



El Saber de mis Hijos
hará mi Grandeza

UNIVERSIDAD DE SONORA

División de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Investigación en Física

Propiedades ópticas, viscoelásticas y morfológicas de
disoluciones acuosas de quitosano y nanotubos
multipared de carbono

Tesis

Que para obtener el Título de:

Maestría en Ciencias (Física)

Presenta:

Jesús Roldán González Martínez

Director:

Dr. Rogelio Gámez Corrales

Hermosillo, Sonora

Octubre, 2015

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

UNIVERSIDAD DE SONORA

APROBACION DEL JURADO

De la tesis presentada por:

JESÚS ROLDÁN GONZÁLEZ MARTÍNEZ

Esta tesis ha sido revisada por cada uno de los miembros del Jurado y por mayoría de votos la han encontrado satisfactoria.

Fecha

Dr. Rogelio Gámez corrales
Presidente

Fecha

Dr. Pedro Ortega Romero
Secretario

Fecha

Dr. César Rodríguez Beas
Vocal

Fecha

Dra. Ana Bertha López Oyama
Sinodal Externo

Con todo mi cariño y mi amor para las personas que hicieron todo en la vida
para que yo pudiera
lograr mis sueños.

Papá y Mamá

Agradecimientos

A mi director de tesis el Dr. Rogelio Gámez Corrales, por la orientación y ayuda para la realización de este trabajo de tesis, por su apoyo que me permitió aprender mucho más que lo estudiado en este proyecto de tesis.

A todos mis profesores en la maestría que me ayudaron con mi profesión y brindaron consejos cuando los necesitaba.

A mis amigos Profe, Chito, Ricardo, Ramón, por compartir conmigo momentos inolvidables.

A toda mi familia por siempre darme Su apoyo incondicional.

Al Departamento de Investigación en Física de la Universidad de Sonora (DIFUS) por permitirme ser parte de su cuerpo estudiantil.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico otorgado.

TABLA DE CONTENIDO

CAPITULO	Página
CONTENIDO	
LISTA DE FIGURAS.....	<i>ii</i>
LISTA DE TABLAS.....	<i>iii</i>
CAPÍTULO 1	
INTRODUCCIÓN.....	2
CAPÍTULO 2	
Marco Teórico.....	4
2.1 Quitosano.....	4
2.1.1 Propiedades del quitosano.....	6
2.2 Nanotubos de carbono	6
2.3 Espectroscopia Raman.....	8
2.3.1 Dispersión Raman.....	10
2.4 Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-VIS).....	12
2.4.1 Ley de Lambert-Beer.....	13
2.5 Microscopía de fuerza atómica	14
2.6 Reología.....	18
2.6.1 Viscoelásticidad.....	19
2.6.1.1 Modelos mecánicos de Viscoelásticidad.....	21
2.6.1.2 Modelo de maxwell.....	21
CAPÍTULO 3	
Desarrollo Experimental.....	24
3.1 Materiales y preparación de las muestras.....	24
3.2 Equipo de medición.....	25
CAPÍTULO 4	
Resultados y Discusiones.....	28
4.1 Espectroscopia Raman.....	28
4.2 Espectroscopia UV-Vis.....	34
4.3 Microscopia de Fuerza Atómica.....	37
4.4 Reología Lineal Oscilatoria.....	40
CAPÍTULO 5	
Conclusiones.....	46
CAPÍTULO 6	
BIBLIOGRAFÍA.....	48

LISTA DE FIGURAS

FIGURA	Página
2.1 Estructura molecular de la quitina.....	4
2.2 Estructura molecular del quitosano.....	5
2.3 Grafeno monocapa.....	7
2.4 Nanotubos de carbono	8
2.5 Representación de los niveles energéticos y vibracionales.....	12
2.6 Potencial Lennard Jones.....	16
2.7 Deformación de un Sólido.....	20
2.8 Flujo de un fluido	20
2.9 Arreglo del modelo de Maxwell	22
2.10 Respuesta del modelo de maxwell a un intervalo de frecuencia	23
3.1 Espectrofotómetro MicroRaman.....	25
3.2 Espectrofotómetro UV-VIS-2450-SHIMADZU.....	26
3.4 Reómetro utilizado para hacer las mediciones.....	27
3.5 Geometría Utilizada en el Reómetro para realizar las mediciones	27
4.1 Espectro Raman de nanotubos de carbono	28
4.2 Espectro Raman de nanotubos de carbono con quitosano bajo peso molecular.....	32
4.3 Espectro Raman de nanotubos de carbono con quitosano medio peso molecular.....	33
4.4 Espectro Raman de nanotubos de carbono con quitosano alto peso molecular.....	34
4.5 Espectro UV-Vis nanotubos de carbono con bajo peso molecular	35
4.6 Espectro UV-Vis nanotubos de carbono con medio peso molecular	35
4.7 Espectro UV-Vis nanotubos de carbono con alto peso molecular	36
4.8 Microscopia de fuerza atómica (AFM) de una dilución de quitosano de peso..... molecular bajo con nanotubos de carbono multipared	38
4.9 Microscopia de fuerza atómica (AFM) de una disolución de quitosano de peso..... molecular medio con nanotubos de carbono multipared	38
4.10 Microscopia de fuerza atómica (AFM) de una disolución de quitosano de peso..... molecular alto con nanotubos de carbono multipared	39
4.11 Módulos elásticos y viscosos de una muestra de quitosano de peso molecular..... bajo con nanotubos multipared a diferentes temperaturas	41
4.12 Módulos elásticos y viscosos de una muestra de quitosano de peso molecular..... medio con nanotubos multipared a diferentes temperaturas.	42
4.13 Superposición de los módulos elásticos y viscosos respectivamente para..... muestras de quitosano de peso molecular con nanotubos de carbono multipared en función del parámetro temperatura (15 a 40°C).	43
4.14 Módulos elásticos y viscosos de una muestra de quitosano de alto con nanotubos.. de carbono multipared a diferentes temperaturas	45

LISTA DE TABLAS

TABLA	Página
4.1 Bandas Raman características de la quitina y del quitosano	31

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

Hoy en día la utilización de polímeros naturales en la industria se ha ido incrementando [1-4], debido a la necesidad de tener productos que sean amigables con el medio ambiente. El quitosano es un polisacárido que se ha estado utilizando principalmente en eliminación de hongos en plantas, permitiendo un mayor crecimiento de las mismas. Así como también en sistemas de filtración para la clarificación de vinos y cervezas. El quitosano se obtiene de la desacetilación de la quitina, y es uno de los amino-polisacáridos más abundantes en la naturaleza debido a se encuentra en los exoesqueletos de los crustáceos (camarón, cangrejos, etc.). La atención que ha atraído el quitosano es debido a sus propiedades fisicoquímicas únicas, y a su actividad biológica.

Por otra parte, los nanotubos de carbono son nanomateriales constituidos de una hoja de anillos bencénicos enrollados sobre su propio eje, pudiéndose enrollar en una, dos o varias capas, confiriéndole propiedades fisicoquímicas distintas desentendiendo del número de capas o de la orientación de los anillos bencénicos sobre la hoja de átomos de carbono. Es bien sabido que los nanotubos de carbono (CNT, por sus siglas en inglés) presentan actividades anti proliferativas de bacterias, hongos, razón por la cual son utilizadas en este trabajo de tesis [5], al mezclarse los dos sistemas (quitosano, y CNT) en solución acuosa.

La estabilización de mezclas de disoluciones acuosas de quitosano en diferentes pesos moleculares con CNT es uno de los objetivos principales no solamente de este trabajo, sino de comunidad científica [6-10]. Debido a que una

separación de fases en fases ricas en biopolímeros y CNT hará que las propiedades fisicoquímicas sean difíciles de controlar, y más aún el poder darles aplicaciones. El control de parámetros fisicoquímicos tales como concentración de CNT, quitosano, temperatura, y su correlación con los tipos de agregados que se forman en cada sistema, es uno de los retos que están actualmente atacando la comunidad científica, y de vital importancia [11,12]. En este trabajo de tesis nos avocamos a estudiar esos parámetros fisicoquímicos y su correlación con el tipo de agregación que los tres tipos pesos moleculares de quitosano, en disolvente acuoso compuestos por 30% de ácido acético y el resto de agua y solutos.

Este trabajo para un mayor entendimiento se ha dividido en 5 capítulos, correspondiendo el primer capítulo a la introducción del tema, seguido por el capítulo 2 dedicado al marco teórico mínimo necesario. En el capítulo 3 se describen las condiciones experimentales en las cuales se llevaron a cabo las mediciones experimentales y fabricación de las muestras. En el capítulo 4 se presentan los principales resultados experimentales obtenidos en este trabajo de tesis, para terminar con el capítulo 5 en donde se remarcan las conclusiones y perspectivas de trabajo a futuro que se obtuvieron y se consagraron en un trabajo a futuro.

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

2.1 QUITOSANO

El quitosano es un derivatizado de la quitina. La quitina, poli $[\beta\text{-(1-4)-2-acetamida-2- desoxi-D-glucopiranos}]$ (Figura 2.1). La quitina es el principal componente de los exoesqueletos de crustáceos, por ejemplo, los moluscos y los artrópodos [13]. Además la quitina se encuentra presente en algunos hongos como los ascomicetos, zigomicetos, entre otros [14,15]. Es un polisacárido natural de tonalidad blanca amarillenta, rígida y no elástico [14,16]. La quitina es la segunda sustancia orgánica más abundante en la naturaleza solo por detrás de la celulosa [17].

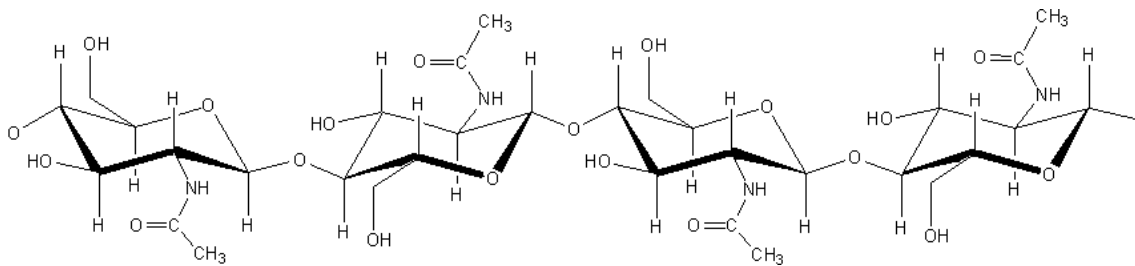


Figura 2. 1 Estructura molecular de la quitina [18]

El quitosano es un polisacárido catiónico natural. Cuando la quitina se somete a la acción de un medio alcalino muy concentrado, y a temperaturas superiores a los 60°C, se produce una reacción de desacetilación [19]. Esta reacción consiste en

la pérdida del grupo acetil de la amida del carbono 2, dejando un grupo amino en esa posición. El producto de la reacción se denomina quitosano y presenta propiedades significativamente diferentes a la quitina. El quitosano es el derivado más importante de la quitina [20].

El quitosano, poli[β -(1-4)-2-amino-2-desoxi-D-glucopiranososa] (Figura 2.2), existe en baja concentración en la quitina nativa y es producida en diferentes grados de desacetilación [21]. También está en forma natural en algunos hongos, pero siempre en menor proporción que la quitina [22]. Este polímero no se presenta como una sola molécula, muestra variabilidad no solamente en el tamaño de las cadenas, sino también en el grado de acetilación de las mismas. Esta variabilidad nos obliga a usar, para estos biopolímeros, valores tanto de peso molecular, como grados de desacetilación promedios. El grado de desacetilación identifica la concentración relativa de grupos amino en el polímero. Cuando el polímero contiene menos del 40% de grupos acetilo, podremos llamarlo quitosano o quitosano con grado de desacetilación del 60% [23]. Es un polímero biodegradable biocompatible, no tóxico con propiedades filmogénicas y antimicrobianas [24], lo que lo convierte en un material con diversas aplicaciones, como por ejemplo, puede extender la vida de productos alimenticios frescos y con alta actividad como verduras, carnes, etc. [24,25].

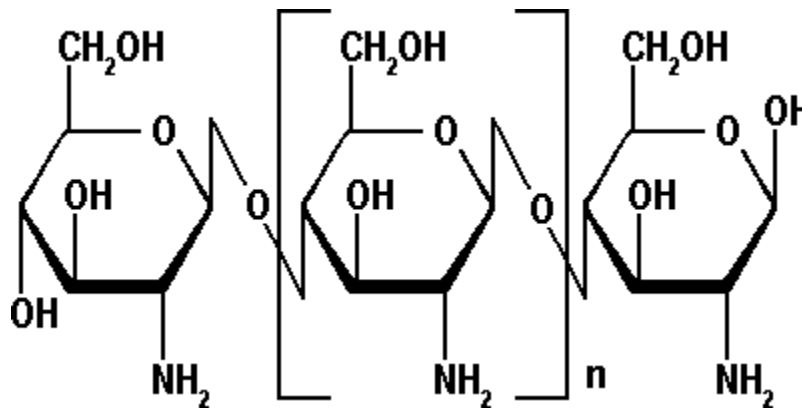


Figura 2. 2 Estructura molecular del quitosano [26]

2.1.1 Propiedades del quitosano

Algunas de las propiedades del quitosano son la solubilidad, viscosidad, peso molecular, grado de desacetilación, entre otras [27]. El peso molecular del quitosano afecta principalmente tanto su solubilidad como su viscosidad [28]. Por lo cual, es sumamente importante conocer el peso molecular del quitosano para poder determinar sus características, así como sus posibles aplicaciones [14]. Por otra parte, el grado de desacetilación, consiste en el porcentaje de grupos amino libres, es lo que permite la solubilidad de una molécula, bioactividad, del quitosano [29].

La viscosidad del quitosano depende de varios factores, como lo son: El peso molecular, la concentración, la temperatura, el pH, y el ácido utilizado como solvente [30]. Como consecuencia de sus propiedades el quitosano, tiene aplicaciones en diferentes campos como alimentación, medicina, agricultura, farmacia entre otras áreas [31-36]. Ya que se puede usar en diferentes formas como polvos, geles, películas, etc. [37].

2.2 Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono son una forma alotrópica del carbono, su estructura está formada por una lámina de grafeno enrollada sobre su propio eje (ver Figuras 2.3 y 2.4). El grafeno es una lámina plana de átomos de carbono unidos mediante enlaces covalentes sp^2 (Figura 2.3).

El término grafeno se ha utilizado en las últimas décadas como una teoría para el estudio de diversos materiales grafiticos, permitiendo explicar algunas de las propiedades de estos materiales, pero no se pensaba que se pudiera obtener aisladamente. Sin embargo, en el año 2004, se obtuvo e identificó una lámina de grafeno (ver Figura 2.3) por un grupo de científicos del Instituto de Materia Condensada de la Universidad de Mánchester, Inglaterra, encabezado por A. K. Geim y K. S. Novoselov [38].

