



Aplicaciones de nanotubos de carbono

Dra. Aidé Sáenz Galindo*

Dania Alejandra Rangel Lucio*

Leticia A. Ramírez Mendoza*

Dra. Lluvia Ytzel López López*

M.C. José Guadalupe Fuentes Avilés**

Dra. Sandra Cecilia Esparza González***

*Cuerpo académico de Química Orgánica

**Cuerpo académico en Ciencia y Tecnología de Polímeros

Facultad de Ciencias Químicas, UAdeC

***Cuerpo académico de Ciencias de la Salud

Facultad de Medicina, UAdeC

aidsaenz@uadec.edu.mx

La nanotecnología es un área de la ciencia dedicada al estudio de dimensiones nanométricas, es una medida extremadamente pequeña denominada "nano" que permite trabajar con estructuras moleculares y sus átomos. En esta área existen diferentes nanoestructuras que se estudian: nanofibras, nanoesferas, nanoalambres, grafeno y nanotubos de carbono (NTC), entre otras. En los últimos años los NTC han adquirido gran importancia debido a las diferentes propiedades químicas y físicas que presentan, como alta dureza y resistencia, todo esto gracias a su naturaleza química, además de presentar

alta conductividad eléctrica y térmica. Presentan hibridación Sp^2 , este tipo de arreglo estructural hace posible que sus átomos de carbono puedan formar hexágonos y pentágonos en estructuras tubulares tridimensionales cerradas. Debido a su naturaleza química, este tipo de nanoestructuras carbonadas pueden presentar variadas aplicaciones en distintas áreas, las cuales pueden ir desde la tecnología hasta la medicina, sin embargo este tipo de nanoestructura presenta como desventaja su pobre dispersión, produciendo aglomerados, los cuales hacen difícil su manipulación e incorporación en diver-

sas matrices de variadas naturaleza química como pueden ser polímeros, cerámicos o metálicos, para abatir este problema de aglomeración, se recurre a la modificación superficial, la cual puede ser de dos tipos covalente o no covalente.

El objetivo del presente documento es dar a conocer la importancia de los NTC, así como las diferentes vías de modificación superficial y sus posibles aplicaciones en áreas de interés actualmente.

Tipos de nanotubos de carbono NTCPS y NTCPM

Existen diferentes tipos de NTC en función con las capas que tienen de grafito, con lo que están formados, pueden ser nanotubos de carbono de pared sencilla (NTCPS) y nanotubos de carbono de pared múltiple (NTCPM). La estructura de NTCPS consiste de un cilindro hueco que resulta al enrollarse una lámina de átomos de carbono (grafeno) sobre sí misma, estos átomos se encuentran covalentemente enlazados a tres átomos de carbono vecinos mediante una hibridación Sp^2 , quedando el cuarto enlace del carbono deslocalizado entre los demás átomos¹, sus dimensiones son un átomo de grosor, docenas de átomos de circunferencia, su diámetro varía entre 1.4-2nm con longitudes de hasta 100micras. En la Figura 1 se muestra la forma en la que se estructuran los átomos de carbono de pared sencilla.

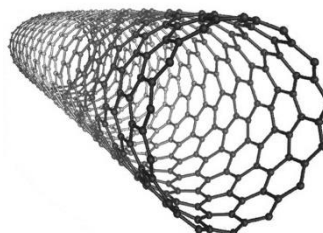


Figura 1. Estructura de nanotubos pared sencilla (NTCPS)².

La estructura de NTCPM consiste en capas de láminas de grafito enrolladas concéntricamente con un espacio entre ellas de 0.36nm, con un diámetro externo de 10 a 50 nm, donde cada átomo de carbono está unido con otros tres mediante hibridación Sp^2 , el cuarto enlace de carbono forma enlaces débiles del tipo de Van der Waals con las demás hojas de grafito, la perfección en la estructura cristalina³ se pierde conforme el número de hojas de grafito aumenta en la estructura. En la Figura 2. Se muestra la forma en la que se estructura los átomos de carbono en pared múltiple.

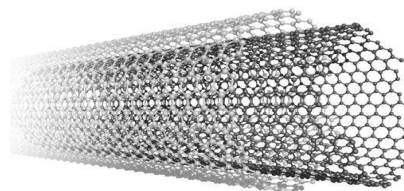


Figura 2. Estructura de nanotubos pared múltiple (NTCPM)⁴.



Sin embargo, este tipo de nanoestructuras presenta como desventaja la formación de dominios de aglomerados, lo cual puede combatirse con la modificación superficial.

