

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA



NANOTUBOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS PARA EL DESARROLLO DE NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS

CASO DE ESTUDIO

PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:

ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

OPCIÓN: PROCESOS DE TRANSFORMACIÓN DE PLÁSTICOS

PRESENTA:

ING. PATRICIA DINORAH PÉREZ CORONADO

SALTILLO, COAHUILA

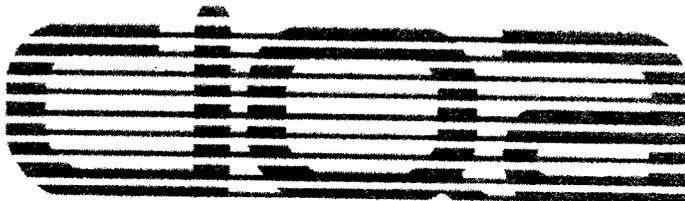
CENTRO DE INFORMACIÓN

04 SEP 2012

AGOSTO 2012

RECIBIDO

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA



**NANOTUBOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS PARA EL
DESARROLLO DE NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS**

CASO DE ESTUDIO

PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:

ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

OPCIÓN: PROCESOS DE TRANSFORMACIÓN DE PLÁSTICOS

PRESENTA:

ING. PATRICIA DINORAH PÉREZ CORONADO

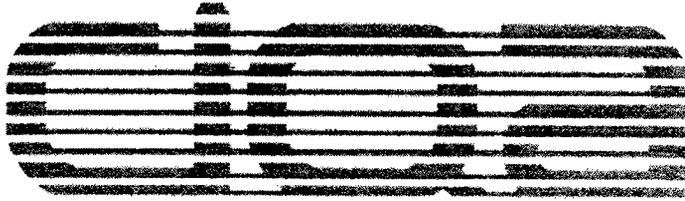
ASESOR:

DR. JUAN GUILLERMO MARTINEZ COLUNGA

SALTILLO, COAHUILA

AGOSTO 2012

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA



NANOTUBOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS PARA EL DESARROLLO DE NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS

CASO DE ESTUDIO

PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:

ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

OPCIÓN: PROCESOS DE TRANSFORMACIÓN DE PLÁSTICOS

PRESENTA:

ING. PATRICIA DINORAH PÉREZ CORONADO

EVALUADORES:

M. C. Rafael Aguirre Flores

SALTILLO, COAHUILA

Dr. Pablo González Morones

AGOSTO 2012

CONTENIDO

OBJETIVO	iii
1 INTRODUCCIÓN.....	1
2 ANTECEDENTES	3
2.1 Nanotubos de Carbono	5
2.2 Métodos de fabricación	6
2.3 Estructura.....	10
2.3.1 Quiralidad	10
2.4 Propiedades de los Nanotubos de Carbono	14
2.4.1 Propiedades mecánicas	14
2.4.2 Propiedades eléctricas	15
2.5 Aplicaciones de los Nanotubos de Carbono	16
2.6 Modificación superficial de Nanotubos de Carbono	18
2.6.1 Modificación covalente	18
2.6.2 Modificación no covalente	28
2.7 Funcionalización por plasma.....	30
2.8 Funcionalización por microondas.....	30
2.9 Nanocompuestos poliméricos con CNTs funcionalizados	31
2.10 Caracterización de CNTs funcionalizados e injertados con polímero.....	32
3 ESTADO ACTUAL DEL CONOCIMIENTO.....	33
4 ÁREAS DE OPORTUNIDAD	48
5 CONCLUSIONES.....	50
6 REFERENCIAS	51

ÍNDICE DE FIGURAS	57
INDICE DE TABLAS.....	59
NOMENCLATURA.....	60
AGRADECIMIENTOS.....	63

OBJETIVO

Realizar una recopilación y análisis de los trabajos científicos y tecnológicos que permitan identificar las tendencias y casos de oportunidad de innovación científica y tecnológica sobre el tema de la modificación y funcionalización superficial de los nanotubos de carbono, para su uso en la formulación de nanocompuestos poliméricos, así como también el impacto de dicha funcionalización sobre las propiedades finales del nanocompuesto.

1 INTRODUCCIÓN

Los materiales nanocompuestos han revolucionado las propiedades de los materiales compuestos ya que por medio de ellos, es posible materializar el aprovechamiento de las propiedades de las nanopartículas. Los nanocompuestos, son materiales que consisten en la mezcla de nanopartículas o nanoestructuras (partículas que por lo menos tienen una de sus dimensiones a escala nanométrica 1×10^{-9} m) con sustratos o matrices que comprenden la mayor composición de estos nanocompuestos como: cerámicos, metales, vidrio y polímeros, entre otros. Como se mencionó anteriormente, el objetivo de la síntesis de estos materiales consiste en utilizar y explotar las propiedades de las nanopartículas, por lo que se espera que estas transfieran sus propiedades al sustrato, ya que las nanopartículas tienen una influencia desde un nivel molecular hasta un nivel microscópico sobre el sustrato con el que se mezclan [1]. Dicha influencia se ve manifestada en una mejora considerable en las propiedades térmicas, mecánicas, químicas, eléctricas, estructurales, etc., de los materiales nanocompuestos [2].

En la última década, los nanocompuestos poliméricos (NCPs) han sido de gran interés tanto por el área científica, académica como tecnológica, debido a la gran mejora en las propiedades físico-mecánicas de los polímeros, comparados con los materiales compuestos que utilizan cargas o rellenos convencionales de tamaño micrométrico (1×10^{-6} m). Las nanopartículas en los NCPs se utilizan como nanorefuerzos que imparten propiedades o funcionalidades a los polímeros, y debido a su tamaño nanométrico y gran área superficial, es posible reducir considerablemente la fracción volumen o peso de la nanopartícula en el polímero en comparación de los compuestos con refuerzos micrométricos, pero sin comprometer o producir una reducción sobre las propiedades de los NCPs. De esta forma se producen los nanomateriales poliméricos con un alto valor agregado y propiedades únicas, por lo que también se les conoce como materiales poliméricos avanzados [3].

Dentro de los refuerzos de tamaño nanométrico se destacan las nanoestructuras de carbono en forma de tubos (CNTs) de pared sencilla (SWCNTs) y de pared múltiple (MWCNTs) ya que poseen una resistencia a la tensión y módulo mayores a las del acero a escala nanométrica, razón por la cual, en años recientes los NCPs de este tipo de estructuras de carbono han sido estudiadas con gran interés para desarrollar materiales con excelentes propiedades mecánicas, así como en la mejora de sus propiedades térmicas, eléctricas y bioquímicas de los polímeros, de esta forma se incrementa el campo de aplicación de estos NCPs [3,4,5].

De los estudios de los NCPs con CNTs, se ha observado que la funcionalización de los nanotubos puede mejorar significativamente las propiedades de estos nanocompuestos, por lo que actualmente la funcionalización de los CNTs es fundamental en la fabricación de estos nanomateriales.

Por lo tanto, las propiedades de los NCPs se ven afectadas por el tipo de funcionalización que los CNTs presentan, ya que de estas dependen tanto las interacciones polímero-nanotubos de carbono (polímero-CNTs) así como de la dispersión uniforme de los CNTs en la matriz polimérica [6].

Debido a lo anterior, es importante considerar qué tipo de procesos y qué funcionalizaciones se pueden producir sobre los CNTs, así como su impacto en las propiedades de los NCPs. Esto permitirá producir nanomateriales con propiedades a la medida de las necesidades y volverlos atractivos para las diversas industrias que emplean polímeros como la industria automotriz, biomédica, farmacéutica, textiles, alimentos, entre otras. Por ello, la demanda actual de simplificar y optimizar los procesos, tanto de funcionalización de CNTs y preparación de NCPs conlleva una búsqueda continua para la mejora en el desempeño de los materiales nanoestructurados, es por tal razón, que se plantea el presente estudio sobre la funcionalización de los CNTs y su impacto en las propiedades de los NCPs.

2 ANTECEDENTES

Las nanopartículas han sido estudiadas extensivamente, ya que presentan muy buenas propiedades ya sean físicas químicas o térmicas, esto las hace atractivas para su aplicación en muchas áreas tecnológicas y científicas, entre ellas la biología, química o física entre otras, por lo que se han desarrollado materiales nanoestructurados para lograr las aplicaciones de dichas propiedades, cuya fabricación consiste en mezclar nanopartículas con sustratos o matrices como lo son los polímeros, cerámicos, metales, vidrio, etc. De tal manera que se transfieran las propiedades de las nanopartículas a los sustratos y los materiales que resultan tengan buena resistencia mecánica, conductividad eléctrica, actividad antibacteriana, etc. Por ejemplo algunos de estos materiales son los NCPs.

Con la elaboración de NCPs, se obtiene una gran variedad de ventajas y potencial de aplicaciones de estos nanomateriales, pero también existen algunos problemas durante su elaboración, algunos de los más importantes son la dispersión de las nanopartículas en el polímero y la compatibilidad de los componentes polímero-nanopartícula. De allí, que se pueden tener consecuencias negativas en las propiedades de los NCPs.

Por lo tanto, para fabricar NCPs se toman en cuenta factores tales como, el proceso de síntesis, propiedades del nanocompuesto, dispersión de nanopartículas y la toxicidad, ya que estos factores proporcionan las propiedades finales del nanocompuesto [7,8].

Síntesis. De ella dependen las propiedades finales de los NCPs y se consideran las condiciones de procesamiento del polímero y la incorporación de las nanopartículas al polímero. Para fabricar los nanocompuestos se pueden utilizar los métodos de mezclado en fundido, mezclado en solución y polimerización *in-situ* [9,10].

Mezclado en fundido. Se aplica a polímeros termoplásticos y consiste en mezclar nanopartículas en el polímero en estado fundido y solo se aplica para polímeros termohábiles. Pueden utilizarse cámaras de mezclado y en forma continua, usando procesos de extrusión o inyección [11,12,13].

Mezclado en solución. Consiste en la disolución del polímero en un solvente, se agregan y se mezclan las nanopartículas, solo se realiza para polímeros que se pueden disolver. Con éste proceso se pueden producir nanocompuestos de diferentes formas, por ejemplo, las nanofibras mediante el método de electro-hilado (electrospinning), también se pueden producir membranas mediante sol-gel y películas mediante capa por capa (layer-by-layer).

Polimerización in-situ. Consiste en llevar a cabo la reacción de polimerización en presencia de las nanopartículas. Con éste método se facilita la unión química o covalente entre las moléculas del polímero y las nanopartículas, debido a que en el medio de reacción hay especies reactivas, las cuales forman al polímero y pueden reaccionar con la superficie de las nanopartículas [14,15,16].

Los tres métodos mencionados anteriormente pueden asistirse por otros procesos secundarios que ayudan a mejorar la dispersión de las nanopartículas como lo son las ondas de ultrasonido y radiación de microondas, antes y/o durante la síntesis de los NCPs.

Para reducir los problemas de transferencia de propiedades entre el polímero y los nanotubos deben resolverse los factores de dispersión, compatibilidad y toxicidad, de tal manera que estos factores pueden limitar las aplicaciones de los materiales resultantes.

Dispersión: tiene un efecto sobre las propiedades finales del NCP, si hay una pobre o deficiente dispersión de las nanopartículas, la transferencia de propiedades al polímero queda restringida [17,18].

Compatibilidad: es la afinidad química interfacial entre los nanotubos y el polímero. La mayoría de las veces no existe compatibilidad, por lo tanto se recurre a la modificación superficial que puede ser con soluciones ácidas, polímeros, ondas electromagnéticas como microondas, plasma o ultrasonido [19-24].

Toxicidad: en este caso, las nanopartículas pueden ocasionar daños a nivel celular al recubrir membranas celulares y así evitando la transferencia de fluidos y provocando su muerte. La toxicidad depende de que tan aglomeradas se encuentren las nanopartículas, su composición química y geometría, y la exposición que se tenga al medio ambiente [25-29].

No obstante, a pesar de estos problemas, los NCPs son algunos de los nanomateriales que más han despertado el interés tanto de la comunidad científica como en la industrial. Uno de estos nanocompuestos son los polímeros nanoestructurados con CNTs. Recientemente se han empleado nanoestructuras de carbono como lo son los nanotubos y algunas nanofibras, esto para lograr reforzar algunos polímeros, éstas nanoestructuras tienen un alta área superficial, baja densidad y conducción eléctrica además de una red hexagonal, la cual es útil para inserción de ciertas moléculas poliméricas mediante la generación de vacancias, de esta manera, se logra el refuerzo en los polímeros [30].

2.1 Nanotubos de Carbono

Los CNTs son hojas de grafeno que forman una estructura cilíndrica en un eje paralelo de uniones C-C, con un diámetro de uno hasta varios nanómetros y longitudes de tamaños micrométricos, está formado por átomos de carbono de hibridación sp^2 [31].

El origen de los CNTs viene del año 1952, cuando Radushkevich y Lukyanovichse, mostraron las primeras imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de filamentos de carbono, de diámetro de 50 nm, en una publicación de Journal of Physical Chemistry, en Rusia. Posteriormente en 1976, Endo y colaboradores mostraron imágenes de CNTs y en el año de 1991 Sumio Iijima en Japón, clasificó éstas estructuras y en lugar de llamarlas filamentos de carbono, los nombró nanotubos de carbono [32].

Las principales técnicas de obtención de nanotubos se presentan a continuación, así como su morfología y posibles estructuras, incluyendo sus propiedades así como sus aplicaciones actuales y potenciales.

La modificación química es efectiva para la introducción de grupos funcionales en la superficie de los CNTs para mejorar la afinidad entre las nanoestructuras y el polímero [33-38]. Los grupos funcionales que mayormente se introducen o injertan a estas nanoestructuras de carbono son los grupos hidroxilo mediante el tratamiento con ácido nítrico, los cuales pueden reaccionar con grupos carboxílicos como el anhídrido maléico, entre otros [39-44].

2.2 Métodos de fabricación

Existen actualmente una gran cantidad de metodologías para la obtención de CNTs, las cuales se pueden clasificar en dos grupos principales, donde el primero, consiste en la vaporización del grafito y el segundo en la descomposición de compuestos que contienen carbono como los hidrocarburos y los polímeros [33-39]. En el primer caso, la vaporización del grafito, la cual puede lograrse mediante la aplicación de elevadas temperaturas y estas pueden ser aplicadas mediante el uso de arcos eléctricos [36] o láser [37,39].

Descarga de arco eléctrico: El uso del arco eléctrico (figura 2.4) para la obtención de CNTs, fue el primer método reconocido para producir tanto SWCNTs (figura 2.1) como MWCNTs (figura 2.2). Este método utiliza un arco eléctrico donde se aplica un potencial de 20-25 V a través de los electrodos de grafito con un diámetro de 5-20 μm y separados por 1 mm a 100-1000 torr (unidades de presión).

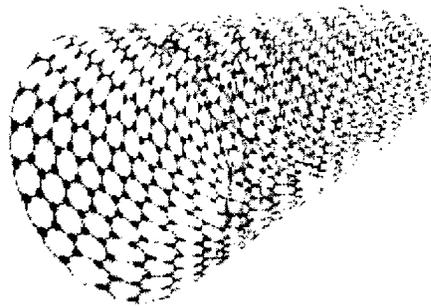


Fig. 2.1 Nanotubos de pared simple [56].

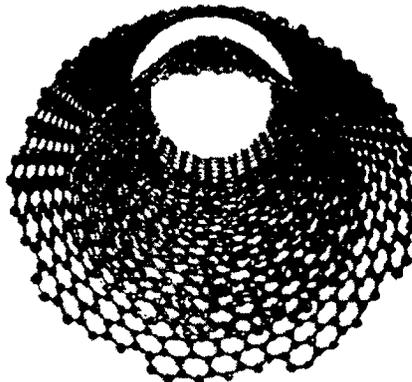


Fig. 2.2 Nanotubos de carbono concéntricos [56].

Esto se lleva a cabo en una atmósfera inerte utilizando Helio o Argón. Los átomos de carbono son expulsados del electrodo positivo y forman nanotubos por el lado del electrodo negativo. Mientras los tubos se forman, la longitud del electrodo positivo disminuye y en el electrodo negativo se forma un depósito de carbono.

Iijima en 1991, produjo los primeros MWCNTs mediante el método de arco eléctrico. Para producir SWCNTs, se incorpora una pequeña cantidad de cobalto, níquel o hierro como catalizador en la región central del electrodo positivo. Si no se usan catalizadores, los tubos son anidados o multiplican sus paredes (MWCNTs), los cuales son nanotubos dentro de otros nanotubos (ó tubos concéntricos), tal como se ilustra en la figura 2.2.

El método de arco de carbono puede producir SWCNTs de diámetros de 1-5 nm con longitudes de 1 μm [39]. Iijima e Ichihashi en 1993 fueron los primeros en reportar la obtención de SWCNTs [43].

En este primer grupo también destaca el método de evaporación láser (figura 2.3) que consiste en un compuesto formado por 98.8% de grafito y 1.2% de cobalto/níquel, el cual es colocado dentro de un horno tubular calentado a 1200°C y 500 torr de presión con un flujo de gas inerte de Ar o He.