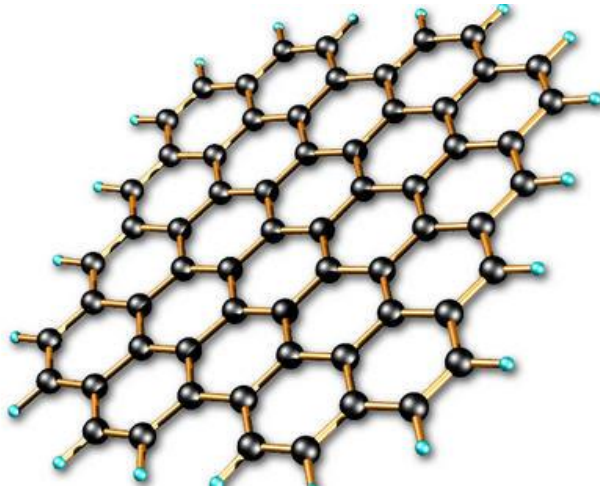


Figura 2. 3 Grafeno monocapa [39]

Los nanotubos de carbono fueron descubiertos en 1991 por Sumio Iijima [40], quien trabajando en un microscopio electrónico, observó la existencia de moléculas tubulares en el hollín formado a partir de las descargas de arco eléctrico, empleando grafito. Los nanotubos de carbono están formados por redes hexagonales de carbono curvadas y cerradas (Figura 2.4), formando cilindros de carbono nanométricos. Estos presentan una serie de propiedades fascinantes que fundamentan el interés y que han despertado en numerosas aplicaciones tecnológicas. Son sistemas ligeros, huecos y porosos que tienen alta resistencia mecánica, y por tanto, interesantes para el reforzamiento estructural de materiales, alta resistencia a la tracción y enorme elasticidad.

Algunas de las aplicaciones que tienen los nanotubos de carbono son: los materiales compuestos reforzados con nanotubos, las pantallas planas que utilizan los nanotubos como emisores de campo [41], los sensores biológicos [42] y químicos para detectar sustancias contaminantes, la administración de fármacos [43] o las pilas de combustible [44]. En general, sectores como electrónica, materiales, sensores, biotecnología, química, energía, mecánica, instrumentación científica y fotónica [45] podrían verse favorecidos por la introducción de nanotubos de carbono en muchos de sus productos.

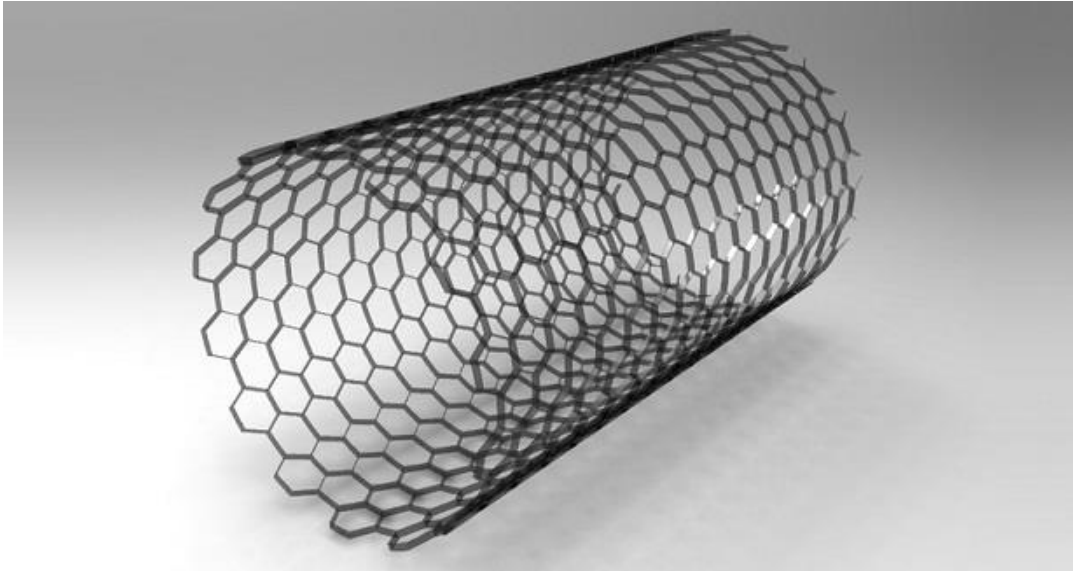


Figura 2. 4 Nanotubos de carbono [46]

Los nanotubos de carbono se clasifican de acuerdo al número de capas como: *Nanotubos de capa múltiple* y *Nanotubos de capa única*

Nanotubos de capa múltiple (MWNT, por sus siglas en inglés).- Son aquellos formados por capas concéntricas de forma cilíndrica, y estas capas están separadas entre sí por una distancia correspondiente a la distancia interplanar del grafito.

Nanotubos de capa única (SWNT por sus siglas en inglés).- Son los que se describen como una capa bidimensional de grafito enrollada, con la forma de cilindro con radios nanométricos, como se aprecia en la Figura 2.4.

2.3. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman, se basa en el fenómeno conocido como el efecto Raman que fue descrito por el físico indio Chandrasekhara Venkata Raman en el año 1928. Gracias a esta aportación para la física le fue otorgado el premio nobel de física en el año 1930. El efecto Raman es un fenómeno de dispersión de la luz inelástico que hace posible el estudio de rotaciones y vibraciones moleculares en los átomos [47].

La espectroscopia Raman está basada en la dispersión inelástica, o dispersión Raman, de la luz monocromática de una fuente, que por lo general es un láser en el rango visible, infrarrojo cercano, o ultravioleta cercano. La luz del láser interactúa con la red, teniéndose interacciones con los fonones u otras excitaciones [48].

Al llevar a cabo una medición de espectroscopia Raman, se hace incidir sobre la muestra un rayo láser de luz monocromática, posteriormente la luz dispersada se recoge con una lente y se envía a través de un monocromador. Las longitudes de onda cercanas a la línea láser (de la onda electromagnética incidente), son debidas a la dispersión elástica de Rayleigh, las cuales son filtradas. El resto de la luz dispersada es colectada en un detector. Anteriormente los espectrómetros Raman utilizaban rejillas de difracción holográfica y múltiples etapas de dispersión para lograr un alto grado de rechazo láser, también, los detectores de elección para las configuraciones de dispersión Raman eran los fotomultiplicadores, lo que daba lugar a largos tiempos de adquisición [49]. Sin embargo, la instrumentación moderna en casi todo el mundo emplea filtros de muesca o borde para rechazar el láser, así como espectrógrafos y detectores CCD.

La espectroscopia Raman nos da información de cómo es la interacción entre los electrones y fonones en la muestra. Es una técnica no destructiva, es decir, que la muestra que es medida no es destruida o modificada al hacer las mediciones. El análisis de la muestra solo es con una profundidad de unos cuantos nanómetros, debido a esto se le considera una técnica de caracterización superficial.

La espectrometría Raman es una herramienta utilizada en física de la materia condensada para el estudio de los modos vibracionales, rotacionales y otros de baja frecuencia en un sistema. La espectroscopia Raman se utiliza comúnmente en la ciencia de nanomateriales debido a que los modos normales de vibración o vibraciones Raman, permiten obtener información de los enlaces químicos, contaminantes, composición química, entre otros, pudiendo servir como una huella dactilar del nanomaterial. Siendo posible identificar las diferencias existentes en la localización y arreglos diferentes de átomos o moléculas en un nanomaterial. En el caso partículas de nanomateriales orgánicos, como es el caso particular de los

nanotubos de carbono, puede ser identificada, en el rango completo de 100 a 4000 cm^{-1} . Otra forma de uso de esta técnica es el estudio de cambios en las interacciones químicas, por ejemplo cuando un sustrato se añade otro sustrato tales como grafeno sobre una monocapa de MoS₂.

En física del estado sólido, la espectrometría Raman espontánea se utiliza para, entre otras cosas, caracterizar los materiales, medir la temperatura, y encontrar la orientación cristalográfica de una muestra. Al igual que ocurre con moléculas individuales, un material sólido tiene modos de fonón característicos que pueden ayudar a identificarlo. Además, la espectrometría Raman se puede utilizar para observar otras excitaciones de baja frecuencia en los sólidos, como plasmones, magnones, y excitaciones de brecha en superconductores [48].

2.3.1 Dispersión Raman

El efecto Raman o la dispersión Raman, surge a partir de la interacción de un haz de luz incidente con los electrones de una molécula iluminada de la muestra. Esto es, el fenómeno de dispersión Raman se manifiesta al hacer incidir un haz de luz de frecuencia ν_0 sobre una muestra, donde, como se mencionó anteriormente, 1×10^5 a 1×10^6 fotones dispersados elásticamente (dispersión Raleigh caracterizados por presentar la misma frecuencia que la luz incidente), un fotón dispersado al interactuar con los electrones y red cristalina del material, presenta un cambio en la energía inicial, denominada dispersión inelástica Raman [50]. La dispersión Raleigh no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra analizada, mientras que la dispersión inelástica Raman proporciona información sobre la composición molecular de la muestra [50].

Las variaciones de frecuencia observadas en el fenómeno de dispersión Raman, son equivalentes a variaciones de energía, debido a que todos los iones y átomos enlazados en la molécula, están sometidos a constantes movimientos vibracionales y rotacionales. A cada uno de los movimientos vibracionales y rotacionales le corresponderá un valor determinado de la energía molecular ya que

estos movimientos se realizan a frecuencias bien determinadas en función de la masa y del comportamiento dinámico de las partículas.

Cuando se hace incidir luz con una energía $h\nu_0$ a la muestra y esta es mucho mayor a la diferencia de energía entre dos niveles vibracionales o rotacionales de la molécula, choca con ella y la mayor parte de la luz la atraviesa, pero una pequeña parte es dispersada. Esta dispersión se interpreta como que el fotón incidente lleva a la molécula a un nivel de energía vibracional o rotacional superior no permitido momentáneamente, y rápidamente lo abandona para pasar a uno de los niveles de energía permitido, al pasar a este nivel emite un fotón, la frecuencia del fotón liberado dependerá de la diferencia de energía entre el estado en el que se encontraba la molécula y el nuevo estado energético.

Cuando el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a la misma frecuencia que el fotón incidente se dice que el choque es elástico y la molécula vuelve al mismo nivel energético, este tipo de interacción da lugar a la dispersión Rayleigh.

Cuando el resultado de la interacción es un fotón dispersado a una frecuencia distinta a la del haz incidente se dice que el choque es inelástico y pueden darse los siguientes casos:

1. Si el fotón dispersado tiene una frecuencia menor a la del incidente se produce una transferencia de energía del fotón a la molécula que hace que al pasar de un estado de energía no permitido vuelva a un estado de energía mayor al que tenía inicialmente, en este caso el fotón es dispersado con una frecuencia $\nu_0 - \nu_r$, en este caso la dispersión es llamada dispersión Raman Stokes. Como podemos observar en la Figura 2.5a.
2. Si el fotón dispersado tiene una frecuencia mayor a la del incidente se produce una transferencia de energía de la molécula al fotón, esto es que la molécula inicialmente se encontraba en un estado vibracional mayor de

energía al de su estado fundamental y después del choque pasa a su estado de energía fundamental, en este caso el fotón dispersado tiene una frecuencia de $\nu_0 + \nu_r$, en este caso se llevó a cabo una dispersión Raman anti-Stokes. Como se indica en la siguiente Figura 2.5b.

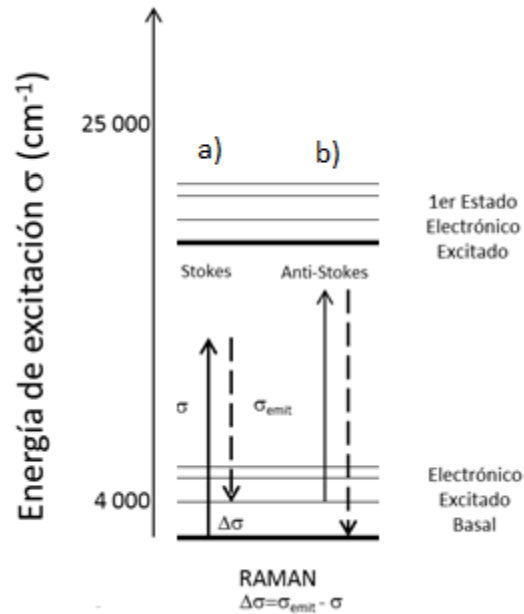


Figura 2. 5 Representación de los niveles energéticos y vibracionales para a) Dispersión Stokes y b) Dispersión Anti-Stokes [51]

A temperatura ambiente según la ley de distribución de Maxwell-Boltzman, el 99 % se encuentra en el estado vibracional de menor energía, por lo tanto, la probabilidad de que ocurra la dispersión Raman Stokes es mucho mayor que la de dispersión de Raman anti-Stokes, debido a esto la dispersión Raman Stokes es 100 veces mayor a la dispersión Raman anti-Stokes.

2.4 Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-VIS)

La espectroscopia UV-VIS fue uno de los primeros métodos físicos que se aplicaron al análisis cuantitativo y a la determinación de estructuras moleculares. La espectroscopia UV-VIS es una técnica de espectroscopia de absorción que involucra la absorción de luz ultravioleta visible por parte de una molécula

promoviendo el paso de un electrón desde un orbital molecular fundamental a un orbital excitado [52].

La Región espectral correspondiente al UV-VIS va desde 190nm a 800nm (situadas en el ultravioleta y visible).

La radiación ultravioleta es absorbida por electrones de moléculas y átomos, los cuales son llevados de una energía inicial a una energía final mayor. La radiación absorbida por los electrones mayormente se encuentra en el ultravioleta debido a su longitud de onda.

2.4.1 Ley de Lambert-Beer

La ley Lambert-Beer nos permite relacionar la cantidad de luz absorbida con la concentración de la muestra y el espesor del medio. Se cumple para cualquier proceso de absorción en cualquier zona del espectro y se basa en que cada unidad de longitud a través de la cual pasa la radiación absorbe la misma fracción de radiación.

La ley de Beer-Lambert-Bouguer fue descubierta primeramente por Pierre Bouguer antes de 1729 en su ensayo *Essai d'optique sur la gradation de la lumière*, Claude Jombert, Paris, 1729 (Ensayo óptico sobre la progresión de la luz) [53] al describir cualitativamente la cantidad de luz perdida al pasar por un punto dado de la atmósfera. Luego en 1760, Johann Heinrich Lambert en su trabajo de fotometría formula la ley de absorción de luz citando el trabajo realizado por Bouguer, Lambert define que la cantidad de luz absorbida por un objeto depende de la distancia recorrida por la luz [54]. Mucho más tarde en 1852 August Beer extendió la ley de absorción exponencial incluyendo la concentración de las soluciones, Beer declara que la cantidad de luz absorbida por un cuerpo depende de la concentración en la solución [55].

La ley de Beer dice “la intensidad de un haz de luz monocromática, que incide perpendicularmente sobre una muestra, decrece exponencialmente con la concentración de la muestra”.

$$I = I_0 e^{-\epsilon lc}$$

Aplicamos logaritmos:

$$\log I = \log(I_0 e^{-\epsilon lc})$$

Utilizamos la propiedad de los logaritmos $\log AB = \log A + \log B$ y sustituimos en la ecuación anterior. Nos queda:

$$\log I = \log I_0 + \log e^{-\epsilon lc}$$

Reacomodando términos:

$$\log I - \log I_0 = -\epsilon lc$$

Se sigue:

$$\log I_0 - \log I = \epsilon lc$$

Recordando que:

$$\log A - \log B = \log \frac{A}{B},$$

Podemos rescribirlo como:

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon lc$$

Donde el cociente $\frac{I_0}{I} = T$ es la transmitancia de la muestra. Por otro lado, se define la absorbancia de la muestra como $A = \log \frac{I_0}{I}$ ó $A = \log \frac{1}{T}$.