Tipos de modificaciones superficiales de NTC

Modificaciones del tipo covalente

Hay gran variedad de metodologías para eliminar las impurezas y modificar la superficie de los NTC. Entre ellas tenemos los agentes oxidantes, ácidos fuertes como KMnO_4 en soluciones ácidas y mezclas de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HClO}_4$; HNO_3 y mezclas de ácidos como $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ ⁵, empleando como fuentes de activación el ultrasonido y trabajando a elevadas temperaturas, estos sustratos modificadores son altamente contaminantes y tóxicos, sin embargo, se obtienen excelentes resultados para llevar a cabo la oxidación en la superficie del NTC⁶. Existen nuevas metodologías en las cuales se han utilizado diferentes tipos de oxidantes orgánicos menos agresivos, como el ácido esteárico⁷, también se ha reportado el estudio de mezclas ácidas como del H_2SO_4 y KMnO_4 asistido por ultrasonido con el propósito de oxidar la superficie de los NTC incorporando grupos funcionales como alcoholes, cetonas, epóxidos, ácido carboxílicos, entre otros^{8,9}, al usar fuentes de activación emergentes, como el ultrasonido, se logra reducir los tiempos y temperaturas de reacción de modificación.

Actualmente se han propuesto métodos menos severos para la incorporación de grupos funcionales en la superficie de NTC, el método más eficaz es la sonoquímica^{7, 10-14}. Otra vía de modificación superficial de NTC es el asistido por microondas¹⁵.

En el 2016, Sáenz *et al* reportaron la modificación de NTCPM empleando sustrato orgánico, como ácido maleico, ácido malónico y ácido tartárico, la modificación se asistió con energía ultrasónica, y se obtuvo que las modificaciones fueron llevadas a cabo entre un cuatro y un diez por ciento de modificación superficial. Este tipo de modificaciones son muy interesantes desde el punto de vista sustentable, al emplear sustrato que puede ser "verde" renovable y llevar las modificaciones mediante sonoquímica se reduce de manera sorprendente el tiempo y las temperaturas de la reacción de modificación, empleando este tipo de ácido orgánicos se logró oxidar la superficie de los NTCPM al incorporar los diferentes grupos funcionales¹⁶.

Otro tipo de modificaciones reportadas hasta el momento, es la incorporación de polímeros, Zhang *et al.*, en el 2013, reportaron la polimerización radicalica en masa del metilmetacrilato (MMA) sobre el NTCPM, el nanomaterial polimérico obtenido presentó propiedades ópticas¹⁷.

Las modificaciones superficiales de NTC del tipo covalente, hasta el momento, son las más fuertes al anclar diferentes grupos funcionales a la superficie de los NTC.

Modificación del tipo no covalente

Otro tipo de modificaciones que se ha logrado llevar a cabo son aquellas del tipo no covalente, se destacan las adsorciones de diversos compuestos sobre la superficie de los NTC, este tipo de modificaciones son más débiles que las de tipo covalente, sin embargo, existen diferentes aplicaciones que así lo requieren y presentan la ventaja de que no afectan la estructura del NTC, y éstos siguen conservando sus propiedades originales en cuanto a conductividad eléctrica y térmica. Cabello y colaboradores reportaron el estudio de la modificación superficial de NTCPM empleando sustratos orgánicos polares, como la anilina amina aromática, mediante soniquímica, el tiempo de reacción fue de 8 horas a temperatura ambiente, reportaron la interacción tipo π - π entre carbono de la superficie de los NTCPM y el anillo aromático de la anilina, obteniendo un NTCPM modificado con anilina⁷. Otro tipo de interacciones son los puentes de hidrógenos, o bien las interacciones de van del Waals. Las características estructurales de los NTC les permiten interactuar con moléculas orgánicas, como apilamiento π - π , fuerzas electrostáticas, o interacciones hidrófobas. La adsorción es un proceso donde las sustancias (adsorbato) pueden retenerse en la superficie de un material sólido (adsorbente) debido a la acción de algunas fuerzas que permiten fisisorberse o quimisorberse. Estas interacciones, así como los huecos y las capas en la estructura nanométrica, los convierte en

buenos candidatos para su uso como adsorbente.

Hay cuatro sitios para la adsorción de sustancias en los NTC:

1. Sitios internos, el hueco interior de los nanotubos individuales que es accesible, sólo, si los extremos están desbloqueados.
2. Canales intersticiales entre los nanotubos individuales en el material empaquetado.
3. Ranuras presentes en la periferia de un paquete de nanotubos y la superficie de los nanotubos más externos, donde se encuentren dos tubos paralelos adyacentes.
4. Superficie curvada de los nanotubos individuales presentes en la parte externa de los NTC.