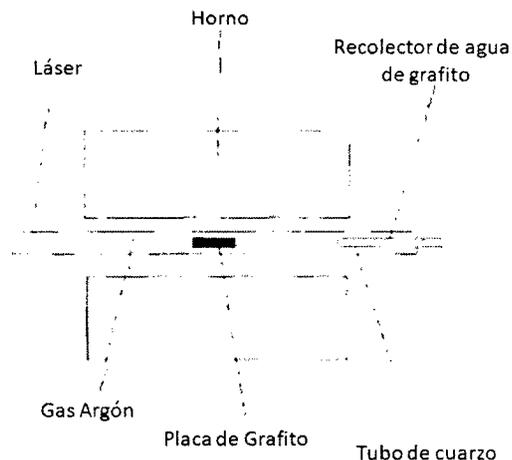


Fig. 2.3 Arreglo experimental para sintetizar CNT's por evaporación láser [44].

La placa de grafito que contiene pequeñas cantidades de cobalto y níquel, que actúan como sitios de nucleación catalítica para la formación de los tubos, es incidida por un pulso evaporando el carbono del grafito.

Después, el gas inerte barre los átomos de carbono de la zona de alta temperatura al recolector frío en la salida del sistema, donde se condensan para hacer nanotubos. Los tubos de 10-20 nm de diámetro y 100 μm de longitud pueden ser fabricados por este método.

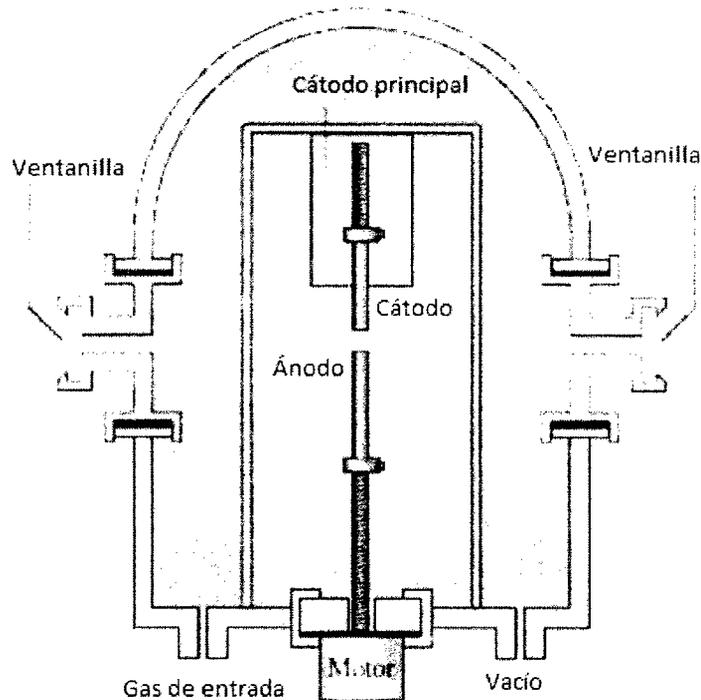


Fig. 2.4 Esquema de un reactor de arco eléctrico [34].

La primera producción a gran escala en gramos de este método de vaporización láser fue lograda en 1996 por el grupo de Smalley en la Universidad Rice [43].

Método de CVD: La deposición química de vapor (CVD), ha sido utilizada para la obtención de fibras y filamentos de carbono por más de 20 años. En 1993 fue reportado este método de deposición química de vapor por Endo M. y colaboradores [45], así como por Yacaman J.M. y colaboradores [46, 47]. Este método es capaz de controlar la dirección del crecimiento en un sustrato y sintetizar una gran cantidad de nanotubos (figura 2.5). Mientras el gas y/o material se descompone, los átomos de carbono se producen y luego se condensan en un sustrato de enfriamiento que puede contener varios catalizadores tales como el hierro, níquel, cobalto y aluminio.

Este método produce CNTs con extremos abiertos, lo cual no ocurre con otros métodos. Este procedimiento permite la fabricación continua, y puede ser un método favorable para el incremento de producción a escala.

Dentro de este segundo grupo de métodos para la obtención de nanotubos también comprende el método HiPCO (conversión de Co a alta presión), el cual es una variante del CVD que consiste en la descomposición de monóxido de carbono (CO) a altas presiones y altas temperaturas.

Este método es conveniente para síntesis a gran escala, debido a que, los CNTs están libres de un soporte catalítico y la reacción puede ser operada de forma continua, como el reportado por Smalley y colaboradores [43], donde utilizan CO a alta presión que reacciona con un hierro pentacarbonil ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) produciendo SWCNTs. Este último método es uno de los principales precursores de la producción comercial de SWCNTs actualmente.

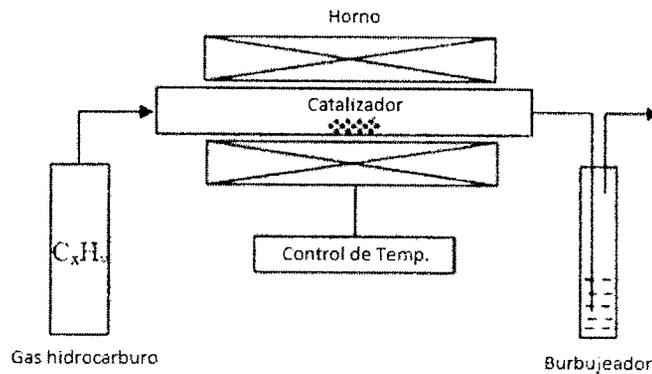


Fig. 2.5 Diagrama del montaje CVD en su forma más simple [38].

Generalmente, cuando los nanotubos son sintetizados, el resultado es una mezcla de diferentes tipos, algunos metálicos y algunos semiconductores. Un grupo en IBM ha desarrollado un método para separar los nanotubos semiconductores de los metálicos. La separación fue cumplida por ramificaciones depositadas de nanotubos, algunas de las cuales son metálicas y algunas semiconductoras en una placa de silicio. Los electrodos metálicos fueron depositados sobre la placa.

Usando una placa de silicón como electrodo, se aplicó un voltaje de tendencia pequeña para separar a los tubos semiconductores de los conductores, haciéndolos efectivamente aislantes.

Se aplica un alto voltaje a través de los electrodos metálicos y se envía una corriente alta a través de los tubos metálicos pero sin aislar a los tubos. Esto causa que los tubos metálicos se vaporicen, dejando atrás solo los tubos semiconductores [36].

Síntesis por flama: su principio es basado en la síntesis de SWCNTs, mediante el control de una flama, ésta tiene la función de poder extraer átomos de carbono de los hidrocarburos. Estos átomos son depositados en un sustrato que contiene catalizadores, sobre los cuales comienza el crecimiento de los SWCNTs.

El catalizador se compone de tres capas, la primera es de cobalto, la siguiente es de ión metálico y la siguiente es de Fe o Ni. Se quema el gas hidrocarburo a 800°C, con lo cual se generan átomos de carbono que posteriormente son depositados sobre el sustrato del catalizador, dando así la formación de los SWCNTs [48].

2.3 Estructura

Existe una variedad de estructuras de CNTs, que están en función de las capas de grafito que los constituyen. Los SWCNTs, los cuales tienen una capa cilíndrica de solo un átomo de espesor, pueden ser considerados la unidad estructural fundamental de los MWCNTs, los cuales están constituidos de múltiples cilindros colocados en forma coaxial, cada uno con un diámetro mayor al interior, sobre un eje común.

2.3.1 Quiralidad

Un nanotubo se caracteriza por su quiralidad y/o arreglo atómico de los carbonos y puede formarse cuando una lámina de grafeno es enrollada sobre el eje T, como se muestra en la figura 2.6. El vector C_h se nombra vector circunferencial y se encuentra sobre los ángulos rectos T. En la figura 2.7, se muestran tres ejemplos de estructuras de nanotubos construidas por un enrollamiento de la lámina de grafeno cerca del vector T, teniendo diferentes orientaciones en la lámina de grafeno. Cuando T es paralelo a las uniones C-C de los carbonos hexagonales, se obtiene la estructura mostrada en la figura 2.7a, y se conoce como estructura “armchair” (forma de un sillón).

Los nanotubos esquematizados en las figuras 2.7b y 2.7c, se refieren respectivamente a las estructuras zigzag y quirales, y están formadas por enrollamiento cerca del vector T, teniendo diferentes orientaciones en el plano gráfico, pero no están paralelas a las uniones C-C [36].

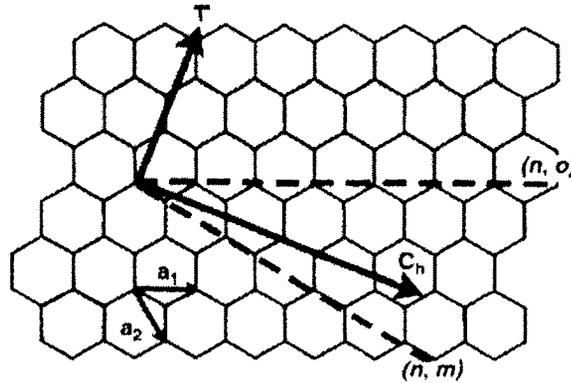


Fig. 2.6 Lámina de grafeno que muestra los vectores base a_1 y a_2 de las dos celdas unidad bidimensionales, el vector de eje T sobre el cual la hoja es enrollada para generar la estructura tipo armchair y el vector circunferencial C_n en los ángulos rectos T en la hoja generada por estructuras zigzag y quirales [41].

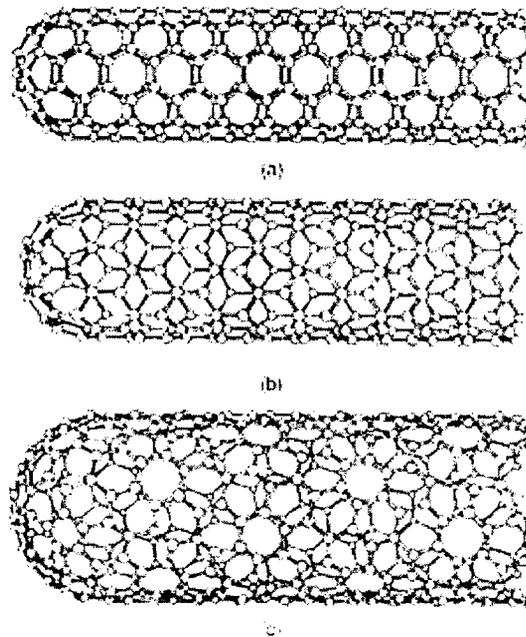


Fig. 2.7 Ilustración de algunas estructuras posibles de CNTs, dependiendo la forma en que las láminas de grafito estén enrolladas: (a) estructura de armchair; (b) estructura zigzag; (c) estructura quiral [41].

Nanotubos de Carbono de Pared Simple (SWCNTs)

Iijima e Ichihashi en 1993, fueron los primeros en reportar la obtención de SWCNTs mediante el método de arco eléctrico [41]. En este tipo de CNTs, todos los átomos de carbono están envueltos solo en anillos aromáticos hexagonales (figura 2.1) y están por lo tanto en una posición equivalente, excepto en las extremidades de los nanotubos donde $6 \times 5 = 30$ átomos, en cada extremo están envueltos en anillos pentagonales (considerando que los pentágonos adyacentes son diferentes), aunque ni más ni menos es una consecuencia de la regla de Euler, que también gobierna la estructura del fullereno.

En caso de que los SWCNTs sean idealmente perfectos, su reactividad química, será favorecida en los extremos de los tubos en los anillos pentagonales. Aunque los átomos de carbono están envueltos en anillos aromáticos, los ángulos de unión de C=C ya no son planares como deberían ser. Esto significa que la hibridación de los átomos de carbono ya no es sp^2 puro, pero obtiene cierto porcentaje de carácter sp^3 , en una proporción que aumenta mientras los radios de curvatura de los tubos disminuyen.

Por ejemplo, el efecto es el mismo así como para las moléculas del fullereno de C_{60} , cuyos radios de curvatura son de 0.35 nm, y el carácter de proporción subsecuente sp^3 cerca de un 30%. Geométricamente no hay una restricción respecto al diámetro del tubo. Pero los cálculos han demostrado que colapsar un tubo de pared simple en un listón doble de lámina plana es mucho más favorable que mantener la morfología tubular más allá del valor del diámetro de ~ 2.5 nm [1]. Por otro lado se puede decir que un radio de curvatura menor, da un esfuerzo y un costo energético mayores.

Nanotubos de Carbono de Pared Múltiple (MWCNTs)

Iijima en 1991, produjo los primeros MWCNTs mediante el método de arco eléctrico, en este método si no se utilizan catalizadores, los tubos son anidados o multiplican sus paredes produciendo nanotubos de pared múltiple (MWCNTs) con diámetros de 4 - 30 nm, que son nanotubos dentro de otros nanotubos (tubos concéntricos), en los cuales unos SWCNTs con diámetros que aumentan regularmente, están coaxialmente desplegados de acuerdo al modelo de la muñeca rusa matrioshka (figura 2.8) [4].

Actualmente estos nanotubos generalmente se forman por la técnica de arco eléctrico (sin necesidad de catalizador) o por agrietamiento térmico catalítico mejorado de hidrocarburos gaseosos o desproporción de CO.

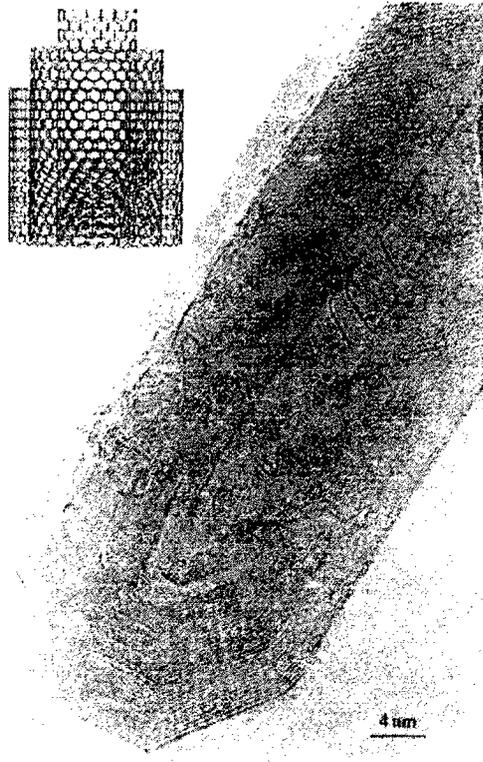


Fig. 2.8 Imagen de Microscopía Electrónica de Transmisión (vista longitudinal) de un c-MWCNT concéntrico fabricado por arco eléctrico. En un inserto esquematizado del modelo de tipo muñeca rusa de grafenos [34].

El número de paredes (o número de tubos coaxiales) puede ser cualquiera, comenzando desde dos, hasta aproximadamente 30 o cuarenta. La distancia entre tubos es aproximadamente la distancia de intergrafenos en sólidos turbostráticos poliaromáticos, por ejemplo de 0.34 nm, lo opuesto a 0.355 nm en un grafito genuino.

A continuación en la tabla 1 se muestra una comparación entre los nanotubos de pared sencilla SWCNTs y pared múltiple-MWCNTs:

Tabla 1. Comparación de SWCNTs y MWCNTs [34].

Nanotubo de pared simple (SWCNT)	Nanotubo de pared múltiple (MWCNT)
Pared de una sola capa atómica	Múltiples capas
Diámetro de 1-5 nm	Diámetro exterior: 2.5 - 30 nm Diámetro interior 1.5 - 15 nm
Buenas propiedades físicas y eléctricas	Excelentes propiedades físicas y eléctricas

2.4 Propiedades de los Nanotubos de Carbono

Dentro de las propiedades que presentan los CNTs, por mencionar algunas de las más importantes, están las propiedades mecánicas y eléctricas, las cuales se explican a continuación.

2.4.1 Propiedades mecánicas

La principal característica que da lugar a las propiedades mecánicas excepcionales de los CNTs es que muestran una relación de longitud/diámetro muy elevada: su diámetro es del orden de los nanómetros y su longitud puede variar desde unas micras hasta milímetros e incluso algunos centímetros. Los CNTs son muy resistentes por ejemplo, los CNTs tienen módulos que van desde 1.28 a 1.8 TPa (Terapascal). El módulo de Young del acero es 0.21 TPa, lo cual significa que el módulo de Young de los CNTs es casi 10 veces el de el acero. La mayoría de los materiales polímeros, cerámicos, metales, etc., se fracturan mientras se doblan debido a la presencia de defectos tales como dislocaciones o bordes de grano. Debido a que los CNTs tienen pocos defectos en la estructura de sus paredes, esto no ocurre. Otra razón por la que no se fracturan es que cuando se doblan severamente, los anillos casi hexagonales cambian la estructura pero no se rompen. Este es el resultado único del hecho de que las uniones carbono-carbono son de hibridación sp^2 , que pueden re-hibridarse mientras son doblados [4].

La resistencia no es lo mismo que la rigidez. El módulo de Young es una medida de qué tan rígido o flexible es un material. La resistencia a la tensión es la medida de la cantidad de esfuerzo necesario para empujar un material. La resistencia tensil de los CNTs es de aproximadamente 45 billones de pascales.

Los aceros aleados de alta resistencia se rompen cerca de los 2 billones de pascales. Así, los CNTs son cerca de 20 veces más resistentes que el acero. Los nanotubos concéntricos también poseen propiedades mecánicas mejoradas, pero no son tan buenas como los de pared sencilla.

2.4.2 Propiedades eléctricas

La propiedad de mayor interés de los CNTs es su conductividad eléctrica, sin embargo, esta propiedad depende del arreglo estructural del nanotubo. El arreglo estructural se refiere a como los tubos están enrollados respecto a la dirección del vector T en el plano del grafito. La síntesis generalmente resulta en una mezcla de tubos donde dos tercios son conductores y un tercio son semiconductores. Los CNTs pueden conducir la electricidad, por lo que pueden ser considerados como materiales conductores y semiconductores [4].