La expresión final para la ley de Lambert-Beer queda:

$$A = \epsilon lc$$

Donde ϵ es la absortividad molar y es una constante característica para cada sustancia, c es la concentración de la muestra y el espesor.

2.5 Microscopía de fuerza atómica

La microscopía de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés) está basada en las fuerzas de interacción entre átomos y moléculas. Las cuales, pueden

ser de corto como largo alcance, así como repulsivas y atractivas, estas fuerzas existen en todos los materiales, por lo cual la microscopía de fuerza atómica es aplicable a cualquier material. Además se pueden obtener mapas superficiales de diferentes propiedades, como por ejemplo, campos eléctricos, campos magnéticos, conductividad, fricción, y adhesión. Lo mencionado anteriormente y la posibilidad de operar en diferentes ambientes, hace que la AFM tenga en gran medida una gran flexibilidad, y eso permita que tenga uso en gran número de disciplinas [56]. Mas sin embargo, esta técnica también cuenta con inconvenientes como lo es su resolución que alcanza operando en condiciones normales (aproximadamente de 1-2 nm de resolución lateral) que es bastante menor que la que se obtiene con un microscopio de efecto túnel STM (0.1 nm de resolución lateral).

Modos de operación

Para poder cuantificar la magnitud de las fuerzas de interacción entre punta y muestra, la punta es colocada en el extremo de una palanca flexible, llamada cantiléver. Las fuerzas de interacción generadas entre la punta y muestra modifican el comportamiento del cantiléver, lo que lleva a cambios en la amplitud, oscilación, reflexión, etc. Existen varios métodos para detectar los cambios inducidos sobre el cantiléver. En la variante más extendida, se hace incidir sobre el mismo un haz láser, cuyo reflejo llega hasta un detector fotoeléctrico segmentado. Los cambios en el voltaje producidos en éste permiten conocer en todo momento la magnitud de la deflexión del cantiléver. La naturaleza e intensidad de las fuerzas ejercidas depende en gran medida de la separación entre punta y muestra, pudiendo ser modelizadas empleando un potencial de tipo Lennard Jones (LJ) como vemos en la Figura 2.6.

$$V(z) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{z}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{z}\right)^6 \right]$$

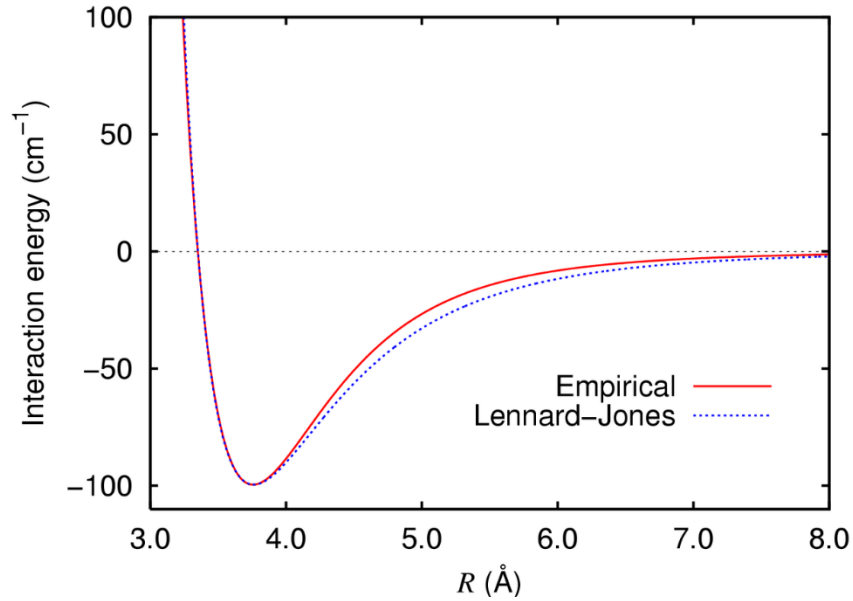


Figura 2. 6 Potencial Lennard Jones

El potencial de interacción de LJ describe la interacción entre pares tanto de átomos como de moléculas, posee dos términos, el primer término es repulsivo y es el término dominante a distancias cortas. El segundo término es atractivo y de largo alcance, está relacionado con las fuerzas de Van der Waals.

Existen diferentes modos de operación del AFM, relacionados con el tipo de interacciones que se llevan a cabo entre punta y muestra, que se describen a continuación.

Modo estático

En el modo estático o modo de contacto, la punta se encuentra en constante contacto físico con la superficie de la muestra. Las fuerzas de interacción existentes entre ambas dan lugar a una deflexión vertical en el cantiléver, cuya magnitud, es regida por la ley de Hooke que depende tanto de la magnitud de la fuerza experimentada por la punta como de la constante de fuerza del cantiléver [57]. Generalmente, en AFM de contacto la fuerza de interacción punta muestra durante la formación de la imagen, por lo cual se emplea la deflexión del cantiléver como señal de *feedback*. De esta manera, los ajustes en la posición vertical del escáner

durante el barrido, para mantener constante el valor de la deflexión, darán lugar a la imagen topográfica de la superficie.

El hecho de que la punta se encuentre en contacto permanente con la muestra trae algunas contras a este modo de obtención ya que lo convierte en un método invasivo. Un inconveniente es que las muestras delicadas resulten dañadas por el contacto con la muestra. Otro inconveniente que se da, tiene que ver con el radio de curvatura de la punta, esto hace que el área de interacción entre la punta y muestra sea bastante grande, lo que hace que disminuya la resolución en el modo de contacto e impide obtener resolución atómica [58].

La microscopía de fuerza lateral

Es una variante del modo AFM de contacto que identifica y traza diferencias en las fuerzas de fricción entre la punta y la superficie de la muestra, en base a la medida de torsión del cantiléver. Las imágenes de fricción proporcionan información adicional de la muestra estudiada, pudiéndose observar heterogeneidades en la superficie originadas por diferencias en los materiales, del grado de oxidación, etc.

Modos dinámicos.

Para evitar los efectos invasivo de los métodos de contacto surgieron los métodos dinámicos, en los cuales no existe contacto físico entre la punta y la muestra. Esto se puede lograr gracias al acoplamiento del cantiléver a un oscilador piezoeléctrico que se encuentra eléctricamente excitado a una frecuencia menor que la resonancia libre del cantiléver. La interacción de la punta con la muestra modifica las características de la oscilación del cantiléver, que pueden ser usadas para la formación de imágenes que nos dan información sobre las propiedades de la muestra.

Existen dos métodos de operación: AFM de contacto terminente y AFM de no contacto, diferenciados en el modo dinámico, caracterizados por la señal de realimentación que se emplea en cada uno de ellos.

1. AFM de contacto intermitente

En el AFM de contacto intermitente o *tapping*, se hace oscilar el cantiléver a una frecuencia cercana a su frecuencia natural de resonancia (50-500 KHz) y con una elevada amplitud (100-200 nm). Esta amplitud es mayor que la separación de la en el equilibrio entre la punta y la muestra, de tal manera que solo existe contacto entre muestra y punta en el punto más bajo del recorrido oscilatorio. Con esto se consigue eliminar las fuerzas laterales, lo que nos da un aumento en la resolución, así como reducir las verticales, lo que reduce el daño de las muestras. Lo dicho anteriormente convierte este modo en una técnica poco invasiva, lo cual la hace apta para estudiar objetos levemente adheridos a sustratos, algo que es casi imposible de hacer en AFM modo de contacto. Por otra parte las grandes amplitudes que se utilizan en *tapping* evitan que la punta se quede adherida a la superficie de la muestra como ocurre en AFM de contacto [59].

AFM de no contacto

El método de no contacto es desarrollado con el objetivo de mejorar la sensibilidad del AFM de contacto intermitente cuando se opera en el vacío [60], de tal manera que permite alcanzar resoluciones a nivel atómico sin ningún problema [61]. Este modo recibe su nombre debido a que la distancia entre punta y muestra es lo suficientemente grande para que se establezcan fuerzas atractivas (fuerzas de Van Der Waals). En este modo, se miden los cambios de oscilación del cantiléver, Δf introducidos por las fuerzas de interacción entre punta y muestra que se requiere para mantener la amplitud de oscilación constante en todo momento. El valor de Δf es utilizado como señal de realimentación para la formación de imágenes topográficas.

2.6. Reología

La reología es la ciencia que estudia y describe como se deforman los cuerpos ya sean sólidos o líquidos. En reología existen un gran número de experimentos para caracterizar materiales estos dependen de la magnitud de la

deformación que es aplicada a los materiales. Estos experimentos se dividen en experimentos de reología lineal y no lineal. En los experimentos de reología lineal se mide la respuesta de los materiales a pequeñas deformaciones (viscoelasticidad lineal). Los más importantes son relajación de esfuerzos, oscilaciones sinusoidales y deformación lenta. Este tipo de experimentos proveen una gran información acerca de la estructura de los materiales, ya que la deformación aplicada es tan pequeña que no se llega a destruir la estructura que se está examinando [62].

En los experimentos no lineales se obtienen las propiedades reológicas de los materiales a deformaciones grandes (viscosidad no lineal). Estos experimentos proveen información referente al comportamiento reológico de materiales cuando se hacen fluir ya sea por medio de esfuerzos de corte o gradientes de presión. En este caso la estructura de los materiales es destruida, y en algunos casos, se generan otras estructuras de corte. Algunos experimentos importantes son: relajación de esfuerzos después del corte, barridos de velocidad de corte, barridos de esfuerzos e interrupción del corte. La comparación de los resultados obtenidos en los experimentos lineales y no lineales puede dar información valiosa del grado de estructuramiento que una sustancia posee.

2.6.1 Viscoelasticidad

La teoría clásica de la elasticidad considera que las propiedades mecánicas de los sólidos elásticos están de acuerdo con la ley de Hooke, es decir, la deformación realizada es directamente proporcional al esfuerzo aplicado. Por otra parte, la teoría hidrodinámica estudia las propiedades de los fluidos viscosos para los que el esfuerzo aplicado es directamente proporcional a la velocidad de deformación, pero independiente de la deformación misma, esto es conforme lo dice la ley de fluidos de Newton [63]. El comportamiento de muchos sólidos se aproxima a la ley de Hooke (comportamiento elástico) en deformaciones infinitesimales (Figura 2.7) y el de muchos líquidos se aproxima a la ley de Newton (comportamiento viscoso) (Figura 2.8), estos estados se consideran como sistemas idealizados, ya que no siempre ocurre este comportamiento.

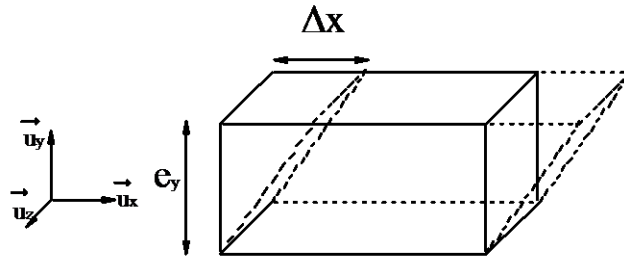


Figura 2. 7 Deformación de un Sólido

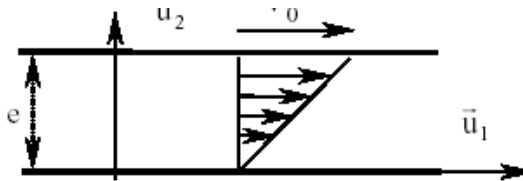


Figura 2. 8 Deformación de un fluido laminar

Un parámetro utilizado para caracterizar o clasificar las sustancias de acuerdo a su comportamiento elástico/viscoso/viscoelástico es el número de Deborah, parámetro introducido por el Dr. Reiner. Éste número se define como:

$$De = \frac{\tau}{t}$$

Donde t es un tiempo característico del proceso de deformación al que se ve sometido una determinada sustancia y τ es un tiempo de relajación característico de dicha sustancia; el tiempo de relajación es infinito para un sólido de Hooke y cero para un fluido de Newton. De hecho el tiempo de relajación es del orden de 10^{-6} s para polímeros fundidos y 10^{-12} para el agua.

De esta forma, clasificando el comportamiento de los materiales de acuerdo a su número De , donde se podrían distinguir 3 zonas: una a bajos número de De , correspondiente a un comportamiento viscoso, otra zona a números de De elevados, correspondiente a un comportamiento puramente elástico y una zona intermedia correspondiente a un comportamiento viscoelástico. Sin embargo, dentro

de cada zona podrían observarse diferentes comportamientos en los sólidos elásticos y en los fluidos viscosos debido a la linealidad existente entre esfuerzo/deformación y esfuerzo/velocidad de deformación.

2.6.1.1 Modelos mecánicos de Viscoelasticidad

Para poder describir la respuesta viscoelástica de los materiales en un enfoque clásico se fundamenta en una analogía con la respuesta de ciertos elementos mecánicos [64].

Los modelos mecánicos combinan un número de elementos elásticos (representados por resortes) y de elementos viscosos (representados por pistones). En el caso del resorte, la fuerza aplicada es directamente proporcional a su desplazamiento, donde la constante de proporcionalidad es la constante elástica, G . Suponiendo que la fuerza aplicada es análoga al esfuerzo (τ) y el desplazamiento es análogo a la deformación (γ), entonces el resorte es un material elástico Hookeano con una constante elástica que es el módulo de corte G_0 . Para el caso del pistón, la fuerza que actúa sobre éste es proporcional a la extensión resultante; si éstas son análogas al esfuerzo cortante y a la rapidez de corte ($\dot{\gamma}$), respectivamente, entonces el pistón representa a un fluido Newtoniano. El factor de proporcionalidad en este caso es la viscosidad Newtoniana (η).

2.6.1.2 Modelo de maxwell

Uno de los modelos más sencillos que se utilizan para estudiar la respuesta del material viscoelástico a esfuerzos o deformación, es el modelo de Maxwell. Este modelo corresponde a un arreglo de un resorte que obedece a la ley de elasticidad de Hooke ($\sigma = G \gamma$) con constante elástica G_0 como ya se describió anteriormente, y un pistón que contiene un líquido de viscosidad η que obedece a la ley de fluidos de Newton ($\eta = \sigma / \dot{\gamma}$). El arreglo del modelo es de un resorte conectado en serie con un pistón (ver Figura 2.9) [65].