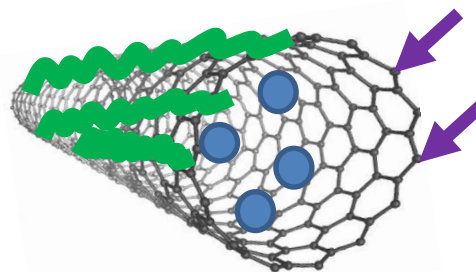


Figura 3. Representación de Diferente tipos de Modificación Superficial de NTC.



Aplicaciones de NTC

Una vez modificados los NTC, ya sean de pared simple o pared múltiple, presentan importantes aplicaciones en diferentes áreas.

En el 2016 Liu *et al.* reportaron la incorporación de oxígeno y flúor en la superficie de NTCPM, en una sola etapa, esto con la finalidad de lograr la dispersión de los NTCPM en disolventes polares, especialmente en agua, con potenciales aplicaciones en la separación de emulsiones aceite en el agua ¹⁸.

Otra de las aplicaciones importantes de los NTC es en el uso de nanomateriales para blindajes, esto debido al incremento de la propiedad de resistencia. Además, se ha reportado que pueden ser empleados en diferentes tipos de blindajes, donde se destacan el blindaje electromagnético, acústico y contra impacto. En el área de almacenamiento de energía es importante mencionar que los NTC juegan un papel importante como almacenadores de hidrogeno, además de presentar una alternativa viable en celdas de almacenamiento de energía¹⁹. Yun *et al.* reportaron el estudio de la obtención de compositos con aplicaciones en celdas solares, ellos estudiaron la incorporación a sistemas orgánicos poliméricos, poli(3,4-etilendioxitiofeno) polimerizado con poli(4-estirenosulfonado) PEDOT: PSS ²⁰.

Recientemente fue reportado un estudio sobre la obtención de un composito a base de

NTCPM con quitosan, que presentó importantes aplicaciones como absorbente de CO₂²¹.

En el 2017, Whab *et al.* reportaron el estudio del desarrollo de un nanosensor a base de NTCPM con anticuerpos contra *Brucella*, mediante un estudio voltamperométrico, encontraron que el nanosensor presenta potenciales aplicaciones en esta área, al detectar de una manera fácil y rápida la Brucellosis; dentro de las técnicas de caracterización empleadas se destacan diferentes tipos de microscopia, como microscopia electrónica de barrido y microscopia de transmisión, se encontró que el tamaño de los NTCPM es fundamental para este tipo de aplicación²².

Mallakpour *et al.*, en el 2018, reportaron la funcionalización de NTCPM con fructosa para la obtención de un nanocomposito a base de almidón, la función de los NTCPM con D-fructosa es obtener una biomolécula empleada como nanorefuerzo en la matriz polimérica del almidón, en este estudio se obtuvieron películas por el método de casting y se encontró que el nanocomposito presentó excelente homogeneidad, debido a que los NTCPM empelados estaban modificados con grupos ácidos en la superficie y de esta manera interaccionan fácilmente con el almidón mediante interacciones de tipo puentes de hidrogeno, además de una buena estabilidad térmica ²².



Conclusiones

En el presente documento se destaca la importancia del estudio de los NTC, específicamente la modificación superficial, empleando diferentes sustratos que permiten tener interacciones con diferentes matrices de diversas naturalezas químicas, que pueden ir desde polímeros, cerámicos y metales, presentando importantes e interesantes aplicaciones, que van desde estudios para entender comportamientos teóricos hasta aplicaciones de vanguardia en áreas de interés, como lo es el almacenamiento de energías, nanosenores, nanocompositos a base de materiales biodegradables, entre otras aplicaciones.

Todas y tantas aplicaciones que presentan este tipo de nanoestructuras a base de carbono se deben a sus propiedades químicas y físicas, por tal razón es de suma importancia estudiarlas con el fin de desarrollar nuevos y mejorados materiales.



