

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ
ESCUELA DE POSGRADO



PONTIFICIA
UNIVERSIDAD
CATÓLICA
DEL PERÚ

**CARACTERIZACIÓN DE NANOMATERIALES COMPUESTOS
CON MATRIZ DE CARRAGENINA REFORZADOS CON ÓXIDO
DE GRAFENO, NANOTUBOS DE CARBONO Y
NANOPARTÍCULAS DE ORIGEN BIOLÓGICO**

Tesis para optar por el grado de Magíster en Ingeniería y Ciencia de los
Materiales, que presenta:

David Amador Ortecho Luna

ASESOR: Dr. Fernando Gilberto Torres García

JURADO: Dr. Francisco Aurelio Rumiche Zapata
Dr. Fernando Gilberto Torres García
Dr. Omar Paul Troncoso Heros

Lima, Febrero del 2016

RESUMEN

La utilización de biopolímeros en reemplazo de los polímeros tradicionales sintéticos es una necesidad creciente en todos los campos de la industria. La carragenina es un polisacárido que se extrae de las algas, por lo que se considera una alternativa a tomar en cuenta ya que es un material abundante, económico y biodegradable.

El objetivo principal de esta tesis es desarrollar y caracterizar nanocompuestos a partir de una matriz de carragenina con diversos nanorefuerzos tales como óxido de grafeno y nanotubos de carbono de pared simple y múltiple. Las películas obtenidas se caracterizarán estructural, térmica, morfológica y mecánicamente.

Para cumplir con lo trazado en el objetivo principal, en primer lugar se procedió a hacer una revisión del estado del arte, presentando los fundamentos básicos para el desarrollo de nanocompuestos, describiendo las generalidades de la carragenina, el óxido de grafeno y los nanotubos de carbono, así como también los procesos más conocidos de síntesis de nanocompuestos.

Se procedió a extraer el biopolímero de las algas y luego se elaboraron los nanocompuestos de tres tipos diferentes: los reforzados con óxido de grafeno, nanotubos de carbono de pared múltiple y nanotubos de carbono de pared simple. Cada tipo de nanocompuesto fue preparado con tres porcentajes de peso de refuerzo: 1%, 3% y 5%. Todas las películas fueron sometidas a difracción de rayos X, espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier, termogravimetría, calorimetría de barrido diferencial, microscopía electrónica de barrido y de fuerza atómica, y a ensayos de tracción.

Los resultados obtenidos demuestran una buena interacción entre la matriz y los refuerzos, ya que las propiedades estructurales de la matriz no se ven afectadas por la presencia de nanopartículas. Las propiedades térmicas se mantienen estables ya que no existen cambios considerables en la temperatura de degradación térmica ni en la de transición vítrea, sin embargo se observa una mayor cantidad de masa remanente luego de la pirolisis de la matriz cuando esta se encuentra reforzada con los refuerzos estudiados. Las pruebas de microscopía muestran una correcta dispersión de los refuerzos a lo largo de todas las muestras por lo que se puede asegurar que el proceso de obtención de los films ha sido efectivo. Las pruebas mecánicas ofrecen notables resultados, ya que se observan mejorías considerables en todos los casos analizados. La resistencia a la tracción aumentó hasta en un 93.29% para los nanocompuestos reforzados con óxido de grafeno, y el módulo de elasticidad se elevó en un 573.11% en el caso de los nanocompuestos de nanotubos de carbono de pared simple. Las mejores propiedades mecánicas se encontraron al 5% de refuerzo en todos los casos.

TÍTULO : CARACTERIZACIÓN DE NANOMATERIALES COMPUESTOS
CON MATRIZ DE CARRAGENINA REFORZADOS CON ÓXIDO
DE GRAFENO, NANOTUBOS DE CARBONO Y
NANOPARTÍCULAS DE ORIGEN BIOLÓGICO

ÁREA : MATERIALES

PROPUESTO POR : DR. ING. FERNANDO TORRES GARCÍA

ASESOR : DR. ING. FERNANDO TORRES GARCÍA

TESISTA : DAVID AMADOR ORTECHO LUNA

CÓDIGO : 20144261

FECHA : FEBRERO DEL 2016

DESCRIPCIÓN Y OBJETIVOS:

Los materiales bionanocompuestos son un tipo de material compuesto donde una de las fases tiene origen biológico y los refuerzos son de carácter nanométrico. También presentan características biodegradables y biocompatibles además de particulares propiedades mecánicas, lo que los convierte en alternativas considerables para materiales poliméricos tradicionales.

En la presente tesis se detallará el proceso de obtención así como la caracterización de nanomateriales de carragenina, que es un biopolímero extraído de las algas rojas provenientes del litoral peruano, reforzados con nanopartículas de óxido de grafeno y nanotubos de carbono en diversas proporciones, realizando diversos análisis como el FTIR (Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier), XRD (Difracción de Rayos X), DSC (Calorimetría de Barrido Diferencial), TGA(Análisis Termogravimétrico), SEM (Microscopía Electrónica de Barrido) y AFM (Microscopía de Fuerza Atómica), así como también se determinarán sus propiedades mecánicas más importantes haciendo ensayos de tracción. Todos los materiales y procesos mencionados presentan potenciales aplicaciones en el desarrollo de nuevas tecnologías biomédicas, tales como la dosificación de medicamentos y en sistemas de ingeniería de tejidos.

El alcance de este trabajo cubre la fabricación y caracterización de films nanocompuestos y el análisis de diversas propiedades, así como la comparación entre el óxido de grafeno y los nanotubos de carbono siendo ambos considerados materiales de refuerzo.

TEMA DE TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO DE MAGISTER EN INGENIERIA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES

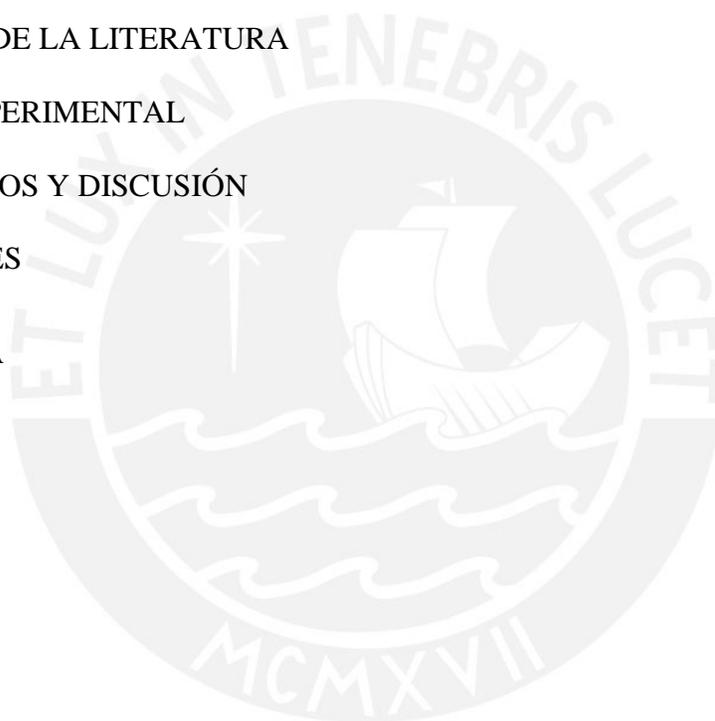
“CARACTERIZACIÓN DE NANOMATERIALES COMPUESTOS CON MATRIZ DE
CARRAGENINA REFORZADOS CON ÓXIDO DE GRAFENO, NANOTUBOS DE
CARBONO Y NANOPARTÍCULAS DE ORIGEN BIOLÓGICO”

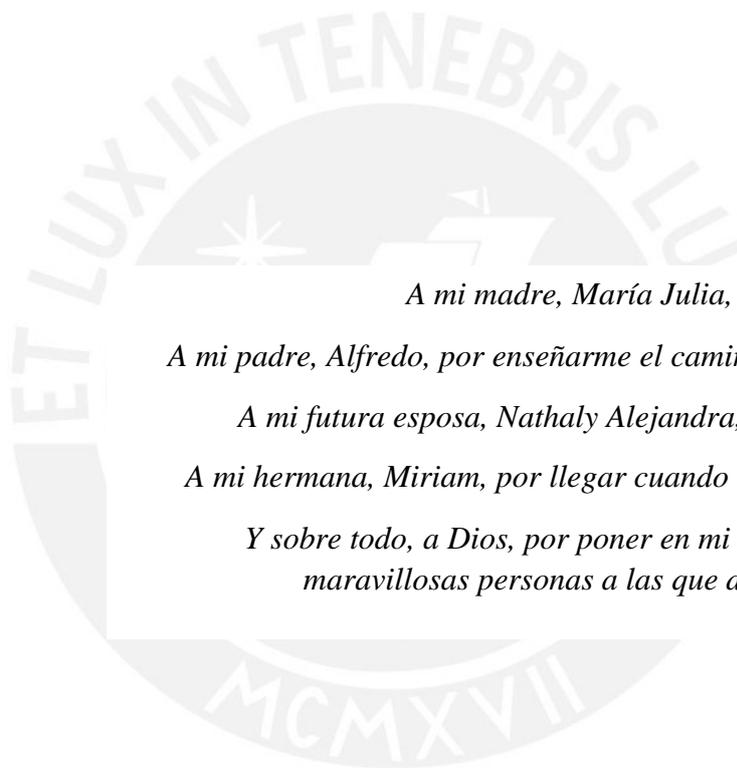
INTRODUCCIÓN

1. REVISIÓN DE LA LITERATURA
2. PARTE EXPERIMENTAL
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CONCLUSIONES

BIBLIOGRAFÍA





A mi madre, María Julia, por darme la vida.

A mi padre, Alfredo, por enseñarme el camino a seguir en ella.

A mi futura esposa, Nathaly Alejandra, por darle sentido.

A mi hermana, Miriam, por llegar cuando era casi imposible.

Y sobre todo, a Dios, por poner en mi camino a todas las maravillosas personas a las que dedico este trabajo.

AGRADECIMIENTOS

Es mi deseo agradecer a todas las personas e instituciones de Perú y España, sin quienes este trabajo de investigación no se podría haber realizado.

De manera especial al Dr. Fernando Torres por su exigencia y sinceridad al momento de asesorarme en cada una de las etapas del desarrollo de mi proyecto.

Al Dr. Omar Troncoso por su incansable apoyo dentro de todo el proceso de desarrollo experimental de los ensayos en el Laboratorio de Biopolímeros y Nanomateriales de la PUCP.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología del Perú (CONCYTEC) y a la Facultad de Ciencias e Ingeniería de la Pontificia Universidad Católica del Perú (PUCP) por la beca y ayuda recibida.

A mis compañeros y amigos, miembros del Laboratorio de Biopolímeros y Nanomateriales por su amistad, apoyo y motivación para terminar el proyecto.

A los profesores de la maestría que siempre me apoyaron en mi desarrollo académico.

A todas las personas que de alguna u otra forma estuvieron ahí cuando los necesité.

INDICE

Introducción	1
1. Revisión de la Literatura	4
1.1. Nanocompuestos	4
1.2. Carragenina	7
1.3. Óxido de Grafeno.....	14
1.4. Nanotubos de Carbono.....	19
1.5. Técnicas de Fabricación de Nanocompuestos	26
2. Formación de Nanocompuestos de Carragenina reforzados con Óxido de Grafeno y Nanotubos de Carbono	29
2.1. Parte Experimental.....	29
2.1.1. Materiales	29
2.1.2. Preparación de los nanocompuestos.....	31
2.2. Técnicas de Caracterización	32
2.2.1. Caracterización Cristalográfica: Difracción de Rayos X.....	32
2.2.2. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier.....	33
2.2.3. Caracterización Mecánica: Ensayos de Tracción.....	33
2.2.4. Caracterización Térmica: TGA y DSC.....	35
2.2.5. Caracterización Morfológica: SEM Y AFM.....	36
3. Resultados y Discusión	38
3.1. Análisis Cristalográfico	39
3.2. Análisis por Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier	42
3.3. Análisis de propiedades mecánicas.....	46
3.4. Análisis de propiedades térmicas	54
3.4.1. Análisis termogravimétrico.....	54
3.4.2. Calorimetría de barrido diferencial.....	60
3.5. Análisis morfológico.....	61
3.5.1. Microscopía de fuerza atómica.....	61
3.5.2. Microscopía electrónica de barrido.....	62
Conclusiones	67
Referencias.....	69

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Nanopartículas más comunes en la actualidad.	6
Figura 2. Diversos tipos de algas productoras de carragenina.	8
Figura 3. Estructura química de carrageninas de tipo kappa, iota y lambda.	9
Figura 4. Proceso de extracción de carragenina kappa.	11
Figura 5. Proceso de extracción de carragenina lambda.	11
Figura 6. Proceso de extracción de carragenina iota.	12
Figura 7. Proceso de extracción de carragenina semirefinada.	12
Figura 8. Representación esquemática de una lámina de óxido de grafeno.	15
Figura 9. Proceso de síntesis de óxido de grafeno.	18
Figura 10. Obtención de nanotubos de carbono a partir de láminas de grafeno.	20
Figura 11. Estructura y dimensiones de nanotubos de carbono de pared simple y múltiple.	21
Figura 12. Síntesis de nanotubos por descarga de arco eléctrico.	23
Figura 13. Síntesis de nanotubos por ablación láser.	24
Figura 14. Síntesis de nanotubos por deposición química de vapor.	25
Figura 15. Fabricación de nanocompuestos por mezclado en solución.	27
Figura 16. Fabricación de nanocompuestos por mezclado en estado fundido.	27
Figura 17. Fabricación de nanocompuestos por polimerización in-situ.	28
Figura 18. <i>Chondracanthus Chamissoi</i>	29
Figura 19. Nanomateriales de refuerzo utilizados.	29
Figura 20. Carragenina extraída en el laboratorio.	30
Figura 21. Proceso de extracción de carragenina.	30
Figura 22. Procedimiento para la preparación de nanocompuestos.	32

Figura 23. Difractómetro Bruker D8 Advance.	32
Figura 24. Espectrómetro FTIR Pelkin-Elmer Spectrum One.....	33
Figura 25. Micrómetro Mitutoyo 0-25 mm.....	34
Figura 26. Máquina para ensayos de microtensión ESM Mark-10.....	34
Figura 27. Analizador termogravimétrico TA Instruments TA Q500.	35
Figura 28. Calorímetro de barrido diferencial TA Instruments TA Q2000.....	35
Figura 29. Microscopio de fuerza atómica Nanosurf easyScan.....	36
Figura 30. Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo SU 8000 Hitachi.	37
Figura 31. Difractogramas de rayos X para las películas del nanocompuesto KC-GO al 0%, 1%, 3% y 5%.....	40
Figura 32. Difractogramas de rayos X para las películas del nanocompuesto KC- MWCNT al 0%, 1%, 3% y 5%.	41
Figura 33. Difractogramas de rayos X para las películas del nanocompuesto KC- SWCNT al 0%, 1%, 3% y 5%.....	41
Figura 34. Espectro FTIR de películas de carragenina en estado puro.....	44
Figura 35. Espectros ATR- FTIR para las películas del nanocompuesto KC-GO al 0%, 1%, 3% y 5%.....	44
Figura 36. Espectros ATR- FTIR para las películas del nanocompuesto KC-MWCNT al 0%, 1%, 3% y 5%.....	45
Figura 37. Espectros ATR- FTIR para las películas del nanocompuesto KC-SWCNT al 0%, 1%, 3% y 5%.....	45
Figura 38. Curvas representativas de esfuerzo-deformación para KC-GO al 0%, 1%, 3% y 5%.	47
Figura 39. Esfuerzo máximo para los nanocompuestos KC-GO.....	47
Figura 40. Módulo de elasticidad para los nanocompuestos KC-GO.....	47

Figura 41. Curvas representativas de esfuerzo-deformación para KC-MWCNT al 0%, 1%, 3% y 5%.....	49
Figura 42. Esfuerzo máximo para los nanocompuestos KC-MWCNT.	49
Figura 43. Módulo de elasticidad para los nanocompuestos KC-MWCNT.	50
Figura 44. Curvas representativas de esfuerzo-deformación para KC-SMWCNT al 0%, 1%, 3% y 5%.	51
Figura 45. Esfuerzo máximo para los nanocompuestos KC-SWCNT.....	51
Figura 46. Módulo de elasticidad para los nanocompuestos KC-SWCNT.....	52
Figura 47. Curvas TGA para los nanocompuestos KC-GO.....	57
Figura 48. Curvas DTG para los nanocompuestos KC-GO.....	57
Figura 49. Curvas TGA para los nanocompuestos KC-MWCNT.	58
Figura 50. Curvas DTG para los nanocompuestos KC-MWCNT.	58
Figura 51. Curvas TGA para los nanocompuestos KC-SWCNT.....	59
Figura 52. Curvas DTG para los nanocompuestos KC-SWCNT.....	59
Figura 53. Diagrama de flujo de calor específico vs temperatura para una película de carragenina pura.	60
Figura 54. Imágenes AFM de los nanocompuestos.	62
Figura 55. Imagen SEM de lámina de carragenina en estado puro.....	64
Figura 56. Imagen SEM de lámina de carragenina reforzada con MWCNT al 3%.	64
Figura 57. Imagen SEM de lámina de carragenina reforzada con MWCNT al 5%.	65
Figura 58. Determinación de dimensiones de los nanotubos MWCNT mediante SEM	65
Figura 59. Imágenes SEM de superficies criofracturadas.....	66

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Comparación de propiedades de diversos tipos de carragenina.....	9
Tabla 2. Propiedades mecánicas de láminas de carragenina reforzadas con GO.....	46
Tabla 3. Propiedades mecánicas de láminas de carragenina reforzadas con MWCNT.	49
Tabla 4. Propiedades mecánicas de láminas de carragenina reforzadas con SWCNT.....	51



INTRODUCCIÓN

En los últimos años, la comunidad científica ha mostrado un especial interés en los materiales biopoliméricos, lo cual se ha traducido en un notable incremento en trabajos de investigación enfocados tanto en los métodos de síntesis, caracterización y posibles aplicaciones de diversos biomateriales. La necesidad de buscar alternativas económicas y biodegradables para la ingente cantidad de plásticos no degradables generados año tras año a nivel mundial hace que este tipo de investigaciones cobren mayor importancia con el transcurso del tiempo. No obstante, existen varias razones por las cuales la industria no adopta la masificación de este tipo de productos. Entre ellas encontramos la presencia de propiedades mecánicas muy pobres en comparación con los plásticos utilizados comúnmente, sobre todo con lo que se refiere al módulo elástico y resistencia máxima. Otro factor que atenta contra el uso masivo de biopolímeros es el alto costo productivo que tienen en comparación a otras alternativas nocivas. Sin embargo, encontramos biopolímeros cuyas aplicaciones son cada vez más requeridas y comunes en el día a día.

Una de las principales aplicaciones de los biopolímeros, y en especial de la carragenina, un polisacárido extraído de las algas rojas presentes en el litoral peruano, es la formación de geles y películas, los cuales, en los intersticios de su distribución molecular, pueden albergar diversos tipos de nanopartículas que modifican la matriz original, dando como resultado nuevos e interesantes materiales para el desarrollo de la industria biomédica.

Por otro lado, a lo largo de la última década, el grafeno ha sido considerado como el material más novedoso en muchos campos de la investigación científica a nivel mundial, debido a sus singulares propiedades físicas, las cuales se encuentran en constante investigación, tanto como para esclarecer las verdaderas razones por las que este material tiene propiedades únicas, como para conseguir aplicaciones reales en todo tipo de industria. Los nanotubos de carbono, por otra parte, llevan más tiempo siendo estudiados, sin embargo una comparación entre sus beneficios y los presentados por el grafeno, siendo utilizados ambos como refuerzo, aún no ha sido estudiada ampliamente. Es necesario, por tanto, desarrollar investigaciones considerando estos materiales como parte de posibles refuerzos para lograr mejores propiedades en determinados materiales compuestos.

De esta manera, se han trazado objetivos dentro de la presente tesis, la cual busca contribuir en la investigación básica acerca del desarrollo y posterior caracterización de nanocompuestos que involucran a los materiales descritos líneas arriba. Se presenta a continuación los objetivos generales y específicos del trabajo.

OBJETIVO PRINCIPAL

Desarrollar y caracterizar nanocompuestos obtenidos a partir de la mezcla de una matriz de carragenina con diversos nanorefuerzos tales como óxido de grafeno y nanotubos de carbono de pared simple y múltiple.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obtener biopolímeros de algas provenientes del litoral peruano.
- Desarrollar nanocompuestos con diversos nanorefuerzos, tales como óxido de grafeno y nanotubos de carbono de pared simple y múltiple.
- Desarrollar muestras de cada tipo de material nanocompuesto con distintos porcentajes en peso de refuerzo: 0%, 1%, 3 % y 5 %.
- Caracterizar mecánicamente las muestras de material nanocompuesto mediante ensayos de tracción.
- Caracterizar térmicamente las muestras de material nanocompuesto mediante ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA).
- Caracterizar estructuralmente las muestras de material nanocompuesto mediante ensayos de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y difracción de rayos X (XRD)
- Caracterizar morfológicamente las muestras de material nanocompuesto mediante ensayos de microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM).

En el primer capítulo, se presentarán los antecedentes a la investigación, reportando diversos fundamentos teóricos para la comprensión del desarrollo y caracterización de los materiales realizados durante esta investigación. Entre los temas que se abordan en este capítulo encontramos información referente a conceptos de nanocompuestos,

carragenina, óxido de grafeno, nanotubos de carbono y técnicas de fabricación de nanocompuestos similares, utilizadas actualmente.

En el segundo capítulo, se reportarán los materiales y hechos experimentales que han permitido la elaboración de películas de carragenina reforzadas con óxido de grafeno y nanotubos de carbono. También se detallan en este capítulo las condiciones experimentales pertinentes a los ensayos de caracterización: Ensayos de tracción, ensayos morfológicos, ensayos térmicos, ensayos de difracción por rayos X y ensayos de espectroscopía de infrarrojo.

Finalmente, en el tercer capítulo de la tesis se muestran los resultados de todos los análisis y ensayos realizados, estableciendo la caracterización pertinente mediante la determinación de propiedades y la verificación de algunas teorías procedentes de la revisión bibliográfica. Para finalizar, se discuten estos resultados con la finalidad de construir conocimiento relacionado a la naturaleza y comportamiento de estos materiales nanocompuestos estableciendo relaciones físicas y químicas que expliquen sus propiedades.

1. REVISIÓN DE LA LITERATURA

1.1. Nanocompuestos

1.1.1. Definición

La nanotecnología es una disciplina de reciente desarrollo, que tiene como objetivo la creación, manipulación y aplicación de estructuras en rangos de tamaño a nivel nanométrico. Cada vez aparecen más estudios relacionados con nanotecnología en muchas ramas de la ciencia, entre los que se incluyen la biomédica, ingeniería química, informática, ciencia de los materiales, la agricultura, aplicaciones de índole militar y telecomunicaciones. Una de las aplicaciones más notorias e investigadas se da en el campo de la medicina, como sistemas de liberación controlada de medicamentos, tanto *in vitro* como *in vivo* [1]. En resumen, una de las grandes aplicaciones de la nanotecnología será el desarrollo de nuevos y eficaces tratamientos médicos.

La nanotecnología abarca diversos tipos de investigación avanzada entre las que podemos encontrar síntesis de nanopartículas, procesamiento de nanomateriales y sus aplicaciones [2]. Hoy en día, se pueden encontrar enfoques completamente nuevos basados en autoensamblaje molecular, el desarrollo de nuevos materiales con dimensiones nanométricas e investigaciones que buscan formas de controlar directamente la materia a escala atómica. La nanotecnología implica la aplicación de campos de la ciencia tan diversos como la física de estado sólido, química orgánica, biología molecular, física de semiconductores y otros [3-7].

Dentro de los objetos de estudio de la nanotecnología encontramos el desarrollo, síntesis y posterior caracterización de materiales nanocompuestos. Estos materiales son definidos como la combinación de al menos dos fases donde como mínimo una de ellas presenta dimensiones de orden nanométrico (con alguna dimensión menor o igual a 100 nm). Los nanocompuestos presentan propiedades y comportamientos distintos a los materiales compuestos tradicionales, que poseen refuerzos de mayor orden de magnitud. Esta diferencia en los comportamientos se debe a que en los nanocompuestos, el material de refuerzo presenta un tamaño tan pequeño que posee una muy alta relación de superficie de contacto por unidad de volumen, y por ello las características y propiedades de la matriz se ven afectados según el grado de mezcla e

interacción entre las fases envueltas en el proceso [8]. Las interacciones a este nivel no sólo son de carácter físico como en los materiales compuestos convencionales, sino que también se suele encontrar interacciones químicas tales como los enlaces intermoleculares, que ocurren entre la superficie de los refuerzos y la de la matriz [9].

Otra diferencia notable entre materiales compuestos y los nanocompuestos es que en los compósitos tradicionales, los materiales involucrados en su formación son inmiscibles, por lo que se obtiene como resultado un sistema donde se pueden diferenciar las diversas fases que lo componen, donde los refuerzos están presentes como concentradores de tensión que incrementan las propiedades mecánicas. En los nanocompuestos, debido al tamaño de las partículas nanométricas, las interacciones entre éstas y la matriz se dan a nivel atómico o molecular, por lo que no sólo se ven modificadas las propiedades mecánicas sino también las propiedades eléctricas y ópticas del material base [10].

Las nanopartículas, que constituyen y refuerzan a los materiales compuestos poliméricos para formar nanocompuestos, se pueden clasificar de la siguiente forma:

- Nanoláminas o nanoplacas: El espesor de cada placa o lámina es de aproximadamente 1 nm, por lo que presentan al menos una dimensión nanométrica.
- Nanotubos o nanofibras: El diámetro de la fibra o tubo es de carácter nanométrico, y dependiendo del sistema de fabricación utilizado, la longitud de estos materiales también puede presentar dimensiones nanométricas.
- Nanopartículas: Presentan sus tres dimensiones en el orden de magnitud nanométrico.

Las nanopartículas son partículas sólidas que constan de sustancias macromoleculares, que varían en tamaños desde 10 hasta 100 nm. Pueden imitar o alterar procesos biológicos, debido a su orden de magnitud celular. Estos materiales incluyen, pero no se limitan a, los nanotubos de carbono funcionalizados, nanomáquinas construidas a partir de piezas intercambiables de ADN y scaffolds de ADN, nanofibras, nanomembranas, y chips de silicio de tamaño nanométrico para liberación y entrega de drogas, proteínas, ácido nucleico o péptidos y biosensores [11-15]. En la **Fig. 1** se presentan diversos tipos de nanopartículas utilizadas en la actualidad.

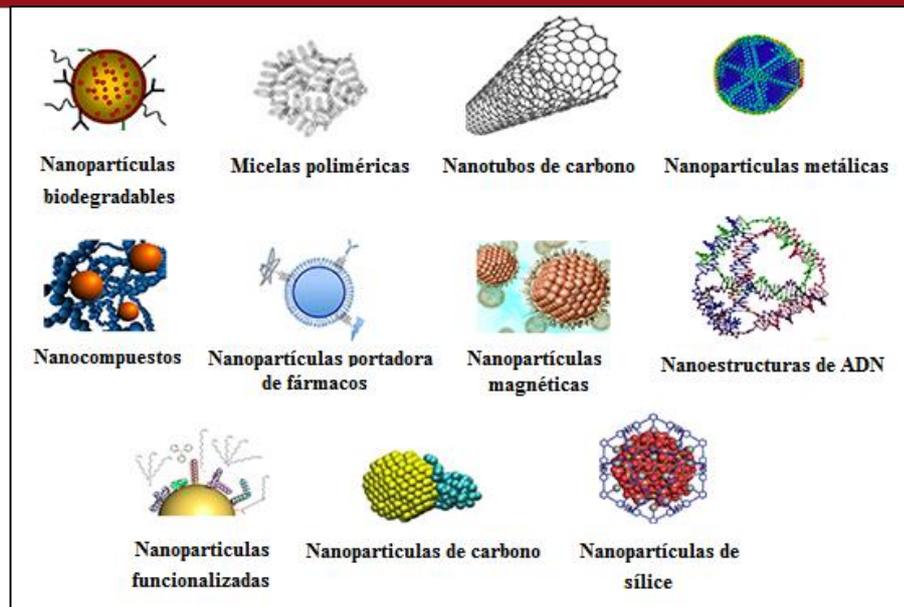


Figura 1. Nanopartículas más comunes en la actualidad.

Estos materiales están revolucionando la utilidad y aplicaciones en ciencia e ingeniería de los materiales. Debido a sus muy pequeños tamaños, tienen algunas notables, y en algunos casos, únicas propiedades. En estos materiales se encuentran mejoras significativas de propiedades ópticas, mecánicas, eléctricas, estructurales y magnéticas. Entre sus principales atributos se incluyen:

- Tamaño de partículas en el orden de 10^{-9} m. (1-100 nm).
- Fascinantes y útiles propiedades.
- Gran área superficial específica.
- Materiales más dúctiles y resistentes.
- Materiales químicamente activos.

En años recientes los polímeros biodegradables han sido fuertemente estudiados para sistemas de liberación de sustancias [16-17]. Las investigaciones buscan desarrollar mejores materiales para su aplicación en ingeniería de tejidos y la liberación controlada de drogas. Considerando esto, los materiales basados en estructuras de carbono tales como el grafeno y los nanotubos de carbono (CNTs) presentan un futuro muy prometedor debido a sus mejores propiedades estructurales y funcionales tales como su alta resistencia mecánica, altas propiedades eléctricas, buena relación de aspecto y muchas otras características [18].

1.2. Carragenina

1.2.1. Definición

Los polímeros de origen natural son foco principal de investigación en la industria farmacéutica, ya que presentan mejores propiedades que los de origen sintético [19]. Entre sus principales características encontramos que son inertes, seguros, no tóxicos, biocompatibles, biodegradables, de bajo costo, ecológicos y disponibles en abundancia en la naturaleza [20].

Probablemente uno de los materiales que presentan la mayor cantidad de estas ventajas es la familia de polisacáridos, con los cuales se han obtenido aplicaciones interesantes y valiosas en biomédica y en concreto, en el campo biofarmacéutico. Los polisacáridos se pueden obtener de una gran cantidad de fuentes, entre las que consideramos a las plantas, hongos, bacterias, insectos, algas, plantas, bacterias, hongos, insectos, crustáceos y otros animales [21-24]. Además se pueden modificar estructuralmente mediante ingeniería genética para lograr aplicaciones o propiedades específicas según requerimientos particulares [25-40].

