



---

---

**Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales**

**“Síntesis y Caracterización de Nanocompositos  
Poliméricos Modificados con Nanotubos de  
Carbono Injertados.”**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIA  
E INGENIERÍA DE MATERIALES**

PRESENTA

**I.Q. YOXKIN ESTÉVEZ MARTÍNEZ.**

Tutor: Dr. Víctor Manuel Castaño Meneses.



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

---

---

## Resumen

En esta investigación se presenta la síntesis de nanocompositos reforzados con nanotubos de carbono de multipared (MWNT's), en una matriz polimérica natural para lo cual se realizó la funcionalización de los MWNT's para mejorar su dispersión en la matriz, logrando con ello importantes resultados al evaluar sus propiedades morfológicas, estructurales y mecánicas.

Con la finalidad de determinar las condiciones de funcionalización de los MWNT's, mediante oxidación a diferentes tiempos de reacción (1.5, 3.0, 6.0 y 24.0 h), y caracterizados por espectroscopia infrarroja (FTIR) y de dispersión de energía (EDS) para concluir por Raman y microscopia electrónica de transmisión (TEM); encontrando que el tiempo de reacción es un factor clave para la generación de grupos funcionales en la superficie de los MWNT's.

En este trabajo se utilizó como matriz un copolímero de quitosano – almidón, el cual fue reforzado con MWNT's. Los MWNT's se funcionalizaron mediante injerto (enlace covalente) y adsorción (no-covalente) con queratina. Ambos interactúan a diferentes parámetros de reacción la concentración y temperatura.

La queratina es una proteína extraída a partir de la pluma de pollo, proveniente de la industria agrícola. Los MWNT's modificados se caracterizaron por espectroscopia Raman, microscopia electrónica de transmisión (TEM), así como la cuantificación de la queratina en las paredes de los MWNT's por el ensayo de Bradford. Esto sirvió de base para la elección de las muestras, tanto por interacción covalente y no-covalente con concentraciones optimas, promedio y bajas (50.08, 15.52 y 2.80% en interacción covalente y 27.60, 17.99 y 10.47% en interacción no-covalente) de Queratina en las paredes de los MWNT's para su caracterización por espectroscopia infrarroja (FTIR), microscopia electrónica de barrido (SEM) y, finalmente, se evaluaron sus propiedades viscoelásticas por análisis dinámico–Mecánico (DMA).

---

---

## Summary

In this research, the synthesis of nanocomposites reinforced with carbon nanotubes multiwall (MWNT's) in a natural polymer matrix, in which functionalized MWNT's were added, is shown, achieving significant results to evaluate their morphological, structural and mechanical properties.

With the aim of determining the conditions of functionalization of the MWNT's, by oxidation at different reaction times (1.5, 3.0, 6.0 and 24.0 h), infrared spectroscopy (FTIR), energy dispersive spectroscopy (EDS), Raman spectroscopy and transmission electron microscopy (TEM), were employed, finding that time is a key factor for generating functional groups on the surface of the MWNT's.

This study used as matrix a chitosan – starch copolymer, which was reinforced with MWNT's. The MWNT's were functionalized by grafting (covalent bond) and adsorption (non-covalent) with keratin. Both interact to different parameters of concentration and temperature reaction.

The keratin is a protein extracted from chicken feather from the poultry industry. The MWNT's modified were characterized by Raman spectroscopy, transmission electron microscopy (TEM) as well as by the quantification of keratin in the walls of the MWNT's by the Bradford assay. This was the basis for the choice of the samples, both covalent interaction and non-covalently with optimal concentrations (50.08, 15.52 and 2.80% in covalent interactions and 27.60, 17.99 and 10.47% in non-covalent interaction) of keratin on the walls of the MWNT's for their characterization by infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) and, finally, by evaluating the viscoelastic properties by dynamic-mechanical analysis (DMA).

---

---

## *Dedicatorias.*

*A Dios, por la oportunidad de la vida. Por haberme enseñado que actuar con humildad, tolerancia y devoción, se pueden afrontar los diferentes obstáculos en la vida, esperando siempre, su voluntad.*

*A mi madre, porque siempre has antepuesto todo por darnos una buena formación, porque desde pequeños, siempre has estado con nosotros para guiarnos en el mejor de los caminos y finalmente, porque tengo la certidumbre que a pesar de las distancias, siempre, pero siempre estarás apoyándonos. Te quiero mucho mamá.*

*A mi padre, por enseñarnos el valor de ayudar a los demás sin esperar nada a cambio, por decirnos siempre que actuar con sencillez es nuestra mejor arma para combatir el egoísmo y finalmente por todos esos consejos llenos de experiencia y madurez. Te quiero mucho papá.*

*A mi hermano, que no por ser más pequeño que yo, signifique que he dejado de aprender mucho de él. Tu paciencia, seguridad y decisión han sido claves para que siempre estemos en armonía. Te quiero mucho hermanito.*

*A mis abuelitos Concepción, Bertha, Valente y Primo, y a mi tía José y tío Gustavo, porque al platicar con ustedes, siempre he aprendido algo nuevo. Su maestría de la vida, siempre me han servido como ejemplo.*

*De mi abuelita Concepción, donde sea que te encuentras, tu legado, enseñanzas y todos tus deseos para que seamos unas buenas personas, siempre me han guiado. A mi abuelita Bertha, tu ejemplo de mujer trabajadora, dedicada tanto en tu profesión como en tu familia, me han enseñado que no existen obstáculos para seguir adelante. A mi abuelito Valente y sus grandes consejos, como el valor de la responsabilidad, el de trabajar en armonía con los demás, el saber perdonar, por citar algunos., son los grandes legados que he aprendido de ti. A mi abuelito Primo, donde sus consejos van desde respetar nuestro cuerpo hasta tener ser precavido en nuestras acciones y tener orden. Finalmente, mi tía José y mi tío Gustavo, donde ambos me vieron desde pequeño, me enseñaron a cuidarme por mi solo e inculcaron en mí, lo valioso que es la familia. A todos ustedes agradezco mucho sus bendiciones, que día con día me acompañan y me ayudan a tener siempre en mente lo mucho que me quieren.*

***Finalmente a toda mi familia Estévez – Martínez. Sin ustedes, mi destino no sería el mismo. ¡Gracias!***

---

---

## *Agradecimientos.*

*Al Dr. Víctor M. Castaño Meneses (Director de esta tesis).*

*Porque desde un principio, hasta en las peores circunstancias, siempre he recibido su confianza y apoyo para la realización de esta investigación. Demostrando siempre, que más que un tutor académico, es un buen amigo.*

*A la Dra. Ana Laura Martínez Hernández y al Dr. Carlos Velasco Santos. (Co-tutores de esta investigación.)*

*Por sus aportaciones e ideas, así como su apoyo con este proyecto.*

*A los sinodales de esta investigación, los Drs. Rafael Herrera Nájera, Pero Salas Castillo, Dwight R. Acosta Najarro, Saúl D. Santillán Gutiérrez y de nuevo, al Dr. Víctor M. Castaño Meneses. A todos ustedes gracias por su tiempo e interés en la revisión de esta tesis.*