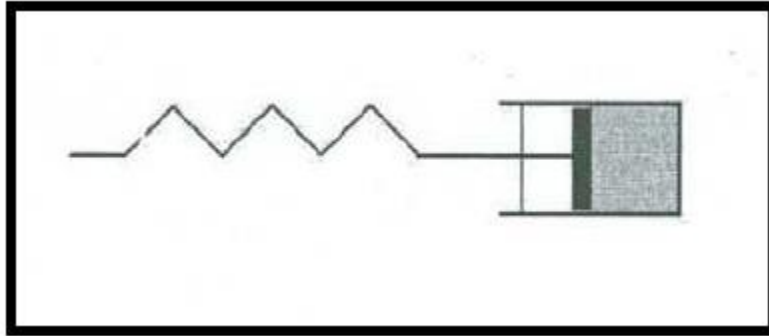


Figura 2. 10 Arreglo del modelo de Maxwell

Las ecuaciones constitutivas para el modelo de Maxwell son:

$$G'(\omega) = G \frac{(\omega\lambda_c)^2}{1 + (\omega\lambda_c)^2}$$

$$G''(\omega) = G \frac{\omega\lambda_c}{1 + (\omega\lambda_c)^2}$$

Al graficar estas ecuaciones de los módulos viscoelásticos se obtiene la respuesta teórica de los materiales en un rango de frecuencia ω (Figura 2.10), en donde λ es el tiempo de relajación terminal, y es la zona por debajo de la frecuencia donde $G'(\omega) = G''(\omega)$, esto nos da una mejor visión del comportamiento viscoelástico del material, ya que debido a que para valores de tiempos de relajación superiores a λ se le asocia un comportamiento macroscópico al material y para valores inferiores, el comportamiento asociado es microscópico.

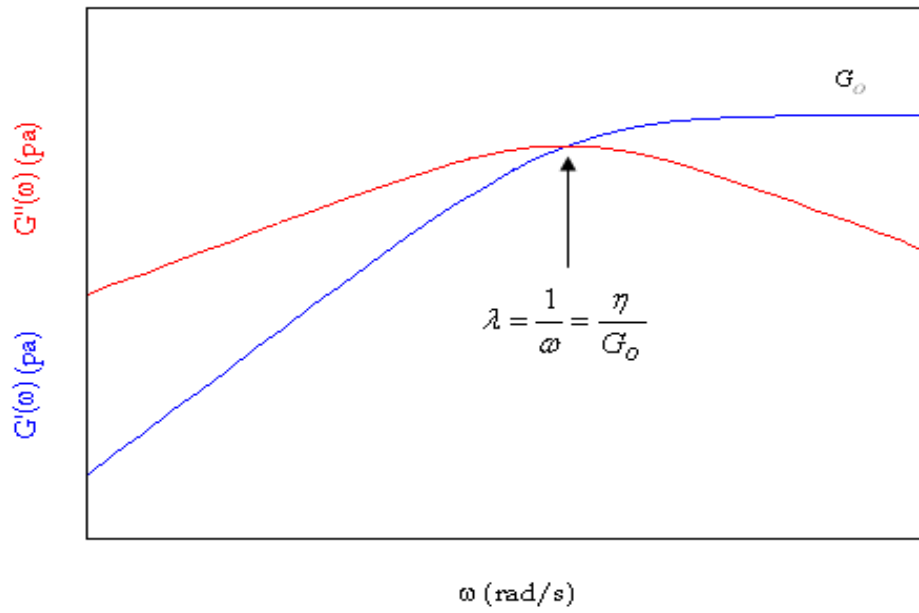


Figura 2. 11 Respuesta del modelo de Maxwell a un intervalo de frecuencia

CAPÍTULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describirá la metodología que se utilizó para la realización de este trabajo así como también las técnicas experimentales y equipos de laboratorio utilizados en esta tesis. Primero comenzaremos viendo como fue la preparación de las muestras, se describirá el proceso por el cual pasaron las muestras para que puedan medirse en el equipo experimental, y por último se darán los detalles técnicos de los equipos utilizados en las mediciones de las muestras.

3.1. Materiales y preparación de las muestras.

El agua utilizada para la realización de las muestras fue de calidad ultrapura proveída por un sistema Milli-Q ultrapure presentando una conductividad eléctrica de 18.2 M Ω /cm. Los nanotubos de carbono utilizados en este trabajo son de la marca Sigma-Aldrich, multicapa con una base de carbón mayor al 90% con un diámetro de 110-170 nm y un largo de 5-9 μ m. El quitosano utilizado es de tres diferentes concentraciones: baja, media y alta. También se utilizó ácido acético para ayudar con la homogenización del quitosano.

Se colocaron 2g de las tres diferentes muestras de quitosano en un tubo de ensaye, se le agregaron 66 ml de agua y 22 ml de ácido acético, después se pusieron las muestras en el sonicador para homogenizar durante 4 horas, posteriormente se les colocó en el agitador durante 2 horas a 130 RPM. Después de que la solución acuosa de quitosano fue homogenizada, se le agregaron 0.02mg de nanotubos de carbono por cada 5 ml del volumen total. De nuevo se pusieron en el agitador por 2 horas. Finalmente el quitosano y nanotubos multipared fueron caracterizados por

espectroscopias Raman y UV-Vis, Microscopia de fuerza atómica y por reología lineal oscilatoria.

3.2 Equipo de medición

Espectrofotómetro MicroRaman Horiba Jobin Yvon

Para la obtención de los espectros Raman se utilizó un Espectrómetro MicroRaman Horiba Jobin Yvon (Figura 3.1), con una fuente de excitación laser y un detector de 1024 pixeles con un CCD de alta sensibilidad, montados en un microscopio Olympus BX41TF con resolución espacial $<1 \mu\text{m}$. El instrumento analítico se encuentra montado en el laboratorio de espectroscopia microRAMAN del Departamento de Física, DCEN, de la Universidad de Sonora.



Figura 3. 1 Espectrofotómetro MicroRaman

La obtención de los espectros se llevó a cabo empleando un láser de Argón con rango de excitación de 532 nanómetros, con una resolución espectral de $1.8 \text{ cm}^{-1}/\text{pixel}$. El control de incrementos de laser (filtro) fue de 100%, un agujero de 300 nanómetros y un split de 100 utilizando el objetivo de 40x.

Espectrofotómetro UV-VIS-2450-SHIMADZU

Para obtener los espectros de absorción se utilizó un espectrofotómetro UV-VIS-2450-SHIMADZU; (ultravioleta/visible) mostrado en la Figura 3.2, el cual trabaja en los siguientes rangos: UV - (190 – 300 nm), Visible - (300 – 900 nm). El equipo emplea una lámpara de deuterio tipo socket. Además cuenta con un detector que opera en el intervalo de 190 nm a 800 nm y; Para una obtención rápida de datos, éstos pueden obtenerse hasta cada 10 nm, el rango más pequeño para la obtención de datos es de 0.1 nm.

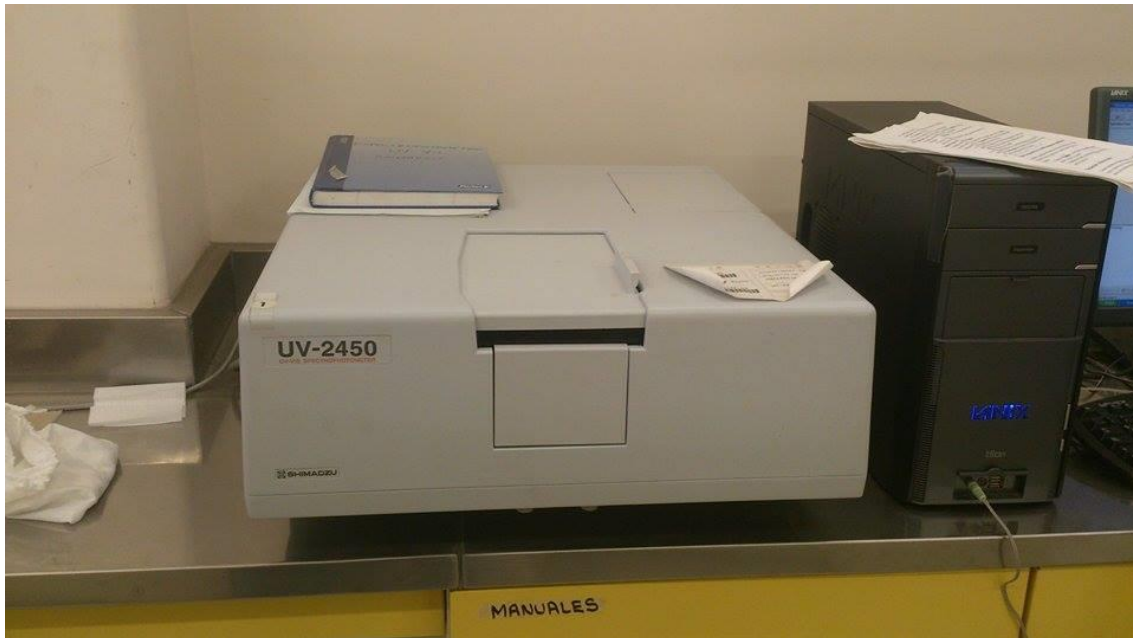


Figura 3. 2 Espectrofotómetro UV-VIS-2450-SHIMADZU

Reómetro MCR 300-Anton Paar

Las mediciones de reología lineal oscilatoria fueron llevadas a cabo mediante un reómetro MCR 300 de la marca Anton Paar (Figura. 3.3), utilizado en el modo de deformación controlada, con una celda cono – plato de 50 mm de diámetro y con un ángulo $\alpha = 0.98^\circ$ (Figura 3.4), acoplado a este reómetro se encuentra un sistema

Peltier (TEK150P-C) que funciona como control de temperatura con una precisión de 0.1°C .



Figura 3. 3 Reómetro utilizado para hacer las mediciones



Figura 3. 4 Geometría Utilizada en el Reómetro para realizar las mediciones

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1 Espectroscopia Raman

En esta sección se presentarán los resultados obtenidos mediante espectroscopia Raman.

En la Figura 4.1 se presenta el espectro Raman de los nanotubos de carbono multipared, el cual consta de cuatro bandas que se describen a continuación.

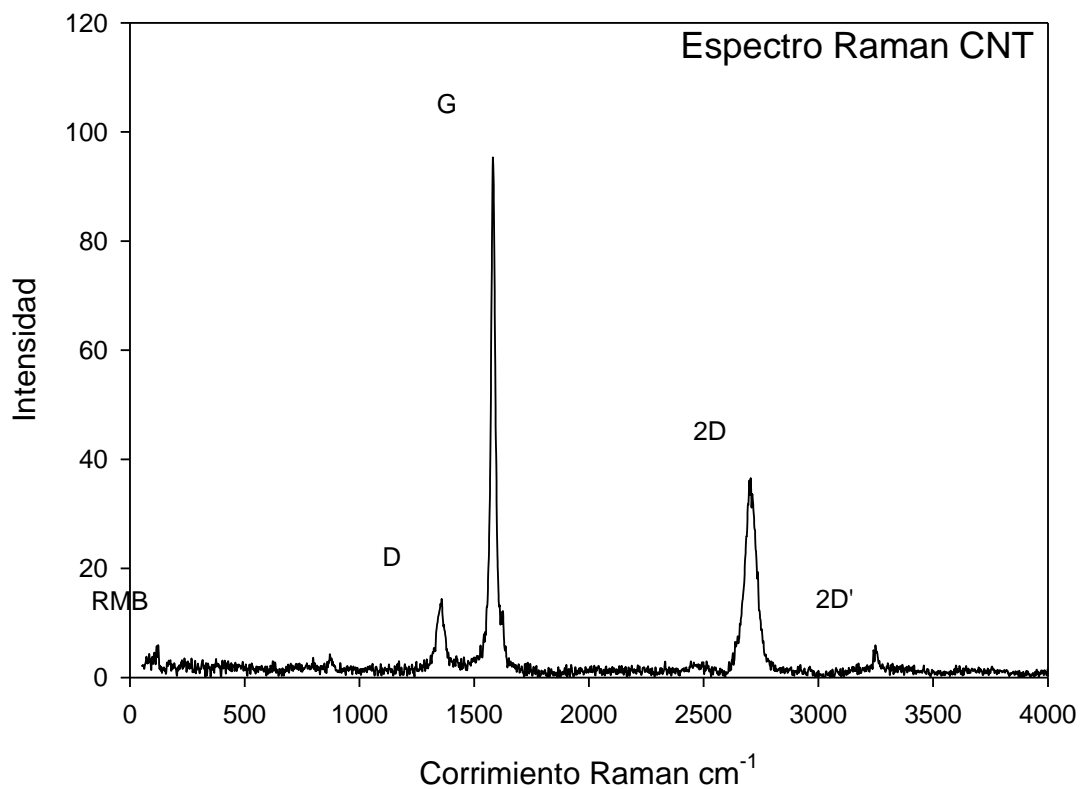


Figura 4. 1 Espectro Raman de nanotubos de carbono multipared

Banda D

Esta banda aparece en la región de primer orden del espectro de los nanotubos de carbono a 1350cm^{-1} , es una banda que se le atribuyen los defectos del material como lo son la pérdida de simetría, el tamaño finito de los materiales o impurezas que halla en la muestra.

Banda G

Esta banda aparece en la región de primer orden a una frecuencia de 1580cm^{-1} esta banda es característica de todos los materiales grafiticos gracias a ello lleva el nombre de “banda G” esta banda nos dice el grado de cristalinidad que tienen las muestras mientras más intensa y delgada sea la muestra es más cristalina. A diferencia con el grafito, el cual exhibe un solo pico alrededor de 1580 cm^{-1} relacionado al modo de vibración tangencial, los nanotubos tienen una banda compuesta de varios picos debido a los efectos asociados con la curvatura que rompen la simetría.

Banda 2D

Esta banda aparece en el segundo orden a 2700 cm^{-1} esta banda se considera como un sobre tono de la banda D, a esta banda le aparece un “hombro” de menor tamaño dirigido hacia desplazamientos menores de onda, que corresponden a un material carbonoso altamente cristalino. Cuando se presenta esta banda de gran intensidad con este “hombro” y existe ausencia de la banda D se puede considerar que el material no contiene defectos y es altamente cristalino.

Banda 2D'

Al igual que la banda 2D está también aparece en el segundo orden alrededor de la posición 3250 cm^{-1} como una banda angosta muy débil se le considera un sobre tono de la banda D2 (hombro de la banda G).

Banda RBM

Al igual que la banda G la banda RBM existe gracias a los procesos de dispersión de primer orden. A diferencia de las bandas mencionadas anteriormente, la banda RBM existe solo en los nanotubos de carbono, y está relacionado con el movimiento en la dirección radial, esta banda se encuentra generalmente entre 100 cm^{-1} y 500 cm^{-1} . En nuestro espectro esta banda se encuentra alrededor del 110 cm^{-1} .

Al observar las Figuras 4.2, 4.3, y 4.4 podemos notar que el espectro del quitosano con los nanotubos de carbono multipared es dominado por el espectro Raman de los nanotubos de carbono multipared, hay aportes del quitosano especialmente una banda ubicada alrededor de 2900 cm^{-1} .

En la Figura 4.2 se muestra el espectro Raman de nanotubos de carbono mezclados con una solución acuosa de quitosano bajo peso molecular, en esta figura aparecen de nuevo las 5 bandas características de los nanotubos. Mas sin embargo la banda RBM apenas se logra localizar, esto tiene que ver con el aporte del quitosano, el cual enmascara la banda RBM, sin embargo, no hay un cambio en la dirección radial del movimiento de los nanotubos de carbono.

