

UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA
CENTRO UNIVERSITARIO DE CIENCIAS EXACTAS E INGENIERÍAS
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS



“Síntesis de nanocompuestos de hidrogeles de poli(ácido acrílico-acrilamida) reforzados con nanotubos de carbono funcionalizados”

**PROTOCOLO DE TESIS
PARA OBTENER EL TÍTULO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS EN QUÍMICA**

P R E S E N T A

Lic. Química Karina Sandoval García

DIRECTOR:

Dr. Sergio Manuel Nuño Donlucas

CO-DIRECTOR:

Dr. Víctor Hugo Antolín Cerón

Guadalajara, Jal. Marzo de 2018

INTRODUCCIÓN

En los últimos años¹ los nanocompuestos poliméricos se han utilizado, entre otras cosas, para preparar materiales de alto desempeño, los cuales son aprovechados en nuevas e interesantes aplicaciones. La preparación de materiales nanoestructurados hace posible obtener propiedades físicas y químicas superiores a las de muchos materiales conocidos comercialmente. En la actualidad uno de los nanomateriales más interesantes, son los nanotubos de carbono (CNTs por sus siglas en inglés). Si al mezclar un nanotubo de carbono a un polímero o a una cerámica se logra una buena dispersión, típicamente se producen cambios estructurales extraordinarios que mejoran el desempeño térmico o mecánico del material compuesto resultante². Actualmente se han descubierto múltiples estructuras de carbono de dimensiones nanométricas o micrométricas: las primeras nanoestructuras de carbono que se descubrieron fueron los fullerenos³. En 1991, Sumio Iijima⁴ analizó por microscopía electrónica de transmisión (TEM), muestras de posibles fullerenos preparados por el método de descarga de arco en una atmósfera de helio y pudo observar túbulos huecos⁵. Esto probó que otro nanomaterial de carbono (el grafeno) puede enrollarse concéntricamente sobre sí mismo creando nuevas nanoestructuras denominadas nanotubos de carbono³. Estas nanoestructuras se caracterizan por sus diámetros nanométricos y por sus grandes longitudes que pueden alcanzar varias micras³.

Por el tamaño de los CNTs, y sus extraordinarias propiedades físicas, térmicas, mecánicas, eléctricas y magnéticas pueden ser utilizados en distintas áreas tecnológicas⁶. Los CNTs poseen alta resistencia a la tensión, alto módulo de Young, son de baja densidad y tienen propiedades químicas compatibles con el medio ambiente. Por lo que se considera que son uno de los materiales con mayores posibilidades de aprovecharse extensamente en este siglo en áreas de nanociencia, nanotecnología, bioingeniería y biotecnología⁷. Entre las múltiples aplicaciones que tienen los CNTs se puede mencionar su aprovechamiento como componentes en sistemas conductores⁸, electromagnéticos⁹, aditivos electrónicos de baterías¹⁰, supercapacitores¹¹, dispositivos electrónicos¹², sistemas de gestión térmica³, biosensores⁹, sistemas de suministro de fármacos⁷, entre otras más.

Los CNTs se caracterizan porque los átomos de carbono que forman sus paredes tienen una hibridación sp^2 . Por tal motivo cada átomo de carbono se une a otros tres átomos de carbono formando un arreglo hexagonal. Los CNTs se clasifican por el número de paredes que se anidan de manera concéntrica¹³, clasificándose como nanotubos de carbono de paredes múltiples (MWCNTs) y de una sola pared (SWCNTs) (Figura 1). Los CNTs de pared múltiple (MWCNTs) son aquellos que tienen un hueco central de diámetro nanométrico rodeado por capas concéntricas de carbono separadas por distancias menores a 1 nm, su distancia entre paredes es del orden de 3.4 \AA ¹⁴. Así mismo, su conductividad térmica (3.000 W/m K) es mayor a la del diamante natural (cerca a 2.000 W/m K)¹⁴. Los MWCNTs pueden alcanzar decenas de micrómetros de largo. Poco después del descubrimiento de los CNTs de paredes múltiples, en 1993 se sintetizaron nanotubos de una sola pared (SWCNTs). Sus diámetros son sumamente pequeños (cerca a 1 nm) y se caracterizan por su uniformidad. Los primeros SWCNTs se sintetizaron por la técnica de descarga de arco eléctrico con catalizadores de metales de transición⁶. Los SWCNTs tienen un módulo de elasticidad superior a 1 TPa y su resistencia se compara con la del acero, además de ser muy ligeros¹⁴.