Los nanotubos de carbono pueden presentar semiconducción a superconducción eléctrica, donde éste amplio rango de conducción eléctrica es debido a las relaciones fundamentales geométricas (quiralidad) y al número de capas de su composición. La conductividad eléctrica de los CNTs es destacable, y se estima en 10^9 A/cm². Las estructuras geométricas más rectas, son las armchair y las zigzag. Esto lleva a que los dos tercios de los nanotubos no quirales sean conductores y el resto semiconductor. Las estructuras quirales, pueden presentar cierto ángulo respecto al eje, presentando una conformación helicoidal, la cual dificulta el paso de los electrones a los estados y/o bandas de conducción. Los tubos conductores tienen una estructura armchair como se muestra en la figura 2.6.

La microscopía de efecto túnel (STM), se ha utilizado para investigar la estructura electrónica de los CNTs. La STM utiliza un cable de punta muy fina cargada positivamente, los electrones en una superficie individual son atraídos a la carga positiva del cable de prueba y saltan (túnel), así se genera una corriente eléctrica débil. El cable de prueba es escaneado de un lado a otro en la superficie sobre el patrón. El circuito de realimentación establece la altura inicial de prueba y después se apaga durante el escaneo. El escaneo de prueba provee un mapeo de la distribución de los átomos en la superficie. En esta medición, la posición de la punta está fija sobre el nanotubo, y el voltaje V entre la punta y la muestra es barrida durante el tunelaje Z presente monitoreado. La conductancia $G=I/V$ es una medición directa de los estados electrónicos locales de densidad.

Donde: G es la conductancia (viene del inglés *gate*), I es la corriente en amperios, V es el voltaje en voltios. La densidad de los estados, es una medición de qué tan cerca están los niveles de energía unos a otros [40].

2.5 Aplicaciones de los Nanotubos de Carbono

Los CNTs permiten una gran variedad de aplicaciones, que van desde electrodos de baterías, a dispositivos electrónicos, fibras reforzadas, dispositivos moleculares híbridos, e incluso monomoleculares, completamente integrados; además poseen propiedades microscópicas extraordinarias. Por esto y sus excelentes propiedades son una excelente opción para una gran variedad de aplicaciones [36].

Entre otras aplicaciones también se mencionan:

- Campo de emisión y protección: Un campo eléctrico pequeño es aplicado paralelamente al eje de un nanotubo, los electrones son emitidos a un muy alto rango desde los extremos del tubo. Un número suficiente de tubos será perpendicular al electrodo para que la emisión de electrones pueda observarse. Una aplicación de este efecto es el desarrollo de paneles de pantalla plana.
- Computadoras: diseñar transistores de efecto de campo (FETs), componentes de conmutación de computadoras, basados en CNTs que conectan dos electrodos de oro. En la figura 2.9, se muestra un dispositivo. Cuando se aplica un voltaje pequeño al puente, en el sustrato de silicio, la corriente fluye al nanotubo entre la fuente y el drenado. El dispositivo prende cuando la corriente fluye y se apaga cuando no la hay [40].

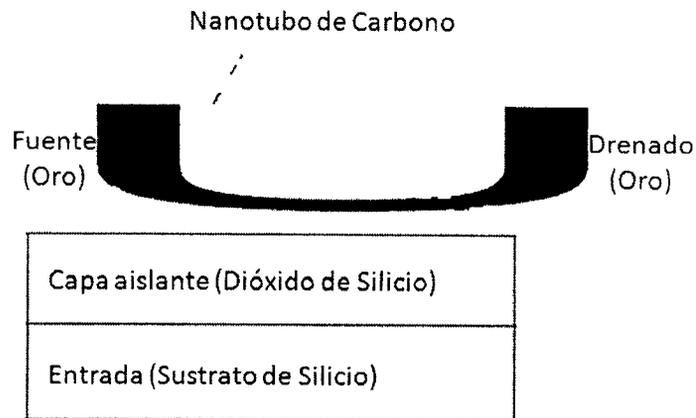


Fig. 2.9 Esquema de un transistor hecho de nanotubos de carbono [40].

- Celdas de combustible: Los nanotubos de carbono también tienen aplicación en tecnología de baterías. El Litio sirve como portador de carga en algunas baterías, puede almacenarse dentro de los nanotubos, se estima que un átomo de Li puede almacenarse por cada seis carbonos del nanotubo. Otra posible aplicación es en el almacenamiento de hidrógeno en los nanotubos, lo cual se relaciona al desarrollo de celdas de combustible como fuentes de energía eléctrica para futuros automóviles.
- Sensores químicos: Se ha demostrado que un transistor de efecto de campo, hecho de CNT's semiconductores quirales es un detector sensible de varios gases. Por ejemplo, un transistor que se coloca en un matraz con alimentación de corriente eléctrica a través, dentro y afuera para permitir fluir a los gases sobre los nanotubos de carbono en el FET. De 2-200 ppm de NO₂ que fluyen a un rango de 700 ml/min por 10 min se provocó un aumento triplicado de la conducción de los CNTs.
- Catálisis: Los nanotubos sirven como catalíticos para algunas reacciones químicas. Un agente catalítico es un material típicamente metal o aleación que mejora el rango de reacción entre químicos. Por ejemplo, los nanotubos anidados con metal Rutenio unido al exterior, han demostrado que tienen un fuerte efecto catalítico en la reacción de hidrogenación del cinamaldehído (C₆H₅CH=CHCHO) en la fase líquida comparado con el efecto cuando el mismo metal Ru es injertado a otros sustratos de carbono.

- Refuerzo mecánico: El uso de fibras largas de carbono tales como poliacrilonitrilo (PAN) es una tecnología establecida para aumentar la resistencia de compuestos plásticos. El PAN tiene una resistencia tensil del orden de los 7 GPa y puede tener diámetros de 1-10 μm . El uso de esta fibra para refuerzo requiere tener fibras orientadas preferencialmente y uniformemente dispersas.

2.6 Modificación superficial de Nanotubos de Carbono

La funcionalización y/o modificación de CNTs mejora la interacción con los polímeros y son muy utilizados para la fabricación de nanocompuestos poliméricos con nuevas y mejores propiedades. La modificación química de los CNTs es el método más simple y ampliamente aceptado para mejorar la afinidad de los nanotubos y la reactividad química con otras moléculas como los polímeros, en otras palabras la funcionalización incrementa la compatibilidad e interacción entre CNTs y los polímeros. En general las interacciones entre la superficie de CNTs y las cadenas de polímero pueden mejorarse mediante la funcionalización superficial de los nanotubos mediante técnicas que pueden agruparse en la funcionalización covalente y no-covalente [50-52].

A continuación se mencionan los métodos de funcionalización covalente y funcionalización no covalente para los CNTs.

2.6.1 Modificación covalente

Las reacciones covalentes con CNTs se originan en la química del grafito pirolítico de alto ordenamiento (HOPG), y recientemente en la química de fullerenos. La funcionalización covalente en las paredes laterales de los CNTs interrumpe el sistema conjugado π de los tubos y tiene un efecto en sus propiedades electrónicas y ópticas. Se han llevado a cabo muchos tipos de reacciones químicas usando CNTs. Entre ellas están las reacciones de oxidación, reducción y adición para funcionalizar a los CNTs, algunas de ellas se mencionan a continuación:

- Funcionalización después de la oxidación: La literatura muestra un gran número de protocolos de reacción relacionados con la funcionalización de CNTs después de la oxidación con agentes oxidantes. Los agentes más comunes de oxidación son $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$, OsO_4 , gas oxígeno y ozono. Otros protocolos de oxidación tratan con radiación UV, en adición a otras modificaciones físicas. Las soluciones concentradas de ácido (HNO_3 , H_2SO_4 , HCl , entre otros, y sus mezclas) son también muy utilizadas como agentes oxidantes, en la figura 2.11, se muestran las estructuras oxidadas que se producen en un nanotubo cuando es tratado con ácidos.

Normalmente el tratamiento de oxidación aplicado a los nanotubos es una etapa preliminar para incrementar la reactividad química de la superficie de los CNTs para la introducción de grupos funcionales débiles para su posterior modificación. En la figura 2.10, se muestra como los agentes oxidantes producen grupos carboxílicos en la superficie del nanotubo, los cuales pueden reaccionar con cloruro de tionilo (SOCl_2) para la subsecuente reacción con: aminas ($-\text{NH}_2$), alquil aminas, derivados de la anilina, grupos fenilo etc. [51]. La funcionalización iónica de los grupos carboxílicos con octadecilamina, la cual puede producir nanotubos con iones híbridos carboxilados ($\text{SWCNT-COO}^- \text{NH}_3^+(\text{CH}_2)_{17}(\text{CH}_3)$) [52].

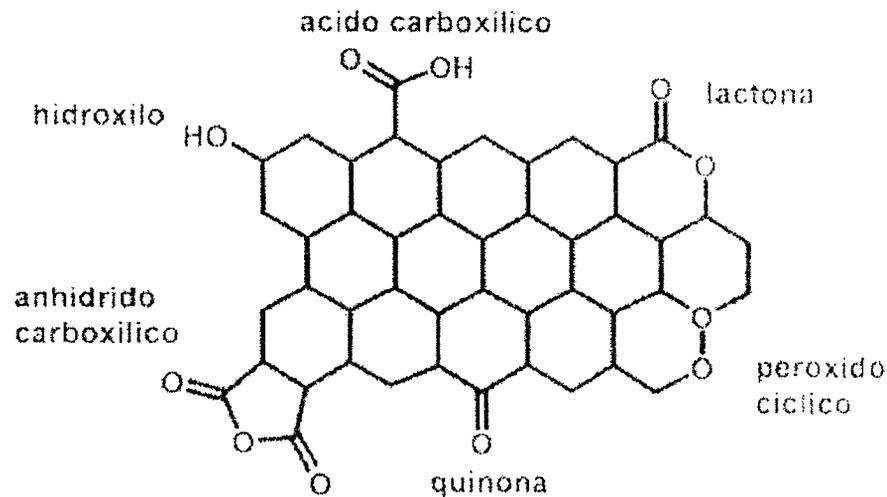


Fig. 2.10 Grupos oxidados formados en la superficie del nanotubo de carbono mediante tratamiento con ácidos [51].

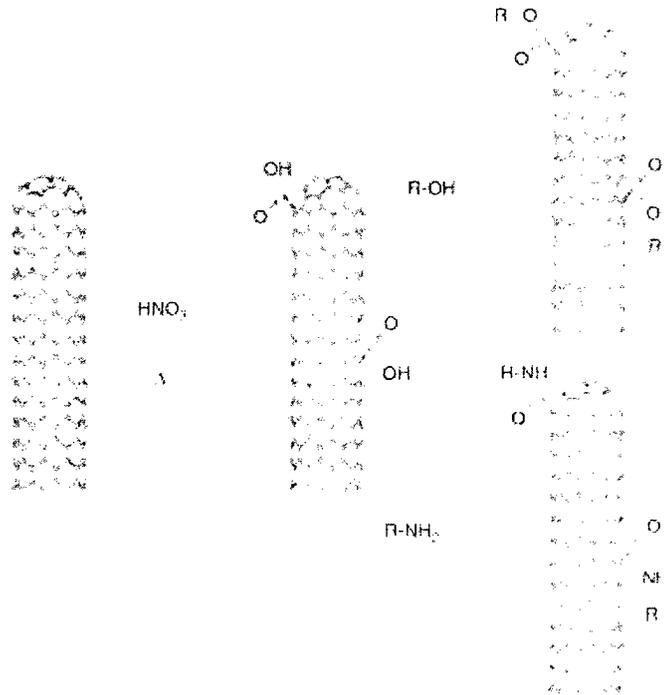


Fig. 2.11 Funcionalización de CNTs a través de la oxidación con ácidos seguida de un acoplamiento basado en carboxilos [54].

La adición de una cadena larga de hidrocarburo sobre los CNTs puede hacerse mediante una solución con nanotubos funcionalizados con solventes orgánicos (como cloroformo (HCCl_3), diclorometano (CH_2Cl_2), benceno (C_5H_6), tolueno ($\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_5$), disulfuro de carbono (CS_2), etc.), al usar octadecilamina ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{NH}_2$), alquil-aril amina 4-dodecil-anilina ($4\text{-CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$), entre otros. Además también es posible la funcionalización de nanotubos con polímeros, sin embargo, debe ser tomarse en cuenta lo siguiente [52]:

- La oxidación del CNT puede ser suficiente si se utiliza una etapa de purificación y exfoliación previa. Sin embargo estas técnicas son difíciles de controlar y reproducir.
- Aunque los procedimientos de oxidación mejoran la solubilidad e incrementan la reactividad química del CNT, la creación de defectos y funcionalidad en su superficie, producen un daño estructural significativo con la tendencia de destrucción de los nanotubos, siendo la principal desventaja de los tratamientos de oxidación estructural de los CNTs.

- El daño estructural inducido a los CNTs afecta seriamente sus propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas, así como su posible aplicación.

De acuerdo a lo anterior, la técnica de oxidación, aunque es un método sumamente utilizado para la funcionalización de CNTs por su facilidad y rapidez, es considerada un método agresivo para la funcionalización de nanotubos por lo que es preferida la funcionalización covalente directa por algún otro método como:

Reacciones de adición y reducción: Existen algunos procesos químicos capaces de modificar los CNTs mediante funcionalización covalente directa. Éste método toma ventaja de las propiedades químicas de los nanotubos sin el uso de ácidos. Algunos procesos químicos, son la adición de nitreno, hidrogenación vía reducción de Birch, alquilación, arilación [33] y 1,3-cicloadición dipolar, entre otros. La reacción de adición eficiente involucra especies muy reactivas tales como los halógenos y los carburos (figura 2.12).

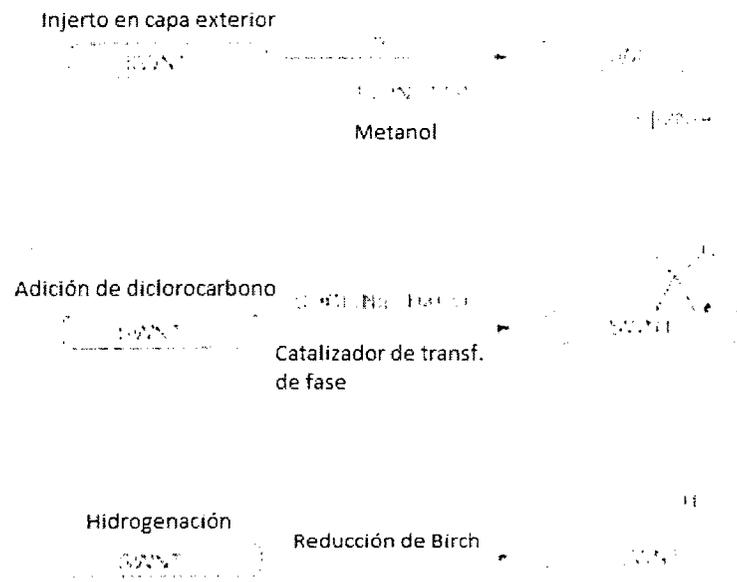


Fig. 2.12 Reacciones de adición de nanotubos de carbono [51].

También existen trabajos reportados sobre la funcionalización de CNTs con materiales unidimensionales, los cuales tienen un fuerte potencial como bloques de construcción en electrónica, se han reportado materiales nanohíbridos de CNTs y nanopartículas en donde las nanopartículas fueron covalentemente inmovilizadas en la superficie de los nanotubos.

Para lograr este tipo de funcionalizaciones, los nanotubos son tratados con ácido nítrico seguido de un cloruro de tionil para generar grupos COCl en la superficie. También se prepara una solución coloidal de magnetita en solución de etanol y a la cual se le agrega noproiltrimetoxisilano (APTS), con agitación rápida. Las nanoartículas de magnetita se secan en vacío a temperatura ambiente, y resultan nanopartículas de magnetita con terminación amina [52].

Con microscopía electrónica de transmisión (TEM), se puede observar que las nanopartículas de magnetita son depositadas y distribuidas homogéneamente en la superficie de los CNTs. Los nanohíbridos resultantes son fácilmente dispersables en solventes acuosos y son estables por un tiempo de más de dos meses; no se observa precipitación del material inorgánico.

También hay una inmovilización de las nanopartículas en la superficie de los nanotubos, pero se ha reportado que la funcionalización covalente es más eficiente y fuerte en las interacciones entre los componentes [53].

Las moléculas que se pueden injertar, indican que la dispersión homogénea inicial de los nanotubos durante la funcionalización es muy importante. La inmovilización de una variedad de aminas así como algunas entidades biológicas en la superficie confirman el potencial así como una amplitud del método de funcionalización. La figura 2.13 muestra imágenes de SEM de nanotubos con y sin tratamiento [53].

