

# EFFECTOS DEL USO DE ELECTRODOS PERFORADOS, SOBRE LA DEPOSICIÓN ELECTROFORÉTICA DE NANOTUBOS DE CARBONO SOBRE FIBRAS

Por:

Juan Carlos Canaza Aranibar



**Proyecto de Grado Presentado en Cumplimiento de los  
Requisitos para la Obtención del Grado Académico de:**

**INGENIERO DE MATERIALES**

UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRES

FACULTAD DE INGENIERÍA

CARRERA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y DE MATERIALES

Septiembre 2019



**UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS  
FACULTAD DE INGENIERIA**



**LA FACULTAD DE INGENIERIA DE LA UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS AUTORIZA EL USO DE LA INFORMACIÓN CONTENIDA EN ESTE DOCUMENTO SI LOS PROPÓSITOS SON ESTRICTAMENTE ACADÉMICOS.**

**LICENCIA DE USO**

El usuario está autorizado a:

- a) Visualizar el documento mediante el uso de un ordenador o dispositivo móvil.
- b) Copiar, almacenar o imprimir si ha de ser de uso exclusivamente personal y privado.
- c) Copiar textualmente parte(s) de su contenido mencionando la fuente y/o haciendo la cita o referencia correspondiente en apego a las normas de redacción e investigación.

El usuario no puede publicar, distribuir o realizar emisión o exhibición alguna de este material, sin la autorización correspondiente.

**TODOS LOS DERECHOS RESERVADOS. EL USO NO AUTORIZADO DE LOS CONTENIDOS PUBLICADOS EN ESTE SITIO DERIVARA EN EL INICIO DE ACCIONES LEGALES CONTEMPLADAS EN LA LEY DE DERECHOS DE AUTOR.**

## DEDICATORIA

### *A DIOS*

*Por su infinita bondad y amor, dándome las fuerzas y la perseverancia de seguir adelante y así alcanzar mis metas y objetivos trazados.*

### *A MIS PADRES*

*HUGO y ANA, quienes creyeron que la educación es el mejor regalo y la mejor herencia que se le puede dar a un hijo, ellos se sacrificaron y dieron todo para que concluya una etapa más de mi formación integral.*

### *A MIS PROFESORES,*

*Por su apoyo constante en mi formación profesional, paciencia y devoción al instruirme.*

**Juan Canaza**

## AGRADECIMIENTO

A la Universidad Mayor de San Andrés y Facultad de Ingeniería a través de la carrera de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales por los conocimientos impartidos, durante los cuatro años de mi formación profesional.

Al Departamento de Ingeniería Mecánica de la Universidad de Delaware, del estado de Delaware, Estados Unidos, por el uso de los ambientes y equipos de laboratorio del “Laboratorio de Compuestos Multifuncionales”; donde se prepararon los materiales y equipos necesarios para la ejecución del presente estudio.

Mi sincero agradecimiento a todos los Docentes de la carrera de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales, en especial a los Ingenieros Tito Zegarra, Rodny Balanza, Juan Carlos Montenegro, Dr. Jaime Ortega y Dr. Horacio Cortez por sus conocimientos, apoyo y colaboración durante mi formación profesional.

Mi agradecimiento al Dr. Horacio Cortez, por sus correcciones en la redacción del presente trabajo y al Dr. Erik Thostenson, por su asesoramiento en la ejecución de las pruebas experimentales, efectuadas en el “Laboratorio de compuestos multifuncionales” del Departamento Académico de Ingeniería mecánica; asimismo por las facilidades brindadas para el uso de materiales, equipos y reactivos químicos necesarios para la culminación del presente trabajo de investigación.

## RESUMEN

El uso de electrodos perforados en lugar de electrodos no-perforados, mejora la deposición electroforética de nanotubos de carbono sobre fibras, para lo cual, se consideraron tres variables: concentración de nanotubos de carbono, tiempo de deposición y uso de electrodo perforado. Tras concluir los ensayos experimentales, se determina que la mejora de la deposición electroforética de nanotubos de carbono sobre fibras si es posible, y que la variable que mayor incidencia produce en la cantidad y calidad de los nanotubos depositados es el uso de electrodos perforados.

La deposición de CNTs se realizó en el laboratorio de “Laboratorio de Compuestos Multifuncionales” del Departamento de Ingeniería Mecánica” de la Universidad de Delaware. Se siguió el diseño experimental, con tres variables independientes, sin replicas para cada una de las pruebas realizadas; totalizando 32 pruebas.

Para la evaluación de cada variable escogida, se consideró 4 niveles para la variable del tiempo de 1, 5, 10 y 15 minutos, y para la variable del tipo de electrodo tuvo valores de de 1 para electrodo perforado y 2 para electrodo no-perforado, y finalmente la variable concentración de CNTs tuvo los valores de 1 y 0,5 g/L.

De acuerdo con el análisis de varianza se determinó que el tiempo y el tipo de electrodo tienen un efecto significativo sobre la deposición electroforética de CNTs usando electrodos perforados. El mayor peso de CNTs depositado sobre fibras polyester y Astroquartz III, se obtiene con una concentración de 1 g/L de CNTs, electrodo perforado.

Palabras clave: Deposición Electroforética de CNTs, concentración de CNTs, PEI, Electrodo perforado.

## Tabla de contenidos

DEDICATORIA .....	ii
AGRADECIMIENTO .....	iii
RESUMEN.....	iv
CAPITULO I .....	1
Introducción.....	1
1.1.    Introducción.....	1
1.2.    Antecedentes .....	2
1.3.    Estudio del problema .....	3
1.3.1.    Análisis del problema.....	3
1.3.2.    Identificación del problema .....	4
1.3.3.    Planteamiento del problema.....	4
1.4.    Objetivos.....	5
1.4.1.    Objetivo General.....	5
1.4.2.    Objetivos Específicos .....	5
1.5.    Justificación.....	5
1.5.1.    Justificación socioeconómica .....	5
1.5.2.    Justificación económica .....	8
1.5.3.    Justificación académica .....	8
CAPITULO II .....	9
Marco Teórico.....	9
2.1.    Materiales compuestos .....	9
2.2.    Laminados.....	10
2.3.    Materiales compuestos jerárquicos.....	11
2.4.    Modificación de la interfase de compuestos poliméricos de fibra reforzada .....	13
2.5.    Funcionalización de Nanomateriales .....	15
2.6.    Nanotubos de carbono .....	16
2.7.    Tratamiento con Ozono y PEI .....	17
2.8.    Deposición electroforética de nanotubos de carbono .....	18
2.9.    Campo eléctrico.....	20
2.10.    Formación de gases .....	21
2.11.    Supresión de los gases formados .....	22
2.11.1.    Aplicación de voltajes bajos.....	22

2.11.2.	Electrodos de paladio .....	22
2.11.3.	Adición de químicos.....	23
2.11.4.	Corriente Alterna .....	23
2.11.5.	Electrodos perforados.....	23
CAPITULO III .....		24
Metodología de la investigación.....		24
3.1.	Hipótesis y definición de variables .....	24
3.1.1.	Hipótesis .....	24
3.1.2.	Población .....	24
3.1.3.	Muestra .....	24
3.1.4.	Variables de estudio .....	24
3.2.	Diseño de pruebas .....	25
CAPITULO IV.....		27
Procedimiento experimental .....		27
4.1.	Sistema de experimentación .....	27
4.2.	Datos del experimento.....	29
4.2.1.	Funcionalización de nanotubos de carbono.....	29
4.2.2.	Polielectrolito PEI .....	32
4.2.3.	Importancia de la Dispersión de CNTs .....	34
4.2.4.	pH de la solución.....	36
4.2.5.	Ensamble de electrodos.....	36
4.3.	Experimentación.....	38
CAPITULO V.....		44
Resultados y discusiones .....		44
5.1.	Resultados y Discusiones.....	44
5.2.	Desarrollo de pruebas .....	44
5.3.	Fibras Polyester.....	44
5.3.1.	Efecto del tipo de electrodo .....	44
5.3.2.	Efecto de la variación de la concentración de CNTs.....	47
5.3.3.	Caracterización morfológica de las deposiciones de CNTs .....	48
5.3.4.	Análisis del diseño experimental en fibras polyester .....	52
5.4.	Fibras Astroquartz III .....	54
5.4.1.	Efecto del tipo de electrodos .....	54

5.4.2.	Efecto de la variación de la concentración de CNTs .....	57
5.4.3.	Caracterización morfológica de las deposiciones de CNTs .....	58
5.4.4.	Análisis del diseño experimental en fibras Astroquartz III .....	61
CAPITULO VI.....		64
Conclusiones y recomendaciones.....		64
6.1.	Conclusiones.....	64
6.2.	Recomendaciones .....	64
CAPITULO VII.....		66
Bibliografía .....		66
Anexos.....		70



## Listado de Tablas

Tabla 1	Diseño de pruebas .....	26
Tabla 2	Materiales y reactivos utilizados en el desarrollo de la tesis .....	27
Tabla 3	Instrumentos y equipos utilizados en el desarrollo de la tesis.....	28
Tabla 4	Propiedades de los nanotubos de carbono usados según ficha técnica de CM-95 CNT(Hanwha Nanotech).....	30
Tabla 5	Datos iniciales para la EPD de CNTs sobre polyester con solución de 1 g/L.....	44
Tabla 6	Datos iniciales para la EPD de CNTs sobre polyester con solución de 0,5 g/L .....	46
Tabla 7	Resultados de experimentos del ensayo experimental final en fibras polyester .....	52
Tabla 8	Análisis estadístico para fibras polyester.....	53
Tabla 9	Datos iniciales para ambas deposiciones.....	54
Tabla 10	Datos iniciales para ambas deposiciones .....	56
Tabla 11	Resultados de experimentos del ensayo experimental final en fibras Astroquartz III .	62
Tabla 12	Análisis estadístico para fibras Astroquartz III .....	63

## Lista de Figuras

Figura 1	Mercado mundial de materiales compuestos por industria en el año 2008.....	6
Figura 2	Mercado mundial de materiales compuestos multifuncionales por industria año 2017 ..	6
Figura 3	conformado de capas en a) lamina y en b) laminado.....	10
Figura 4	Organización estructural jerárquica del hueso desde el punto de vista macroscópico, microscópico y a nanoescala .....	12
Figura 5	Estructura jerarquizada de un material compuesto.....	12
Figura 6	Nanotubos de carbono de pared sencilla y de pared múltiple .....	17
Figura 7	Carboxilación y amidación de CNTs bajo tratamiento de Ozono y PEI.....	18
Figura 8	Deposición electroforética de Nanotubos de Carbono.....	19
Figura 9	La fibra y el cátodo adheridos, ambos son componentes de la EPD.....	22
Figura 10	Sistema Experimental.....	29
Figura 11	Nanotubos de carbono, CM-95 CNT, Hanwha Nanotech.....	30
Figura 12	Configuración instrumental utilizada para dispersar y funcionalizar los CNTs.....	32
Figura 13	La síntesis y la estructura química del PEI .....	33
Figura 14	Polielectrolito PEI .....	33
Figura 15	Ilustración esquemática del potencial zeta .....	35
Figura 16	Ajuste de pH óptimo para la EPD .....	36
Figura 17	Diseño del electrodo perforado.....	37
Figura 18	Esquema básico ideado para la EPD de CNTs sobre fibras usando electrodos perforados .....	37
Figura 19	Los electrodos usados para la EPD.....	38
Figura 20	Muestra aleatoria adheridas al cátodo.....	39
Figura 21	Electrodo base para la EPD .....	40
Figura 22	Ensamblado final de los electrodos para la EPD .....	40
Figura 23	Armado del experimento para la EPD. ....	41
Figura 24	Deposición de nanotubos de carbono obre fibra polyester .....	42
Figura 25	Secado de las muestras en el horno de laboratorio .....	42

Figura 26 Las muestras pesadas en la balanza digital .....	43
Figura 27 Densidad superficial en fibra polyester como función del tiempo de deposición en 1 g/L de concentración de CNT .....	45
Figura 28 Densidad superficial del polyester como función del tiempo de deposición en 0.5 g/L de concentración de CNTs .....	46
Figura 29 Comparación de deposición de CNTs usando electrodos perforados a diferentes concentraciones .....	47
Figura 30 Comparación de deposición de CNTs usando electrodos no-perforados a diferentes concentraciones .....	48
Figura 31 Deposición de CNTs de 1 g/L sobre Fibras Polyester usando electrodos no-perforados y perforados .....	49
Figura 32 Fibra singular de Polyester usando electrodo perforado .....	51
Figura 33 Densidad superficial de CNTs sobre Astroquartz III como función del tiempo de deposición en 1 g/L de concentración de CNT .....	55
Figura 34 Densidad superficial de CNTs sobre Astroquartz III como función del tiempo de deposición en 0,5 g/L de concentración de CNTs .....	56
Figura 35 Comparación de deposición de CNTs usando electrodos perforados a diferentes concentraciones .....	57
Figura 36 Comparación de deposición de CNTs usando electrodos no-perforados a diferentes concentraciones .....	57
Figura 37 Deposición de CNTs de 1 g/L sobre Fibras Astroquartz III usando electrodos no-perforados y perforados .....	59
Figura 38 Fibra singular de Astroquartz III usando electrodo perforado .....	60

# CAPITULO I

## Introducción

### 1.1. Introducción

Los materiales compuestos han estado ganando popularidad por la particularidad de sus propiedades en varias aplicaciones en ingeniería. A diferencia de los materiales tradicionales, las propiedades de los materiales compuestos pueden ser diseñadas y controladas por la interacción de las fases y la microestructura que el material presente.

Los mas populares tipos de materiales compuestos son los materiales compuestos de fibra reforzada, en la cual continuas fibras delgadas de un material tal como vidrio, carbon o fibras naturales son apiladas en una matriz polimérica. Estos son llamados materiales compuestos de fibra reforzada.

Los avances de la nanotecnología permiten llevar los procesos de diseño y control a nuevas escalas, el diseñar a escala nano tanto la estructura como las interacciones de fase, permiten lograr nuevas propiedades y funcionalidades dentro los materiales compuestos.

Dentro del conjunto de los nanomateriales, uno de los que más ha llamado la atención son los nanotubos de carbono, ya que poseen extraordinarias propiedades de fuerza, rigidez y conductividad, entre otros, las cuales pueden dotar de multifuncionalidades a los materiales compuestos, mejorando no solo propiedades mecánicas, sino también las propiedades eléctricas y térmicas.

Un nanocompuesto es la combinación de nanomateriales con materiales compuestos, estos nanocompuestos forman una estructura jerarquizada que quiere decir que, a través de la combinación de resistencia y tenacidad, se alcanza un material que permite disipar energía a diferentes escalas.

En la actualidad estos nanocompuestos jerárquicos tienen distintas aplicaciones de las cuales una de las más importantes es empleada por la industria aeronáutica y aeroespacial y al mismo tiempo pueden dotar al material compuesto de un sistema de

detección de daños de la estructura del material. Sin embargo, una de las dificultades que encuentran estos materiales es el procesamiento a gran escala, que sea económicamente aceptable y presente las propiedades esperadas. Es así como se ha contemplado la necesidad de buscar nuevos métodos de incorporación de nanomateriales a los materiales compuestos.

## 1.2. Antecedentes

En un material compuesto de matriz polimérica, la interfase fibra-matriz tiene una influencia significativa en la transferencia de carga y juega un rol crítico en la determinación de las capacidades de resistencia, tenacidad y energía de absorción [1]. En el área del desarrollo de nanocompuestos funcionales, varios estudios fueron realizados para demostrar la efectividad del uso de nanotubos de carbono como refuerzo en la interfase de matrices poliméricas, debido a sus propiedades excepcionales, tales como alta resistencia a la tracción y elevada rigidez, conductividad térmica y eléctrica.

Se ha demostrado que las redes que forman los nanotubos de carbono dispersos dentro del material, pueden ser usadas en la detección de daños críticos, por monitorización de los cambios de resistencia dentro el material compuesto, debido al crecimiento de fracturas y delaminación [2]. Por lo tanto, el diseño de las regiones de alta resistencia al cizallamiento usando una estructura jerárquica basada en Nanotubos de Carbono (CNTs por sus siglas en inglés) se puede utilizar para evitar el fallo prematuro de los materiales compuestos que experimentan una carga compleja.

Múltiples técnicas han sido propuestas para la incorporación de Nanotubos de Carbono en la interfase de un compuesto. Un método examinado es la incorporación de CNTs en resina líquida antes de su infusión a la fibra para formar la matriz polimérica [3], sin embargo, este método está limitado por las bajas cargas de CNTs, cuando se aplican grandes cargas de CNTs la viscosidad de la resina incrementa y no hay una eficiente dispersión de CNTs, además, que la matriz tiene una capacidad limitada de aceptar la unión entre la superficie de la fibra y el refuerzo a nanoescala.

Otra técnica para la incorporación del refuerzo involucra el crecimiento directo de CNTs en la superficie de la fibra, usando el proceso de la deposición química de vapor (CVD por sus siglas en inglés) y se ha demostrado interesantes mejoras en la resistencia a la

cizalla [4]. Sin embargo, este proceso conlleva al uso continuo de energía, lo cual requiere de altas e intensas temperaturas (600°C-1000°C), tales temperaturas podrían quemar partes de la fibra y afectar su adhesión a la matriz polimérica.

Un proceso alternativo es la Deposición Electroforética (EPD, por sus siglas en inglés), un proceso que se realiza a temperatura ambiente lo que lo hace amigable con el medio ambiente, requiere menos energía que el proceso CVD, no daña la fibra, puede mejorar la compatibilidad de adhesión entre la fibra-matriz y, además, es una técnica aplicada y probada para su producción a gran escala.

La EPD es una técnica ya conocida en la industria de recubrimientos de cerámica debido a su gran practicidad y sus bajos costos de producción, esta técnica se ha aplicado a la deposición de CNTs, varias investigaciones demuestran las mejores condiciones y parámetros para su uso [5].

En la Universidad de Delaware (USA), el “Laboratorio de Nanocompuestos Multifuncionales” liderado por el profesor Erik Thostenson ha logrado cubrir fibras de vidrio satisfactoriamente con grandes concentraciones de CNTs usando la técnica de EPD, produciendo deposiciones uniformes, que una vez conformado el material compuesto mostraron un incremento de resistencia debido a una fractura más dúctil del plástico en la región de la interfase rica en CNTs [6].

Con todos estos antecedentes se muestra el interés por convertir la EPD como la técnica de incorporación de refuerzo más factible por ser poco contaminante, aplicable a escala industrial por tener menor costo de producción respecto otros procesos y por la calidad de deposiciones de CNTs.

### 1.3. Estudio del problema

#### 1.3.1. Análisis del problema

Las investigaciones realizadas por el profesor Erik Thostenson en el Centro de Materiales Compuestos (CCM, por sus siglas en inglés) dependiente de la Universidad de Delaware, lograron exitosas deposiciones de CNTs, adjuntando la fibra al cátodo, gracias a la solución que usaron, la cual es preparada empleando agua ultrapura como solvente y

adicionando un electrolito (PEI), bajo la aplicación de un voltaje de corriente continua (DC) [7].

Sin embargo, siendo el agua el solvente elegido en la EPD, existe la formación de burbujas durante la electrodeposición, estas burbujas son generadas por efecto de la descomposición del agua, que deriva en la formación de oxígeno e hidrógeno gaseosos, estos gases formados, que en su mayoría son de hidrógeno gaseoso, se acumulan entre la fibra y el cátodo, afectando el contacto íntimo entre ambos. Este contacto íntimo es de vital importancia para lograr deposiciones uniformes de CNTs.

### 1.3.2. Identificación del problema

El principal problema asociado con el uso de suspensiones acuosas de la EPD es la electrolisis por descomposición del agua cuando el voltaje de corriente continua (DC) sobrepasa 1.23 V. La electrolisis resulta en un movimiento de iones hacia el electrodo de carga opuesta, donde ocurre una recombinación de estos iones que resulta en la generación de gases.

En este sentido, se han realizado varios esfuerzos para contrarrestar la formación de estos gases, los cuales incluyen bajar los voltajes por debajo el límite de electrolisis del agua, el uso de electrodos de paladio para absorber el hidrogeno, adición de químicos para suprimir la reacción de electrolisis, y trabajar usando corriente alterna (AC) donde la formación de gases es muy lenta. Todos estos enfoques reportados imponen uno, o más limitantes, desde la imposibilidad de deposición directamente sobre el electrodo, hasta el rango de aplicación en la EPD.

No obstante, existe otra alternativa viable para solucionar este problema la cual consiste en usar electrodos perforados, usando electrodos perforados se asegura que el gas generado pasaría a través de las perforaciones y reduciría los gases atrapados entre la fibra y electrodo, como resultado se aseguraría el intimo contacto entre ambos.

### 1.3.3. Planteamiento del problema

La ausencia de conocimiento acerca de los efectos que provocaría el uso de electrodos perforados en el proceso de deposición electroforética de CNTs sobre fibra polimérica,



limita el mejoramiento de la obtención de materiales compuestos de mejores propiedades multifuncionales.

## 1.4. Objetivos

### 1.4.1. Objetivo General

Establecer que el empleo de electrodos perforados en la deposición electroforética incrementa linealmente la incorporación de los mismos en la fibra para su uso en una matriz polimérica.

### 1.4.2. Objetivos Específicos

- Dentro de los 4 meses de iniciado el proyecto, se logrará demostrar que mayores tiempos de electroforesis con electrodos perforados, incrementan la incorporación de estos en la matriz polimérica.
- Dentro de los 4 meses de iniciado el proyecto, se logrará demostrar que, a mayores concentraciones de solución de nanotubos de carbono, se incrementan la incorporación de estos en la matriz polimérica.
- Dentro los seis meses de iniciado el proyecto, se habrá concluido el análisis de diseño experimental que permita estimar matemáticamente el comportamiento de la deposición de los nanotubos en la matriz polimérica, con una confianza del 95%.

## 1.5. Justificación

La Universidad Mayor de San Andrés, exige la elaboración de un trabajo de investigación que justifique los conocimientos adquiridos y su relación con la práctica de ingeniería, previa a la obtención del título de Licenciado en Ingeniería Metalúrgica o de Materiales.

### 1.5.1. Justificación socioeconómica

De acuerdo a estudios realizados en el año 2008 realizado por la Asociación Americana Manufacturera de Compuestos (ACMA, por sus siglas en ingles) y por la compañía Reinforced Plastics, los materiales compuestos se usaban en su mayoría en la industria “Aeroespacial (30%)”, y “Wind Turbines” (industria eólica) (14%), se hace notar, que la industria de tuberías y electrónica no figuraba en el reporte de acuerdo a la Figura 1.