Como se vio anteriormente la quitina y el quitosano difieren en un grupo funcional; En el caso de la quitina es $\text{NH}-\text{C}=\text{O}-\text{CH}_3$ (grupo amino secundario), mientras que el quitosano presenta un grupo amino primario NH_2 .

El quitosano se caracteriza por poseer un porcentaje de quitina en su estructura química, dado que solo se desacetiliza un porcentaje del orden de 60%. Siendo los grupos funcionales característicos de estos dos polímeros los requeridos de identificar, y dejar de lado un tanto, las demás bandas que poseen. Las Figuras 4.2, 4.3 y 4.4 presentan las señales de las bandas tanto del quitosano como de la quitina aunque estas son enmascaradas por la intensidad de las bandas características de los nanotubos de carbono. Los grupos principales o característicos y sus respectivas bandas en espectroscopia Raman, se describirán en la tabla 4.1

En las figuras 4.2, 4.3 y 4.4 se pueden apreciar las bandas características de las vibraciones C-C y C-H en 1375 correspondientes al grupo metilo CH_3 , en $1800-1900$ se pueden observar las bandas de los grupos OH, en 2985 cm^{-1} y 2992 cm^{-1} se

pueden observar las vibraciones características de los grupos alcano C-C y C-H las cuales son las vibraciones más intensas correspondientes al quitosano, sin embargo son pequeñas respecto a la intensidad de la banda G de los nanotubos de carbono. Las bandas Raman del grupo NH₂ se localiza 3407 cm⁻¹ y 3410cm⁻¹.

	GRUPO	Desplazamiento Raman (cm ⁻¹)
Quitosano	Alcano: C-C, C-H (Metileno)	2850-2960
	Amino: NH ₂ (primario)	Par de picos en 3350-3400 y 3270- 3330
	Alcohol. C-OH Eter C-O-C	3200-3600 1100
Quitina	Amida mono sustituida NH-C=O-CH ₃	1260 (amida III)
	Amina: NH Secundaria	3310-3350
	Metilo CH ₃	Bend 1460 Def 1375

Tabla 4.1 Bandas Raman características de la quitina y del quitosano

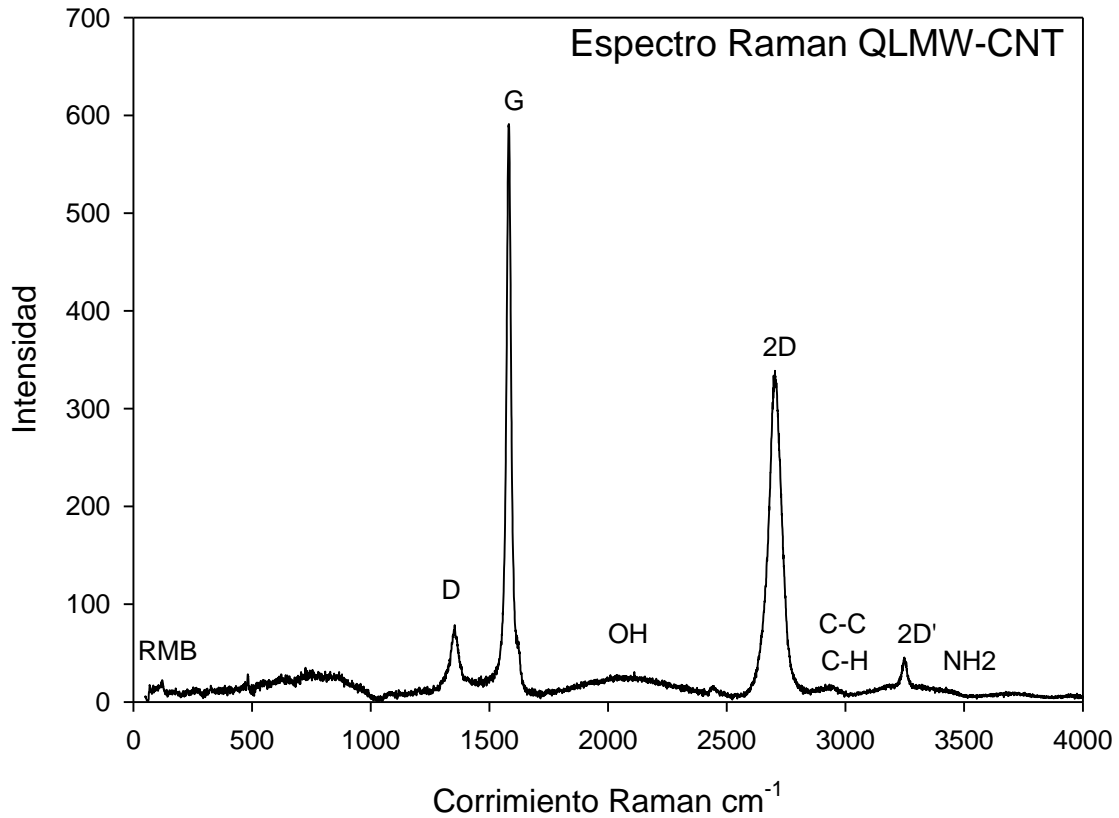


Figura 4. 2 Espectro Raman de nanotubos de carbono con quitosano bajo peso molecular

Como se puede apreciar en la figura 4.3 las bandas características de los nanotubos de carbono bandas D, G, 2D, 2D' y RBM vuelven a parecer, una de las diferencias que muestra la figura 4.3 con respecto a la figura 4.1 es un cambio entre el cociente de las intensidades de la banda D y banda G el cual está relacionado con la funcionalización de los nanotubos de carbono con el quitosano. También podemos notar que el aporte del quitosano de medio peso molecular es más evidente comparándolo con el espectro de bajo peso molecular, debido al aumento en el número de monosacáridos.

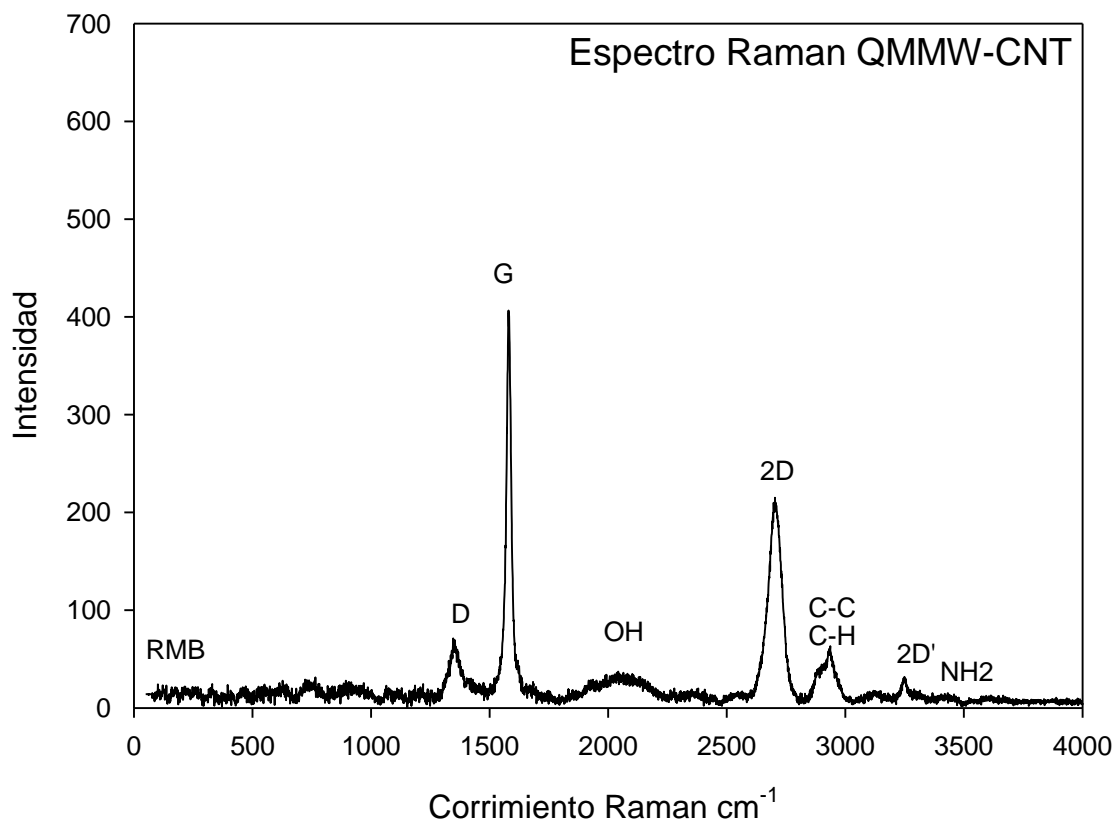


Figura 4. 3 Espectro Raman de nanotubos de carbono con quitosano medio peso molecular

En el espectro Raman de nanotubos de carbono con quitosano de alto peso molecular (Figura 4.4) al igual que con los pesos moleculares bajo y medio, aparecen las bandas características de los nanotubos de carbono. Aquí también podemos notar el cambio en el cociente entre las intensidades de las bandas D y G, y como mencionamos esto esta relaciona con la funcionalización de nuestro material. De este espectro Raman podemos decir que tiene similitudes con los espectros de las figuras 4.2 y 4.3 dado que también aparecen bandas que están siendo aportadas por el quitosano, sin embargo, aparece una banda alrededor de 1260 cm^{-1} originada por el grupo O-CH_3 .

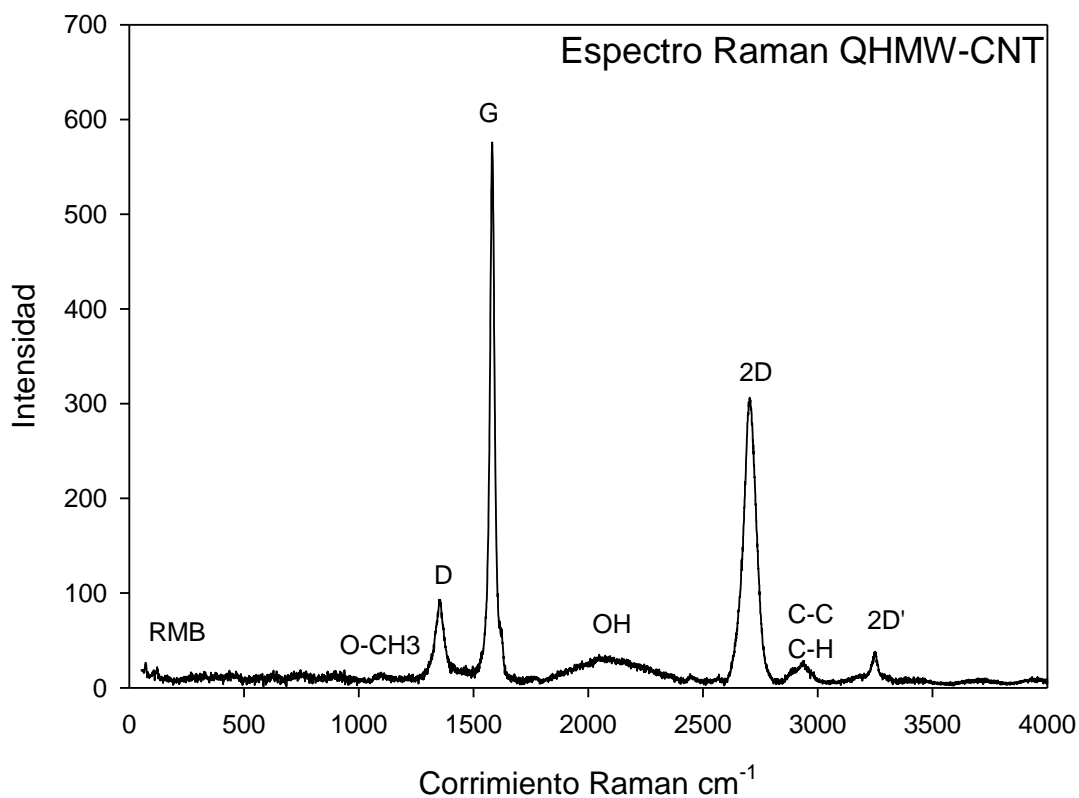


Figura 4. 4 Espectro Raman de nanotubos de carbono con quitosano alto peso molecular

4.2 Espectroscopia UV-Vis

En esta sección se presentan los resultados de las propiedades de Absorción óptica en el rango UV-Vis.

Como se mencionó en el capítulo anterior los espectros UV-Vis de nanotubos de carbono con quitosano a diferentes concentraciones, fueron tomados en un intervalo de 190 nm a 850 nm.

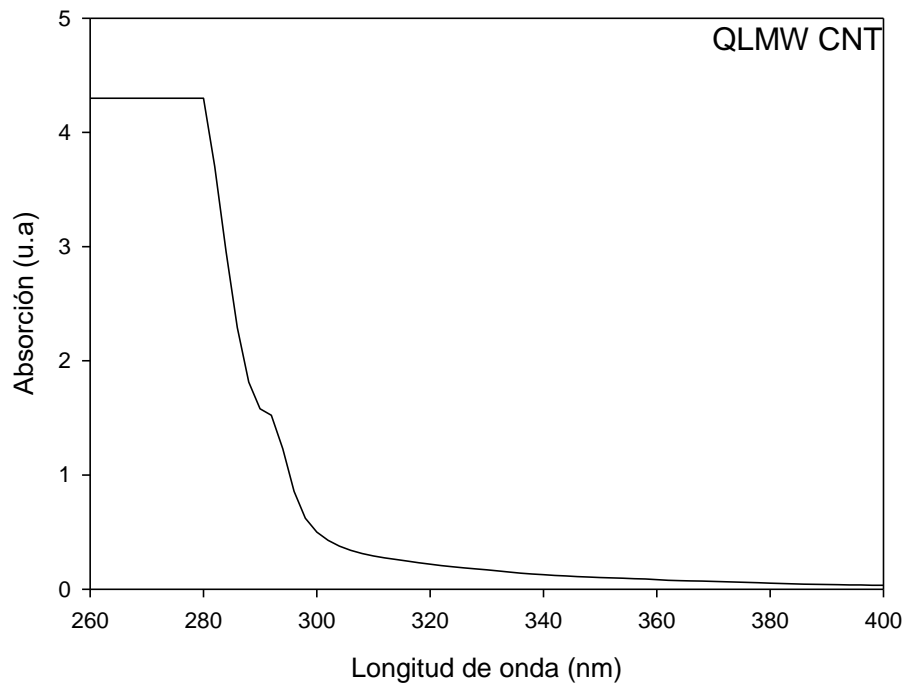


Figura 4. 5 Espectro UV-Vis nanotubos de carbono multipared con quitosano bajo peso molecular