El término polisacárido reúne diversos tipos de carbohidratos de gran tamaño que pueden estar compuestos de un único tipo de monosacárido que se repite, denominados homopolisacáridos, entre los que encontramos al almidón o la celulosa. También se encuentran dentro de los polisacáridos otro tipo de compuestos formados por dos o más unidades monoméricas distintas. A este tipo de polímeros se les denomina heteropolisacáridos y entre ellos encontramos biopolímeros como el agar, los alginatos y la carragenina [41-42]. Los polisacáridos también se pueden clasificar en dos subtipos: polisacáridos aniónicos y catiónicos. Muchos de estos polisacáridos aniónicos y catiónicos se encuentran ampliamente disponibles en la naturaleza y han ganado gran interés en el campo de los alimentos y en las investigaciones de rubro farmacéutico.

La carragenina es el nombre genérico para una familia de polisacáridos sulfatados de alto peso molecular, obtenidas por extracción de ciertas especies de algas rojas de la familia *Rhodophyceae* [43], entre las que se encuentran algas *Chondrus crispus*, *Euchema*, *Gigartina Stellate*, *Iridaea*, *Hypnea*, *Solieria*, *Agardhiella*, *Sarconema* y otras [20], como se aprecian en la **Fig. 2**. Los principales constituyentes de este tipo

de polisacáridos son unidades de galactosa y anhidrogalactosa unidas por uniones glicosídicas [22, 44-45]. La cantidad de disacáridos sulfatados es variable, dando como resultado un contenido de sulfatos de 22 a 38% en peso para la carragenina comercial. Otros cationes tales como el amonio, calcio, magnesio, potasio y sodio, se encuentran también presentes a menudo en forma de ésteres de galactosa [46-47].

Existen varios tipos de carragenina diferentes, que presentan una ligera variación en sus estructuras químicas y sus propiedades. Los tres polisacáridos de carragenina más importantes y de mayor interés comercial son las carrageninas de tipo *iota*, *kappa* y *lambda*, presentando cada una de ellas propiedades características distintas [48].

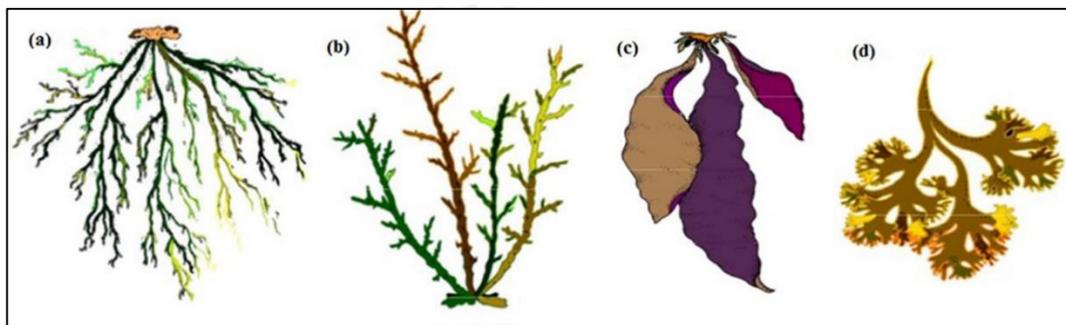


Figura 2. Diversos tipos de algas productoras de carragenina: (a) *Eucheuma denticulatum* – carragenina Iota, (b) *Kappaphycus alvarezii* – carragenina kappa, (c) *Gigartina radula* – carragenina híbrida kappa/lambda, (d) *Chondrus crispus* – carragenina híbrida kappa/lambda. Extraído de Prajapati et al. [20]

1.2.2. Propiedades

Existen muchos tipos de carrageninas que presentan ligeras variaciones en sus propiedades y estructuras químicas. En líneas generales, la carragenina se encuentra formada por unidades alternadas de D-galactosa y 3,6-anhidro-galactosa. De acuerdo a la literatura, la carragenina se puede clasificar de tres formas distintas:

- **Clasificación por la cantidad y posición de los grupos sulfato:**

Dependiendo de la cantidad y posición de los grupos SO_3^- , las carrageninas se clasifican en *lambda*, *kappa*, *iota*, *nu*, *mu*, *theta*, *ksi* y otras. Todas contienen aproximadamente entre 22 y 35% grupos sulfato [49].

- **Clasificación por la familia a la que pertenecen:**

Existen tres familias principales de carrageninas. La primera familia involucra a la familia *kappa* que contiene subclases de carrageninas como *Kappa*, *iota*, *mu* y *nu*. La

segunda clase de familias implica carrageninas *lambda* donde se subclasifican como *lambda*, *Xi* y *pi*. La tercera clase involucra a la familia *beta*, la cual contiene subclases de carrageninas como *beta* y *gamma* [50-51]. La representación estructural de cada una de estas familias se observa en la **Fig. 3**.

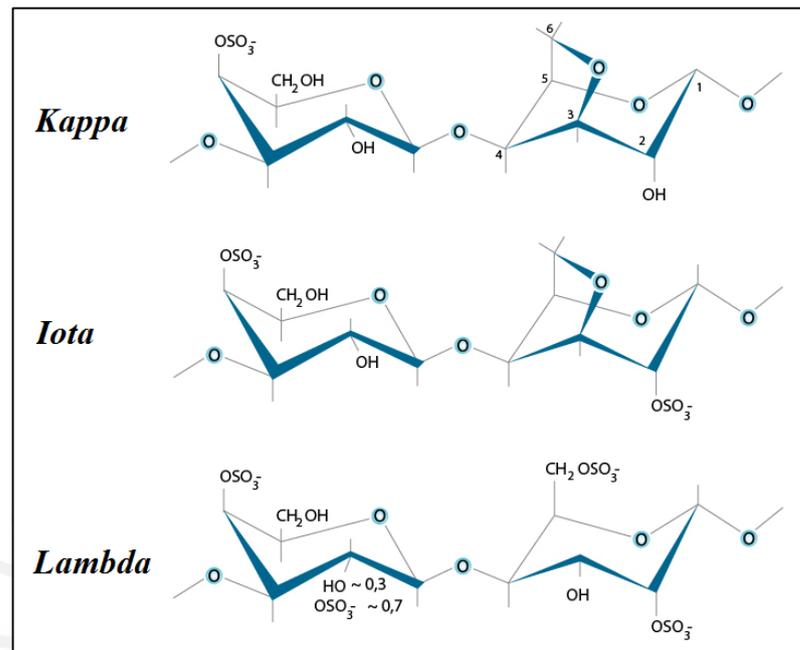


Figura 3. Estructura química de carrageninas de tipo kappa, iota y lambda.

- **Clasificación por sus propiedades:**

De acuerdo a las propiedades de las carrageninas, se pueden dividir en dos grupos. En el primer grupo se encuentran las carrageninas gelificantes (*kappa*, *iota*) y en el segundo grupo se encuentran las carrageninas que actúan como agentes espesantes (*lambda*) [20]. En la **tabla 1** se presenta un resumen de las propiedades principales de cada tipo de carragenina.

Tabla 1. Comparación de propiedades de diversos tipos de carragenina.

Propiedades	Tipo de Carragenina		
	<i>Lambda</i>	<i>Iota</i>	<i>Kappa</i>
Solubilidad en agua caliente	Soluble	Soluble	Soluble
Solubilidad en agua fría	Soluble	Soluble en solución con Na ⁺	Soluble en solución con Na ⁺
Efecto de sus cationes	No gelante	Gelificación con Ca ²⁺	Gelificación con K ⁺
Textura de sus geles	-	Gel elástico	Gel rígido
Tolerancia a las sales	Buena	Buena	Pobre
Estabilidad en ácido	Hidrólisis	Geles estables	Acelerada por el calor

1.2.3. Extracción y Refinamiento

Para los procesos de extracción de carragenina se establecen ciertos patrones similares, sin embargo, los detalles específicos de éstos son propiedad de los fabricantes dedicados a esta actividad. Se mencionarán los procesos principales para la extracción de carrageninas provenientes de las principales familias.

- **Extracción de carragenina *kappa*:**

Algas de las especies *euchema*, *hypnea*, *chondrus* y *furcellaria* se deben secar a la luz del sol hasta lograr la máxima deshidratación. Luego, se deben tratar con 5 – 10% de NaOH a una temperatura entre 80 y 90 °C. El tiempo de exposición varía en base a la textura particular del alga. A continuación se procede a hervir e el alga, y el extracto se recolecta en un evaporador para reducir el volumen de la solución gel. En casos de algas tales como las pertenecientes a las familias *furcellaria* y *euchema*, se aplica un proceso de precipitación y lavado por KCl. Finalmente se debe deshidratar y secar completamente el gel obtenido para posteriormente molerlo y de esa forma obtener carragenina *kappa* en polvo [52]. El proceso detallado se observa en la **Fig. 4**.

- **Extracción de carragenina *lambda*:**

La carragenina del tipo *lambda* se obtiene a partir de diferentes especies de las familias *Gigartina* y *Chondrus*. La carragenina *lambda* no presenta ninguna propiedad gelificante y es mucho más hidrófila. Por lo tanto, este polisacárido podría ser secado mediante el uso de un secador de tambor o un proceso de precipitación con alcohol. El método del secador de tambor suele degradar el producto ya que suele debilitar las cadenas estructurales del polímero. Por lo tanto, generalmente se practica el método de precipitación por alcohol, utilizando alcohol etílico o isopropílico como agente deshidratante [53]. El proceso de extracción de este tipo de carragenina se detalla en la **Fig.5**.

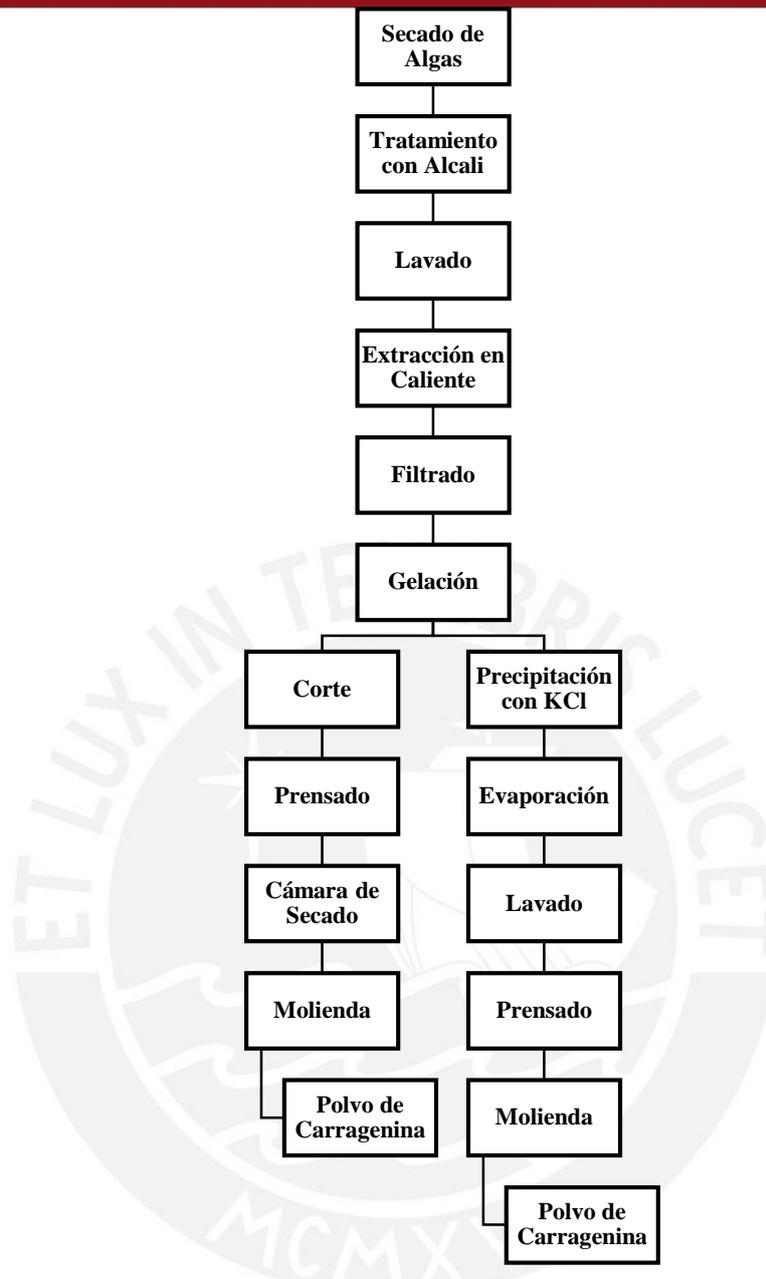


Figura 4. Proceso de extracción de carragenina kappa.

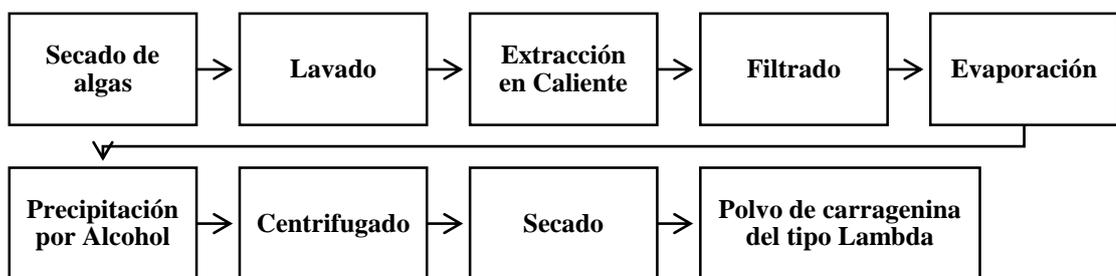


Figura 5. Proceso de extracción de carragenina lambda.

- **Extracción de carragenina *iota*:**

La carragenina del tipo *iota* es más hidrofílica que la del tipo *kappa*, por lo que es muy complicado producirla utilizando el método de producción de gel. Por ello se utiliza un proceso de precipitación por alcohol, similar al utilizado en la extracción de carragenina del tipo *lambda*. Después de la extracción en caliente, el pH del material extraído alcalino se ajusta y se somete a un proceso de filtración gruesa y fina [20]. El filtrado se concentra luego con un evaporador de efecto doble para reducir el volumen. El proceso se detalla en la **Fig. 6**.

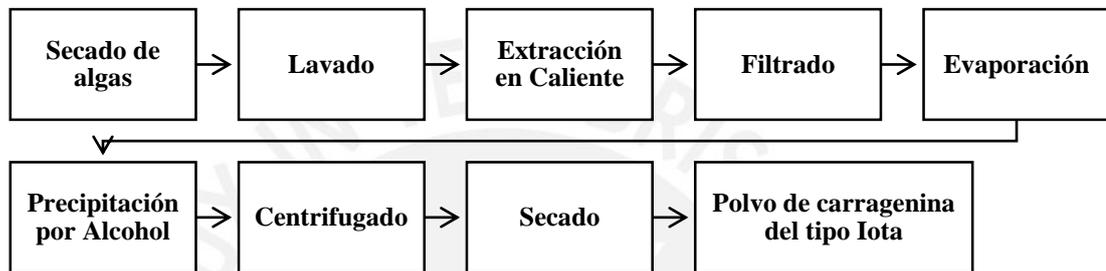


Figura 6. Proceso de extracción de carragenina *iota*.

- **Producción de carragenina semiprocesada:**

Este tipo de carragenina semirrefinada es producida por el tratamiento alcalino de *Eucheuma cottonii* y posterior deshidratación. Las algas se sumergen y se hierven en una solución acuosa de KOH a 100°C y luego se lava en agua destilada para extraer el álcali. El extracto se seca y se muele a polvo. Mediante este proceso, la cantidad de agua requerida para obtener el producto final se reduce al mínimo, reduciendo así el coste del producto. Este polisacárido por lo general puede sustituir a la carragenina obtenida por otros métodos, sin embargo, presenta ligera opacidad por la presencia de celulosa [20]. El proceso se detalla en la **Fig. 7**.

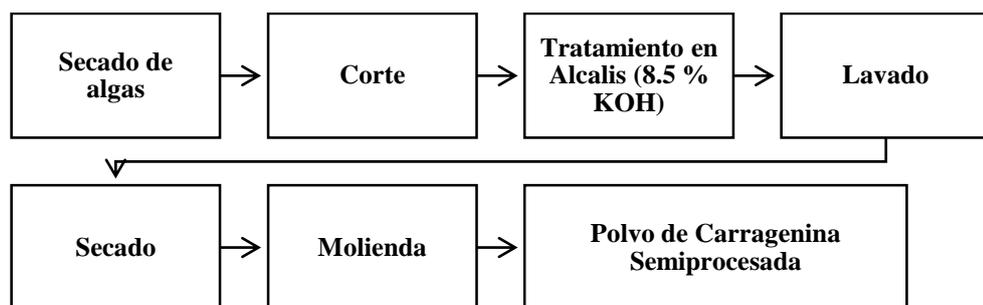


Figura 7. Proceso de extracción de carragenina semirefinada.

1.2.4. Aplicaciones

La carragenina es uno de los polisacáridos más abundantes en la naturaleza, y se pueden utilizar en la industria de los alimentos preparados y la de los cosméticos como agente gelificante, estabilizador y espesante debido a su biocompatibilidad, biodegradabilidad, alta capacidad de retención de agua y la buena resistencia mecánica de sus geles. Sus principales aplicaciones se encuentran en la industria farmacéutica y en la industria alimentaria.

- **Aplicaciones en la industria farmacéutica:**

La aplicación de carragenina en el campo farmacéutico está aumentando muy rápido en la última década, ya que no sólo se emplea para la entrega de drogas químicas de volumen muy pequeño y proteínas, sino también para la regeneración de tejidos con macromoléculas terapéuticas. En la actualidad, se utiliza principalmente como matriz de polímero en los comprimidos de liberación prolongada por vía oral y como portador y estabilizador en sistemas de micro y nanopartículas. Por otra parte, en base a las características especiales de las carrageninas tales como su fuerte carga negativa, poder de gelificación y propiedades viscosimétricas, se les ha utilizado como agente potenciador de la viscosidad y gelante para sistemas de liberación controlada de fármacos y de retención prolongada. El creciente conocimiento de las propiedades fisicoquímicas y análisis estructural de la carragenina permite una mejor utilización de este biopolímero como portador de fármacos [54- 71].

Otras aplicaciones de la carragenina en la industria biomédica son las siguientes:

- Producción de antibióticos semi sintéticos
- Producción de ácido D – aspártico
- Producción de tetraciclina y clorotetraciclina
- Limpieza de efluentes industriales

- **Aplicaciones en la industria alimentaria:**

Las carrageninas se utilizan como aditivos alimenticios en la producción de una amplia gama de alimentos procesados, entre los que se incluyen productos de consumo diario, alimentos basados en agua, productos cárnicos, bebidas, condimentos, alimentos para bebés y alimentos para mascotas. Las carrageninas pueden funcionar como agente de

relleno, portador, emulsionante, agente gelificante, agente de recubrimiento, humectante, estabilizador o espesante. Este polisacárido se añade a los alimentos procesados por su hidrofiliidad, por su capacidad de promover la formación de geles y mejorar la palatabilidad y apariencia través de la interacción con otras sustancias en el alimento, como por ejemplo: proteínas, sodio o fosfatos de calcio, almidón, galactomananos, y carboximetilcelulosa [72].

La carragenina puede ser utilizada como un sustituto de grasa en las carnes procesadas, ya que mejora la retención de humedad y restaura la sensibilidad en las carnes procesadas que presentan un bajo contenido de grasa. A pesar de ser una aplicación conocida desde hace décadas, los investigadores de ciencias alimenticias todavía están explorando las diversas posibilidades de uso y no se conocen cifras reales que indiquen que tan común es esta aplicación en la industria [73].

Otra aplicación importante de las carrageninas dentro de la industria alimentaria es su utilización como capa protectora en frutas empacadas. Las películas protectoras de carragenina se utilizan como barreras a los gases, adhiriéndose a la superficie de la fruta y reduciendo su respiración, lo que desacelera el proceso de decoloración. Estudios recientes muestran que la carragenina presenta un comportamiento notable controlando la decoloración de los alimentos, manteniendo su textura, y proveyendo protección antibacterial al alimento contenido, cuando se le utiliza como material de empaques alimenticios [74-75].

1.3. Óxido de Grafeno

1.3.1. Definición

Se define al grafeno como una lámina de átomos de carbono hexagonal con hibridación sp^2 resultando en una hoja bidimensional de espesor atómico [76]. El grafeno posee un gran parentesco con otras estructuras gráficas como nanotubos o fullerenos, de las cuales se considera el material originario. En la actualidad, el grafeno es una de las nuevas maravillas en el sector de la ciencia de los nanomateriales. Este material tiene la capacidad de convertirse en pieza clave para el desarrollo de paneles iluminados de muy bajo espesor, teléfonos celulares flexibles, e incluso en la investigación técnica para aplicaciones aeronáuticas.

El óxido de grafeno (GO) es un derivado del grafeno que al mismo tiempo actúa como precursor [77], dependiendo de las técnicas utilizadas para su síntesis. Este material presenta enorme importancia ya que se considera la principal fuente de obtención de grafeno, y al ser un nanomaterial bidimensional como el grafeno mismo, también es sujeto de innumerables investigaciones, con especial énfasis en aplicaciones microbiológicas y microelectrónicas. El óxido de grafeno está constituido por láminas individuales de grafeno que presentan grupos funcionales anexados tanto en los bordes de las láminas como en los planos contenidos en ella. Entre estos grupos encontramos alcoholes, carboxilos, éteres y epoxis unidos a los átomos de carbono de la red hexagonal mediante procesos de funcionalización previa [78-80]. La presencia de estas moléculas adicionales, unidas a la lámina de grafeno, afecta sus propiedades nativas, por lo que se pueden obtener respuestas mecánicas o eléctricas muy diferentes.

En el modelo estructural dimensional que se presenta en la **Fig. 8**, una lámina de GO se caracteriza por la coexistencia de dos escalas de longitudes muy distintas. Por un lado encontramos que el espesor de este material se encuentra en dimensiones de orden molecular, con una medida cercana a 1 nm [81]. En cambio, las dimensiones laterales de la lámina son similares a las de otras partículas más comunes. Esta característica nos permite caracterizar las láminas de óxido de grafeno tanto como moléculas o como partículas, según la dimensión de mayor interés.

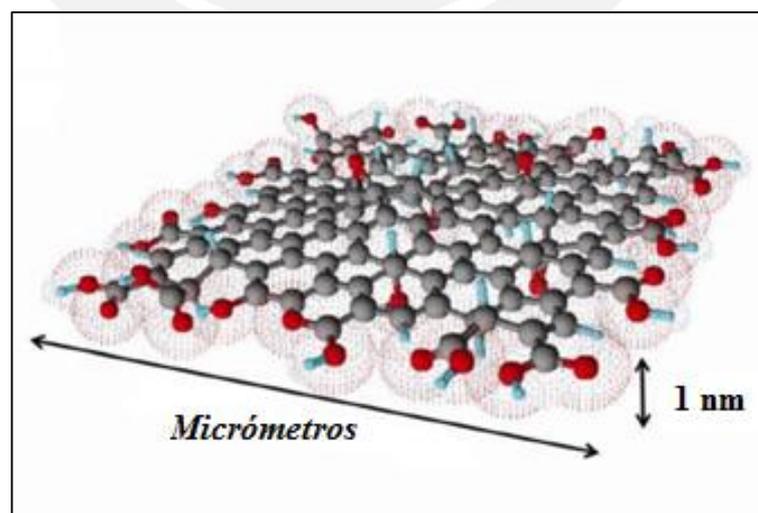


Figura 8. Representación esquemática de una lámina de óxido de grafeno.

A lo largo de los años, la estructura química precisa del óxido de grafeno (GO) ha sido sujeto de constante debate, incluso actualmente no existe un modelo universalmente aceptado. Existen muchas razones que impiden la aplicación universal de un modelo, pero los principales contribuyentes son la complejidad del material (incluyendo la variabilidad muestra a muestra) debido a su carácter amorfo, y su composición atómica no estequiométrica, además de la falta de técnicas analíticas precisas para la caracterización de estos materiales [82]. A pesar de estos obstáculos, se han desarrollado considerables esfuerzos en busca del entendimiento de la estructura del óxido de grafeno, muchos de los cuales han tenido notable éxito.

1.3.2. Propiedades

El óxido de grafeno, además de ser utilizado como material base para la obtención de grafeno debido a su capacidad de ser funcionalizado y reducido, presenta muchas propiedades de gran interés debido a su naturaleza de material bidimensional. A continuación, se detallarán algunas de las propiedades más resaltantes [83].

El óxido de grafeno presenta una alta capacidad para dispersarse en medios acuosos, por lo que se puede utilizar como material base para la obtención de óxido de grafeno reducido. Para la síntesis del r-GO se utilizan técnicas de agitación mecánica o ultrasónica.

El GO también puede dispersarse en otros solventes orgánicos como la N-metil pirrolidona, dimetilformamida o el tetrahidrofurano, debido a que es un material anfifílico, lo que quiere decir que presenta un extremo hidrofílico y otro hidrófobo.

El óxido de grafeno también presenta buenas propiedades para dispersarse en matrices de distintas características, debido a los grupos funcionales oxigenados que abundan en su superficie. Esta propiedad debe ser considerada de suma importancia al mezclar este material con matrices cerámicas o poliméricas [84].

Los grupos carbonilo, epoxi e hidroxilo, pertenecientes a la estructura del óxido de grafeno, le convierten en un material sumamente hidrofílico, de tal manera que existe acumulación de moléculas de agua entre las láminas del óxido de grafeno obtenidas por adsorción. Esta característica le confiere al GO distintas propiedades estructurales

por la formación de puentes de hidrógeno entre los grupos funcionales y las moléculas de agua.

En términos de conductividad eléctrica, el GO normalmente presenta propiedades como aislante eléctrico (banda prohibida entre 1.7 y 4.3 eV [85]). Con el fin de recuperar la forma de red hexagonal, y con ello la conductividad eléctrica, la reducción del óxido de grafeno es el proceso considerado para este fin. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que una vez que la mayoría de los grupos funcionales oxigenados se eliminan, el óxido de grafeno reducido obtenido es más difícil de dispersar debido a su tendencia a crear agregados y aglomeraciones [86-88].

La funcionalización de óxido de grafeno puede cambiar propiedades fundamentales del GO en estado natural. Los grafenos químicamente modificados resultantes podrían potencialmente llegar a ser mucho más adaptables a una gran cantidad de aplicaciones. Existen muchas maneras para lograr la funcionalización del óxido de grafeno, dependiendo de la aplicación deseada. Para optoelectrónica, biodispositivos o sistemas de liberación de fármacos, por ejemplo, es posible utilizar aminas mediante funcionalización covalente para sustituir a los grupos oxigenados, de esta forma se logra aumentar la dispersabilidad de grafenos modificados químicamente en disolventes orgánicos. Se ha demostrado que la presencia de aminas unidas a láminas de GO aumentan el rendimiento óptico no lineal[89-90].

Las películas de GO presentan propiedades antibacterianas [91], de tal manera que su aplicación en la industria farmacéutica y alimentaria es una opción viable.

1.3.3. Síntesis

El proceso de síntesis de óxido de grafeno a partir de grafito se puede dividir en dos etapas características. La primera consiste en el proceso donde el grafito se somete a una oxidación con agentes químicos de naturaleza ácida con la finalidad de obtener óxido de grafito. La segunda etapa consiste en la exfoliación de este subproducto. Los dos procesos se detallarán a continuación:

- **Oxidación del grafito:**

Las técnicas de oxidación química de grafito comprenden la utilización de agentes oxidantes en medio ácido, tales como el KMnO_4 , H_2SO_4 y H_3PO_4 . Estos agentes se utilizan con la intención de conseguir un mayor grado de oxidación en el grafito [92].

La oxidación del grafito consigue separar levemente las diversas capas de grafeno que conforman la estructura del grafito original. Es de suma importancia considerar que las propiedades estructurales del óxido de grafito y por ende, del óxido de grafeno obtenido al final del proceso, se encuentran ligadas a la eficiencia de la técnica utilizada para lograr la oxidación [93].

- **Exfoliación del óxido de grafito:**

El óxido de grafito presenta características hidrofílicas e higroscópicas, de tal forma que existe la posibilidad de encontrar moléculas de agua intercaladas entre sus láminas, por lo que la distancia entre estos planos aumenta en función de la humedad. La presencia de grupos funcionales introducidos en el proceso de oxidación aumenta la distancia entre laminas, disminuyendo las fuerzas de Van der Waals y debilitando en general la estructura formada. Al aplicarse ultrasonidos, las capas se separan. Los grupos funcionales añadidos en la oxidación aumentan la hidrofiliidad del producto y por tanto se logra obtener suspensiones de óxido de grafeno muy estables [94-103].

En resumen, para la obtención de óxido de grafeno se introduce el óxido de grafito en un solvente y se somete a un tratamiento de ultrasonidos. La agitación mecánica de la mezcla también logra obtener delaminaciones considerables. En la **Fig. 9** se presenta una esquematización de las etapas que permiten la obtención de óxido de grafeno.



Figura 9. Proceso de síntesis de óxido de grafeno.

1.3.4. Aplicaciones

El grafeno y sus derivados son materiales relativamente nuevos, por lo que sus aplicaciones industriales no son muchas al día de hoy. En esta sección se definirán algunas aplicaciones que presenta el óxido de grafeno en diversos campos como la biomédica, la energética, la electrónica y otras.

La aplicación más importante del GO es la de materia prima para la obtención de óxido de grafeno reducido [104]. Es importante desarrollar mejores procesos de oxidación y reducción que sean capaces de separar capas de carbono individuales y después aislarlas sin modificar su estructura con el fin de utilizar el GO como intermediario en la creación de láminas de grafeno monocapa o de pocas capas. Hasta el momento, el proceso de reducción química del óxido de grafeno se considera actualmente como el método más adecuado de la producción en masa de grafeno. Sin embargo, ha sido difícil para los científicos para completar la tarea de producir láminas de grafeno de la misma calidad que las obtenidas por exfoliación mecánica en cantidades industriales [105-108]. Una vez que este problema se supere, es muy probable que el grafeno se convierta en un material ampliamente utilizado en aplicaciones comerciales e industriales.

En electrónica, muchos dispositivos recientes han sido fabricados utilizando el GO como material base de al menos uno de sus componentes. Entre estos dispositivos encontramos sensores químicos, biosensores, celdas solares y LEDs [109-115]. Sus aplicaciones en energética se limitan a nanocompuestos se han utilizado para almacenadores de alta capacidad en baterías de ión litio [116-119]. En biomédica, sus aplicaciones principales se encuentran en los sistemas de liberación controlada de medicamentos [120-122].