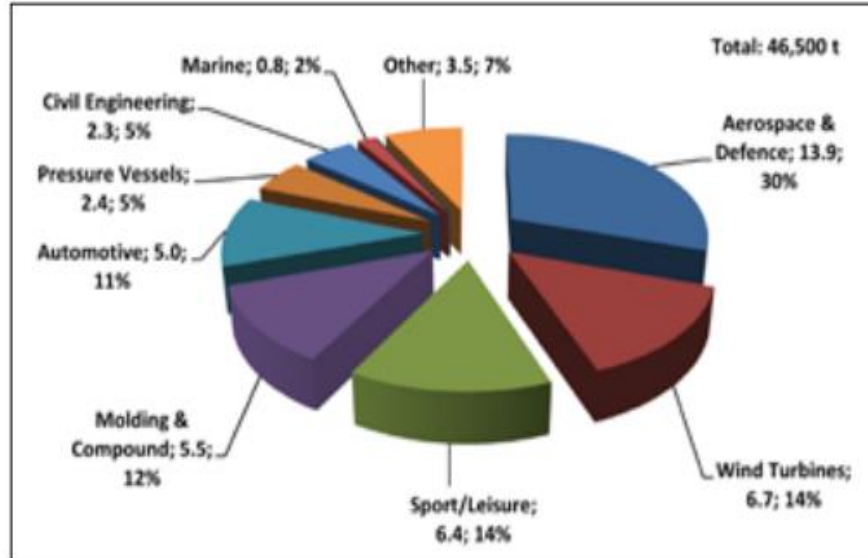


Figura 1 Mercado mundial de materiales compuestos por industria en el año 2008 Ref. [8]

Con la investigación y desarrollo de los materiales compuestos a lo largo de los años, se ha podido obtener “nanocompuestos multifuncionales”, que han cambiado bastante el panorama mundial de los materiales compuestos, los datos del mercado de compuestos han variado bastante de aquel ya lejano 2008, en la Figura 2 se observa la evolución del mercado mundial en el año 2017, donde se puede remarcar a la industria electrónica y eléctrica “E&E” que comparten una cuota del mercado mundial de 16%, asimismo, la industria “Pipe & Tank” (industria de las tuberías y tanques) está con 12 % del mercado mundial, hacer notar que ambas industrias no figuraban en estudios previos.

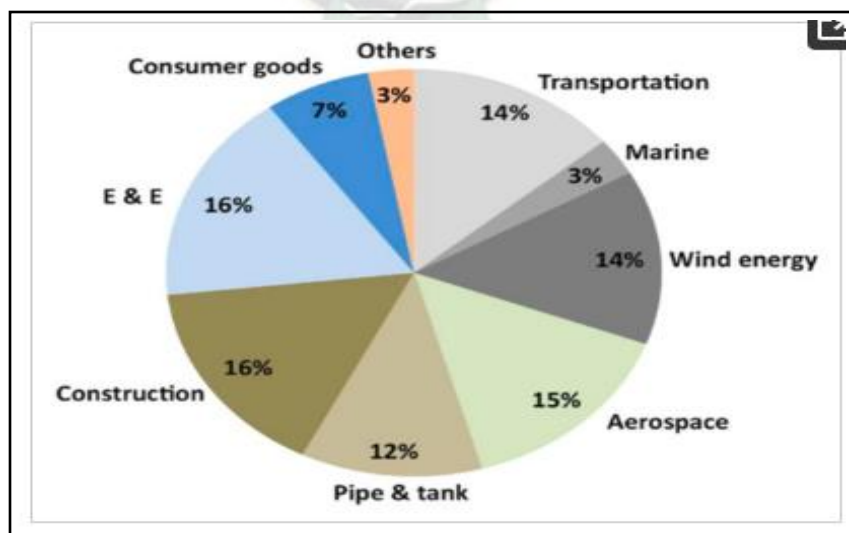


Figura 2 Mercado mundial de materiales compuestos multifuncionales por industria año 2017. Ref. [9]



Este crecimiento de mercado en diferentes sectores de la industria se debe al diseño multifuncional de los compuestos, siendo la industria de tuberías y tanques donde más se ha ganado mercado, debido a la excelente resistencia a la corrosión que presentan los compuestos multifuncionales, un ejemplo de esto es la industria minera, que en consecuencia de la agresividad corrosiva de su carga de pulpa ha optado por el uso de estos nuevos compuestos multifuncionales en el transporte de pulpas, industrias químicas, petroquímicas y farmacéuticas, que suelen trabajar con sustancias agresivas durante su proceso se han provisto de estos materiales y para finalizar en la industria de alimentos que en su mayoría usan acero inoxidable y gasta buen porcentaje de sus recursos en inhibidores de corrosión han estado empleando materiales compuestos para solucionar estos problemas.

En marzo de 2014 se reportó que el 55% de las industrias químicas, farmacéuticas, gas y aceites en USA, habían empleado tuberías hechas de materiales compuestos [10]. Sin embargo, el 45% restante de la industria aun es reacia a implementar nuevos materiales debido a la desconfianza que existe, en su mayoría por las fallas que pueden presentar estos materiales.

Las teorías de falla de materiales compuestos han sido tema de discusión por bastante tiempo, motivo por el cual en 1995 fue lanzado el proyecto “ejercicio mundial de falla”, donde se evaluó 19 teorías para predecir la falla y deformaciones de laminados compuestos con fibras de refuerzo y matriz polimérica, luego de varias experimentaciones los resultados indicaron que ninguna teoría fue confiable y algunas de ellas solo se podrían utilizar para casos limitados [11], como por ejemplo el escaneo microscópico acústico, que detecta a cierto grado las fallas del material pero no puede anticiparse a la propagación de fracturas en compuestos bajo cargas mecánicas. [12]

Los CNTs incorporados en la fibra por medio de cambios de resistencia podrían solucionar esta problemática de los materiales compuestos, el desarrollar la técnica EPD a nivel industrial para el desarrollo de nanocompuestos multifuncionales jerárquicos, posicionara a estos materiales en el mercado a un nivel privilegiado por ser los únicos materiales que cumplan las características deseadas (resistencia a la corrosión y

prevención de fracturas), siendo la industria de las tuberías y tanques, una de las más beneficiadas para usar estos materiales en equipamiento de industrias químicas.

#### 1.5.2. Justificación económica

De consolidarse esta técnica para la incorporación de CNTs en la industria de los materiales compuestos, permitiría a los nanotubos de carbono proporcionar una aplicación más amplia sin penalizaciones de peso y costo asociadas con la incorporación de mallas conductoras pesadas y que tienen alto costo en la producción. Además, que generaría un nuevo método de detección de daños generados en materiales compuestos de matriz polimérica, reduciendo gastos de la industria de materiales compuestos en la monitorización del inicio y desarrollo de las fallas y los efectos producidos por los distintos efectos de degradación.

#### 1.5.3. Justificación académica

El desarrollo de este proyecto requerirá emplear conocimientos adquiridos en los ocho semestres en la UMSA y 4 meses en la Universidad de Delaware, para caracterizar materiales poliméricos compuestos y desarrollar el procedimiento óptimo de adición de nanotubos de carbono en matrices poliméricas. Además de lo anterior, se buscará desarrollar un modelo de predicción de las deposiciones para cada tipo de fibra que permitirá modificar las variables del procedimiento mencionado arriba de tal manera que se minimice la ejecución de pruebas de laboratorio.

Los beneficios potenciales financieros serán en las grandes industrias que sufren de corrosión como ejemplo la minería, donde representa un costo anual de \$ 0.1 billones, en la industria de alimentos el costo representa \$ 1.1 billones, petroquímicas y refinerías del petróleo que gastan alrededor de \$ 3.7 billones anuales, en la industria de gas natural y petróleo donde representa \$ 0.3 billones [13], en el contexto nacional tan solo YPFB afirmo que para cumplir con estándares internacionales hacían mantenimiento de soportes de concreto para mantener los ductos aislados de cargas estáticas que aceleran la corrosión externa de la tubería y a su vez el pintado de superficies bajo normas SSPC SP3 y SP6 [14], que si tomamos en cuenta los antecedentes previos rebajaría alrededor del 21% de las ganancias totales.

## CAPITULO II

### Marco Teórico

#### 2.1. Materiales compuestos

Un material compuesto puede ser definido como una combinación de dos o más materiales que resulta en mejores propiedades que los mismos materiales usados individualmente. En contraste a aleaciones metálicas, cada material retiene sus propiedades químicas, físicas y mecánicas.

Los dos constituyentes de un material compuesto son un refuerzo y una matriz. La mayor ventaja de los materiales compuestos son su alta resistencia y rigidez, combinadas con su baja densidad. El refuerzo brinda resistencia y rigidez, en la mayor parte de los casos, el refuerzo es duro, más fuerte y rígido que la matriz, este es usualmente una fibra.

Particularmente los compuestos tienen dimensiones que son aproximadamente igual en todas las direcciones, sus formas podrían ser esféricas, plaquetas o cualquier regular o irregular geometría.

Una fibra tiene una longitud que es mucho más grande que su diámetro, la relación longitud a diámetro ( $l/d$ ) es conocida como relación dimensional (aspecto ratio en inglés) y puede variar bastante. Fibras continuas tienen altas relaciones dimensionales, mientras fibras discontinuas tienen pequeñas relaciones dimensionales, los materiales compuestos con fibras continuas normalmente tienen una orientación predeterminada, asimismo, los materiales compuestos con de fibras discontinuas normalmente tienen una orientación arbitraria.

Las fibras producen compuestos de alta resistencia, por su pequeño diámetro contienen menos defectos (normalmente defectos superficiales), como regla general mientras más pequeño el diámetro de la fibra, más alta su resistencia, pero a menudo el costo se incrementa cuando el diámetro es más pequeño. Adicionalmente estas fibras tienen alta flexibilidad y son más adecuadas para procesos de fabricación.

## 2.2. Laminados

Cuando todas las capas se apilan en la misma orientación, el tendido se llama lamina, cuando las capas se apilan en varios ángulos, la disposición se llama laminado. Los materiales compuestos de fibra continua normalmente son materiales laminados como se observa en la Figura 3, en el que las láminas individuales, pliegues o laminados están orientadas en direcciones que mejoraran la resistencia en la dirección de carga primaria.

Las láminas unidireccionales ( $0^\circ$ ) son extremadamente fuertes y rígidas en la dirección de  $0^\circ$ . Sin embargo, son muy débiles en la dirección de  $90^\circ$  porque la carga debe ser transportada por una matriz polimérica mucho más débil.

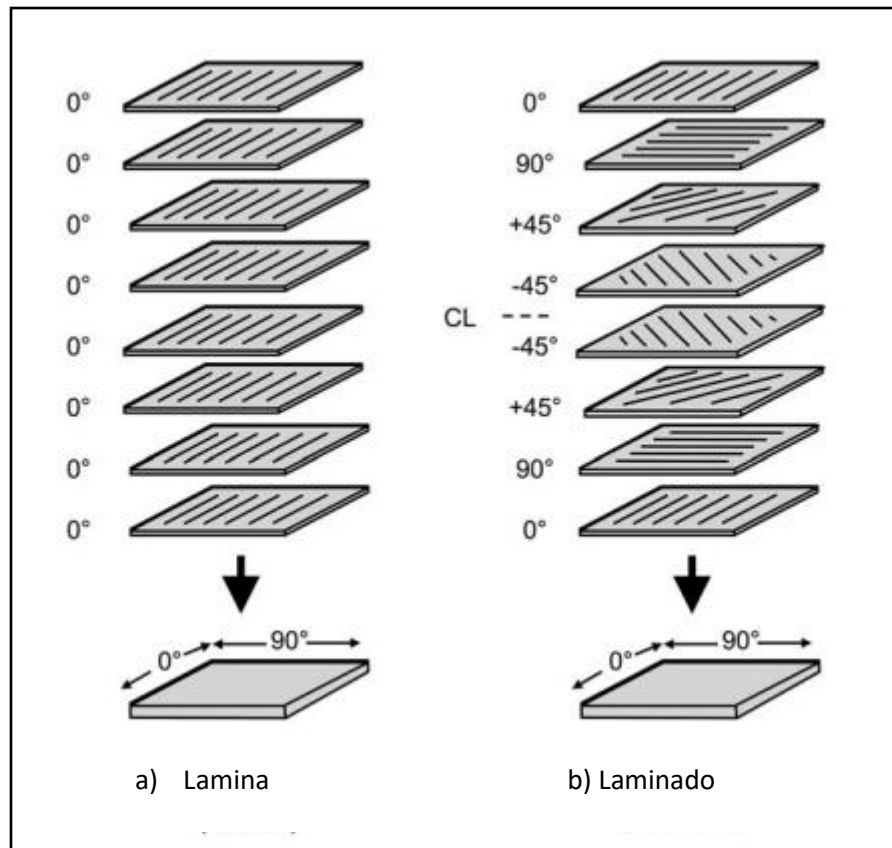


Figura 3 conformado de capas en a) lamina y en b) laminado ref. [15]

Mientras que una fibra de alta resistencia puede tener una resistencia a la tracción de 3500 GPa o más, una matriz polimérica típica normalmente tiene una resistencia a la tracción de solo 35 a 70 MPa, la tensión longitudinal y las cargas de compresión son transportadas por la fibras, mientras que la matriz distribuye las cargas entre las fibras

en tensión y las estabiliza, evitando que exista pandeo en compresión. La matriz es también el principal portador de carga para el corte interlaminar (es decir, el corte entre las capas) y la tensión transversal ( $90^\circ$ ) [15].

Los más populares tipos de materiales compuestos son los materiales compuestos de fibra reforzada, los cuales contienen fibras delgadas de un material tal como vidrio, carbono o fibras naturales, que son apiladas en una matriz polimérica. Estos son llamados materiales compuestos jerárquicos o multiescala, donde micro y nano escalas son combinadas para tener mejores propiedades.

### 2.3. Materiales compuestos jerárquicos

También llamados compuestos multifuncionales, son materiales compuesto donde cada nivel o escala influye en el rendimiento de estos materiales, la mayor parte de los materiales naturales son compuestos jerárquicos o multifuncionales los cuales tienen mecanismos de respuesta y propiedades de fractura que se originan de las propiedades de los elementos individuales a cada nivel, así como de la interacción entre estos elementos a través de las diferentes escalas de longitud.

Los huesos sirven como un ejemplo de aquellos biomateriales estructurados jerárquicamente y han sido estudiados con el modelo compuesto de fibra reforzada que muestra características de fibras multiescala e interfases heterogéneas mostradas en la Figura 4.

La interfase a nanoescala de proteína-mineral fuertemente influencia las propiedades mecánicas del hueso, donde el aparente efecto de refuerzo está relacionado con la cooperación de la fuerte adhesión interfacial y la débil interfase funcionando para inhibir propagaciones de fractura o como elementos mecánicos de propagación. En el análisis de estos óptimos biomateriales naturales, están inspirados, diseñados y sintetizados para desarrollar novedosos materiales de alta resistencia y compuestos multifuncionales [16].



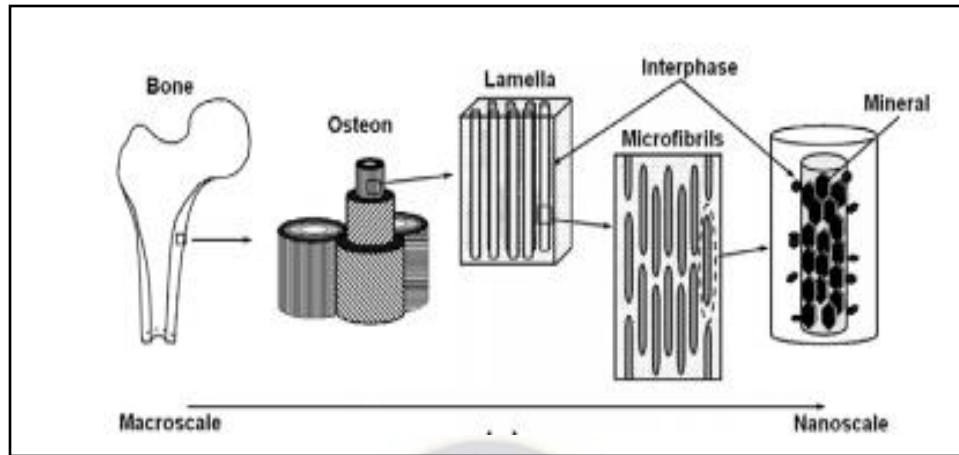


Figura 4 Organización estructural jerárquica del hueso desde el punto de vista macroscópico, microscópico y a nanoescala Ref. [16]

Recientemente, varios materiales a nanoescala han sido usados para mejorar la resistencia interfacial de compuestos, especialmente los nanotubos de carbono (CNTs), los mismos que son candidatos modificadores de interfase, por su diámetro a nanoescala y excepcionales propiedades mecánicas con resistencia a la tracción de 200 GPa y tensión de fractura de 10-30 %.

A su vez, los materiales compuestos jerárquicos pueden usar estos mecanismos para disipar energía a diferentes escalas. En la Figura 5, se puede observar la estructura jerarquizada de un material compuesto hasta la incorporación de CNTs.

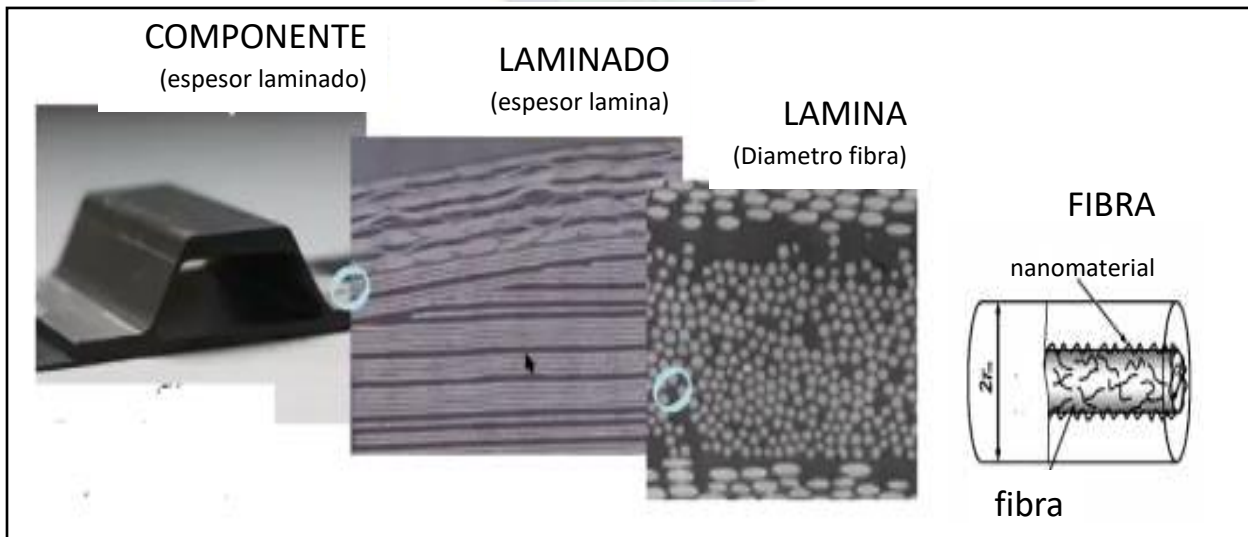


Figura 5 Estructura jerarquizada de un material compuesto, elaborado en base a ref. [16]

Las aplicaciones de las investigaciones de las interfases funcionales se han preocupado por detectar la tensión/deformación y daño por fracturas de compuestos en general recurriendo a las propiedades eléctricas de las fibras. En los materiales de fibra de vidrio reforzada y fibra de carbono reforzado, tradicionalmente existe un dispositivo monitor externo basado en emisiones acústicas para detectar daños o crecimiento de fracturas, no obstante, este dispositivo degrada las propiedades mecánicas de la estructura y es bastante costoso [17]. Se ha visto que existe un gran potencial en técnicas sin necesidad de sensores adicionales en compuestos, por lo tanto, el desarrollo de nuevos materiales compuestos con interfases con función de autodetección es deseable.

#### 2.4. Modificación de la interfase de compuestos poliméricos de fibra reforzada

La región de la interfase entre la fibra de refuerzo y la matriz polimérica juega un rol importante en los mecanismos de transferencia de carga, de resistencia y dureza de materiales compuestos avanzados [18]. El concepto de la interfase y muchos de los trabajos pioneros, fueron concebidos a lo largo del tiempo para el entendimiento de los mecanismos de interacción en recubrimiento, rellenos y compuestos [19]. Una variedad de tratamientos han sido aplicados a fibras avanzadas para mejorar la adhesión fibra/matriz y esto a menudo resulta en una región cerca a la interfase fibra/matriz donde las propiedades son diferentes de toda la matriz polimérica, esta región es descrita como la interfase.

Uno de los compuestos más estudiados para entender esta interfase fueron los agentes de acoplamiento de silano en compuestos de fibra de vidrio, los cuales tienen la función de interactuar con las fibras de vidrio, así como con la matriz polimérica, mediante sus grupos órgano-funcionales, lo que permite mejorar el rendimiento de materiales compuestos [20]. En los compuestos de fibra de vidrio tradicionalmente han sido usados como tratamientos de superficie para mejorar esta interacción entre resinas termoestables y fibras de vidrio, y se han estudiado todas las bondades que pueden ofrecer [21].

Sin embargo, se descubrió que a pesar que mejoraba el rendimiento del material también, dependiendo del espesor de esta capa, podía afectar la resistencia y la rigidez

del material compuesto [22] o afectar a la temperatura de transición del polímero termoestable [23].

A partir de estos inconvenientes surgen los materiales nanoestructurados, los cuales ofrecen nuevas posibilidades de jugar en la interfase de los compuestos. Los refuerzos a nanoescala tienen dimensiones críticas que son de tres órdenes de magnitud más pequeñas que los refuerzos tradicionales de fibra. Por ejemplo, usando CNTs como material refuerzo, las fibras de vidrio o carbono tienen diámetros de alrededor de 10  $\mu\text{m}$ , mientras que los CNT tienen diámetros de 10 nm, demostrando la elevada diferencia de magnitud.

Estudiando a los nanotubos de carbono como nanorefuerzo, se usó el método de crecimiento directo de CNTs sobre fibras de carbono usando deposición de química de vapor (CVD por sus siglas en inglés) y subsecuentemente se caracterizó estas muestras, las cuales mostraron una mejorada carga interfacial, que fue atribuida a la formación de un nanocompuesto rígido.

La capacidad única de controlar las propiedades de la interfase de compuestos de fibra usando los refuerzos a nanoescala posibilita nuevas oportunidades para diseñar las propiedades de los materiales compuestos para aplicaciones funcionales o estructurales. Entre las cuales, se demostró que introduciendo nanopartículas mientras se realiza el conformado de compuestos poliméricos de fibra de vidrio, se podía mejorar la resistencia y la energía de absorción durante la fractura [24]. La controlada adición de CNTs puede alterar la conductividad del compuesto y permitir una minimización de acumulación de carga estática en piezas rotatorias, proveyendo un escudo de interferencia electromagnética, o protección de contra rayos [25].

Incrementar la conductividad del material compuesto también es posible impartiendo capacidades de autodetección en las cuales las redes de CNTs conductores puede cambiar en resistividad en respuesta a la carga aplicada que experimenta la estructura. [26] detectar cambios en el material por delaminación y fracturas transversas [27] que permite eliminar la necesidad de múltiples sensores para monitorear gruesos cambios estructurales [28]. Recientemente se utilizó nanotubos de carbono en la interfase fibra-matriz como sensores para detectar fallas o roturas de la fibra estructural. Bajo una buena



dispersión de los CNTs se puede prevenir prematuras fallas del compuesto que experimenta cargas complejas [29]. En ese sentido se utilizó recubrimiento por rociado de CNTs sobre fibras de vidrio, se demostró modestas mejoras en la resistencia al impacto de los compuestos debido a aumentos en la fuerza de unión interfacial en la interfaz fibra/matriz [30].