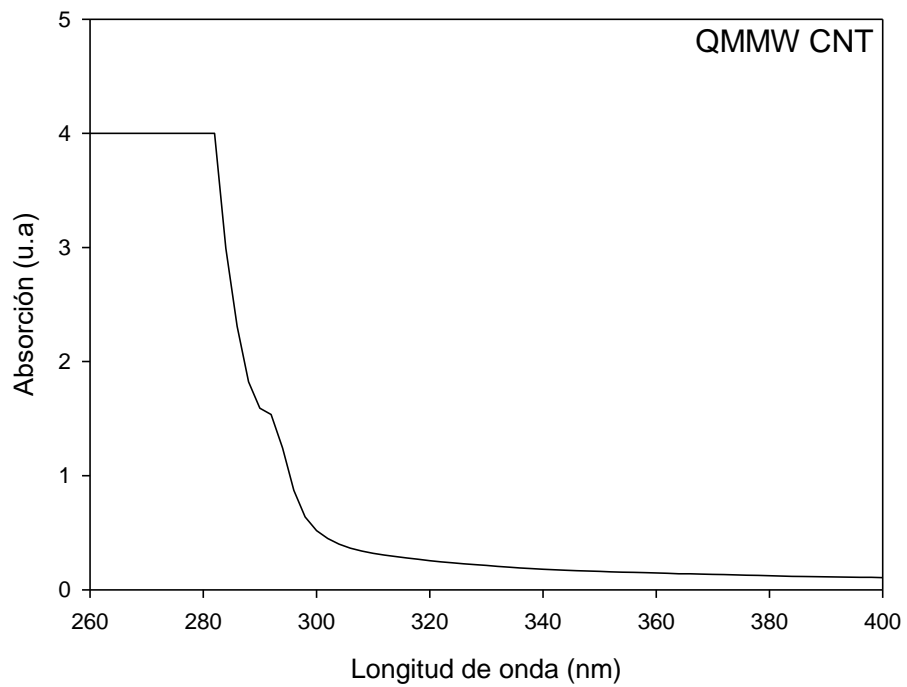


Figura 4. 6 Espectro UV-Vis nanotubos de carbono multipared con quitosano medio peso molecular

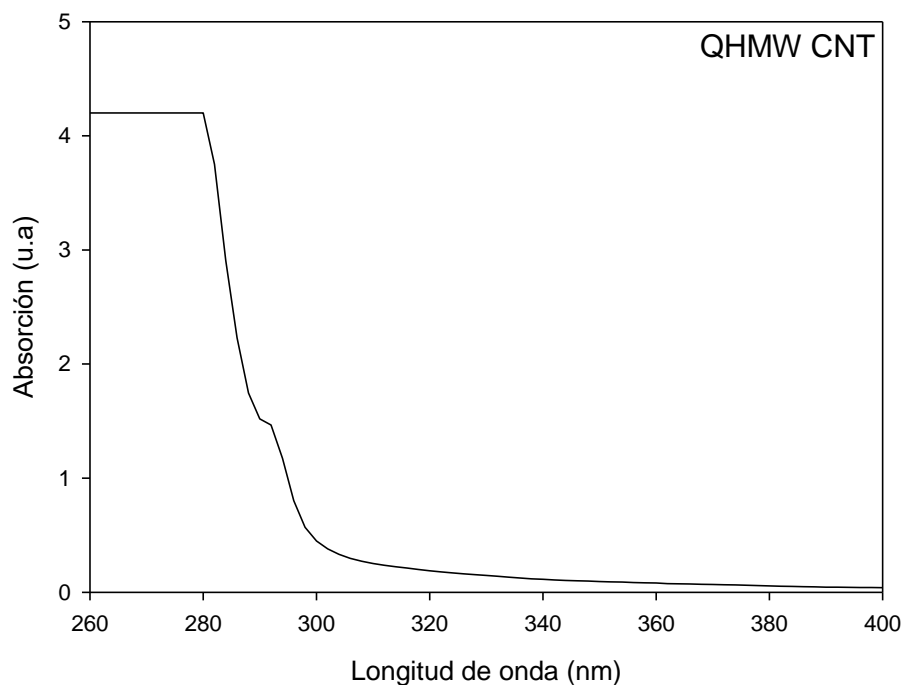


Figura 4. 7 Espectro UV-Vis nanotubos de carbono multipared con quitosano alto peso molecular

Debido a que la región del espectro UV-Vis desde 400 nm a 850 nm no aporta información de nuestro sistema se tomó la decisión de no tomar en cuenta esa región del espectro.

Si observamos las figuras 4.5, 4.6 y 4.7 podemos notar que existe una banda posicionada alrededor de 290 nm la cual se encuentra en cada una de las figuras. Lo cual significa que existe una transición electrónica alrededor de esa longitud de onda.

Mediante espectroscopia UV-Vis se obtuvo el valor de la banda prohibida mediante la relación $E = h\nu = ch/\lambda$ (recordamos que la frecuencia está relacionada con longitud de onda por medio de esta expresión $\nu = c/\lambda$), el cual fue el mismo para los tres tipos de quitosano.

Tomando en cuenta que los tres espectros obtenidos son muy semejantes, debido que la banda que aparece en el espectro está posicionada en el mismo sitio, y por consecuencia poseen la misma energía de bandgab, se deduce que el peso molecular del quitosano no modifica la manera en que el quitosano interactúa con los nanotubos de carbono, y por lo tanto, tampoco sus propiedades optoelectrónicas

4.3 Microscopia de Fuerza Atómica

En esta subsección se presentan los resultados más importantes de microscopia de fuerzas atómica.

Quitosano de bajo peso molecular

La figura 4.8 presenta la morfología de quitosano de bajo peso molecular. La figura presenta agregados filiformes de menores tamaños a los que se observaron en los sistemas de disoluciones de quitosano de alto y medio peso moleculares. Los agregados son de 130.7 nanómetros, es decir 1 orden de magnitud inferior a los agregados presentados anteriormente. Y una longitud superior a los 3.0 micrómetros. Cabe resaltar que en estas microscopias no se puede apreciar la localización de los nanotubos de carbono, debido a que los nanotubos son de dimensiones inferiores a la resolución del equipo de AFM. También se puede presentar agregados que se encuentran separados entre sí, por lo que presuponemos que la interacción de estos agregados es la responsable del aumento de viscoelásticidad de los sistemas (ver subsección de propiedades viscoelásticas).

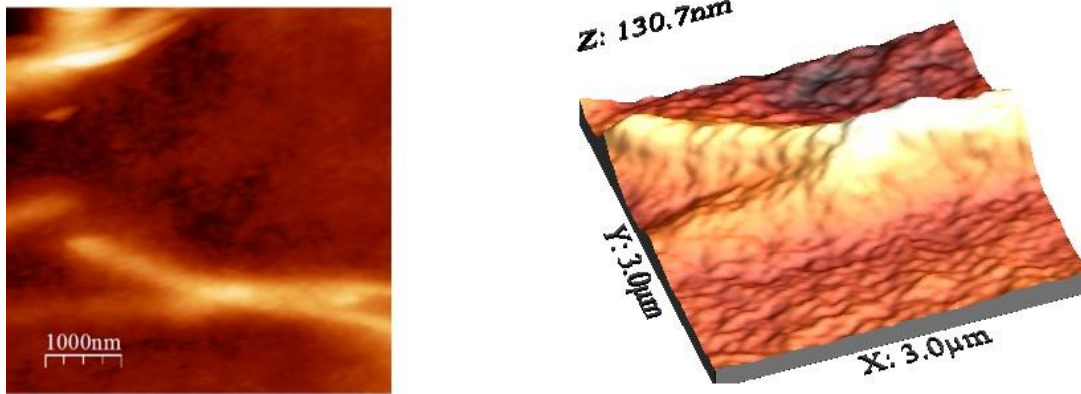


Figura 4. 8 Microscopia de fuerza atómica (AFM) de una dilución de quitosano de peso molecular bajo con nanotubos de carbono multipared

Quitosano de peso molecular medio

En el caso de AFM de quitosano de peso molecular medio los agregados que se observan en la figura 4.9. Son del mismo orden de tamaños, que los que se presentan la figura 4.10, correspondientes al quitosano de peso molecular alto. En 3D, se puede apreciar el micro relieve de los agregados compuestos del quitosano de peso molecular medio, con una altura promedio de aproximadamente 2.3 micras. Los agregados que se presentan en la figura 4.9 que constituyen a agregados de mayor tamaño, son polidisperso y de tamaño que varía entre 0.3 y 1.5 micras. Aquí los dominios son más definidos respecto a los dominios de la figura 4.10

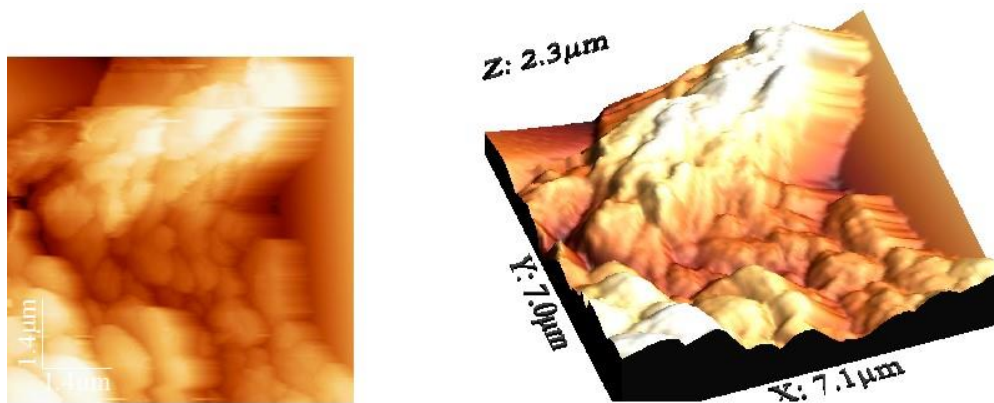


Figura 4. 9 Microscopia de fuerza atómica (AFM) de una disolución de quitosano de peso molecular medio con nanotubos de carbono multipared

Quitosano de peso molecular alto

Como se puede apreciar en la figura 4.10 de una disolución de quitosano de peso molecular alto en disolvente compuesto de ácido acético y agua (66%), se tienen agregados de tamaño superior a 5.0 micras, compuestos de agregados de forma irregular de tamaño polidisperso. El tamaño de los agregados que conforman al agregado de mayor tamaño, varía entre 1.0 micras a 3.0 micras de longitud aproximada. La altura de los agregados (eje z) es de aproximadamente 2.4 micras. Los agregados se encuentran formando zonas o regiones superiores a los 4.0 micras, constituidas de agregados de menor tamaño a las anteriores, (0.6 micras aproximadamente). La coexistencia se da como componentes de un gel físico que se presentará posteriormente en la subsección posterior (reología lineal oscilatoria).

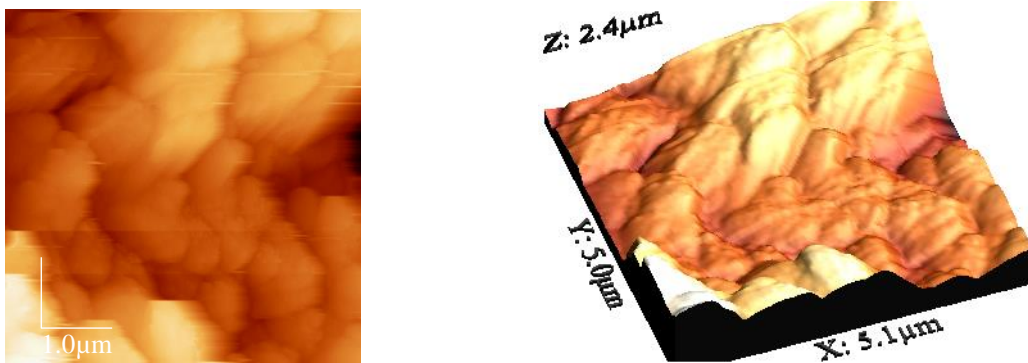


Figura 4. 10 Microscopia de fuerza atómica (AFM) de una disolución de quitosano de peso molecular alto con nanotubos de carbono multipared

4.4 Reología Lineal Oscilatoria

Todas las mediciones de viscoelasticidad de las disoluciones de quitosano se llevaron a cabo en el régimen lineal de esfuerzo versus deformación, utilizando un reómetro que aplica una deformación, y a temperatura controlada constante. Es decir, el régimen donde la ley de Hooke es válida. La temperatura aplicada fue en el rango de 15 a 40°C, por encima de esa temperatura se evitó trabajar, e incluso mediciones a 40°C se realizaban de manera rápida para controlar la evaporación del disolvente y, así, conservar tanto la concentración como las propiedades viscoelásticas del sistema.

Quitosano Bajo peso molecular

La figura 4.11 presenta los comportamientos viscoelásticos lineales de muestras de quitosano de bajo peso molecular en régimen de concentraciones semidiluido a diferentes temperaturas controladas constantes. Como se puede apreciar en las figuras, el sistema presenta un comportamiento de tipo gel físico débil, en el cual el modulo viscoso es superior al elástico. Sin embargo, este sistema de quitosano de bajo peso molecular, presenta un comportamiento reológico con módulos inferiores a los otros dos sistemas descritos anteriormente, lo que implica que los efectos de los nanotubos de carbono no se ven amplificado significativamente respecto a su peso molecular.

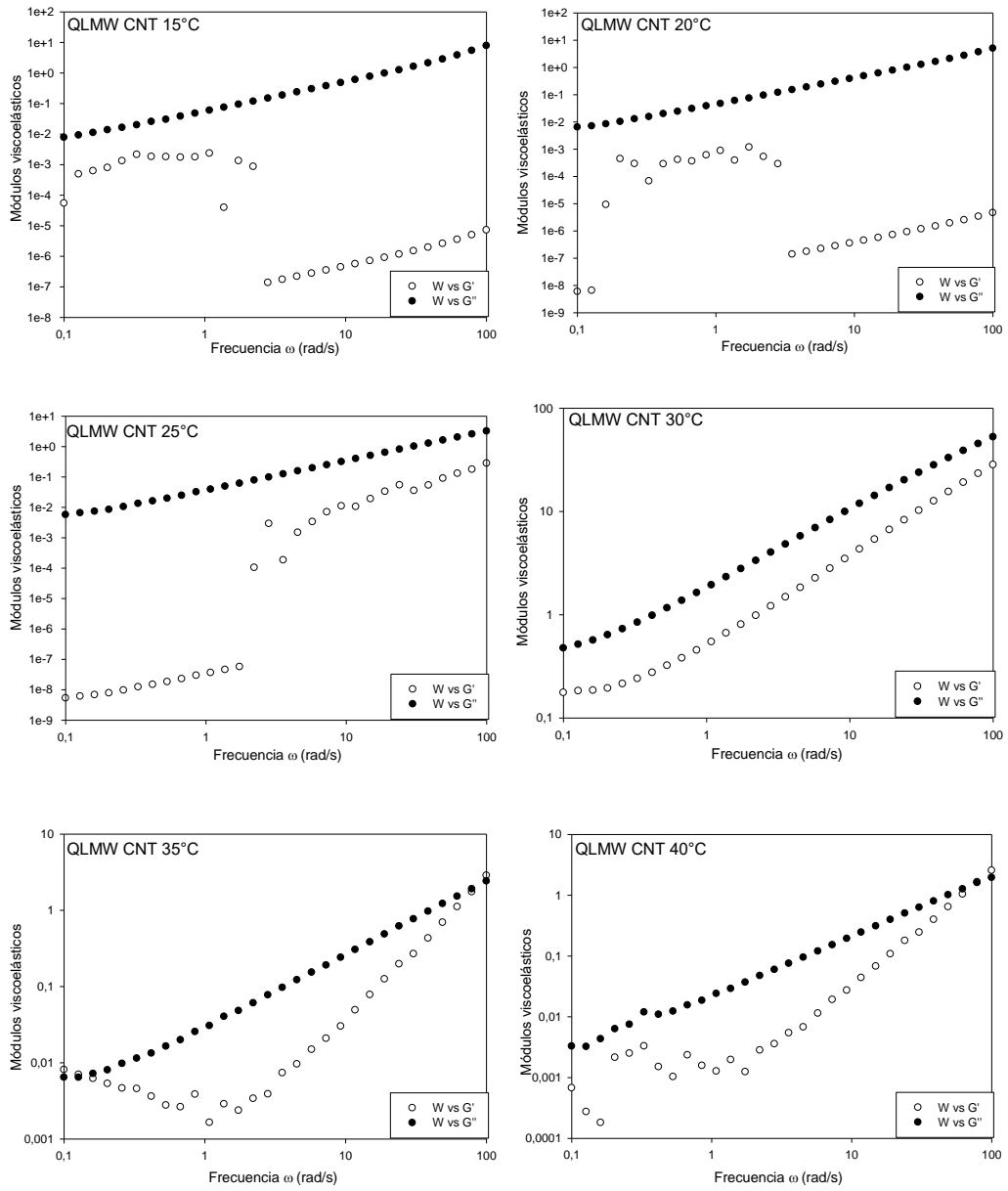


Figura 4. 11 Módulos elásticos y viscosos de una muestra de quitosano de peso molecular bajo con nanotubos multipared a diferentes temperaturas.