*A la Dra. Genoveva Hernández Padrón (Laboratorio de espectroscopia CFATA – UNAM), Por su asistencia técnica en la realización de la Espectroscopía IR,*

*A la M.C. Alicia del Real López y al Sr. Antonio Loeza Herrera (Laboratorio de Microscopía CFATA – UNAM), Por colaboración y apoyo técnico en la realización de microscopía electrónica de barrido.*

*A la Q.F.B. Ma. Guadalupe Delgado (Laboratorio D2 de Metabolismo Energético, en el Departamento de Biología Molecular Celular del Instituto de Neurobiología, UNAM), Por su asistencia técnica para la determinación de proteínas.*

*A la Ing. Mónica Mendoza Duarte (Laboratorio de Reología del CIMAV), Por su amistad, hospitalidad y su ayuda en asistencia técnica para el Análisis Dinámico – Mecánico de los nanocompositos.*

*A la I.B.Q. Ma. Lourdes Palma Tirado (Unidad de Microscopía del Instituto de Neurobiología, UNAM) Por su asistencia profesional para la realización de la microscopía electrónica de transmisión.*

*Al Ing. Francisco Melgarejo y al Dr. Sergio Jiménez (CINVESTAV – IPN)*

*Por las facilidades y asistencia técnica para la realización de la Espectroscopía Raman.*

---

---

*Al Dr. Jesús Arenas Alatorre, Fis. Roberto Hernández R, y al Sr. Diego Quintero Vargas (Lab. Central de Microscopía del IFUNAM), Por su asistencia profesional para la realización de la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.*

*Al coordinador del posgrado, al Dr. Tatsuo Akachi Miyazaki y al coordinador regional, el Dr. Rafael Quintero Torres, por todo su apoyo académico y por los diferentes consejos recibidos.*

*Al Sr. René Preza Cortes, encargo del taller del CFATA – UNAM. Por todo su apoyo en la elaboración de probetas, cortes y todo lo relacionado a la preparación de muestras.*

*Agradezco el infinito apoyo de mis amigos María Teresa Ramírez Palma y familia, Flor Rivas Esquivel, Daniela Wallander Romero, Concepción Arenas Arrocena y familia, Lisette Farah Simón, Norma A. Coral Hernández, Marina Vega González, Laura S. Acosta Torres, Susana Ledesma, Rafael Huirache Acuña, Xicotencatl López Andrade, Francisco Fernández Escobar, Isaac Troncoso Hernández, Francisco Ramírez Arenas y Ulises Mora Álvarez por sus grandes consejos y recomendaciones, ya que con ustedes, en ningún momento llegue a sentirme solo en esta bella ciudad Queretana.*

*Agradezco la amistad de las personas que conviví día con día en este centro de investigación. Empezando por todos los que se encuentran en las diferentes salas de estudiantes (Barbará, Daniela, Celene, Lulu, Flor, Erika, Claramaria, Verónica, Luza, Marisol, Karina, Pili, Memo, Gerardo, Luis Zacatecas, Luis Colombiano, Felipe, Carlos ITO, Carlos Cubano, Carlos Colombiano, Juan Carlos, Toño, Juan Luis, Néstor, Jesús, Peña, Villada, Héctor, José Luis, Ivan y Roberto C.). A los alumnos de la licenciatura en tecnología (Mayra, Luz, Gisela, María, Hugo, Xochil, Rodrigo, Cesar, Gerardo, Omar, Gustavo), por todo ese respeto y amistad que siempre se han caracterizado. Así como todos aquellos que laboran en el área administrativa (Rosa Elena, CP Antonio, CP. Miguel, Carmen, Alejandra, Genaro y Sra Judith), de intendencia (Dionisio y Don Toño), Vigilancia (Lupita, Martita e Issak), recepción (Coni y Paloma y Jessica) y en la biblioteca (Don Roman, Teresita, Rafael y Adela). Finalmente a todos (Alumnos e investigadores) que en su momento llegamos a convivir en los diferentes laboratorios y en las diferentes clases, compartiendo experiencias y conocimientos.*

***¡Gracias CFATA – UNAM!***

## Índice

	Página
Resumen.	I
Summary.	II
Dedicatorias.	III
Agradecimientos.	IV
Índice.	VI
Índice de figuras.	X
Índice de Tablas.	XVII
I. Introducción	1
1.1 Organización del Contenido.	1
1.2 Planteamiento del problema.	3
1.3. Objetivo de la investigación.	4
1.4. Hipótesis.	4
1.5. Alcance de investigación.	4
II. Antecedentes.	5
2.1. El carbono y sus formas.	5
2.1.1 Orbitales Híbridos.	5
2.1.1.1. Hibridación tetragonal.	7
2.1.1.2. Hibridación trigonal.	8
2.1.1.3. Hibridación diagonal.	8
2.1.2. Formas alotrópicas del carbono.	9
2.2. Nanotubos de Carbono.	11
2.2.1 Estructura del enlace.	12
2.2.1.1 Estructura de los nanotubos de pared sencilla (SWNT's).	13
2.2.1.2 Estructura de los nanotubos de Multipared (MWNT's).	15
2.3. Métodos de producción de nanotubos de carbono.	15
2.3.1. Descarga de arco.	16



2.3.2. Deposición química de vapor (CVD).	17
2.3.3. Evaporación láser.	18
2.3.4. Método de alta presión con monóxido de carbono. (HiPCO).	18
2.4. Métodos de purificación de nanotubos de carbono.	20
2.5. Propiedades de los Nanotubos de Carbono.	21
2.5.1. Propiedades mecánicas de los nanotubos de carbono.	22
2.5.1.1. Resistencia a la flexión y deformaciones elásticas.	24
2.5.2. Propiedades electrónicas de los nanotubos de carbono.	25
2.5.3. Propiedades ópticas de los nanotubos de carbono.	27
2.5.4. Propiedades Térmicas de los nanotubos de carbono.	27
2.6. Modificación química de los nanotubos de carbono.	28
2.6.1. Oxidación.	29
2.6.2. Otras funcionalizaciones en nanotubos de carbono.	32
2.6.3. Injertos.	35
2.6.3.1. Método "Injerto a".	36
2.6.3.2. Método "Injerto de".	36
2.6.4. Injerto de Polímeros para nanotubos oxidados.	37
2.6.5. Interacción No – Covalente.	38
2.7. Polímeros.	40
2.7.1. Polímeros sintéticos.	40
2.7.1.1. Procesos de Polimerización.	41
2.7.1.2. El peso molecular y su distribución.	42
2.7.1.3. Polímeros ramificados y reticulados.	43
2.7.2. Polímeros Biológicos.	44
2.7.2.1. Polisacáridos.	45
2.7.2.1.1. Almidón.	46
2.7.2.1.2. Quitosano.	49
2.7.2.2. Proteínas.	52
2.7.2.2.1. Estructura molecular de las proteínas.	53
2.7.2.2.1.1. Estructura primaria.	53
2.7.2.2.1.2. Estructura secundaria.	54
2.7.2.2.1.3. Estructura terciaria.	55
2.7.2.2.1.4. Estructura cuaternaria.	56