1.4. Nanotubos de Carbono

1.4.1. Definición

Los nanotubos de carbono son estructuras cilíndricas de carbono que presentan diámetros de orden nanométrico y longitudes de orden micrométrico [123], por lo cual su relación entre longitud y diámetro puede ser incluso mayor a 1000. Los átomos

poseen un arreglo hexagonal exactamente igual al del grafito. La estructura de los nanotubos de carbono consiste en láminas de grafeno enrolladas de forma cilíndrica, como se observa en la **Fig.10**. Algunos nanotubos poseen estructuras cerradas a los extremos, mientras que otros presentan extremos abiertos [124-125].

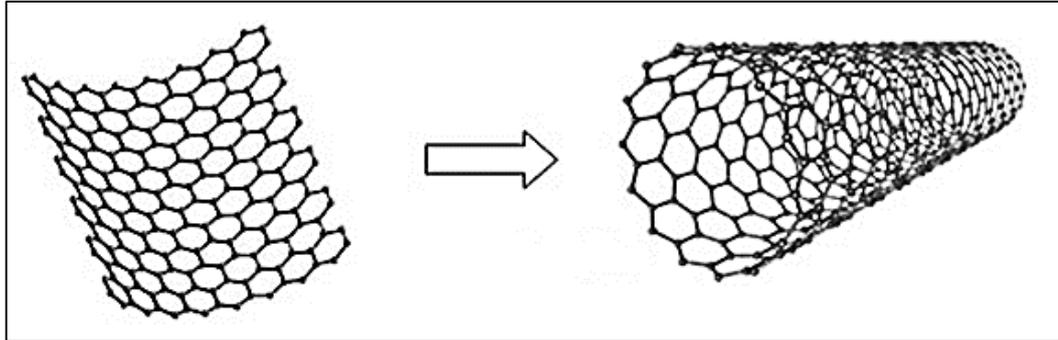


Figura 10. Obtención de nanotubos de carbono a partir de láminas de grafeno.

El nombre de estos materiales proviene de su tamaño, debido a que su diámetro puede ser hasta 50 000 veces menor al de un cabello humano. Las aplicaciones comerciales de los nanotubos de carbono no son muchas, debido primordialmente a los altos costos de producción para la obtención de nanotubos de gran calidad.

Existen dos clases principales de nanotubos de carbono: los nanotubos de pared simple y los nanotubos de pared múltiple. Entre sus principales características encontramos:

- **Nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT):**

Los nanotubos de carbono de pared simple pueden definirse como la estructura cilíndrica formada al enrollar una única capa de grafeno. Muchos de los SWCNT presentan un diámetro cercano a 1 – 2 nm, como se puede apreciar en la **Fig. 11**.

Los SWCNT son considerados una variedad importante de nanotubos de carbono debido a que presentan propiedades eléctricas importantes, que no son características de los MWCNTs. Los SWCNTs son excelentes conductores eléctricos [126].

Los nanotubos de pared simple aun presentan dificultades en su uso masivo debido al alto costo de producción que poseen. Si no se desarrollan otras técnicas de menor costo, es probable que este tipo de materiales nunca sea adoptado a nivel industrial.

- **Nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT):**

Los nanotubos de carbono de pared múltiple se pueden considerar como un conjunto concéntrico de SWCNTs, es decir, múltiples capas de grafeno enrolladas una alrededor de otra, por lo que cada uno de los cilindros posee diámetros diferentes. El largo y diámetro de este tipo de nanotubos es muy distinto a los que se encuentran en los SWCNTs, por lo que presentan distintas propiedades [127]. En la **Fig. 11** se observan las principales dimensiones de este tipo de nanotubo.

La distancia entre capas presentes en los MWCNTs es cercana a la distancia que existe entre las capas del grafito, con un valor cercano a 0.36 nm. Existe un caso especial de MWCNTs, los denominados nanotubos de carbono de pared doble (DWCNT). Estas estructuras son de especial importancia ya que sus propiedades son muy similares a las de los SWCNT, sin embargo su costo de producción es mucho menor, por lo que su aplicación a gran escala es más viable [128].

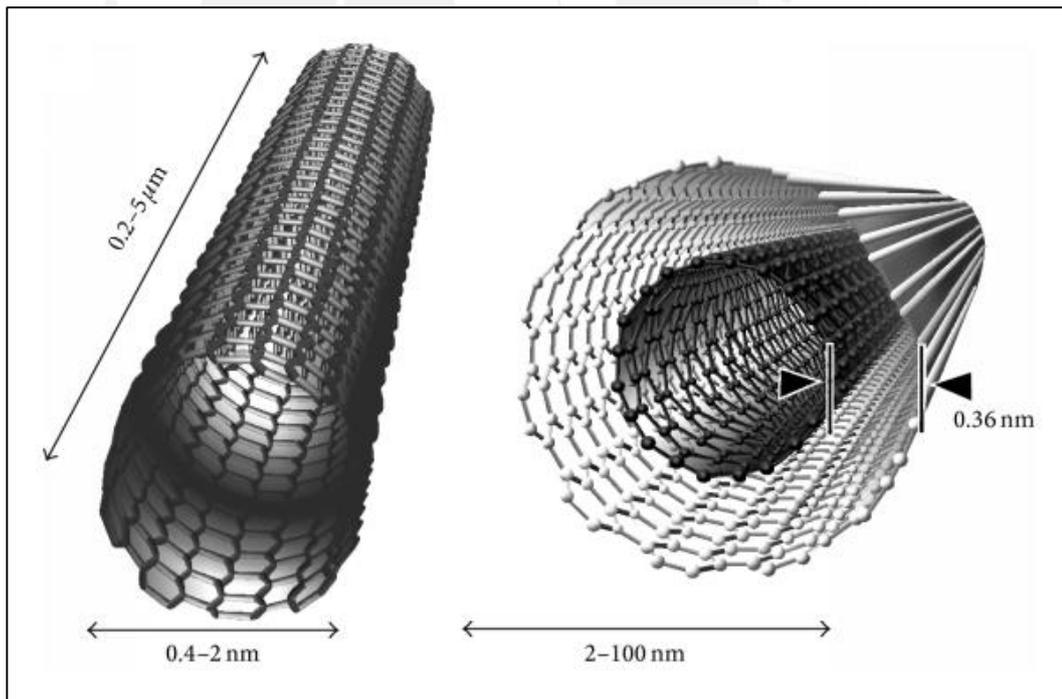


Figura 11. Estructura y dimensiones de nanotubos de carbono de pared simple y múltiple.

1.4.2. Propiedades

Los nanotubos de carbono poseen propiedades únicas, con mayor énfasis en la resistencia mecánica y la conductividad térmica y eléctrica.

Los módulos elásticos experimentales de SWCNT y MWCNT se encuentran en el rango de 2.8 a 3.6 TPa y 1.7 a 2.4 TPa respectivamente. La resistencia a la tracción de los SWCNT se encuentra en un valor cercano a 30 GPa, mientras que en el caso de los MWCNT se establece en un rango entre 11 y 63 GPa [129-131]. Se ha encontrado tanta información significativa sobre sus buenas propiedades mecánicas, que por su gran rigidez, módulo alto y baja densidad, los nanotubos de carbono pueden ser un material ideal de refuerzo para la fabricación de materiales compuestos. Sin embargo, se ha determinado que sólo la capa exterior es capaz de soportar altas sollicitaciones mecánicas, mientras se observó que transferencia de la carga a las capas interiores es muy débil.

Debido a su geometría cilíndrica, una alta respuesta mecánica en dirección del eje sería lo más pronosticado. Sin embargo, son materiales ampliamente flexibles y susceptibles a deformación perpendicular al eje del cilindro. Esta curvatura causa un aumento en la energía contenida en el sistema, por lo que son partículas más inestables que el grafito, y su estabilidad se encuentra directamente ligada al diámetro del nanotubo. En resumen, los nanotubos presentan mejores propiedades que las fibras de carbono, ya que poseen una mayor resistencia a las deformaciones parciales y mayor flexibilidad.

En adición a las propiedades mecánicas, también se han determinado importantes propiedades eléctricas. Dependiendo del diámetro y longitud de los nanotubos, estos pueden presentar naturaleza metálica o semiconductor. La conductividad promedio de MWCNTs se encuentra en el rango entre $10^7 - 10^8$ S/m, mientras que su resistividad eléctrica se encuentra alrededor de 10^{-8} a 10^{-7} Ω m. Estos valores de resistividad pueden ser incrementados en presencia de defectos estructurales en la lámina de grafeno precursora [132-136]. Los CNTs presentan además una muy buena conductividad térmica. Para nanotubos aislados, se tiene un valor de 6,000 W / mK, que es comparable con otros notables materiales tales como el grafeno y el diamante [137-138]. Para utilizar potencialmente estas propiedades excepcionales, los nanotubos de carbono se utilizan como refuerzos en nanocompuestos poliméricos.

Debido a la amplia gama de aplicaciones, estos nanocompuestos se emplean casi en todos los campos.

1.4.3. Síntesis

Cada año, un gran número de nanotubos de carbono se producen a través de diversos métodos entre los que se encuentran el método de descarga de arco, la ablación con láser y la deposición química de vapor (CVD). Estas son las técnicas mayormente utilizadas para la síntesis de nanotubos de carbono [139-140].

- **Método de descarga de arco eléctrico:**

En este proceso, que se observa en la **Fig. 12**, se conectan a una fuente de alimentación dos electrodos de grafito, los cuales se encuentran separados por unos cuantos milímetros. Estos electrodos se encuentran dentro de una atmósfera de gas inerte tal como el helio o el argón, a una baja presión. De esta forma, cuando se hace permite el paso de una corriente de 100 A, aparece una chispa entre los dos electrodos que produce plasma. El carbono contenido en el ánodo se evapora debido a las altas temperaturas y se deposita en el cátodo. Este material depositado presenta diversas nanopartículas de carbono entre las que se encuentran los nanotubos. Los nanotubos que se obtienen bajo este método son de pared simple. Sin embargo, bajo la presencia de otros elementos como el Fe, Co y Ni se logra alcanzar la producción de MWCNTs [141-143].

La producción de nanotubos bajo este método resulta barata y cómoda, pero posee muchas limitaciones a la hora de ofrecer una buena cantidad de producto de alta calidad. Los nanotubos obtenidos bajo este método suelen ser de dimensiones y formas aleatorias.

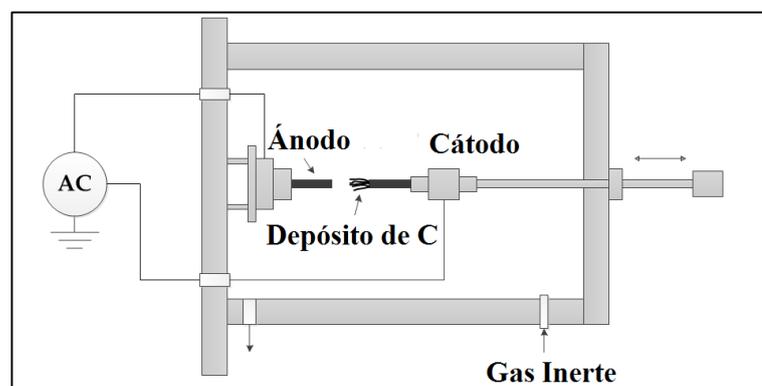


Figura 12. Síntesis de nanotubos por descarga de arco eléctrico.

- **Método de ablación láser:**

En este método (**Fig. 13**), se bombardea una barra de grafito dopada con ligeras cantidades de catalizadores metálicos como Co y Ni, con intensos pulsos de un haz láser, en condiciones de altas temperaturas y atmósfera inerte. El carbono procedente del grafito se evapora formando un gas caliente rico en carbono desde el cual se forman los nanotubos mediante una condensación originada al hacer contacto con las paredes de baja temperatura del reactor [144].

Los productos obtenidos por este proceso son SWCNTs, cuyas dimensiones pueden ser controladas mediante la variación de la temperatura de operación. Su mayor desventaja es su alto costo debido a que se necesitan láseres de alta potencia para lograr conseguir nanotubos en condiciones óptimas [145].

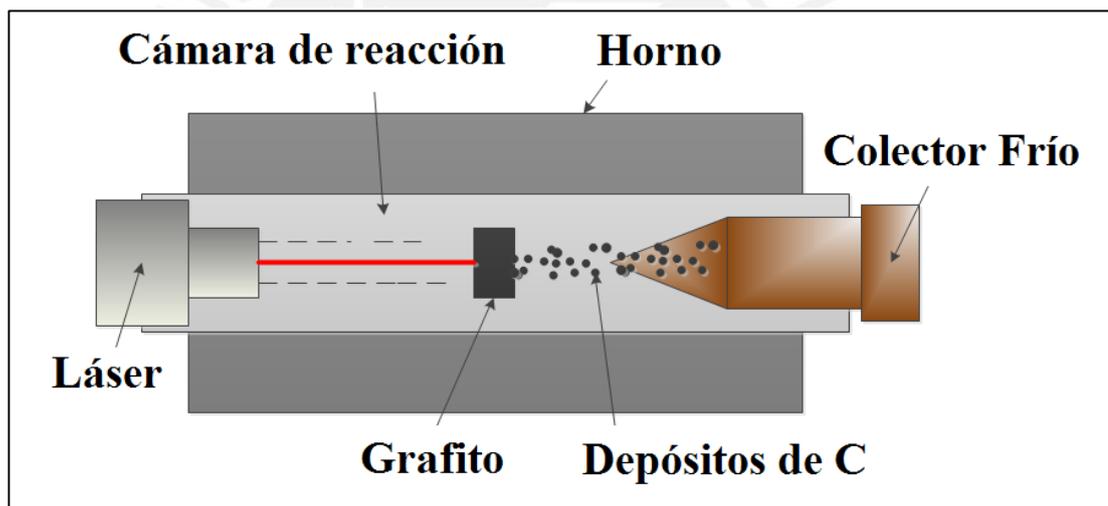


Figura 13. Síntesis de nanotubos por ablación láser.

- **Método de deposición química de vapor:**

En este método, mostrado en la **Fig. 14**, la síntesis de nanotubos de carbono tienen lugar debido a la descomposición de una mezcla de gases de hidrocarburos tales como el metano, etileno y otros, o compuestos de carbono volátiles presentes en la cámara sobre un sustrato metálico, donde nanopartículas metálicas de Fe, Co, Ni y algunos otros metales, se comportan como catalizadores y agentes de nucleación donde se depositan los nanotubos de carbono a temperaturas entre los 500 a 1000 °C y bajo

condiciones de presión atmosférica. Los diámetros de estos nanotubos están ligados al tamaño de las partículas del catalizador metálico [146-148].

Esta técnica es la más utilizada a nivel industrial. Es importante mencionar que los nanotubos obtenidos bajo este método son de pared múltiple y presentan abundantes defectos en su estructura [149].

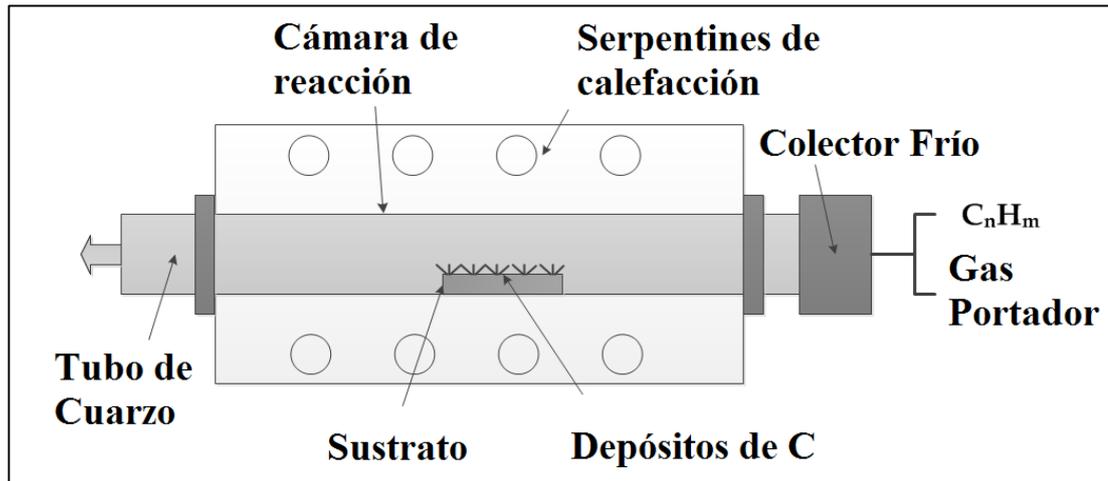


Figura 14. Síntesis de nanotubos por deposición química de vapor.

1.4.4. Aplicaciones

Como ya ha sido mencionado, los nanotubos de carbono son materiales que poseen propiedades muy particulares, por lo que se les considera como elementos base para desarrollar muchas aplicaciones en diversos rubros industriales.

En el campo del desarrollo de materiales compuestos, se utilizan los nanotubos de carbono como refuerzos en un sinnúmero de matrices. Se aprovechan las propiedades mecánicas de los nanotubos para fabricar compuestos de bajo peso y buena resistencia [150-154]. Actualmente es la rama científica con más aplicaciones disponibles para los nanotubos de carbono.

Las aplicaciones posibles en biotecnología y bioquímica incluyen a los sistemas de liberación de fármacos, el desarrollo de sensores biológicos que puedan utilizarse como detectores de elementos contaminantes en ambientes biológicos, sistemas de adsorción y otros [155-158].

En el área electrónica se encuentran una gran cantidad de usos industrializados para la tecnología de nanotubos de carbono. Debido a sus propiedades conductoras y sus pequeñas dimensiones, los nanotubos ofrecen posibilidades de miniaturización de sistemas eléctricos y electrónicos con larga vida útil. Entre sus aplicaciones encontramos nanocircuitos, tubos de rayos catódicos, fuentes de rayos X, lámparas, microscopios, sensores térmicos, sensores eléctricos y optoelectrónica [159-163].

En energética, muchas tecnologías podrían ver mejoradas sus prestaciones utilizando nanotubos de carbono en algunos de sus componentes como es el caso de celdas solares, baterías, celdas de combustible, condensadores y otras unidades de almacenamiento energético [164-167]. El interés científico e industrial por los nanotubos en los próximos años determinará la aplicabilidad final de estos materiales a nivel global.

1.5. Técnicas De Fabricación De Nanocompuestos

Para obtener mejoras considerables en sus propiedades mecánicas, los nanocompuestos poliméricos deben cumplir dos importantes requerimientos relacionados con los materiales que se utilizan como refuerzo: éstos deben presentar una buena interacción con la matriz y contar con un alto grado de dispersión que garantice una mayor homogeneidad en las propiedades de todo el conjunto. Al día de hoy se utilizan tres métodos para la síntesis y fabricación de nanocompuestos poliméricos: Mezclado en solución [168], mezclado en estado fundido [169] y polimerización In-Situ [170]. Estos métodos se han masificado debido a que presentan una alta dispersión de las nanopartículas en la matriz [171-172].

- **Mezclado en solución:**

En este método el polímero se disuelve en una primera solución, al mismo tiempo, las nanopartículas se dispersan en otro solvente utilizando técnicas de ultrasonido o agitación mecánica. Luego, se mezclan las dos soluciones previas, y se procede a la eliminación total del solvente utilizando para ello un proceso evaporativo o de centrifugación. El sólido obtenido se filtra y se compacta para obtener el nanocompuesto. Este proceso permite controlar el nivel de interacción entre los componentes y es la técnica más utilizada para la síntesis de nanocompuestos a nivel de laboratorio [173]. En la **Fig. 15** se presenta el diagrama de flujo simplificado del proceso de mezclado en solución.

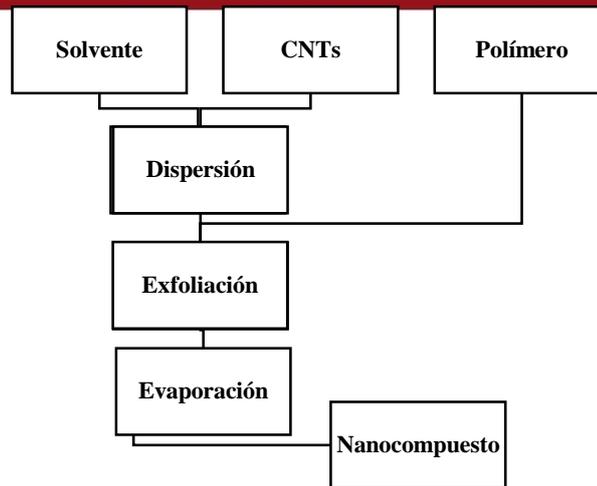


Figura 15. Fabricación de nanocompuestos por mezclado en solución.

- **Mezclado en estado fundido:**

Al utilizar esta técnica, se calienta el polímero hasta alcanzar su temperatura de fusión. En el estado fundido de la matriz, se incorporan los refuerzos. Para lograr la mayor dispersión a través de la matriz polimérica, suele emplearse una extrusora, cuya configuración se encuentra determinada en función al grado de dispersión que alcanzan los nanorefuerzos. Este método se utiliza ampliamente a nivel industrial ya que no necesita la adición de solventes o la modificación de la extrusora. Se puede obtener compuestos con un alto contenido de refuerzos, siendo en algunos casos mayor al 20% en masa. No obstante, materiales de refuerzo como nanotubos de carbono o láminas de grafeno pueden verse afectados debido a los altos esfuerzos cortantes empleados en el proceso de mezcla en estado fundido [174]. El proceso se esquematiza en la **Fig. 16**.

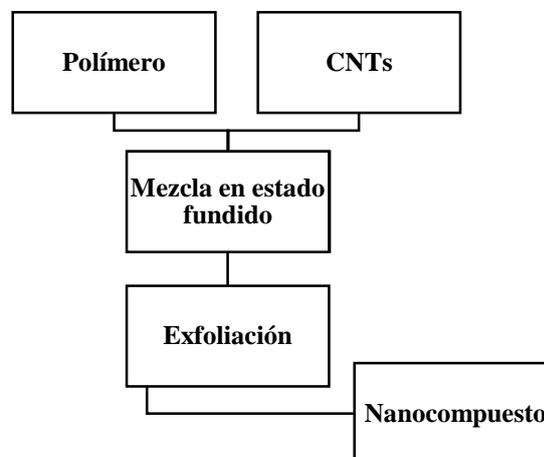


Figura 16. Fabricación de nanocompuestos por mezclado en estado fundido.

- **Polimerización In-Situ:**

En el procedimiento de polimerización in-situ (**Fig. 17**), no existe polímero inicial, sino que los monómeros empiezan su proceso de formación de cadenas poliméricas en presencia de los nanorefuerzos. Los monómeros cumplen el rol de solvente para lograr una buena dispersión de las nanopartículas durante la polimerización, con lo cual se logra establecer una buena interacción entre matriz y refuerzos [175].

Para lograr promocionar un alto grado de interacción entre el polímero y los nanorefuerzos, la superficie de al menos uno de estos componentes debe ser modificada químicamente para lograr un mayor grado de afinidad. Tomando en cuenta esto, existen muchos métodos de modificación de superficies de nanopartículas que por poseer una naturaleza inorgánica no suelen presentar mucha compatibilidad con las matrices orgánicas. Al proceso de modificación de las superficies de las nanopartículas se le denomina funcionalización.

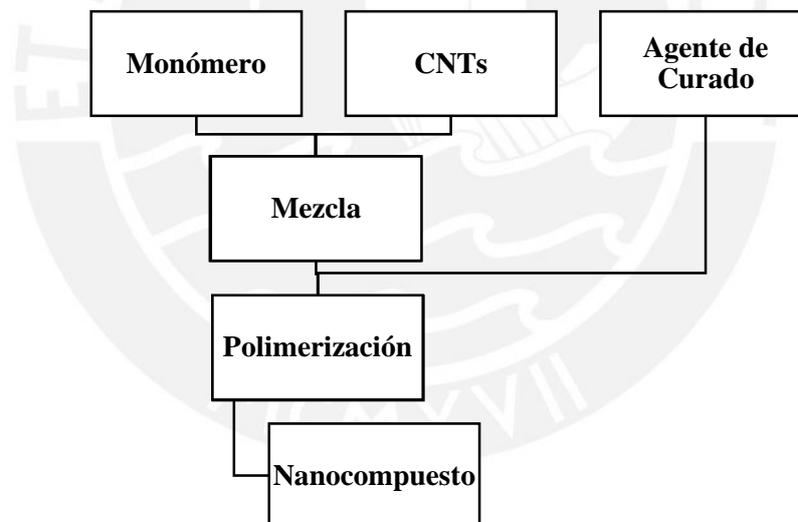


Figura 17. Fabricación de nanocompuestos por polimerización in-situ.

2. FORMACIÓN DE NANOCOMPUESTOS DE CARRAGENINA REFORZADOS CON ÓXIDO DE GRAFENO Y NANOTUBOS DE CARBONO

2.1. Parte Experimental

2.1.1. Materiales

Para la preparación de los nanocompuestos basados en matriz de K-Carragenina se procesaron algas rojas provenientes del litoral peruano del tipo *Chondracanthus Chamissoi* (**Fig. 18**) para la posterior extracción del biopolímero.

Para los refuerzos se utilizaron una solución acuosa de óxido de grafeno con una concentración de 2 mg/ml, óxido de grafeno en polvo, nanotubos de carbono de pared simple y múltiple funcionalizados con grupos carboxilo COOH, con un contenido funcional de aproximadamente 7% y glicerol. Todos estos materiales fueron brindados por POLYCOM (**Fig. 19**). Todas las soluciones fueron preparadas utilizando agua desionizada y filtrada de alta pureza.



Figura 18. *Chondracanthus Chamissoi*.



Figura 19. Nanomateriales de refuerzo utilizados.

2.1.2. Extracción de Carragenina

El biopolímero fue obtenido utilizando *Chondracanthus Chamissoi* como material base. Las algas secadas al sol son tratadas con 5 – 10% de NaOH a 80 – 90 °C por un tiempo de 4 horas, con un margen variable en la duración del proceso que depende del tamaño de las ramificaciones del alga, ya que a mayores dimensiones se requiere más tiempo para extraer la máxima cantidad de polímero posible. Luego, se procede a colar el extracto para descartar todo tipo de residuos. A continuación, esta solución es sometida un proceso de precipitación por alcohol isopropílico y finalmente se deja secar por 24 horas. Este proceso puede repetirse hasta 3 veces hasta obtener un biopolímero libre de agentes contaminantes. Opcionalmente, el producto obtenido puede molerse para de esta forma obtener polvo de Carragenina [20]. En la **Fig. 20** se puede apreciar el biopolímero obtenido. En la **Fig. 21** se presenta el proceso de extracción esquematizado.



Figura 20. Carragenina extraída en el laboratorio.

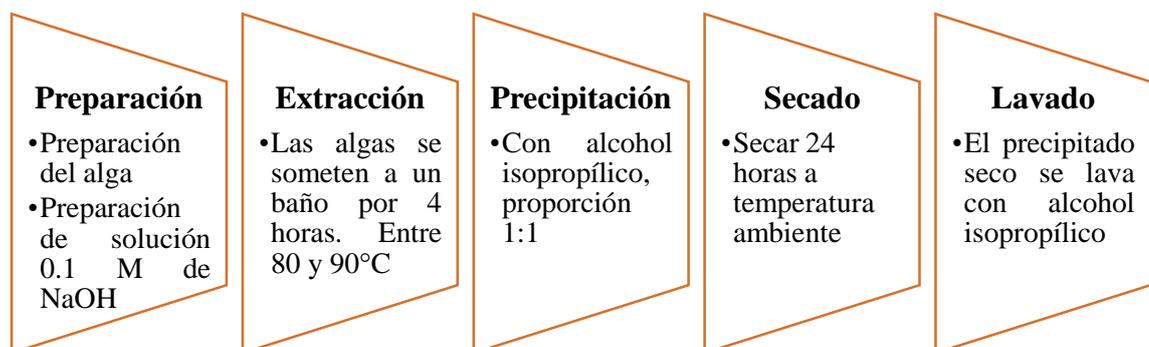


Figura 21. Proceso de extracción de carragenina.

2.1.3. Preparación de los nanocompuestos

Para la preparación de las películas compuestas de carragenina se utilizó el método de deposición por evaporación de la solución. Esta solución de K-Carragenina fue preparada mediante la disolución de 1 g de polvo de carragenina y 0.3 g de glicerol en 100 ml de agua destilada a 80 °C bajo agitación magnética por 2 horas. Una vez lograda la disolución completa, se deja enfriar la solución para desaparecer las burbujas formadas por la agitación. Luego se procede a verter la solución en el centro de placas de plástico niveladas y limpias, de forma circular, y se deja secar a 40 °C por 24 horas. Las películas secas se extraen de la superficie donde fueron coladas y se almacenan a 25 °C en bolsas de plástico, en una cámara de temperatura y humedad constante para normalizar esta última propiedad antes de proseguir con las técnicas de caracterización.

Las películas nanocompuestas reforzadas con óxido de grafeno (al 1, 3 y 5 % w/w), fueron fabricadas utilizando un método de solución intercalada [176]. Como el óxido de grafeno comercial cuenta con una presentación en solución acuosa, simplemente se añade agua destilada hasta completar el volumen de agua utilizado en todas las muestras (100 mL), luego se vierten 0.3g de glicerol y 1g de carragenina y se somete a agitación magnética a 80 °C por 2 horas. Cuando la solución ya presenta un color y textura homogénea, se procede a verter su contenido en placas de las mismas características descritas en el caso de la película de control.

Por su parte, las películas nanocompuestas con refuerzos de nanotubos de carbono, tanto los SWCNT como los MWCNT, fueron preparadas con similares porcentajes de refuerzo (1, 3 y 5% w/w) utilizando para ello el mismo método de solución intercalada. Debido a la presentación comercial de estos refuerzos, primero deben ser sometidos a un proceso previo de sonificación para lograr una mayor homogeneidad en la solución final. Para ello, el material de refuerzo fue correctamente pesado y dispersado en agua destilada (100 mL) y 0.3g de glicerol, que se utiliza como plastificante, de tal forma que esta solución acuosa previa sea homogeneizada utilizando para ello un proceso de sonificación por 1 hora, utilizando un sonificador UP200Ht Hielscher. Luego se añadió 1g de carragenina para ser disuelto en la solución sonificada, con agitación magnética a 80 °C por 2 horas. Finalmente se procede a verter la solución en placas circulares con el mismo proceso detallado para la muestra pura de control. Adicionalmente, se

fabricaron muestras de carragenina reforzada con nanowhiskers de quitina al 5% w/w (ver Anexo 1). El procedimiento de preparación de las películas de carragenina se muestra en la Fig. 22.

