoroethylene (teflon) particles as a model of plastic pollution detection in living organisms,» *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 29, n.º 8, págs. 11 281-11 290, 2022.
- [68] J. F. Rabolt y B. Fanconi, «Raman scattering from finite polytetrafluoroethylene chains and a highly oriented TFE-HFP copolymer monofilament,» *Macromolecules*, vol. 11, n.º 4, págs. 740-745, 1978.
- [69] S. Firsov, G. Zhibankov, M. Bakhramov, A. Abdukadyrov y A. Gafurov, «Raman spectra and structure of polytetrafluoroethylene subjected to elastic deformation grinding,» *Journal of Applied Spectroscopy*, vol. 59, págs. 644-647, 1993.
- [70] A. Naumenko, V. Yashchuk, V. Bliznyuk y S. Singamaneni, «Peculiarities of Raman spectra of polyurethane/carbon nanotube composite,» *The European Physical Journal B*, vol. 85, págs. 1-6, 2012.
- [71] C. Fragassa, L. Giorgini, A. Pavlovic y G. Zattini, «Acid aging effects on surfaces of PTFE gaskets investigated by Thermal Analysis,» *Tribology in Industry*, vol. 38, n.º 4, pág. 435, 2016.

- [72] M. Mahmoodi, M. Arjmand, U. Sundararaj y S. Park, «The electrical conductivity and electromagnetic interference shielding of injection molded multi-walled carbon nanotube/polystyrene composites,» *Carbon*, vol. 50, n.º 4, págs. 1455-1464, 2012.
- [73] S. Abbasi, P. J. Carreau y A. Derdouri, «Flow induced orientation of multiwalled carbon nanotubes in polycarbonate nanocomposites: Rheology, conductivity and mechanical properties,» *Polymer*, vol. 51, n.º 4, págs. 922-935, 2010.
- [74] A. Martone, C. Formicola, M. Giordano y M. Zarrelli, «Reinforcement efficiency of multi-walled carbon nanotube/epoxy nano composites,» *Composites science and technology*, vol. 70, n.º 7, págs. 1154-1160, 2010.
- [75] J. Aguilar, J. Bautista-Quijano y F. Avilés, «Influence of carbon nanotube clustering on the electrical conductivity of polymer composite films,» *Express Polym Lett*, vol. 4, n.º 5, págs. 292-299, 2010.
- [76] X. Zeng, X. Xu, P. M. Shenai et al., «Characteristics of the electrical percolation in carbon nanotubes/polymer nanocomposites,» *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, n.º 44, págs. 21 685-21 690, 2011.
- [77] S. V. Kuchibhatla, A. Karakoti, D. Bera y S. Seal, «One dimensional nanostructured materials,» *Progress in materials science*, vol. 52, n.º 5, págs. 699-913, 2007.
- [78] V. A. Basiuk, L. J. Flores-Sánchez, V. Meza-Laguna et al., «Noncovalent functionalization of pristine CVD single-walled carbon nanotubes with 3d metal (II) phthalocyanines by adsorption from the gas phase,» *Applied Surface Science*, vol. 436, págs. 1123-1133, 2018.
- [79] M. A. Stoodley, B. P. Klein, M. Clarke et al., «Adsorption structure of iron phthalocyanine and titanyl phthalocyanine on Cu (1 1 1),» *Inorganica Chimica Acta*, vol. 557, pág. 121 679, 2023.

- [80] D. D. Klyamer, T. V. Basova, P. O. Krasnov y A. S. Sukhikh, «Effect of fluorosubstitution and central metals on the molecular structure and vibrational spectra of metal phthalocyanines,» *Journal of Molecular Structure*, vol. 1189, págs. 73-80, 2019.
- [81] C. Melendres y V. Maroni, «Raman spectra and normal coordinate analysis of the planar vibrations of iron phthalocyanine,» *Journal of Raman spectroscopy*, vol. 15, n.º 5, págs. 319-326, 1984.
- [82] A. Kumar, D. Naumenko, L. Cozzarini, L. Barba, A. Cassetta y M. Pedio, «Influence of substrate on molecular order for self-assembled adlayers of CoPc and FePc,» *Journal of Raman spectroscopy*, vol. 49, n.º 6, págs. 1015-1022, 2018.
- [83] J. Yang, J. Tao, T. Isomura, H. Yanagi, I. Moriguchi y N. Nakashima, «A comparative study of iron phthalocyanine electrocatalysts supported on different nanocarbons for oxygen reduction reaction,» *Carbon*, vol. 145, págs. 565-571, 2019.
- [84] K. Jurczyk y M. Jurczyk, «Nanostructured surfaces in biomaterials,» en *Nano-biomaterials*, Elsevier, 2018, págs. 179-195.