En la actualidad, se ha llegado a experimentar con nanoplaquetas de grafeno (GNPs, por sus siglas en inglés) agregadas a la resina epoxy o recubiertas por rociado directamente sobre las fibras de vidrio, las cuales han mejorado la resistencia a la fatiga del compuesto de fibra de vidrio debido a la mejorada rigidez interfacial [31]. Asimismo, el óxido de grafeno ha sido combinado con agentes epóxicos usados para tratar fibras de carbono, lo cual lo ha llevado a incrementar la resistencia interfacial en pruebas para fibras singulares [32].

Aunque se han realizado varias investigaciones con el objetivo de mejorar el entendimiento de mecanismo que afectan las interacciones de la interfase, particularmente en materiales compuestos de fibras de vidrio con agentes silanos, la adición de aditivos a nanoescala, como los CNTs y GNPs, aumenta más la complejidad de la interfase.

Los refuerzos a nanoescala tienen amplias aplicaciones para los compuestos, donde no existe penalidades en peso o costo, a diferencia de las tradicionales pesadas mallas conductoras metálicas.

## 2.5. Funcionalización de Nanomateriales

Para tener una exitosa EPD se debe realizar una funcionalización de los CNTs que permite dotar de una carga de superficie. La carga electrostática o potencial zeta, que depende del pH de la solución, ayuda a la estabilidad de la dispersión y permite movilidad bajo campos eléctricos aplicados. El tratamiento ácido, ha sido típicamente usado para preparar dispersiones estables de CNTs [33], pero en años recientes el tratamiento por ozono y ozono- ultravioleta (Ozono-UV) de materiales basados en carbono como carbón activado, grafito, y nanotubos de carbono (CNTs) ha sido explorado con interés. Los avances del tratamiento con ozono son los que más éxito han tenido, siendo sus logros que el ozono reacciona con el doble enlace del carbón insaturado vía un selectivo

proceso conocido como ozonolisis, a través del mecanismo de Criegee, donde los residuos gaseosos de O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, y CO son producidos, y solo reacciona con las superficies expuestas, resultando ser un proceso práctico y simple de funcionalización [34].

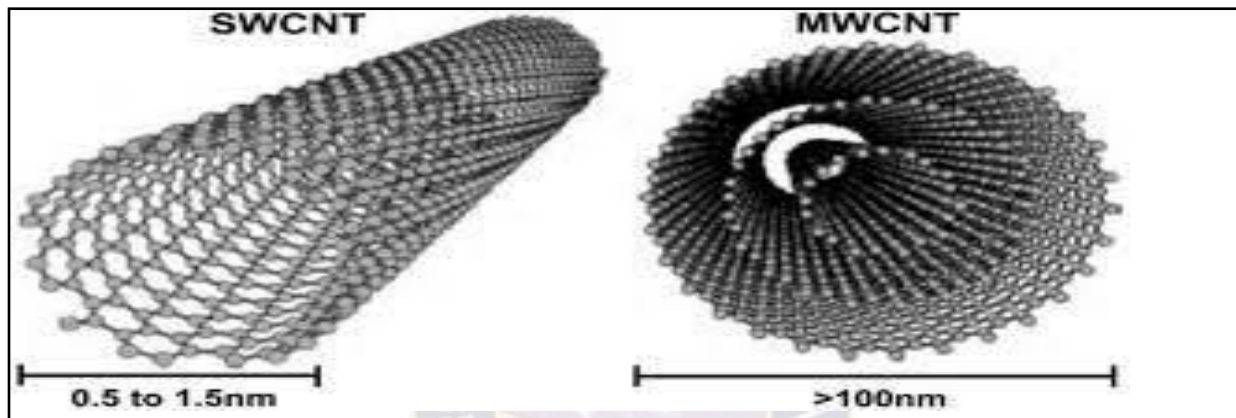
Otro de los métodos para mejorar la funcionalización de CNTs en solución, es el uso de polielectrolitos, como la Polietilenimina (PEI, por sus siglas en inglés). Este polielectrolito tiene un pH natural alto en soluciones acuosas, pero con adición de un ácido suave, los grupos amino protonan y puede ser establecido debajo de un pH de 8 y un potencial zeta de +50 mV, permitiendo así la deposición catódica de CNTs funcionalizados con PEI. La concentración de PEI utilizado puede influir en la eficacia de adsorción de CNTs funcionalizados [35], se ha establecido que para tener una cobertura óptima de CNTs funcionalizados se debe lograr un 30% en peso de PEI [36].

Se han realizado estudios que sugieren que los tratamientos químicos, como la oxidación, conducen a la unión covalente entre los CNTs y la matriz polimérica, es adecuada para aplicaciones mecánicas pero tiende a comprometer las propiedades eléctricas debido a daños en la estructura de los CNTs. La adsorción de PEI sobre CNT no tratados es a través de débiles interacciones de Van der Waals, lo cual no afecta la estructura CNT-grafítica, pero podría limitar las aplicaciones mecánicas. Los métodos para establecer enlaces covalentes entre el PEI y CNTs han sido desarrollados usando un tratamiento ácido-benzoico, que ha facilitado la deposición de películas compuestas, minimizando el daño a los CNTs [37].

## 2.6. Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono son fullerenos largos y delgados donde las paredes de los tubos son carbonos hexagonales y a menudo coronados en cada extremo, esta forma geométrica del carbono ha mostrado propiedades excepcionales que son consecuencia de su estructura, las pruebas teóricas como prácticas muestran un alto módulo de elasticidad de 1 TPa, resistencia 10 veces más alta que el acero, térmicamente estable hasta 2800°C en vacío, duplica la conductividad térmica del diamante, conductividad eléctrica 1000 veces más alta que cables de cobre y muy baja densidad.

Los nanotubos de carbono pueden ser de pared sencilla (SWNT, por sus siglas en inglés) o pueden ser de pared múltiple (MWCNT, por sus siglas en inglés). En la Figura 6, se muestra ambas morfologías de los nanotubos de carbono, donde los MWCNT son esencialmente tubos de pared sencilla concéntricos, donde cada tubo individual puede tener diferente quiralidad y son mantenidos juntos por enlaces de Vander Waals y los SWNT son los más deseados para investigaciones fundamentales sobre las relaciones de estructura y propiedades de los CNTs [38].



*Figura 6 Nanotubos de carbono de pared sencilla (izquierda) y de pared múltiple (derecha) ref. [39]*

Se puede lograr una buena dispersión y buena vinculación interfacial de la fibra y la matriz, se puede lograr utilizando CNTs. En gestiones recientes, muchos tratamientos de superficie y técnicas de funcionalización han sido investigados para mejorar la dispersión de CNTs y sus interacciones de unión con las fibras y la matriz polimérica. Entre todos estos métodos, los tratamientos de ácido, ozono y órgano-silanos resultaron ser los más efectivos para mejorar la solubilidad y compatibilidad de CNTs en medios orgánicos.

## 2.7. Tratamiento con Ozono y PEI

Comparado con el tratamiento con ácido, la funcionalización de nanotubos a través de la oxidación seguida de la formación de enlaces amida es un método de dos pasos, mucho más sencillo y sin deterioro, que puede aumentar la reactividad química de los CNT al agregar grupos químicos activos. La funcionalización covalente de la pared lateral del CNT, ayuda a desenredar los paquetes CNTs y dispersar los CNTs dentro de una solución acuosa estable [40].

En el proceso de funcionalización por ozono, el ozono como un oxidante fuerte conduce a la reacción de carboxilación en las paredes laterales, así como los extremos de los CNTs. El grupo carboxilo tiene una rica química porque aumenta la posibilidad de una mayor funcionalización covalente y no covalente de los CNTs. En el siguiente proceso de funcionalización de PEI, los grupos amino libres en PEI reaccionan con el grupo carboxílico formado previamente en el CNT a través de la reacción de amidación y forman un fuerte enlace covalente C-N.

El PEI utilizado en este estudio tiene una estructura ramificada, el resto de los grupos amino libres protonarán en una condición acida leve, que dará como resultado una carga positiva de toda la estructura del CNT funcionalizada con ozono-PEI. Las estructuras químicas de los CNT después de funcionalizarse con Ozono y PEI se muestran en la Figura 7.

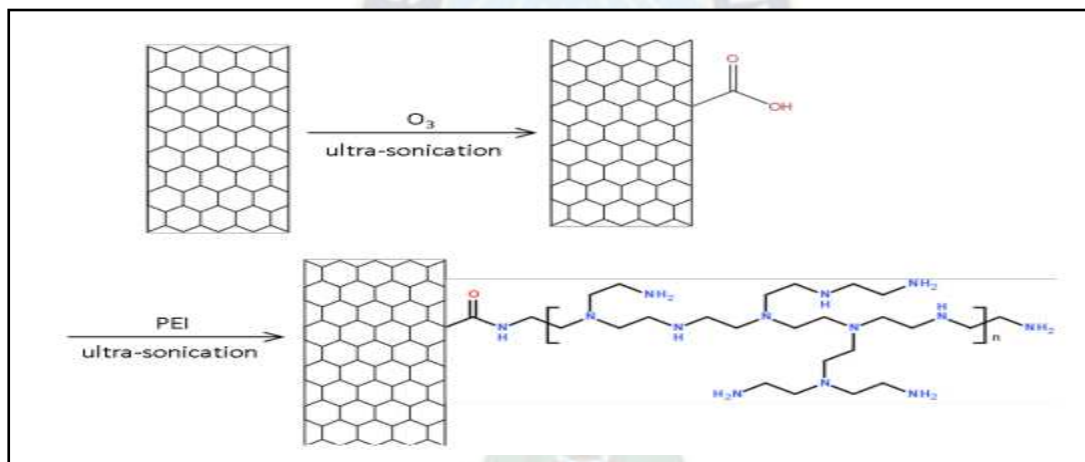


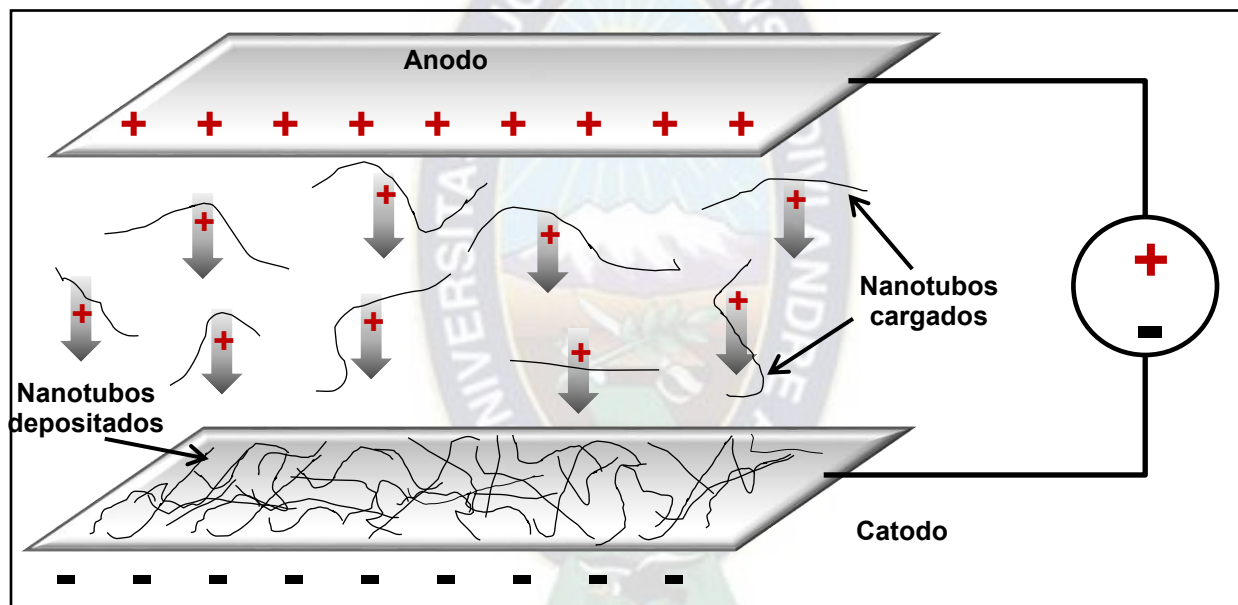
Figura 7 Carboxilación y amidación de CNTs bajo tratamiento de Ozono y PEI. Ref. [41]

## 2.8. Deposición electroforética de nanotubos de carbono

La deposición electroforética (EPD) es esencialmente un proceso donde se realiza el movimiento de partículas cargadas dispersas en un solvente adecuado hacia un electrodo bajo la aplicación de un campo eléctrico, la deposición ocurre solo sobre superficies conductoras, sin embargo, sustratos no-conductivos pueden ser incorporados en este proceso [42]. En la Figura 8, se muestra cómo el voltaje aplicado entre los electrodos en solución crea un campo eléctrico que mueve el nanorefuerzo (en este caso los CNTs) hacia el cátodo.

Durante los últimos años este proceso ha incrementado su interés por la comunidad científica por las ventajas que ofrece entre las cuales están:

- Bajo uso de energía
- Adecuado para recubrir todo tipo de superficies
- Se puede recubrir sustratos no conductores
- Fácil de incrementar el volumen del nanorefuerzo
- Se puede controlar el espesor de nanorefuerzo
- Películas bien adheridas y uniformes



*Figura 8 Deposición electroforética de Nanotubos de Carbono*

Una variedad de métodos para crear dispersiones estables de CNTs en soluciones acuosas han sido usadas con el objetivo de crear CNTs cargados, los cuales ya han sido descritos, es importante comprender que la elección del solvente, la funcionalización de los CNTs y el voltaje pueden influir en la formación de la película de recubrimiento de CNTs.

La Deposición electroforética ha sido aplicada para preparar estructuras de materiales compuestos jerárquicos con fibras de carbono, usando soluciones acuosas de CNTs.



Los resultados mostraron que la resistencia a la cizalla de los compuestos con este nanomaterial mejoró en 27% [43] y con fracciones de volumen de menos de 1%.

Considerables incrementos en la conductividad eléctrica han sido observados con la EPD de CNTs, particularmente cuando partículas de cobre son incorporadas en el recubrimiento de CNT durante la deposición [44]. Similar al proceso CVD, la EPD ofrece el potencial de lograr fracciones de CNTs altos dentro del compuesto. Sin embargo, la EPD hasta ahora solo ha logrado concentraciones relativamente bajas, de cerca de 1% en peso del material compuesto.

En el presente trabajo de investigación se centra en el desarrollo de la base científica fundamental hacia la EPD de materiales nanoestructurados en sustratos fibrosos a través de la investigación básica, que abarca la funcionalización selectiva y la dispersión de nanotubos, pero se enfoca en la deposición controlada de nanotubos en estructuras fibrosas y la unión de los CNTs a la superficie de la fibra con el objetivo de adaptar las propiedades físicas y mecánicas de los compuestos de fibra estructural.

## 2.9. Campo eléctrico

En la deposición electroforética de nanotubos de carbono, los nanotubos de carbono son cargados positivamente, para así lograr una deposición en el cátodo (deposición catódica). En el cátodo se encuentra adherido el sustrato, entonces los nanotubos migran del ánodo al cátodo y son depositados sobre este sustrato. El campo eléctrico es fundamental en la deposición electroforética, este es influenciado por la diferencia de voltaje y el espacio entre los electrodos. Esta relación es mostrada en la Ecuación 1, donde E es la fuerza del campo eléctrico, "V" es el voltaje aplicado y "d" es la distancia entre electrodos.

$$E = \frac{V}{d} \quad \text{Ec. (1)}$$

La proporción de nanotubos depositados depende de la fuerza del campo eléctrico, es decir a mayor fuerza aplicada mayores serán las proporciones de nanotubos de carbono, la cantidad de CNTs depositados a lo largo de una superficie pueden ser medidas de acuerdo con la Ec. (2), donde " $\sigma$ " es la densidad superficial, " $m_{\text{CNT}}$ " es la masa de nanotubos depositados y "A" es el área total de donde se va a depositar.

$$\sigma = \frac{m_{\text{CNT}}}{A} \quad \text{Ec.(2)}$$

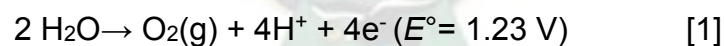
La masa de nanotubos de carbono depositados se calculará de acuerdo a la Ec. (3) donde “m<sub>o</sub>” es la masa inicial de la fibra, “m<sub>f</sub>” es la masa final de la fibra después de la deposición de nanotubos de carbono y “m<sub>CNT</sub>” es la masa de nanotubos depositados.

$$m_{\text{CNT}} = m_f - m_o \quad \text{Ec.(3)}$$

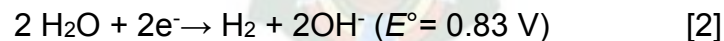
## 2.10. Formación de gases

El agua ultra pura resulta ser el solvente adecuado para preparar la solución de CNTs, las ventajas que presenta frente a otros solventes son los requerimientos de más bajos voltajes que usando solventes orgánicos, mayor control de la temperatura durante el proceso, cinética de deposición más rápida, menor costo de procesamiento, amigable con el medio ambiente y económicamente adecuado. Sin embargo, el agua sufre del efecto de la electrolisis, el cual involucra la descomposición del agua en hidrogeno y oxigeno por efecto de la aplicación voltaje de corriente continua (DC), siendo 1.23 V el potencial de voltaje mínimo para que esto ocurra. Los gases producidos electrolíticamente son de acuerdo con las reacciones [1] y [2]:

En el ánodo:



En el cátodo:



Siendo estas reacciones, las más importantes, al usar agua ultra pura después de la reducción y oxidación de la pequeña cantidad de H<sup>+</sup> y OH<sup>-</sup> presente a una concentración de 10<sup>-7</sup>M, la molécula de agua será la primera en ser oxidada en el ánodo y reducida en el cátodo con voltajes de 1.23 V y 0.83 V, respectivamente [45].

La Fig. 9a muestra la fibra y el cátodo adheridos por una banda elástica antes de la aplicación de energía, la formación de gases que ocurre en el cátodo, perjudica el contacto íntimo de la fibra y el cátodo, es decir los gases se acumulan en el espacio

existente entre ambos, y ocasionan que las deposiciones de nanotubos no se sean uniformes en las partes de la fibra que no están adheridas al cátodo.

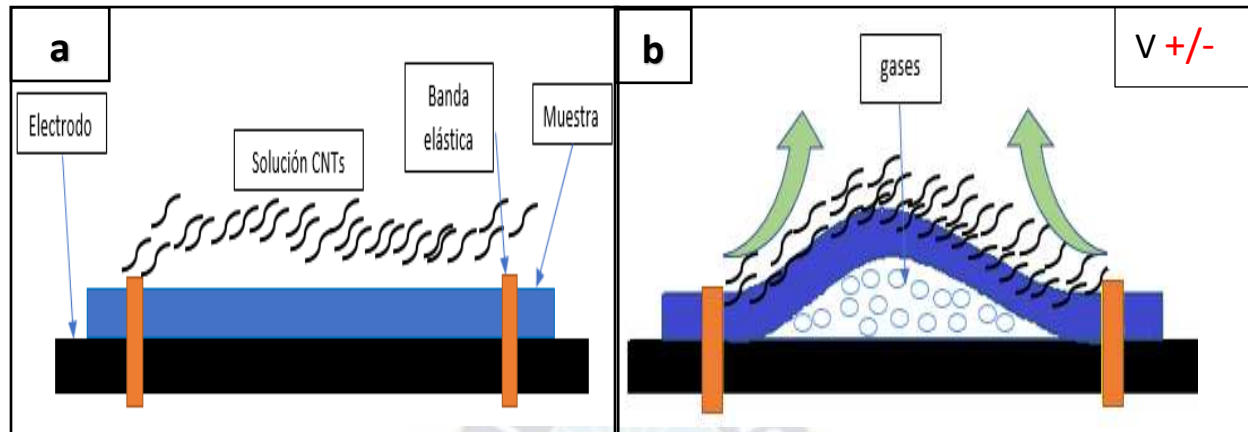


Figura 9 La fibra y el cátodo adheridos, ambos son componentes de la EPD (a) antes de aplicar energía (b) después de aplicar voltaje donde se aprecia la formación de burbujas

La Fig. 9b muestra el arreglo que tiene el cátodo y la fibra con relación a la deposición de CNTs después de aplicar energía en la EPD, se hace énfasis en la formación de gases (en su mayoría de hidrogeno) entre la fibra y el cátodo. Por lo tanto para aminorar estos efectos se han llevado a cabo varias investigaciones, aplicar voltajes bajos, el uso de electrodos de paladio, adición de químicos, y usar corriente alterna (AC).

## 2.11. Supresión de los gases formados

### 2.11.1. Aplicación de voltajes bajos

El más simple método es la reducción del voltaje aplicado por debajo del voltaje de descomposición del agua el cual es 1.23 V a 25°C, se estudió la posibilidad de combinar bajos voltajes DC con luz ultravioleta [46], en procesos para la producción de alúmina, pero resultaron en espesores de película muy pequeños y bajas velocidades de deposición, con estos antecedentes, se puede notar que no resulta práctica su aplicación a los nanotubos de carbono.

### 2.11.2. Electrodo de paladio

Fueron usados como cátodos varios metales tales como acero inoxidable, platino, níquel y paladio, para ver su capacidad de almacenar hidrogeno en su estructura y se demostró que el paladio era el metal que mejor absorbía el hidrogeno (H<sub>2</sub>) causado por la



electrolisis del agua [47]. A pesar de ser una alternativa interesante, presenta una severa desventaja que es la pequeña cantidad de hidrogeno que puede ser incorporada dentro la estructura del electrodo de paladio.

#### 2.11.3. Adición de químicos

La adición de químicos tales como la Hidroquinona (HQ) para suprimir la electrolisis del agua también fue estudiada, este químico es bien conocido por ser fácilmente oxidable a quinona (Q), lo cual decrece los niveles de oxígeno disueltos y producidos electroquímicamente. En la EPD, el oxígeno producido por electrolisis es consumido por la oxidación de HQ [48], pero este concepto solo es útil a pH ligeramente alcalino y considerando que la solución de nanotubos de carbono tiene pH ácido, se descarta esta opción.

#### 2.11.4. Corriente Alterna

La formación de gases de oxígeno e hidrogeno puede ser evitada trabajando con corriente alterna (AC). La deposición con AC es mucho mejor para regular el tamaño de partículas que son depositadas y para evitar la electrolisis del agua. Se lograron deposiciones exitosas y prometedoras sobre aceros inoxidables, pero al tratar de replicarlo en fibras de carbono se reportaron deposiciones de CNTs mínimas [49].

#### 2.11.5. Electrodo perforados

Para evitar la acumulación de burbujas de entre la fibra y electrodo durante la EPD de CNTs, se puede manejar superficies porosas, se puede suponer que una superficie de electrodo que presente perforaciones, podría asegurar el escape de los gases generados, entonces aseguraría el contacto íntimo de la fibra con el cátodo. Este método no ha sido por completo investigado, por su factibilidad este método podría llegar a ser reproducido a escala industrial, es económicamente factible y aplicable a diferentes materiales usados como electrodos.

## CAPITULO III

### Metodología de la investigación

#### 3.1. Hipótesis y definición de variables

##### 3.1.1. Hipótesis

Es posible mejorar la Deposición Electroforética de Nanotubos de Carbono en sustratos de fibra, empleando electrodos perforados.

##### 3.1.2. Población

El presente estudio se aplica a las soluciones acuosas de nanotubos de carbono funcionalizados mediante ozonólisis y PEI, los cuales se espera que sirvan para la deposición electroquímica de nanotubos de carbono sobre fibras a nivel industrial.