2.7.2.2.2. Queratina.	56
2.8. Materiales compuestos (compositos).	60
2.8.1 Materiales nano-compuestos (nanocompositos).	62
2.8.2. Compositos con CNT's.	63
III. Metodología y experimentación.	65
3.1. Nanotubos de Carbono de Multipared (MWNT's).	65
3.2. Purificación y funcionalización de los MWNT's.	65
3.2.1. Purificación y funcionalización de los MWNT's mediante oxidación.	66
3.3. Obtención de biofibra de queratina.	67
3.3.1. Solubilización de la queratina presente en las plumas de pollo.	67
3.3.2. Purificación de la queratina por diálisis.	68
3.4. Funcionalización covalente de los MWNT's purificados con queratina.	68
3.5. Funcionalización no-covalente de los MWNT's con queratina.	71
3.6. Cuantificación de queratina presente en los MWNT's.	72
3.7. Nanocompositos quitosano – almidón.	74
3.7.1. Síntesis del Nanocomposito.	75
3.7.2. Espesor de película.	76
3.8. Técnicas utilizadas en la caracterización.	77
3.8.1. Microscopía.	77
3.8.1.1. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).	77
3.8.1.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).	78
3.8.2. Espectroscopía.	78
3.8.2.1. Infrarrojo (IR) .	79
3.8.2.2. Raman.	81
3.8.2.3. Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS).	83
3.8.3. Análisis Térmico – Mecánico.	84
3.8.3.1. Análisis Dinámico Mecánico (DMA).	84
IV. Análisis y Discusión de Resultados.	86
4.1. Purificación de los MWNT's mediante oxidación a diferentes tiempos de reacción.	86
4.1.1. Espectroscopia de los MWNT's y de los MWOH's a diferentes tiempos.	87
4.1.1.1. Espectroscopia IR de los MWNT's y los nanotubos oxidados.	87

4.1.1.2 Espectroscopía de dispersión de energía EDS.	88
4.1.1.3. Espectroscopia Raman.	91
4.1.2. Microscopia de los MWNT's y de los MWOH.	92
4.1.2.1. Microscopia electrónica de transmisión TEM.	92
4.1.2.2. Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución TEM HR.	94
4.2. Modificación por interacción covalente y no-covalente en la superficie de los nanotubos de carbono con queratina.	95
4.2.1. Caracterización.	95
4.2.1.1. Espectroscopia Raman.	96
4.2.1.2. Cuantificación de queratina presente en los nanotubos de carbono por interacción covalente y no-covalente.	101
4.2.1.2.1. Cuantificación por el método de Bradford.	101
4.2.1.3. Espectroscopia IR.	104
4.2.1.4. Microscopia electrónica de transmisión TEM.	108
4.3 Caracterización de los nanocompositos.	109
4.3.1. Caracterización.	109
4.3.1.1. Espectroscopia FTIR.	110
4.3.1.2. Microscopia electrónica de barrido SEM.	112
4.3.1.3. Análisis Dinámico Mecánico DMA.	116
V. Conclusiones	130
5.1. Objetivos alcanzados.	130
5.2. Aportaciones.	130
5.3. Trabajos a futuros.	134
Literatura citada.	135

## Índice de figuras.

	<b>Página</b>
Fig. 2.01. Formas alotrópicas del carbono, dependiendo del tipo de hibridación y del tipo de escala al que se desarrolla. [09]	09
Fig. 2.02. Estructura del fulereno de C <sub>60</sub> buckminsterfulereno [11].	10
Fig. 2.03. (a) Esquema del Nanotubo de Carbono de Multipared. (b) Imagen del Nanotubo de Carbono de Pared Sencilla [09].	11
Fig. 2.04. (a) Estructura molecular de una sección de CNT's. Cada nodo muestra un átomo de carbono y las líneas son los enlaces químicos. (b) Estructura de una base hexagonal que muestra la unión de una capa de grafito (la "hoja de grafeno") [18].	12
Fig. 2.05. Fragmento de un monocristal hexagonal de dos dimensiones (grafito) que al enrollarse mostraría la forma de un nanotubo [17].	13
Fig. 2.06. a) Fragmento del extremo cerrado de un nanotubo; b) Fragmento del extremo abierto.	13
Fig. 2.07. Los tres tipos conocidos de nanotubos; a) arreglo helicoidal, b) arreglo butaca, c) arreglo zigzag [03].	14
Fig. 2.08. Imagen demostrando el ejemplo de un ángulo helicoidal de los CNT's.	15
Fig. 2.09. Nanotubos de pared simple(a) y multipared (b) producidos por descarga de arco [03].	16
Fig. 2.10. Esquema de síntesis de nanotubos de carbono por CVD [03].	17
Fig. 2.11. Estación para producir nanotubos de pared sencilla por el método CVD [03]	17
Fig. 2.12. Esquema de la producción de nanotubos de carbono vía Evaporación láser [03].	18
Fig. 2.13. Módulos de Young contra desorden en los MWNT's [25].	23

Fig. 2.14 Estructura de una imagen formando una curva bajo tensión mecánica en los nanotubos de carbono. (a) Imagen de HRTEM con diámetros entre 0.8 y 1.2 nm. (b) Curva simple de una estructura atómica que muestra la flexión de una pared sencilla del nanotubo con un diámetro inferior a 1.2 nm obtenidos en la simulación. El sombreado indica la energía en los diferentes átomos [26].	24
Fig. 2.15 Ejemplos de conductividad de los nanotubos de carbono. (a) Vista tridimensional de los enlaces del grafeno $\pi / \pi^*$ y su proyección 2D. (b) Ejemplo de lo permitido para las subbandas 1D en un tubo metálico. El esquema muestra (9,0). (c) Ejemplo de las subbandas cuantizadas 1D para un tubo semiconductor. El esquema muestra (10,0). El hexágono blanco define la primera zona Brillouin del grafeno, y los puntos negros en las esquinas son los puntos K del grafeno [27].	26
Fig. 2.16. Conductividad térmica de los SWNT's y MWNT's en relación a la transferencia de calor de otros materiales [30].	27
Fig. 2.17. Representación esquemática de un nanotubo de carbono [21].	31
Fig. 2.18. Representación esquemática de la oxidación y funcionalización de un nanotubo de carbono [21].	31
Fig. 2.19. Imágenes de HRTEM de MWNT's funcionalizados a-b) extremo abierto de nanotubos de carbono oxidados, c) pared externa abierta de MWNT's d) extremo y pared abierta en MWNT's funcionalizados [21].	32
Fig. 2.20. "Injerto a" diagrama enfocado a compositos de CNT's-poliestireno [04].	36
Fig. 2.21. Injerto de un polielectrolito por un proceso "in situ" para obtener nanotubos solubles en agua [04].	37
Fig. 2.22. Ángulo de Piramidalización $\phi$ [39].	39
Fig. 2.23. Representación esquemática de polímeros ramificados (a) y reticulados (b) [41].	41
Fig. 2.24. Estructura del almidón, de la amilosa y la amilopectina.	47
Fig. 2.25. Esquema elemental de la producción de los derivados de la quitina [45].	50
Fig. 2.26. Unidad repetitiva del quitano y del quitosano [45].	50
Fig. 2.27. Aminoácido con sus grupos funcionales característicos [43].	52
Fig. 2.28. Enlace peptídico de una proteína [43].	53
Fig. 2.29. Esquema de la estructura primaria de la proteína [43].	54