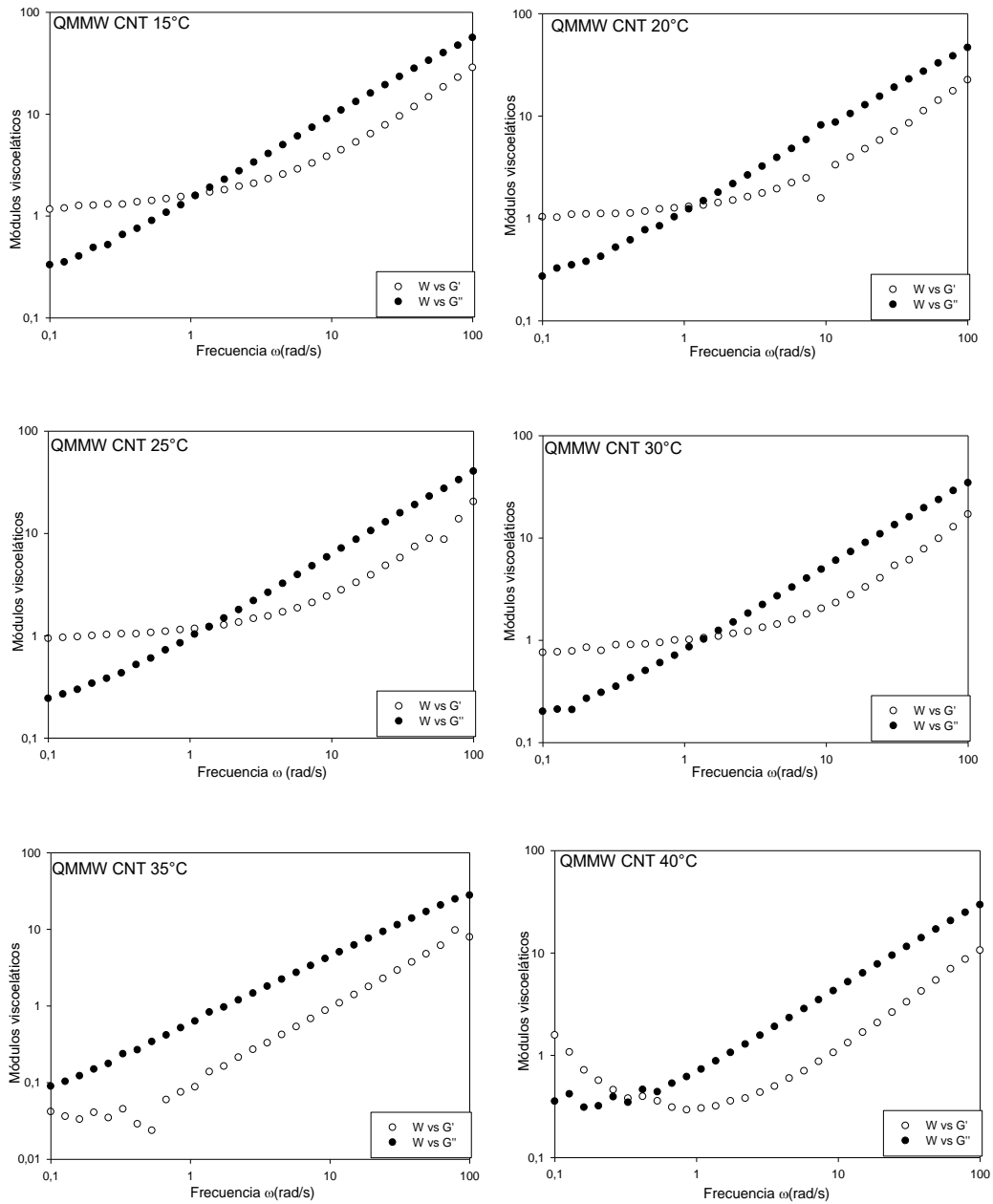
Quitosano medio peso molecular

Figura 4. 12 Módulos elásticos y viscosos de una muestra de quitosano de peso molecular medio con nanotubos multipared a diferentes temperaturas.

Los comportamientos viscoelásticos de los sistemas compuestos de quitosano de peso molecular medio disueltos en la mezcla de ácido acético y agua

(figura 4.12), presentan un comportamiento diferente a los que presentaron las disoluciones de quitosano de alto peso molecular. Hay que resaltar que todas las mediciones en temperatura fueron llevadas a cabo a los mismos valores, es decir, 15, 20, 25, 30, 35 y 40°C. En este nuevo sistema los comportamientos viscoelásticos lineales, son mucho más complejos que los que se presentan en la figura 4.14. En este sistema se puede observar un comportamiento viscoelástico que puede regirse por dos regímenes con igual número de orígenes físicos. A bajas frecuencias (por debajo de 1 rad/s, aproximadamente), se presenta una reología caracterizada por poseer un módulo elástico superior al viscoso, mientras que por encima de los valores de 1 rad/s, se tiene un comportamiento creciente, en donde el módulo viscoso es superior al elástico, ambos módulos poseen una pendiente casi paralela, aunque es ligeramente superior el valor de la pendiente al del módulo viscoso. Las dos zonas son asociadas al régimen de transición y el que corresponde a altas frecuencias es asociado al régimen de respiración.

Como se puede apreciar en las gráficas de la figura 4.13 se tiene que todos los valores de los módulos a diferentes temperaturas colapsan casi perfectamente sobre una curva maestra donde el comportamiento viscoelástico proviene de un mismo origen físico para cada uno de los regímenes viscoelásticos, como se describió anteriormente.

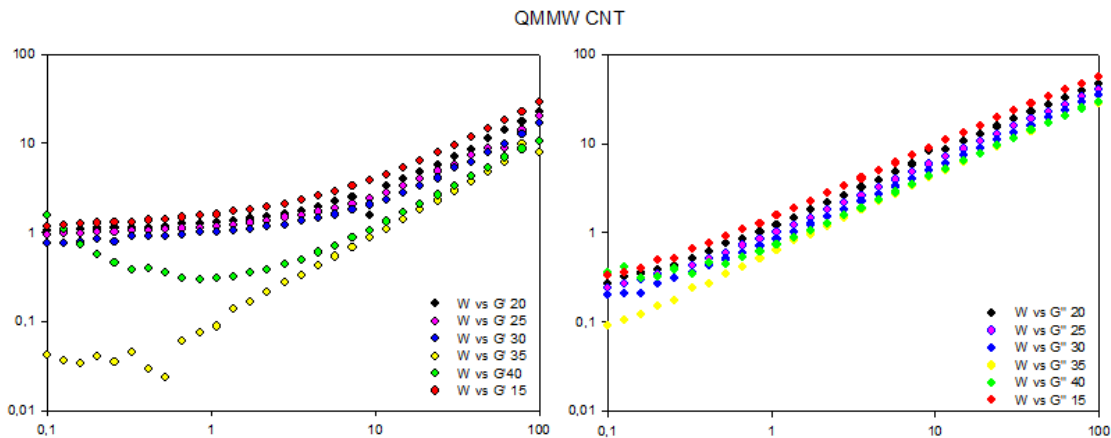


Figura 4. 13 Superposición de los módulos elásticos y viscosos respectivamente para muestras de quitosano de peso molecular con nanotubos de carbono multipared en función del parámetro temperatura (15 a 40°C).

Quitosano Alto peso molecular

La figura 4.14, muestra el comportamiento viscoelásticos de una muestra de quitosano de altos peso molecular a 15°C. Como se puede observar todas las mediciones de reología lineal oscilatoria fueron llevadas a cabo en un rango de frecuencias que van desde 0.1 a 100rad/s. En todas las mediciones se observan un módulo viscoso superior al módulo elástico, lo que implica que el sistema tiene un comportamiento visco-elástico y no elástico viscoso. A frecuencias superiores a 100rad/s se tiene que los dos módulos se cruzarían, no mostrado lo que puede llevar al hecho de que los tiempos de relajación son inferiores a 0.01 s. Por otra parte, se tiene que las pendientes de G' y G'' se aproximan a las del modelo de Maxwell, sin llegar a ser exactamente 2 y 1, respectivamente. A medida que el sistema es termalizado a un valor de temperatura de 40°C, los valores de los módulos presentan una tendencia a ser casi paralelos, con una pendiente inferior a 1.

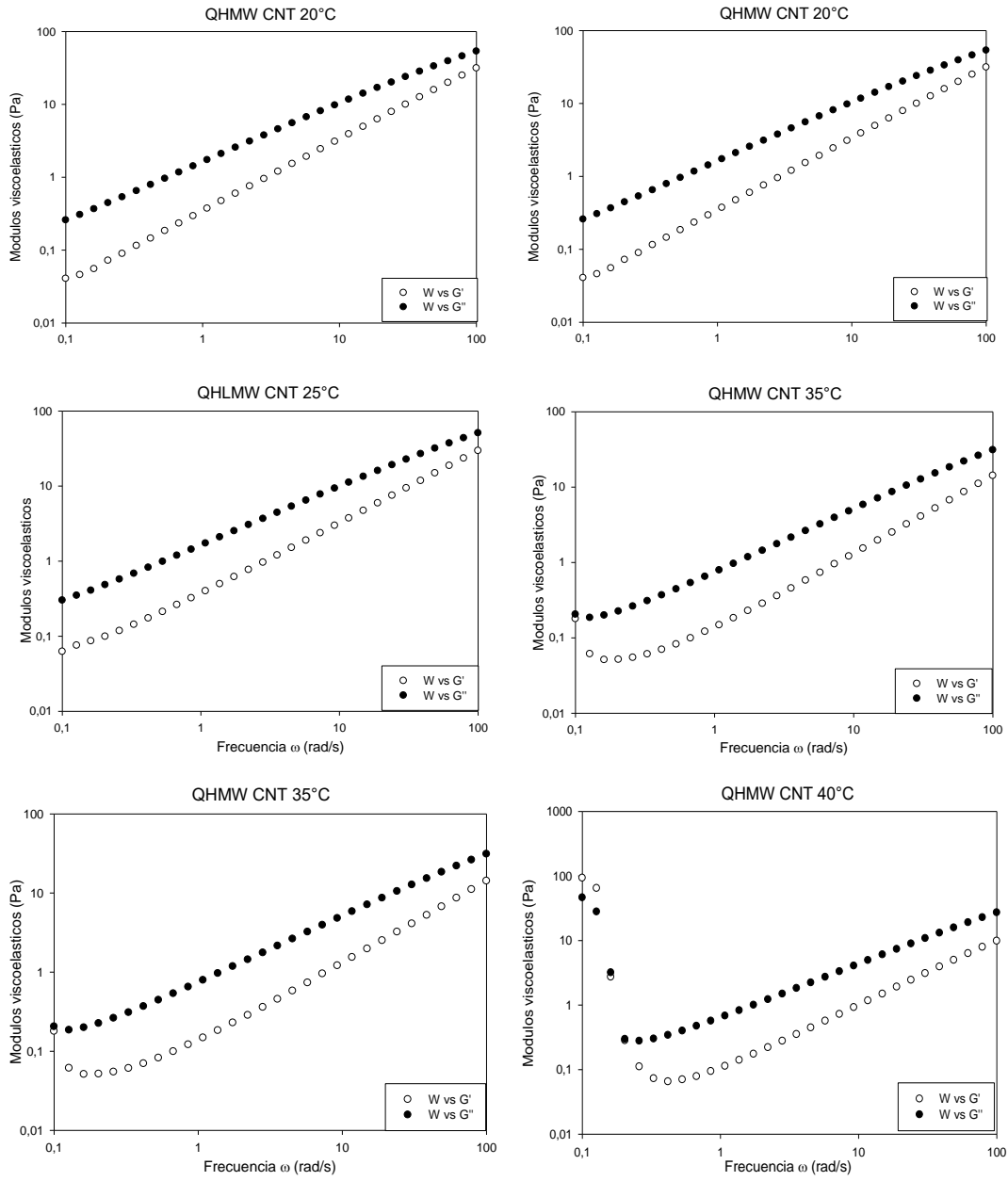


Figura 4. 14 Módulos elásticos y viscosos de una muestra de quitosano de alto con nanotubos de carbono multipared a diferentes temperaturas.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS DE TRABAJO

En este capítulo se hace un resumen de los principales resultados obtenidos en este trabajo, en donde se llevó a cabo un estudio experimental de disoluciones acuosas de quitosano y nanotubos de carbono multiparedes, utilizando como disolvente una mezcla de agua y ácido acético. Se estudiaron tres diferentes quitosanos con diferente número de pesos moleculares, etiquetados como: bajo, medio y alto. El interés de este trabajo es determinar algunas de las condiciones fisicoquímicas que se requieren para poder aplicar este sistema en el combate de bacterias y/o hongos que se encuentran en granos tales como trigo y/o maíz (perspectiva de trabajo). Para ello se utilizaron dos espectroscopias (uv-visible y dispersión micro Raman), así como microscopía de fuerza atómica (AFM por sus siglas en inglés), y por último reología lineal oscilatoria. Las técnicas experimentales espectroscópicas fueron utilizadas con el objetivo de discernir los determinar los grupos funcionales involucrados en la interacción entre los diferentes pesos moleculares de los biopolímeros quitosano y los nanotubos de carbono multiparedes. Logrando elucidar que independientemente del peso molecular las interacciones son de tipo físico, es decir de entrelazamiento o interacción estérica, y entre los grupos OH del quitosano y los electrones de los anillos bencénicos de los CNT, existiendo ahí interacciones débiles.

Microscopía de fuerza atómica permitió determinar diferentes dominios en el gel físico que formaron los diferentes sistemas de quitosano y CNT, como se pudo

constatar al menos dos dominios bien definidos por igual número de grupos de agregados pudieron advertirse en los sistemas de quitosano de peso molecular alto y medio, mientras que el sistema de quitosano de peso molecular bajo presenta agregados filiformes.