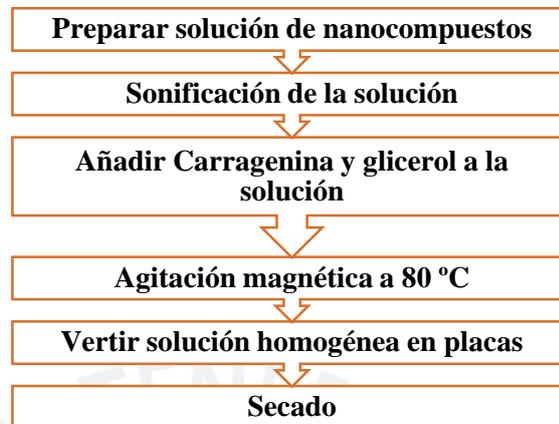


Figura 22. Procedimiento para la preparación de nanocompuestos.

2.2. Técnicas de Caracterización

2.2.1. Caracterización Cristalográfica: Difracción de Rayos X

Para el ensayo de difracción de rayos X se utilizó un difractómetro Bruker D8 Advance (Fig. 23), con láser de Cu K α ($\lambda=0.1546$ nm). Se empleó un detector VANTEC – 1. El voltaje e intensidad de ensayo fueron de 40 kV y 40 mA, respectivamente. La velocidad fue de 0,2s por paso. El incremento de paso fue de 0,02385 (42 pasos por grado).



Figura 23. Difractómetro Bruker D8 Advance.

2.2.2. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier

Los films fueron sometidos a espectrometría infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), utilizando un espectrómetro FTIR Pelkin-Elmer Spectrum One (**Fig. 24**) y un accesorio de atenuación total de reflectancia (ATR) universal. Los espectros fueron procesados a temperatura ambiental de 23 °C, con 8 scans y con un rango frecuencial de 4000 cm^{-1} a 550 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} .

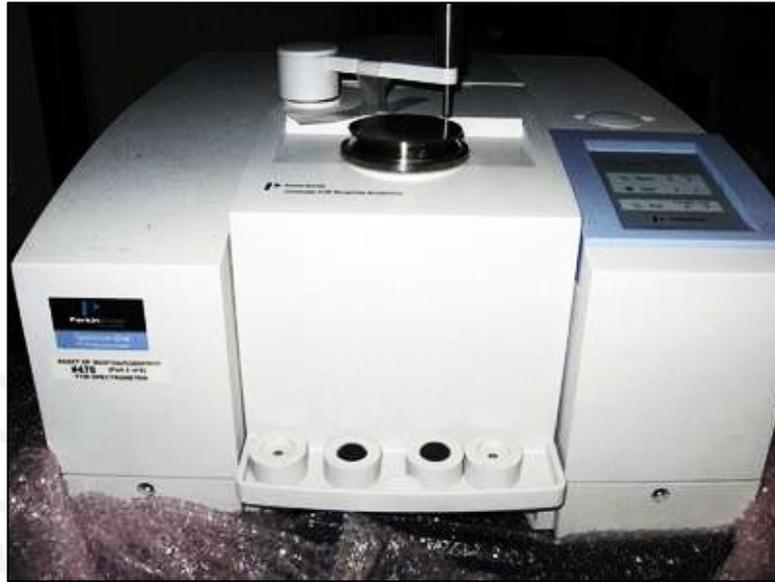


Figura 24. Espectrómetro FTIR Pelkin-Elmer Spectrum One.

2.2.3. Caracterización Mecánica: Ensayos de Tracción

Las propiedades mecánicas de los films fueron determinadas mediante ensayos de tracción. El equipo empleado para realizar los ensayos fue la máquina para ensayos de microtensión ESM Mark-10, equipada con una celda de carga de 100N ($\pm 0.5\%$). La velocidad de separación de mordazas seleccionada fue de 10 mm/min. Se optó por tomar la velocidad mínima de avance disponible en el equipo para mejorar la lectura de los valores y obtener una mayor cantidad de puntos posibles en la gráfica obtenida.

Para la correcta realización del ensayo de tracción se utilizaron las especificaciones de la norma ASTM D882, la cual define los parámetros de trabajo en casos de películas delgadas con un espesor menor a 1 mm. Para cada tipo de nanocompuesto en sus diversos porcentajes de refuerzo, así como para la película de control, se obtuvieron probetas de forma rectangular, cuyas dimensiones fueron de 25.4mm x 10 cm

aproximadamente, el espesor de las películas fue medido utilizando un micrómetro Mitutoyo 0-25 mm (**Fig. 25**) en al menos 3 puntos diferentes de la probeta y tomando el valor promedio como definitivo para objetos de cálculo. La distancia inicial entre las mordazas fue de 50 mm. Estos ensayos fueron realizados a temperatura ambiental (15 - 20°C). Los valores de esfuerzo y módulo elástico fueron calculados posteriormente. La máquina de tracción empleada se observa en la **Fig. 26**.

Las curvas de esfuerzo vs deformación han sido obtenidas mediante el registro de los valores numéricos de fuerza y el posterior cálculo de esfuerzo en cada instante, tomando en cuenta el área de sección transversal de las probetas, medido previamente. Para el cálculo de la deformación unitaria, se determina la variación de la longitud de la probeta utilizando para ello el valor de longitud original de la muestra y la velocidad de separación entre los sujetadores de la máquina de tracción.



Figura 25. Micrómetro Mitutoyo 0-25 mm.



Figura 26. Máquina para ensayos de microtensión ESM Mark-10.

2.2.4. Caracterización Térmica

Para el análisis termogravimétrico (TGA) se utilizó un equipo TA Q500 de la marca TA Instruments (**Fig. 27**). Se pesaron aproximadamente 5g de muestra para el ensayo. Se trabajó en un rango de temperaturas de 30 a 800 °C. Se utilizó nitrógeno como gas de purga, con un flujo de 20 ml/min.



Figura 27. Analizador termogravimétrico TA Instruments TA Q500.

Para el ensayo de calorimetría de barrido diferencial (DSC), se utilizó un equipo TA Q2000 de la marca TA Instruments (**Fig. 28**). Se tomó aproximadamente 10g de muestra para este ensayo. El rango de temperaturas fue de -70 a 100 °C. El gas de purga utilizado fue nitrógeno, con flujo de 20 ml/min.

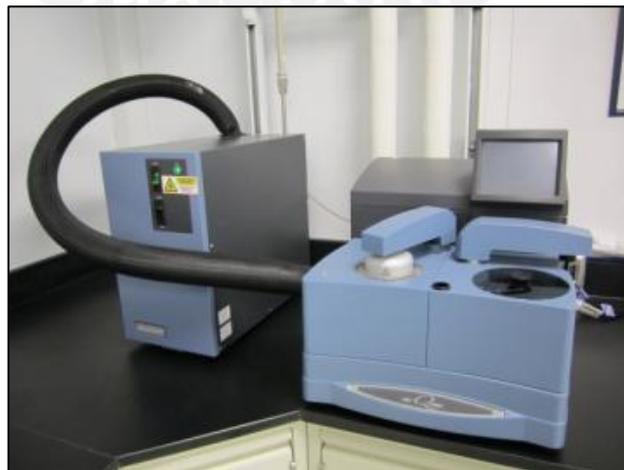


Figura 28. Calorímetro de barrido diferencial TA Instruments TA Q2000.

2.2.5. Caracterización Morfológica

El análisis de la morfología de los nanocompuestos fue llevado a cabo mediante las técnicas de microscopía de fuerza atómica (AFM, Atomic Force Microscopy) y microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM, Field Emission Scanning Electron Microscopy).

La caracterización mediante microscopía de fuerza atómica fue llevada a cabo utilizando un AFM Nanosurf easyScan multimodo con cabezal Nanotec. Las muestras fueron observadas utilizando el modo dinámico. La amplitud de vibración libre estuvo en el rango entre 160 y 200 mV. (**Fig. 29**)

Para la caracterización mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo, el microscopio utilizado fue un SEM SU 8000 Hitachi. El equipo fue equipado con un filamento de tungsteno y trabaja en modo de alto vacío (**Fig. 30**).

Para la preparación de las muestras se trabajó mediante el siguiente proceso: Se selecciona una sección de $5 \times 2 \text{ cm}^2$ y se coloca en nitrógeno líquido (temperatura de evaporación igual a -195.8°C) durante dos minutos. Después, se procede a realizar una fractura, la cual debe ser frágil en su totalidad. A continuación, se selecciona una zona de $5 \times 5 \text{ mm}^2$ en la zona de fractura. Luego, las muestras se metalizan en un equipo Sputter Coater Polaron SC7640 con blanco de oro-paladio (Au/Pd) y oro. El recubrimiento se realizó con una aleación Au/Pd 80/20.



Figura 29. Microscopio de fuerza atómica Nanosurf easyScan.



Figura 30. Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo SU 8000 Hitachi.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se discuten los resultados obtenidos para los ensayos de difracción de rayos X (XRD), espectroscopía de infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR), análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría de barrido diferencial (DSC), microscopía de fuerza atómica (AFM), microscopía electrónica de barrido (SEM) y pruebas de tracción.

Los difractogramas obtenidos presentan resultados típicos de una estructura totalmente amorfa, por lo que se determina que el porcentaje de nanopartículas cristalinas no es suficiente para presentar picos característicos de cristalinidad en XRD. Esta ausencia de cristalinidad en todos los casos, tanto en las películas de control, como en las reforzadas, impide que se presenten cambios significativos en la estabilidad térmica y en la temperatura de transición vítrea de la matriz, como se comprueba en las pruebas TGA y DSC respectivas, reforzando los resultados obtenidos por difracción.

Las imágenes de microscopía AFM y SEM muestran la superficie rugosa y amorfa de la carragenina, la cual se modifica según la presencia de diversos tipos de nanopartículas, por lo que se infiere que existe algún tipo de interacción presente entre la matriz y los refuerzos. Según los espectros FTIR, estas interacciones no son de carácter químico, es decir no existe presencia de nuevos enlaces químicos entre los grupos funcionales libres en las superficies. Esta interacción es de orden físico, por lo que la mayor cantidad de grupos funcionales se encuentran unidos intermolecularmente mediante puentes de hidrógeno. Este tipo de interacciones garantizan un significativo aumento en las propiedades mecánicas de los nanocompuestos.

Los ensayos mecánicos realizados nos permiten observar claramente que existe una mejora en las propiedades mecánicas de todos los nanocompuestos analizados, aumentando de manera proporcional al porcentaje de nanopartículas de refuerzo del nanocompuesto. El efecto que permite la mejora de las propiedades físicas se denomina “red de percolación”, la cual está enlazada por puentes de hidrógeno. El fenómeno de percolación también influye directamente en la conductividad y resistividad eléctrica de los materiales, en función de las propiedades de los nanorefuerzos presentes en cada tipo de nanocompuesto (**ver Anexo 2**).

3.1. Análisis Cristalográfico

En esta sección se presentan los resultados del ensayo de Difracción de rayos X efectuado a las muestras de películas de carragenina, tanto en estado puro como reforzadas con las diferentes nanopartículas estudiadas en este trabajo.

Los difractogramas de rayos X para los nanocompuestos de carragenina con óxido de grafeno se muestran en la **Fig. 31**, los resultados para las películas reforzadas con MWCNT se observan en la **Fig. 32**, y en el caso de los nanocompuestos reforzados con SWCNT, los resultados se observan en la **Fig. 33**.

En las **Fig. 31**, **Fig. 32** y **Fig. 33**, se observa una típica estructura no cristalina, que presenta un pico muy ancho cerca al valor de $2\theta = 20^\circ$, el cual es un valor característico en estructuras amorfas [45]. La formación de una estructura amorfa se debe a la presencia de cadenas poliméricas de carragenina distribuidas al azar [177]. En el proceso de preparación de los nanocompuestos, el biopolímero fue introducido en un medio acuoso y sus largas cadenas poliméricas se ven reducidas en su longitud o son destruidas, por lo tanto, al terminar el proceso, las cadenas de carragenina se reorganizan al azar en un orden totalmente irregular, dando paso a la estructura amorfa y transparente que se observa en el film de control. No obstante, es evidente la presencia de un pequeño pico de difracción en el valor de $2\theta = 28,4^\circ$, que aparece probablemente por la presencia de sales inorgánicas presentes en los films. Estas sales se encuentran en los nanocompuestos como residuos propios del proceso de extracción del polisacárido. Este pico puede verse reducido si es que estas sales residuales interactúan con los refuerzos añadidos a la matriz, como se observa en la **Fig. 31**. Se sabe que la formación de un gel de carragenina es precedida por una transición desordenada de hélices de polisacárido a nivel molecular, la cual constituye materiales de muy baja cristalinidad, los cuales no son detectados por el método XRD. Los polisacáridos interactúan con el agua de forma natural, de tal manera que presentan transiciones estructurales inducidas por la presencia de agua, afectando la movilidad molecular y sus propiedades funcionales [178].

La adición de nanorefuerzos a la matriz de carragenina, en las proporciones estudiadas, no afecta las propiedades amorfas del polisacárido. Se debe tener en cuenta que estas propiedades favorecen la conductividad iónica del material, debido a que la cadena polimérica en la fase amorfa es más flexible dando como resultado la segmentación

del material [179]. Sin embargo, al aumentar la concentración de refuerzos cristalinos tales como los CNT en la matriz amorfa, se observará la presencia de un pico cristalino en un valor aproximado de $2\theta = 26^\circ$, ligado al espaciamiento $d = 0.36$ nm, relacionado a la distancia que existe entre las múltiples capas cilíndricas de los MWCNTs [180], como sugiere el difractograma en la **Fig. 32**, y, en menor medida, la **Fig. 33**. A mayor contenido de nanopartículas, la cristalinidad del nanocompuesto aumenta [181], por lo que se infiere que si se hubiera procedido con el análisis de muestras con mayor porcentaje de refuerzo, se observaría la aparición de un pico de difracción característico (26.46° para óxido de grafeno [182] y 25.8° para nanotubos de carbono [180]) en las diversas estructuras de carbono, debido a la naturaleza intrínseca de los nanorefuerzos estudiados en todos los casos.

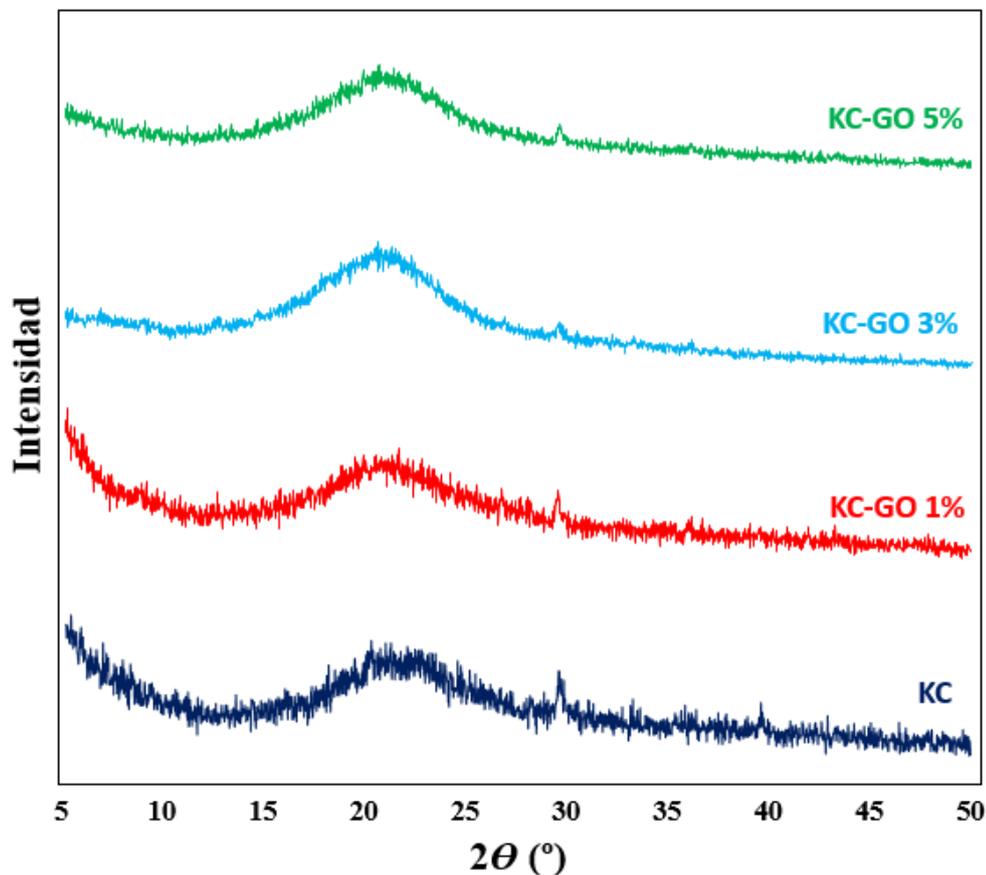


Figura 31. Difractogramas de rayos X para las películas del nanocompuesto KC-GO al 0%, 1%, 3% y 5%.

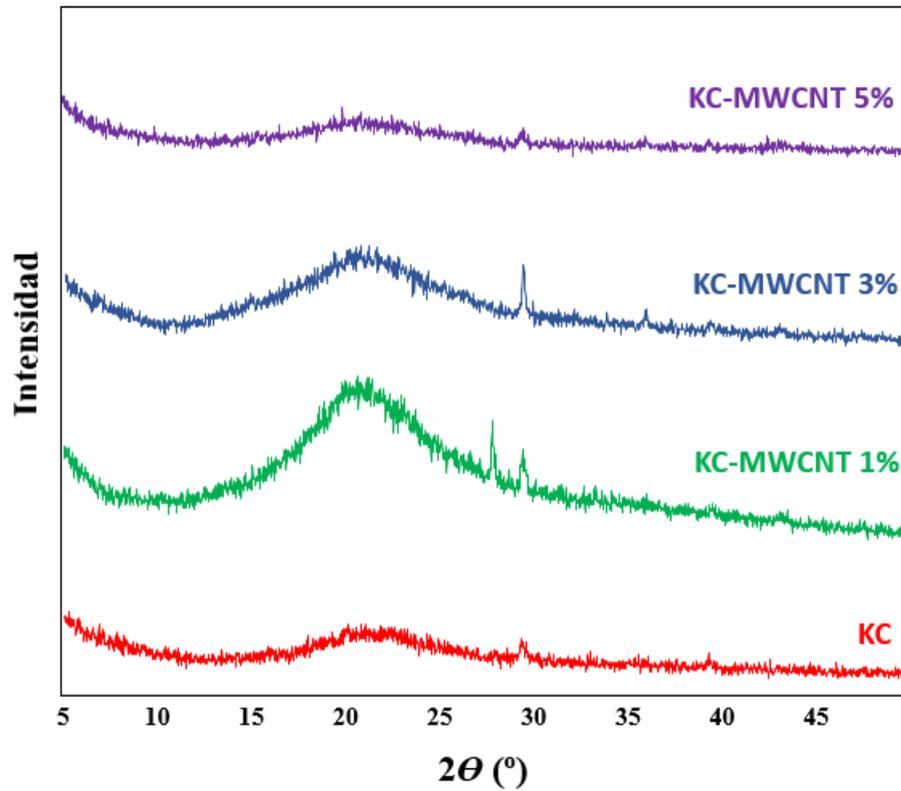


Figura 32. Difractogramas de rayos X para las películas del nanocompuesto KC-MWCNT al 0%, 1%, 3% y 5%.

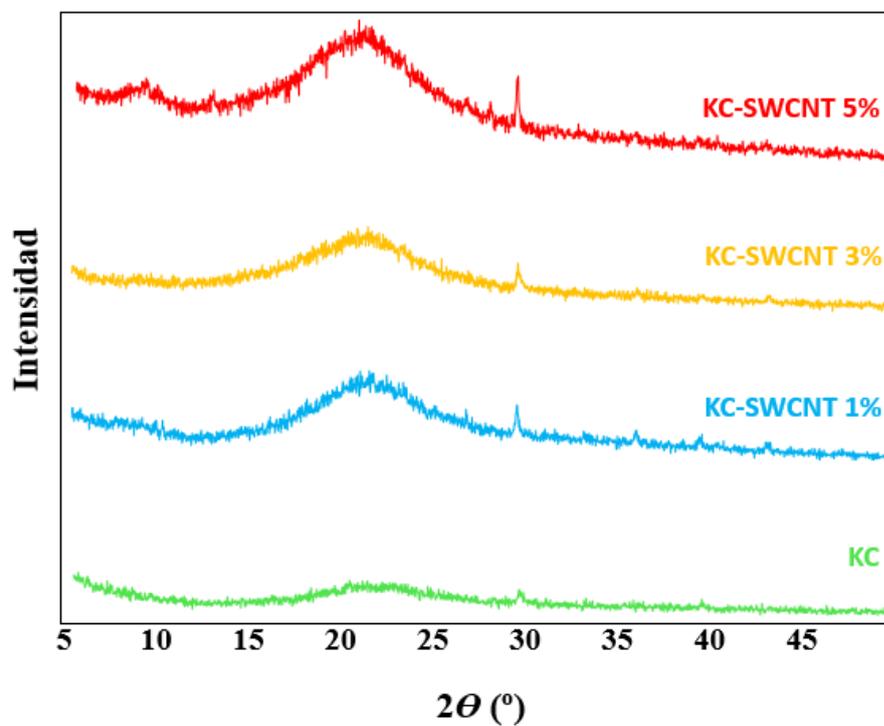


Figura 33. Difractogramas de rayos X para las películas del nanocompuesto KC-SWCNT al 0%, 1%, 3% y 5%.

3.2. Análisis por Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier

En esta sección se presentan los resultados del ensayo de Espectroscopía de Infrarrojo por el método de la Transformada de Fourier, efectuado a las diversas muestras de películas de carragenina reforzadas. Se presentarán los diagramas de porcentaje de transmitancia vs número de onda (cm^{-1}), con los cuales se determinarán los picos o bandas de absorción del espectro de infrarrojo, que servirán para efectuar un análisis posterior que nos permita identificar los grupos funcionales de cada una de las muestras.

En la **Fig. 34** se muestran los espectros de infrarrojo para la muestra de carragenina en estado puro obtenida en el laboratorio, la cual servirá de referencia inicial para la comparación y el respectivo análisis de las propiedades estructurales de las películas formadas a partir de este biopolímero.

En la **Fig. 35** se presentan los espectros para los films de carragenina pura (KC) y sus nanocompuestos reforzados con óxido de grafeno (GO) al 1, 3 y 5% (w/v). Por otra parte, en la **Fig. 36** se muestran los espectros de las películas de control y las reforzadas con nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) al 1, 3 y 5% (w/v). Finalmente, en la **Fig. 37** se presentan los resultados obtenidos para las muestras de control y reforzadas con nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT) al 1, 3 y 5% (w/v).

Tomando como referencia los resultados obtenidos por FTIR en todas las muestras, tanto del biopolímero extraído como de las películas reforzadas con GO, MWCNT y SWCNT en sus distintos porcentajes de refuerzo, se pueden delimitar dos regiones de números de onda para realizar un mejor análisis, siendo la primera zona, la región comprendida entre 4000 cm^{-1} y 2000 cm^{-1} , y la segunda zona, la región comprendida entre 2000 cm^{-1} y 400 cm^{-1} .

En la primera zona, el espectro de infrarrojo muestra una banda de absorción amplia en el rango de $3200 - 3600 \text{ cm}^{-1}$. Estas bandas están relacionadas con el estiramiento y vibración de los grupos hidroxilo O-H presentes en la carragenina [176]. La amplitud de esta banda indica la existencia de puentes de hidrógeno intra e intermoleculares que pueden ser considerados como una interacción válida entre la matriz y los distintos refuerzos estudiados. Los picos de absorción presentes en $2913 - 2931 \text{ cm}^{-1}$, por su

parte, corresponden al estiramiento de los enlaces de los grupos alcanos C-H de la cadena polimérica de la matriz de carragenina [183].

En la región comprendida entre los 2000 cm^{-1} hasta los 550 cm^{-1} , los principales picos de absorción presentes en $1616 - 1625\text{ cm}^{-1}$, aparecen por la presencia del estiramiento y vibración asimétrica de aniones carboxilato COO-1 [179], y se encuentra también superpuesta la región de agua estructural H-O-H inherente a los polisacáridos [184]. Los pequeños picos de absorción que se presentan entre 1350 y 1385 cm^{-1} , son característicos del enlace $-\text{CH}_2-\text{OSO}_3^{-2}$, uno de los enlaces sulfatados típicos en carragenina [185]. El pico que aparece en 1229 cm^{-1} pertenece a la banda característica del estiramiento asimétrico del sulfato ester S-O [186]. A continuación, encontramos pequeños picos en 1146 cm^{-1} que están relacionados a la presencia de enlaces C-O cuando el carbono actúa como puente entre otros elementos [178]. Los valores de los picos cercanos a 1064 cm^{-1} aparecen por la presencia de enlaces C-OH [187] y los picos en 1030 cm^{-1} se relacionan con el estiramiento de enlaces C-O dentro del grupo C-O-C [187]. El pico observado en 920 cm^{-1} corresponde a la 3,6 - anhidro - d - galactosa [176] y el pico característico que aparece en 830 cm^{-1} está relacionado a la presencia de d-galactosa-4-sulfato [184].

Todo este análisis demuestra que tanto la carragenina en estado puro, como todas sus películas de control y reforzadas con diversas nanopartículas presentan muchas similitudes en cuanto a sus espectros de infrarrojo y a sus respectivas bandas de absorción, con lo cual se puede determinar que la interacción entre la matriz y sus refuerzos, en su mayoría, es de tipo físico, en otras palabras, por la presencia de atracciones moleculares de diversos tipos, entre ellos los puentes de hidrógeno. No obstante, es importante recalcar que tanto el GO, como los MWCNT y los SWCNT, funcionalizados con grupos COOH, se ven representados dentro de los resultados obtenidos por FTIR, elevando los valores de transmitancia del pico que aparece en 1030 cm^{-1} , debido a la mayor cantidad de enlaces C-O que se presentan, con respecto a las muestras de control.

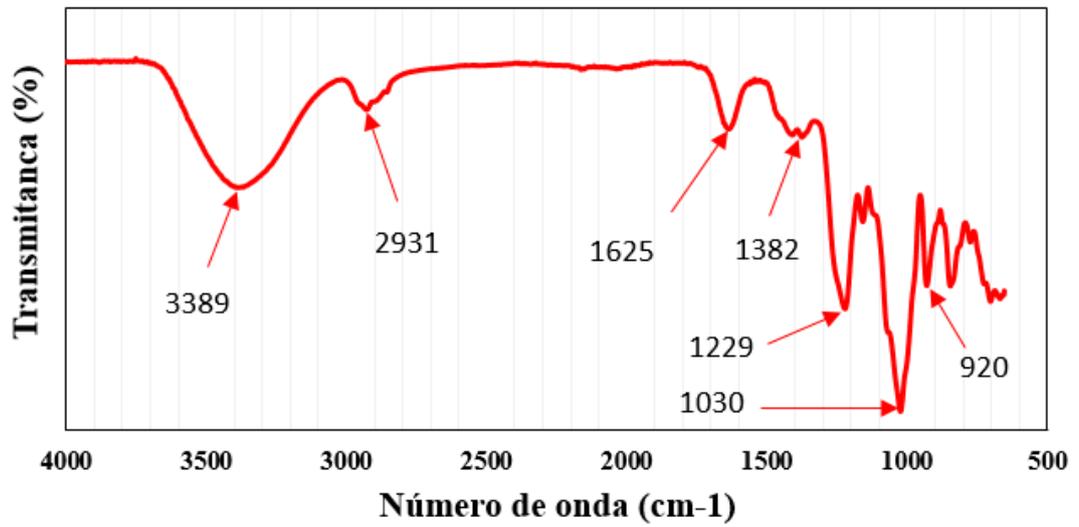


Figura 34. Espectro FTIR de películas de carragenina en estado puro.

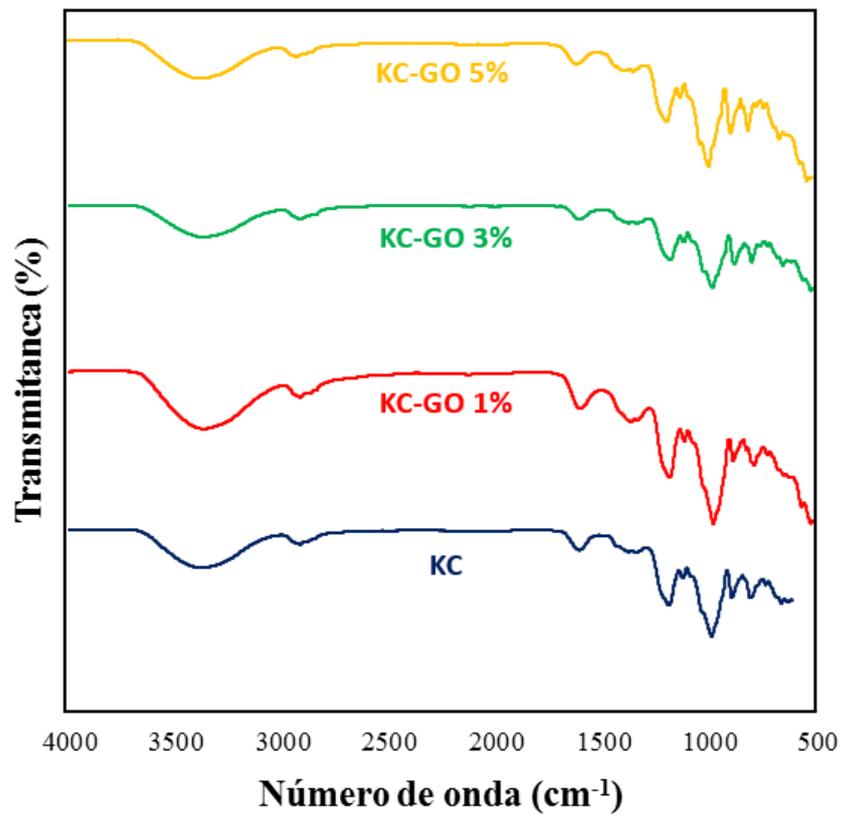


Figura 35. Espectros ATR- FTIR para las películas del nanocompuesto KC-GO al 0%, 1%, 3% y 5%.