Fig. 2.30. Esquema de la estructura secundaria con configuración alfa de la proteína [35]	55
Fig. 2.31. Esquema de la estructura secundaria con configuración beta de la proteína [43].	55
Fig. 2.32. Esquema de la estructura terciaria de la proteína [43].	56
Fig. 2.33. Aminoácidos presentes en las proteínas [46].	57
Fig. 2.34. Aminoácidos presentes en la queratina de la mayoría de las aves [46].	58
Fig. 2.35. Anatomía de una pluma típica de ave [46].	59
Fig. 3.01. a) Esquema donde se representa los grupos funcionales generados en las paredes de los nanotubos, b) imagen de microscopia electrónica de alta resolución, MWOH donde se observa el daño que ocasiona la oxidación en las paredes externas [54].	66
Fig. 3.02. Mecanismo de la reacción REDOX entre el ácido málico y el Mn(III) [57].	69
Fig. 3.03. Mecanismo de la reacción de injerto por radicales libres de queratina en MWOH.	70
Fig. 3.04. Imagen descriptiva en la formación del enlace covalente entre la queratina y los grupos funcionales presentes en las paredes de los MWOH.	70
Fig. 3.05. Tipos de vibraciones moleculares. Nota: + indica un movimiento del plano de la página hacia el lector; - indica un movimiento del plano de la página alejándose del lector [64].	80
Fig. 3.06. Movimientos del carbono en los modos G y D [71].	82
Fig. 3.07. Diferentes geometrías disponibles del equipo de análisis dinámico mecánico [67].	85
Fig. 4.01. Análisis infrarrojo: a) nanotubos crudos (MWNT's), b) nanotubos oxidados a hora y media (MWOH15), c) nanotubos oxidados a tres horas (MWOH30), d) nanotubos oxidados a seis horas (MWOH60) y finalmente e) nanotubos oxidados a veinticuatro horas (MWOH240).	87
Fig. 4.02. Espectroscopía de dispersión de energía: a) nanotubos crudos (MWNT's), b) nanotubos oxidados a hora y media (MWOH15), c) nanotubos oxidados a tres horas (MWOH30), d) nanotubos oxidados a seis horas (MWOH60) y finalmente e) nanotubos oxidados a veinticuatro horas (MWOH240).	89
Fig. 4.03. Análisis Raman de los nanotubos crudos (MWNT's) y de los nanotubos funcionalizados por oxidación (MWOH).	91

Fig. 4.04. Microscopia electrónica de transmisión (TEM): nanotubos de carbono crudos (MWNT's) observados a a) 100,000 y b) 300,000 ampliaciones.	93
Fig. 4.05. Microscopia electrónica de transmisión (TEM): nanotubos de carbono oxidados (MWOH) observados a a) 200,000 y b) 300,000 ampliaciones.	93
Fig. 4.06. Nanotubos de carbono de multipared (MWNT's) observados por microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (TEM HR)	94
Fig. 4.07. Comparación en las intensidades Raman de los MWNT's y MWOH, así como los nanotubos de carbono modificados por interacción covalente con queratina.	97
Fig. 4.08. Comparación en las intensidades Raman de los MWNT's y MWOH, así como los nanotubos de carbono modificados por interacción no-covalente con queratina.	97
Fig. 4.09 Cuantificación de queratina: curva estándar mediante concentraciones conocidas de queratina.	101
Fig. 4.10 Cuantificación de queratina: curva estándar mediante concentraciones conocidas de queratina.	103
Fig. 4.11. Análisis infrarrojo de queratina dializada.	104
Fig. 4.12. Análisis infrarrojo: En orden descendente, la queratina, los MWNT's, los MWOH, y en forma aleatoria, los experimentos realizados a diferentes temperaturas y concentraciones: CK (covalente – queratina), el siguiente par de dígitos se refiere a la temperatura de reacción y finalmente el siguiente par se refiere a la relación en masa que existe de los MWOH con respecto a la queratina.	106
Fig. 4.13. Análisis infrarrojo: En orden descendente, la queratina, los MWNT's, los MWOH, y en forma aleatoria, los experimentos realizados a diferentes temperaturas y concentraciones: NCK (no covalente – queratina), el siguiente par de dígitos se refiere a la temperatura de reacción y finalmente el siguiente par se refiere a la relación en masa que existe de los MWNT's con respecto a la queratina.	107
Fig. 4.14. Microscopia electrónica de transmisión (TEM): queratina dializada observada a a) 100,000 y b) 300,000 ampliaciones.	108

Fig. 4.15. Microscopia electrónica de transmisión (TEM): injerto por interacción covalente entre la queratina y los nanotubos de carbono oxidados MWOH observados a a) 100,000 y b) 300,000 ampliaciones.	109
Fig. 4.16. Microscopia electrónica de transmisión (TEM): injerto por interacción no covalente entre la queratina y los nanotubos de carbono crudos MWNT's observados a a) 100,000 y b) 300,000 ampliaciones.	109
Fig. 4.17. Análisis infrarrojo: En orden descendente, Matriz blanco del Quitosano – Almidón (QA), película de Quitosano al 2% m/v [63], y por último, película de Almidón al 2% m/v [63].	110
Fig. 4.18. Análisis infrarrojo: En orden descendente, Matriz blanco del Quitosano – Almidón (QA), matriz reforzado con los nanotubos de carbono de multipared (QAMWNTs), nanotubos oxidados (QAMWOH), y los reforzados con los nanotubos de carbono modificados por interacción covalente (QAK01, QAK02 y QAK03).	111
Fig. 4.19. Análisis infrarrojo: En orden descendente, Matriz blanco del Quitosano – Almidón (QA), matriz reforzado con los nanotubos de carbono de multipared (QAMWNTs), nanotubos oxidados (QAMWOH), y los reforzados con los nanotubos de carbono modificados por interacción covalente (QANK01, QANK02 y QANK03).	112
Fig. 4.20. Microscopia electrónica de barrido (SEM): Se observan las diferentes morfologías presentes en los cortes transversales de las muestras de quitosano – almidón (QA(C)), quitosano almidón reforzado con MWNT's (QAMWNTs(C)) y MWOH (QAMWOH(C)), así como las morfologías en la superficie de la película de los mismos materiales (QA(S), QAMWNTs(S) y QAMWOH(S)).	113
Fig. 4.21. Microscopia electrónica de barrido (SEM): Se observan las diferentes morfologías presentes en los cortes transversales del polímero quitosano – almidón reforzados con los nanotubos con la mayor (QAK01(C)), media (QAK02(C)) y menor (QAK03(C)) cantidad de queratina por interacción covalente, así como las morfologías en la superficie de la película de los mismos materiales QAK01(S), QAK02(S) y QAK03(S).	114