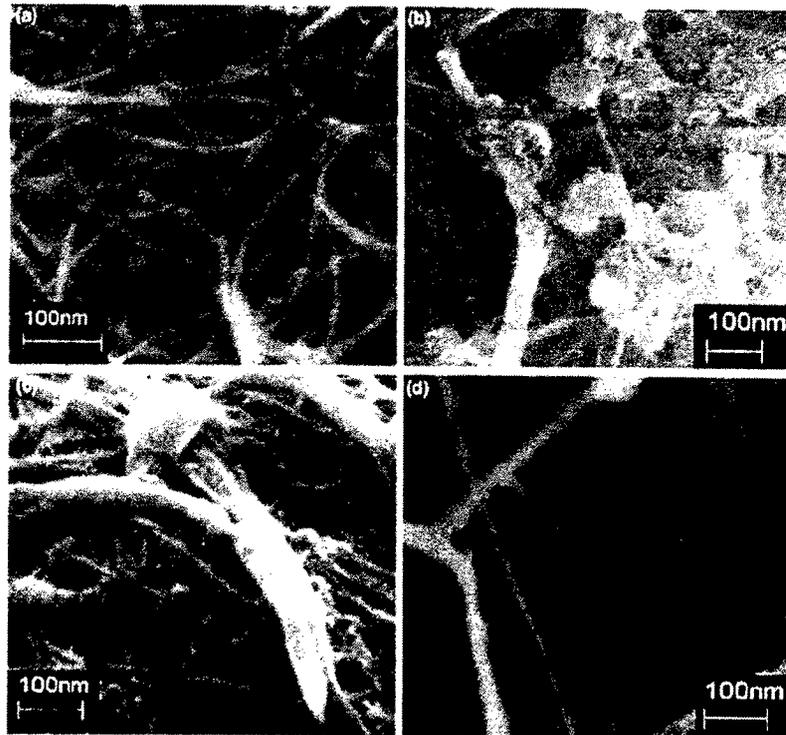


Fig. 2.13 Imágenes SEM de a) SWCNTs puros, b) SWCNTs funcionalizados con as-mirtanilamina, c) SWCNTs funcionalizados con AK, y d) SWCNTs funcionalizados con PPL [53].

También en las figuras 2.14, 2.15 y 2.16, se pueden observar otros tipos de modificaciones, la figura 2.14 muestra nanotubos puros y modificados o recubiertos con polimetil metacrilato (PMMA), en donde se puede observar que el recubrimiento de los CNTs presenta varios espesores. En la figura 2.15 muestra la funcionalización covalente de los nanotubos por polimerización aniónica, y la figura 2.16 muestra imágenes de TEM de MWCNTs puros, purificados y cortados, así como modificados con quitosán. Las flechas indican las presentaciones típicas del polímero tratado [53].

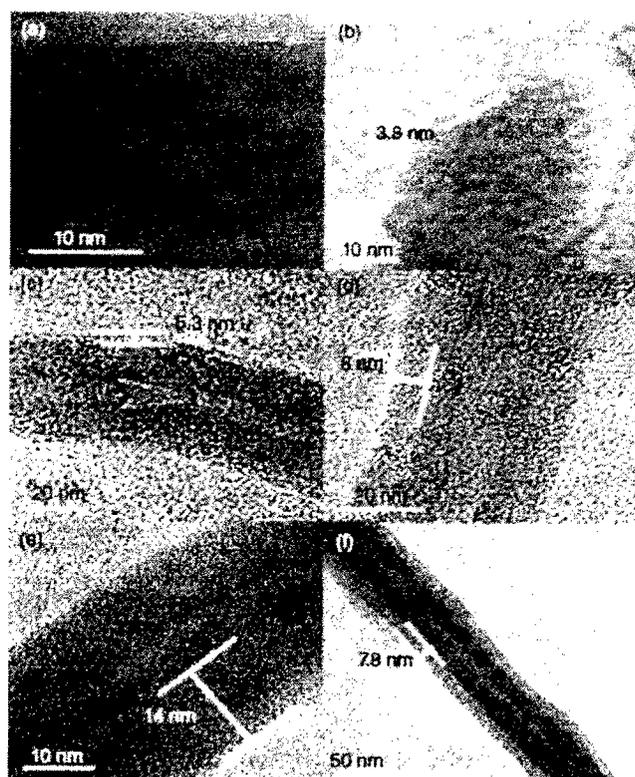


Fig. 2.14 a) Nanotubos puros y (b-f) nanotubos modificados con diferentes espesores de recubrimiento polimérico de PMMA injertado sobre la superficie [53].

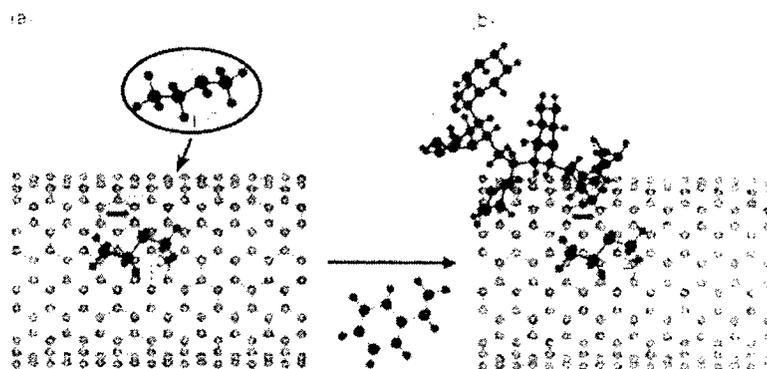


Fig. 2.15 Funcionalización covalente de un nanotubo por polimerización aniónica [53].

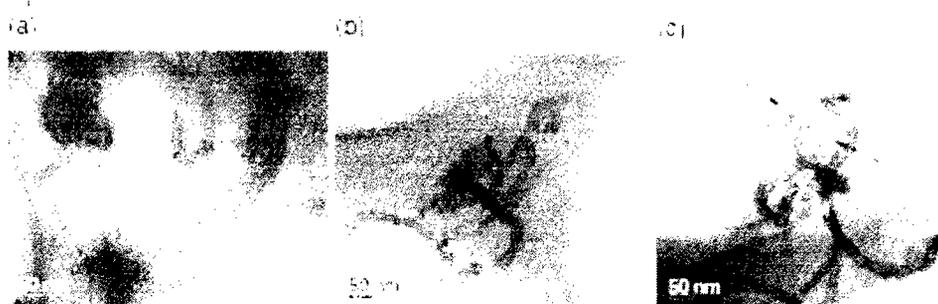


Fig. 2.16 Imágenes de TEM a) MWCNTs puros, b)MWCNTs purificados y cortados, c) MWCNT modificado con quitosán [53].

Reacciones de radical libre: Algunas reacciones de radical libre están siendo desarrolladas para CNTs con la utilización de peróxidos orgánicos y nitróxidos. También la aplicación de alta energía que colisiona los nanotubos puede generar defectos dentro de las paredes de los nanotubos que pueden producir un radical libre bajo ciertas condiciones o absorber macrorradicales. Este método es uno de los más utilizados para la modificación de la superficie de CNTs con macromoléculas como los polímeros.

Algunos estudios han reportado que los nanotubos funcionalizados tienen interacción química con el polímero a través de una apertura de los enlaces π en la estructura del nanotubo y subsecuentemente el nanotubo puede tomar parte en la reacción de polimerización, y así injertar cadenas poliméricas enlazadas covalentemente a su superficie.

También se ha observado que las bandas de IR aumentan, indicando que los enlaces π en los nanotubos pudieron ser abiertos. Se ha sugerido que la funcionalización covalente provee una ruta mucho más atractiva como los grupos reactivos generados en los extremos y superficies de los nanotubos que pueden ser mucho más útiles en la unión de nanotubos con las cadenas poliméricas durante el curso de la polimerización. Los compuestos generados usando nanotubos funcionalizados fueron confirmados a través de caracterización por espectroscopía IR para tener una conexión entre los nanotubos y polímeros formados. La funcionalización superficial covalente en presencia de polimerización *in-situ* para unir las cadenas poliméricas covalentemente a la superficie de los nanotubos es el mejor método para generar nanocompuestos de nanotubos [36].

El injerto de polímeros mediante la creación de enlaces covalentes con los CNTs es otro de los métodos utilizados ya que se pueden establecer uniones covalentes fuertes entre los CNTs y polímeros, los polímeros se unen firmemente a una superficie de los CNTs. De acuerdo a las diferentes formas de construir cadenas de polímeros injertados, hay dos metodologías de “injerto a” e “injerto desde” [36].

Enfoque de “Injerto a”

En general, el método de “injerto a” involucra polímeros que reaccionan con los grupos funcionales en las superficies de CNTs puros pretratados, las cadenas poliméricas terminadas con restos amino o hidroxilo, son unidas. Además el método “injerto a” tiene la limitación de relativamente baja densidad de injerto y demanda los grupos reactivos para polímeros, está probado que es un enfoque fácil y seguro para la modificación superficial de CNTs.

Enfoque de “injerto desde”

Este método es generalmente llevado a cabo en polimerización in situ de monómeros o por metodología paso a paso de iniciadores o grupos reactivos en la superficie de los CNTs. En contraste al enfoque “injerto a”, permite polímeros de alto peso molecular injertarse en la superficie del CNT con injertos de alta densidad.

La modificación de los CNTs polímeros hiperramificados atrae mucho la atención debido a que los polímeros muestran grandes ventajas en la solubilización de los CNTs en comparación con sus análogos lineales, mientras tanto, su arquitectura global y muchos de los grupos terminales facilitan además la funcionalización y permiten a los nanohíbridos resultantes tener propiedades peculiares [52].

A continuación en la tabla 2, se pueden observar los diferentes tipos de funcionalización covalente para los CNTs para SWCNTs o MWCNTs, el tipo de preparación o funcionalización, la molécula que se injerta y el reactivo utilizado como catalizador.

Tabla 2. Funcionalización covalente de los CNTs [49].

Tipo de nanotubo	Tipo de preparación	Moléculas polímero/orgánicas	Reactivo/catalizador
MWNT	Injerto desde (ROP)	Poli(ϵ -caprolactona)	Sn(Oct) ₂
MWNT	Injerto desde (ROP)	Poli(L-lactida)	Sn(Oct) ₂
SWNT	Injerto desde (ROP)	Nylon-6	Sodio
MWNT			
MWNT	Injerto desde (ATRP)	Poli(metil metacrilato)	AIBN
MWNT	Injerto desde (ATRP)	Poliestireno	CuBr
MWNT	Injerto desde (ATRP)	Poliestireno	Cu(I)Br/PMDETA
MWNT	Injerto desde (ATRP)	Poli(ácido acrílico)	Cu(I)Br/PMDETA
MWNT	Injerto desde (ATRP)	Poli(tert-butil acrilato)	Cu(I)Br/PMDETA
MWNT	Injerto desde (ATRP)	Poli(N-isopropilacrilamida)	Cu(I)Br/PMDETA
MWNT	Injerto desde (ATRP)	Glicerol monometacrilato	Cu(I)Br/PMDETA
SWNT	Injerto a	Poli(etilén glicol)	-
MWNT			
MWNT	Injerto a	Poli(imida)	-
SWNT	Injerto a	Poli(amido amina)	-
MWNT	Injerto a	Poli(ϵ -caprolactona)-diol	-
SWNT	Injerto a	Poli(vinil acetato-co-alcohol vinílico)	-
MWNT			
MWNT	Injerto a	Poli(2-vinil-piridona)	-
SWNT	Cicloadición de iluros de azometina	3,4-dihidroxi-benzaldehído	N-metilglicina
MWNT	Cicloadición de iluros de azometina	7-bromo-9,9-dioctil fluorina-2-carbaldehído	L-lisina
SWNT	Cicloadición de iluros de azometina	Amino-ácido	Paraformaldehído
MWNT			
SWNT	Cicloadición de iluros de azometina	Peptidos, ácidos nucleicos	R-NHCH ₂ COOH
MWNT			
MWNT	Cicloadiciones [4+2]	3,6-diaminotetrazina	Temp.
SWNT	Cicloadiciones[4+2]	Triazolindiona	Temp.
SWNT	Cicloadiciones[4+2]	2,3-dimetoxi-1,3-butadieno	Cr(CO) ₆
SWNT	Cicloadiciones[2+1]	Alquil azidoformiato	Nitreno
SWNT	Cicloadiciones[2+1]	Dipiridil imidazolideno	Carbeno
SWNT	Cicloadiciones[2+1]	Diclorocarbeno	Carbeno
MWNT			
SWNT	Cicloadiciones[2+1]	PEG-di-azodicarbonato éster	Nitreno
SWNT	Adición de radicales	Poliestireno	Nitroxido
SWNT	Adición de radicales	Metoxifenil hidracina	Microondas

2.6.2 Modificación no covalente

El principal objetivo de este tipo de modificación y/o funcionalización de la superficie de los nanotubos es la conservación intacta de su estructura para preservar lo más posible las propiedades de los CNTs. La modificación no covalente del CNT concierne la absorción de surfactantes, aminas y enrollamientos helicoidales de polímeros debido al enmarañamiento físico o a las interacciones de Van der Waals. También otro grupo de moléculas pueden interactuar de forma no covalente con los CNTs como son las moléculas que contienen anillos aromáticos de seis miembros o con varios de estos anillos como los policíclicos (hidrocarburos policíclicos), dentro de estas se encuentra el benceno, ciclobenceno, y benzoquinonas entre otras. Se ha reportado que este tipo de moléculas presentan interacciones vía apilamiento $\pi^*-\pi$ con la estructuras hexagonales los CNTs gracias al acoplamiento de la nube de electrones que ambas estructuras poseen. De la figura 2.17, podemos observar en el inciso a) funcionalización no covalente con moléculas poliméricas o aminoácidos tales como el ADN, b) funcionalización covalente de las paredes usando reacción de adición y sustitución nucleofílica, c) funcionalización exohedral no covalente con moléculas surfactantes y d) una generación de sitios defectuosos a los extremos de los nanotubos y lados de las paredes por oxidación.

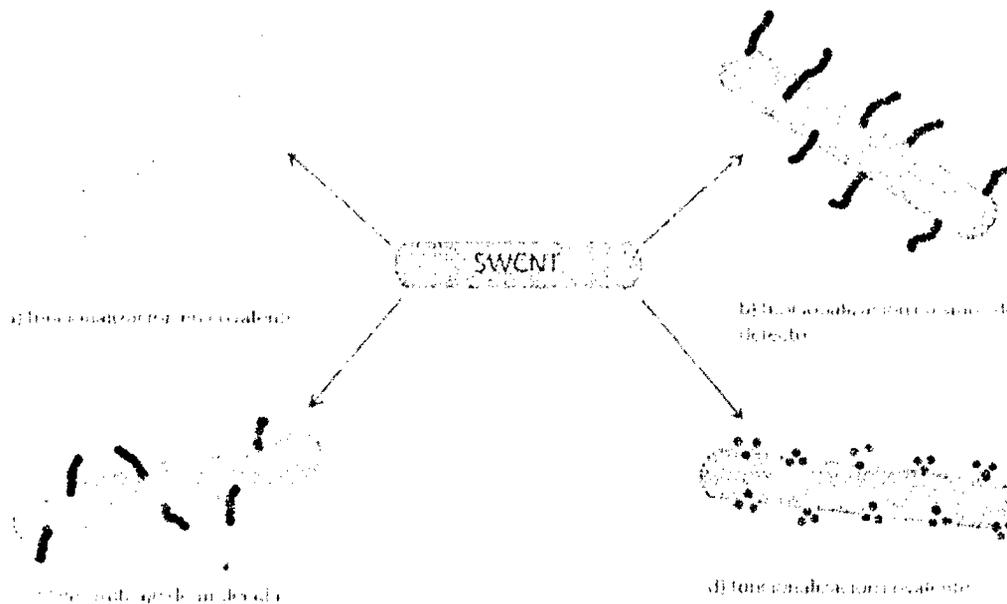


Fig. 2.17 Diferentes posibilidades de funcionalización covalente y un ejemplo de no covalente [55].

De manera general, en la tabla 3, se pueden resumir algunos métodos de funcionalización no covalente para los CNTs, así como el tipo de nanotubos a los que se les aplica el tipo de surfactante y el método por el cual se realiza la funcionalización.

Tabla 3. Funcionalización no covalente de los CNTs [49].

Polímero o surfactante	Tipo de nanotubo	Método de preparación
Surfactantes		
Catiónico (CTAB)	SWNT	Microemulsión
Catiónico (CTAB)	SWNT	Ultrasonicación
Catiónico (CTVB)	SWNT	Sonicación
Catiónico (MATMAC)	MWNT	Polimerización por emulsión
Aniónico (SDS)	MWNT	Ultrasonicación
Aniónico (SDBS)	SWNT	Ultrasonicación
Aniónico (SDBS)	SWNT	Baño de sonicación
No-iónico (Triton X-100)	MWNT-SWNT	Ultrasonicación
No-iónico (Triton X-305)	MWNT	Ultrasonicación
Biomacro-moléculas		
Proteínas (ADN)	SWNT	Inmovilización
Glucosa (Dextrano)	SWNT	Diálisis
β-1,3 glucanos	SWNT	Interacción electroattractora
Quitosán	SWNT	Ultrasonicación
Polímeros		
Poli(4-vinil piridona)	SWNT	Química sol-gel
Poli(fenil acetileno)	MWNT	Mezclado en solución
Poli(m-fenilenvinileno-co-2,5-dioctoxy-p-fenilenvinileno)	MWNT	Mezclado en solución
Poli(estireno)-poli(ácido metacrílico)	SWNT MWNT	Mezclado en solución

2.7 Funcionalización por plasma

La funcionalización de nanoestructuras es una de las áreas que reportan mayor actividad debido a su potencialización hacia ciertas aplicaciones de éstas nanoestructuras.

La funcionalización por plasma es de gran utilidad ya que aporta versatilidad, rapidez y es un método no dañino al medio ambiente ya que no necesita de disolventes. El cambio de las propiedades superficiales se observa por medición de ángulos de contacto, pruebas de dispersión en disolventes y en medición de dispersión de luz dinámica [57].