Los SWCNTs se diferencian de los MWCNTs, por su diámetro pequeño, además de que son curvos y menos rectos. En trabajos previos¹⁵ se ha publicado que los SWCNTs se forman como racimos aglomerados, los cuales están formados por varios CNTs de similar longitud unidos por fuerzas de Van der Waals¹⁶. Por su pequeño diámetro, tienen propiedades eléctricas extraordinarias y son más flexibles que los MWCNTs¹⁷. La manera en que se envuelve la lámina de grafeno está representada por un par de índices (n, m) cuyos valores particularizan la magnitud del vector quiral. De acuerdo al vector quiral es posible clasificar los SWCNTs como CNTs tipo "zigzag" o CNTs tipo "armchair"¹⁸.

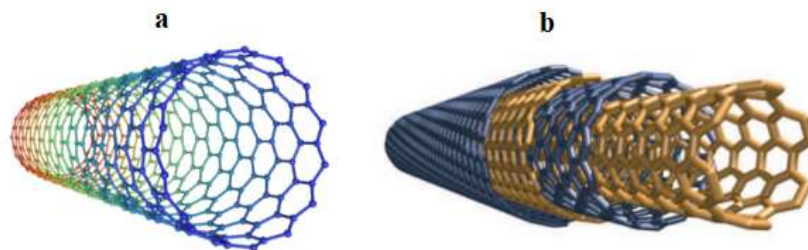


Figura 1. Clasificación de los CNTs: a) SWCNTs, b) MWCNTs¹⁹.

Actualmente existen varias técnicas para la síntesis de CNTs²⁰. Uno de los métodos más antiguos es el de descarga de arco eléctrico. Sin embargo, en los últimos años se han empleado otros métodos como la ablación láser y la deposición química en fase vapor (CVD)²¹. Se ha comprobado que la descarga de arco y la CVD, son las técnicas más prometedoras para la producción a gran escala de CNTs y materiales similares²². En la técnica de CVD, la cual se utilizará en este trabajo, es necesario calentar el material soporte del catalizador a altas temperaturas (500 a 1000° C) durante un largo período de tiempo. El mecanismo de crecimiento de los CNTs es desconocido, pero implica la disociación de las moléculas de un hidrocarburo sobre un catalizador constituido por un metal de transición. Varios factores como la temperatura, la presión, el tamaño, el pretratamiento del catalizador metálico y el tiempo de reacción afectan la formación de los CNTs²³.

El diseño de un nanocompuesto polimérico no sólo se centra en el nanorrelleno. Para el caso del presente estudio dicho nanorrelleno son los CNTs. También es necesario elegir el tipo de material que formará la matriz del nanocompuesto. En los últimos años²⁴ los polímeros que al entrecruzarse hacen posible la formación de una red con una enorme capacidad de adsorber agua (hidrogeles) han despertado un gran interés en la comunidad científica²⁵.

Un hidrogel es una red polimérica tridimensional entrecruzada e hinchada con agua²⁶. Tienen propiedades únicas como ser transparentes, blandos y elásticos²⁴. El carácter hidrófilo de estos materiales, se debe a que su estructura contiene grupos polares que son afines al agua, como los grupos -OH, -COOH, -CONH₂, -SO₃H²⁷. Las propiedades de los hidrogeles y su campo de aplicación están determinadas por los monómeros que lo forman y el grado de entrecruzamiento²⁶. Los hidrogeles pueden absorber de 10, 20 % o hasta miles de veces su peso seco (xerogel) en agua. Pueden ser químicamente estables, pueden degradarse, desintegrarse, pero no disolverse²⁸. Durante el proceso de hinchamiento los hidrogeles aumentan su volumen varias veces sin perder su forma. Este comportamiento se debe al balance entre las fuerzas dispersivas y las fuerzas cohesivas intermoleculares que actúan sobre las cadenas hidratadas del polímero²⁹.