Fig. 4.22. Microscopia electrónica de barrido (SEM): Se observan las diferentes morfologías presentes en los cortes transversales del polímero quitosano – almidón reforzados con los nanotubos con la mayor (QANK01(C)), media (QANK02(C)) y menor (QANK03(C)) cantidad de queratina por interacción no covalente, así como las morfologías en la superficie de la película de los mismos materiales QANK01(S), QANK02(S) y QANK03(S).	115
Fig. 4.23. Análisis dinámico Mecánico (DMA): Diferencias en el modulo de almacenamiento o elástico ( $E'$ ) de las películas Quitosano – Almidón (QA) y de los nanocompositos QAMWNTs, QAMWOH, QAK01, QAK02 y QAK03	117
Fig. 4.24. Análisis dinámico Mecánico (DMA): Diferencias en el modulo de almacenamiento o elástico ( $E'$ ) de las películas Quitosano – Almidón (QA) y de los nanocompositos QAMWNTs, QAMWOH, QANK01, QANK02 y QANK03	117
Fig. 4.25. Variación en él % de incremento del modulo elástico ( $E'$ ) con respecto a la temperatura del análisis de DMA de los nanocompositos QAMWNTs, QAMWOH, QAK01, QAK02 y QAK03 con respecto al copolímero Quitosano-Almidón (QA) como blanco.	121
Fig. 4.26. Variación en él % de incremento del modulo elástico ( $E'$ ) con respecto a los nanocompositos QAMWNTs, QAMWOH, QAK01, QAK02 y QAK03 en base al copolímero Quitosano-Almidón (QA) como blanco de las temperaturas de análisis del DMA.	122
Fig. 4.27. Variación en él % de incremento del modulo elástico ( $E'$ ) con respecto a la temperatura del análisis de DMA de los nanocompositos QAMWNTs, QAMWOH, QANK01, QANK02 y QANK03 con respecto al copolímero Quitosano-Almidón (QA) como blanco.	123
Fig. 4.28. Variación en él % de incremento del modulo elástico ( $E'$ ) con respecto a los nanocompositos QAMWNTs, QAMWOH, QANK01, QANK02 y QANK03 en base al copolímero Quitosano-Almidón (QA) como blanco de las temperaturas de análisis del DMA.	124

Fig. 4.29. Análisis dinámico Mecánico (DMA): Diferencias en el modulo de pérdida o viscoso ( $E''$ ) de las películas Quitosano – Almidón (QA) y de los nanocompositos QAMWNTs, QAMWOH, QAK01, QAK02 y QAK03	125
Fig. 4.30. Análisis dinámico Mecánico (DMA): Diferencias en el modulo de perdida o viscoso ( $E''$ ) de las películas Quitosano – Almidón (QA) y de los nanocompositos QAMWNTs, QAMWOH, QANK01, QANK02 y QANK03	125
Fig. 4.31. Análisis dinámico Mecánico (DMA): Tangente delta o medida de amortiguamiento (Tang d) de las películas Quitosano – Almidón (QA) y de los nanocompositos QAMWNTs, QAMWOH, QAK01, QAK02 y QAK03	127
Fig. 4.32. Análisis dinámico Mecánico (DMA): Tangente delta o medida de amortiguamiento (Tang d) de las películas Quitosano – Almidón (QA) y de los nanocompositos QAMWNTs, QAMWOH, QANK01, QANK02 y QANK03	128

## Índice de tablas.

	<b>Página</b>
Tabla 2.01. Tipo de hibridación y en que disposición se encuentran los electrones, dependiendo de sus pares electrónicos totales	07
Tabla 2.02. Comparación de métodos para la obtención de nanotubos [21].	19
Tabla 2.03. Ventajas y desventajas entre los métodos de producción de nanotubos [21].	20
Tabla 2.04. Propiedades térmicas de almidón de diferentes fuentes [44].	49
Tabla 3.01. Concentraciones y temperaturas utilizadas para la interacción covalente.	71
Tabla 3.02. Nomenclatura aplicada a las muestras en la interacción covalente.	71
Tabla 3.03. Nomenclatura aplicada a las muestras en la interacción no-covalente.	72
Tabla 3.04. Concentraciones utilizadas para la realización de la curva patrón en la cuantificación de queratina.	73
Tabla 3.05. Preparación de la muestra problema. Estas concentraciones fueron las mismas para todas las condiciones de los MWNT's funcionalizados con la queratina.	74
Tabla 3.06. Nomenclatura aplicada a las muestras utilizadas como refuerzo en el nanocomposito.	76
Tabla 3.07. Términos y símbolos importantes utilizados en las medidas de la absorción.	78
Tabla. 4.01. Análisis elemental de los nanotubos crudos (MWNT's), nanotubos oxidados a hora y media (MWOH15), nanotubos oxidados a tres horas (MWOH30), nanotubos oxidados a seis horas (MWOH60) y finalmente los nanotubos oxidados a veinticuatro horas (MWOH240).	89
Tabla. 4.02. Análisis Raman de los valores de las áreas de los picos G, D y la relación D/G de los MWNT's y MWOH.	92

Tabla. 4.03. Análisis Raman: Valores de las áreas de los picos G, D y la relación D/G de los experimentos de interacción covalente en orden descendente con los nanotubos crudos y oxidados.	99
Tabla. 4.04. Análisis Raman: Valores de las áreas de los picos G, D y la relación D/G de los experimentos de interacción no-covalente en orden descendente con los nanotubos crudos y oxidados.	100
Tabla. 4.05. Cuantificación de queratina: resultados obtenidos en la absorbancia en espectro UV de las interacciones covalentes por el método de Bradford.	102
Tabla. 4.06. Cuantificación de queratina: resultados obtenidos en la absorbancia en espectro UV de las interacciones no-covalentes por el método de Bradford.	102
Tabla. 4.07. Tabla comparativa del modulo elástico ( $E'$ ) a diferentes temperaturas de Análisis dinámico Mecánico (DMA) por interacción covalente en MPa.	118
Tabla. 4.08. Tabla comparativa del modulo elástico ( $E'$ ) a diferentes temperaturas de Análisis dinámico Mecánico (DMA) por interacción no-covalente en MPa.	118
Tabla. 4.09. Tabla comparativa del % de incremento del modulo elástico ( $E'$ ) de los nanocompositos por interacción covalente con respecto al copolímero Quitosano-Almidón (QA) como blanco.	119
Tabla. 4.10. Tabla comparativa del % de incremento del modulo elástico ( $E'$ ) de los nanocompositos por interacción no-covalente con respecto al copolímero Quitosano-Almidón (QA) como blanco.	119
Tabla. 4.11. Análisis dinámico Mecánico (DMA): Valores máximos de la Tan $\delta$ y temperatura de transición vítrea por intensidad del pico de la Tan $\delta$ y por el modulo de perdida ( $E''$ ) por interacción covalente.	126
Tabla. 4.12. Análisis dinámico Mecánico (DMA): Valores máximos de la Tan $\delta$ y temperatura de transición vítrea por intensidad del pico de la Tan $\delta$ y por el modulo de perdida ( $E''$ ) por interacción no-covalente.	127

## I. Introducción

Desde que Ijima S. descubrió los nanotubos de carbono en 1991 [01], la ciencia de los materiales se encuentra en una nueva era. Debido a que recientemente se encontró que estos materiales nanométricos presentan propiedades sobresalientes: mecánicas, eléctricas y térmicas [02]. Dichas características, han generado diversas investigaciones que han demostrado que este material puede ser utilizado en diferentes desarrollos tecnológicos de gran importancia [03].