En el caso de funcionalización para arcillas, los grupos o moléculas depositadas sobre ellos, pueden perturbar la estructura de éstos nanomateriales [57,59].

Con la funcionalización por plasma se puede lograr el cambio de la propiedad hidrofóbica a hidrofílica del nanomaterial. Se puede hacer acoplamiento de MWCNTs con grupos amino injertados con plasma con puntos cuánticos de CdSe/ZnS para diagnóstico y detección de cáncer [59]. También se pueden fabricar membranas y esponjas de nanotubos funcionalizadas para tratar aguas contaminadas de elementos pesados.

También muestra tener efectos sobre la adhesión interfacial incrementando ésta, así como, la dispersión de nanofibras de carbono en diferentes matrices poliméricas. El grado de reforzamiento aumenta ya que el área superficial aumenta pero también aumenta el problema del grado de dispersión, esto es porque hay una alta relación de forma y por un enmarañamiento.

2.8 Funcionalización por microondas

Las microondas aumentan la velocidad con que se llevan a cabo algunas reacciones de procesos químicos. Son radiaciones electromagnéticas de frecuencia con intervalos de 30-300 GHz. En los efectos térmicos en la cinética de reacción un aumento en la velocidad es debido a la rapidez con que se alcanza la temperatura de la reacción. Los efectos específicos de microondas son las aceleraciones de las transformaciones químicas que se producen debido a la radiación de microondas que no pueden reproducirse por los procesos de calentamiento convencionales. Los efectos no térmicos tienen que ver con la aceleración de la transformación química que es producida por microondas.

Al menos uno de los componentes a funcionalizar debe absorber las microondas y en ocasiones no es necesario funcionalizar los CNTs debido a que a pesar de que no cuentan con grupos funcionales que promueven la reacción con el polímero, el microondas puede hacer reaccionar las vacancias disponibles en la superficie de los CNTs teniendo grupos funcionales en las moléculas de monómero y polímero [60].

2.9 Nanocompuestos poliméricos con CNTs funcionalizados

La interacción entre los CNTs y los polímeros es estudiada ampliamente. Las características interfaciales influyen directamente en la eficiencia de los refuerzos en el mejoramiento de propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas de los nanocompuestos poliméricos.

Las excelentes propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas de los CNTs los hacen útiles para una amplia variedad de aplicaciones. Estos nanocompuestos, son propuestos en particular para obtener ventaja sobre los nanotubos con propiedades mecánicas superiores así como su alto rango de aspecto y área superficial. Los nanocompuestos poliméricos con nanotubos de carbono, tienen la ventaja de tener compatibilidad en tamaño entre sus constituyentes.

El introducir CNTs a matrices poliméricas modifica las propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas y morfológicas del nanocompuesto producido para obtener el mejor rendimiento del nanocompuesto polímero-CNT, se deben vencer varios obstáculos, por ejemplo, la purificación de los nanotubos que es un paso necesario para remover las impurezas metálicas y el carbono amorfo, mientras se controla el contenido de vacío en el nanocompuesto.

La interacción polímero-CNT tiene un papel importante en la dispersión de los CNTs en el polímero, las cuales dependen de las características químicas y físicas de ambos constituyentes y de cómo se interrelacionan con cada uno.

La utilización de nanotubos funcionalizados en la preparación de nanocompuestos poliméricos es ya una práctica común, sobre todo cuando la funcionalización está relacionada con su aplicación, ya que estos proporcionan una mejora en las propiedades del compuesto final donde, el incremento de la dispersión de los CNTs funcionalizados se realiza con mayor facilidad transmitiendo las propiedades de los nanotubos lo mejor posible al nanocompuesto polimérico.

2.10 Caracterización de CNTs funcionalizados e injertados con polímero

Existen diversas técnicas usadas para confirmar la reacción química del nanotubo de carbono, pero también, el grado de polimerización.

Las especies funcionalizadas en la pared del CNT, pueden caracterizarse usando técnicas espectroscópicas. Así, se usan las técnicas ultravioleta (UV), infrarrojo (IR) y espectroscopía Raman, para analizar los cambios en la estructura de la pared lateral del nanotubo de carbono debido a la presencia de nuevas uniones químicas.

El análisis termogravimétrico (TGA) y la Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS) proveen información relacionada al grado de funcionalización.

El HNMR no es muy informativo, debido a que traza impurezas de hierro (catalizador usado durante la síntesis) y los rangos lentos de decaimiento que causan una señal amplia [51].

3 ESTADO ACTUAL DEL CONOCIMIENTO

En la última década los NCPs han sido desarrollados exitosamente a gran escala y en una gran variedad de aplicaciones, esto es debido a las excelentes propiedades mecánicas que desarrollan en relación a otros tipos de materiales compuestos. Las propiedades mecánicas de los nanocompuestos poliméricos no son de gran importancia, ya que estos nanomateriales no han superado los compuestos formados con fibra de vidrio o de carbono, sin embargo las propiedades magnéticas, de conductividad eléctrica y biológicas son de mayor interés y aplicación.

A nivel molecular y macroscópico los nanocompuestos han revolucionado las propiedades de todos los materiales compuestos tales como propiedades térmicas, mecánicas, químicas, eléctricas, estructurales, entre otras.

Actualmente es investigado ampliamente el campo de las estructuras de los CNTs, ya sean SWCNTs y MWCNTs debido a sus excelentes propiedades de alta resistencia a la tensión y alto módulo, ya que se considera son mayores a las propiedades del acero.

También se estudian las interacciones de polímero-CNTs realizando modificaciones superficiales con el propósito de lograr cada vez una mejor dispersión en las matrices poliméricas ya que sabemos que es un elemento muy importante durante éste proceso de funcionalización.

Cada vez se busca mejorar aún más las interacciones que existen con el polímero para lograr una mejora en las propiedades finales que debe tener el nanocompuesto según sus requerimientos, de tal manera que la transferencia de propiedades de las nanopartículas al polímero sea mejor y por lo tanto, se obtengan las propiedades deseadas.

También se buscan optimizar los procesos de obtención de los nanocompuestos, ya que como es conocido, algunos de los procesos son algo complicados, requieren de muchos pasos y por lo tanto hay aumentos de costo, lo cual no es muy favorable.

La optimización se desarrolla cuando se ha llegado a niveles de diseño óptimos. sin embargo, en estos temas, los procesos siempre cambian con la finalidad de reducir los problemas de dispersión, compatibilidad y propiedades de los nanocompuestos poliméricos, por lo que la optimización esta un poco relegada del tema.

Además de las ya muy amplias variedades de aplicación, se busca ampliar su uso, debido a las excelentes propiedades de los nanocompuestos.

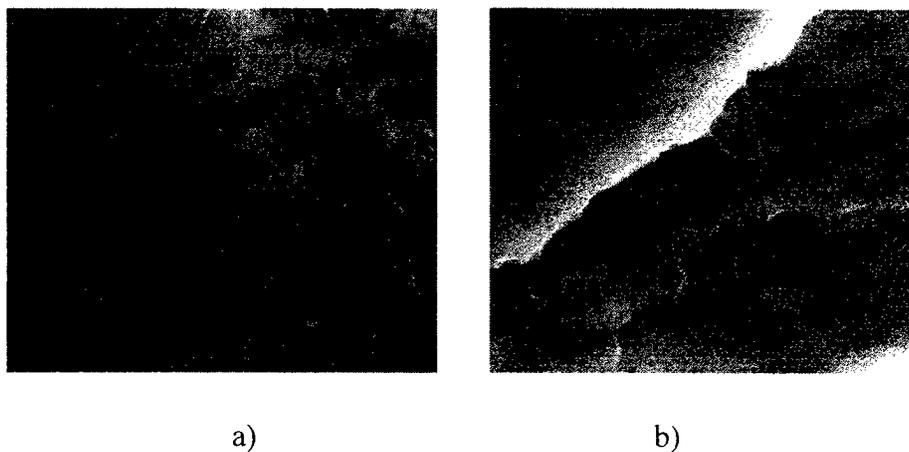
Cada día se realizan nuevos experimentos de funcionalización de polímeros con nanotubos de carbono, tratando de lograr un mayor rendimiento de los procesos, aplicaciones y propiedades físico-mecánicas.

En años recientes la investigación ha sido muy constante y ardua para la obtención de CNTs funcionalizados en polímeros, a continuación se muestran algunas investigaciones acerca de este tema.

Aline y colaboradores [61] prepararon nacompuestos poliméricos MWCNTs funcionalizados al 1 % con grupos carboxilo y 0.5% de amina y poliuretano (PU) como se muestra en la figura 3.1. Los nanocompuestos se prepararon en solución con 1 % de nanotubos y dispersos por ultrasonido. Los nanocompuestos fueron caracterizados por DSC, TGA y SEM. Los resultados obtenidos de los nanocompuestos de PU con nanotubos sin funcionalizar y con nanotubos funcionalizados con grupos carboxílicos y nanotubos funcionalizados con amina indicaron que produjeron una mayor Tg y Tm, para aquellos nanocompuestos que contenían los nanotubos funcionalizados y los modificados con amina presentaron la mayor Tg y Tm (tabla 4). En la figura 3.1 se muestran las micrografías de SEM de los nanocompuestos con nanotubos funcionalizados donde se muestra el mejor grado de dispersión de nanotubos en los compuestos de PU con nanotubos funcionalizados con amina. La conclusión obtenida en este estudio es que los nanotubos funcionalizados proveen mejores propiedades térmicas que los nanotubos sin funcionalizar y que las estructuras de amina presentan una mayor interacción con el poliuretano.

Tabla 4. Temperatura de transición vítrea (T_g) y de Fusión (T_m) de los nanocompuestos de PU/MWCNTs [61].

TPU ordenado	-42	45	168
TPU/MWCNT-COOH 1 %masa	-42	36	167
TPU/MWCNT-NH ₂ 1 %masa	-46	55	181

Fig. 3.1 Micrografías de SEM de nanocompuestos de PU con: a) MWCNT-COOH, b) MWCNT-NH₂ [61].

Kondawar y colaboradores [62] estudiaron la preparación de nanocompuestos poliméricos con polímeros intrínsecamente conductores como la polianilina (PANI) (figura 3.2) debido a su intrigante electrónica, propiedades rédox y numerosas aplicaciones potenciales de este tipo de polímeros y nanotubos de carbono de pared múltiple funcionalizados con un pretratamiento ácido y sin funcionalizar, esto con el fin de mejorar aún más sus propiedades conductoras. Los nanocompuestos fueron caracterizados por FTIR, rayos X, SEM y conductividad. Los resultados de rayos X de este estudio mostraron que en los nanocompuestos con CNTs se incrementa la cristalinidad debido a la formación de nuevos cristales en la capa externa del nanotubo (figura 3.4) también se pueden observar en las micrografías de SEM de la figura 3.3 que la PANI presenta una gruesa capa que cubre a los nanotubos de carbono.

El incremento en la conductividad de los nanocompuestos respecto a la PANI es evidente como se observa en la figura 3.5. Estos comportamientos se atribuyeron a las interacciones del acoplamiento entre PANI y la estructura del nanotubo, las cuales son muy semejantes donde los electrones pueden viajar sin muchas restricciones entre el polímero y el nanotubo.



Fig. 3.2 Estructura de la polianilina [62].

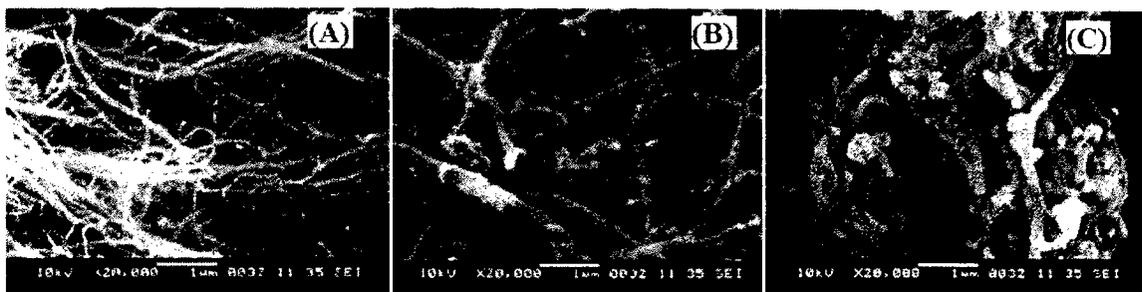


Fig. 3.3 SEM de MWCNTs a) MWCNTs funcionalizados, b) PANI y c) compuesto de PANI-CNTs [62].

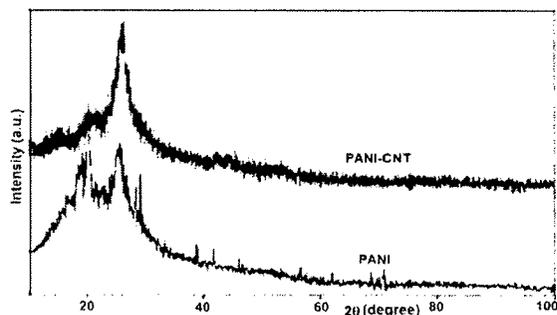


Fig. 3.4 Patrón de difracción de Rayos X de PANI-CNT y PANI pura [62].

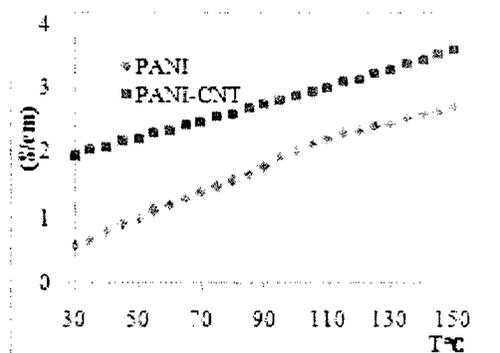


Fig. 3.5 Conductividad eléctrica (σ) de la PANI y compuesto de PANI-CNT [62].

Zeng y colaboradores [63] realizaron un estudio de funcionalización de MWCNTs con polipropileno (PP) en una etapa previa mediante una reacción de adición por radical libre en solución a 85°C para mantener al polímero soluble utilizando un peróxido de benzoilo como iniciador de la reacción y energía ultrasónica como activación del iniciador, en una etapa posterior los nanotubos funcionalizados con polipropileno fueron utilizados en la preparación de un nanocompuesto polimérico de PP donde se realizó un estudio comparativo de nanocompuestos con MWCNTs sin funcionalización. Los nanocompuestos fueron caracterizados mediante propiedades mecánicas, cristalización por microscopia óptica (POM) y DSC.

Los nanocompuestos con nanotubos funcionalizados presentaron una mejora en propiedades mecánicas como el modulo, y elongación (figura 3.6), y en la microscopia óptica se pudo observar como el tamaño de los cristales disminuye con la presencia de los nanotubos y aun más con los nanotubos funcionalizados como puede observarse en la figura 3.7.

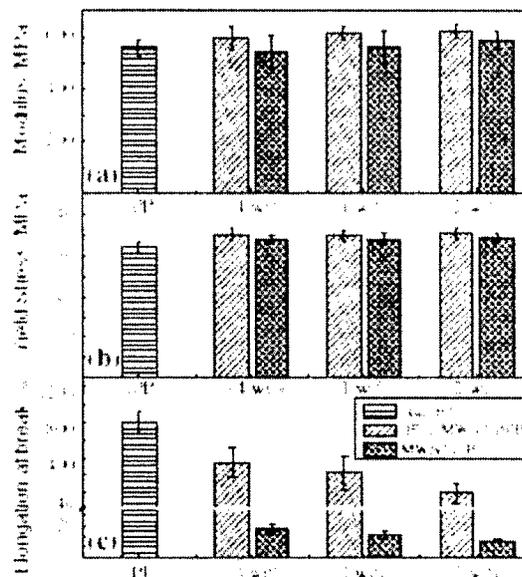


Fig. 3.6 Comportamiento de propiedades mecánicas de tensión de nanocompuestos de PP con MWCNTs con y sin funcionalización con diferentes contenidos de nanotubos [63].

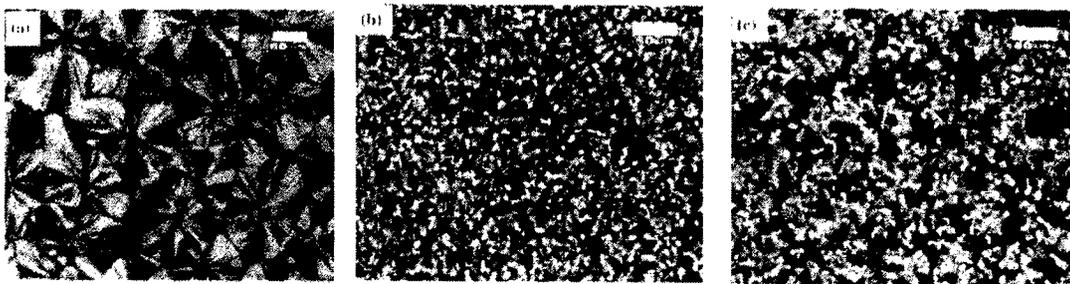


Fig. 3.7 Imágenes de POM de (a) PP puro, (b) PPgMWCNTs/PP (2 peso%), (c) MWCNTs/PP (2 peso%) [63].