Se pueden clasificar en dos grupos dependiendo de la naturaleza de las uniones de la red tridimensional que los constituyen. Si su formación implica la creación de enlaces covalentes, se denominan hidrogeles químicos. Debido a que el enlace covalente es muy fuerte su ruptura conduce a la degradación del gel. Por lo que la estructura de los geles químicos no se modifica por cambios en la temperatura, una vez rotos los enlaces covalentes, los hidrogeles no se pueden volver a formar³⁰. Por otra parte, si los hidrogeles se forman por interacciones físicas, moleculares, iónicas, o por enlaces de hidrógeno entre sus cadenas poliméricas, se denominan hidrogeles físicos³¹.

Actualmente se conocen múltiples aplicaciones de los hidrogeles³². Destaca su uso, en el área biomédica como vehículos para inmovilizar³³, encapsular³⁴ y liberar³⁵ de manera controlada un gran número de sustancias con actividades fisiológicas tales como: antibióticos, anticoagulantes, además, se han utilizado en la fabricación de músculos artificiales, y como sistemas controlados para la dosificación de fármacos²⁹. Sin embargo, los posibles usos de hidrogeles reforzados con nanotubos de carbono son prácticamente desconocidos.

JUSTIFICACIÓN

Hasta la fecha se ha publicado alrededor de cien artículos de nanocompuestos preparados con una matriz de un hidrogel y CNTs funcionalizados. Por lo que se puede afirmar que es un terreno poco explorado. El principal problema a superar es lograr la dispersión de los CNTs en la matriz del hidrogel. En principio es posible prever que la incorporación de los CNTs funcionalizados mejora las propiedades mecánicas, térmicas y fisicoquímicas del hidrogel. Sin embargo, lograr la dispersión es un reto complejo porque los CNTs no se exfolian de manera natural, sí que por el contrario se autoasocian. Descubrir mecanismos de homogenización y de segregación de los CNTs en la matriz de un hidrogel es un tema actual, que hasta donde se sabe no ha sido estudiado lo suficiente, al menos para hidrogeles preparados con una matriz de ácido acrílico-acrilamida, los cuales serán objeto de estudio en este trabajo.

HIPÓTESIS

Con la funcionalización química de las paredes de los CNTs con grupos cloruro de

acilo que se sintetizan por el método de deposición química en fase vapor, se obtendrá una mejor dispersión de dichos CNTs en hidrogeles preparados por la polimerización de ácido acrílico y acrilamida. Esto modificará su capacidad de hinchamiento, además de contribuir a lograr un mejor desempeño en la liberación de un fármaco de sumo interés en el campo de la biomedicina: el ácido fólico.

OBJETIVO GENERAL

- ❖ Sintetizar y caracterizar nanocompuestos de hidrogeles de (ácido acrílico (AA)-acrilamida (AM)) reforzados con nanotubos de carbono funcionalizados químicamente.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- ❖ Preparar hidrogeles de (ácido acrílico-acrilamida) con CNTs funcionalizados con grupos cloruro de acilo para promover una reacción química, entre dichos CNTs y los comonomeros que conforman el hidrogel, buscando alcanzar una dispersión homogénea de los CNTs.
- ❖ Evaluar la funcionalización de los CNTs mediante las técnicas de espectroscopia de infrarrojo, espectroscopia Raman y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).
- ❖ Comparar las cinéticas de hinchamiento de los hidrogeles de ácido acrílico con acrilamida con y sin nanotubos de carbono funcionalizados.
- ❖ Evaluar las propiedades mecánicas, térmicas, y fisicoquímicas de los hidrogeles sintetizados mediante técnicas como espectroscopia de infrarrojo, espectroscopia Raman, pruebas mecánicas de compresión etc.
- ❖ Evaluar la capacidad de liberación del ácido fólico de los hidrogeles preparados con y sin CNTs.