Uno de los campos en que los nanotubos de carbono ha cambiado drásticamente las propiedades de otros materiales, es el área de nanocompositos poliméricos, donde pequeños refuerzos de nanotubos han contribuido a generar materiales compuestos de alta resistencia mecánica, ligeros, conductores e inteligentes [03,02]. Sin embargo, la eficiencia de los compositos polimericos reforzados con nanotubos depende de la eficiencia en la transferencia de carga (refuerzo) a la matriz.

Para esta transferencia de carga, se requiere una dispersión homogénea y una fuerte unión interfacial entre los dos componentes [04]. Sin embargo, la compatibilidad de estos nanomateriales al ser incorporados en otro tipo de material es limitada, lo cual, para aprovechar las propiedades de los nanotubos de multipared (MWNT's por sus siglas en ingles) como refuerzo en matrices poliméricas, es necesario modificar su superficie [04,05].

En general, la mayoría de las propiedades de los nanocompuestos pueden ser mejoradas notablemente, como las propiedades mecánicas, estabilidad térmica, velocidad de cristalización y velocidad de degradación.

### 1.1 Organización del Contenido

Este trabajo se enfoca al empleo de estos nanotubos de carbono de multipared (MWNT's), como refuerzo en materiales poliméricos, puesto que las diferentes capas que lo

---

---

conforman, son el soporte para lograr una buena modificación de su superficie [05] y así alcanzar una buena adherencia entre los nanotubos de carbono y la matriz polimérica.

En los siguientes capítulos, se hablará sobre los antecedentes previos a esta tesis, es decir, todo el marco teórico que encierra este trabajo de investigación. Empezando por las características básicas del carbono, como es su hibridación y de ahí diferenciar las características básicas pero importantes de los nanotubos de carbono. Posteriormente se dará una breve explicación de las diferentes propiedades de los nanotubos de carbono y la importancia de modificar su superficie para una buena funcionalización y a la vez conocer las hibridaciones presentes en sus paredes para que exista una buena adsorción entre la queratina y los nanotubos de carbono.

También se estudiará sobre las características importantes de los polímeros y de ahí conocer las ventajas que existen al utilizar polímeros naturales sobre los sintéticos. De aquí, se detallarán sobre las características más importantes de los polisacáridos como son el almidón y el quitosano, así como de las proteínas, en su caso, la queratina.

De los conceptos básicos, profundizaremos aun más en la importancia de los materiales compuestos (compositos) y con estos conceptos, las ventajas de utilizar refuerzos nanoestructurados para la síntesis de materiales nanoestructurados (nanocompositos).

También se discutirán sobre las metodologías utilizadas para llevar a cabo la interacción covalente y no covalente de la queratina con los MWNT's, la utilización de estos como refuerzo en la matriz polimérica quitosano – almidón y de los experimentos utilizados para llevar a cabo esta investigación.

Posteriormente detallaremos sobre los resultados obtenidos al caracterizar a los MWNT's modificados químicamente y los efectos que tuvieron al utilizarlos como refuerzo en la matriz polimérica de los polisacáridos.

En el último capítulo se mostraran las conclusiones y recomendaciones a éste trabajo de investigación.

## 1.2 Planteamiento del problema

Desde tiempos muy remotos, la ciencia de los materiales ha traído consigo la necesidad de innovar en el desarrollo de nuevos materiales a partir de los materiales compuestos (compositos). Pero a medida que se ha desarrollado la historia, las diferentes exigencias han orillado a la utilización de materiales más pequeños. Es el caso ahora de los materiales nanoestructurados (nanocompositos). Pero, para generar estos nanocompositos, es necesario que el refuerzo este a escala nanométrica, limitándolo a los nanotubos de carbono de multipared (MWNT's).

Sin embargo, en el caso de la matriz polimérica, se tomo en cuenta el utilizar materiales biodegradables, así es como se definió la utilización de la matriz polimérica quitosano – almidón.

El problema de utilizar a los nanotubos de carbono como refuerzo en la matriz polimérica, es debido a la resistencia química que tienen estos materiales en los polímeros, a causa de su estructura hexagonal del carbono en las paredes de los MWNT's.

Obtener un tiempo óptimo de oxidación química en las paredes de los MWNT's para alcanzar una mayor eficiencia al utilizarlos como refuerzo en la matriz polimérica y también el de obtener una buena interacción covalente entre las paredes de los MWNT's y la queratina a funcionalizar.

Obtener las mejores condiciones de temperatura y concentraciones de reacción inicial de injerto (enlace covalente) y adsorción (enlace no-covalente) entre la queratina y en las paredes externas de los MWNT's.

Utilizar los MWNT's, los MWNT's oxidados (MWOH) y las condiciones óptimas, promedios y mínimas de ambos enlaces (covalente y no-covalente) como refuerzo en la matriz polimérica quitosano – almidón para estudiar sus propiedades morfológicas, estructurales y mecánicas.

### **1.3. Objetivo de la investigación.**

Demostrar que al Modificar químicamente nanotubos de carbono de multipared (MWNT's) con queratina a través de métodos de injerto e interacción no covalente para su caracterización químico – estructural, y se pueden usar como refuerzo en el desarrollo de nanocompositos de matriz polimérica (quitosano – almidón), se hará un estudio de sus propiedades morfológicas, estructurales y mecánicas.

### **1.4. Hipótesis.**

Comprobar que es necesario la funcionalización de los nanotubos de carbono para que puedan ser utilizados como refuerzo en la matriz polimérica quitosano – almidón. Con ello demostrar que al optimizar los parámetros de reacción de concentración y temperatura por enlace covalente y no covalente, obtenemos mejores resultados en cuanto a cantidad de queratina presente en las paredes de los nanotubos de carbono al caracterizar química y estructuralmente las muestras.

### **1.5. Alcance de investigación.**

Con la finalidad de oxidar las paredes de los nanotubos de carbono y de enlazar por enlace covalente y no covalente entre las paredes de los nanotubos y la queratina, en las pruebas de laboratorio se combinaron los tiempos de reacción y los parámetros de reacción de concentración y temperatura respectivamente, para su evaluación química y estructuralmente. De los nanotubos de carbono con queratina, se eligieran los de un óptimo, promedio y menor rendimiento para su uso como refuerzo en la síntesis de los nanocompositos quitosano – almidón y su caracterización morfológica, estructural y mecánica.