Referencias

1. Ajayan, P. M. Nanotubes from carbon. *Chem Rev*, 99:1787-1800, (1999).
2. <http://www.informaticapadilla.es/wp-content/uploads/2015/06/nanotubo-de-carbono-yecla.jpg>. Fecha de consulta enero 2018.
3. Dresselhaus, M. S., G. Dresselhaus y P. Carbon nanotubes: *synthesis, structure, properties and applications*, Springer-Verlag (2004).
4. http://maniqui.ru/uploads/posts/2015/10/nanotubes-a-carbon-based-nanoparticle_3.jpg Fecha de consulta enero 2018.
5. Martinez, A. L., Velasco, C. & Castaño, V. M. Chapter 8: Advanced Carbon Nanotubes-Based Nanocomposites: Principles, Synthesis and Chemical Modificación. In V.A. Basiuk & E.V. Basiuk Eds *Chemistry of Carbon Nanotubes*. USA: American Scientific Publisher, (2008).
6. Tasis, D., Tagmatarchis, N., Bianco, A., Prato, M. *Chemistry of Carbon Nanotubes* *Chem. Rev.*, 106:1105-1136, (2006).
7. Christian J, C., Aide S. *Macromol Res*, Modificación de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNTC ' s) usando ácido acético y anilina mediante radiación ultrasónica *Rev. LatinAm. Metal. Mat.* 35(1) (2015).
8. Zhongqing J, Zhong-Jie J. Sonochemical Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes
9. *Langmuir*, 21:4185-4190, (2005).
10. Liu, Y., Sun, J., Wang, Y. J Functionalization of carbon nanotubes for nanoparticle attachment *Ceram Process Res*, 11(1):120-122, (2010).
11. Wany, Z., Kulkarni, A., Deshpande, S., Nakamura, J. *J Solid State Electrochem*, 13:371-376, (2012).
12. Yan, Huang Y., Terentjev, E. M. *Polymers*, Dispersion of Carbon Nanotubes: Mixing, Sonication, Stabilization, and Composite Properties 275-295, (2012).
13. Roll, Fromy T., Knut, Hansen F., Olsen, T. *J Nanotechno*, 10:1-14, (2012).
14. Priet, J. P., Detriche, S., Vigneron, R., Vankoningsbo, S., Rolin, S., Meja Mendoza J, H., Masereel, B., Lucas, S., Delhalle, J., Luizi, F. *J Nanopart Res*, 12:75-85, (2010).
15. Chieng-Ming, C., Chen, M., Yong-Wang, P., Cheng-Hsiung, L., Li-Wei, C & Chia-Fu, C. Microwave digestion and acidic treatment procedures for the purification of multi-walled carbon nanotubes. *Diamond and Related Materials*, 14(3-7):798-803, (2005).
16. Sáenz G., A., Rodríguez R. K., Rubio, G., M., Barajas, B. L., Ramírez, M., L., Ávila, O. Jiménez, B. R. Modificación superficial asistida con energía ultrasónica de nanotubos decarbono con ácido maléico, ácido malónico y



- ácido tartárico. *Avances en Química*, 11(1), 47-52, (2016).
17. Zhang, X.L., Liu, Z.B.; Zhao, X., Yan X-Q., Li, X-Ch., Tian, J-G. Optical limiting effect and ultrafast saturable absorption in a solid PMMA composite containing porphyrin-covalently functionalized multi-walled carbon nanotubes. *Opt Express*. 21, 25277-25284, (2013).
 18. Liu, Y., Wang, X., Wang, W., Li, B., Wu, P., Ren, M., Cheng, Z., Chen, T., Liu, X. One-Step Preparation of Oxygen/Fluorine Dual Functional MWCNTs with Good Water Dispersibility by the Initiation of Fluorine Gas. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 8, 7991–7999, (2016).
 19. file:///C:/Users/Dra.%20Aide/Documents/2018/ENERO%20-JULIO/Articulos%20en%20Proceso/Dania/VT11_nanotubos.pdf Fecha de consulta enero 2018.
 20. Yun, D-J., Jeonga, Y-J., Raa, H., Kima, J-M., Anb, T-K., Rhee, W., Jang, J. Systematic optimization of MWCNT-PEDOT:PSS composite electrodes for organic transistors and dye-sensitized solar cells: Effects of MWCNT diameter and purity. *Organic Electronics*. 52, 7–16. (2018).
 21. Osler, K., Twala, N., Oluwasina, O., Daramola. M.O. Synthesis and Performance Evaluation of Chitosan/Carbon nanotube (Chitosan/MWCNT) Composite Adsorbent for Postcombustion Carbon Dioxide Capture. *Energy Procedia* 144, 2330 – 2335 (2017).
 22. Wahab, R., Khan, S., Ahmad, J., Ansari, S., Musarrat, J., Al-Khedhairi, A. MWCNTs functionalization and immobilization with anti-Brucella antibody; towards the development of a nanosensor. *Vacuum* 146, 623-632, (2017).
 23. Mallakpour, S., khodadadzadeh, L. Fructose functionalized MWCNT as a filler for starch nanocomposites: Fabrication and characterizations. *Progress in Organic Coatings*. 114, 244–249 (2018).