METODOLOGÍA

Los CNTs que se utilizarán en este trabajo serán preparados por la técnica deposición química en fase vapor (CVD). Para sintetizar los CNTs, se usarán botes de alúmina y nitrato férrico nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) como catalizador. La síntesis se llevará a cabo de la siguiente manera:

1. Inicialmente se colocarán botes de alúmina en una mufla a 700 °C durante 4 horas. Posteriormente se extraen de la mufla y se dejan enfriar a temperatura ambiente para sumergirlos en una solución de HCl (al 37 %) durante 24 horas para remover las impurezas que contuviesen. Después se lavarán con agua destilada y se secarán.
2. Los botes de alúmina limpios se sumergirán en una solución etanólica de nitrato férrico nonahidratado $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (15 % en peso) durante 24 horas. Posteriormente se dejará evaporar el etanol a 25 °C durante 6 h y después en una estufa a 50 °C hasta que sequen por completo.
3. Para cambiar el estado de oxidación del hierro depositado en los botes de alúmina se introducirán en una mufla a 450 °C durante 4 horas.
4. El crecimiento de los CNTs sobre los botes de alúmina previamente tratados se realizará en un horno eléctrico tubular (Linderberg/Blue M, Moldatherm). Para ello, los botes de alúmina pre-tratados se colocarán en un tubo de acero inoxidable, el cual se introducirá en el horno y se calentará a una temperatura de 800°C. Al reactor se alimentará una mezcla de etanol absoluto y argón a una velocidad de 120 mL/min. La mezcla se preparará burbujeando argón a un matraz Erlenmeyer de 500 mL al que previamente se le depositarán 300 mL de etanol absoluto. La síntesis se realizará a la presión atmosférica local (640 mmHg) durante de ocho horas y media.
5. Los CNTs obtenidos, se purificarán utilizando vapor sobrecalentado proveniente de una caldera a una temperatura de 600 °C, para eliminar posibles restos de carbono amorfo. Para ello, se tomarán 3 muestras de CNTs de 2 gramos, cada una y se depositarán, en tres mallas de acero inoxidable con tamaño de poro de 250 micras. Cada malla se enrollará perfectamente y se atará con un alambre de cobre para formar un envoltorio compacto. Los tres envoltorios se introducirán en un tubo de cuarzo (0.5 pulgadas diámetro, 10 pulgadas de longitud) que se sujetará con dos bridas de cuatro tornillos. Posteriormente, el tubo se acoplará a la tubería que alimenta el vapor. La purificación se realizará durante cinco horas. Posteriormente los CNTs

obtenidos se dejarán secar en una estufa a una temperatura controlada de 50 °C durante 24 horas. El procedimiento descrito se repetirá al menos dos veces.

Los CNTs purificados se funcionalizarán químicamente en un proceso por etapas.

En una primera etapa se tratarán con ácido nítrico 8M para lograr su oxidación parcial creando grupos carboxilo, carbonilo e hidroxilo en su superficie. Esto se realizará en un equipo soxhlet a reflujo durante 6 horas a una temperatura cercana a 100 °C. Posteriormente, se les dará tratamiento de secado a 60 °C. Por medio de titulaciones potenciométricas se estimará el contenido de grupos hidroxilos (COOH^-) y carboxilos (OH^-) unidos a los CNTs, empleado carbonato de sodio (Na_2CO_3) 0.1 N y ácido clorhídrico (HCl) 0.1 N para los grupos COOH^- e hidróxido de sodio (NaOH) 0.1 N y ácido clorhídrico (HCl) 0.1 N para los grupos OH^- .

En una segunda etapa, estos CNTs se tratarán con cloruro de oxalilo, el cual servirá como molécula de enlace para unirles moléculas de ácido acrílico y acrilamida. A continuación, se describe brevemente la metodología utilizada.