## II. Antecedentes

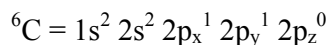
Este capítulo se enfoca al marco teórico de esta investigación, resaltando la importancia de las diferentes formas alotrópicas que presenta el átomo más abundante en el planeta, el carbono. De este punto, destaca la importancia de los nanotubos de carbono (CNT's), se explicaran sus métodos de producción, estructura y las propiedades que presentan estos materiales. También se mencionan las diferentes funcionalizaciones de los nanotubos, en especial las que se desarrollan mediante interacciones covalente y no covalente. Finalmente se detallará sobre algunos polímeros, en particular los naturales como las proteínas para su interacción en la superficie de los nanotubos y una vez modificados utilizarlos como refuerzo en la matriz polimérica.

### 2.1. El carbono y sus formas.

La Química Orgánica ó antiguamente llamada la Química del Carbono, es la más abundante en el planeta. Sólo se conocen unas cincuenta mil sustancias en cuya composición no interviene el carbono y pasan de 2 millones el número de compuestos de carbono conocidos. El carbono se puede manifestar de diferentes formas, para esto, depende mucho del tipo de enlace que se este formando entre cada átomo de carbono. El enlace se forma en función del tipo de orbitales híbridos presentes. A continuación se describen las diferentes hibridaciones que presenta el carbono [08].

#### 2.1.1 Orbitales Híbridos.

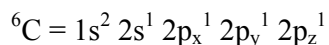
Para entender el concepto de orbitales híbridos, se puede considerar la geometría molecular en los compuestos de carbono. La configuración electrónica del átomo de carbono en su estado fundamental es [08]:



E indica que en su capa de valencia posee cuatro electrones, dos apareados en un orbital s y los dos restantes en dos orbitales p, quedando el tercer orbital p vacío.

El carbono casi nunca es bivalente sino que por lo general es tetravalente. Esto se explica admitiendo que en sus combinaciones los dos electrones 2s y el tercer orbital p vacío intervienen en la formación de los enlaces.

En efecto, un átomo de carbono en el momento de formar combinaciones promueve un electrón desde su orbital atómico 2s hasta el orbital 2p vacío:



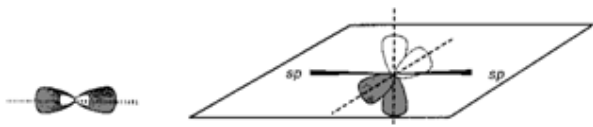
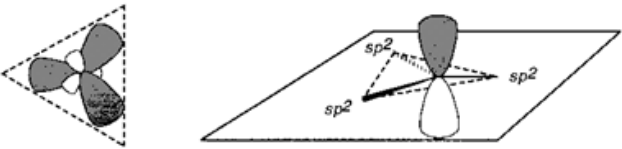

con lo que queda en disposición de formar cuatro orbitales de su capa de valencia. La energía necesaria para la promoción de un electrón de un orbital s a uno p, más energético, se compensa con creces con la energía que se desprende al formar los enlaces y llegar a un sistema mucho más estable. En esta interpretación existirían tres enlaces equivalentes como resultado de la combinación de los 3 orbitales p y un cuarto singular como resultado de la combinación del orbital s del átomo de carbono. Además, los tres primeros enlaces formarían entre sí ángulos de 90°, quedando la posición del cuarto átomo indeterminada al no tener los orbitales s ningún carácter direccional. Como esto no es así, es evidente que además de la promoción de un electrón del orbital s al p vacío, hay que admitir algo más. La geometría molecular de los compuestos orgánicos se interpreta mediante la llamada hibridación de orbitales [08].

Hibridación significa la posibilidad de “mezclar” un número de orbitales puros para obtener un número igual de orbitales híbridos equivalentes entre sí y distintos de los originales, de los que difieren en forma y orientación. Los orbitales híbridos se nombran de acuerdo con los orbitales atómicos de los cuales proceden, mediante las letras s, p o d y un superíndice que denota el número de orbitales de cada tipo que se han utilizado. Como ejemplo se tiene el CH<sub>4</sub>, que utiliza un orbital de tipo s y 3 orbitales de tipo p, por lo que el híbrido se denomina sp<sup>3</sup>. La hibridación supone la existencia de enlaces localizados o dirigidos en una determinada dirección del espacio [08].

### 2.1.1.1. Hibridación tetragonal

Cuando un átomo de carbono se combina con otros cuatro átomos, además de la promoción de un electrón desde el orbital 2s al 2p vacío, experimenta la hibridación del orbital 2s con los tres orbitales 2p, para originar cuatro orbitales híbridos idénticos, llamados orbitales híbridos  $sp^3$  y que tienen forma bilobulada (Tabla 2.01) y los ejes de sus cuatro lóbulos mayores se dirigen hacia los vértices de un tetraedro regular.

Tabla 2.01. Tipo de hibridación y en que disposición se encuentran los electrones, dependiendo de sus pares electrónicos totales

Pares electrónicos totales	Tipo de hibridación	Disposición de los electrones
2	<p><math>sp</math> (diagonal)</p>  <p>Los dos orbitales <math>sp</math> formando ángulo de <math>180^\circ</math> (esquematizados) y los dos orbitales <math>p</math> sin hibridar perpendiculares</p>	Lineal
3	<p><math>sp^2</math> (trigonal)</p> 	Plano – triangular
4	<p><math>sp^3</math> (tetragonal)</p>  <p>Forma bilobulada de los orbitales híbridos <math>sp^3</math>.</p>	Tetraédrica

Esta hibridación, típica de todos los átomos de carbono unidos a otros cuatro átomos cualesquiera, supone la situación más perfecta para que la combinación de cada uno de los cuatro orbitales híbridos con el correspondiente orbital de los átomos unidos al átomo de carbono tetraédrico sea máxima. Esto se debe a que la forma tetraédrica supone la mayor distancia

---

posible entre los cuatro orbitales híbridos y, por tanto, entre los cuatro enlaces covalentes resultantes, con lo que sus repulsiones mutuas serán mínimas y de sobreposición o interpenetración mayor. Con ello, de acuerdo con el principio de Pauling de que a mayor interpenetración corresponde mayor fuerza de enlace, los enlaces  $\sigma$  resultantes son muy fuertes y estables [08].




### 2.1.1.2. Hibridación trigonal

En la hibridación  $sp^2$  o trigonal la mezcla o hibridación tiene lugar únicamente entre el orbital s y dos orbitales p, quedando el tercer orbital p sin hibridar. Los tres orbitales híbridos resultantes, también bilobulados se sitúan en este caso en un plano y los ejes de sus lóbulos se dirigen hacia los vértices de un triángulo equilátero, quedando el eje del orbital p sin hibridar perpendicular al plano de los tres orbitales híbridos (Tabla 2.01). Esta hibridación es típica en los átomos de carbono unidos a otros tres átomos, a uno de ellos con un enlace doble [08].