##### 3.1.3. Muestra

Soluciones acuosas preparadas en el laboratorio con diferentes concentraciones de nanotubos de carbono y de PEI como electrolito, que se utilizarán como soluciones para la deposición de nanotubos de carbono a diferentes tiempos, tipo de electrodos y concentraciones.

##### 3.1.4. Variables de estudio

El objetivo del trabajo es determinar el efecto que tiene usar electrodos perforados durante la deposición electroforética de nanotubos de carbono sobre fibras, para tal fin se pretende usar electrodos perforados durante la deposición electroforética de nanotubos de carbono.

#### 3.1.4.1. Variables independientes

- Electrodo perforado

Se estudia y compara los resultados usando electrodos no-perforados y electrodos perforados para examinar la influencia en la proporción de nanotubos depositados en la fibra.

- Concentración de nanotubos de carbono

Se estudia a diferentes concentraciones de nanotubos de carbono las proporciones y uniformidad de estas usando electrodos perforados.

- Tiempo

Se controla los tiempos de deposición y como repercuten en la proporción de nanotubos depositados usando electrodos perforados.

#### 3.1.4.1. Variable dependiente

- Densidad superficial

La densidad superficial nos brindara información acerca de los nanotubos depositados a lo largo de la fibra y así podremos comparar nuestros resultados usando electrodos perforados y no perforados, estos serán medidos a partir de la Ec.(2).

#### 3.2. Diseño de pruebas

El diseño del desarrollo de pruebas fue previamente realizado por el grupo de investigación del profesor Erik Thostenson, el cual consistió en el desarrollo de 16 pruebas para la fibra Polyester y 16 pruebas para la fibra Astroquartz III, e incluye realizar el análisis de pruebas hechas en la fibra Polyester y el análisis de pruebas hechas en fibras Astroquartz III por separado, las cuales se realizarán de acuerdo de acuerdo a la Tabla 1, a temperatura ambiente de 23-24°C, teniendo como denominación para el tipo de electrodo: electrodo perforado (1) y electrodo no-perforado (2) .

Tabla 1 Diseño de pruebas

Ensayo #	Tiempo (min)	Concentración de CNTs (g/L)	Tipo de electrodo	Voltaje (V)	Distancia entre electrodos (cm)
1	1	1	1	10	0,7
2	5	1	1	10	0,7
3	10	1	1	10	0,7
4	15	1	1	10	0,7
5	1	1	2	10	0,7
6	5	1	2	10	0,7
7	10	1	2	10	0,7
8	15	1	2	10	0,7
9	1	0,5	1	10	0,7
10	5	0,5	1	10	0,7
11	10	0,5	1	10	0,7
12	15	0,5	1	10	0,7
13	1	0,5	2	10	0,7
14	5	0,5	2	10	0,7
15	10	0,5	2	10	0,7
16	15	0,5	2	10	0,7

## CAPITULO IV

### Procedimiento experimental

#### 4.1. Sistema de experimentación

El montaje del sistema de experimentación utiliza los materiales y reactivos detallados en la Tabla 2, y los equipos e instrumentos detallados en la Tabla 3. El sistema de experimentación se muestra en la Figura 10. Utilizados se muestran los materiales utilizados durante esta investigación, en su totalidad suministrados por la Universidad de Delaware.

*Tabla 2 Materiales y reactivos utilizados en el desarrollo de la tesis*

<b>Materiales y reactivos</b>
Nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT), CM-95, Hanwha Nanotech, Korea
Electrolito PEI, Mw 25000 Sigma Aldrich, USA
Acero inoxidable con perforaciones de diámetro de 0,23 cm, distancia entre perforaciones de 0,46 cm, dimensiones de 40 x 36 cm, Direct metals, USA.
Acero inoxidable de superficie Lisa, dimensiones de 40 x 36 cm, Direct metals, USA.
ABS, 0.7 mm. espesor, 10 cm. largo, 10 cm. ancho, Honeywell USA.
Fibra de vidrio reforzada, Centro para materiales compuestos, Universidad de Delaware, USA
Cinta adhesiva de cobre conductora eléctrica de 2,54 de ancho en rollo, Tape Master, USA
Fibras de Polyester, 25g/m <sup>2</sup> , hojas de 30 cm Largo, 30 cm., 20202a, Optiveil. Technical Fibre Products, Ancho, USA
Fibras de Astroquartz III, hojas de 30 cm. Largo, 30 cm. Ancho, JPS Composite Materials, USA

*Tabla 3 Instrumentos y equipos utilizados en el desarrollo de la tesis*

<b>Instrumentos y equipos</b>
Vasos de precipitado de 250 mL, Pyrex, USA
Matraz de Erlenmeyer 2000 mL, Pyrex, USA
Medidor de Ph, Hanna, USA
Generador de ozono, 1000BT-12, Taoture International, USA
Concentrador de oxígeno, OxyMax 8, Longevity Resources Inc., Canada
Generador de Ozono, EXT120-T, Longevity Resources Inc., Canada
Bomba peristáltica, MU-D01, Major science, USA
Sonicador 3000, Misonix, USA
Horno secador de laboratorio, Pacific Star Corporation, USA
Balanza analítica digital de precisión de 5 dígitos 200/0.00001g., Denver Instrument, USA
Incubadora/ Secador con agente secador, Model 1342, Boekel, USA



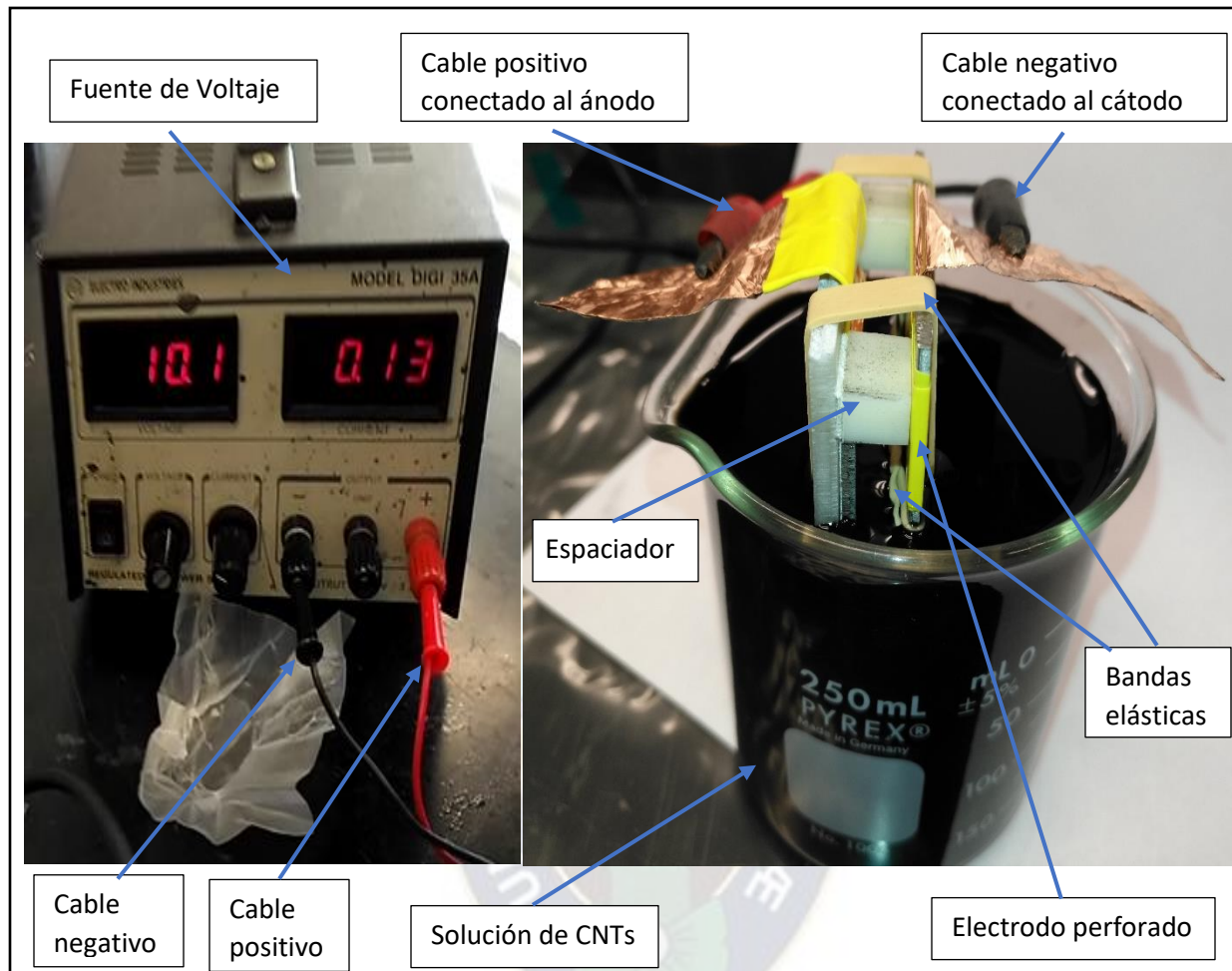


Figura 10 Sistema Experimental

## 4.2. Datos del experimento

### 4.2.1. Funcionalización de nanotubos de carbono

Los nanotubos usados en este experimento fueron sintetizados usando la técnica Deposición Química de Vapor las propiedades de estos nanotubos son mostradas en la Tabla 4, estos datos fueron proporcionados por la empresa Hanwha Nanotech.

Tabla 4 Propiedades de los nanotubos de carbono usados según ficha técnica de CM-95 CNT(Hanwha Nanotech)

Característica	Valor
• Diámetro	10-15 nm
• Longitud	10-20 $\mu\text{m}$
• Pureza	95 %peso
• Densidad aparente	0,1 $\text{g}/\text{cm}^3$
• Densidad real	2.6 $\text{g}/\text{cm}^3$
• Área de superficie	200 $\text{m}^2/\text{g}$
• Relación dimensional	$2 \times 10^3$

Debido a su baja densidad, es necesario ser bastante preciso con la concentración de CNTs que se va a usar, en nuestro experimento se pesaron 0,5 y 1 gramos de CNTs, en la Figura 11 se puede observar los nanotubos en estado sólido, se usó balanza digital con una precisión de 5 dígitos, en campana extractora de gases con protección adecuada para evitar el contacto del cuerpo con los nanotubos de carbono (mascara anti-gas, guantes y gorro desechable para protección del cabello), debido a que no se ha comprobado si estos son dañinos a la salud.



Figura 11 Nanotubos de carbono, CM-95 CNT, Hanwha Nanotech

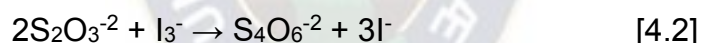
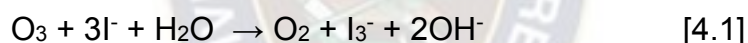
En este estudio, los nanotubos de carbono de múltiples paredes (MWCNT) reaccionaron con agua ultrapura; en matraces Erlenmeyer de 2000 mL, se prepararon dos soluciones de concentraciones iguales a 0,5 y 1 g/L, los mismos que se oxidaron mediante el tratamiento con ozonólisis ultrasónica (USO). La configuración experimental utilizada



para el proceso USO se muestra en la Figura 12. Se utilizaron dos sistemas de ozono para proporcionar gases de ozono con ultra pureza, un sistema que contiene el gas de oxígeno libre de humedad con un caudal de 500 mL/min que pasa a través de un generador de ozono (1000BT-12 de Taoture international), que genera gas de ozono ultrapuro.

Para el otro sistema, se generó un gas de oxígeno libre de humedad con una pureza de 90-95% mediante un concentrador de oxígeno mostrado en la Figura 12 (OxyMax 8, Longevity Resources Inc., Canada) con un caudal de 500 ml/min que pasa a través de un generador de ozono (EXT120 – T, Longevity Resources Inc., Canada). La solución acuosa de CNT se trató con el gas de ozono ultrapuro generado por cualquiera de los dos sistemas a una temperatura de enfriamiento de 5°C.

Adicionalmente, para comprobar la calidad del ozono producido se hizo una titulación yodométrica, la titulación burbujeando a través de la solución KI para producir KI<sub>3</sub> el cual es de color azul en un papel indicador de almidón-yoduro, y luego reaccionar con una solución estandarizada de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a un punto incoloro. Las reacciones son:



La concentración del ozono puede ser calculada usando la ecuación [4.3]

$$C_{\text{O}_3} = \frac{V_1 \times C_1 \times 2400}{V_0} \text{ mg/L} \quad [4.3]$$

Donde V<sub>1</sub> es el volumen de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> usado en la titulación, C<sub>1</sub> es la concentración de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y V<sub>0</sub> es el volumen de la solución de ozono.

Como se muestra en la Figura 12 una bomba peristáltica (Model MU-D01 from Major Science, Usa) por la cual circuló la solución de CNTs hacia la celda sonicadora (800B Floccell, Qsonica, USA), manteniendo una temperatura de 5° C. Sonicación de alta potencia (Sonicator 3000, Misonix, USA) uso un cuerno de diámetro de 12.7 mm operando a 60 W con ciclo pulsador de 15 segundos prendido y 5 segundos apagado, el tiempo total de sonicación durante al ozonolisis fue de 16 horas.

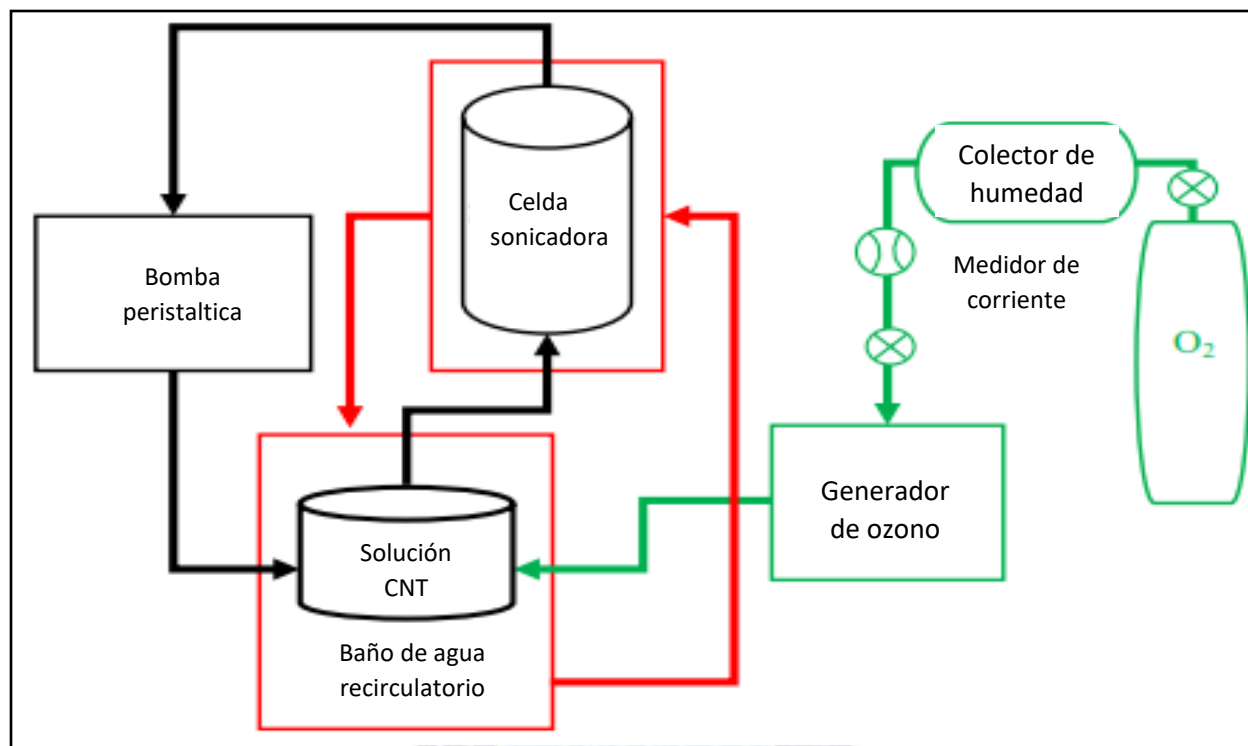


Figura 12 Configuración instrumental utilizada para dispersar y funcionalizar los CNTs mediante ozono y ultrasonicación

#### 4.2.2. Polielectrolito PEI

El polielectrolito usado en el presente trabajo fue la polietilenimina (PEI) (Mw:25000, Sigma-Aldrich USA), la síntesis y estructura química de este polielectrolito se observa en la Figura 13. Es un polímero altamente ramificado, sintetizado a partir de etilenimina con aproximadamente 25% de grupos amino primarios, 50% de grupos amina secundarias, y 25% de grupos aminas terciarias. El grupo de amina en PEI protonará en una condición ácida y proporciona carga superficial positiva a los CNT.

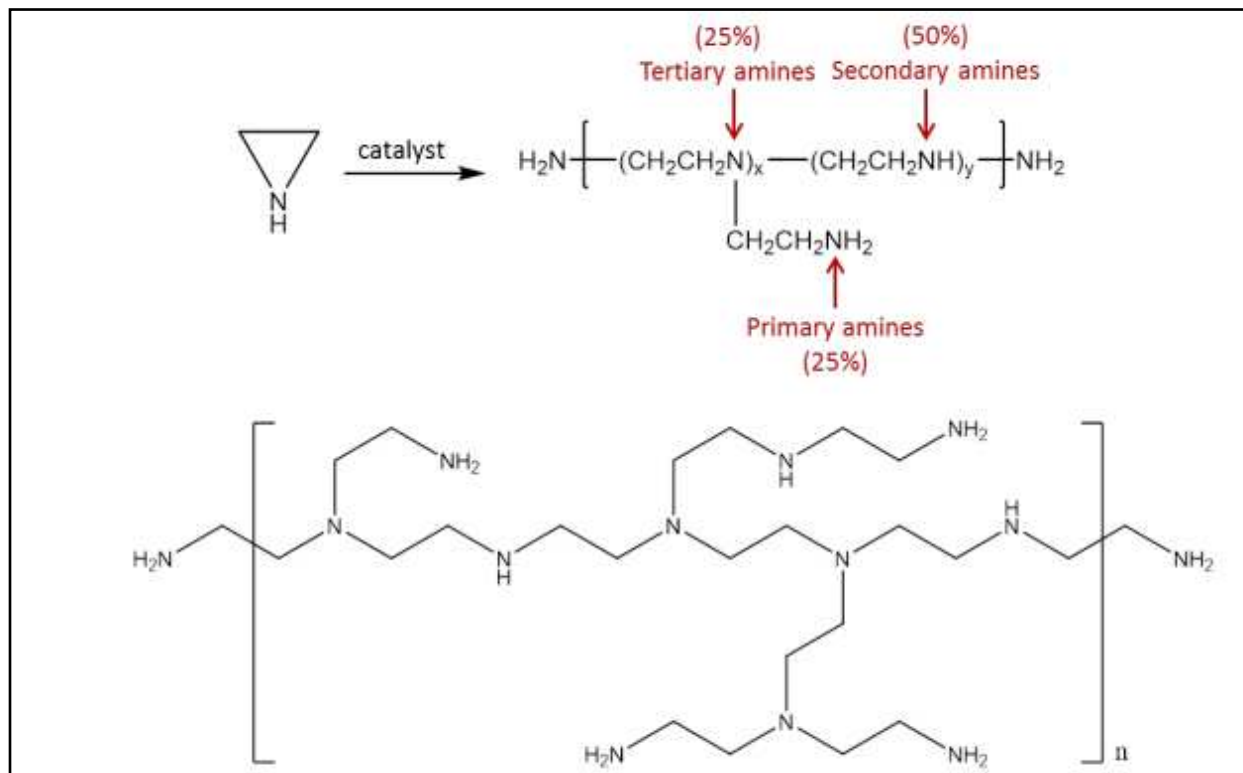


Figura 13 La síntesis y la estructura química del PEI, según ficha técnica Sigma- Aldrich.

Los CNTs tratados con ozono fueron mezclados con PEI a iguales concentraciones en peso de CNTs, ellos fueron sonicados por 4 horas más. La Figura 14 muestra el polielectrolito usado.



Figura 14 Polielectrolito PEI, Sigma Aldrich

### 4.2.3. Importancia de la Dispersión de CNTs

La dispersión Homogénea de CNTs en un solvente adecuado es el primer paso para la manipulación controlada de CNTs por electroforesis. El PEI es un tipo de dispersante catiónico y hace que la superficie de los CNTs sea positivamente cargado y con el tratamiento con ozono desarrolla una superficie cargada en los CNTs. El método de funcionalización combinado puede producir homogéneamente y ultraestables suspensiones de CNTs en agua que permitan una EPD de CNTs exitosa.

El potencial zeta es una medida de la magnitud electrostática o carga de repulsión/atracción entre las partículas, y es uno de los parámetros fundamentales conocidos que afecta la estabilidad.

La medición del potencial zeta es comúnmente utilizado para determinar la estabilidad de las suspensiones de CNTs. El potencial zeta del sistema de dispersión acuosa de CNTs tratados con ozono y PEI es el potencial eléctrico en la doble capa interfacial de los CNTs. En la Figura 15 se puede observar que el potencial zeta es creado por la carga eléctrica neta positiva contenida dentro de la región limitada por el plano de deslizamiento y también depende de la ubicación de ese plano.

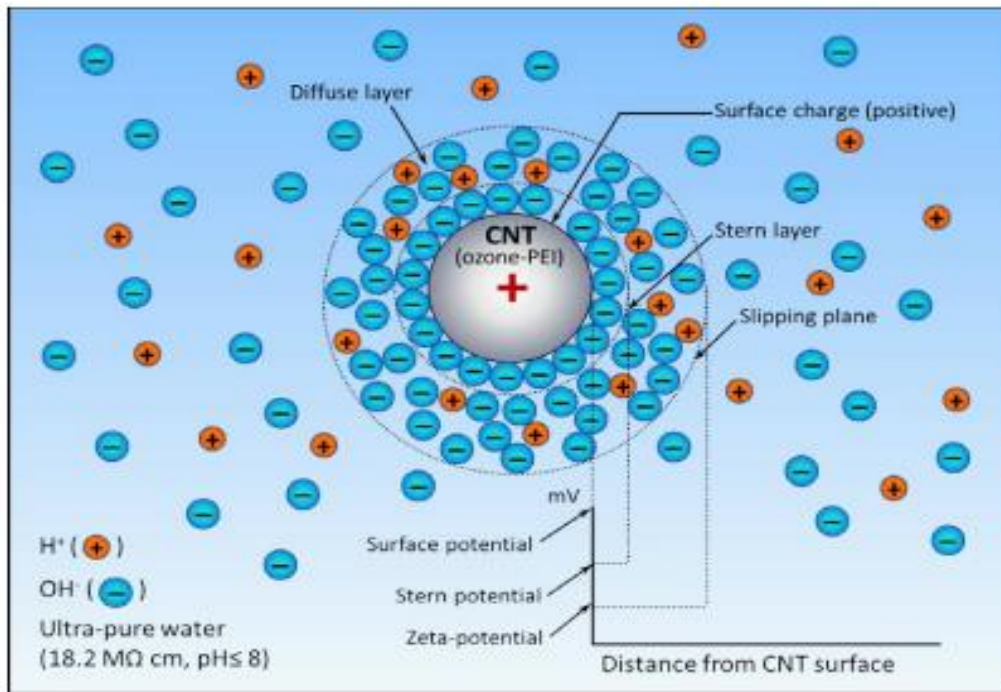


Figura 15 Ilustración esquemática del potencial zeta (zeta-potential) para los CNTs funcionalizados con PEI y ozono dispersos en una solución de agua ultrapura ref [50]

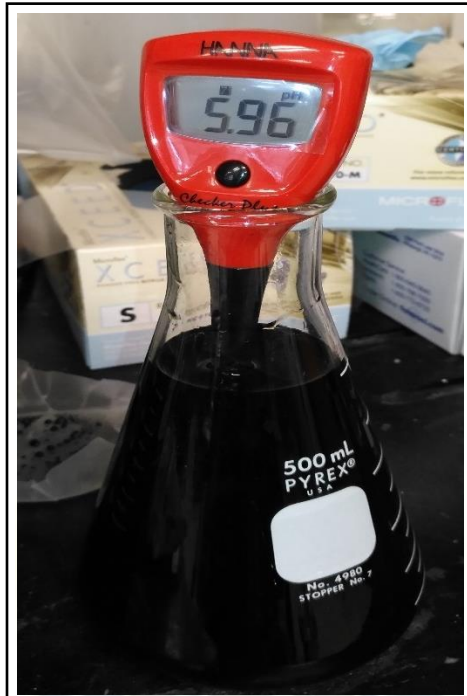
Debido a que el agua ultrapura puede interactuar con los CNTs cargados positivamente y después promover un potencial zeta relativamente alto.