1. Se colocarán 0.5 gramos de CNTs tratados con HNO_3 en un vial de vidrio, el cual se sujetará con un soporte y pinzas universales, para luego sumergirlo en un baño de aceite de silicona a 40 °C.
2. Se inyectarán 10 mL de dicloro metano (CH_2Cl_2) y 450 μL de trietilamina ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$). Posteriormente, cada 30 minutos se suministrarán 50 μL de cloruro de oxalilo ($\text{C}_2\text{Cl}_2\text{O}_2$) hasta haber inyectado 300 μL . El experimento se llevará a cabo durante 3 horas bajo una atmósfera de nitrógeno.
3. Después se colocará el vial en la estufa a una temperatura de 50 °C hasta que sequen los CNTs

La síntesis de los hidrogeles se llevará a cabo de la siguiente manera:

1. Primeramente, el agua empleada se pondrá en contacto con gas nitrógeno durante 30 minutos para eliminar el oxígeno disuelto. Esto ayuda a evitar la formación de burbujas en el hidrogel.
2. Se pesarán y disolverán en agua destilada, las cantidades necesarias de AM y AA para preparar cada uno de los hidrogeles de interés. Los hidrogeles se sintetizarán con un contenido de 10 % de monómero y el resto será agua, agente entrecruzante (N,N'-Metilenbisacrilamida) y un par Redox que actuarán como un iniciador ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ y

Na₂SO₃). En las tablas 1 y 2 se presentan las formulaciones usadas para preparar los hidrogeles sin y con CNTs respectivamente.

Tabla 1. Formulaciones en % peso para la preparación de los hidrogeles de ácido acrílico-acrilamida sin CNTs.

CÓDIGO	ACRILAMIDA	ÁCIDO ACRÍLICO	Na ₂ SO ₃	KPS	NMBA	H ₂ O
Hidrogel 1	9	1	0.05	0.05	0.1	89.8
Hidrogel 2	8	2	0.05	0.05	0.1	89.8
Hidrogel 3	7	3	0.05	0.05	0.1	89.8

Tabla 2. Formulaciones en % peso para la preparación de los hidrogeles de ácido acrílico-acrilamida con CNTs.

CÓDIGO	ACRILAMIDA	ÁCIDO ACRÍLICO	Na ₂ SO ₃	KPS	NMBA	CNT _{SOCL}	H ₂ O
Hidrogel 1	9	1	0.05	0.05	0.1	0.1	89.7
Hidrogel 2	8	2	0.05	0.05	0.1	0.1	89.7
Hidrogel 3	7	3	0.05	0.05	0.1	0.1	89.7

- Seguidamente se pesará el 1 % del agente entrecruzante para reticular los hidrogeles y 1 % del iniciador. La mezcla precursora del hidrogel se depositará en viales de vidrio, para luego ser sumergidos en un baño de agua, previamente calentado a 40°C hasta sintetizar el hidrogel en la forma de un sólido transparente.
- Los hidrogeles obtenidos de la síntesis se cortarán en forma de discos, los cuales se sumergirán en agua destilada durante diez días cambiándola periódicamente para remover posibles restos de monómero hasta llegar a un pH cercano a 7.
- Posteriormente, se secarán hasta obtener un peso constante.
- El hinchamiento de los hidrogeles se medirá por gravimetría, pesando el disco que se va hinchando con agua a intervalos regulares de tiempo hasta alcanzar el equilibrio fisicoquímico. Dicho hinchamiento se realizará a temperatura ambiente (25 °C) y registrando el pH del agua. Con los datos obtenidos se calculará el grado de hinchamiento y se obtendrá la isoterma de absorción de agua.
- Se llevará a cabo la síntesis de los hidrogeles con CNTs funcionalizados químicamente con el método descrito anteriormente, con la diferencia que a tiempo

cero se añadirá el 1 % en peso de CNTs funcionalizados respecto a la masa de monómeros necesarios para la síntesis de los hidrogeles.