Zhi-Peng Sun y colaboradores [64] investigaron los grupos funcionales ácido sulfónicos, que fueron injertados covalentemente en la superficie de los MWCNTs, por una ruta fácil desde ácido sulfúrico y anhídrido acético bajo ciertas condiciones. Los MWCNTs (S-MWCNTS) sulfonados resultantes fueron depositados con nanopartículas de Pd (S-MWCNTS/Pd) como catalizadores para la electro oxidación del etilenglicol. Las caracterizaciones estructurales revelaron que las partículas de Pd homogéneamente dispersas con un tamaño promedio de 4.5 nm fueron cargadas como soporte en los S-MWCNTs. Se encontró que los catalizadores de S-MWCNTs/Pd exhibieron una mejor actividad electrocatalítica y una estabilidad térmica que las partes no sulfonadas.

Esta estrategia pudo lograr el proceso de funcionalización más fácil y efectivo, resultando un menor tamaño y dispersión uniforme de las nanopartículas de Pd cargadas en las superficies de los nanotubos.

La figura 3.8a, muestra una dispersión relativamente al azar de las nanopartículas de Pd que van desde los 4 a 7 nm. Y las figuras 3.8b y c muestran partículas de aproximadamente 4 a 5 nm. La figura 3.9 muestra los grupos funcionales ácido sulfónicos.

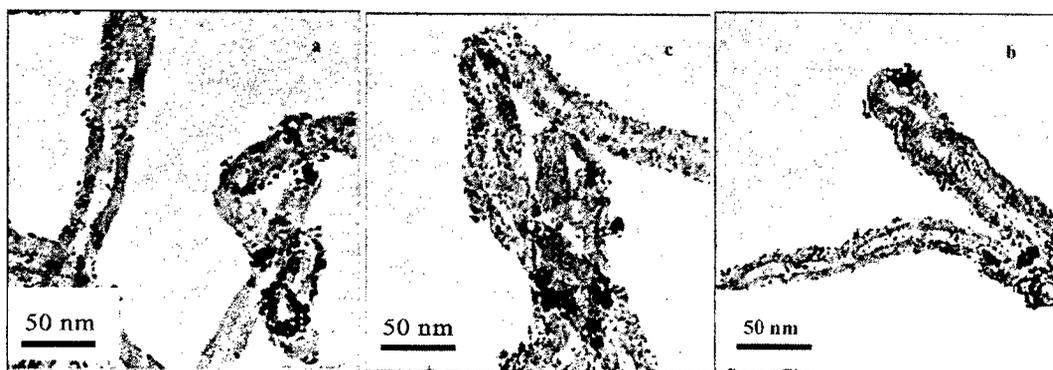


Fig. 3.8 Imágenes TEM de tres catalizadores, a) P-MWCNTS/Pd, b) F-MWCNTS/Pd, c) S-MWCNTS/Pd [64].

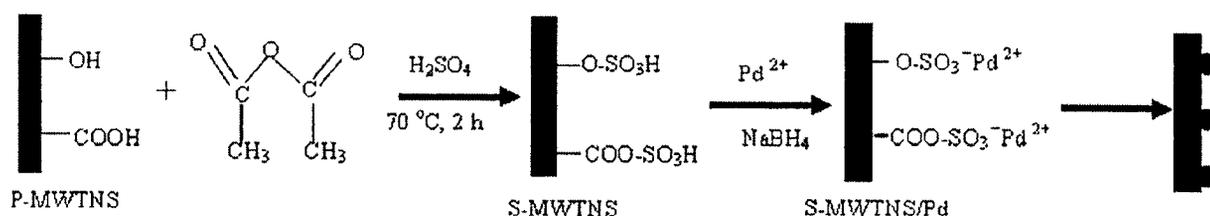


Fig. 3.9 Esquema de ilustración del proceso de síntesis del compuesto [64].

Thomas Macdonald y colaboradores [65] demostraron la unión covalente de un ácido alineado verticalmente a los SWCNTs en un sustrato de silicio vía química de diciclohexilcarbodiimida (DCC). Subsecuentemente, los restos de los grupos colgantes carboxilos en las paredes laterales de VA-SWCNTs fueron derivados a cloruros de acilo y finalmente a restos de bis-ditioéster, usando sales de cloruro de magnesio ditiobenzoato. Los restos de bis-ditioéster demostraron que actúan como agentes de transferencia de cadenas en la fragmentación reversible de polimerización por adición de la transferencia de cadenas en una superficie iniciada por “injerto desde” de la superficie de los VA-SWCNTs.

Se verificó por AFM el alineamiento vertical de los SWCNTs y el mantenimiento del proceso de síntesis. Finalmente por espectroscopía de dispersión RAMAN y AFM se confirmó la funcionalización con poliestireno. La figura 3.10 muestra el esquema de fabricación de los SWCNTs VA-bis(ditioéster).

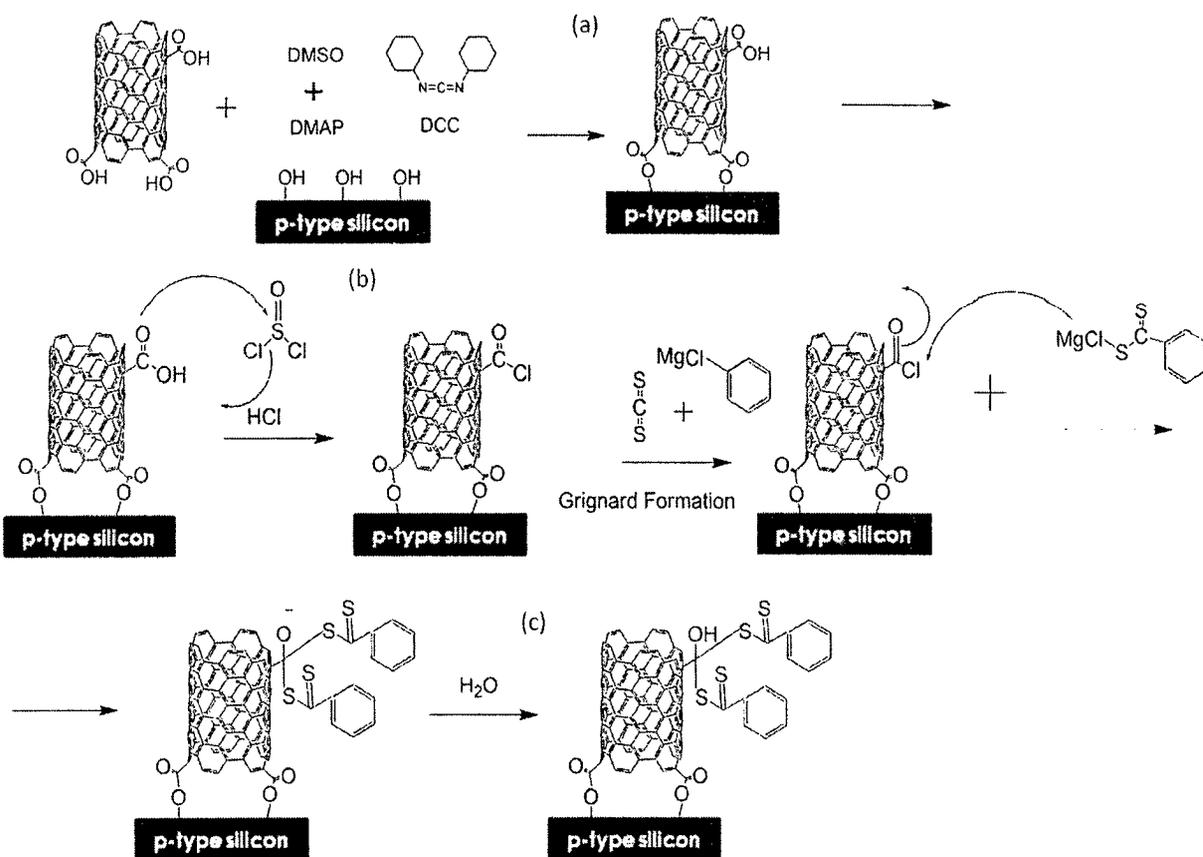


Fig. 3.10 a) Formación de SWCNTs VA-carboxilados, b) formación de SWCNTs VA-cloruro de acilo, c) formación de SWCNTs (CTA) VA-bis(ditioéster) [65].

Jiuling Chen y colaboradores [66] demostraron que la superficie de los CNTs fue funcionalizada con diferentes oxidantes químicos, peróxido de hidrógeno, mezcla de concentrado $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ y solución ácida de KMnO_4 . Las influencias en las propiedades de los CNTs fueron investigadas, tales como la estructura, tipos y contenidos de los grupos funcionales en la superficie que tienen oxígeno, los valores pH_{pzc} en la superficie hidrofílica utilizando valoración química y XRD, HREM, FTIR. La dispersión de las partículas de Pd-Pt en los CNTs funcionalizados y su actividad catalítica en la reacción principal de la hidrogenación de naftaleno para la tetralina son ambas promovidas debido a la presencia de los grupos oxígeno presentes.

La figura 3.11 muestra las imágenes de los CNTs antes de su funcionalización y después de ella.

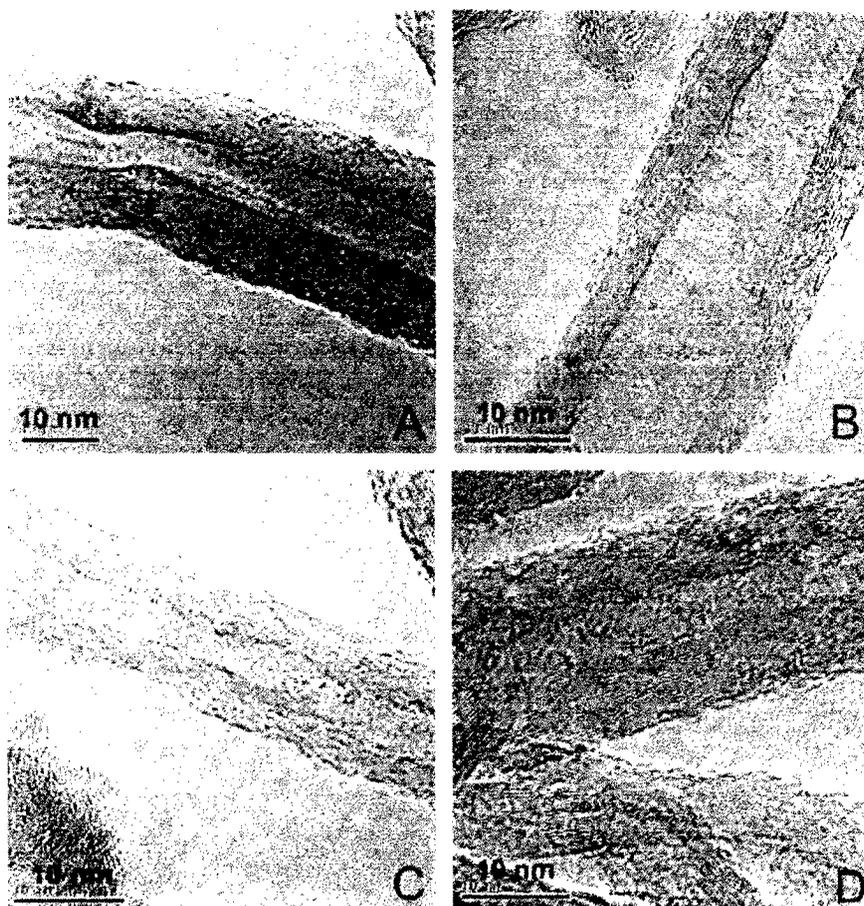


Fig. 3.11 Morfología de los CNTs antes y después de su funcionalización a) CNT-un, b) CNT-H₂O₂, c) CNT-HNO₃/H₂SO₄, d) CNT-KMnO₄ [6].

Lina Han y colaboradores [67] demostraron que hay una variedad de CNTs injertados con líquidos iónicos base imidazolio (CNT-ILS) los cuales fueron sintetizados y utilizados como catalizadores heterogéneos altamente eficientes para la producción de carbonatos cíclicos vía reacciones de cicloadición de epóxidos y CO₂. En comparación con los catalizadores heterogéneos que emplean poros de silicio y soportes de polímero, los CNT-ILS exhibieron una mejora significativa catalítica a través de las reacciones de cicloadición. Los efectos de la estructura molecular IL (longitud de cadenas alquil y contra anión) y los parámetros de reacción en el proceso catalítico de los catalizadores heterogéneos correspondientes también fueron investigados. La figura 3.12 muestra el esquema de síntesis del HRImX y CNT-ILs. Y la figura 3.13 muestra la síntesis de los carbonatos cíclicos de los epóxidos y CO₂.

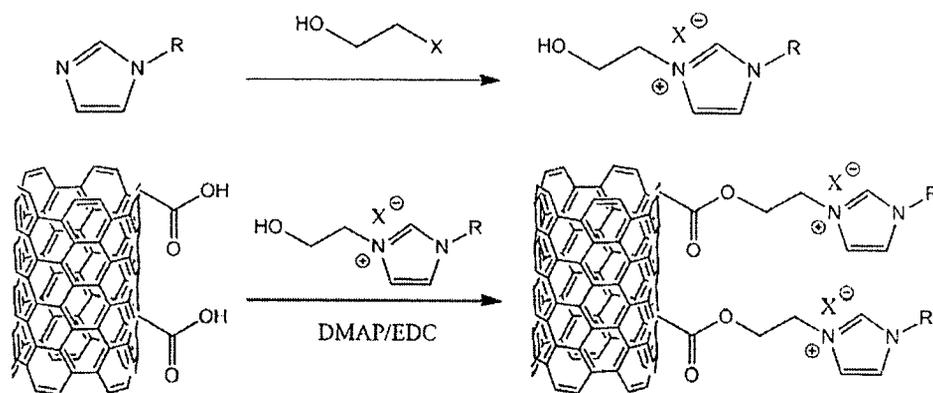


Fig. 3.12 Ilustración de la síntesis del HRImX (superior) y CNT-ILs (inferior). R-Me, Et y Bu; X, Br y I [67].

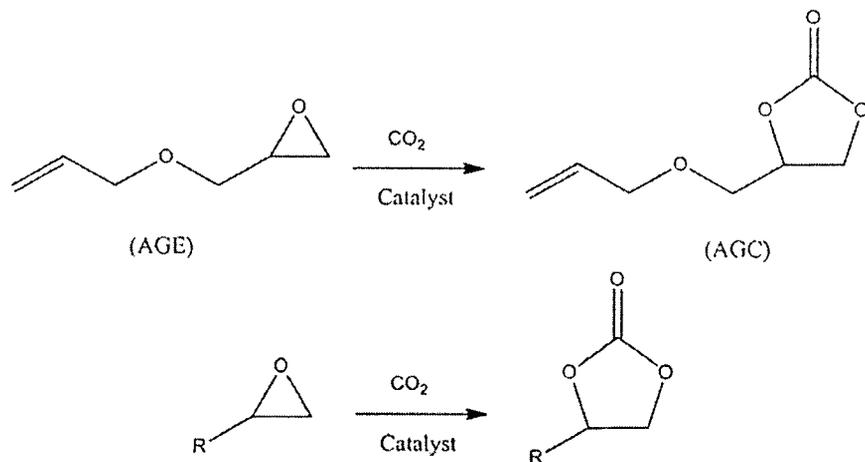


Fig. 3.13 Síntesis de carbonatos cíclicos de epóxidos y CO₂ [67].

Xiao-Feng Li y colaboradores [68] añadieron varios porcentajes de nanotubos enrollados de carbono (CCNTs) y SWCNTs a una resina epóxica, los mezclaron por agitación mecánica y luego los moldearon formando muestras en forma de hueso para perro. Las propiedades mecánicas de los compuestos fueron caracterizadas en términos de pruebas de nanoindentación y tensiles. La dureza y el módulo elástico fueron medidos usando un nanoindentador. Se empleó microscopía electrónica de barrido para investigar los mecanismos de deformación y bloqueo de los nanotubos enrollados en la matriz. La figura 3.14 muestra los nanotubos enrollados.

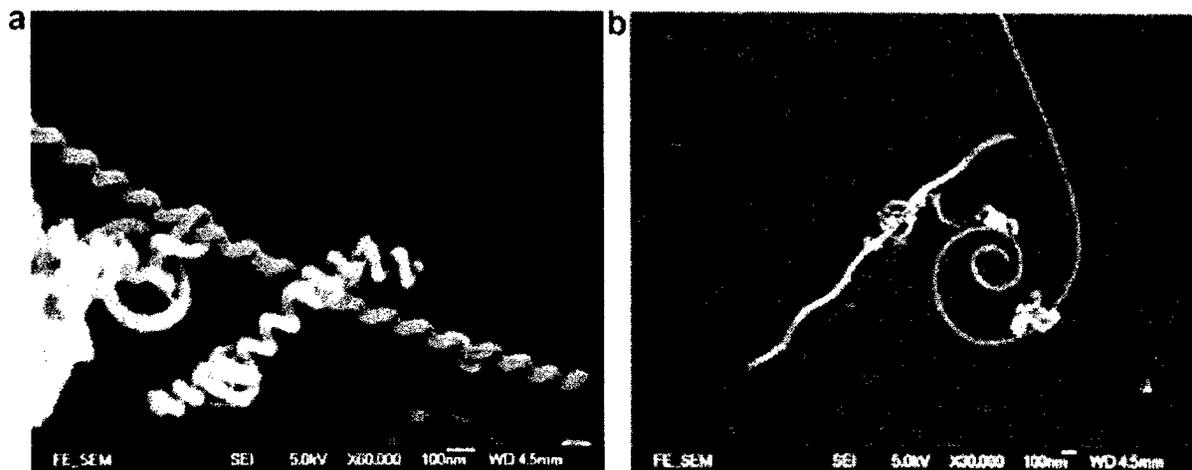


Fig. 3.14 Imágenes SEM de los diferentes CCNTs en forma de resorte [68].