El modelado de la EPD indica que se producen hasta tres procesos; el efecto Joule, que usualmente incrementa las deposiciones por aceleración de las partículas cargadas bajo un campo eléctrico constante, el flujo electrotérmico mejora la deflexión de partículas, y el flujo de fluido electro-osmótico inducido por el campo, ayuda a la migración de las partículas cargadas induciendo el movimiento de las cargas netas en la interfaz entre las partículas cargadas y la solución electrolítica.

Estos factores electro cinéticos llevan a la agregación de partícula y la formación de la película. Potencialmente la difusión browniana actúa para aleatorizar la distribución de partículas en solución a tiempos largos, la difusión browniana ayuda a la redistribución de los CNTs en las regiones del tejido interior. Un mecanismo propuesto previamente para la deposición inicial de los CNTs funcionalizados con PEI es que envuelven a los iones hidroxilos, generados en el cátodo por la electrólisis del agua.

#### 4.2.4. pH de la solución

Se usaron matraces Erlenmeyer de 500 mL. para ajustar el pH de la solución de CNTs a un pH de 5,8 – 6 con ácido acético (Sigma Aldrich, USA). en la Figura 16 muestra el ajuste de pH óptimo para realizar una EPD exitosa



*Figura 16 Ajuste de pH óptimo para la EPD*

Luego, se usó vasos de precipitados de 250 mL para la experimentación con el ensamble de electrodos.

#### 4.2.5. Ensamble de electrodos

Para estudiar los efectos que provoca el uso de electrodos perforados, la superficie del electrodo presenta perforaciones circulares de diámetro uniforme, donde cada perforación estará separada por distancias iguales entre sí. Se supone que las perforaciones serán homogéneamente llenadas con los gases producidos por la electrolisis del agua. La Figura 17 muestra el electrodo perforado de acero inoxidable.



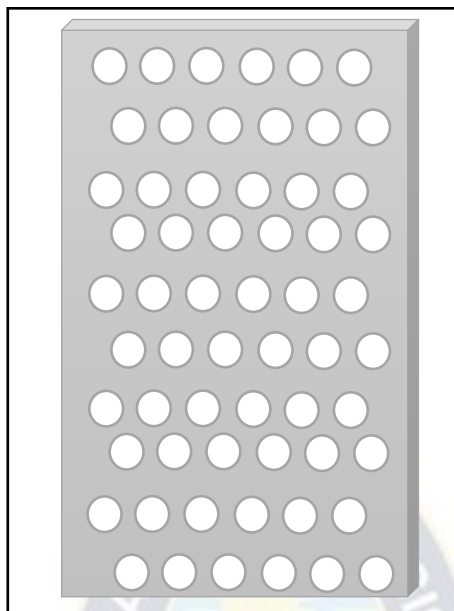


Figura 17 Diseño del electrodo perforado

El electrodo perforado es incorporado en el arreglo de la EPD, la Figura 18 muestra el esquema ideado para la ejecución de la EPD de CNTs donde se puede apreciar los electrodos, el cátodo perforado y el ánodo, ambos puestos paralelamente y separados por una distancia constante (los separadores no se muestran en la figura), los nanotubos en suspensión, la fuente de voltaje y la fibra adherida al cátodo, la misma que es pesada antes de la deposición, obteniendo la masa inicial de la fibra “ $m_0$ ”.

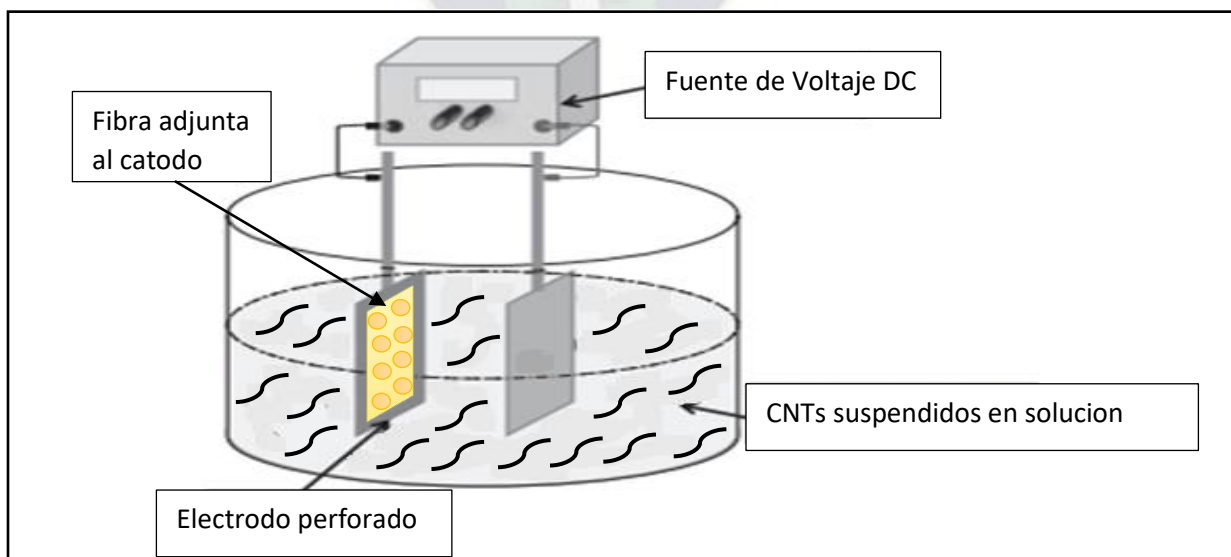


Figura 18 Esquema básico ideado para la EPD de CNTs sobre fibras usando electrodos perforados (modificado de Ref. [51])



La deposición comienza con el ajuste del cronometro, que empieza a contar al mismo tiempo que se aplica el voltaje correspondiente al arreglo de la Figura 18. Una vez realiza las deposiciones de nanotubos de carbono sobre la fibra, se lleva la muestra de fibra al horno de secado donde se realiza la evaporación de agua a 100°C por no más de 5 minutos. Alcanzado este punto se procede a pesar la fibra en la balanza y se anota los datos correspondientes a la masa final “m<sub>f</sub>”. Asimismo, la muestra se guarda en bolsa de plástico hermética para su caracterización futura.

#### 4.3. Experimentación

Se cortaron dos piezas de acero inoxidable de 5,08 x 10,16 cm, una de las cuales es completamente lisa, que se puede observar en la Figura 19a, y la otra con agujeros de 0.23 cm de diámetro y distancia entre agujeros de 0.46 cm., como se aprecia en la Figura 19b, a cada uno de estos se le adjuntó una pequeña lámina de cobre de 2,54 cm de ancho, y se la aseguró con cinta aislante.

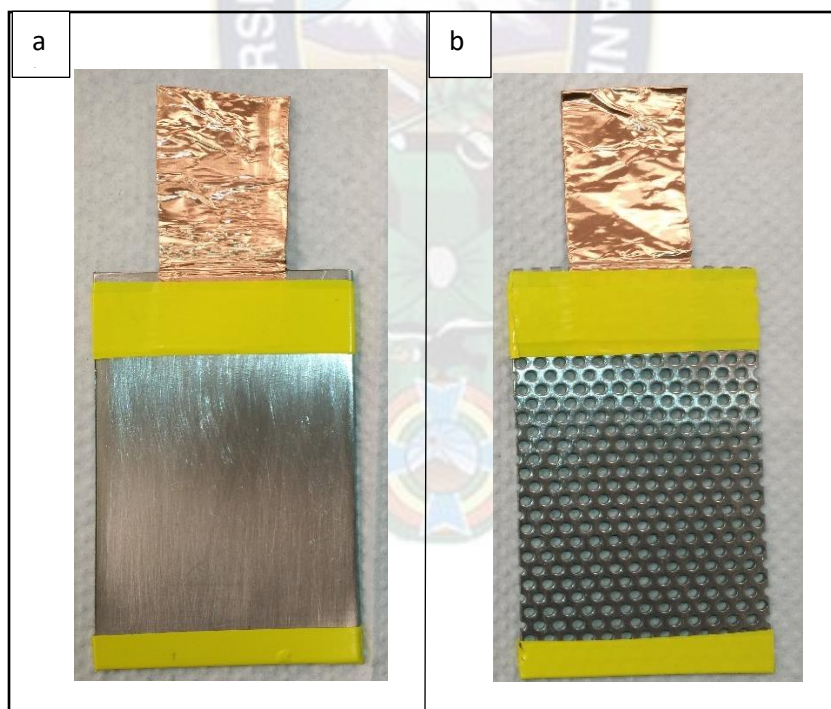


Figura 19 Los electrodos usados para la EPD a) electrodo liso b) electrodo perforado.

Se corta las muestras de polyester, acero inoxidable y astroquartz III, en dimensiones de 2,50 x 7,00 cm, las cuales son aseguradas en la parte superior y la parte inferior con bandas elásticas al cátodo, como se aprecia en la Figura 20, estas muestras son colocadas en la parte central del electrodo.



*Figura 20 Muestra aleatoria adheridas al cátodo*

Para el armado del electrodo base (llamado así porque este se va mantener constante para los experimentos programados) , se usa fibra de vidrio reforzada de dimensiones de 5,8 x 10,16 cm, sobre la cual se adjunta con cinta adhesiva de doble cara, una lámina de acero inoxidable de dimensiones 5,8 x 7,62 cm que es más pequeña que los electrodos cortados anteriormente, en la Figura 21 se puede observar este arreglo con los dos espaciadores de polímero ABS cuadrados, de 1,27 cm y un espaciador rectangular de 5,8 x 1,27 cm, estas tres piezas con un alto de 7 cm. que se mide a partir de la superficie del acero inoxidable.

Asimismo, se adjunta una cinta adhesiva de una lámina de cobre al acero inoxidable y se asegura con cinta aislante.



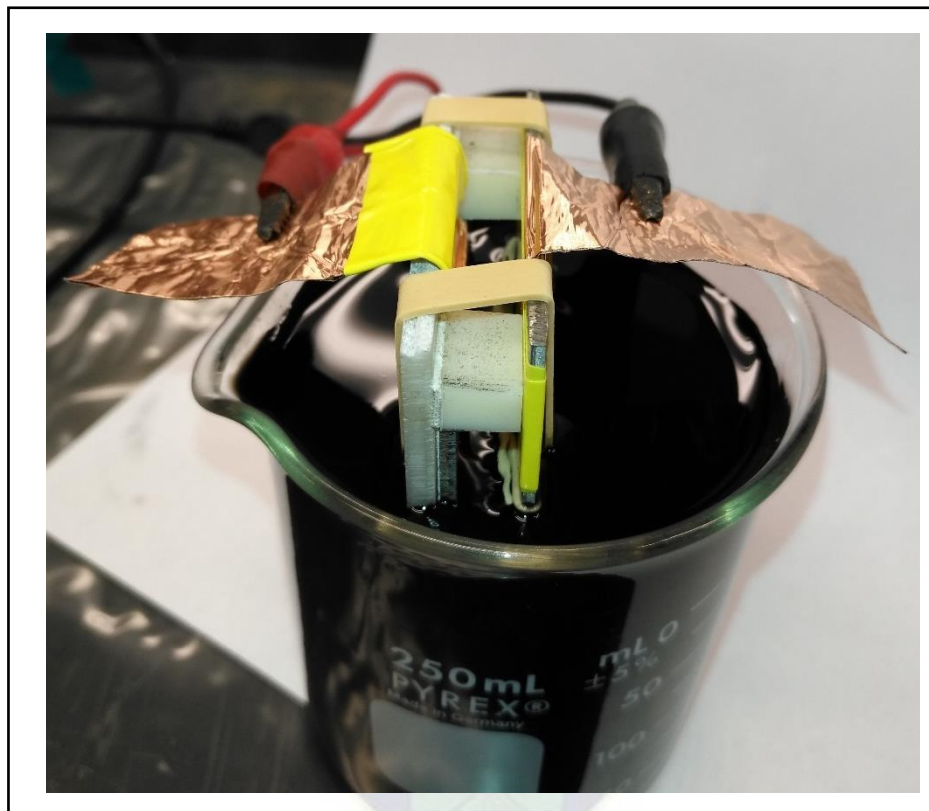
*Figura 21 Electrodo base para la EPD*

El ensamblado final de estos electrodos se muestra en la Figura 22, donde estos electrodos se ajustan gracias a bandas elásticas gruesas que permiten mantener la distancia óptima de 7 cm. para la deposición electroquímica deseada.



*Figura 22 Ensamblado final de los electrodos para la EPD*

Finalmente se instala la fuente de alimentación de corriente DC, cada pinza de cocodrilo en el extremo está conectada a la terminal de cobre de cada electrodo, todos estos descansaron en un vaso de precipitado de 250 mL. de solución de CNTs funcionalizados, como se observa en la Figura 23.

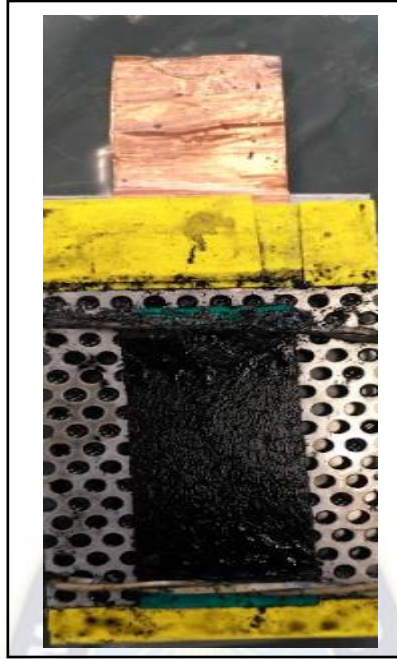


*Figura 23 Armado del experimento para la EPD.*

Las deposiciones empiezan con tiempos de 1, 2, 3, 5 y 10 minutos para todas las muestras, se aplica tensiones de 10 V de manera constante durante la deposición, la Figura 24 muestra una fibra polyester húmeda con los nanotubos de carbono depositados sobre la misma usando electrodo perforado, tratando de mantener las bandas elásticas lo más al margen posible de las muestras, preferiblemente en la parte superior.

Además, que en la Figura 24 no se depositaron nanotubos de carbono sobre la superficie de acero inoxidable.





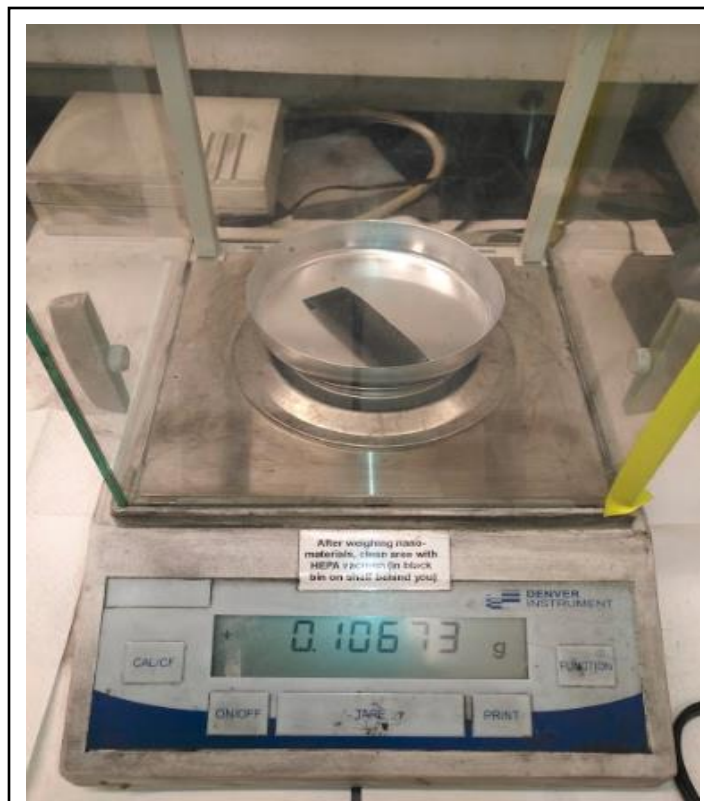
*Figura 24 Deposición de nanotubos de carbono sobre fibra polyester*

Al terminar cada deposición las muestras son sujetadas a cada extremo con clips sobre pequeños tubos que están pegados en hojas de acero, lo cual logra que las muestras estén en contacto solo con el aire caliente del horno y no sufran de daños durante el secado, en la Figura 25 se puede notar este arreglo y como se procedió a colocarlas en el horno a una temperatura de 120 grados centígrados para asegurarnos de la evaporación de agua.



*Figura 25 Secado de las muestras en el horno de laboratorio*

Las muestras permanecen en el horno por alrededor de cinco minutos, una vez las muestras secas, se procede a pesarlas, en la Figura 26, se observa las muestras pesadas en la balanza digital.



*Figura 26 Las muestras pesadas en la balanza digital*



## CAPITULO V

### Resultados y discusiones

#### 5.1. Resultados y Discusiones

La Deposición electroforética ha sido aplicada comúnmente para muestras conductoras, como fibras de carbono, las mismas que son conductoras y actúan como electrodo bajo un potencial eléctrico para facilitar la migración y la deposición de los nanotubos de carbono cargados. No obstante, el enfoque de las deposiciones realizadas se extendió de fibras Polyester y a fibras Astroquartz III, las cuales fueron escogidas porque en el diseño de estos materiales, sus fibras están conformadas aleatoriamente y ordenadamente, respectivamente, lo cual ayuda a analizar la deposición de CNTs durante la caracterización de las fibras.

La deposición se realizó usando corriente DC, se tomaron datos del voltaje (V), la separación entre electrodos (cm), el campo eléctrico (V/cm) con ayuda de la Ecuación 1, masa inicial ( $m_0$ ), la masa final ( $m_f$ ), el tiempo (t), la masa de nanotubos depositados con ayuda de la Ecuación 3, concentración (g/L), y la densidad superficial ( $\sigma$ ) con ayuda de la Ecuación 2. Se debe hacer notar que, al tratarse de materiales de nivel nanométrico, se tomaron datos másicos de hasta 5 cifras significativas de la deposición sobre fibras Polyester y fibras Astroquartz III.

#### 5.2. Desarrollo de pruebas

Para desarrollo de pruebas se presenta los resultados de las experimentaciones realizadas en fibras polyester y fibras Astroquartz III.

#### 5.3. Fibras Polyester

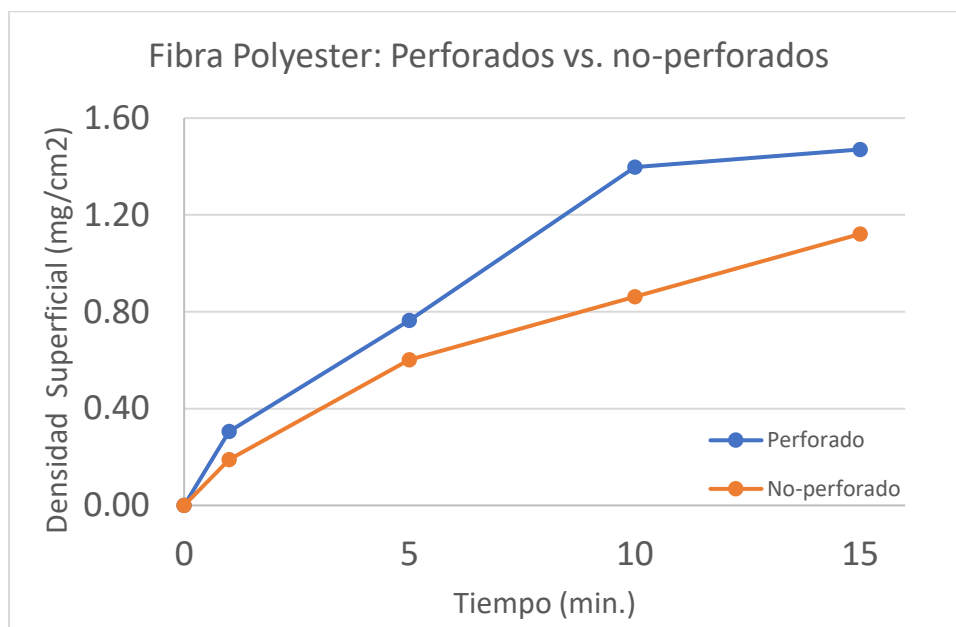
##### 5.3.1. Efecto del tipo de electrodo

Para la primera serie de experimentos de deposición de nanotubos de carbono sobre fibras polyester se tienen las siguientes condiciones iniciales expuestas en la Tabla 5.

*Tabla 5 Datos iniciales para la EPD de CNTs sobre polyester con solución de 1 g/L*

<b>Voltaje (V)</b>	10,00
<b>Separación entre electrodos (cm)</b>	0,70
<b>Campo eléctrico (V/cm)</b>	14,29
<b>Concentración de CNTs (g/L)</b>	1,00
<b>pH</b>	5,8

Basado una proporción lineal inicial de las curvas de deposición, se calculó la tasa de deposición con la densidad superficial en función del tiempo, en la Figura 27 se muestra esta proporción de deposición usando electrodos perforados y no-perforados y se realizó la respectiva comparación entre ambos para saber con cual electrodo se han depositado más CNTs.



*Figura 27 Densidad superficial en fibra polyester como función del tiempo de deposición en 1 g/L de concentración de CNT*

La Figura 27 muestra claramente que para una concentración inicial de 1 g/L de CNTs existe una mayor densidad superficial de nanotubos de carbono usando el electrodo perforado, se incrementa la cantidad de nanotubos depositados, existe una linealidad de la curva “perforado” hasta que pasa los 10 minutos, es posible que la deposición inicial de CNTs con funcionalidad PEI se pueda conducir inicialmente por precipitación y una vez que una cantidad suficiente de CNTs se deposite para formar una red conductora eléctrica sobre la superficie de la fibra, esta red convierte a la fibra polyester en un sustrato conductor, lo que explicaría el comportamiento de la curva desde los 10 minutos hasta los 15 minutos. Analizando la curva no-perforado se puede apreciar que la curva es más lineal, desde el minuto 1 hasta el minuto 15, existe un crecimiento lento y sostenido, se puede deber al modo de precipitación de los nanotubos, que no logran

formar por completo la red conductora por la poca adherencia entre el electrodo y la fibra polyester.