Una vez preparados los nanocompuestos, se evaluará su cinética de hinchamiento de manera similar a los de los hidrogeles sin CNTs.

Todos los hidrogeles se caracterizarán por una batería de técnicas tales como espectroscopia de infrarrojo, espectroscopia Raman, pruebas mecánicas de compresión y análisis de la morfología de los CNTs sintetizados evaluada por microscopia electrónica de barrido de alta resolución (HRSEM), y microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). Finalmente se harán pruebas de liberación de ácido fólico a un pH de 7.0, tanto de hidrogeles sin CNTs como hidrogeles con CNTs. A continuación, se describen algunas de las técnicas que se utilizarán en este trabajo.

Caracterización de los hidrogeles por FT-IR

Se empleará la técnica de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) con la finalidad de identificar las bandas de absorción correspondientes a los grupos funcionales presentes, se analizarán muestras de CNTs purificados, CNTs funcionalizados y los nanocompuestos de hidrogeles obtenido de AA/AM-CNTs. Se utilizará un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo Spectrum One. El análisis se llevará a cabo usando gránulos de KBr empleado como soporte, las muestras y el soporte se deberán secar previamente durante 48 horas. Los especímenes a analizar serán pastillas de KBr preparadas por compresión a 25 °C. Para la preparación del espectro de referencia se tomarán de 70 a 80 mg de KBr, el cual se pulverizará completamente con ayuda de un mortero de ágata, en seguida se colocará en el porta muestras y se llevará al equipo para obtener la línea base. El mismo procedimiento se aplicará con la muestra a analizar, con la diferencia que se mezclarán 0.1 mg de dicha muestra con el KBr.

Caracterización de los CNTs por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Se empleará este método con la finalidad de analizar las superficies de los CNTs y comprobar su funcionalización con los grupos cloruro de acilo. Esta técnica se aplica en los primeros 10 nm de la superficie, con la finalidad de obtener información detallada de la organización y morfología de las capas de los CNTs funcionalizados, identificación de los

elementos presentes, la composición elemental de las superficies, información acerca del entorno molecular y de los grupos orgánicos que contenga.

Cinéticas de hinchamiento

Las muestras totalmente secas (xerogeles), se pesarán para registrar sus pesos iniciales y se colocarán en agua destilada a 25°C para determinar sus cinéticas de hinchamiento. Esto se realizará pesando las muestras a diferentes tiempos, secando su superficie con papel filtro para evitar el deterioro de las superficies del hidrogel. De la diferencia entre el peso de la muestra hinchada y el peso de la muestra seca se calculará el % de hinchamiento con la siguiente ecuación.

$$H = \frac{(\text{peso húmedo}) - (\text{peso seco})}{(\text{peso seco})} (100) \quad (1)$$

Al graficar el % hinchamiento contra el tiempo se obtendrá la cinética de hinchamiento.

Caracterización de los hidrogeles por pruebas mecánicas

Los hidrogeles sintetizados con y sin CNTs funcionalizados, cuando se encuentren en estado de equilibrio, serán caracterizados mecánicamente en un reómetro AR G2 de TA Instruments operado en el modo de platos paralelos. Los especímenes a analizar serán discos con un diámetro de 3 cm y 0.5 cm de espesor. Se determinará el módulo de Young de la zona lineal de un gráfico de tensión-% deformación (deformación menor al 5%).

CRONOGRAMA DE ACTIVIDADES ENERO 2017- DICIEMBRE 2018

Año 2017												
	Enero	Febrero	Marzo	Abril	Mayo	Junio	Julio	Agosto	Septiembre	Octubre	Noviembre	Diciembre
Revisión bibliográfica	■	■	■	■	■	■						
Síntesis de hidrogeles de ácido acrílico y acrilamida		■	■	■	■							
Síntesis de los CNTs						■	■	■				
Purificación de los CNTs							■	■	■			
Preparación y entrega de protocolo									■	■	■	■
Elaboración de las isotermas de absorción									■	■	■	
Pruebas de dispersión									■	■	■	
Análisis: SEM, TEM.									■	■	■	■
Pruebas de funcionalización										■	■	■
Año 2018												
	Enero	Febrero	Marzo	Abril	Mayo	Junio	Julio	Agosto	Septiembre	Octubre	Noviembre	Diciembre
Análisis: FT-IR, RAMAN, XPS	■	■	■	■								