Yubing Wang y colaboradores [69] investigaron la funcionalización química de SWCNTs inducida por microondas. La mayor ventaja de este proceso de alta energía, es que reduce el tiempo de reacción en el orden de minutos y el número de pasos en el proceso de reacción comparado a los procesos de funcionalización convencionales. Se realizaron dos modelos de reacción llamados amidación y cicloadición 1,3-dipolar de SWCNTs. La amidación se completó en dos pasos comparado a los procesos convencionales de tres pasos. El paso que involucra formación de ácido clorhídrico fue eliminado, y la cedencia permaneció igual. La cicloadición 1,3-dipolar de los SWCNTs se realizó en 15 min bajo condiciones de microondas. El resultado abre las puertas hacia un proceso más rápido y económico para producir SWCNTs, lo cual es extremadamente importante para su uso en aplicaciones reales.

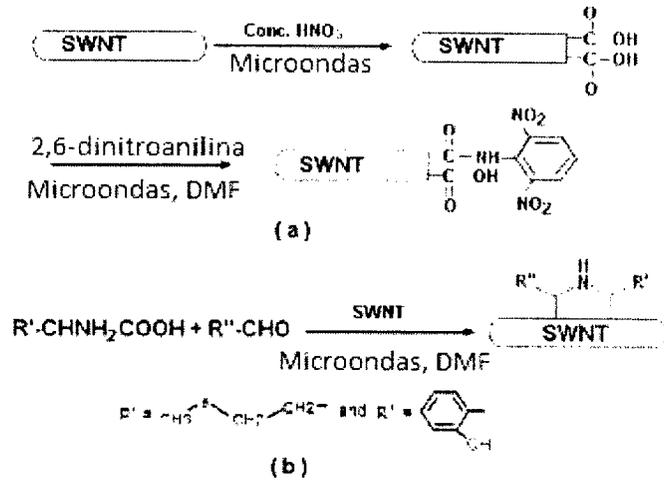


Fig. 3.15 Reacción inducida con microondas a) amidación de SWCNTs, b) cicloadición 1,2-dipolar de SWCNTs.

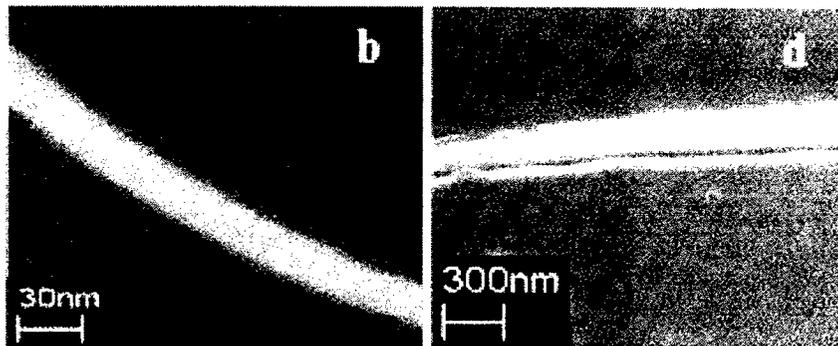


Fig. 3.16. Imágenes SEM b) SWCNT puro, d) SWCNT obtenido después de la evaporación de una gota de solución de los nanotubos en cloroformo en un sustrato de vidrio.

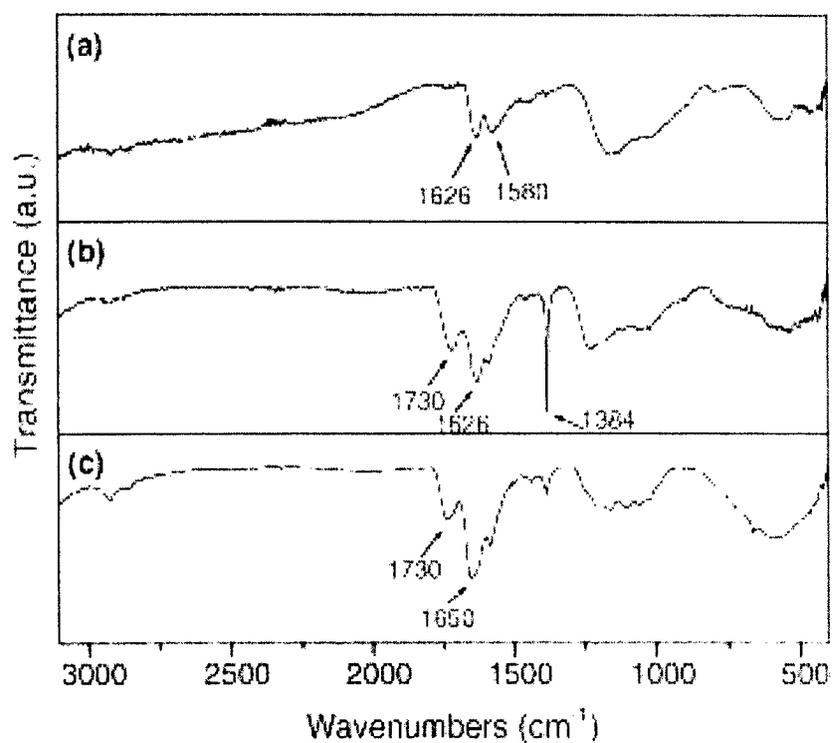


Fig. 3.17 Espectro FTIR de la reacción de amidación de los SWCNTs: a) SWCNTs puros, b) SWCNTs tratados con HNO_3 inducidos por microondas, c) SWCNTs funcionalizados con 2,6-dinitroanilina.

A manera de resumen en la tabla 5 se pueden observar algunos nanocompuestos de CNT-polímero con sus respectivos valores de conductividad eléctrica.

Tabla 5. Conductividad eléctrica de nanocompuestos CNT-polímero [49].

Tipo de polímero	Tipo de nanotubo	Umbral de percolación (peso%)	Contenido de CNT (peso%)	Conductividad máx. (S/m)
Poliestireno	MWNT	0.15-0.2	2	10^3
Policarbonato	SWNT-funcional	0.11	7	4.81
Poliestireno	SWNT-funcional	0.045	7	6.89
Poli(vinil acetato)	XD grado CNT	-	20	4.8×1
Poli(metil metacrilato)	MWNT	0.3	40	3×10
Poli(metil metacrilato)	SWNT	0.17	10	1.7×1
Poli(metil metacrilato)	SOCI2-SWNT dopado	0.17	13.5	10^4
Poli(vinil alcohol)	MWNT	5-10	60	100
Poli(vinil acetato)	SWNT	0.04	4	≈ 15
Epoxi	MWNT	0.0025	1	2

La tabla 6 muestra las propiedades mecánicas resumidas de compuestos PU-CNT, el poliuretano (PU) es un material versátil, hoy en día es ampliamente usado en recubrimientos, adhesivos, polímeros con memoria de forma, campo médico y materiales compuestos.

En la tabla 7 se observan las propiedades mecánicas de compuestos de PI-CNT, la poliimida (PI) es un polímero candidato para una variedad de aplicaciones tales como materiales de empaque, tarjetas de circuitos e intercapas dieléctricas debido a sus buenas propiedades dieléctricas, flexibilidad, alta temperatura de transición, excelente estabilidad térmica y resistencia a la radiación. Las poliimidias sirven como excelente matriz polimérica para nanocompuestos CNTs-polímeros.

Tabla 6. Propiedades mecánicas de compuestos PU-CNT [49].

Tipo de nanotubo	Método de preparación	% de mejora del módulo de CNT al 1%	% de mejora de resist. a la tensión del CNT al 1%
SWNT	Solución	25	50
MWNT-funcional	Solución	140	20
MWNT-funcional	Solución	-	63
SWNT-funcional	Electrospinning	250	104
MWNT	Polimerizac. por adición	561	397
MWNT	Polimerizac. in-situ	35	114
MWNT-funcional	Polimerizac. in-situ	54	25
MWNT-funcional	Solución	12	6
MWNT	Polimerizac. in-situ	90	90
MWNT-funcional	Polimerizac. in-situ	40	7

Tabla 7. Propiedades mecánicas de compuestos PI-CNT [49].

Tipo de nanotubo	Tipo de muestra	Contenido de CNT (% en peso)	% de mejora de módulo	% de mejora de resist. a la tensión
SWNT-funcional	Película	1	89	9
MWNT-funcional	Película	5	33	7
MWNT-funcional	Película	5	-	40
MWNT-funcional	Película	0.5	110	100
MWNT-funcional	Película	0.5	60	61
MWNT-funcional	Película	6.98	61	31
SWNT	Película	1	10	10
SWNT	Varilla	1	0	11
SWNT	Fibra	1	45	0
MWNT-funcional	Película	7.5	52	21

4 ÁREAS DE OPORTUNIDAD

De acuerdo a la revisión bibliográfica realizada en este estudio, el objetivo de la funcionalización de la superficie de los nanotubos de carbono es el incremento de las interacciones con los polímeros para que las propiedades de los nanotubos sean transferidas y mantenidas los más posible en la preparación de nanocompuestos poliméricos.

Es este sentido se visualizan las siguientes áreas de oportunidad en la funcionalización de CNTs y su aplicación en NCPs.

1. En un solo paso se podría preparar un nanocompuesto de polietileno oxidado mediante radiación UV (contiene grupos COOH altamente reactivos a la temperatura) con nanotubos de carbono donde se podría realizar una reacción de radical libre gracias a los grupos COOH del polietileno oxidado creando enlaces covalentes con el nanotubo ayudando a la dispersión y mejora de los nanocompuestos de polietileno/CNTs.
2. Utilización de CNTs purificados libres de impurezas en la preparación de nanocompuestos de poliolefinas modificadas con grupos aromáticos y/o grupos policíclicos aromáticos, lo cuales podrían mejorar la dispersión y propiedades mediante el acoplamiento de los grupos cíclicos con la estructura del nanotubo, sin dañar la estructura del CNT.
3. Funcionalización de CNTs mediante nuevas estructuras con grupos carboxílicos de baja toxicidad como el anhídrido y/o ácido itaconico por medio de reacciones de radical libre en presencia de un peróxido orgánico y utilizando ultrasonido de baja energía como energía de activación del peróxido. Los nanotubos funcionalizados por este medio se podrían utilizar en la preparación de nanocompuestos de poliamida/CNTs, poliéster/CNTs, así como para la posterior modificación con aminas, ésteres etc.
4. El método de funcionalización por plasma aún tiene mucho por descubrir ya que está en plena fase de desarrollo, el grado de funcionalización, el efecto sobre las propiedades eléctricas, químicas, mecánicas, etc., todavía no son bien estudiados, lo cual puede ser una gran oportunidad para explotar un poco más esta área.

5. La aplicación de microondas ha aumentado en gran medida los últimos 10 años debido a la evolución de los equipos. Se puede probar su utilización en nuevos materiales, ya que su mayor uso se ha aplicado en poliéteres, poliésteres, poliacrílicos, poliamidas, oliimidadas, etc.
6. También se puede incrementar la producción de nanocompuestos híbridos, ya que se promueve la formación de cristales más perfectos y la distribución de tamaño es más homogénea respecto a la temperatura de cristalización. Utilizando radiación se reduce el tiempo de procesamiento y bajo consumo de energía.
7. El uso de microondas para producción de NCPHs es un tema que se puede explotar con gran potencial actualmente, de tal manera que se pueda conocer el comportamiento de las reacciones de polimerización y la formación del híbrido con los CNTs, ya sean puros o funcionalizados.

5 CONCLUSIONES

1. Se realizó una recopilación del estado del arte sobre nanotubos de carbono y nanocompuestos poliméricos.
2. Se analizó la bibliografía obteniendo las principales metodologías de funcionalización de nanotubos de carbono con polímeros.
3. Se visualizaron diferentes opciones acerca de las diferentes áreas de oportunidad en la modificación y funcionalización de nanotubos de carbono.
4. Un buen reto para el desarrollo de CNTs-polímeros es mejorar la dispersión de los nanotubos en la matriz polimérica, ya que de ello dependen las propiedades finales mecánicas, eléctricas y ópticas del nanocompuesto.
5. También se concluye que actualmente los nanotubos de carbono tienen una muy extensa variedad de aplicaciones que cada día se busca optimizar los procesos de obtención y economizar costos.

6 REFERENCIAS

1. Hussain F., Hojjati M. Okamoto M., Gorga R.E., *Journal Composite Materials*, Vol. 40, No. 17, 2007, pp. 1511-1575.
2. Rong M.Z., *Journal of Applied. Polymer Science*, Vol. 92, et al, 2004, pp. 1771-1781.
3. W. E. Van Zyl, *Macromolecular Materials Engineer*, 2002, pp. 287, 106-110.
4. Fu Q., Zhao P., Wang K., Yang H., Zhang Q., Dua R., *Polymer* Vol. 48, No. 19, 2007, pp. 5688-5695.
5. Zhang H., Zhang Zh, *European Polymer Journal*, 2007, Vol. 43, No. 8, pp. 3197-3207.
6. Zheng J. Zhang Zh. Qi J., Li P. Peng M., *Journal Materials Science*, 2010.
7. D.R. Paul, L. M. Robenson, *Polymer Nanotechnology: Nanocomposites*. *Polymer* 49, 2008, pp. 3187-3204.
8. R. Pfaendner, *Nanocomposites: Industrial opportunity or challenger?* *Polymer Degradation and Stability* 95, 2010, pp. 369-373.
9. N. G. Sahoo, S. Rana, J. W. Cho, L. Li, S. H. Chan. *Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes*. *Progress in Polymer Science* 35, 2010, pp. 837-867.
10. J. N. Coleman, U. Khan, W. J. Blau, Y. K. Gun'ko. *Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites*. *Carbon* 44, 2006, pp. 1624-1692.
11. W. D. Zhang, L. Shen, I. Y. Phang, T. Liu, *Carbon Nanotubes Reinforced Nylon-6 Composite Prepared by Simple Melt-Compounding*, *Macromolecules* 37, 2004, pp. 256-259.
12. W. Shao, Q. Wang, F. Wang, Y. Chen, *The Cutting of Multi Wall Carbon Nanotubes and their Strong Interfacial Interaction with polyamide 6 in the solid state*. *Carbon* 44, 2006, pp. 2708-2714.
13. A. Kubacka, C. Serrano, M. Ferrer, H. Lunsdorf, P. Bielecki, M. L. Cerrada, M. F.. Garcia, *High Performance Dual Action Polymer-TiO₂ Nanocomposite Films Via Melting Processing*. *Nano Letters* 7, 2007, pp. 2529-2534.
14. E. Duquesne, S. Moins, M. Alexandre, P. Dubois. *How can nanohybrids enhance Polyester/Sepiolite Nanocomposite Properties?* *Macromolecular Chemistry and Physics* 208, 2007, pp. 2542-2550.

15. Q. Rong, A. Zhu, T. Zhong. Poly (styrene-n-butyl acrylate-methyl methacrylate)/Silica Nanocomposites Prepared by emulsion polymerization. *Journal of Applied Polymer Science* 120, 2011, pp. 3654-3661.
16. Y. Wada, T. Kobayashi, H. Yamasaki, T. Sakata, N. Hasegawa, H. Mori, Y. Tsukahara. Nanohybrid polymer prepared by successive polymerization of methacrylate monomer containing silver nanoparticles in situ prepared under microwave irradiation. *Polymer* 48, 2007, pp. 1441-1444.
17. P.C. Ma, J. K. Kim, B. Z. Tang. Effects of silane functionalization on the properties of carbon nanotube/epoxy nanocomposites. *Composites Science and Technology* 67, 2007, pp. 2965-2972.
18. B. P. Singh, D. Singh, R. B. Mathur, T. L. Dhama. Influence of Surface modified MWCNTs on the Mechanical, Electrical and Thermal Properties of Polyimide Nanocomposites. *Nanoscale Res Lett* 3, 2008, pp. 444-453.
19. P. C. Ma, N. A. Siddiqui, G. Marom, J. K. Kim Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer- based nanocomposites: A review. *Composites: Part A* 41, 2010, pp. 1345-1367.
20. M. Liu, y. Yang, T. Zhu, Z. Liu, Chemical Modification of Single Walled Carbon Nanotubes with peroxytrifluoroacetic acid, *Carbon* 43, 2005, pp. 1015-1020.
21. P. Liu, Modifications of Carbon Nanotubes with Polymers. *European Polymer Journal* 41, 2005, pp. 2693-2703.
22. Y. Wang, Z. Iqbal, S. Mitra. Microwave-induced rapid chemical functionalization of single-walled carbon nanotubes, *Carbon* 43, 2005, pp. 1015-1020.
23. Z. Hou, B. Cai, H. Liu, D. Xu. Ar, O₂, CHF₃ and SF₆ Plasma treatments of screen-printed carbon nanotube films for electrode applications, *Carbon* 46, 2008, pp. 405-413.
24. Q. Li, Y. Ma, C. Mao, C. Wu, Grafting modification and structural degradation of multi-walled carbon nanotubes under the effect of ultrasonics sonochemistry, *Ultrasonics Sonochemistry* 16, 2009, pp. 752-757.
25. B. Nowack, T. D. Bucheli, Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment, *Environmental Pollution*, 150, 2007, 5-22.