Para la segunda serie de experimentos de deposición de nanotubos de carbono sobre fibras polyester se tienen las siguientes características expuestas en la Tabla 6.

Tabla 6 Datos iniciales para la EPD de CNTs sobre polyester con solución de 0,5 g/L

<b>Voltaje (V)</b>	10,00
<b>Separación entre electrodos (cm)</b>	0,70
<b>Campo eléctrico (V/cm)</b>	14,29
<b>Concentración de CNTs (g/L)</b>	0,50
<b>pH</b>	5,96

Igualmente, para la concentración de 0,5 g/L se calculó la tasa de deposición con la densidad superficial en función del tiempo, en la Figura 27 se muestra esta proporción de deposición, usando electrodos perforados y no-perforados y se realizó la respectiva comparación entre ambos para determinar con cual electrodo se han depositado CNTs en mayor proporción.

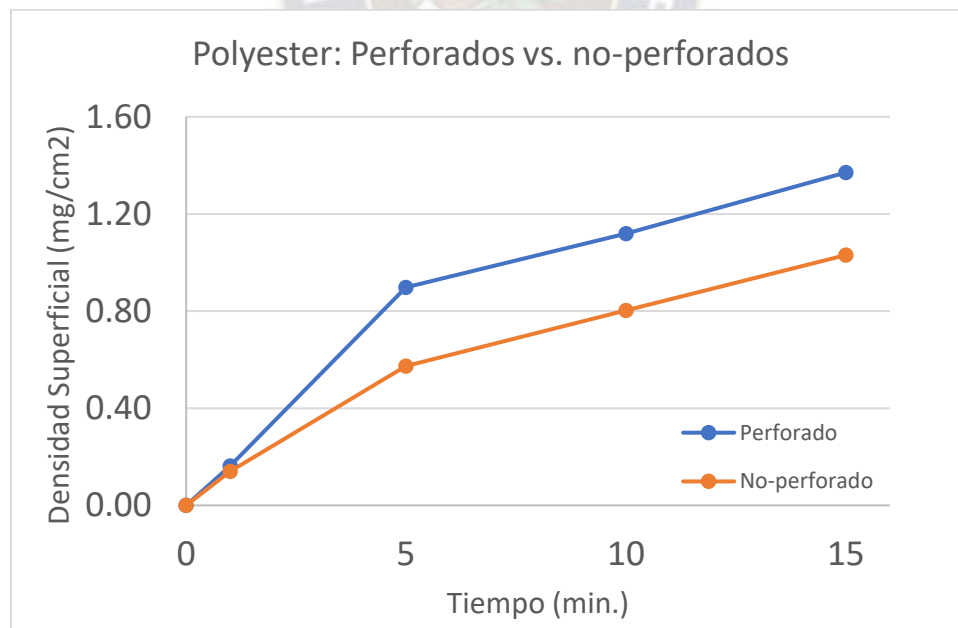


Figura 28 Densidad superficial del polyester como función del tiempo de deposición en 0.5 g/L de concentración de CNTs

La Figura 28 muestra que para una concentración inicial de 0.5 g/L de CNTs, existe mayores deposiciones usando electrodos perforados. Al examinar las curvas existe una linealidad de la curva “perforado” desde el minuto 1 hasta el minuto 15, sin embargo, con mayor crecimiento desde el minuto 1 hasta el minuto 5, se nota crecimiento de la densidad superficial, lo que se puede deber al modo de precipitación de los CNTs, los cuales primero cubren fibras singulares de forma uniforme y luego crecen uno sobre otro, luego este crecimiento es uniforme hasta el minuto 15.

La curva de “no-perforado” presenta similitudes con la curva “perforado”, donde desde el minuto 1 hasta el minuto 5 hay una elevación de CNTs depositados, y para el minuto 5 al minuto 15 hay un aumento lineal de deposición.

### 5.3.2. Efecto de la variación de la concentración de CNTs

Para comparar el comportamiento entre diferentes concentraciones de CNTs se usaron los mismos datos recolectados en las tablas anteriores, en la Figura 29 se muestra este comportamiento usando electrodos perforados.

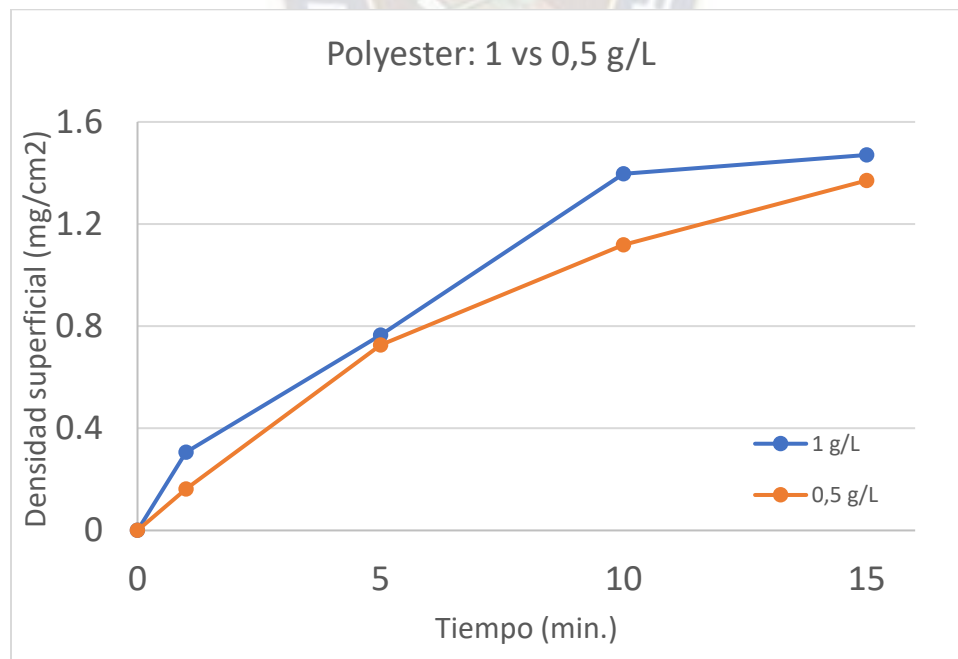
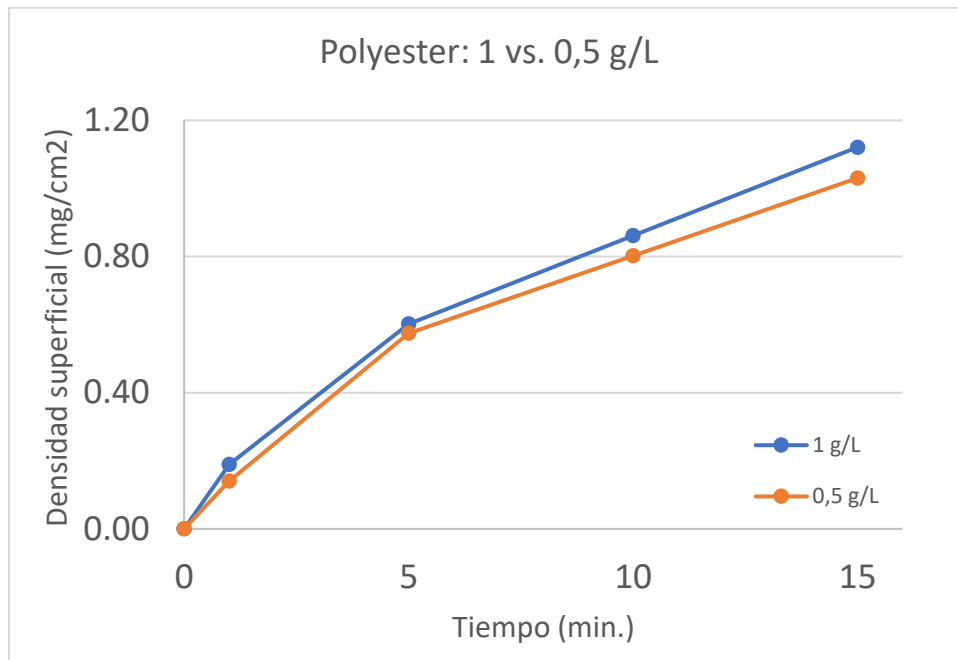


Figura 29 Comparación de deposición de CNTs usando electrodos perforados a diferentes concentraciones

Asimismo, en la Figura 30 se muestra este comportamiento usando electrodos no-perforados.



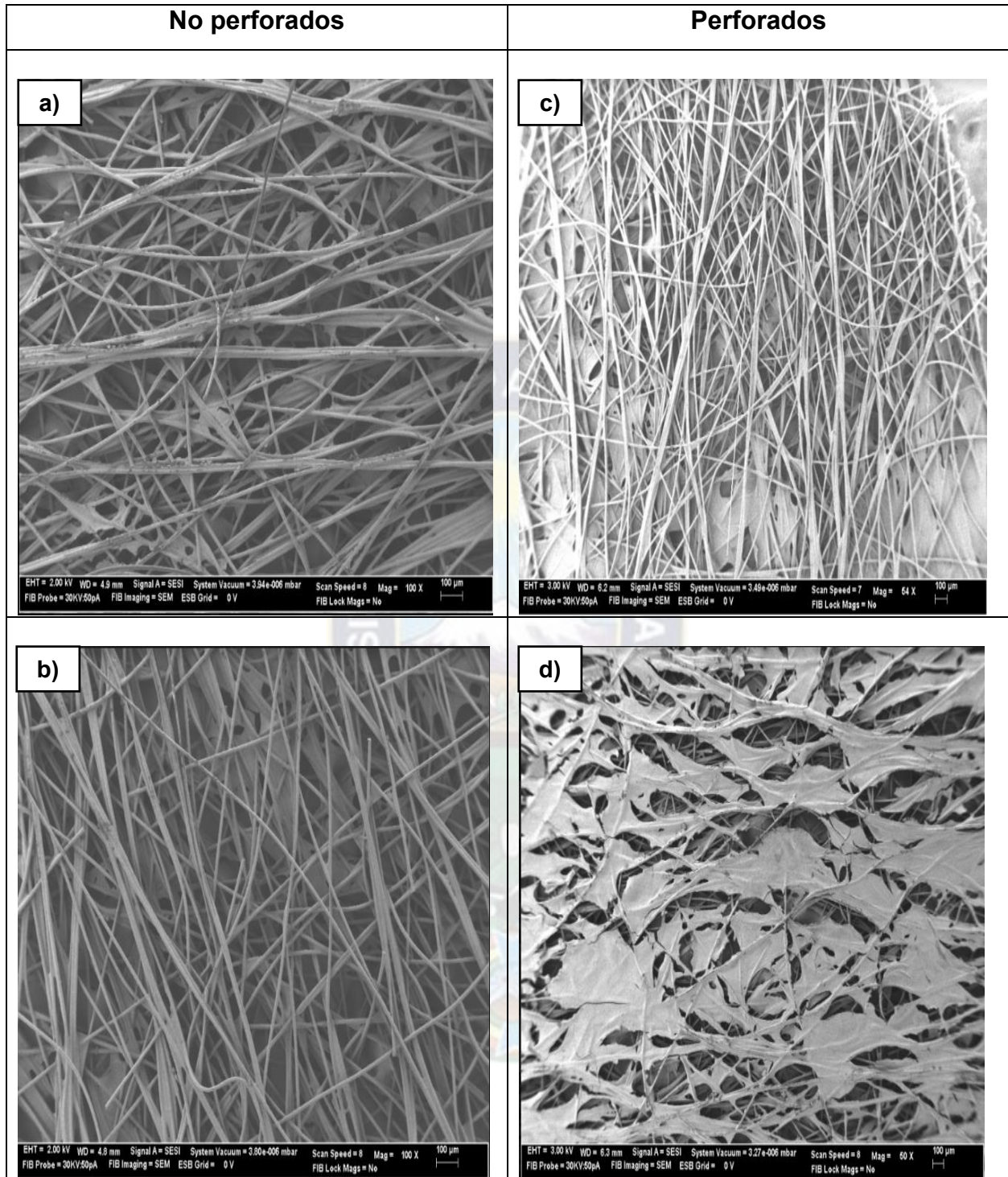
*Figura 30 Comparación de deposición de CNTs usando electrodos no-perforados a diferentes concentraciones*

Como se puede observar en la Figura 29 y Figura 30 se puede resolver que a mayor concentración de CNTs existió mayor deposición de los mismos, lo cual puede ser debido a la disponibilidad de CNTs, pues en concentraciones mayores hay mayor cantidad de CNTs que forman la capa conductora. Además, a mayor tiempo, las curvas se van separando, esto a causa de que los CNTs se van agotando de la solución de menor concentración de CNTs (0,5 g/L).

### 5.3.3. Caracterización morfológica de las deposiciones de CNTs

Por el gran número de ensayos se tomaron muestras al azar de cada serie de experimentos para observar las deposiciones en microscopio electrónico de barrido (SEM).





*Figura 31 Deposición de CNTs de 1 g/L sobre Fibras Polyester usando electrodos no-perforados y perforados a) tiempo de deposición de 1 minuto usando electrodos no-perforados b) tiempo de deposición de 10 minutos usando electrodos no-perforados c) tiempo de deposición de 1 minuto usando electrodos perforados d) tiempo de deposición de 10 minutos usando electrodos perforados*

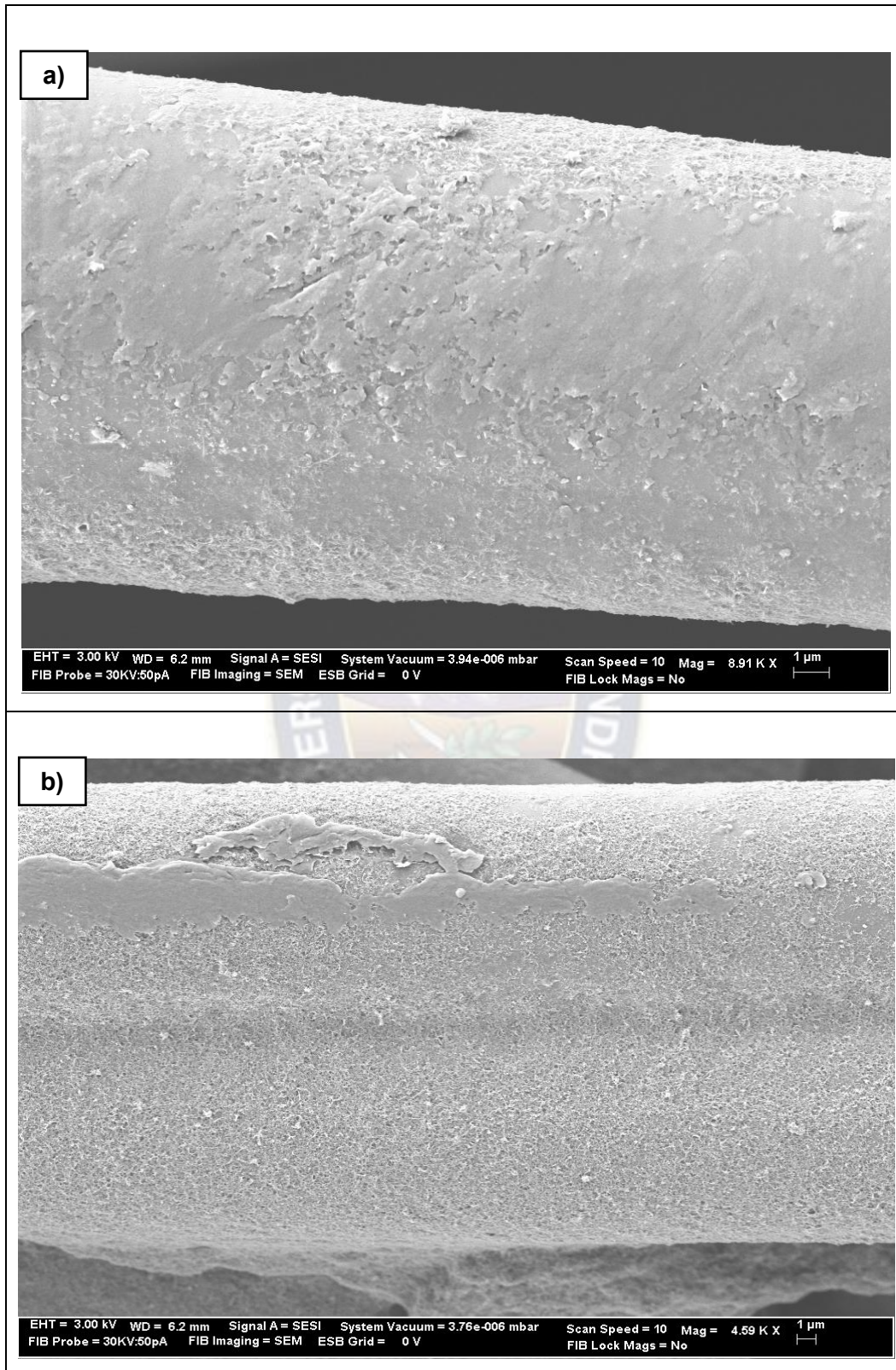


La Figura 31 muestra los CNTs depositados en la fibra polyester a 14,29 V/cm, en la Figura 31a se puede observar que las deposiciones de CNTs forma telarañas en medio de las fibras singulares de polyester y las fibras singulares en su mayoría no están completamente cubiertas por CNTs, en la Figura 31b se puede notar, que aún existen estas telarañas de nanotubos cubriendo la superficie de la fibra y que las fibras singulares están mejor cubiertas por CNTs. en la Figura 31c se puede apreciar que la deposición de CNTs empleando electrodos perforados inicia en la zona de contacto con el electrodo, hacia las perforaciones, luego se manifiesta en una zona circular con menor densidad de deposición que tras 15 minutos de deposición es rellenada como se puede observar en la Figura 31d.

Finalmente, comprando las deposiciones empleando electrodos perforados y no-perforados a los mismos tiempos de paso de corriente (Figura 31a con Figura 31c y Figura 31b con Figura 31d) se confirma la mayor deposición de CNTs cuando se emplea electrodos perforados.

La Figura 32 muestra los CNTs depositados en una fibra polyester singular a 14,29 V/cm por 5 minutos en la parte que estaba en contacto íntimo con el electrodo y la otra en contacto con la perforación del electrodo, en la Figura 32a podemos observar que la fibra que no estaba en contacto íntimo con el electrodo, la deposición no es uniforme, no cubre toda la fibra, pero aun así existe un crecimiento de CNTs a través de la fibra por las extremidades; en la Figura 32b podemos observar que la fibra que estaba en contacto con el electrodo, existe una especie de capa alrededor de la fibra, hay una deposición uniforme en toda la fibra y se empieza a formar la capa conductora de CNTs.

Entonces podemos verificar que usando electrodos no-perforados, si bien existe deposición de CNTs entre las fibras, estas no son tan abundantes a lo largo de la fibra polyester como cuando se emplea electrodos perforados. Así también se analizó fibras singulares depositadas con CNTs y se comprobó que la parte en contacto íntimo con el electrodo tiene una mejor homogeneidad de deposición que en las perforaciones, lo cual facilita el crecimiento de la capa conductora de CNTs, mientras que la parte en contacto con la perforación la CNTs es limitada.



*Figura 32 Fibra singular de Polyester usando electrodo perforado a) en contacto con la perforación b) en contacto con el electrodo*

#### 5.3.4. Análisis del diseño experimental en fibras polyester

Para realizar este análisis se tomó en cuenta de 3 factores, uno de ellos de 4 niveles (tiempo) y los otros dos factores de dos niveles cada uno (tipo de electrodo y concentración de CNTs), con lo que se puede construir una matriz de 4x2x2 combinaciones que dan lugar al diseño experimental 4 x 2 x 2, haciendo un total de 16 pruebas, por lo cual, debido al número de pruebas, no se realizaron réplicas del experimento. Al ser, el tipo de electrodo un factor cualitativo se le dio la siguiente denominación: (1) electrodo perforado, (2) electrodo no-perforado, en la Tabla 7 se muestra los resultados obtenidos en el diseño de experimentos del ensayo.

*Tabla 7 Resultados de experimentos del ensayo experimental final en fibras polyester*

<b>Ensayo #</b>	<b>Tiempo (min)</b>	<b>Concentración de CNTs (g/L)</b>	<b>Tipo de electrodo</b>	<b>Densidad superficial (mg/cm<sup>2</sup>)</b>
1	1	1	1	0.30629
2	5	1	1	0.76457
3	10	1	1	1.39714
4	15	1	1	1.47057
5	1	1	2	0.18914
6	5	1	2	0.60229
7	10	1	2	0.86171
8	15	1	2	1.12114
9	1	0.5	1	0.16229
10	5	0.5	1	0.89771
11	10	0.5	1	1.11886
12	15	0.5	1	1.37057
13	1	0.5	2	0.14000
14	5	0.5	2	0.57429
15	10	0.5	2	0.80243
16	15	0.5	2	1.03057

En la Tabla 7 se muestran los valores de densidad superficial de CNTs depositados sobre la fibra polyester, para cada interacción entre los valores de tiempo, concentración de CNTs y tipo de electrodo.

Se establece un nivel de confianza del 95%, aceptándose como significativos aquellos factores que tengan una valor-P error menor a 0.05. Como en nuestro experimento no hay replicas, no se puede obtener el ANOVA para todos los efectos del diseño, porque no habría grado de libertad para el error. Por ello, lo primero es estimar los efectos potencialmente importantes: 3 efectos principales, 3 interacciones dobles y 1 interacción triple. La interacción triple es muy pequeña; por ello, en la Tabla 8 solo se ha reportado los efectos principales y las interacciones dobles.

*Tabla 8 Análisis estadístico para fibras polyester*

Factor	Suma de cuadrados	Media de cuadrado	Relación-F	Valor-P
A:Tiempo	2.51908	0.839694	131.82	0.001
B:Concentracion	0.02373	0.023726	3.72	0.149
C:Tipo de electrodo	0.29334	0.293339	46.05	0.007
AB	0.02593	0.008643	1.36	0.404
AC	0.07074	0.023581	3.70	0.155
BC	0.00164	0.001643	0.26	0.647
Error	0.01911	0.006370		
Total	2.95357			
R <sup>2</sup> = 96.76%.				

El análisis estadístico muestra que los factores significativos en el proceso para la deposición de CNTs en los ensayos experimentales, son el tiempo y el tipo de electrodo, y que presentan valores-P menores a 0.05. Se obtuvo un valor de R<sup>2</sup>=96.76%, lo cual indica que el modelo explica en un 96.76% la variabilidad en el experimento, para un voltaje de 10 V. Según lo reportado en la tabla de análisis estadístico, la concentración de CNTs no es una variable significativa para la deposición de CNTs.