Pruebas mecánicas												
Escritura de la tesis												
Examen de titulación												

Ejemplo, cortesía de Karina Sandoval

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Namazi H. Polymers in our daily life. *Tabriz Univ Med Sci.* 2017;7(2):73-74. doi:10.15171/bi.2017.09.
2. Antol VH, Exactas DCNY, Garc BM. Preparation and Characterization of Nanocomposites Made From Chemoenzymatically Prepared Polyester Urethanes and Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes. 2016:1-13. doi:10.1002/pc.
3. Perfecto TC. Síntesis y caracterización de nanotubos de carbono y nanohilos de silicio : Aplicaciones tecnológicas . 2012.
4. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature.* 1991:56-58.
5. Materials R. Synthesis Methods of Carbon Nanotubes and Related Materials. 2010:3092-3140. doi:10.3390/ma3053092.
6. Dresselhaus BMS, Dresselhaus G, Charlier JC. Electronic , thermal and mechanical properties of carbon nanotubes. 2004:2065-2098.
7. Zhang Q, Huang J, Zhao M, Qian W, Wei F. Carbon Nanotube Mass Production : Principles and Processes.; 2011. doi:10.1002/cssc.201100177.
8. Edtmaier C, Janhsen T, Hula RC, et al. Carbon Nanotubes as Highly Conductive Nano-Fillers in Metallic Matrices. 2009;59:131-137. doi:10.4028/3-908454-01-8.131.
9. Pulickel M.Ajayan OZZ. Applications of Carbon Nanotubes. 2001;80:391-425. doi:10.1007/978-1-61779-052-2_15.
10. Bandaru PR. Electrical Properties and Applications of Carbon Nanotube Structures. *J Nanosci Nanotechnol.* 2007;7:1-29. doi:10.1166/jnn.2007.307.
11. Veena Choudhary, B.P. Singh RBM. Carbon Nanotubes and Their Composites. In: *Carbon Nanotubes and* ; 2013. doi:http://dx.doi.org/10.5772/52897.
12. Mäklin J. Electrical And Thermal Applications Of Carbon Nanotube Films. 2014.
13. Sathyanarayana S, Hübner C. Thermoplastic Nanocomposites with Carbon Nanotubes. In: *Structural Nanocomposites Perspectives for Future Applications.* ; 2014:19-61. doi:10.1007/978-3-642-40322-4.
14. C N Ram Rao AG. Carbon Nanotubes.; 2011.
15. Sung-Hwan Jang, Shiho Kawashima HY. Influence of Carbon Nanotube Clustering on Mechanical and Electrical Properties of Cement Pastes. *Materials (Basel).* 2016;9:220. doi:10.3390/ma9040220.