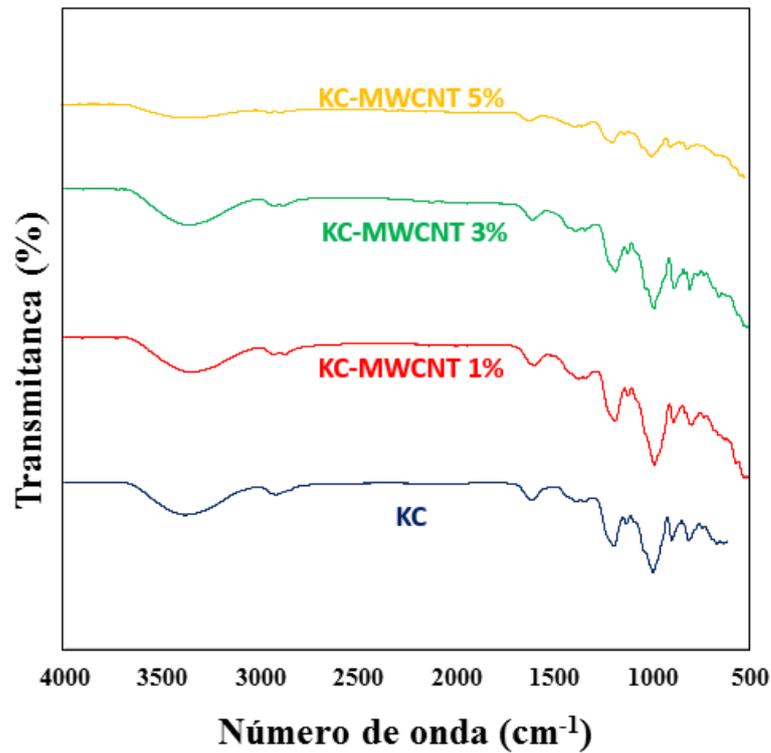


Figura 36. Espectros ATR- FTIR para las películas del nanocompuesto KC-MWCNT al 0%, 1%, 3% y 5%.

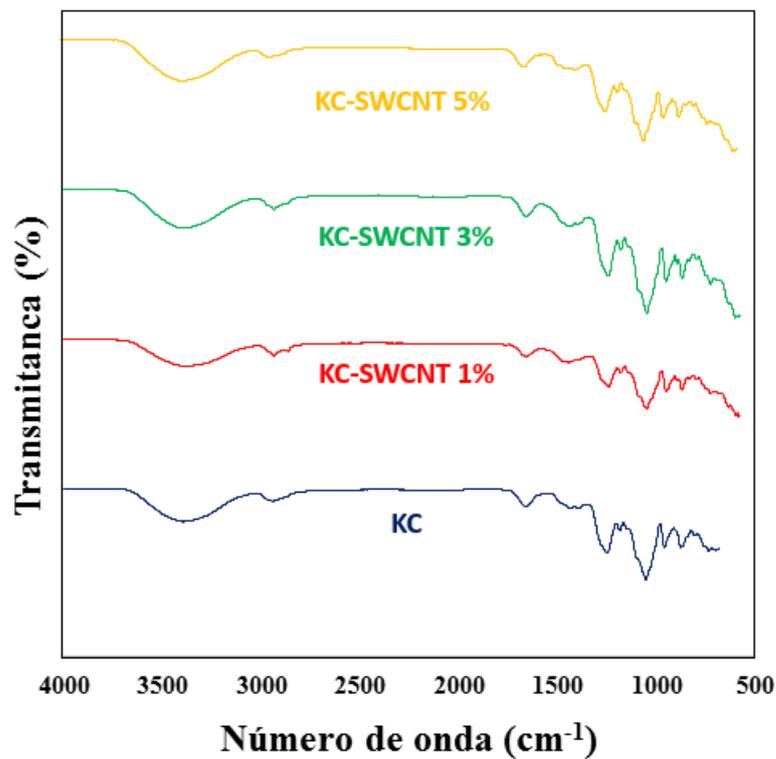


Figura 37. Espectros ATR- FTIR para las películas del nanocompuesto KC-SWCNT al 0%, 1%, 3% y 5%.

3.3. Análisis de Propiedades Mecánicas

En esta sección, se presenta de forma gráfica los resultados de los ensayos de tracción a los que fueron sometidas las diversas probetas de películas de carragenina. En cada caso se presentan las curvas de esfuerzo vs deformación representativas de cada tipo de película estudiada. Para poder apreciar visualmente la variación en el comportamiento mecánico de cada una de las muestras, se consideraron, para cada grado de reforzamiento de las películas de carragenina, las probetas cuyos valores de resistencia a la tracción, módulo elástico y deformación unitaria presentan la menor desviación con respecto a la media obtenida para cada tipo de film analizado.

En primer lugar se presentarán los resultados y análisis de las muestras reforzadas con óxido de grafeno (GO), nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) y nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT). Finalmente, se presentará una evaluación de modelos matemáticos para materiales compuestos, para demostrar y evaluar la aplicabilidad de estos modelos en la predicción de propiedades mecánicas de los films desarrollados.

- **Análisis para nanocompuestos reforzados con GO**

En la **tabla 2** se presentan los valores numéricos de las propiedades mecánicas de las películas de carragenina reforzadas con óxido de grafeno. En la **Fig. 38** se aprecia la curva de esfuerzo vs deformación para los films reforzados con GO. Los valores de esfuerzo máximo y módulo de elasticidad para este tipo de nanocompuestos se observan en las **Fig. 39** y **Fig. 40** respectivamente.

Tabla 2. Propiedades mecánicas de láminas de carragenina reforzadas con GO

	M. de Young (MPa)	Esfuerzo máximo (MPa)	Enlongación máxima (%)
Carragenina	74,63 ± 10,01	12,42 ± 1,71	34,65 ± 2,25
Carragenina+1% GO	85,17 ± 18,13	10,81 ± 1,48	22,92 ± 6,33
Carragenina+3% GO	70,39 ± 14,77	14,14 ± 2,18	42,17 ± 5,51
Carragenina+5% GO	172,33 ± 26,57	24,38 ± 2,9	42,32 ± 7,51

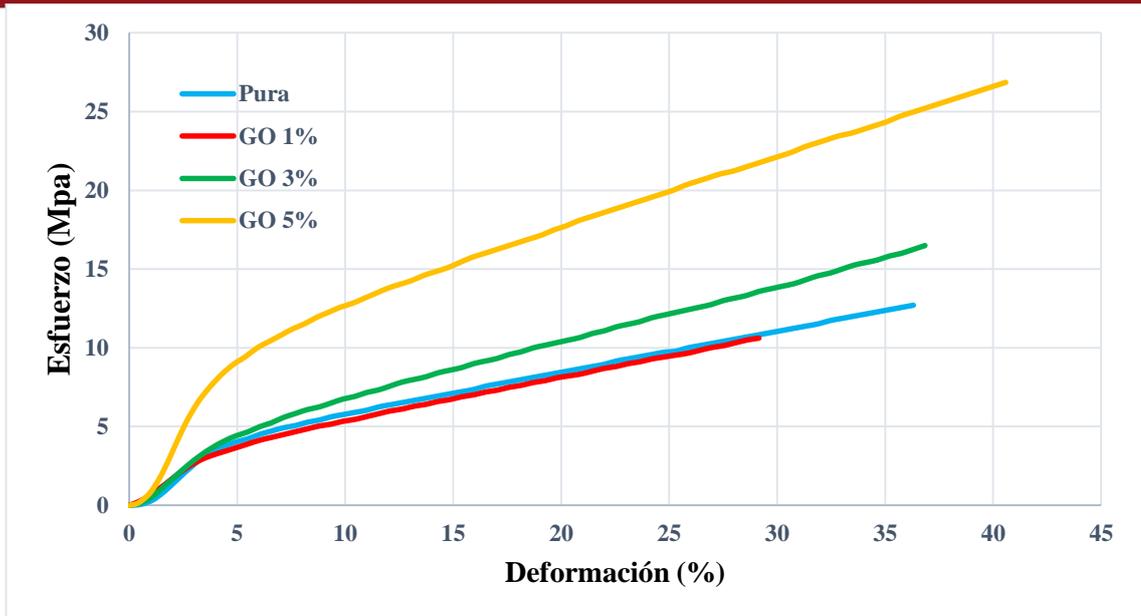


Figura 38. Curvas representativas de esfuerzo-deformación para KC-GO al 0%, 1%, 3% y 5%.

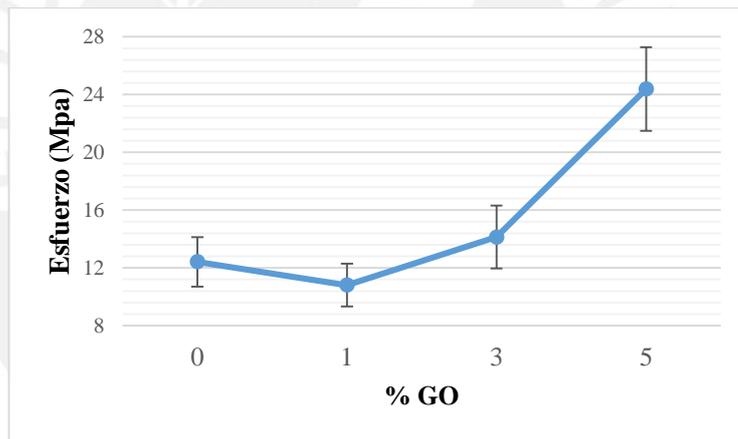


Figura 39. Esfuerzo máximo para los nanocompuestos KC-GO.

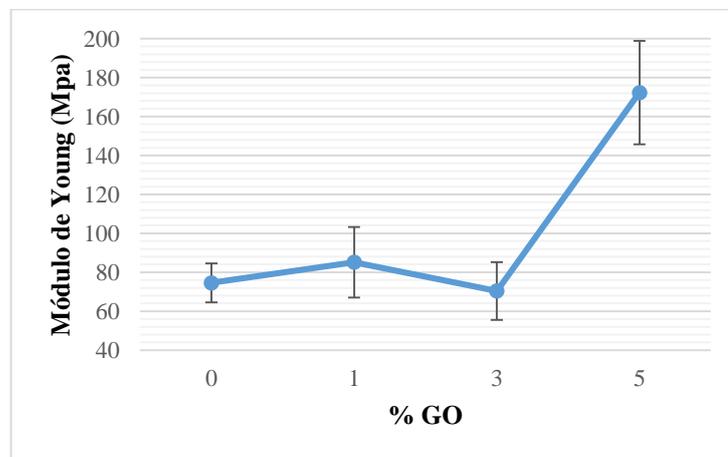


Figura 40. Módulo de elasticidad para los nanocompuestos KC-GO.

A partir de los resultados obtenidos en las pruebas de tracción para las películas reforzadas con distintos porcentajes de óxido de grafeno, se puede apreciar una mejora significativa de las propiedades mecánicas más importantes, detallando sobre todo un aumento importante tanto en el valor de resistencia a la tracción así como también en el módulo de Young de las películas, y en este caso en particular, incluso se observa un notorio incremento del valor de enlongamiento de rotura. Estos resultados, al igual que los obtenidos en FTIR, sugieren una integración efectiva de las nanopartículas de óxido de grafeno en la matriz biopolimérica de carragenina a una escala nanométrica, mediante el mecanismo de puentes de hidrógeno, considerando el peculiar caso donde se ven incrementadas tanto la resistencia mecánica de los films, así como también su capacidad de deformación plástica.

Las películas reforzadas con GO al 1% mostraron una disminución de 12.97% en su valor de resistencia máxima a la tracción, y un incremento del módulo de Young de 14.12%, con respecto a las películas de control. El comportamiento de las películas al 1%, en todos los casos, presenta propiedades mecánicas similares o inferiores a las de la matriz en estado puro, debido a la ausencia de refuerzos en determinadas zonas de la película que garantice el reforzamiento de la misma en toda su longitud. Por su parte, los films reforzados con GO al 3% presentaron un incremento de la resistencia a la tracción de 13.81% frente a los films sin refuerzo, sin embargo, su módulo de Young disminuyó en 5.67%.

Las películas reforzadas con GO al 5% presentan incrementos considerables tanto en su valor de resistencia a la tracción como en su módulo de elasticidad, aumentando en 96.29% y 130.92%, respectivamente. La deformación a la rotura en los films de GO al 5% se vio incrementada en 22.13%. Es importante tomar en cuenta esta propiedad ya que normalmente al presentarse una mejora en la resistencia mecánica de los films inherentemente se presenta la rigidización del material, situación que no sucede en este caso. La abundante presencia de puentes de hidrógeno presentes por los grupos funcionales libres en la superficie del óxido de grafeno pueden ser la razón de este comportamiento.

Las tendencias de la resistencia a la tracción y del módulo de Young pueden ser observadas gráficamente en las **Fig. 39** y **Fig. 40**, donde se puede notar que, en líneas generales, el incremento de las propiedades mecánicas de los nanocompuestos está

directamente relacionado con el porcentaje de nanorefuerzo considerado en la fabricación de las muestras.

- **Análisis para nanocompuestos reforzados con MWCNT**

En la **tabla 3** se presentan los valores numéricos de las propiedades mecánicas de las películas de carragenina reforzadas con nanotubos de carbono de pared múltiple. En la **Fig. 41** se aprecia la curva de esfuerzo vs deformación para los films reforzados con MWCNT. Los valores de esfuerzo máximo y módulo de elasticidad para este tipo de nanocompuestos se observan en las **Fig. 42** y **Fig. 43**.

Tabla 3. Propiedades mecánicas de láminas de carragenina reforzadas con MWCNT.

	M. de Young (MPa)	Esfuerzo máximo (MPa)	Elongación máxima (%)
Carragenina	74,63 ± 10,01	12,42 ± 1,71	34,65 ± 2,25
Carragenina+1% MW	134,61 ± 9,05	11,77 ± 1,38	21,82 ± 2,22
Carragenina+3% MW	176,86 ± 22,17	16,98 ± 1,67	24,89 ± 1,82
Carragenina+5% MW	377,63 ± 10,46	22,78 ± 0,74	11,55 ± 1,56

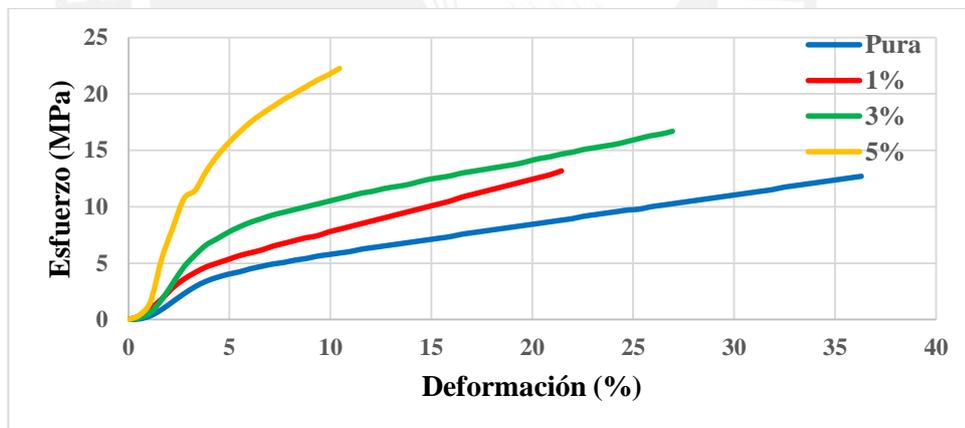


Figura 41. Curvas representativas de esfuerzo-deformación para KC-MWCNT al 0%, 1%, 3% v 5%.

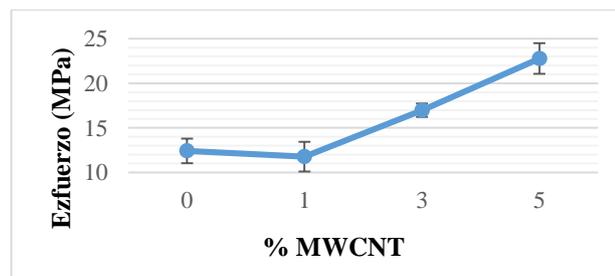


Figura 42. Esfuerzo máximo para los nanocompuestos KC-MWCNT.

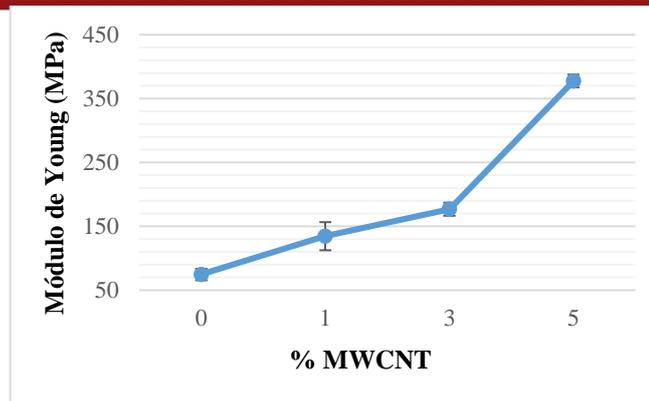


Figura 43. Módulo de elasticidad para los nanocompuestos KC-MWCNT.

En el caso de las películas reforzadas con nanotubos de carbono de pared múltiple, la mejora en las propiedades mecánicas es aún más relevante, tanto en el caso de la resistencia a la tracción, como en el módulo de elasticidad. En este caso, la elongación de rotura disminuye con el aumento de porcentaje de refuerzo.

Las películas reforzadas con MWCNTs al 1% presentaron una disminución de 5.22% en su valor de resistencia a la tracción, con respecto a las muestras puras. Sin embargo, el módulo de elasticidad aumentó en 80.37% en los films reforzados. Con las muestras reforzadas con MWCNTs al 3% se encontró un aumento de 36.72% en la resistencia a la tracción y un aumento de 136.98% en el módulo de Young, en comparación con los films sin presencia de nanotubos. En el caso de los films reforzados con MWCNTs al 5%, se observó un aumento de 83.43% y 406.01% en los valores de resistencia a la tracción y módulo de Young, respectivamente. La deformación a la rotura disminuyó en 66.67% con respecto a las películas de control. Todos estos datos representan una correcta inserción de las nanopartículas de refuerzo que logra un efecto de rigidización en las películas, aumentando su resistencia y disminuyendo su ductilidad.

Es posible deducir que el aumento en las propiedades mecánicas de los films es estrictamente creciente para la resistencia a la tracción y el módulo elástico, y es decreciente para la deformación, siendo todas estas propiedades, funciones del porcentaje de material de refuerzo considerado en la elaboración del nanocompuesto. El comportamiento descrito líneas arriba puede observarse en las **Fig. 42** y **Fig. 43**.

- **Análisis para nanocompuestos reforzados con SWCNT**

En la **tabla 4** se presentan los valores numéricos de las propiedades mecánicas de las películas de carragenina reforzadas con nanotubos de carbono de pared simple. En la **Fig. 44** se aprecia la curva de esfuerzo vs deformación para los films reforzados con SWCNT. Los valores de esfuerzo máximo y módulo de elasticidad para este tipo de nanocompuestos se observan en las **Fig. 45** y **Fig. 46**.

Tabla 4. Propiedades mecánicas de láminas de carragenina reforzadas con SWCNT.

	M. de Young (MPa)	Esfuerzo máximo (MPa)	Enlongación máxima (%)
Carragenina	$74,63 \pm 10,01$	$12,42 \pm 1,71$	$34,65 \pm 2,25$
Carragenina+1% SW	$126,21 \pm 10,18$	$9,95 \pm 0,76$	$17,31 \pm 2,65$
Carragenina+3% SW	$132,56 \pm 23,68$	$12,03 \pm 1,71$	$23,32 \pm 2,48$
Carragenina+5% SW	$502,33 \pm 20,7$	$12,14 \pm 1,65$	$13,68 \pm 2,3$

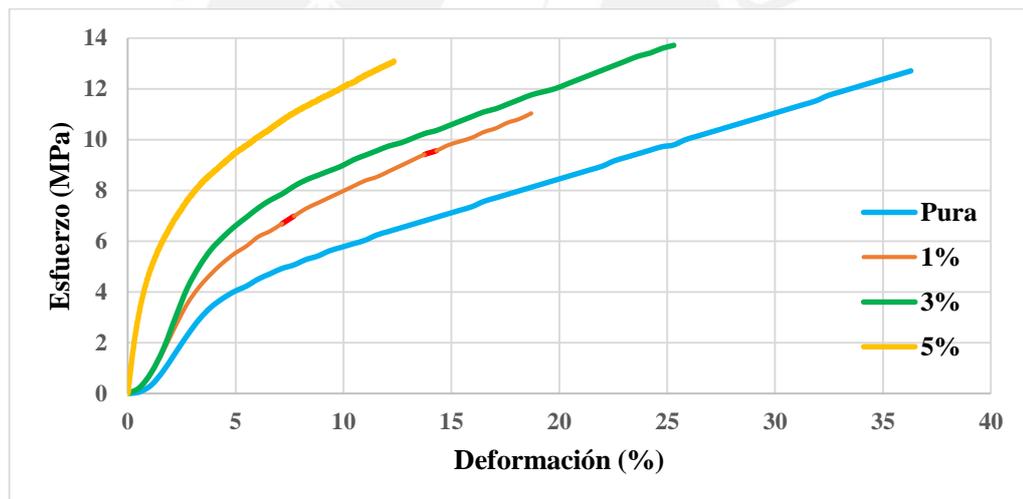


Figura 44. Curvas representativas de esfuerzo-deformación para KC-SWCNT al 0%, 1%, 3% y 5%.

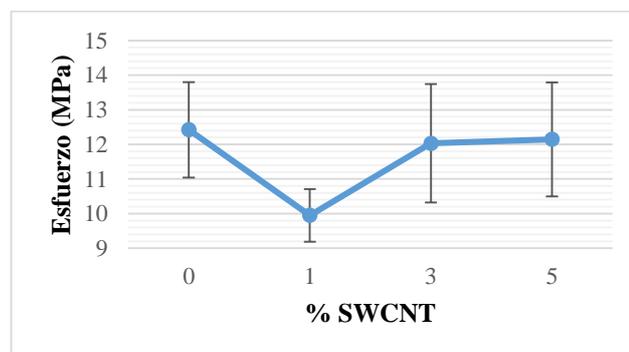


Figura 45. Esfuerzo máximo para los nanocompuestos KC-SWCNT.

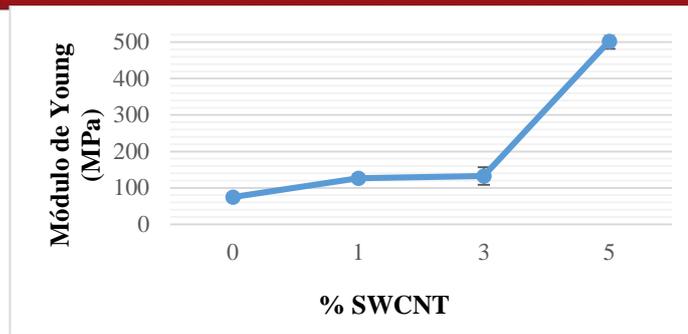


Figura 46. Módulo de elasticidad para los nanocompuestos KC-SWCNT.

En este caso, se presenta el estudio de los cambios en las propiedades mecánicas de los films reforzados con nanotubos de carbono de pared simple. Se puede observar que en este caso, los cambios en el valor de la resistencia a la tracción son pequeños. Se presenta un mejoramiento significativo en el módulo de elasticidad así como una disminución en la deformación de rotura. Los nanocompuestos reforzados con SWCNTs al 1% mostraron una disminución de 19.89% en su valor de resistencia máxima a la tracción, y un incremento del módulo de Young de 69.11%, con respecto a las películas de control. Por su parte, los films reforzados con SWCNTs al 3% presentaron una disminución de la resistencia a la tracción de 3.16% frente a los films sin refuerzo, sin embargo, su módulo de Young aumentó en 77.62%. Las películas reforzadas con SWCNTs al 5% presenta una ligera disminución de 2.22% en su valor de resistencia a la tracción. Sin embargo, se observa un aumento muy notable en el módulo elástico, con una mejora de 573.11% con respecto a los films puros. La deformación a la rotura en los films de SWCNTs al 5% se vio disminuida en 60.55%. Las tendencias de la resistencia a la tracción y del módulo de Young pueden ser observadas gráficamente en las **Fig. 45** y **Fig. 46**.

De los casos estudiados en este trabajo se puede demostrar que la naturaleza de la dependencia de las propiedades mecánicas de un nanocompuesto y el porcentaje de refuerzo existe, pero el mecanismo que gobierna este comportamiento continúa siendo estudiado. También se debe tomar en cuenta el material de refuerzo a considerar ya que se observan distintas variaciones en las propiedades iniciales de la matriz, en función del material elegido. Los resultados para las propiedades mecánicas son conformes con otros estudios similares reportados en la literatura. En todos estos trabajos se reporta un aumento en la resistencia a la tracción y módulo de elasticidad en función al mayor porcentaje de refuerzo en el nanocompuesto [29, 31, 188]. Por

otra parte, se puede observar que para todos los casos estudiados, el mayor incremento relativo en las propiedades de resistencia a la tracción y módulo de Young con respecto a la película sin refuerzo, se da con las películas reforzadas al 5%. Los incrementos en propiedades mecánicas en nanocompuestos se dan exclusivamente para valores relativamente bajos de porcentaje de refuerzo.

Todos los ensayos de tracción presentan valores de desviación estándar que se atribuyen a errores experimentales producto de la preparación de muestras, dispersión de las nanopartículas, fabricación de las probetas de ensayo y errores de medición del área transversal de las probetas ensayadas. Los valores de desviación estándar obtenidos en todas las pruebas se encuentran en un rango similar según autores que han realizado estudios similares [29, 31, 188], debido a que se puso especial énfasis en tratar de reducir los factores mencionados que podrían afectar la medición realizada.

En líneas generales, las interacciones entre matriz y refuerzos poseen gran importancia en materiales nanocompuestos, ya que estas determinan las propiedades mecánicas resultantes. La correcta distribución de partículas de refuerzo permite una correcta transferencia de carga de la matriz a los refuerzos. El efecto de reforzamiento de propiedades mecánicas que se presenta en presencia de los nanorefuerzos se atribuye a un fenómeno denominado “red de percolación”, en el cual, las nanopartículas presentes en la matriz se encuentran enlazadas entre ellas por puentes de hidrógeno. Este tipo de interacción refuerzo-refuerzo no pertenece al modelo clásico de los materiales compuestos, donde sólo se considera la interacción matriz-refuerzo. La formación de esta red se da en presencia de una cantidad crítica de nanopartículas de refuerzo incluidas en la matriz. A esta relación entre la cantidad crítica de refuerzos en relación con el peso de la matriz se le denomina “umbral de percolación”. Al formar una especie de estructura tridimensional entre los refuerzos, se provee al nanocompuesto mejores propiedades mecánicas y eléctricas (en el caso de nanopartículas conductoras).

Los resultados obtenidos en las pruebas de tracción confirman que las propiedades mecánicas de la carragenina se mantienen intactas e incluso pueden ser mejoradas con la técnica utilizada para el desarrollo de los nanocompuestos. Los MWCNTs garantizan las mejores propiedades mecánicas entre los tres tipos de refuerzo evaluados.

3.4. Análisis de Propiedades Térmicas

3.4.1. Análisis Termogravimétrico

El análisis termogravimétrico consiste en un ensayo en el cual las propiedades químicas y físicas de los materiales son medidas como una función del incremento de temperatura, manteniendo para esto constante el valor de la velocidad de calentamiento. En esta sección se presentan los resultados obtenidos para todas las muestras ensayadas mediante esta técnica.

Las curvas TGA de las películas de carragenina reforzadas con GO, MWCNT y SWCNT se presentan en las **Fig. 47**, **Fig. 49** y **Fig. 51**, respectivamente. Las curvas derivadas DTG nos sirven para determinar los valores donde la tendencia de determinado comportamiento térmico obtiene un valor característico. Estas curvas se muestran en las **Fig. 48**, **Fig. 50** y **Fig. 52**.

Para todos los films analizados, las curvas DTG mostraron al menos cuatro eventos térmicos significativos con pérdidas considerables de masa, de los cuales los tres primeros están ligados con la matriz [189] y el cuarto aparece en presencia de refuerzos cuya constitución es primordialmente carbono. La primera etapa está comprendida entre los 50 y 100 °C, la cual es atribuida a la evaporación del agua contenida en el polisacárido [178]. La segunda etapa, entre los 100 y 200 °C, se atribuye la destrucción de los enlaces glicosídicos, y la posterior evaporación del glicerol utilizado en la constitución de las películas [183]. La tercera etapa, que aparece primordialmente cerca a los 260 °C, y que presenta los mayores picos en las curvas DTG, se relacionan con la descomposición del polisacárido, en específico con la pérdida de dióxido de azufre, característico de la estructura de la carragenina [190]. Luego se observa una pérdida constante de masa debida a la lenta degradación de los compuestos restantes pertenecientes a la carragenina, hasta un valor cercano a los 700 °C [191]. La cuarta y última etapa aparece entre los 700 y 800 °C, esto se debe a la completa pérdida de carbono por oxidación, donde se ven afectados los enlaces de carbono tanto del polisacárido como los presentes en el óxido de grafeno y los nanotubos de carbono de pared simple y múltiple. Los residuos están compuestos en su mayoría por otros metales y sus óxidos, los cuales se consideran impurezas o catalizadores del material [192].

Para los nanocompuestos reforzados con GO, la pérdida inicial de agua para las 4 muestras, estuvo en el rango comprendido entre 4.96% y 5.10% para todos los casos. Este resultado sugiere que la capacidad de absorber agua del polisacárido de la matriz, no se ve afectada por la presencia de óxido de grafeno. La pérdida de masa total al fin de la segunda etapa estuvo comprendida entre 15.15% y 15.48%. La pérdida de masa al superar la fase de descomposición térmica del polímero era de 40% en todos los casos, salvo en el film reforzado con GO al 1% donde esta pérdida fue menor. La reacción química predominante en este proceso de degradación y ruptura de los enlaces principales del polisacárido tanto en estado puro como en films reforzados, se denomina pirolisis. Esta reacción es producida en ausencia de oxígeno, y esta condición fue alcanzada debido a que la atmósfera de prueba está compuesta por nitrógeno en su totalidad. La temperatura máxima de degradación para los films en estado puro fue de 258.03 °C. En presencia de nanorefuerzos, esta temperatura máxima se incrementa ligeramente. Para los films al 1%, 3% y 5%, la temperatura máxima de degradación fue de 268.81 °C, 263.04 °C y 265.13%, respectivamente. Luego de una pérdida continua de masa por descomposición lenta de todos los enlaces que forman la matriz y también de la degradación de los refuerzos, las pérdidas de masa totales para los films ensayados fueron las siguientes: 81.45% para los films en estado puro y aproximadamente 74.85% para los films reforzados al 1, 3 y 5%. Esta diferencia de masas residuales comprueba la existencia de materiales de refuerzo que no se han degradado en su totalidad al final de la prueba.