Para predecir el rendimiento esperado en el mejor tratamiento (A,B,C) o en la combinación que se quiera, se obtiene el modelo de regresión ajustado relacionado al mejor análisis de estadístico, el cual nos dice que los factores más decisivos serán el tiempo y el tipo de electrodo (1:electrodo perforado y 2:electrodo no-perforado), y está dado para fibras Polyester por:

$$\text{Densidad superficial} = 0.5240 + 0.0732 \text{ tiempo} - 0.2708 \text{ tipo de electrodo}$$

## 5.4. Fibras Astroquartz III

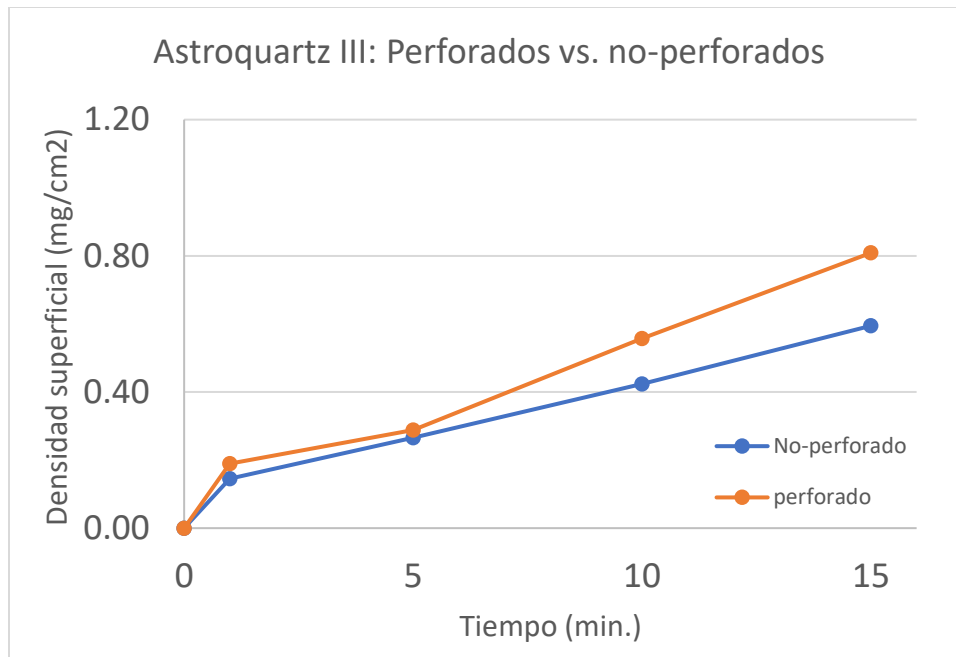
### 5.4.1. Efecto del tipo de electrodos

Para la primera serie de experimentos de deposición de nanotubos de carbono sobre fibras Astroquartz III se tienen las siguientes características expuestas en la Tabla 9.

*Tabla 9 Datos iniciales para ambas deposiciones*

<b>Voltaje (V)</b>	10,00
<b>Separación entre electrodos (cm)</b>	0,70
<b>Campo eléctrico (V/cm)</b>	14,29
<b>Concentración de CNTs (g/L)</b>	1,00
<b>pH</b>	5,80

Basado en la proporción lineal inicial de las curvas de deposición se calculó la tasa de deposición con la densidad superficial en función del tiempo, en la Figura 33 se muestra esta proporción de deposición usando electrodos perforados y no-perforados y se realizó la respectiva comparación entre ambos para determinar con cual electrodo se depositó más CNTs sobre fibras Astroquartz III.



*Figura 33 Densidad superficial de CNTs sobre Astroquartz III como función del tiempo de deposición en 1 g/L de concentración de CNT*

La Figura 33 muestra que para una concentración inicial de 1 g/L de CNTs existe una mayor densidad superficial de nanotubos de carbono usando el electrodo perforado, al igual que sucedió con las fibras polyester, por otro lado, el incremento del tiempo de deposición incrementa la deposición de CNTs de manera más pronunciada cuando se emplea electrodos perforados (ligera mente exponencial) que cuando se emplea electrodos no-perforados, donde el incremento es lineal, en este sentido, se puede inferir que la baja deposición al inicio del proceso puede deberse al modo de ordenamiento de la fibra Astroquartz III, es decir que los nanotubos, al aumentar los tiempos de deposición, se depositan uniforme y ordenadamente en fibras singulares, lo cual puede deberse a que los nanotubos de carbono van creciendo sobre los nanotubos base, al depositarse nanotubos en gran parte de fibras singulares, se forma más rápidamente una superficie conductora a partir de la cual van creciendo.

Para la segunda serie de experimentos de deposición de nanotubos de carbono sobre fibras Astroquartz III se tienen las siguientes características expuestas en la Tabla 10.



Tabla 10 Datos iniciales para ambas deposiciones

<b>Voltaje (V)</b>	10,00
<b>Separación entre electrodos (cm)</b>	0,70
<b>Campo eléctrico (V/cm)</b>	14,29
<b>Concentración de CNTs (g/L)</b>	0,50
<b>pH</b>	5,96

Al igual que para el polyester, para la concentración de 0,5 g/L se calculó la tasa de deposición con la densidad superficial en función del tiempo, en la Figura 34 se muestra esta proporción de deposición usando electrodos perforados y no-perforados y se realizó la respectiva comparación entre ambos para determinar con cual electrodo se ha depositado CNTs en mayor proporción, sobre las fibras Astroquartz III.

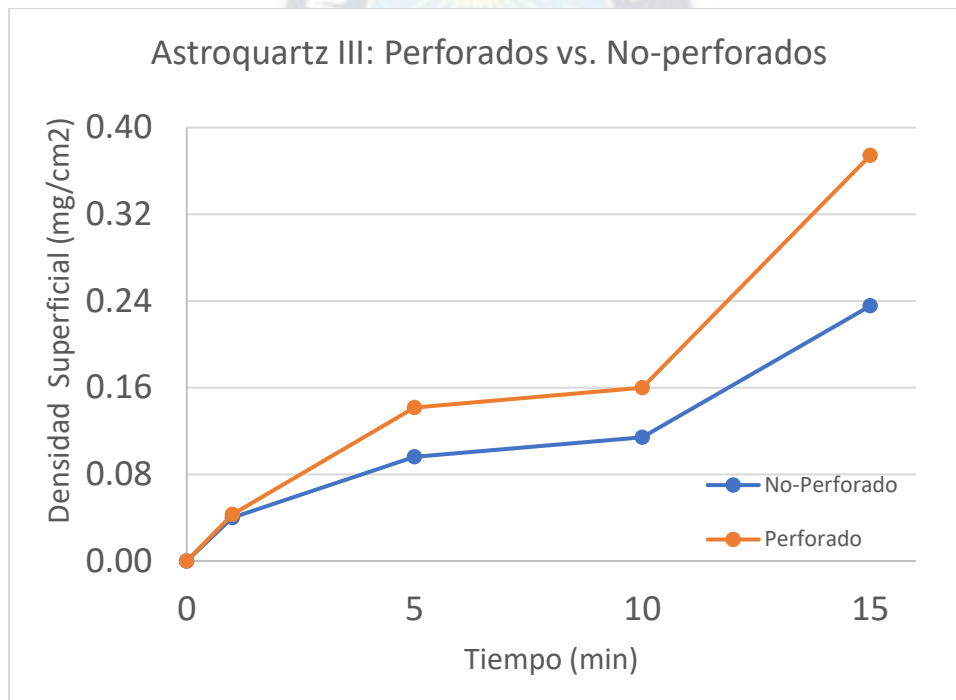


Figura 34 Densidad superficial de CNTs sobre Astroquartz III como función del tiempo de deposición en 0,5 g/L de concentración de CNTs

La Figura 34 muestra la deposición de CNTs para una concentración de 0.5 g/L de CNTs, se puede ver que usando electrodos perforados existe una mayor cantidad de CNTs depositados. Aunque en el primer minuto la curva perforado es similar a la curva no-perforado, refuerza la suposición que los CNTs se depositan en las fibras singulares

ordenadamente pero que es un proceso lento y después que se forman estos nanotubos base, los posteriores nanotubos crecen más rápidamente sobre éstos.

#### 5.4.2. Efecto de la variación de la concentración de CNTs

Para la comparación del comportamiento entre diferentes concentraciones de CNTs se usaron los mismos datos recolectados en las tablas anteriores, en la Figura 35 se muestra este comportamiento usando electrodos perforados.

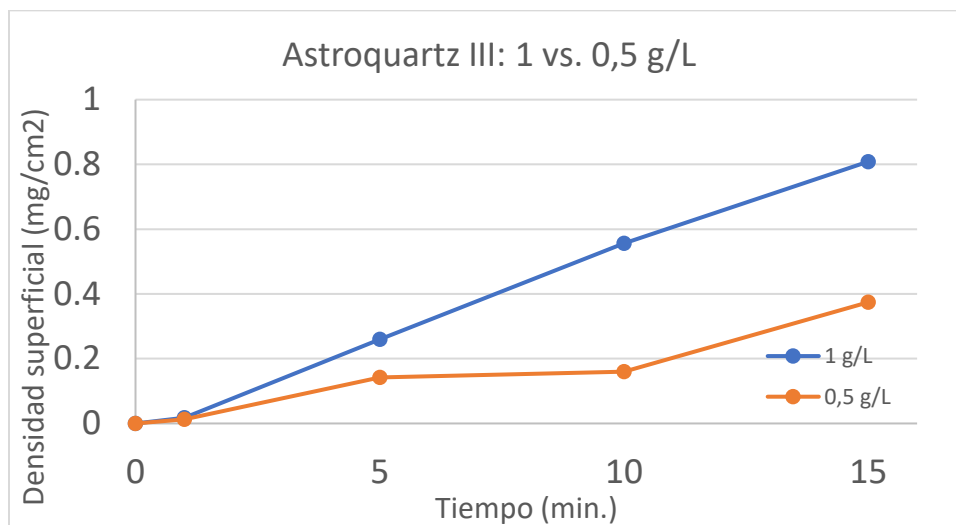


Figura 35 Comparación de deposición de CNTs usando electrodos perforados a diferentes concentraciones

En la Figura 36 se muestra este comportamiento usando electrodos no-perforados.

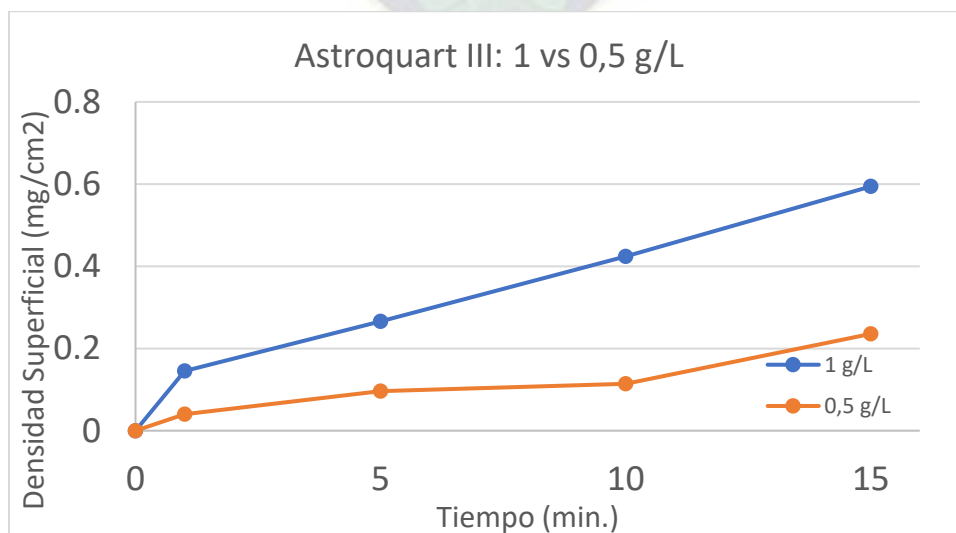


Figura 36 Comparación de deposición de CNTs usando electrodos no-perforados a diferentes concentraciones

Como se puede observar en la Figura 35 y Figura 36, se puede resolver que a mayor concentración de CNTs existió mayor deposición de CNTs sobre fibras Astroquartz III, con una diferencia de deposiciones de CNTs que se incrementa conforme se incrementa el tiempo de deposición y que puede deberse al ordenamiento de las fibras en este material.

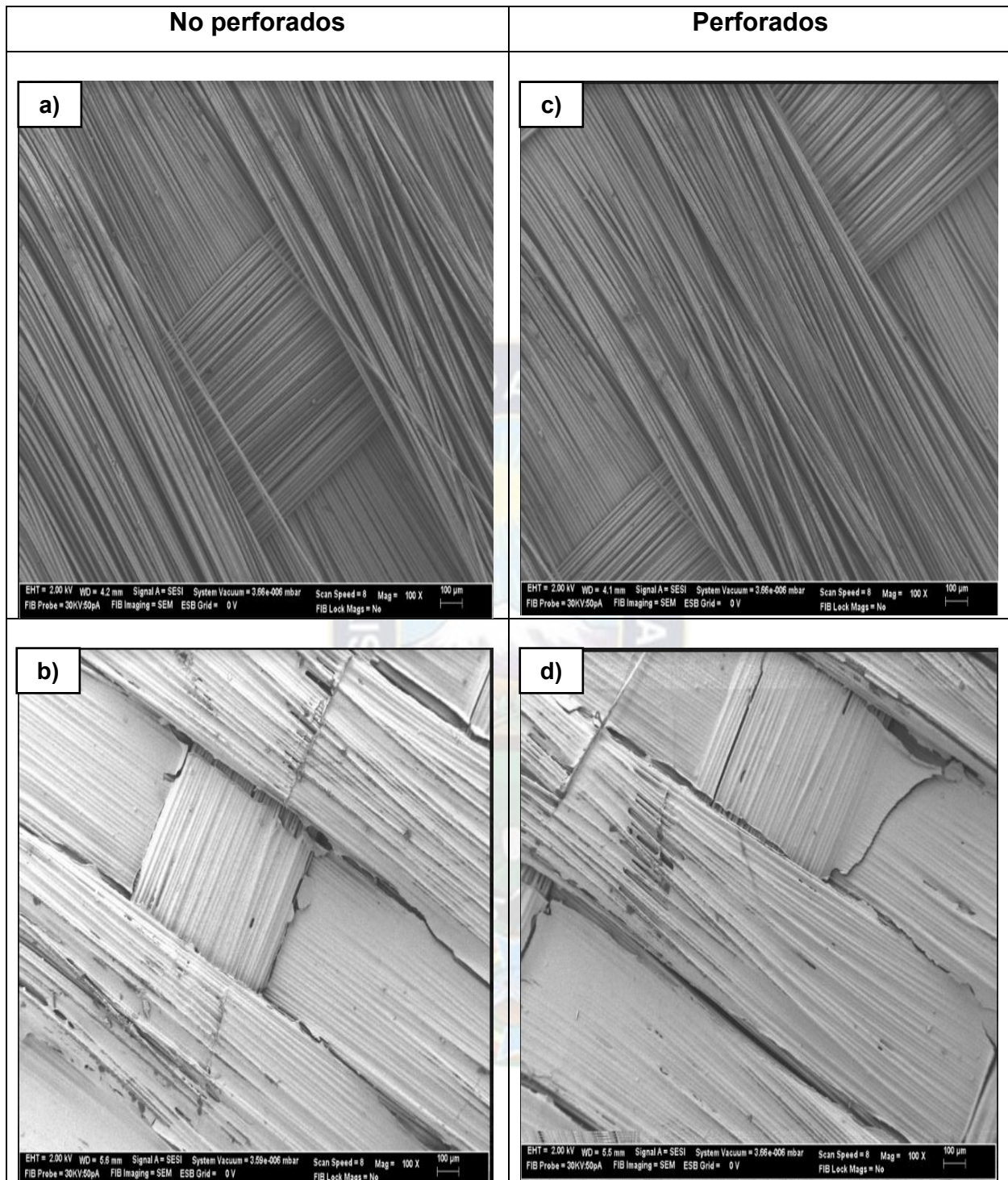
#### 5.4.3. Caracterización morfológica de las deposiciones de CNTs

Por el largo número de ensayos se tomaron muestras al azar de cada serie de experimentos para observar las deposiciones en microscopio electrónico de barrido (SEM).

La Figura 37 muestra los CNTs depositados en la fibra Astroquartz III usando electrodos no-perforados y perforados a 14,29 V/cm, de acuerdo con las imágenes de esta figura, no se aprecian diferencias sustanciales en la calidad de las deposiciones de CNTs, ni a 1 minuto (Figura 37a y 37c) ni a 15 minutos (Figura 37b y 37d), lo que significa que aparentemente las perforaciones en los electrodos no influyen en el recubrimiento de fibras Astroquartz III, sin embargo, como se vio en las Figuras 33 y 34, el efecto que causa el uso de electrodos perforados está en la cantidad de CNTs depositados.

La causa más probable para la imperceptible diferencia en la deposición de CNTs entre estos electrodos (perforados y no-perforados) sería el elevado ordenamiento de las fibras de Astroquartz III, a diferencia de lo que ocurría cuando se empleaba fibra de polyester, la cual es de estructura totalmente desordenada.

Es necesario mencionar que las fibras Astroquartz III fueron escogidas por ser económicamente viables (el laboratorio contaba con un stock de este material) y por el ordenamiento interno que tiene esta fibra, principal diferencia con la fibra de polyester, lo cual puede dar a lugar a nuevos estudios de la deposición de CNTs y su relación con el ordenamiento interno de las fibras.



*Figura 37 Deposition de CNTs de 1 g/L sobre Fibras Astroquartz III usando electrodos no-perforados y perforados a) tiempo de deposición de 1 minuto usando electrodos no-perforados b) tiempo de deposición de 10 minutos usando electrodos no-perforados c) tiempo de deposición de 1 minuto usando electrodos perforados d) tiempo de deposición de 10 minutos usando electrodos perforados*



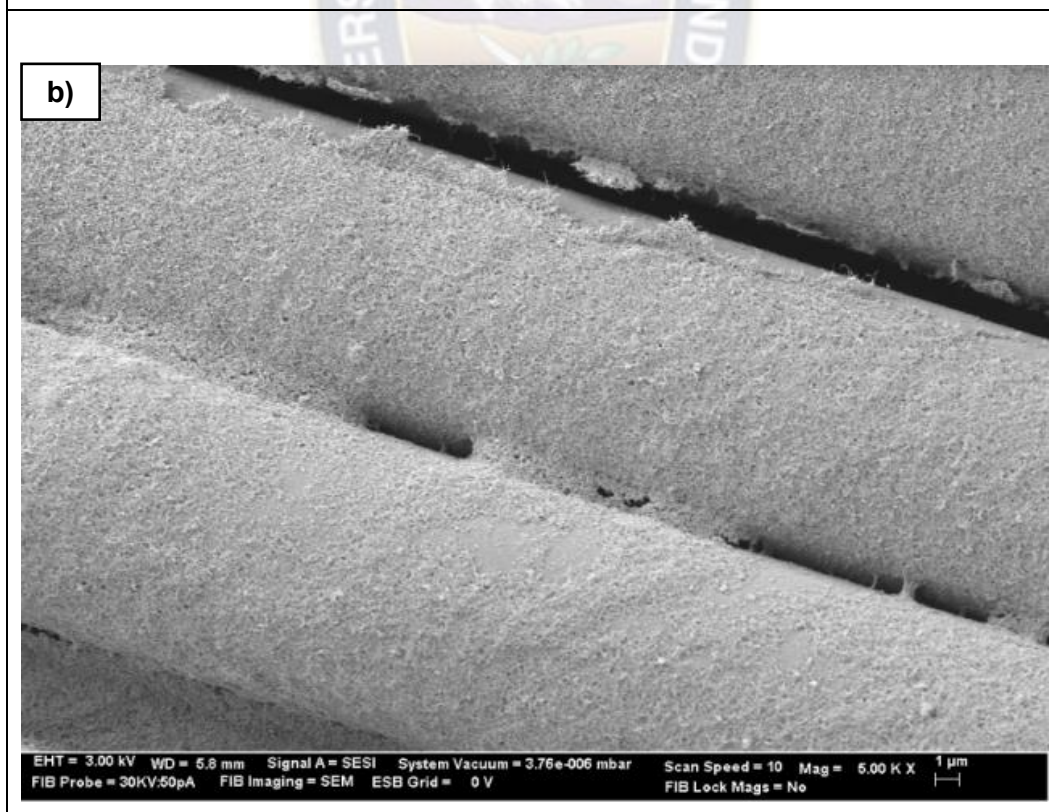
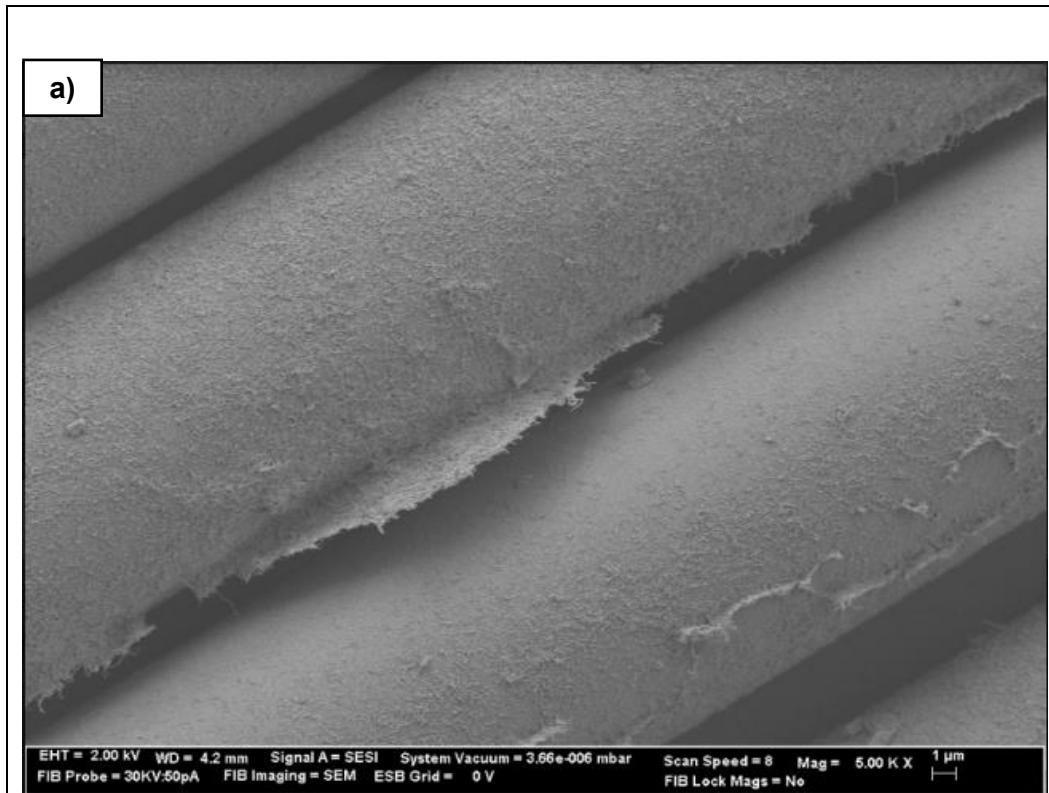


Figura 38 Fibra singular de Astroquartz III usando electrodo perforado a) en contacto con la perforación b) en contacto con el electrodo

La Figura 38 muestra los CNTs depositados en una fibra singular de Astroquartz III a 14,29 V/cm por 5, en la Figura 38a podemos observar la parte de la fibra que está en contacto con la perforación del electrodo, la deposición en la fibra es muy pobre, no es uniforme, no cubre toda la fibra, en la Figura 38b podemos observar que la fibra que estaba en contacto con el electrodo, goza de una abundante cantidad de nanotubos, los cuales forman puentes entre las fibras singulares, y existe una muy buena adhesión de nanotubos a la fibra. En ambas figuras la principal diferencia es la cantidad de nanotubos depositados.