16. Andreas Thess, Roland Lee, Pavel Nikolaev HD, Pierre Petit, Jerome Robert, Chunhui Xu YHL, Seong Gon Kim, Andrew G. Rinzler DTC, Gustavo E. Scuseria, David Tomanek JEF, Smalley RE. Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes. 1996;273:483-487.
17. Yosuke SHIRATORI, Koji FURUICHI, Suguru NODA_, Hisashi SUGIME, Yoshiko TSUJI, Zhengyi ZHANG, Shigeo MARUYAMA YY. Field Emission Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes with a Variety of Emitter Morphologies. 2008;47:4780-4787. doi:10.1143/JJAP.47.4780.
18. Varshney K. Carbon Nanotubes: A Review on Synthesis , Properties and Applications. 2014;2(4):660-677.
19. Hirsch A, Vostrowsky O. Functionalization of carbon nanotubes. Funct Mol Nanostructures. 2005. doi:10.1002/9783527610266.
20. Padilla-Espinosa IM, John M. Espinosa-Duran, Velasco-Medina. J. Mecánica molecular estructural para el cálculo del módulo de Young y los modos de vibración de nanotubos de carbono. Electron Eng. 2012;14(1):91-105. <http://ingenieria.univalle.edu.co:8000/revistaingenieria/index.php/inymce/article/view/249>.
21. Andrea Szabó, Caterina Perri, Anita Csató, Girolamo Giordano, Danilo Vuono JBN. Synthesis Methods of Carbon Nanotubes and Related Materials. Materials (Basel). 2010;3(5):3092-3140. doi:10.3390/ma3053092.
22. Castillo LAB. Nanotubos de carbono aplicados al electrodo negativo de una batería de Ni/MH. 2013.
23. Paradise M, Goswami T. Materials & Design Carbon nanotubes – Production and industrial applications. 2007;28:1477-1489. doi:10.1016/j.matdes.2006.03.008.
24. Bautista F, Cruz-barba LE, Lopez-ureta LUZC, Orozco-guaren E, Gonzalez-alvarez A, Bautista-rico F. Synthesis and characterization of acrylamide / acrylic acid hydrogels crosslinked using a Novel Diacrylate of Glycerol to Produce Multistructured Materials. 2015;(February). doi:10.1002/pola.22598.
25. Ortiz Lucio E, Cruz RA, Cruz Gómez J, Mendoza Martínez AM, Morales Cepeda AB. Síntesis Y Caracterización De Hidrogeles Obtenidos a Partir De Acrilamida Y Metilcelulosa. Rev Iberoam Polímeros Vol Iberoam Polim. 2006;7(74):247-253.

26. Blanca Rojas de Gáscue, Marvelis Ramírez, José Luis Prin, Carlos Torres, Luis Bejarano, Haidetty Villarroel, Luisa Rojas, Miguel Murillo IK. Hidrogeles de acrilamida/ácido acrílico y de acrilamida/poli(ácido acrílico): Estudio de su capacidad de remediación en efluentes industriales. 2010;30(1):28-39.
27. Guillermo AL, García DJ, Alberto J, Ortega C. A Síntesis de Hidrogeles de Acrilamida en Soluciones Acuosas de Etanol. 2014;24:752-756.
28. Hoffman AS. Hydrogels for biomedical applications. *Adv Drug Deliv Rev.* 2012;64:18-23. doi:10.1016/j.addr.2012.09.010.
29. Gustavo A. Muñoz FZ. SÍNTESIS DE HIDROGELES A PARTIR DE ACRILAMIDA Y ÁCIDO ALILMALÓNICO Y SU UTILIZACIÓN EN LA LIBERACIÓN CONTROLADA DE FÁRMACOS. 2009;33:539-548.
30. Virginia Sáez, Estibaliz Hernández LSA. LIBERACIÓN CONTROLADA DE FÁRMACOS. HIDROGELES. 2003;4:21-91.
31. Monomers D, Rourkela T, Banthia A, Sciences P. Polymeric Hydrogels: Characterization and Biomedical Applications. 2009;(May). doi:10.1163/156855509X436030.
32. Ahmed EM. Hydrogel: Preparation, Characterization, and Applications: A Review. Vol 6.; 2013.
33. Qinyuan Chai, Yang Jiao XY. Hydrogels for Biomedical Applications: Their Characteristics and the Mechanisms behind Them. 2017;3:1-15. doi:10.3390/gels3010006.
34. Jennifer M. Knipe NAP. Multi-responsive hydrogels for drug delivery and tissue engineering applications. *Regen Biomater.* 2014;1:57-65. doi:10.1093/rb/rbu006.
35. J.L. Escobar, D.M. García DZ e IK. HIDROGELES. PRINCIPALES CARACTERÍSTICAS EN EL DISEÑO DE SISTEMAS DE LIBERACIÓN CONTROLADA DE FÁRMACOS. *Rev Iberoam Polímeros.* 2002;3:1-25.