En el caso de los nanocompuestos reforzados con MWCNT, la pérdida de agua para las 4 muestras se encontraba en el rango comprendido entre 4.86% y 5.10% para todos los casos. Se puede inferir entonces que la hidrofiliidad de la carragenina tampoco se ve afectada por la presencia de nanotubos de carbono de pared múltiple. Luego de la evaporación del glicerol al final de la segunda etapa, la pérdida de masa total era de 16.85%, 21.62%, 11.43% y 14.28% para los films al 0, 1, 3 y 5% respectivamente. Luego de la descomposición térmica del polímero por pirolisis, las pérdidas de masas totales para los films puros, al 1, 3 y 5% eran de 40%, 43.27%, 36.32% y 38.17% según el caso. La temperatura máxima de degradación para los films en estado puro fue de 258.03 °C, para los films al 1% fue de 268.66 °C, en el caso de los films al 3% fue de 262.31 °C y en el caso de los films reforzados con MWCNTs al 5% fue de 259.92 °C. La pérdida de masa es lenta y continúa hasta que los enlaces estructurales

de la carragenina y los enlaces C-C de los nanotubos empiezan a romperse a temperaturas cercanas a los 800 °C. La pérdida de masa final para cada film ensayado fue de 81.45% para los films puros. Para los films reforzados las pérdidas finales fueron de 75.04% para las películas al 1%, 72.69% para las reforzadas al 3% y 72.78% para los films con contenido de refuerzo de 5%.

En los films reforzados con SWCNT la pérdida de agua inicial fue de 5.10% para las películas de control, 7.18% para los films al 1%, 4.63% para los films al 3% y 4.16% para los films al 5%. Luego de la pérdida de glicerol, la pérdida de masa total era de 16.85%, 15.89%, 10.58% y 13.84% para los films al 0, 1, 3 y 5% respectivamente. La pérdida de masa total luego de la pirolisis de la matriz fue de 40%, 39.3%, 34.78% y 34.71% para los films al 0, 1, 3 y 5%. La temperatura máxima de degradación en todos los films, tanto los de control como los reforzados al 1, 3 y 5%, fue de 258.03 °C. Luego de la degradación paulatina de toda la estructura de biopolímero y la rotura inicial de enlaces de carbono de los nanotubos, las pérdidas de masa finales registradas fueron de 81.45% para los films puros, 79.8% para los films al 1%, 77.94% para los nanocompuestos al 3% y 76.96% para las películas al 5%.

Como se puede observar, en todos los casos analizados, las películas con mayor temperatura de degradación fueron las reforzadas al 3%. La adición de nanopartículas incrementa ligeramente la cristalinidad de las películas, no obstante, a mayor porcentaje de refuerzo, no se obtienen valores superiores, por lo cual se puede inferir que no ha sido posible alcanzar una dispersión efectiva mayor que garantice una mayor estabilidad térmica. El porcentaje de masa remanente indicado en las curvas de análisis TGA tiene un valor mínimo de 18.55% para el caso de las películas puras, y un valor máximo de 27.31% obtenido con MWCNT al 3%. Estos valores representan la cantidad de productos sin degradar por el proceso de pirolisis, siendo mayor a medida que se incrementa el porcentaje de refuerzo, lo que nos permite afirmar que existe una mayor estabilidad térmica en las películas en presencia de refuerzos cristalinos como los nanotubos de carbono y en menor medida el óxido de grafeno.

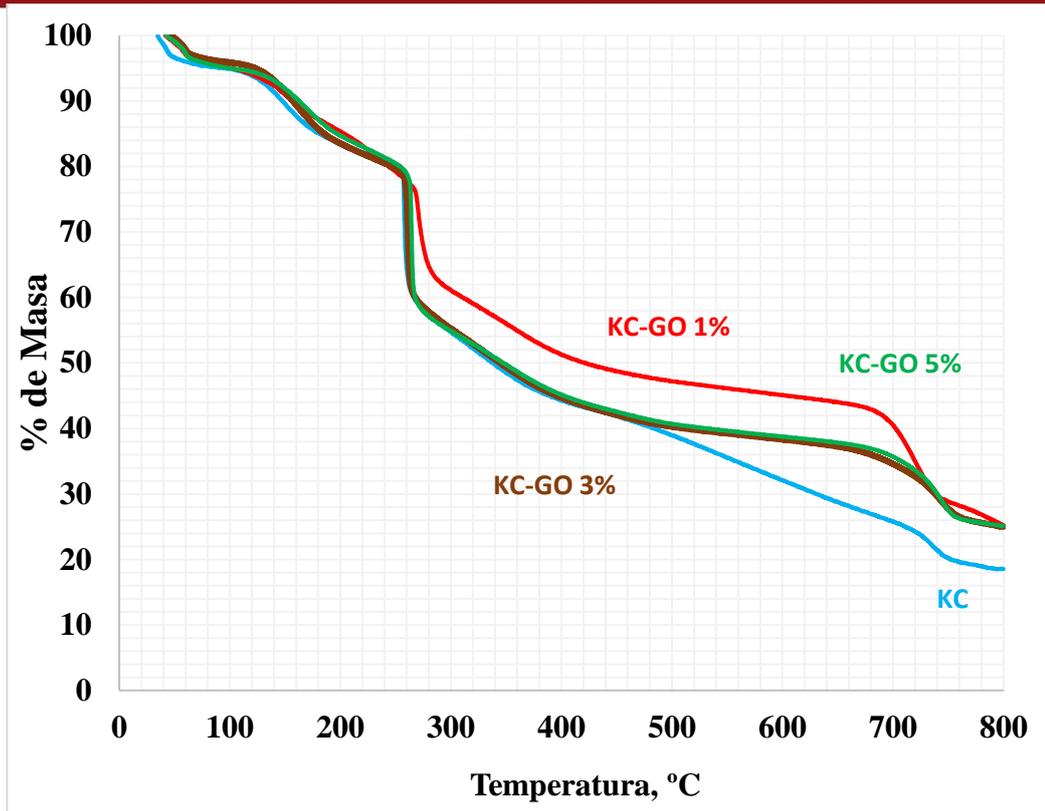


Figura 47. Curvas TGA para los nanocompuestos KC-GO.

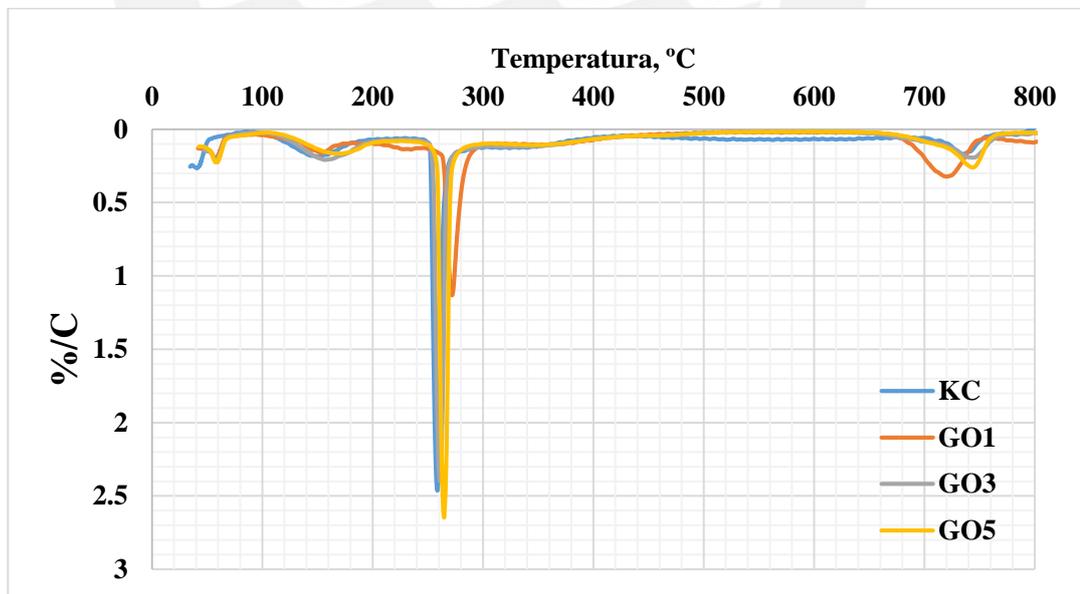


Figura 48. Curvas DTG para los nanocompuestos KC-GO.

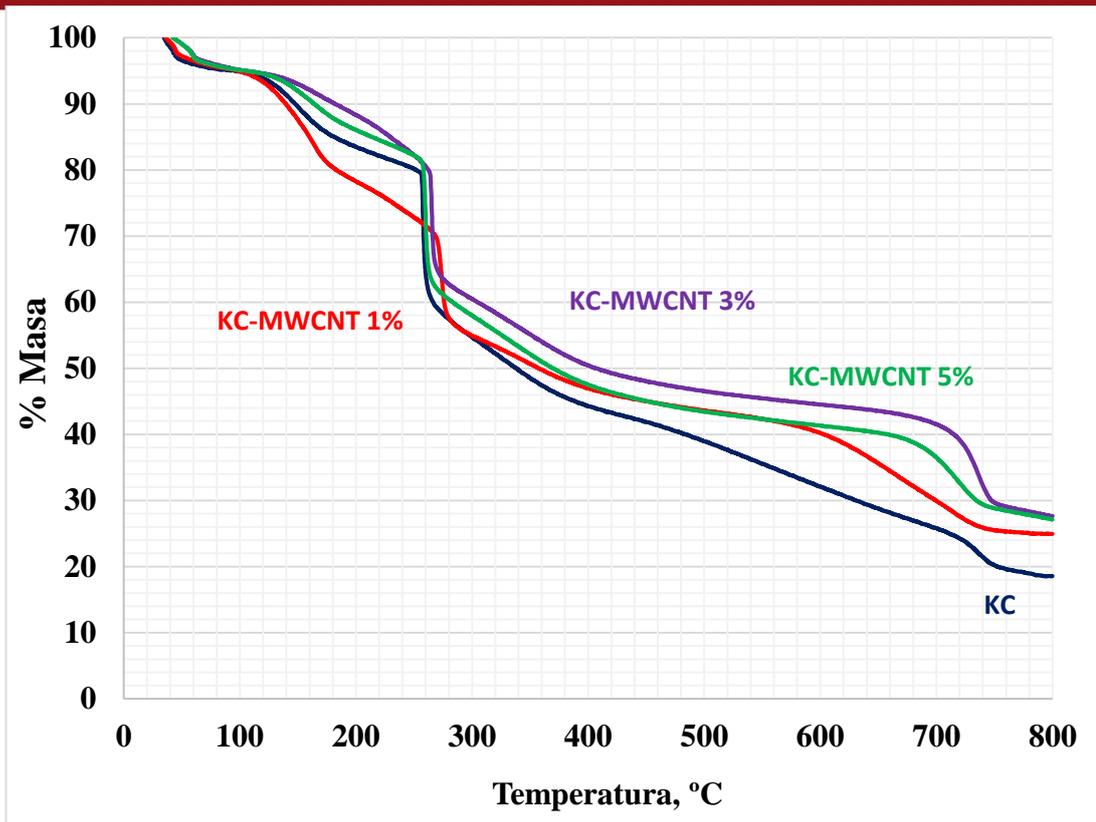


Figura 49. Curvas TGA para los nanocompuestos KC-MWCNT.

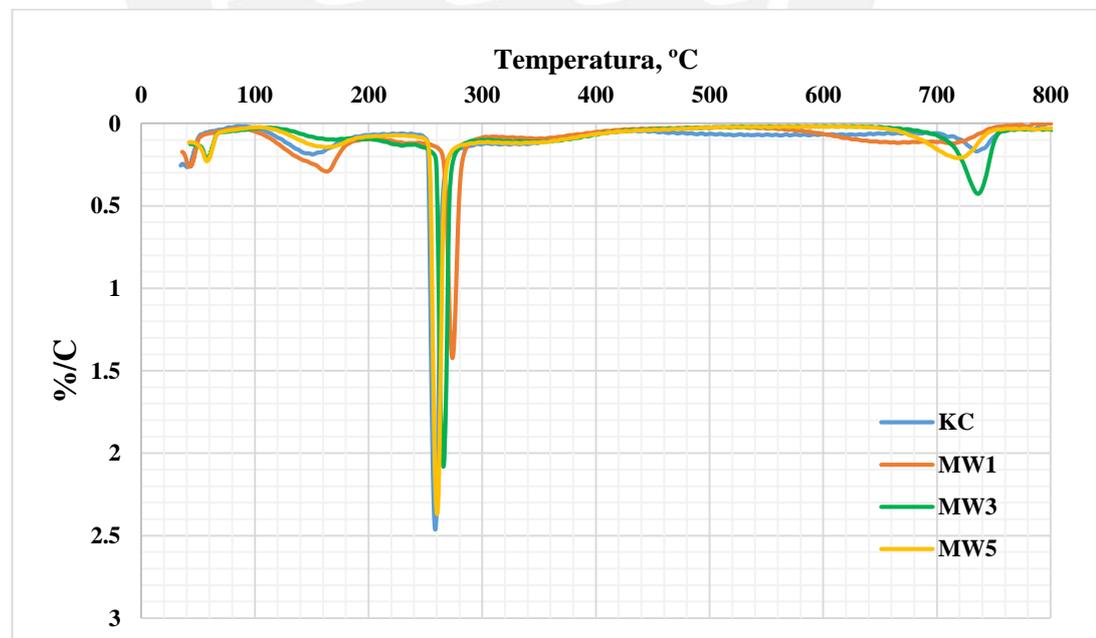


Figura 50. Curvas DTG para los nanocompuestos KC-MWCNT.

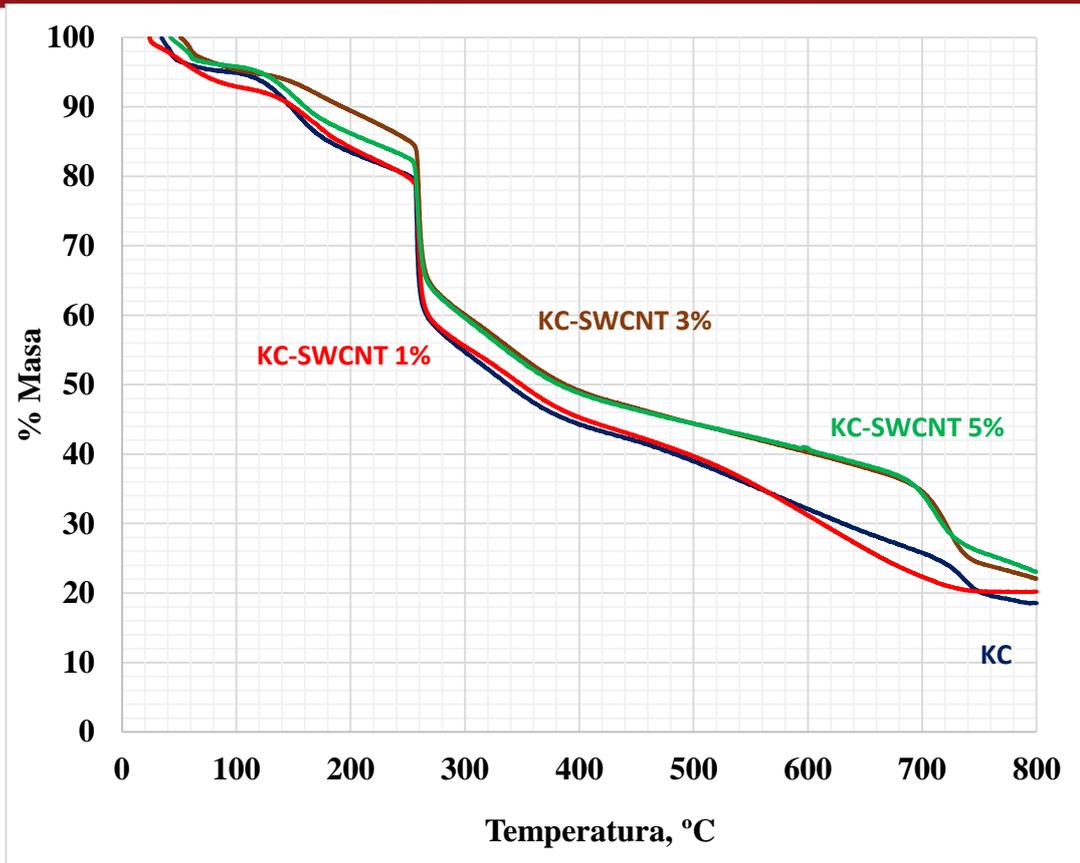


Figura 51. Curvas TGA para los nanocompuestos KC-SWCNT.

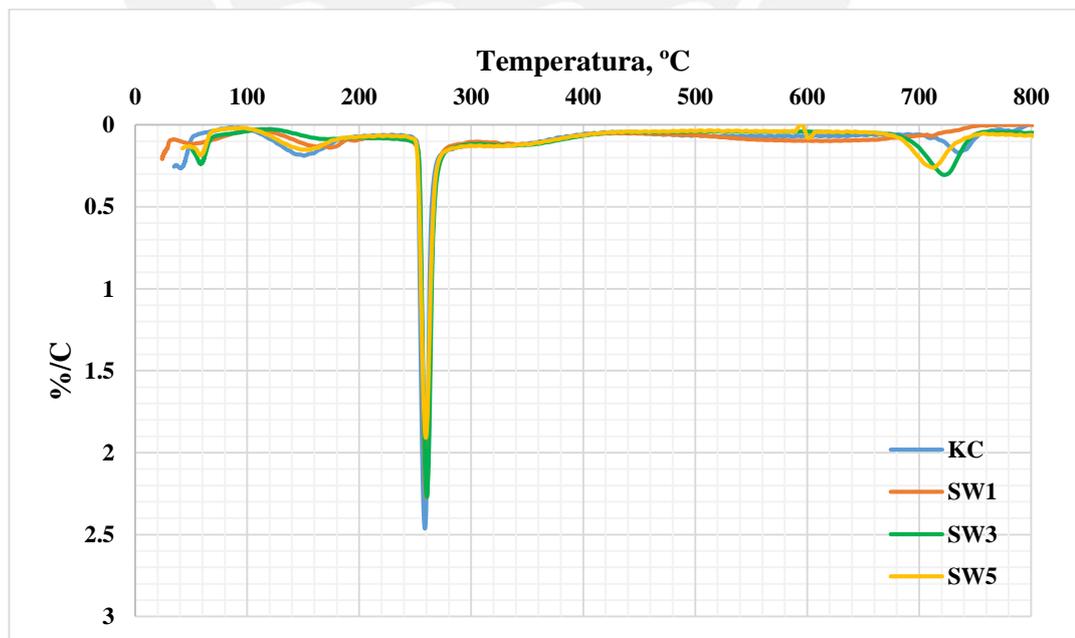


Figura 52. Curvas DTG para los nanocompuestos KC-SWCNT.

3.4.2. Calorimetría de barrido diferencial

Se efectuó un análisis por el método de calorimetría de barrido diferencial para las películas de carragenina sin reforzar. El diagrama de flujo de calor específico vs temperatura se muestra en la **Fig. 53**.

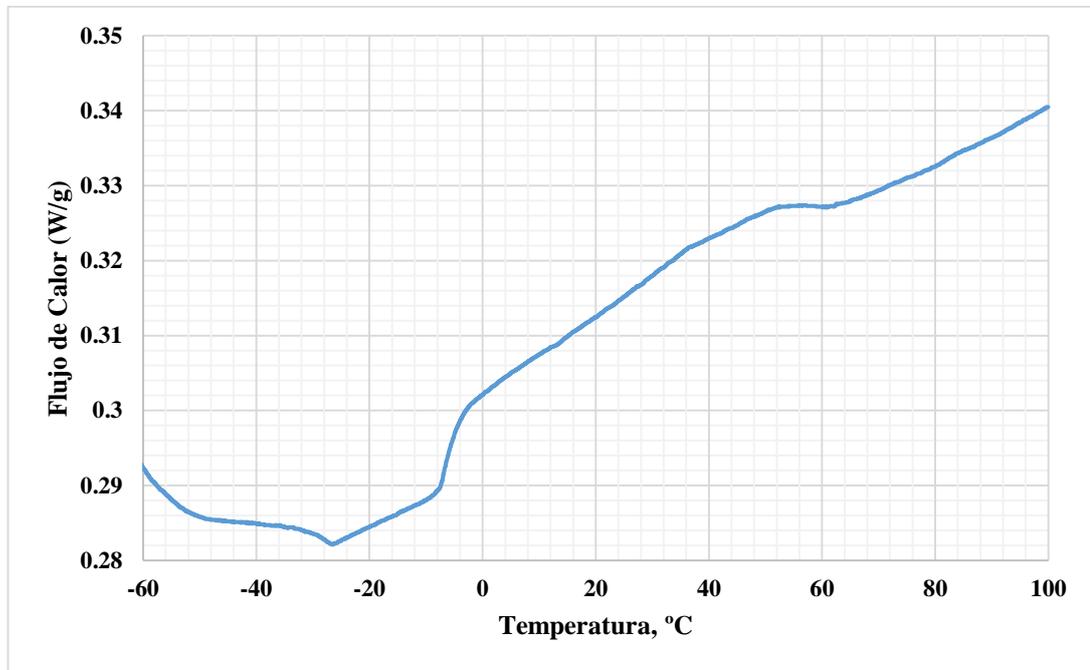


Figura 53. Diagrama de flujo de calor específico vs temperatura para una película de carragenina pura.

Todas las películas, tanto las de control como las reforzadas con nanopartículas, son prácticamente amorfas. Incluso bajo esa condición, no se pudo determinar una temperatura de transición vítrea (T_g) mediante el método de calorimetría de barrido diferencial en el rango de -60 a 100 °C. De acuerdo a otros autores, los valores de la temperatura de transición vítrea son muy difíciles de determinar debido a la poca variación de su capacidad calorífica en la transición vítrea, incluso usando equipos DSC de alta sensibilidad. Se reporta además que la T_g de películas de carragenina se encuentra en un valor cercano a 0 °C [46]. En el caso analizado, observamos un ligero incremento en el flujo de calor para un valor de temperatura de -7.6 °C, que puede ser considerada como la T_g de las películas estudiadas. Debido a que la cristalinidad de los films no se incrementa por el bajo porcentaje de refuerzos cristalinos utilizados, la T_g no va a sufrir variaciones considerables en las películas nanocompuestas.

3.5. Análisis Morfológico

La caracterización morfológica se ha llevado a cabo para poder determinar el efecto que tienen los refuerzos en la formación de los nanocompuestos con matriz de carragenina. Se utilizaron dos métodos de análisis: Microscopía de fuerza atómica (AFM) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

3.5.1. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM):

En la **Fig. 54a** se observa una imagen AFM correspondiente a una película de carragenina sin refuerzo. Esta muestra nos permite observar la superficie del film, el cual presenta características amorfas e irregulares. Comparando esta imagen con las correspondientes a los nanocompuestos reforzados con GO (**Fig. 54b**), MWCNT (**Fig. 54c**) y SWCNT (**Fig. 54d**), todos al 5 %, se puede determinar que los nanorefuerzos afectan cualitativamente la superficie de los films, ya que si bien continúan manteniéndose con un alto nivel de rugosidad, la distribución y morfología en cada caso cambia con respecto a la matriz en estado puro. En el caso de los films reforzados con GO, se observa una especie de capas que pueden representar la acumulación de polímero que se forma alrededor de partículas de óxido de grafeno que actúan como agentes de nucleación. En el caso de los films reforzados con MWCNT se percibe una morfología de fibras alineadas. Esta observación es importante ya que al presentarse fibras en la matriz de naturaleza amorfa, se puede interpretar que los nanotubos han ejercido un rol de concentrador de polímeros que se han acumulado alrededor de las paredes de los nanotubos, presentando por tanto un alto grado de interacción entre matriz y refuerzo, garantizando la presencia de buenas propiedades mecánicas. En los films reforzados con SWCNT se observan pequeñas aglomeraciones de biopolímero con lo cual se infiere que la dispersión no ha sido la más adecuada, no obstante, se puede considerar que estas aglomeraciones se presentan alrededor de los refuerzos con lo que el área de contacto es considerable. Cabe hacer mención que la morfología de la carragenina ha sido reportada previamente con una característica superficie irregular y sumamente rugosa [186].

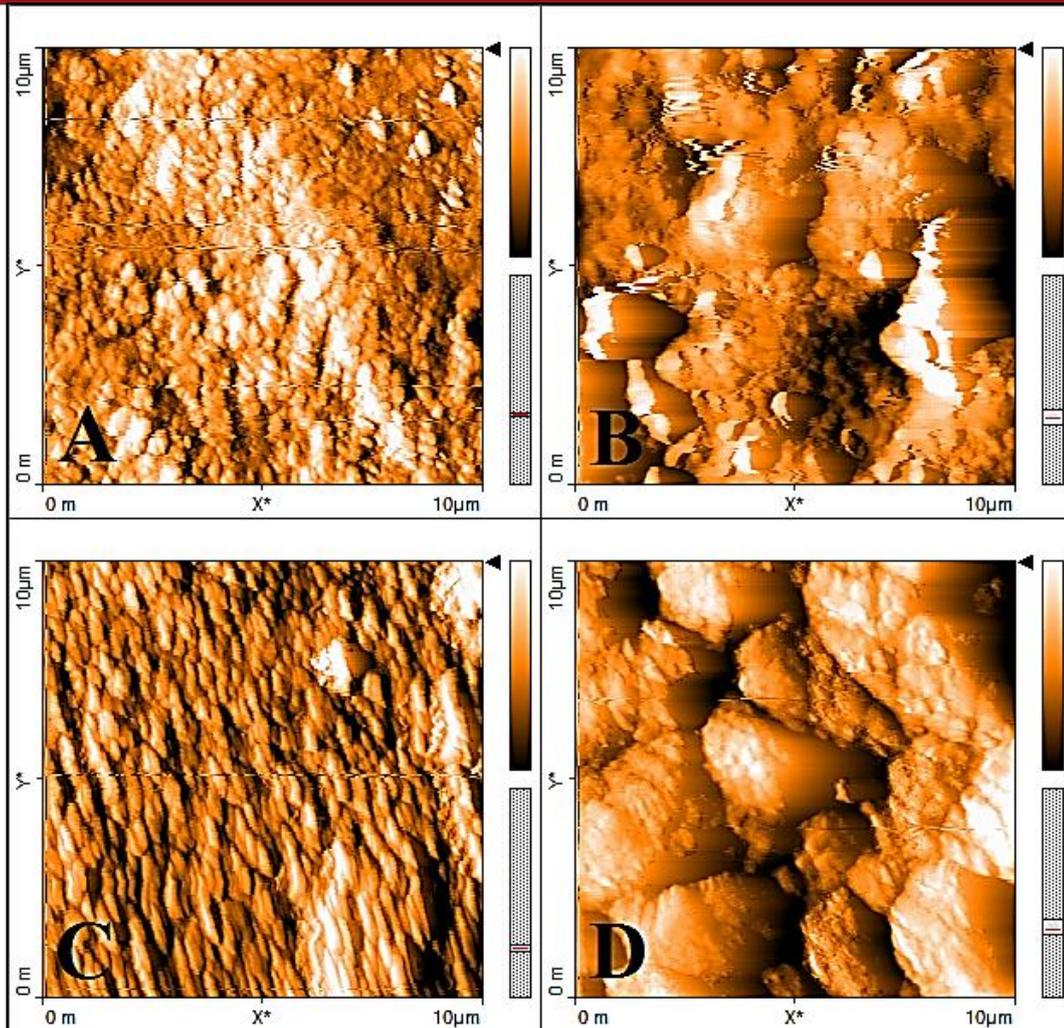


Figura 54. Imágenes AFM de los nanocompuestos: (a) Film de carragenina en estado puro, (b) Film de carragenina con GO al 5%, (c) Film de carragenina con MWCNT al 5%, (d) Film de carragenina con SWCNT al 5%.

3.5.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM):

Las diferencias entre las morfologías de las láminas de carragenina pura y las de los nanocompuestos se pueden apreciar en las imágenes FE-SEM. La morfología de la carragenina en estado puro se puede observar en la **Fig. 55**, donde se reafirma que la superficie de este material es rugosa e irregular. Por otro lado, en la **Fig. 56** se aprecia la morfología de una lámina reforzada con MWCNTs al 3%, los nanotubos presentan una distribución uniforme a lo largo de toda la muestra evaluada, por lo cual se concluye que la técnica de dispersión utilizada ha tenido resultados efectivos. En la **Fig. 57**, se observa la superficie de un film reforzado con MWCNTs al 5%. En este

caso se observa una mayor cantidad de refuerzos, con respecto a la imagen anterior. La dispersión de nanopartículas en este caso también es de excelentes condiciones. En la **Fig. 58** se han determinado los diámetros externos de algunos nanotubos que se encuentran envueltos por la matriz biopolimérica. Todos los diámetros hallados presentan valores menores a 100 nm. La presencia de estos refuerzos y su correcta dispersión dentro de la matriz, garantiza la presencia de cambios notables en cuanto a propiedades mecánicas o eléctricas, debido a la naturaleza intrínseca de estos materiales [193].

La morfología de muestras crio-fracturadas se presenta en la **Fig. 59**. En la **Fig. 59a** se observa el espesor de la muestra en su totalidad, determinando valores similares a los hallados utilizando micrómetros, los cuales están entre 30 y 40 μm . En la **Fig. 59b** se puede ver que la carragenina presenta la misma distribución amorfa e irregular a lo largo de todo el film. Por otra parte, en la **Fig. 59c** se puede determinar que los nanotubos se han distribuido correctamente sin afectar la morfología básica de la matriz. El hecho que tanto el film de control como los nanocompuestos tengan morfologías similares, confirma que la interacción y combinación de la carragenina con los refuerzos se realiza a nivel nanométrico.