A nuestro punto de vista, estos agregados fueron los responsables de los comportamientos viscoelásticos que presentan los tres sistemas de quitosano de diferentes pesos moleculares y CNT en disolución acuosa. El desenredamiento y difusión de los biopolímeros son los responsables de las regiones de tiempos de relación en la subsección de viscoelasticidad lineal oscilatoria de pesos moleculares alto y medio. Por otra parte a altos valores de frecuencias, es decir en la región de tiempos de respiración se puede constatar el efecto de las interacciones de entre los CNT y los biopolímeros. Esta interacción en la que, en nuestra opinión, es asociada a la interacción entre los grupos OH y los electrones de los anillos bencénicos de los CNT, las cuales son débiles, aunadas a las interacciones estéricas de los biopolímeros entre sí.

Perspectivas de trabajo a futuro

Como parte del trabajo que se desarrollará a futuro, se estudiarán los efectos de los sistemas de quitosano de diversos pesos moleculares con nanotubos de carbono multipared en diversos ambientes de temperatura, con el objetivo de determinar las condiciones en las cuales pueden ser utilizados estos en el combate de bacterias y/ hongos en granos de trigo y/o maíz.

Así también se estudiaran diversos sistemas grafitosos tales como grafenos, grafenos oxidados y nanotubos de carbono de pared simple y pared doble y su interacción con quitosanos en disolución acuosa.

CAPÍTULO 6

BIBLIOGRAFIA

1. Biomateriales poliméricos naturales: aplicaciones avanzadas; Elena P. Ivanova, Kateryna Bazaka, Russell J. Crawford; Nuevos Biomateriales Funcionales de Medicina y Salud; 2014, páginas 32-70
2. Review of ASP EOR (alkaline surfactant polymer enhanced oil recovery) technology in the petroleum industry: Prospects and challenges; Abass A. Olajire, Energy; Volume 77, 1 December 2014, Pages 963–982
3. Natural fiber reinforced polymer composites in industrial applications: feasibility of date palm fibers for sustainable automotive industry; Faris M. AL-Oqla, S.M. Sapuan; Journal of Cleaner Production; Volume 66, 1 March 2014, Pages 347–354
4. Antimicrobial properties of chitosan and mode of action: A states of the art review; Kong, M., Chen X. G., Xing K. Park, H. J.; International Journal of the Food Lee, Microbiology; 144(1), 51-63
5. Carbon nanotubes for delivery of small molecule drugs; Bin Sheng Wong, Sia Lee Yoong, Anna Jagusiak, Tomasz Panczyk, Han Kiat Ho, Wee Han Ang, Giorgia Pastorin; Advanced Drug Delivery Reviews; Volume 65, Issue 15, December 2013, Pages 1964–2015; Carbon Nanotubes in Medicine and Biology: Therapy and Diagnostics & Safety and Toxicology
6. Investigation of physical and biological properties of polypyrrole nanotubes–chitosan nanocomposites; J. Upadhyay, A. Kumar, K. Gupta, M. Mandal; Carbohydrate Polymers; Volume 132, 5 November 2015, Pages 481–489
7. Galactosylated chitosan-grafted multiwall carbon nanotubes for pH-dependent sustained release and hepatic tumor-targeted delivery of doxorubicin in vivo; Xiaole Qi, Yao Rui, Yuchao Fan, Haiyan Chen, Ning Ma, Zhenghong Wu; Colloids and Surfaces B: Biointerfaces; Volume 133, 1 September 2015, Pages 314–322

8. Preparation, characterization and adsorption properties of chitosan modified magnetic graphitized multi-walled carbon nanotubes for highly effective removal of a carcinogenic dye from aqueous solution; HuaYue Zhu, Yong Qian Fu, Ru Jiang, Jun Yao, Li Liu, Yan Wen Chen, Ling Xiao, Guang Ming Zeng; *Applied Surface Science*; Volume 285, Part B, 15 November 2013, Pages 865–873
9. Trace-chitosan-wrapped multi-walled carbon nanotubes as a new sorbent in dispersive micro solid-phase extraction to determine phenolic compounds; Wan Cao, Shuai-Shuai Hu, Li-Hong Ye, Jun Cao, Jing-Jing Xu, Xiao-Qing Pang; *Journal of Chromatography A*; Volume 1390, 17 April 2015, Pages 13–21
10. Preparation and characterization of multi-walled carbon nanotubes/chitosan nanocomposite and its application for the removal of heavy metals from aqueous solution; Mohamed Abdel Salam, Mohamad S.I. Makki, Magdy Y.A. Abdelaal; *Journal of Alloys and Compounds*; Volume 509, Issue 5, 3 February 2011, Pages 2582–2587.
11. Compuestos de quitosano/nano partículas de Ag: conductividad y mecanismos de relajación y su relación con sus propiedades macroscópicas; González-Campos J. Betzabe, del Río Rosa E.; *Superficies y Vacío* 25(1) 43-48, marzo de 2012 ©Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales 43 43
12. Relaxations in chitin: Evidence for a glass transition; J. Betzabe González-campos¹, Evgen Prokhorov, Gabriel Luna-Bárceñas, A. Mendoza Galván, Isaac C. Sanchez, Sergio M. Nuño Donlucas, B. Garcia-Gaitan and Yuriy Kovalenko; *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*; Volume 47, Issue 9, pages 932–943, 1 May 2009
13. Goycoolea, F.A., W.; Higuera, I.; Nakamatsu, J, Quitina y Quitosano: obtención, caracterización y aplicaciones. Fondo editorial de la pontificia Universidad Católica del Perú, 2004. 1: p. 312.
14. tesis: Propiedades estructurales y fungistáticas de biopelículas de quitosano obtenido de ensilados desecho de camaron; Martinez Camacho Ana Patricia; año 2009 Universidad de Sonora
15. Bioactive Packaging Materials from Edible Chitosan Polymer—Antimicrobial Activity Assessment on Dairy-Related Contaminants; V. Coma, A. Deschamps Y A. Martial-Gros; *Journal of Food Science*; Volume 68, Issue 9, pages 2788–2792, November 2003
16. Chitin and chitosan for versatile applications; Pradip K Dutta, M. N. V. Ravikumar , Joydeep Dutta; *Journal of Macromolecular Science Part C Polymer Reviews (Impact Factor: 3.77)*. 08/2002; No.
17. Fuentes y obtención en: Quitina y quitosano: obtención, caracterización y aplicaciones; Goycoolea F., Agulló E. y Mato R; Ed. Fondo Editorial Pontificia Universidad Catolica de Lima Perú, 2004 Pp 312
18. <https://es.wikipedia.org/wiki/Quitina#/media/File:QUITINA.gif>

19. Obtención de quitosano Ayelén A. Barra, Aníbal S. Romero y Dr. Juan B. Beltramino; Sitio Argentino de Producción Animal Página 1 de 10, 2012. Escuela Agropecuaria Provincial N° 1 de Gobernador Gregores, Pcia. de Santa Cruz, Argentina.
20. Ilium, L., Chitosan and Its Use as a Pharmaceutical Excipient. *Pharmaceutical Research*, 1998. 15(9): p. 1326-1331.
21. Biodegradable film derived from chitosan and homogenized cellulose; Hosokawa J., Nishiyama M., Yoshinara K. y Kubo T.; *Industrial and Engineering Chemical Research*. 29: 800-805, 1990.
22. Generalidades en: Quitina y quitosano: obtención, caracterización y aplicaciones; Pastor A. A., Higuera I; Ed. Fondo Editorial Pontificia Universidad Católica de Lima Perú, 2004 Pp 312
23. Tesis Nanopartículas de quitosano hidrofobizado con potencial terapéutico en el suministro de insulina; Robles Avila Emmanuel, universidad de Sonora 2013.
24. Tesis: Diseño, desarrollo y aplicación de envases comestibles potencialmente bioactivos; Ana María López de Lacey; universidad complutense de madrid facultad de veterinaria, Madrid 2013
25. A chitosan-gelatin blend as a coating for fish patties ; López-Caballero, M. E., Gómez-Guillén, M. C., Pérez-Mateos M. y Montero P. (2005). *Food Hydrocolloids*, 19(2), 303-311. doi: 10.1016/j.foodhyd.2004.06.006
26. W.N. Haworth: *The Constitution of Sugars*, Arnold, London 1929, pp. 104. *Chemical Formula of Chitosan in Haworth's Projection*
27. Antibacterial activities of chitosan and chitosan oligomers with different molecular weights on spoilage bacteria isolated from tofu; No H. K., Park N. Y., Lee S. H., Hwang H. J., y Meyers S. P.; *Journal of Food Science* 76(4): 1511-1514, 2002.
28. Molecular weight determination of 83% degree of deacetylation chitosan with non-Gaussian and wide range distribution by high-performance size exclusion chromatography and capillary viscometry; Tsaih M. L. y Chen R. H; *Journal of applied Polymer Science*. 71: 1905-1913, 1999.
29. Caracterización de quitina y quitosano en: Quitina y quitosano: obtención, caracterización y aplicaciones; Pastor A. A., Higuera I; Ed. Fondo Editorial Pontificia Universidad Católica de Lima Perú, 2004 Pp 312
30. Characteristics of different molecular weight chitosan films, affected by the type of organic solvents; Park S. y., Marsh K. S. y Rhim J. W; *Journal of Food Science*. 67(1) 194-197 2002
31. Obtención y caracterización de quitosano a partir de exoesqueletos de camarón; H. Hernández Cocolletzi ; E. Águila Almanza ; O. Flores Agustin ; E.L. Viveros Nava ; E. Ramos Cassellis ; *Superficies y vacío* 2009, 22 (3)

32. Chitosan: some pharmaceutical and biological aspects--an update; Singla AK, Chawla M. J Pharm Pharmacol. 2001 Aug;53(8):1047-67.
33. Kurita K "Chemical modifications of chitin and chitosan" en Muzzarelli C, Jeuniaux GW, Chitin in Nature and Technology. New York (USA): Gooday Eds., 1986, p. 287–293.
34. Roberts GAF "Structure of chitin and chitosan" en Chitin Chemistry. New York (USA): Macmillan Press, 1992, p. 1–100.
35. Peniche CC. Estudios sobre Quitina y Quitosana, Tesis Doctoral. Habana, Cuba. Facultad de Química, Universidad de la Habana, 2006.
36. Quitina y quitosano: materiales del pasado para el presente y el futuro Cristóbal Lárez Velásquez Grupo de Polímeros, Departamento de Química Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes Mérida 5101, Venezuela. Avances en Química, 1(2), 15-21 (2006) artículo divulgativo.
37. Obtención y caracterización de películas de quitosano elaborado a partir de los desechos de la industria cangrejera; Adrián Chávez Huerta , Marinela Colina Rincóna, B., Ana C. Valbuena Inciartea , Adriana Lòpeza Revista Iberoamericana de Polímeros Volumen 13(3), 2012.
38. Electric field in atomically thin carbon films; Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V., Firsov, A.A; Science; Volume 306: 666-669,2004.
39. http://www.dropsens.com/pdfs_productos/new_brochures/gphsol.pdf
40. Anders, E.a.N.G., *Abundances of the elements: Meteoritic and solar*, ed. G.e.C. Acta. 1989.
41. Stable electron field emission from carbon nanotubes emitter transferred on graphene films; Ning Zhao, Jing Chen, Ke Qu, Qasim Khan, Wei Lei, Xiaobing Zhang; Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures
42. Carbon Nanotubes: Applications for *In Situ* Implant Sensors; S. Sirivisoot, T.J. Webster; Comprehensive Biomaterials, volumen 5, Pag. 303–315, 2011.
43. Carbon nanotubes buckypapers for potential transdermal drug delivery; Alex Schwengber, Héctor J. Prado, Darío A. Zilli, Pablo R. Bonelli , Ana L. Cukierman, Materials Science and Engineering: C, Volume 57, Pag. 7–13, 2015.
44. Carbon nanotubes grown in situ on carbon paper as a microporous layer for proton exchange membrane fuel cells, Zhiyong Xie^a, Guofen Chen^a, Xiao Yu^b, Ming Hou^b , Zhigang Shao^b, Shaojing Hong^b, Cong Mu^b; International Journal of Hydrogen Energy; Volume 40, Issue 29, Pag. 8958–8965, 2015.
45. Tesis: Producción y simulación de nanotubos de carbono crecidos por la técnica deposición química de vapores optimizada por plasma PE CVD. Alzate, Gonzalo. Universidad Nacional de Colombia.
46. <http://www.qore.com/noticias/19661/Crean-transistores-estables-con-nanotubos-de-carbono>

47. Raman investigation of minor component reaction during polymer synthesis process. Gnyba, M., et al., pag. 182-185. 2003.
48. Świsłocka, R., Spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, UV absorption, ^1H and ^{13}C NMR) and theoretical (in B3LYP/6-311++G** level) studies on alkali metal salts of caffeic acid. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 100(0): pag. 21-30. 2013.
49. http://www.espectrometria.com/espectrometra_raman
50. [as] C. V. Raman, K. S. Krishna, A new type of Secondary Radiation, *Nature*, 121, 619, 1928
51. https://es.wikipedia.org/wiki/Efecto_Raman
52. Evaluación de un método por espectroscopía uv-vis para la detección de contaminantes orgánicos en agua; Ana Graciela Arévalo Hidalgo, Universidad De San Carlos De Guatemala Facultad De Ingeniería Escuela De Ingeniería Química.
53. Bouguer, P., *Essai d'Optique, sur la gradation de la lumière*. 1729, Paris, France: Claude Jombert.
54. Lambert, J.H., *Photometria, sive de Mensura et Gradibus Luminis*, ed. C.e. Umbrae. 1760, Augsburg.
55. Beer, A., *Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten*, ed. A.P.C. 86. 1852.
56. Midgley, P.A. and C. Durkan, The frontiers of microscopy. *Materials Today*, 2008. 11, Supplement: p. 8-11.
57. Cappella B. and Dietler G., Force-distance curves by atomic force microscopy. *Surface Science Reports*, 1999. 34: p. 1-104.
58. Hölscher, H., et al., Consequences of the stick-slip movement for the scanning force microscopy imaging of graphite. *Physical Review B*, 1998. 57(4): p. 2477-2481.
59. Giessibl, F.J., AFM's path to atomic resolution. *Materials Today*, 2005. 8(5): p. 32-41.
60. Albrecht, T., et al., Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity. *Journal of Applied Physics*, 1991. 69(2): p. 668-673.
61. Giessibl, F.J., *Advances in atomic force microscopy*. *Reviews of Modern Physics*, 2003. 75(3): p. 949-983.
62. Ramírez, G.G., Estudio y Medición de la Reología Tangencial sobre los Polímeros Poliestireno y Polipropileno, in *Ingeniería industrial*. 2012, Universidad Politecnica de Cartagena: Cartagena. p. 26-30.
63. Seymour, R.B., & Carraher, C. E., *Introducción a la química de los polímeros*, ed. Reverté. 2002.
64. Ferry, J., *Viscoelastic properties of polymers*. John Wiley & Sons, ed. 3. 1980.

65. Goodwin, J., & R.W., H., Rheology for chemists; and introduction. Royal Society of Chemistry 2000.