26. V. Türk, C. Kaiser, S. Schaller, Invisible but tangible? Societal opportunities and risks of nanotechnologies, *Journal of Cleaner Production* 16, 2008, pp. 1006-1009.
27. M. N. Moore, Do nanoparticles present ecotoxicological risks for the health of aquatic environment? *Environment International* 32, 2006, pp. 967-976.
28. K. Savolainen, L. Pylkkänen, H. Norppa, G. Falck, H. Lindberg, T. Tuomi, M. Vippola, H. Alenius, K. Hämeri, J. Koivisto, D. Brouwer, D. Mark, D. Bard, M. Berges, E. Janskowska, M. Posniak, P. Farmer, R. Singh, F. Krombach, P. Bihari, G. Kasper, M. Seipenbusch, Nanotechnologies, engineered nanomaterials and occupational health and safety- A review, *Safety Science* 48, 2010, pp. 957-963.
29. S.M. Hussain, L. K. B. Stolle, A. M. Schrand, R. C. Murdoc. K. O. Yu, D. M. Mattie, J. J. Schlager, M. Terrones. Toxicity Evaluation for Safe use of Nanomaterials: Recent Achievements and Technical Challenges *Advanced Materials* 21, 2009, pp. 1549-1559.
30. V. C. Delgado, Nanocompuestos de base tubos de carbon en polietilentereftalato: funcionalización e hibridación, 2009.
31. Ijima S., *Nature*. 1991, pp. 354, 7, 56.
32. M. Montiuix, V. L. Kuznetsov, Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes. *Carbon* 33, pp. 925-930.
33. Rakov, E. G. *Russ. Chem. Rev.* pp. 69, 35, 2000.
34. Kingston, C. T. y Simard, B. *Anal. Lett.* 36, 3119, 2003.
35. Krestinin, A. V., Kiselev, N. A., Raevskii, A. V., Ryabenko, A. G., Zakharov, D. N., Zvereva, G. I., *Euras. Chem. Tech. J.*, 5, 7, 2003.
36. Maser, W. K., Benito, A. M., Martínez, M. T., *Carbon*. 40, 1685, 2002.
37. Guo., T., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D. T., Smalley, R. E. *Chem. Phys. Lett.* 243, 49, 1995.
38. De Jong, K. y Geus, J. W., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, pp. 42, 481, 2000.
39. Ijima S. Ichihashi T., *Nature* 1993, 363, 603 – 605.
40. Charles P. Poole Jr., Frank J. Owens, *Int. to nanotech.*, Wiley Interscience 2003, pp. 103-132.
41. Gogotsi, Y. *Nanotubes and Nanofibers*. Taylor & Francis Group. U.S.A. pp. 1, 2006.
42. Ijima S. Ichihashi T., *Nature* 1993, 363, 603 – 605.

43. Smalley R., Thess A., Lee R., Nikolaev P., et. al, Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes. (*Science*), 273, No. 5274, 1996.
44. Gogotsi, Y. Nanotubes and Nanofibers. Taylor & Francis Group. U.S.A. pp. 1, 2006.
45. M. Endo, K. Takeuchi, S. Igarashi, K. Kobori M. Shiraishi and H. W. Kroto, *Phys. Chem. Solids* Vol. 54, 1993, pp. 1841.
46. M. Jose-Yacamán, M. Miki-Yoshida, L. Rendon and J. G. Santiesteban, *Appl. Phys. Lett.* 62, 1993, pp. 657.
47. Qin L.C. *J. Mat. Sci. Lett.* 16, 1997, pp. 457 – 459.
48. R. L. V. Wal, T. M. Ticich, Flame and Furnace Synthesis of Single-Walled and Multi-Walled Carbon Nanotubes and Nanofibers, *Journal of Physics Chemistry B* 105, 2001, pp. 10249-10256.
49. N. G. Sahoo, S. Rana, J. W. Cho, L. Li, S. H. Chan, *Progress in Polym. Sci.* 35, 2010, pp. 837-867.
50. Cruz-Delgado V.J., Avila-Horta C.A. Peres-Camacho O., García-Zamora M., Comparan-Padilla V.E., Medellín-Rodríguez F.J. 72, pp. 675-692.
51. Chapter 2 – Chemical functionalization and polymer grafting of carbon nanotubes.
52. Hirsch A., Vostrowsky, *Topics Curr. Chem.* 2005, pp. 193-237.
53. Vikas Mittal, An overview, 2011, pp. 1-24.
54. Burghard M., Balasubramanian K., *Small.*, 2005, pp. 181-92.
55. Tsan-Yao Chena, Tsang-Lang Lina, Chien-Chung Chen, Chieng-Ming Chen and Chia-Fu Chen, *J. Chinese Chemical Society*, No. 56, 2009, pp. 1236-1243.
56. Hdz. Hdz, E., Neira Velázquez, M. G., Ramos de Valle, L. F., Ponce, A., Weinkauff, D. Changing the Surface Characteristics of CNF, from Hydrophobic to Hydrophilic, Via Plasma Polymerization with Acrylic Acid, *J. Nano Res.*, 2010, pp. 9, 45-53.
57. Célini N., Bergaya F., Poncin Epailard F., Grafting of hydrocarbon moieties on smectites by cold acetylene plasma and characterization of plasma-treated clay mineral polyethylene nanocomposites, *Polymer* 1, 2007, pp. 48, 58-67.
58. Jeon H. S., Rameshwaram J. K, Kim G., Weinkauff D. H., Characterization of polyisopropene-clay nanocomposites prepared by solution blending, *Polymer* 19, 2003, pp. 5749-5758.

59. Shi D., Guo Y., Dong Z., Lian J., Wang W., Liu G., Wang L., Ewing R. C., Quantum-Dot-Activated Luminescent Carbon Nanotubes via Nano Scale Surface Functionalization for In Vivo Imaging, *Adv. Mater.* 19, 2007, pp. 4033-4037.
60. M. N. Nadagouda, R. S. Varma, Microwave-Assisted synthesis of crosslinked poly(vinyl alcohol) nanocomposites comprising single-walled carbon nanotubes, multi walled carbon nanotubes, and buckminsterfullerene, *Macromolecular Rapid Communications* 28, 2007, pp. 842-847.
61. Aline M. F. Lima, Vinicius G. de Castro, Raquel S. Borges, G. laura G. Silva, *Polymers*, 2012, vol. 22, pp. 117-124.
62. S.B. Kondawar, M.D. Deshpande, S.P. Agrawal, *International Journal of Composite Materials*, 2012, pp. 32-36.
63. Jun Zheng • Zhongming Zhu, Ji Qi, Zhi Zhou, Peng Li, Mao Peng, *Journal Mater. Sci.* Vol. 46, No. 3, 2011, pp. 648-658, 1579-1581.
64. Zhi-Peng Sun, Xiao-Gang Zhang, Yan-Yu Liang, Hu-Lin Li, A facile approach towards sulfonate functionalization of multi-walled carbon nanotubes as Pd catalyst support for ethylene glycol electro-oxidation, *Journal of Power Sources*, 2009, pp. 366-370.
65. Thomas Macdonald, Christopher T. Gibson, Kristina Constantopoulos, Joseph G. Shapter, Functionalization of vertically aligned carbon nanotubes with polystyrene via surface initiated reversible addition fragmentation chain transfer polymerization, *Applied Surface Science*, 2012, pp. 2836-2843.
66. Jiuling Chen, Qinghai Chen, Qing Ma, Influence of surface functionalization via chemical oxidation on the properties of carbon nanotubes, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, pp. 32-38.
67. Lina Han, Haiqing Li, Soo-Jin Choi, Moon-Seok Park, Seon-Myong Lee, Yu-Jin Kim, Dae-Won Park, Ionic liquids grafted on carbon nanotubes as highly efficient heterogeneous catalysts for the synthesis of cyclic carbonates, *Applied Catalysis A: General*, 2012, pp. 67-72.

68. Xiao-Feng Li a, Kin-Tak Lau a, Yan-Sheng Yin, Mechanical properties of epoxy-based composites using coiled carbon nanotubes, *Composites Science and Technology*, 2007, pp. 2876–288.
69. Y. Wang, Z. Iqbal, S. Mitra, *Carbon*, Vol. 43, 2005, pp. 1015-1020.

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 2.1 Nanotubos de pared simple	6
Fig. 2.2 Nanotubos de carbono concéntricos.....	6
Fig. 2.3 Arreglo experimental para sintetizar CNT's por evaporación láser.....	7
Fig. 2.4 Esquema de un reactor de arco eléctrico.....	8
Fig. 2.5 Diagrama del montaje CVD en su forma más simple.....	9
Fig. 2.6 Lámina de grafeno que muestra los vectores base a_1 y a_2 de las dos celdas unidad bidimensionales, el vector de eje T sobre el cual la hoja es enrollada para generar la estructura tipo armchair y el vector circunferencial C_h en los ángulos rectos T en la hoja generada por estructuras zigzag y quirales.....	11
Fig. 2.7 Ilustración de algunas estructuras posibles de CNTs, dependiendo la forma en que las láminas de grafito estén enrolladas: (a) estructura de armchair; (b) estructura zigzag; (c) estructura quiral.....	11
Fig. 2.8 Imagen de Microscopía Electrónica de Transmisión (vista longitudinal) de un c-MWCNT concéntrico fabricado por arco eléctrico. En un inserto esquematizado del modelo de tipo muñeca rusa de grafenos.....	13
Fig. 2.9 Esquema de un transistor hecho de nanotubos de carbono	17
Fig. 2.10 Grupos oxidados formados en la superficie del nanotubo de carbono mediante tratamiento con ácidos.....	19
Fig. 2.11 Funcionalización de CNTs a través de la oxidación con ácidos seguida de un acoplamiento basado en carboxilos	20
Fig. 2.12 Reacciones de adición de nanotubos de carbono	21
Fig. 2.13 Imágenes SEM de a) SWCNTs puros, b) SWCNTs funcionalizados con as-mirtanilamina, c)SWCNTs funcionalizados con AK, y d) SWCNTs funcionalizados con PPL	23
Fig. 2.14 a) Nanotubos puros y (b-f) nanotubos modificados con diferentes espesores de recubrimiento polimérico de PMMA injertado sobre la superficie.....	24

Fig. 2.15 Funcionalización covalente de un nanotubo por polimerización aniónica.	24
Fig. 2.16 Imágenes de TEM a) MWCNTs puros, b)MWCNTs purificados y cortados, c) MWCNT modificado con quitosán.	25
Fig. 2.17 Diferentes posibilidades de funcionalización covalente y un ejemplo de no covalente.....	28
Fig. 3.1 Micrografías de SEM de nanocompuestos de PU con: a) MWCNT-COOH, b) MWCNT-NH ₂	35
Fig. 3.2 Estructura de la polianilina.....	36
Fig. 3.3 SEM de MWCNTs a) MWCNTs funcionalizados, b) PANI y c) compuesto de PANI-CNTs.....	36
Fig. 3.4 Patrón de difracción de Rayos X de PANI-CNT y PANI pura.	36
Fig. 3.5 Conductividad eléctrica (σ) de la PANI y compuesto de PANI-CNT.	36
Fig. 3.6 Comportamiento de propiedades mecánicas de tensión de nanocompuestos de PP con MWCNTs con y sin funcionalización con diferentes contenidos de nanotubos.	37
Fig. 3.7 Imágenes de POM de (a) PP puro, (b) PPgMWCNTs/PP (2peso%), (c) MWCNTs/PP (2 peso%)	38
Fig. 3.8 Imágenes TEM de tres catalizadores, a) P-MWCNTS/Pd, b) F-MWCNTS/Pd, c) S-MWCNTS/Pd.....	39
Fig. 3.9 Esquema de ilustración del proceso de síntesis del compuesto	39
Fig. 3.10 a) Formación de SWCNTs VA-carboxilados, b) formación de SWCNTs VA-cloruro de acilo, c) formación de SWCNTs (CTA) VA-bis(ditioéster).	40
Fig. 3.11 Morfología de los CNTs antes y después de su funcionalización a) CNT-un, b) CNT-H ₂ O ₂ , c) CNT-HNO ₃ /H ₂ SO ₄ , d) CNT-KMnO ₄	41
Fig. 3.12 Ilustración de la síntesis del HRImX (superior) y CNT-ILs (inferior). R-Me, Et y Bu;X, Br y I.....	42
Fig. 3.13 Síntesis de carbonatos cíclicos de epóxidos y CO ₂	42
Fig. 3.14 Imágenes SEM de los diferentes CCNTs en forma de resorte.....	43

Fig. 3.15 Reacción inducida con microondas a) amidación de SWCNTs, b) cicloadición 1,2-dipolar de SWCNTs.	44
Fig. 3.16. Imágenes SEM b) SWCNT puro, d) SWCNT obtenido después de la evaporización de una gota de solución de los nanotubos en cloroformo en un sustrato de vidrio.....	44
Fig. 3.17 Espectro FTIR de la reacción de amidación de los SWCNTs: a) SWCNTs puros, b) SWCNTs tratados con HNO ₃ inducidos por microondas, c) SWCNTs funcionalizados con 2,6-dinitroanilina.	45

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Comparación de SWCNTs y MWCNTs	14
Tabla 2. Funcionalización covalente de los CNTs	27
Tabla 3. Funcionalización no covalente de los CNTs	29
Tabla 4. Temperatura de transición vítrea (T _g) y de Fusión (T _m) de los nanocompuestos de PU/MWCNTs.....	35
Tabla 5. Conductividad eléctrica de nanocompuestos CNT-polímero.....	46
Tabla 6. Propiedades mecánicas de compuestos PU-CNT	47
Tabla 7. Propiedades mecánicas de compuestos PI-CNT	47

NOMENCLATURA

NCPs: Nanocompuestos poliméricos

CNTs: Nanotubos de Carbono (Carbon Nanotubes)

SWNTs: Nanotubos de Pared Simple (Single Wall Nanotubes)

SWCNTs: Nanotubos de Carbono de Pared Simple (Single Wall Carbon Nanotubes)

MWNTs: Nanotubos de Pared Múltiple (Multi Wall Nanotubes)

MWCNTs: Nanotubos de Carbono de Pared Múltiple (Multi Wall Carbon Nanotubes)

μm : micras

%: Por ciento

torr: Torriceli (unidad de presión)

m: metros

mm: milímetros

$^{\circ}\text{C}$: Grados centígrados

nm: nanómetros

S/m: Siemens/metro

CVD: Deposición Química de Vapor (Chemical Vapor Deposition)

Armchair: Estructura en forma de sillón

STM: Microscopía de Efecto Túnel (Scanning Tunneling Microscope)

V: Volts

FETs: Transistores de Efecto de Campo (Field Effect Transistors)

SEM: Microscopía Electrónica de Barrido (Scanning Electron Microscopy)

TEM: Microscopía Electrónica de Transmisión (Transmission Electron Microscopy)

AK: Amino Lipase (Grasa amino)

PPL: Grasa porcina de páncreas (Porcine Pancrease Lipase)

PU: Poliuretano

PANI: Polianilina

DSC: Calorimetría Diferencial de Barrido (Differential Scanning Calorimetry)

TGA: Análisis Termogravimétrico (Termogravimetric Analysis)

Tg: Temperatura de transición vítrea (Glass transition)

Tm: Temperatura de fusión (Melting Temperature)

FTIR: Espectroscopía de Infrarojo por Transformada de Fourier (Fourier Transferred Infrared Spectroscopy)

Pd: Paladio

VA-SWCNT: Nanotubos de Carbono de Pared Simple Alineados Verticalmente (Vertically Aligned-Single Wall Carbon Nanotubes)

AFM: Microscopía de Fuerza Atómica (Atomic Force Microscopy)

HREM: Microscopía Electrónica de Alta Resolución (High Resolution Electronic Microscopy)

Radiación UV: Radiación Ultra Violeta

PMMA: polimetil metacrilato

DNA: Ácido desoxirribonucleico

POM: Polioxido de metileno

PP: Polipropileno

Pt: Platino

S-MWCNTs: Nanotubos de carbono de pared múltiple sulfonados (Sulfonated Multi Wall Carbon Nanotubes)

VA-SWCNT: Nanotubos de Carbono de Pared Simple Alineados Verticalmente (Vertically Aligned-Single Wall Carbon Nanotubes)

CTA: Cellulose Triacetate

CCNTs: Nanotubos de Carbono enrollados (Coiled Carbon Nanotubes)

NCPH: Nanocompuesto Híbrido

ppm: partes por millón

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por proporcionar los medios económicos para la realización de mi especialidad, así como la elaboración de éste proyecto de investigación.

Al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), por darme la oportunidad de ser estudiante de este centro y proporcionarme los medios necesarios para la realización de mi especialización en Química Aplicada con la opción de Procesos de Transformación de Plásticos.

A mi asesor el Dr. Juan Guillermo Martínez Colunga, por brindarme el apoyo y asesoría para poder culminar este proyecto de caso de estudio, así como mis revisores y sinodales el M.C. Rafael Aguirre Flores y el Dr. Pablo Gonzalez Morones, por sus valiosos comentarios y sugerencias para realizar este trabajo.

Agradezco a mis padres Ricardo Pérez y Carina Coronado, por darme ánimos y aliento para poder terminar una meta más en mi vida, igualmente a mis hermanos Karina Pérez y Salvador Pérez.

Y finalmente, pero no menos importante, agradezco a todos mis compañeros del CIQA, por su apreciable apoyo cuando lo fue necesario y por todos los momentos que compartimos en este período de aprendizaje, así como a todas las personas que conocí en este centro de investigación y con quien también compartí momentos muy especiales.

A todos muchas gracias.