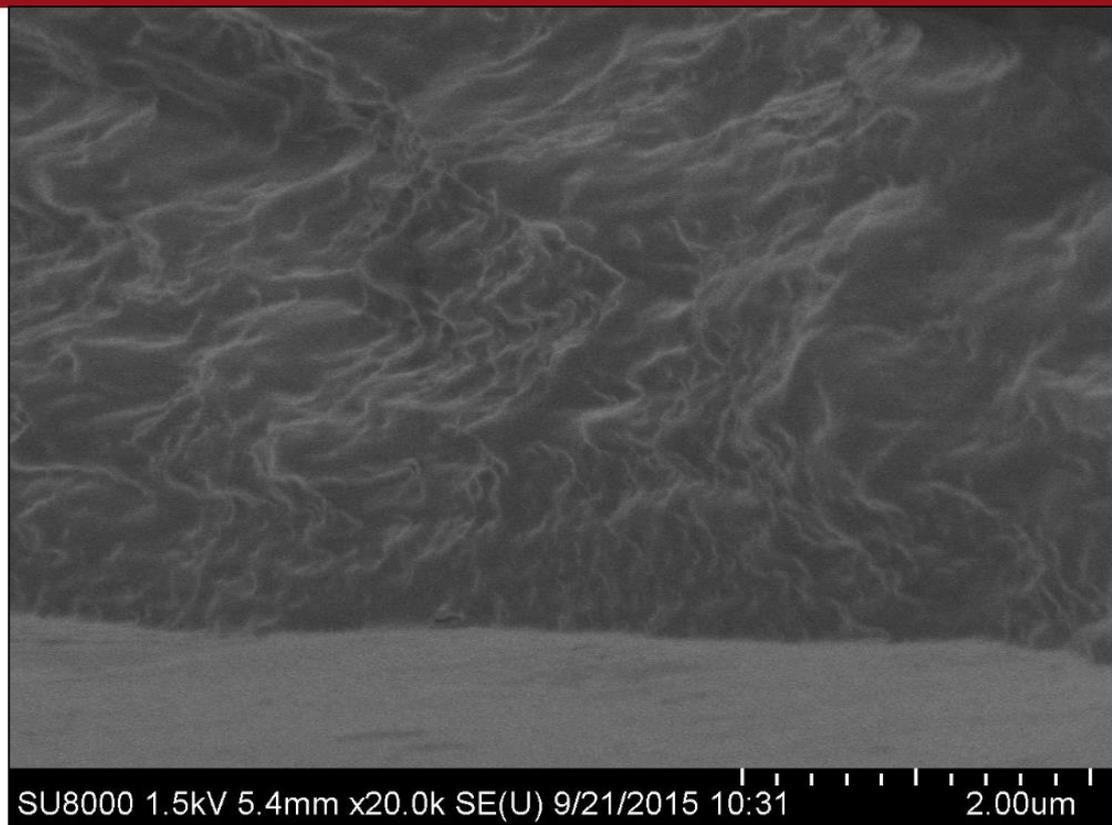


Figura 55. Imagen SEM de lámina de carragenina en estado puro.

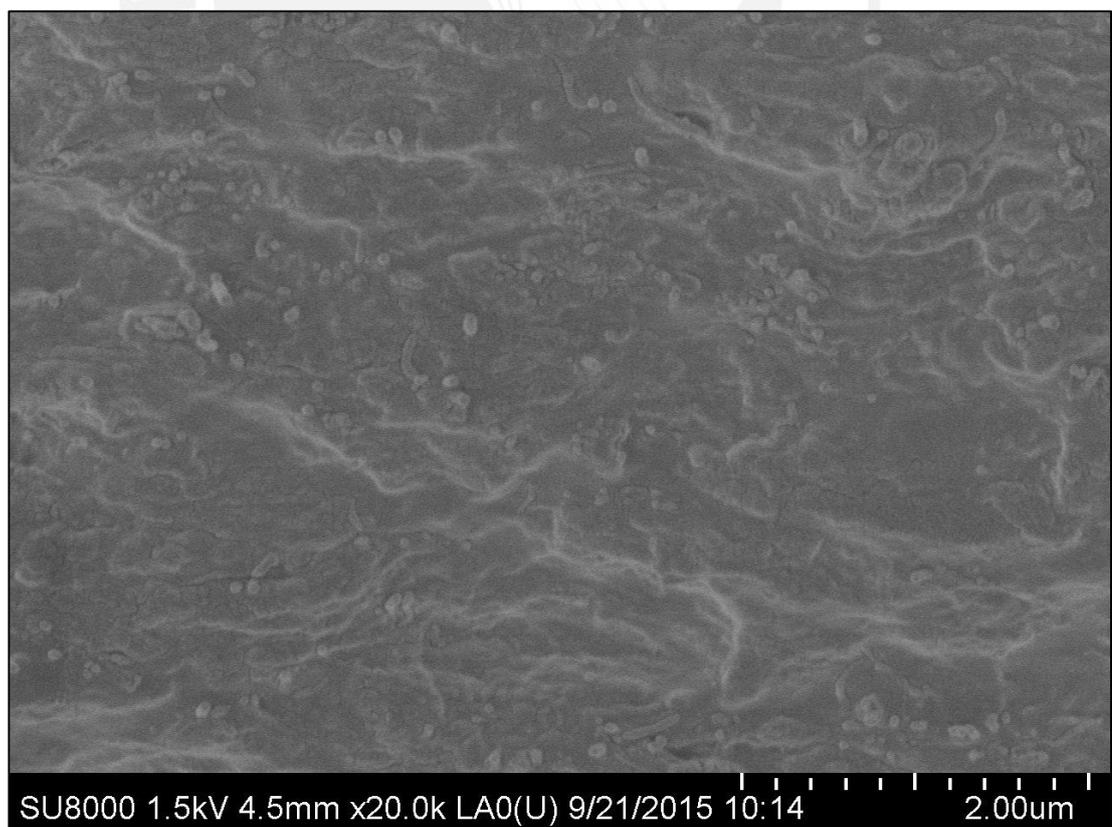


Figura 56. Imagen SEM de lámina de carragenina reforzada con MWCNT al 3%.

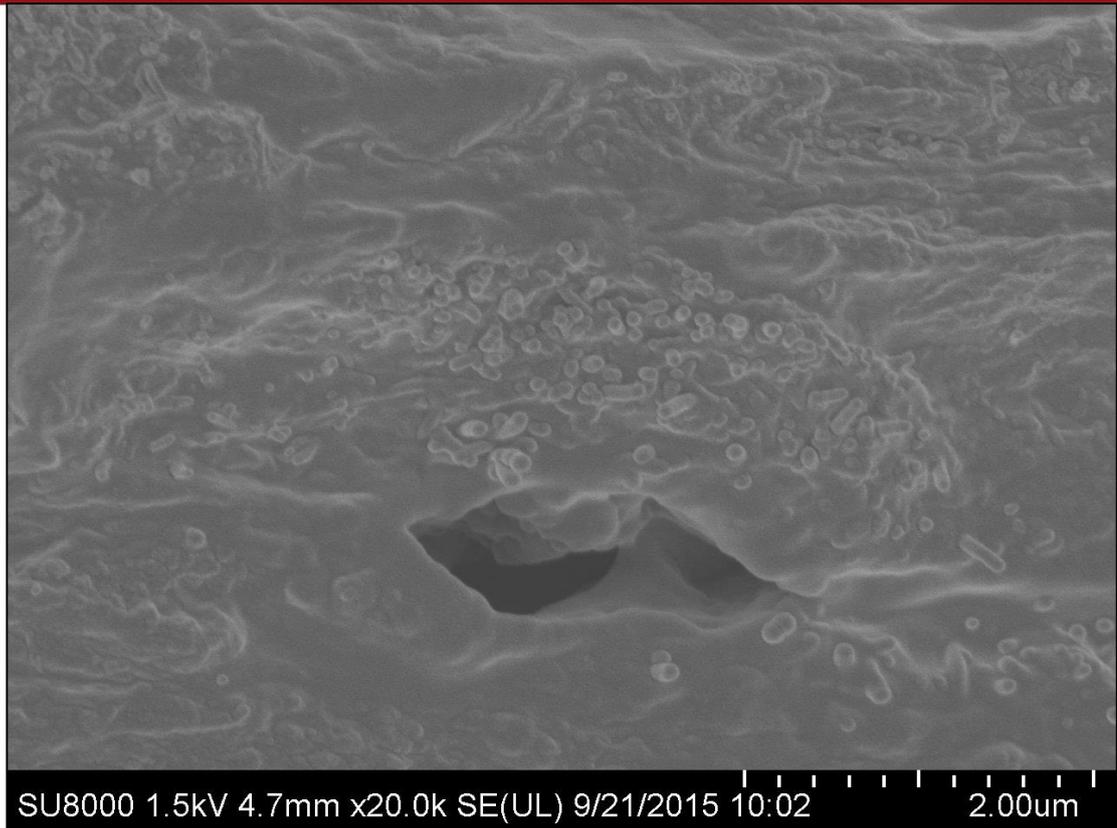


Figura 57. Imagen SEM de lámina de carragenina reforzada con MWCNT al 5%.

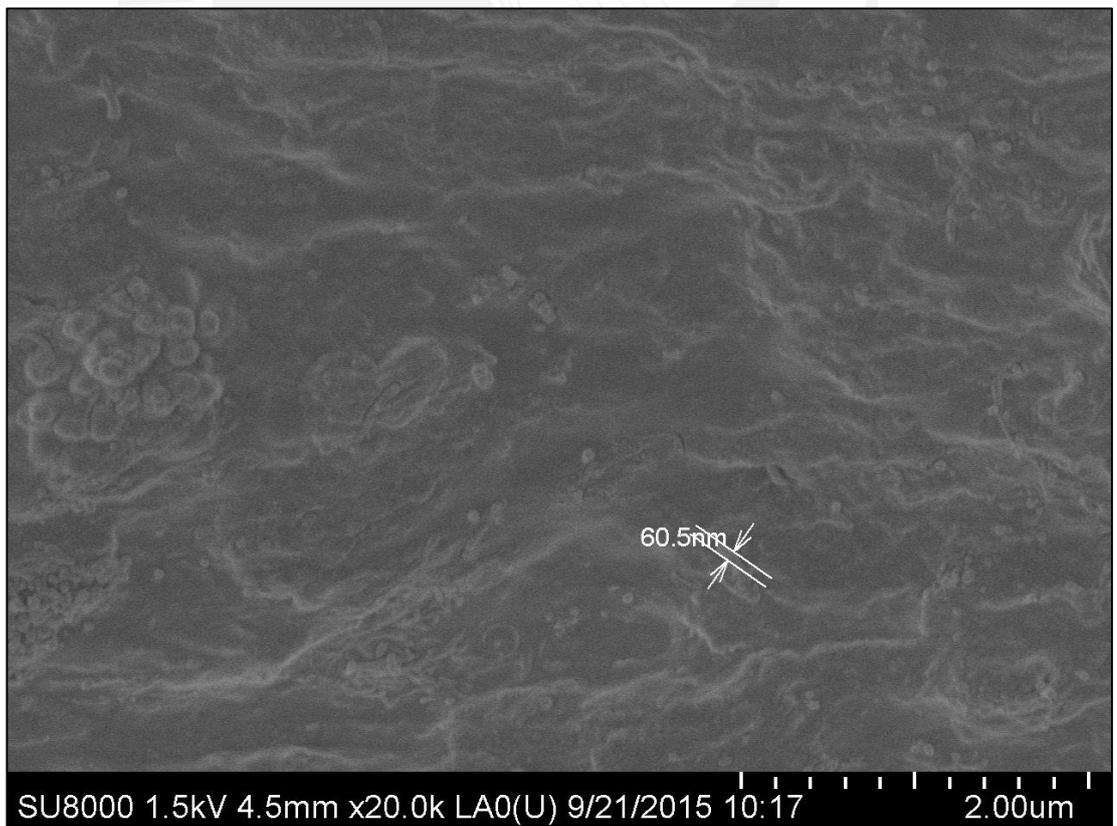


Figura 58. Determinación de dimensiones de los nanotubos MWCNT mediante SEM.

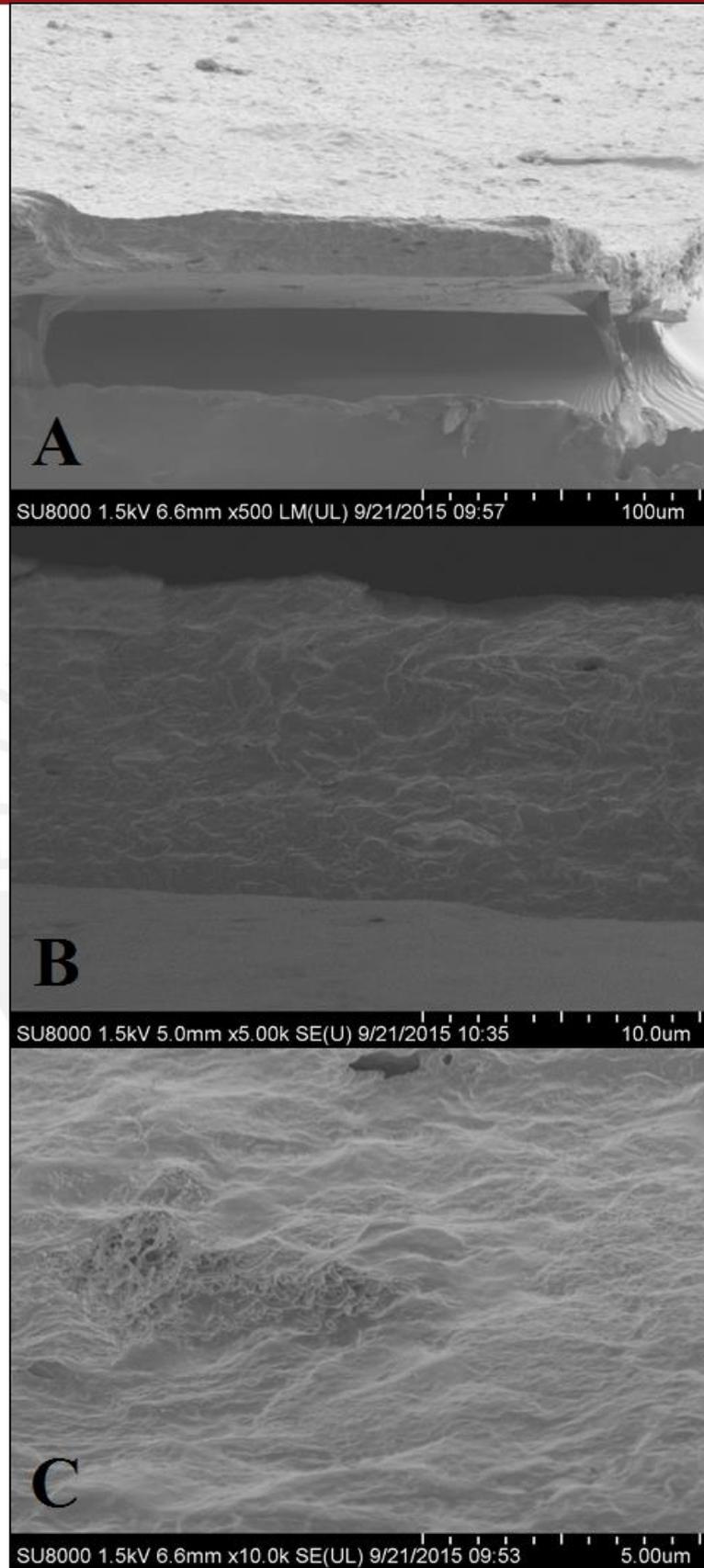


Figura 59. Imágenes SEM de superficies criofracturadas correspondientes a (a) espesor total de una película delgada, (b) lámina de carragenina en estado puro, (c) lámina de nanocompuesto KC-MWCNT.

CONCLUSIONES

Se consiguió extraer carragenina a partir del alga peruana *Chondracanthus Chamissoi*, mediante un procedimiento de extracción en caliente desde un tratamiento con NaOH y posteriormente un proceso de múltiples etapas de precipitación en alcohol isopropílico hasta alcanzar un grado de pureza aceptable.

Se desarrollaron nanocompuestos de carragenina reforzados con tres tipos de nanopartículas distintas: óxido de grafeno, nanotubos de carbono de pared múltiple y nanotubos de carbono de pared simple. Para lograr obtener estos nanocompuestos se utilizó la técnica de mezcla en solución. Los nanocompuestos se desarrollaron con tres porcentajes de peso distinto (1%, 3% y 5%) para cada uno de los tipos de nanopartícula de refuerzo. Los refuerzos fueron sometidos a un tratamiento de ultrasonido previo para garantizar un mayor grado de dispersión.

Las propiedades estructurales determinadas mediante difracción de rayos X indican que la matriz de carragenina es amorfa, y esta propiedad se mantiene en presencia de refuerzos, ya que su porcentaje en peso es muy pequeño como para elevar la cristalinidad del biopolímero de manera considerable.

Los análisis mediante espectroscopía de infrarrojos sugieren que las interacciones de los nanorefuerzos y la matriz son de orden físico, es decir, al no detectarse variaciones importantes en ninguno de los picos característicos de la carragenina, se concluye que los puentes de hidrógeno aparecen entre las superficies en contacto de la matriz y los refuerzos funcionalizados. Este tipo de interacción intermolecular garantiza una variación positiva en las propiedades mecánicas de la matriz en estado puro.

Se logró caracterizar térmicamente a las películas de carragenina elaboradas, determinando sus temperaturas de degradación térmica. Para las películas en estado puro, esta temperatura fue de 258.03 °C, temperatura en la que ocurre la ruptura de los enlaces principales del polisacárido. La mayor variación de esta temperatura se encontró en las películas reforzadas con óxido de grafeno al 1%, donde la temperatura de degradación térmica fue de 268.81 °C. Se puede observar que al aumentar el porcentaje de refuerzo, la temperatura de degradación térmica cada vez es más cercana a la del valor original, por lo que no se puede garantizar que la presencia de estos refuerzos mejoren las propiedades térmicas de la matriz. Se determinó además la

temperatura de transición vítrea de los films de carragenina, con un valor cercano a -7.6 °C.

Las imágenes AFM y SEM de las películas de carragenina en estado puro y en presencia de refuerzos, muestran una superficie totalmente rugosa y amorfa para la carragenina. Las nanopartículas de refuerzo presentan una buena dispersión y una notable interacción con la matriz. En el caso de los nanotubos de carbono incluso se observan estructuras en forma de fibras de carragenina que pueden haberse solidificado alrededor de los nanotubos, por lo que se podría determinar que éstos ejercen un rol importante como agentes de nucleación o concentradores de la matriz, por lo que se espera un alto grado de interacción entre estas dos fases.

Se caracterizaron mecánicamente todos los tipos de películas de carragenina fabricadas, mediante ensayos de tracción. Se obtuvieron valores de resistencia a la tracción, módulo elástico y deformación unitaria, para cada uno de los nanocompuestos evaluados. Las pruebas mecánicas ofrecieron buenos resultados, ya que se observan incrementos considerables en los tres tipos de nanocompuestos analizados. El valor de resistencia a la tracción aumentó hasta en un 93.29% para los nanocompuestos reforzados con óxido de grafeno, y el módulo de elasticidad se elevó en un 573.11% con respecto al film de control, en el caso de los nanocompuestos de nanotubos de carbono de pared simple. Las mejores propiedades mecánicas se encontraron al 5% de refuerzo en todos los casos. También se encontró un decremento máximo porcentual de 66.67% para el valor de la deformación unitaria, en el caso de los nanotubos de carbono de pared múltiple.

En base a las caracterizaciones estructurales, térmicas, morfológicas y mecánicas desarrolladas en la realización de este trabajo, se puede concluir que las películas que pueden presentar las mejores propiedades debido a su buena dispersión y alto grado de interacción matriz-refuerzo, son los nanocompuestos formados por carragenina y reforzados con nanotubos de carbono de pared múltiple, con un porcentaje en masa comprendido entre 3% y 5%. Las propiedades determinadas en este estudio permiten sugerir a estos materiales como alternativas viables para su aplicación en la industria de los alimentos o en disciplinas biomédicas.

REFERENCIAS

1. Athar, M., & Das, A. J. (2014). Therapeutic nanoparticles: State-of-the-art of nanomedicine. *Adv. Mater. Rev*, 1(1), 25-37.
2. Brandelli, A. (2012). Nanostructures as promising tools for delivery of antimicrobial peptides. *Mini reviews in medicinal chemistry*, 12(8), 731-741.
3. Kurahatti, R. V., Surendranathan, A. O., Kori, S. A., Singh, N., Kumar, A. R., & Srivastava, S. (2010). Defence applications of polymer nanocomposites. *Defence Science Journal*, 60(5), 551-563.
4. Prasad, C. V., Yeriswamy, B., Sudhakar, H., Sudhakara, P., Subha, M. C. S., Song, J. I., & Rao, K. C. (2012). Preparation and characterization of nanoparticle-filled, mixed-matrix membranes for the pervaporation dehydration of isopropyl alcohol. *Journal of Applied Polymer Science*, 125(5), 3351-3360.
5. Lee, J. H., Marroquin, J., Rhee, K. Y., Park, S. J., & Hui, D. (2013). Cryomilling application of graphene to improve material properties of graphene/chitosan nanocomposites. *Composites Part B: Engineering*, 45(1), 682-687.
6. Zhang, L., Shi, C., Rhee, K. Y., & Zhao, N. (2012). Properties of Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄/carbon nanotubes/polyimide nanocomposites for microwave absorption. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 43(12), 2241-2248.
7. Hule, R. A., & Pochan, D. J. (2007). Polymer nanocomposites for biomedical applications. *Mrs Bulletin*, 32(04), 354-358.
8. Fisher, F. T., & Brinson, L. C. (2006). Nanomechanics of nanoreinforced polymers. *Handbook of theoretical and computational nanoscience*. American Scientific Publishers, 253-360.
9. Tjong, S. C. (2006). Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 53(3), 73-197.
10. Li, Z. M., Li, S. N., Yang, M. B., & Huang, R. (2005). A novel approach to preparing carbon nanotube reinforced thermoplastic polymer composites. *Carbon*, 43(11), 2413-2416.
11. Balandin, A. A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F., & Lau, C. N. (2008). Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano letters*, 8(3), 902-907.
12. Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W., & Hone, J. (2008). Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *science*, 321(5887), 385-388.
13. Stoller, M. D., Park, S., Zhu, Y., An, J., & Ruoff, R. S. (2008). Graphene-based ultracapacitors. *Nano letters*, 8(10), 3498-3502.
14. Song, K., Zhang, Y., Meng, J., Green, E. C., Tajaddod, N., Li, H., & Minus, M. L. (2013). Structural polymer-based carbon nanotube composite fibers:

- understanding the processing structure performance relationship. *Materials*, 6(6), 2543-2577.
15. Bakshi, S. R., Lahiri, D., & Agarwal, A. (2010). Carbon nanotube reinforced metal matrix composites-a review. *International Materials Reviews*, 55(1), 41-64.
 16. Yan, L., Yang, Y., Zhang, W., & Chen, X. (2014). Advanced materials and nanotechnology for drug delivery. *Advanced Materials*, 26(31), 5533-5540.
 17. Safari, J., & Zarnegar, Z. (2014). Advanced drug delivery systems: Nanotechnology of health design A review. *Journal of Saudi Chemical Society*, 18(2), 85-99.
 18. De Volder, M. F., Tawfick, S. H., Baughman, R. H., & Hart, A. J. (2013). Carbon nanotubes: present and future commercial applications. *Science*, 339(6119), 535-539.
 19. Li, L., Ni, R., Shao, Y., & Mao, S. (2014). Carrageenan and its applications in drug delivery. *Carbohydrate polymers*, 103, 1-11.
 20. Prajapati, V. D., Maheriya, P. M., Jani, G. K., & Solanki, H. K. (2014). Carrageenan: a natural seaweed polysaccharide and its applications. *Carbohydrate polymers*, 105, 97-112.
 21. Colquhoun, I. J., Jay, A. J., Eagles, J., Morris, V. J., Edwards, K. J., Griffin, A. M., & Gasson, M. J. (2001). Structure and conformation of a novel genetically engineered polysaccharide P2. *Carbohydrate research*, 330(3), 325-333.
 22. Coviello, T., Matricardi, P., Marianecchi, C., & Alhaique, F. (2007). Polysaccharide hydrogels for modified release formulations. *Journal of controlled release*, 119(1), 5-24.
 23. d'Ayala, G. G., Malinconico, M., & Laurienzo, P. (2008). Marine derived polysaccharides for biomedical applications: chemical modification approaches. *Molecules*, 13(9), 2069-2106.
 24. Laurienzo, P. (2010). Marine polysaccharides in pharmaceutical applications: an overview. *Marine drugs*, 8(9), 2435-2465.
 25. Alves, V.D., Costa, N., Coelho, I.M. (2010). Barrier properties of biodegradable composite films based on kappa-carrageenan/pectin blends and mica flakes. *Carbohydrate Polymers*, 79, 269-276
 26. Alves, V.D., Castelló, R., Ferreira, A.R., Costa, N., Fonseca, I.M., Coelho, I.M. (2011). Barrier properties of carrageenan/pectin biodegradable composite films. *Procedia Food Science*, 1, 240-245
 27. Scholten, E., Moschakis, T., Biliaderis, C.G. (2014). Biopolymer composites for engineering food structures to control product functionality. *Food Structure*, 1, 39-54
 28. Shojaee-Aliabadi, S., Hosseini, H., Mohammadifar, M.A., Mohammadi, A., Ghasemlou, M., Hosseini, S.M., Khaksar, R. (2014). Characterization of k-carrageenan films incorporated plant essential oils with improved antimicrobial activity. *Carbohydrate Polymers*, 101, 582-591
 29. Aldalbahi, A., Panhuis, M. (2012). Electrical and mechanical characteristics of buckypapers and evaporative cast films prepared using single and multi-walled carbon nanotubes and the biopolymer carrageenan. *Carbon*, 50, 1197-1208
 30. Park, S. Y., Lee, B. I., Jung, S. T., Park, H. J. (2001). Biopolymer composite films based on k-carrageenan and chitosan. *Materials Research Bulletin*, 36, 511-519

31. Shojaee-Aliabadi, S., Mohammadifar, M. A., Hosseini, H., Mohammadi, A., Ghasemlou, M., Hosseini, S. M.,... & Khaksar, R. (2014). Characterization of nanobiocomposite kappa-carrageenan film with Zataria multiflora essential oil and nanoclay. *International journal of biological macromolecules*, 69, 282-289.
32. Alvarez-Lorenzo, C., Blanco-Fernandez, B., Puga, A.M., Concheiro, A. (2013). Crosslinked ionic polysaccharides for stimuli-sensitive drug Delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 65, 1148-1171
33. Xu, W., Jin, W., Zhang, C., Li, Z., Lin, L., Huang, Q., Ye, S., Li, B. (2014). Curcumin loaded and protective system based on complex of k-carrageenan and lysozyme. *Food Research International*, 59, 61-66
34. Kanmani, P., & Rhim, J. W. (2014). Development and characterization of carrageenan/grapefruit seed extract composite films for active packaging. *International journal of biological macromolecules*, 68, 258-266.
35. Rhim, J.-W. (2013). Effect of PLA lamination on performance characteristics of agar/k-carrageenan/clay bio-nanocomposite film. *Food Research International*, 51, 714-722
36. Varghese, J.S., Chellappa, N., Fathima, N.N. (2014). Gelatin-carrageenan hydrogels: Role of pore size distribution on drug Delivery process. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 113, 346-351
37. Nakagawa, K., Sowasod, N., Tanthapanichakoon, W., Charinpanitkul, T. (2013). Hydrogel based oil encapsulation for controlled release of curcumin by using a ternary system of chitosan, kappa-carrageenan, and carboxymethylcellulose sodium salt. *LWT-Food Science and Technology*, 54, 600-605
38. Daniel-da-Silva, A.L., Moreira, J., Neto, R., Estrada, A.C., Gil, A.M., Trindade, T. (2012). Impact of magnetic nanofillers in the swelling and release properties of k-carrageenan hydrogel nanocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 87, 328-335
39. Hezaveh, H., Muhamad, I.I. (2012). Impact of meta oxide nanoparticles on oral release properties of pH-sensitive hydrogel nanocomposites. *International Journal of Biological Macromolecules*, 50, 1334-1340
40. Pinheiro, A.C., Bourbon, A.I., Medeiros, B.G.deS., da Silva, L.H.M., da Silva, M.C.H., Carneiro-da-Cunha, M.G., Coimbra, M.A., Vicente, A.A. (2012). Interactions between k-carrageenan and chitosan in nanolayered coatings-Structural and transport properties. *Carbohydrate Polymers*, 87, 1081-1090
41. Jiao, G., Yu, G., Zhang, J., & Ewart, H. S. (2011). Chemical structures and bioactivities of sulfated polysaccharides from marine algae. *Marine Drugs*, 9(2), 196-223.
42. Michel, G., Nyval-Collen, P., Barbeyron, T., Czjzek, M., & Helbert, W. (2006). Bioconversion of red seaweed galactans: a focus on bacterial agarases and carrageenases. *Applied microbiology and biotechnology*, 71(1), 23-33.
43. Campo, V. L., Kawano, D. F., da Silva, D. B., & Carvalho, I. (2009). Carrageenans: Biological properties, chemical modifications and structural analysis—A review. *Carbohydrate Polymers*, 77(2), 167-180.
44. Jiao, G., Yu, G., Zhang, J., & Ewart, H. S. (2011). Chemical structures and bioactivities of sulfated polysaccharides from marine algae. *Marine Drugs*, 9(2), 196-223.