Se puede inferir que usando electrodos perforados y no-perforados, hay una buena adhesión de nanotubos dispersos sobre la fibra, que pueden llegar a ser lugares de crecimiento de nanotubos, y se puede pensar que usando ambos tipos de electrodos el recubrimiento sobre las fibras es de manera lenta, uniforme y ordenada. Los CNTs forman puentes entre las fibras, lo cual acelera la formación de la red conductora. Es posible que usando electrodos perforados o no-perforados, por el ordenamiento homogéneo de esta fibra, los gases puedan escapar más fácilmente que usando polyester que tiene un ordenamiento heterogéneo.

#### 5.4.4. Análisis del diseño experimental en fibras Astroquartz III

Al igual que se hizo en fibras Polyester, para realizar este análisis se tomó en cuenta de 3 factores, uno de ellos de 4 niveles (tiempo) y los otros dos factores de dos niveles cada uno (tipo de electrodo y concentración de CNTs), con lo que se puede construir 4x2x2 combinaciones que dan lugar al diseño experimental 4 x 2 x 2 , haciendo un total de 16 pruebas, por lo cual debido al número de pruebas, no se realizaron réplicas del experimento. Los niveles del tipo de electrodo un factor cualitativo se le dieron la siguiente denominación: (1) electrodo perforado, (2) electrodo no-perforado, en la Tabla 11 se muestra los resultados obtenidos en el diseño de experimentos del ensayo.



Tabla 11 Resultados de experimentos del ensayo experimental final en fibras Astroquartz III

Ensayo #	Tiempo (min)	Concentración de CNTs (g/L)	Tipo de electrodo	Densidad superficial (mg/cm <sup>2</sup> )
1	1	1	1	0.14514
2	5	1	1	0.26571
3	10	1	1	0.42400
4	15	1	1	0.59429
5	1	1	2	0.01771
6	5	1	2	0.26000
7	10	1	2	0.55657
8	15	1	2	0.80857
9	1	0.5	1	0.04286
10	5	0.5	1	0.08457
11	10	0.5	1	0.16000
12	15	0.5	1	0.37429
13	1	0.5	2	0.04000
14	5	0.5	2	0.09600
15	10	0.5	2	0.11429
16	15	0.5	2	0.23543

En la Tabla 12 se muestran los valores de densidad superficial de CNTs depositados sobre las fibras Astroquartz III, para cada interacción entre los valores de tiempo, concentración de CNTs y tipo de electrodo.

Se establece un nivel de confianza del 95%, aceptándose como significativos aquellos factores que tengan un valor-P error menor a 0.05. Como en nuestro experimento no hay replicas, no se puede obtener el ANOVA para todos los efectos del diseño, porque no habría grado de libertad para el error. Por ello, lo primero es estimar los efectos potencialmente importantes: 3 efectos principales, 3 interacciones dobles y 1 interacción

triple. La interacción triple es muy pequeña; por ello, en la Tabla 12 solo se ha reportado los efectos principales y las interacciones dobles.

*Tabla 12 Análisis estadístico para fibras Astroquartz III*

Factor	Suma de cuadrados	Media de cuadrado	Relación-F	Valor-P
A:Tiempo	0.433365	0.144455	12.90	0.032
B:Concentracion	0.000089	0.000089	0.01	0.935
C:Tipo de electrodo	0.231493	0.231493	20.68	0.020
AB	0.081862	0.027287	2.44	0.242
AC	0.007471	0.002490	0.22	0.876
BC	0.009492	0.009492	0.85	0.425
Error	0.033584	0.011195		
Total	0.797356			
R <sup>2</sup> = 95.79%.				

El análisis estadístico muestra que los factores significativos en el proceso para la deposición de CNTs en los ensayos experimentales, son el tiempo y el tipo de electrodo, y que presentan valores-P menores a 0.05. Se obtuvo un valor de R<sup>2</sup>=95.79%, lo cual indica que el modelo explica en un 95.79% la variabilidad en el porcentaje de deposición de CNTs, para un voltaje de 10V. Según lo reportado en la tabla de análisis de varianza, la concentración de CNTs no es una variable significativa para la deposición de CNTs.

Para predecir el rendimiento esperado en el mejor tratamiento (A,B,C) o en la combinación que se quiera, se obtiene el modelo de regresión ajustado relacionado al mejor análisis de varianza, el cual nos dice que los factores más decisivos serán el tiempo y el tipo de electrodo, y está dado para fibras Astroquartz III por:

$$\text{Densidad superficial} = -0.346 + 0.03118 \text{ tiempo} + 0.0047 \text{ tipo de electrodo}$$

## CAPITULO VI

### Conclusiones y recomendaciones

#### 6.1. Conclusiones

- Se estableció con un nivel de confianza del 95 %, que el empleo de electrodos perforados afecta en la deposición electroforética de nanotubos de carbono, incrementando linealmente la proporción de los mismos sobre fibras polyester y Astroquartz III, para uso en una matriz polimérica.
- Se demostró que, incrementando el tiempo de deposición de 1 a 15 minutos con electrodos perforados, es un factor importante en la deposición electroforética de nanotubos de carbono sobre las fibras polyester y Astroquartz III para su uso en una matriz polimérica, puesto que, se incrementa la incorporación de éstos en la fibra escogida, mejorando la cantidad y calidad de los CNTs depositados en fibra polyester y en cantidad sobre fibra de Astroquartz III.
- Se demostró que usando una concentración de 1 g/L de nanotubos de carbono, existe una mayor cantidad de nanotubos depositados comparado con la concentración de 0.5 g/L, por lo tanto, se puede afirmar que a mayor concentración de nanotubos de carbono en solución acuosa se incrementa la deposición de nanotubos de carbono.
- Se concluyo el análisis de diseño experimental que permitió estimar el comportamiento de la deposición de nanotubos en la matriz polimérica, con una confianza del 95%, donde para cada fibra se usaron 3 factores importantes, el tiempo con hasta 4 niveles, la concentración de CNTs y el tipo de electrodo con hasta dos niveles cada uno, conformando un diseño experimental de 4x2x2 y donde por medio de ecuaciones se logró predecir la deposición de CNTs para cada fibra.

#### 6.2. Recomendaciones

- Realizar el experimento con distinta funcionalización de CNTs, se puede cambiar en el proceso el electrolito, cambiar el solvente, variar el pH, entre otros; evaluando la calidad y cantidad del depósito catódico.

- Evaluar otras variables del experimento tales como: el material y calidad del electrodo, incrementar o disminuir el voltaje, cambiar el tipo de voltaje a AC, la distancia entre electrodos, el tamaño de las perforaciones, etc.
- Evaluar el uso de electrodos perforados sobre otro tipo de fibras, con diferente ordenamiento como fibra de vidrio, así como también en fibras conductoras como fibra de carbono o láminas de acero para comprobar la deposición de CNTs sobre estas superficies.
- Comparar la deposición de CNTs sobre fibras polyester y Astroquartz III usando otro tratamiento de funcionalización de CNTs el cual solo usa ozonólisis.



## CAPITULO VII

### Bibliografía

- [1] L. T. Drzal, "The role of the fiber-matrix interphase on composite properties," *Pergamon Press*, vol. 41, p. 9, 1990.
- [2] L. Gao, E. Thostenson, Z. Zuoguang and C. Tsu-Wei, "Sensing of Damage Mechanisms in Fiber-Reinforced Composites under Cyclic Loading using Carbon Nanotubes," *Advanced Functional Materials*, vol. 19, p. 7, 2009.
- [3] E. T. Thostenson and T.-W. Chou, "Processing-structure-multi-functional property relationship in carbon nanotube/epoxy composites," *Carbon*, vol. 44, pp. 3022-3029, 2006.
- [4] E. T. Thostenson, D. Z. Wang, Z. F. Ren and T.-W. Chou, "Carbon nanotube/carbon fiber hybrid multiscale composites," *Journal of applied physics*, vol. 91, 2002.
- [5] A. R. Boccaccini, J. Cho, J. Roether, B. Thomas, J. Minay and M. Shaffer, "Electrophoretic deposition of carbon nanotubes," *Carbon*, vol. 44, pp. 3149-3160, 2006.
- [6] Q. An, A. N. Rider and E. T. Thostenson, "Hierarchical Composite Structures prepared by Electrophoretic Deposition of Carbon Nanotubes onto Glass Fibers," *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 5, pp. 2022-2032, 2013.
- [7] Q. An, A. N. Rider and E. T. Thostenson, "Electrophoretic deposition of carbon nanotubes onto carbon-fiber fabric for production of carbon/epoxy composites with improved mechanical properties," *Carbon*, vol. 50, pp. 4130-4143, 2012.
- [8] T. Kraus and M. Kuhnel, "Global carbon fibre market remains on upward trend," Elsevier and Reinforced Plastics Company, Germany, 2014.
- [9] F. Rescalvo, "Monitoring of Carbon Fiber-Reinforced old timber beams via strain and multiresonant acoustic emission sensors," *Sensors*, vol. 18, no. 2018, 2018.
- [10] U.S. Department of Energy, "Innovating Clean Energy Technologies in Advanced Manufacturing," Quadrennial Technology Review 2015, 2015.
- [11] M. Hinton, A. Kaddour and P. Soden, Failure criteria in fibre reinforced polymer composites: The world-Wide Failure Exercise, Elsevier, 2001.
- [12] B. Hao, "Carbon nanotubes for detect monitoring in fiber-reinforced polymer composites," *Miro and Nano technologies*, pp. 71-99, 2017.
- [13] NACE International, "Corrosion costs and preventive strategies in the United States," NACE International, 2002.

- [14] YPFB Logistica, "Memoria Anual 2010," YPFB, 2010.
- [15] F. C. Campbell, "Introduction to Composite Materials," ASM International, Structural composite materials, 2010.
- [16] J. Zhang and R. Zhuang, "Functional interphases with multi-walled carbon nanotubes in glass fibre/epoxy composites," *Carbon*, vol. 48, pp. 2273-2281, 2010.
- [17] S. Wang and D. Chung, "Self-monitoring of strain and damage by a carbon-carbon composite," *Carbon*, vol. 35, pp. 621-630, 1997.
- [18] L. Drzal, "The effect of polymeric matrix mechanical properties on the fibermatrix interfacial shear strength," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 126, pp. 289-293, 1990.
- [19] H. Ishida, "A review of recent progress in the studies of molecular and microstructure of coupling agents and their functions in composites, coatings and adhesive," *Polymer Composites*, vol. 5, pp. 101-123, 1984.
- [20] H. Frenzel, "Influence of different glass fiber sizings on selected mechanical properties of PET/glass composites," *Journal of adhesion*, vol. 5, pp. 651-660, 2000.
- [21] E. Plueddemann, *Interfaces in Polymer Matrix Composites: Composite Materials*, Elsevier, 2016.
- [22] W. Cross, "Interphase variation in silane-treated glass-fiber-reinforced epoxy composites," *Journal of adhesion science and technology*, vol. 19, pp. 279-290, 2005.
- [23] R. Jensen, "Viscoelastic properties of alkoxy silane-epoxy interpenetrating networks.," *International journal of adhesion and adhesives*, vol. 26, pp. 103-115, 2006.
- [24] X. Gao and R. Jensen, "Effect of fiber surface texture created from silane blends on the strength and energy absorption of the glass fiber/epoxy interphase.," *Journal of Composite Materials*, , vol. 42, pp. 513-534, 2008.
- [25] M. Gagne and D. Therriault, "Lightning strike protection of composites," *Progress in Aerospace Sciences*, vol. 64, pp. 1-16, 2014.
- [26] E. Thostenson and T. Chou, "Carbon nanotube networks: sensing of distributed strain and damage for life prediction and self healing.," *Advanced Materials*, vol. 18, pp. 2837-2841, 2006.
- [27] L. Gao and E. Thostenson, "Sensing of damage mechanisms in fiber-reinforced composites under cyclic loading using carbon nanotubes.," *Advanced functional materials*, vol. 19, p. 123=130, 2009.
- [28] G. Pandey and E. Thostenson, "Localized functionally modified glass fibers with carbon nanotube networks for crack sensing in composites using time domain reflectometry.," *Carbon*, vol. 50, pp. 3816-3825, 2012.



- [29] J. Rausch and E. Mader, "Health monitoring in continuous glass fibre reinforced thermoplastics: Manufacturing and application of interphase sensors based on carbon nanotubes.," *Composites Science and Technology*, vol. 70, pp. 1589-1596, 2010.
- [30] L. Liao and X. Wang, "Interface enhancement of glass fiber reinforced vinyl ester composites with flame-synthesized carbon nanotubes and its enhancing mechanism.," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 3, pp. 534-538, 2011.
- [31] F. Yavari and M. Rafiee, "Dramatic increase in fatigue life in hierarchical graphene composites," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 2, pp. 2738-2743, 2010.
- [32] X. Zhang and X. Fan, "Interfacial microstructure and properties of carbon fiber composites modified with graphene oxide," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 4, pp. 1543-1552, 2012.
- [33] M. Shaffer and X. Fan, "Dispersion and packing of carbon nanotubes," *Carbon*, vol. 36, pp. 1603-1612, 1998.
- [34] M. Webb and P. Palmgren, "A simple method to produce almost perfect graphene on highly oriented pyrolytic graphite," *Carbon*, vol. 49, p. 324203249, 2011.
- [35] A. Petrinca and D. Donia, "Interaction between single wall carbon nanotubes and a human enteric virus," *Journal of virological methods*, vol. 168, pp. 1-5, 2010.
- [36] T. Casagrande and G. Lawson, "Electrodeposition of composite materials containing functionalized carbon nanotubes. `," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 111, p. 42049, 2008.
- [37] S. Bose and R. Khare, "Assessing the strengths and weaknesses of various types of pre-treatments of carbon nanotubes on the properties of polymer/carbon nanotubes composites: A critical review.," *Polymer*, vol. 51, pp. 975-993, 2010.
- [38] E. Thostenson and Z. Ren, "Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review," *Composites science and technology*, vol. 61, pp. 1899-1912, 2001.
- [39] T. Grace, "An introduction to carbon nanotubes," Center on polymer interfaces and macromolecular assemblies, Stanford University, 2003.
- [40] M. Sham and J. Kim., "Surface functionalities of multi-wall carbon nanotubes after UV/Ozone and TETA treatments.," *Carbon*, vol. 44, pp. 768-777, 2006.
- [41] A. Qi, *Electrophoretic deposition of ultrasonicated and functionalized nanomaterials for multifunctional composites*, ProQuest LLC: University of Delaware, 2016.
- [42] A. R. Boccaccini and J. Cho, "Electrophoretic deposition of carbon nanotubes," *Journal of applied physics*, vol. 44, pp. 3022-3029, 2002.
- [43] E. Bekyarova and E. Thostenson, "Multiscale carbon nanotube– carbon fiber reinforcement for advanced epoxy composites," *Langmuir*, vol. 23, pp. 3970-3974, 2007.

- [44] S. Lee and O. Choi, "Processing and characterization of multi-scale hybrid composites reinforced with nanoscale carbon reinforcements and carbon fibers," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 42, pp. 337-344, 2011.
- [45] A. Malika, "Electrophoretic deposition under modulated electric fields: a review," *Rsc Advances*, vol. 2, pp. 7633-7646, 2012.
- [46] R. C. Hayward, D. A. Saville and I. A. Aksay, "Electrophoretic assembly of colloidal crystal with optically tunable micropatters," *Nature*, vol. 404, pp. 56-59, 2000.
- [47] T. Uchikoshi, K. Ozawa, B. D. Hatton and Y. Sakka, "Dense, bubble-free ceramic deposits from aqueous suspensions by electrophoretic deposition," *Journal of Materials Research*, vol. 16, p. 4, 2001.
- [48] O. Sakurada, K. Susuki, T. Miura and M. Hashiba, "Bubble-free electrophoretic deposition of aqueous zircona suspensions with hydroquinone," *Journal of materials science*, vol. 39, pp. 1845-1847, 2004.
- [49] C. E. Gregg, "Electrophoretic deposition of nanomaterials influence of functionalization and waveform on film morphology," Spring, University of Delaware, Newark, Delaware, 2013.
- [50] A. Qi , "Electrophoretic deposition of ultrasonicated and functionalized nanomaterials for multifuncional composites," University of Delabare, Newark , 2016.
- [51] A. R. Boccacini, S. Keim, R. Ma, Y. Li and I. Zhitomirsky, "Electrophoretic deposition of biomaterials," *Journal of the Royal Society Interface*, vol. 7, pp. S581-S613, 2010.

## Anexos

### **Fibras Polyester**

Los datos tomados usando electrodos perforados:

*Anexo 1 Datos tomados usando electrodos perforados en 1 g/L de concentración de CNT*

<b>Tiempo (min.)</b>	<b>m<sub>0</sub>(g.)</b>	<b>m<sub>f</sub> (g.)</b>	<b>m<sub>CNT</sub> (g.)</b>	<b>m<sub>CNT</sub> (mg.)</b>	<b>Area (cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Densidad de superficie (mg/cm<sup>2</sup>)</b>
<b>1</b>	0.11218	0.11754	0.00536	5.36000	17.50000	0.30629
<b>5</b>	0.11109	0.12447	0.01338	13.38000	17.50000	0.76457
<b>10</b>	0.11111	0.13556	0.02445	24.45000	17.50000	1.39714
<b>15</b>	0.11112	0.13685	0.02574	25.73500	17.50000	1.47057

Datos tomados usando electrodos no-perforados:

*Anexo 2 Datos tomados usando electrodos no-perforados en 1 g/L de concentración de CNT*

<b>Tiempo (min.)</b>	<b>m<sub>0</sub>(g.)</b>	<b>m<sub>f</sub> (g.)</b>	<b>m<sub>CNT</sub> (g.)</b>	<b>m<sub>CNT</sub> (mg.)</b>	<b>Area (cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Densidad de superficie (mg/cm<sup>2</sup>)</b>
<b>1</b>	0.11247	0.11578	0.00331	3.31000	17.50000	0.18914
<b>5</b>	0.11193	0.12247	0.01054	10.54000	17.50000	0.60229
<b>10</b>	0.11134	0.12642	0.01508	15.08000	17.50000	0.86171
<b>15</b>	0.11075	0.13037	0.01962	19.62000	17.50000	1.12114

Datos tomados usando electrodos perforados:

*Anexo 3 Datos tomados usando electrodos perforados en 0,5 g/L de concentración de CNT*

<b>Tiempo (min.)</b>	<b>m<sub>0</sub>(g.)</b>	<b>m<sub>f</sub>(g.)</b>	<b>m<sub>CNT</sub> (g.)</b>	<b>m<sub>CNT</sub> (mg.)</b>	<b>Area (cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Densidad de superficie (mg/cm<sup>2</sup>)</b>
<b>1</b>	0.10165	0.10449	0.00284	2.84000	17.50000	0.16229
<b>5</b>	0.09102	0.10673	0.01271	12.71000	17.50000	0.72629
<b>10</b>	0.11048	0.13006	0.01958	19.58000	17.50000	1.11886
<b>15</b>	0.11027	0.13426	0.02399	23.98500	17.50000	1.37057

Datos tomados usando electrodos no-perforados:

*Anexo 4 Datos tomados usando electrodos no-perforados en 0,5 g/L de concentración de CNT*

<b>Tiempo (min.)</b>	<b>m<sub>0</sub>(g.)</b>	<b>m<sub>f</sub>(g.)</b>	<b>m<sub>CNT</sub> (g.)</b>	<b>m<sub>CNT</sub> (mg.)</b>	<b>Area (cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Densidad de superficie (mg/cm<sup>2</sup>)</b>
<b>1</b>	0.10267	0.10512	0.00245	2.45000	17.50000	0.14000
<b>5</b>	0.09672	0.10677	0.01005	10.05000	17.50000	0.57429
<b>10</b>	0.10422	0.11827	0.01404	14.04250	17.50000	0.80243
<b>15</b>	0.11173	0.12976	0.01804	18.03500	17.50000	1.03057

### **Fibras Astroquartz III**

Datos tomados usando electrodos no-perforados:

*Anexo 5 Datos tomados usando electrodos no-perforados en 1 g/L de concentración de CNT.*

<b>Tiempo (min.)</b>	<b>m<sub>0</sub>(g.)</b>	<b>m<sub>f</sub>(g.)</b>	<b>m<sub>CNT</sub> (g.)</b>	<b>m<sub>CNT</sub> (mg.)</b>	<b>Area (cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Densidad de superficie (mg/cm<sup>2</sup>)</b>
<b>1</b>	0.51359	0.51690	0.00031	0.31000	17.50000	0.01771
<b>5</b>	0.48253	0.48758	0.00455	4.55000	17.50000	0.26000
<b>10</b>	0.47131	0.48105	0.00974	9.74000	17.50000	0.55657
<b>15</b>	0.46355	0.47770	0.01415	14.15000	17.50000	0.80857

Datos tomados usando electrodos perforados:

*Anexo 6 Datos tomados usando electrodos perforados en 1 g/L de concentración de CNT*

<b>Tiempo (min.)</b>	<b>m<sub>0</sub>(g.)</b>	<b>m<sub>f</sub>(g.)</b>	<b>m<sub>CNT</sub> (g.)</b>	<b>m<sub>CNT</sub> (mg.)</b>	<b>Area (cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Densidad de superficie (mg/cm<sup>2</sup>)</b>
<b>1</b>	0.47158	0.47412	0.00254	2.54000	17.50000	0.14514
<b>5</b>	0.49000	0.49465	0.00465	4.65000	17.50000	0.26571
<b>10</b>	0.51452	0.52194	0.00742	7.42000	17.50000	0.42400
<b>15</b>	0.51179	0.52219	0.01040	10.40000	17.50000	0.59429

Los datos tomados usando electrodos perforados

*Anexo 7 Datos tomados usando electrodos perforados en 0,5 g/L de concentración de CNT.*

<b>Tiempo (min.)</b>	<b>m<sub>0</sub>(g.)</b>	<b>m<sub>f</sub>(g.)</b>	<b>m<sub>CNT</sub> (g.)</b>	<b>m<sub>CNT</sub> (mg.)</b>	<b>Area (cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Densidad de superficie (mg/cm<sup>2</sup>)</b>
<b>1</b>	0.49295	0.49370	0.00075	0.75000	17.50000	0.04286
<b>5</b>	0.49121	0.49369	0.00248	2.48000	17.50000	0.14171
<b>10</b>	0.49148	0.49428	0.00280	2.80000	17.50000	0.16000
<b>15</b>	0.50579	0.51234	0.00655	6.55000	17.50000	0.37429

Datos tomados usando electrodos no-perforados

*Anexo 8 Datos tomados usando electrodos no-perforados en 0,5 g/L de concentración de CNT*

<b>Tiempo (min.)</b>	<b>m<sub>0</sub>(g.)</b>	<b>m<sub>f</sub>(g.)</b>	<b>m<sub>CNT</sub> (g.)</b>	<b>m<sub>CNT</sub> (mg.)</b>	<b>Area (cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Densidad de superficie (mg/cm<sup>2</sup>)</b>
<b>1</b>	0.49057	0.49127	0.00070	0.70000	17.50000	0.04000
<b>5</b>	0.40300	0.40468	0.00168	1.68000	17.50000	0.09600
<b>10</b>	0.39019	0.39219	0.00200	2.00000	17.50000	0.11429
<b>15</b>	0.42557	0.42969	0.00412	4.12000	17.50000	0.23543