45. Nanaki, S., Karavas, E., Kalantzi, L., & Bikiaris, D. (2010). Miscibility study of carrageenan blends and evaluation of their effectiveness as sustained release carriers. *Carbohydrate Polymers*, 79(4), 1157-1167.
46. De Ruiter, G. A., & Rudolph, B. (1997). Carrageenan biotechnology. *Trends in Food Science & Technology*, 8(12), 389-395.
47. Necas, J., & Bartosikova, L. (2013). Carrageenan: a review. *Veterinarni Medicina*, 58(4), 187-205.
48. Sankalia, M. G., Mashru, R. C., Sankalia, J. M., & Sutariya, V. B. (2006). Stability improvement of alpha-amylase entrapped in kappa-carrageenan beads: physicochemical characterization and optimization using composite index. *International journal of pharmaceutics*, 312(1), 1-14.
49. Stanley, N. F. (1987). Production, properties and use of carrageenans in productions and utilization of product from commercial seaweeds. *Rome: Ed. DJ. McHugh*, 97-147.
50. Greer, C. W., & Yaphe, W. (1984). Characterization of hybrid (beta-kappa-gamma) carrageenan from *Eucheuma gelatinae* J. Agardh (Rhodophyta, Solieriaceae) using carrageenases, infrared and ¹³C-nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Botanica marina*, 27(10), 473-478.
51. Imeson, A. P., Phillips, G. O., & Williams, P. A. (2000). Carrageenan. *Handbook of hydrocolloids*, 87-102.
52. Minghou, J. (1990). Processing and extraction of phycocolloids. In *Regional Workshop on the Culture and Utilization of Seaweeds, Cebu City (Philippines), 27-31 Aug 1990*.
53. van de Veldea, F., & de Ruiterb, G. A. F. van de Velde, GA de Ruiter Carrageenan In A. Steinbüchel, S. De Baets, EJ VanDamme Biopolymers Vol. 6: Polysaccharides II: Polysaccharides from Eukaryotes Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2002, pag. 245-274.
54. Briones, A. V., & Sato, T. (2010). Encapsulation of glucose oxidase (GOD) in polyelectrolyte complexes of chitosan-carrageenan. *Reactive and Functional Polymers*, 70(1), 19-27.
55. Rosario, N. L., & Ghaly, E. S. (2002). Matrices of water-soluble drug using natural polymer and direct compression method. *Drug development and industrial pharmacy*, 28(8), 975-988.
56. Maderuelo, C., Zarzuelo, A., & Lanao, J. M. (2011). Critical factors in the release of drugs from sustained release hydrophilic matrices. *Journal of controlled release*, 154(1), 2-19.
57. Nerurkar, J., Jun, H. W., Price, J. C., & Park, M. O. (2005). Controlled-release matrix tablets of ibuprofen using cellulose ethers and carrageenans: effect of formulation factors on dissolution rates. *European journal of pharmaceutics and biopharmaceutics*, 61(1), 56-68.
58. Baloğlu, E., & Şenyiğit, T. (2010). A design and evaluation of layered matrix tablet formulations of metoprolol tartrate. *AAPS PharmSciTech*, 11(2), 563-573.
59. Bani-Jaber, A., Al-Aani, L., Alkhatib, H., & Al-Khalidi, B. (2011). Prolonged intragastric drug delivery mediated by Eudragit® E-Carrageenan polyelectrolyte matrix tablets. *AAPS PharmSciTech*, 12(1), 354-361.

60. Rokka, S., & Rantamäki, P. (2010). Protecting probiotic bacteria by microencapsulation: challenges for industrial applications. *European Food Research and Technology*, 231(1), 1-12.
61. Popa, E. G., Gomes, M. E., & Reis, R. L. (2011). Cell delivery systems using alginate–carrageenan hydrogel beads and fibers for regenerative medicine applications. *Biomacromolecules*, 12(11), 3952-3961.
62. Bulmer, C., Margaritis, A., & Xenocostas, A. (2012). Encapsulation and controlled release of recombinant human erythropoietin from chitosan-carrageenan nanoparticles. *Current drug delivery*, 9(5), 527-537.
63. Rodrigues, S., da Costa, A. M. R., & Grenha, A. (2012). Chitosan/carrageenan nanoparticles: Effect of cross-linking with tripolyphosphate and charge ratios. *Carbohydrate polymers*, 89(1), 282-289.
64. Stone, A. K., & Nickerson, M. T. (2012). Formation and functionality of whey protein isolate–(kappa-, iota-, and lambda-type) carrageenan electrostatic complexes. *Food Hydrocolloids*, 27(2), 271-277.
65. Rosas-Durazo, A., Lizardi, J., Higuera-Ciapara, I., Argüelles-Monal, W., & Goycoolea, F. M. (2011). Development and characterization of nanocapsules comprising dodecyltrimethylammonium chloride and κ -carrageenan. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 86(1), 242-246.
66. Miyazaki, S., Ishitani, M., Takahashi, A., Shimoyama, T., Itoh, K., & Attwood, D. (2011). Carrageenan gels for oral sustained delivery of acetaminophen to dysphagic patients. *Biological and Pharmaceutical Bulletin*, 34(1), 164-166.
67. Thrimawithana, T. R., Young, S. A., Bunt, C. R., Green, C. R., & Alany, R. G. (2011). In-vitro and in-vivo evaluation of carrageenan/methylcellulose polymeric systems for transscleral delivery of macromolecules. *European journal of pharmaceutical sciences*, 44(3), 399-409.
68. Heinen, C., Reuss, S., Saaler-Reinhardt, S., & Langguth, P. (2013). Mechanistic basis for unexpected bioavailability enhancement of polyelectrolyte complexes incorporating BCS class III drugs and carrageenans. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 85(1), 26-33.
69. Boateng, J. S., Pawar, H. V., & Tetteh, J. (2013). Polyox and carrageenan based composite film dressing containing anti-microbial and anti-inflammatory drugs for effective wound healing. *International journal of pharmaceutics*, 441(1), 181-191.
70. Zhang, Y. Q., Tsai, Y. C., Monie, A., Hung, C. F., & Wu, T. C. (2010). Carrageenan as an adjuvant to enhance peptide-based vaccine potency. *Vaccine*, 28(32), 5212-5219.
71. Lefnaoui, S., & Moulai-Mostefa, N. (2011). Formulation and in vitro evaluation of κ -carrageenan-pregelatinized starch-based mucoadhesive gels containing miconazole. *Starch-Stärke*, 63(8), 512-521.
72. Piculell, L. (2006). Gelling carrageenans. *Food polysaccharides and their applications*, 239.
73. McHugh, D. J. (2003). *A guide to the seaweed industry*. Rome, Italy: Food and Agriculture Organization of the United Nations.

74. Plotto, A., Narciso, J. A., Rattanapanone, N., & Baldwin, E. A. (2010). Surface treatments and coatings to maintain fresh-cut mango quality in storage. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 90(13), 2333-2341.
75. Plotto, A., Narciso, J., Baldwin, E. A., & Rattanapanone, N. (2006). Edible coatings and other surface treatments to maintain color of lychee fruit in storage. In *Proceedings of the Florida State Horticultural Society* (Vol. 119, pp. 323-331).
76. Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W., & Ruoff, R. S. (2010). The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, 39(1), 228-240.
77. Gilje, S., Han, S., Wang, M., Wang, K. L., & Kaner, R. B. (2007). A chemical route to graphene for device applications. *Nano letters*, 7(11), 3394-3398.
78. Compton, O. C., & Nguyen, S. T. (2010). Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene: Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials. *small*, 6(6), 711-723.
79. Mao, S., Pu, H., & Chen, J. (2012). Graphene oxide and its reduction: modeling and experimental progress. *Rsc Advances*, 2(7), 2643-2662.
80. Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W., & Ruoff, R. S. (2010). The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, 39(1), 228-240.
81. Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. A., & Firsov, A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, 306(5696), 666-669.
82. Chua, C. K., & Pumera, M. (2014). Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. *Chemical Society Reviews*, 43(1), 291-312.
83. Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J. W., Potts, J. R., & Ruoff, R. S. (2010). Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Advanced materials*, 22(35), 3906-3924.
84. Huang, X., Qi, X., Boey, F., & Zhang, H. (2012). Graphene-based composites. *Chemical Society Reviews*, 41(2), 666-686.
85. Jeong, H. K., Jin, M. H., So, K. P., Lim, S. C., & Lee, Y. H. (2009). Tailoring the characteristics of graphite oxides by different oxidation times. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(6), 065418.
86. Chen, D., Feng, H., & Li, J. (2012). Graphene oxide: preparation, functionalization, and electrochemical applications. *Chemical reviews*, 112(11), 6027-6053.
87. Eda, G., & Chhowalla, M. (2010). Chemically derived graphene oxide: towards large-area thin-film electronics and optoelectronics. *Advanced Materials*, 22(22), 2392-2415.
88. Wan, X., Long, G., Huang, L., & Chen, Y. (2011). Graphene—a promising material for organic photovoltaic cells. *Advanced Materials*, 23(45), 5342-5358.
89. Liu, J., Cui, L., & Lasic, D. (2013). Graphene and graphene oxide as new nanocarriers for drug delivery applications. *Acta biomaterialia*, 9(12), 9243-9257.
90. Eda, G., Fanchini, G., & Chhowalla, M. (2008). Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material. *Nature nanotechnology*, 3(5), 270-274.

91. Kakran, M., & Li, L. (2012, April). Carbon nanomaterials for drug delivery. In *Key Engineering Materials* (Vol. 508, pp. 76-80).
92. He, H., Klinowski, J., Forster, M., & Lerf, A. (1998). A new structural model for graphite oxide. *Chemical Physics Letters*, 287(1), 53-56.
93. Bourlinos, A. B., Gournis, D., Petridis, D., Szabó, T., Szeri, A., & Dékány, I. (2003). Graphite oxide: chemical reduction to graphite and surface modification with primary aliphatic amines and amino acids. *Langmuir*, 19(15), 6050-6055.
94. Park, S., & Ruoff, R. S. (2009). Chemical methods for the production of graphenes. *Nature nanotechnology*, 4(4), 217-224.
95. Wang, G., Yang, J., Park, J., Gou, X., Wang, B., Liu, H., & Yao, J. (2008). Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(22), 8192-8195.
96. Si, Y., & Samulski, E. T. (2008). Synthesis of water soluble graphene. *Nano letters*, 8(6), 1679-1682.
97. Xu, Y., Bai, H., Lu, G., Li, C., & Shi, G. (2008). Flexible graphene films via the filtration of water-soluble noncovalent functionalized graphene sheets. *Journal of the American Chemical Society*, 130(18), 5856-5857.
98. Wang, G., Shen, X., Wang, B., Yao, J., & Park, J. (2009). Synthesis and characterisation of hydrophilic and organophilic graphene nanosheets. *Carbon*, 47(5), 1359-1364.
99. McAllister, M. J., Li, J. L., Adamson, D. H., Schniepp, H. C., Abdala, A. A., Liu, J.,... & Aksay, I. A. (2007). Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chemistry of Materials*, 19(18), 4396-4404.
100. Osváth, Z., Darabont, A., Nemes-Incze, P., Horváth, E., Horváth, Z. E., & Biró, L. P. (2007). Graphene layers from thermal oxidation of exfoliated graphite plates. *Carbon*, 45(15), 3022-3026.
101. Schniepp, H. C., Li, J. L., McAllister, M. J., Sai, H., Herrera-Alonso, M., Adamson, D. H., & Aksay, I. A. (2006). Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(17), 8535-8539.
102. Subrahmanyam, K. S., Vivekchand, S. R. C., Govindaraj, A., & Rao, C. N. R. (2008). A study of graphenes prepared by different methods: characterization, properties and solubilization. *Journal of Materials Chemistry*, 18(13), 1517-1523.
103. Hummers Jr, W. S., & Offeman, R. E. (1958). Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80(6), 1339-1339.
104. Shin, H. J., Kim, K. K., Benayad, A., Yoon, S. M., Park, H. K., Jung, I. S.,... & Lee, Y. H. (2009). Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance. *Advanced Functional Materials*, 19(12), 1987-1992.
105. Solís-Fernández, P., Rozada, R., Paredes, J. I., Villar-Rodil, S., Fernández-Merino, M. J., Guardia, L.,... & Tascón, J. M. D. (2012). Chemical and microscopic analysis of graphene prepared by different reduction degrees of graphene oxide. *Journal of Alloys and Compounds*, 536, S532-S537.

106. Moon, I. K., Lee, J., Ruoff, R. S., & Lee, H. (2010). Reduced graphene oxide by chemical graphitization. *Nature communications*, *1*, 73.
107. Pei, S., Zhao, J., Du, J., Ren, W., & Cheng, H. M. (2010). Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids. *Carbon*, *48*(15), 4466-4474.
108. Park, S., An, J., Jung, I., Piner, R. D., An, S. J., Li, X.,... & Ruoff, R. S. (2009). Colloidal suspensions of highly reduced graphene oxide in a wide variety of organic solvents. *Nano letters*, *9*(4), 1593-1597.
109. Su, C. Y., Xu, Y., Zhang, W., Zhao, J., Liu, A., Tang, X.,... & Li, L. J. (2010). Highly efficient restoration of graphitic structure in graphene oxide using alcohol vapors. *ACS nano*, *4*(9), 5285-5292.
110. Chen, K., Lu, G., Chang, J., Mao, S., Yu, K., Cui, S., & Chen, J. (2012). Hg (II) ion detection using thermally reduced graphene oxide decorated with functionalized gold nanoparticles. *Analytical chemistry*, *84*(9), 4057-4062.
111. He, Q., Wu, S., Yin, Z., & Zhang, H. (2012). Graphene-based electronic sensors. *Chemical Science*, *3*(6), 1764-1772.
112. Cai, B., Wang, S., Huang, L., Ning, Y., Zhang, Z., & Zhang, G. J. (2014). Ultrasensitive label-free detection of PNA-DNA hybridization by reduced graphene oxide field-effect transistor biosensor. *ACS nano*, *8*(3), 2632-2638.
113. Matyba, P., Yamaguchi, H., Eda, G., Chhowalla, M., Edman, L., & Robinson, N. D. (2010). Graphene and mobile ions: the key to all-plastic, solution-processed light-emitting devices. *Acs Nano*, *4*(2), 637-642.
114. Becerril, H. A., Mao, J., Liu, Z., Stoltenberg, R. M., Bao, Z., & Chen, Y. (2008). Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors. *ACS nano*, *2*(3), 463-470.
115. Saha, S. K., Bhaumik, S., Maji, T., Mandal, T. K., & Pal, A. J. (2014). Solution-processed reduced graphene oxide in light-emitting diodes and photovoltaic devices with the same pair of active materials. *RSC Advances*, *4*(67), 35493-35499.
116. Wang, H., Cui, L. F., Yang, Y., Sanchez Casalongue, H., Robinson, J. T., Liang, Y.,... & Dai, H. (2010). Mn₃O₄-graphene hybrid as a high-capacity anode material for lithium ion batteries. *Journal of the American Chemical Society*, *132*(40), 13978-13980.
117. Lee, J. K., Smith, K. B., Hayner, C. M., & Kung, H. H. (2010). Silicon nanoparticles-graphene paper composites for Li ion battery anodes. *Chemical Communications*, *46*(12), 2025-2027.
118. Zhou, G., Wang, D. W., Li, F., Zhang, L., Li, N., Wu, Z. S.,... & Cheng, H. M. (2010). Graphene-wrapped Fe₃O₄ anode material with improved reversible capacity and cyclic stability for lithium ion batteries. *Chemistry of Materials*, *22*(18), 5306-5313.
119. Zhu, Y., Murali, S., Stoller, M. D., Ganesh, K. J., Cai, W., Ferreira, P. J.,... & Su, D. (2011). Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene. *Science*, *332*(6037), 1537-1541.
120. Liu, Z., Robinson, J. T., Sun, X., & Dai, H. (2008). PEGylated nanographene oxide for delivery of water-insoluble cancer drugs. *Journal of the American Chemical Society*, *130*(33), 10876-10877.

121. Yang, X., Zhang, X., Ma, Y., Huang, Y., Wang, Y., & Chen, Y. (2009). Superparamagnetic graphene oxide-Fe₃O₄ nanoparticles hybrid for controlled targeted drug carriers. *Journal of Materials Chemistry*, 19(18), 2710-2714.
122. Wang, Y., Li, Z., Hu, D., Lin, C. T., Li, J., & Lin, Y. (2010). Aptamer/graphene oxide nanocomplex for in situ molecular probing in living cells. *Journal of the American Chemical Society*, 132(27), 9274-9276.
123. Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *nature*, 354(6348), 56-58.
124. Li, Z. M., Li, S. N., Yang, M. B., & Huang, R. (2005). A novel approach to preparing carbon nanotube reinforced thermoplastic polymer composites. *Carbon*, 43(11), 2413-2416.
125. Thostenson, E. T., Ren, Z., & Chou, T. W. (2001). Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Composites science and technology*, 61(13), 1899-1912.
126. Collins, P. G., & Avouris, P. (2000). Nanotubes for electronics. *Scientific american*, 283(6), 62-69.
127. Iijima, S., & Ichihashi, T. (1993). Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter.
128. Flahaut, E., Bacsa, R., Peigney, A., & Laurent, C. (2003). Gram-scale CCVD synthesis of double-walled carbon nanotubes. *Chemical Communications*, (12), 1442-1443.
129. Lourie, O., & Wagner, H. D. (1998). Evaluation of Young's modulus of carbon nanotubes by micro-Raman spectroscopy. *Journal of Materials Research*, 13(09), 2418-2422.
130. Yu, M. F., Files, B. S., Arepalli, S., & Ruoff, R. S. (2000). Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties. *Physical review letters*, 84(24), 5552.
131. Yu, M. F., Lourie, O., Dyer, M. J., Moloni, K., Kelly, T. F., & Ruoff, R. S. (2000). Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. *Science*, 287(5453), 637-640.
132. Mintmire, J. W., Dunlap, B. I., & White, C. T. (1992). Are fullerene tubules metallic?. *Physical Review Letters*, 68(5), 631.
133. Dai, S. T. M. D. H. (1997). A. Thess RE Smalley LJ Geerlings C. Dekker. *Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires. Nature*, 386, 474.
134. Odom, T. W., Huang, J. L., Kim, P., & Lieber, C. M. (1998). Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes. *Nature*, 391(6662), 62-64.
135. Charlier, J. C., & Issi, J. P. (1996). Electrical conductivity of novel forms of carbon. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 57(6), 957-965.
136. Dai, H., Wong, E. W., & Lieber, C. M. (1996). Probing electrical transport in nanomaterials: conductivity of individual carbon nanotubes. *Science*, 272(5261), 523-526.
137. Berber, S., Kwon, Y. K., & Tománek, D. (2000). Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes. *Physical review letters*, 84(20), 4613.

138. Hone, J., Whitney, M., Piskoti, C., & Zettl, A. (1999). Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes. *Physical Review B*, 59(4), R2514.
139. Mubarak, N. M., Abdullah, E. C., Jayakumar, N. S., & Sahu, J. N. (2014). An overview on methods for the production of carbon nanotubes. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4), 1186-1197.
140. Ying, L. S., bin Mohd Salleh, M. A., & Rashid, S. B. A. (2011). Continuous production of carbon nanotubes—A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 17(3), 367-376.
141. Cui, S., Scharff, P., Siegmund, C., Schneider, D., Risch, K., Klötzer, S., & Schawohl, J. (2004). Investigation on preparation of multiwalled carbon nanotubes by DC arc discharge under N₂ atmosphere. *Carbon*, 42(5), 931-939.
142. Shimotani, K., Anazawa, K., Watanabe, H., & Shimizu, M. (2001). New synthesis of multi-walled carbon nanotubes using an arc discharge technique under organic molecular atmospheres. *Applied Physics A*, 73(4), 451-454.
143. Yokomichi, H., Matoba, M., Sakima, H., Ichihara, M., & Sakai, F. (1998). Synthesis of carbon nanotubes by arc discharge in CF₄ gas atmosphere. *Japanese journal of applied physics*, 37(12R), 6492.
144. Guo, T., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D. T., & Smalley, R. E. (1995). Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. *Chemical physics letters*, 243(1), 49-54.
145. Dai, H., Rinzler, A. G., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D. T., & Smalley, R. E. (1996). Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide. *Chemical Physics Letters*, 260(3), 471-475.
146. Kumar, M., & Ando, Y. (2010). Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: a review on growth mechanism and mass production. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 10(6), 3739-3758.
147. Zhao, Q., Jiang, T., Li, C., & Yin, H. (2011). Synthesis of multi-wall carbon nanotubes by Ni-substituted (loading) MCM-41 mesoporous molecular sieve catalyzed pyrolysis of ethanol. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 17(2), 218-222.
148. Lan, M., Fan, G., Chen, Q., & Li, F. (2014). Synthesis of multi-walled carbon nanotubes over tungsten-doped cobalt-based catalyst derived from a layered double hydroxide precursor. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4), 1523-1531.
149. Kim, J. S., Jang, Y. W., & Im, I. T. (2013). Growth of vertical carbon nanotubes according to the Al₂O₃ buffer layer preparation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(5), 1501-1506.
150. Chou, T. W., Gao, L., Thostenson, E. T., Zhang, Z., & Byun, J. H. (2010). An assessment of the science and technology of carbon nanotube-based fibers and composites. *Composites Science and Technology*, 70(1), 1-19.

151. Chae, H. G., Choi, Y. H., Minus, M. L., & Kumar, S. (2009). Carbon nanotube reinforced small diameter polyacrylonitrile based carbon fiber. *Composites Science and Technology*, 69(3), 406-413.
152. Lima, M. D., Fang, S., Lepró, X., Lewis, C., Ovalle-Robles, R., Carretero-González, J., & Haines, C. S. (2011). Biscrolling nanotube sheets and functional guests into yarns. *Science*, 331(6013), 51-55.
153. Behabtu, N., Young, C. C., Tsentlovich, D. E., Kleinerman, O., Wang, X., Ma, A. W., & Fairchild, S. B. (2013). Strong, light, multifunctional fibers of carbon nanotubes with ultrahigh conductivity. *Science*, 339(6116), 182-186.
154. Bakshi, S. R., & Agarwal, A. (2011). An analysis of the factors affecting strengthening in carbon nanotube reinforced aluminum composites. *Carbon*, 49(2), 533-544.
155. Kurkina, T., Vlandas, A., Ahmad, A., Kern, K., & Balasubramanian, K. (2011). Label-Free Detection of Few Copies of DNA with Carbon Nanotube Impedance Biosensors. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(16), 3710-3714.
156. Heller, D. A., Jin, H., Martinez, B. M., Patel, D., Miller, B. M., Yeung, T. K., & Strano, M. S. (2009). Multimodal optical sensing and analyte specificity using single-walled carbon nanotubes. *Nature Nanotechnology*, 4(2), 114-120.
157. Esser, B., Schnorr, J. M., & Swager, T. M. (2012). Selective Detection of Ethylene Gas Using Carbon Nanotube-based Devices: Utility in Determination of Fruit Ripeness. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(23), 5752-5756.
158. Bianco, A., Kostarelos, K., & Prato, M. (2011). Making carbon nanotubes biocompatible and biodegradable. *Chem. Commun.*, 47(37), 10182-10188.
159. Ionescu, A. M., & Riel, H. (2011). Tunnel field-effect transistors as energy-efficient electronic switches. *Nature*, 479(7373), 329-337.
160. Franklin, A. D., Luisier, M., Han, S. J., Tulevski, G., Breslin, C. M., Gignac, L., & Haensch, W. (2012). Sub-10 nm carbon nanotube transistor. *Nano letters*, 12(2), 758-762.
161. Park, H., Afzali, A., Han, S. J., Tulevski, G. S., Franklin, A. D., Tersoff, J., & Haensch, W. (2012). High-density integration of carbon nanotubes via chemical self-assembly. *Nature nanotechnology*, 7(12), 787-791.
162. McCarthy, M. A., Liu, B., Donoghue, E. P., Kravchenko, I., Kim, D. Y., So, F., & Rinzler, A. G. (2011). Low-voltage, low-power, organic light-emitting transistors for active matrix displays. *Science*, 332(6029), 570-573.
163. Franklin, A. D., Tulevski, G. S., Han, S. J., Shahrjerdi, D., Cao, Q., Chen, H. Y., & Haensch, W. (2012). Variability in carbon nanotube transistors: improving device-to-device consistency. *ACS nano*, 6(2), 1109-1115.
164. Evanoff, K., Khan, J., Balandin, A. A., Magasinski, A., Ready, W. J., Fuller, T. F., & Yushin, G. (2012). Towards ultrathick battery electrodes: Aligned carbon nanotube-enabled architecture. *Advanced Materials*, 24(4), 533-537.
165. Gogotsi, Y., & Simon, P. (2011). True performance metrics in electrochemical energy storage. *Science Magazine*, 334, 917-918.

166. Izadi-Najafabadi, A., Yasuda, S., Kobashi, K., Yamada, T., Futaba, D. N., Hatori, H., & Hata, K. (2010). Extracting the Full Potential of Single-Walled Carbon Nanotubes as Durable Supercapacitor Electrodes Operable at 4 V with High Power and Energy Density. *Advanced Materials*, 22(35), E235-E241.
167. Gao, G., & Vecitis, C. D. (2011). Electrochemical carbon nanotube filter oxidative performance as a function of surface chemistry. *Environmental science & technology*, 45(22), 9726-9734.
168. Xu, Y., Hong, W., Bai, H., Li, C., & Shi, G. (2009). Strong and ductile poly (vinyl alcohol)/graphene oxide composite films with a layered structure. *Carbon*, 47(15), 3538-3543.
169. Kim, I. H., & Jeong, Y. G. (2010). Polylactide/exfoliated graphite nanocomposites with enhanced thermal stability, mechanical modulus, and electrical conductivity. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 48(8), 850-858.
170. Yu, A., Ramesh, P., Itkis, M. E., Bekyarova, E., & Haddon, R. C. (2007). Graphite nanoplatelet-epoxy composite thermal interface materials. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(21), 7565-7569.
171. Long, Y. Z., Li, M. M., Gu, C., Wan, M., Duvail, J. L., Liu, Z., & Fan, Z. (2011). Recent advances in synthesis, physical properties and applications of conducting polymer nanotubes and nanofibers. *Progress in Polymer Science*, 36(10), 1415-1442.
172. Jakubinek, M. B., Ashrafi, B., Zhang, Y., Martinez-Rubi, Y., Kingston, C. T., Johnston, A., & Simard, B. (2015). Single-walled carbon nanotube-epoxy composites for structural and conductive aerospace adhesives. *Composites Part B: Engineering*, 69, 87-93.
173. Liang, J., Huang, Y., Zhang, L., Wang, Y., Ma, Y., Guo, T., & Chen, Y. (2009). Molecular-level dispersion of graphene into poly (vinyl alcohol) and effective reinforcement of their nanocomposites. *Advanced Functional Materials*, 19(14), 2297-2302.
174. Dasari, A., Yu, Z. Z., & Mai, Y. W. (2009). Electrically conductive and super-tough polyamide-based nanocomposites. *Polymer*, 50(16), 4112-4121.
175. Xiao, X., Xie, T., & Cheng, Y. T. (2010). Self-healable graphene polymer composites. *Journal of Materials Chemistry*, 20(17), 3508-3514.
176. Rhim, J. W., & Wang, L. F. (2014). Preparation and characterization of carrageenan-based nanocomposite films reinforced with clay mineral and silver nanoparticles. *Applied Clay Science*, 97, 174-181.
177. Dai, W. G., Dong, L. C., & Song, Y. Q. (2007). Nanosizing of a drug/carrageenan complex to increase solubility and dissolution rate. *International journal of pharmaceuticals*, 342(1), 201-207.
178. Martins, J. T., Cerqueira, M. A., Bourbon, A. I., Pinheiro, A. C., Souza, B. W., & Vicente, A. A. (2012). Synergistic effects between κ -carrageenan and locust bean gum on physicochemical properties of edible films made thereof. *Food Hydrocolloids*, 29(2), 280-289.
179. Mobarak, N. N., Ramli, N., Ahmad, A., & Rahman, M. Y. A. (2012). Chemical interaction and conductivity of carboxymethyl κ -carrageenan based green polymer electrolyte. *Solid State Ionics*, 224, 51-57.

180. Lee, T. W., & Jeong, Y. G. (2015). Regenerated cellulose/multiwalled carbon nanotube composite films with efficient electric heating performance. *Carbohydrate polymers*, *133*, 456-463.
181. Shankar, S., Reddy, J. P., Rhim, J. W., & Kim, H. Y. (2015). Preparation, characterization, and antimicrobial activity of chitin nanofibrils reinforced carrageenan nanocomposite films. *Carbohydrate polymers*, *117*, 468-475.
182. Girdthep, S., Komrapit, N., Molloy, R., Lumyong, S., Punyodom, W., & Worajittiphon, P. (2015). Effect of plate-like particles on properties of poly (lactic acid)/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blend: A comparative study between modified montmorillonite and graphene nanoplatelets. *Composites Science and Technology*, *119*, 115-123.
183. Paşcalău, V., Popescu, V., Popescu, G. L., Dudescu, M. C., Borodi, G., Dinescu, A., & Paul, M. (2012). The alginate/k-carrageenan ratio's influence on the properties of the cross-linked composite films. *Journal of Alloys and Compounds*, *536*, S418-S423.
184. Sukhlaaied, W., & Riyajan, S. A. (2013). Synthesis and properties of carrageenan grafted copolymer with poly (vinyl alcohol). *Carbohydrate polymers*, *98*(1), 677-685.
185. Oza, M. D., Meena, R., & Siddhanta, A. K. (2012). Facile synthesis of fluorescent polysaccharides: cytosine grafted agarose and κ -carrageenan. *Carbohydrate Polymers*, *87*(3), 1971-1979.
186. Rudhziah, S., Rani, M. S. A., Ahmad, A., Mohamed, N. S., & Kaddami, H. (2015). Potential of blend of kappa-carrageenan and cellulose derivatives for green polymer electrolyte application. *Industrial Crops and Products*.
187. Salgueiro, A. M., Daniel-da-Silva, A. L., Girão, A. V., Pinheiro, P. C., & Trindade, T. (2013). Unusual dye adsorption behavior of κ -carrageenan coated superparamagnetic nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, *229*, 276-284.
188. Savadekar, N. R., Karande, V. S., Vigneshwaran, N., Bharimalla, A. K., & Mhaske, S. T. (2012). Preparation of nano cellulose fibers and its application in kappa-carrageenan based film. *International journal of biological macromolecules*, *51*(5), 1008-1013.
189. Mahdavinia, G. R., Massoudi, A., Baghban, A., & Shokri, E. (2014). Study of adsorption of cationic dye on magnetic kappa-carrageenan/PVA nanocomposite hydrogels. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *2*(3), 1578-1587.
190. Long, J., Yu, X., Xu, E., Wu, Z., Xu, X., Jin, Z., & Jiao, A. (2015). In situ synthesis of new magnetite chitosan/carrageenan nanocomposites by electrostatic interactions for protein delivery applications. *Carbohydrate polymers*, *131*, 98-107.
191. Meena, R., Prasad, K., & Siddhanta, A. K. (2007). Effect of genipin, a naturally occurring crosslinker on the properties of kappa-carrageenan. *International journal of biological macromolecules*, *41*(1), 94-101.

192. Yan, J., Wu, T., Ding, Z., & Li, X. (2016). Preparation and characterization of carbon nanotubes/chitosan composite foam with enhanced elastic property. *Carbohydrate polymers*, 136, 1288-1296.
193. Verma, P., Saini, P., & Choudhary, V. (2015). Designing of carbon nanotube/polymer composites using melt recirculation approach: Effect of aspect ratio on mechanical, electrical and EMI shielding response. *Materials & Design*, 88, 269-277.