### 2.1.1.3. Hibridación diagonal

La hibridación  $sp$  o diagonal consiste en la hibridación del orbital s con uno de los tres orbitales p. En este caso, los dos orbitales híbridos resultantes se orientan en línea recta, formando un ángulo de  $180^\circ$ , quedando los otros orbitales sin hibridar formando ángulos de  $90^\circ$  entre sí y con el eje de los dos orbitales híbridos  $sp$  (ver tabla 2.01). Esta hibridación es la típica de los átomos de carbono unidos a otros dos átomos, bien con sendos dobles enlaces o bien con un triple enlace a uno de ellos y con uno sencillo al otro [08].

Dependiendo de estas hibridaciones, podemos diferenciar las diferentes formas alotrópicas que presenta el átomo de carbono. En la Fig. 2.01 podemos distinguir muy bien todas sus formas:

-  Grafito y materiales relacionados.
-  Fibrillas de Grafito (Whiskers)
-  Fullerenos.

- ✚ Fibra de Carbono.
- ✚ Nanotubos de Carbono.

### 2.1.2. Formas alotrópicas del carbono

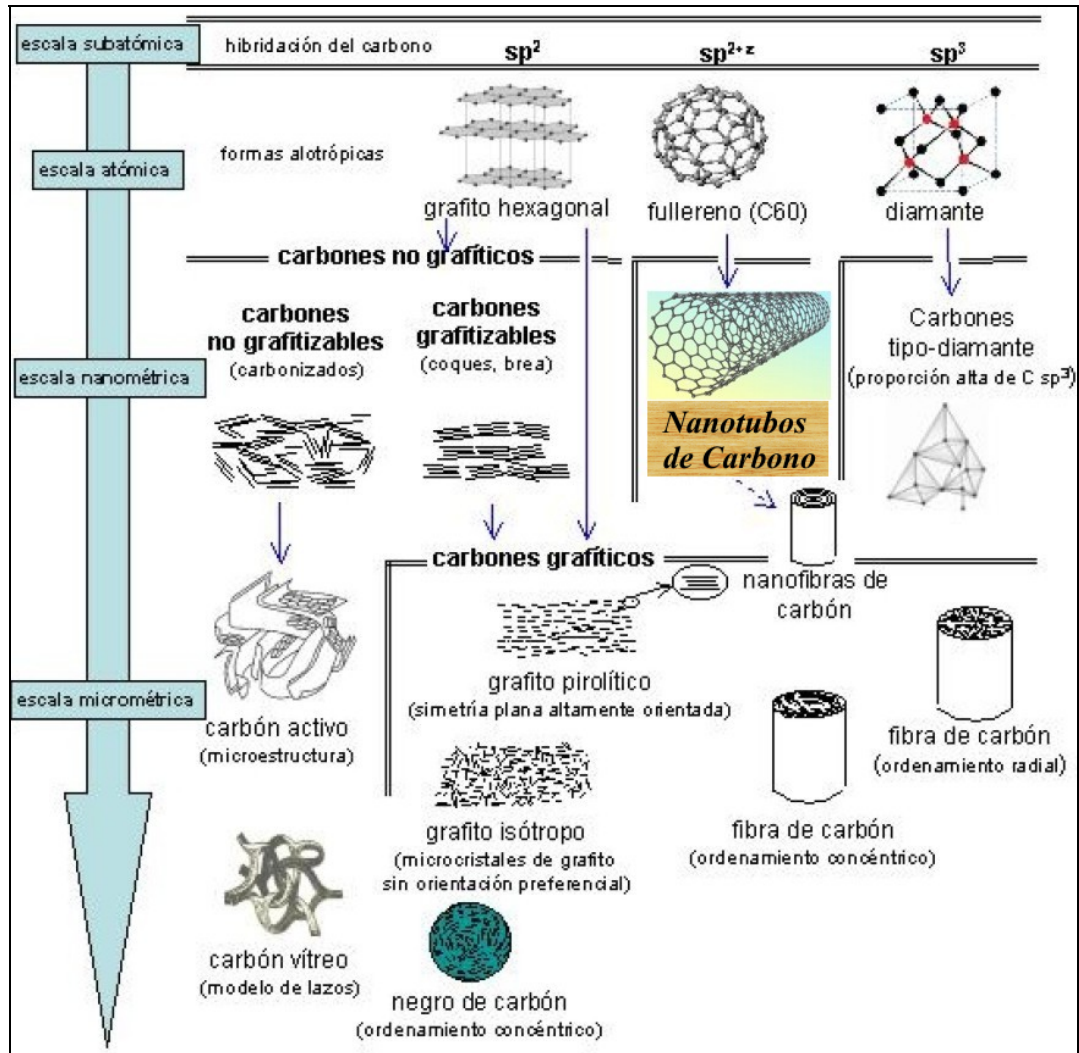


Fig. 2.01. Formas alotrópicas del carbono, dependiendo del tipo de hibridación y del tipo de escala al que se desarrolla. [09]

Independientemente de las diferentes formas en las que se puede encontrar al carbono, el principal interés en este trabajo son los nanotubos de carbono, como se ha mencionado antes, su alta resistencia y baja densidad, sugieren su uso para materiales compuestos, haciéndolos más ligeros y fuertes [11].

Para llegar al descubrimiento de los nanotubos de carbono, se tiene una cierta cronología, la cual empieza en 1985 con los químicos Harold Kroto de la Universidad de Sussex, James Heath, Sean O'Brien, Robert Curl y Richard Smalley de la Universidad de Rice [10], descubrieron el  $C_{60}$ , demostrando así la existencia de una nueva familia de formas elementales del carbono denominado primeramente como Buckyball o también llamado buckminsterfulereno

Este nombre proviene del arquitecto Buckminster Fuller con motivo a una similitud de la molécula con una de las construcciones geodésicas realizadas por él en Canadá, posteriormente se le dio el nombre de fullereno, debido a que su estructura es muy semejante a la de un balón de fútbol, puesto que son moléculas en forma de esfera. El fullereno ( $C_{60}$ ) tiene la característica que ninguno de los pentágonos que lo componen comparten un borde, está constituido por 20 hexágonos y 12 pentágonos, con un átomo de carbono en cada una de las esquinas de los hexágonos y un enlace a lo largo de cada arista [03], tal como se muestra en la figura 2.02.

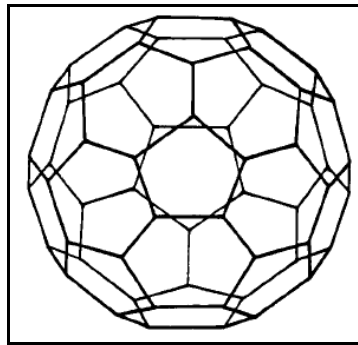


Fig. 2.02. Estructura del fullereno de  $C_{60}$  buckminsterfulereno [11].

Existen también otros tipos de fullerenos, por ejemplo el del  $C_{20}$  que no tiene hexágonos, sólo 12 pentágonos, mientras que el  $C_{70}$ , tiene 12 pentágonos al igual que el buckminsterfulereno, pero tiene más hexágonos y su forma en este caso se asemeja un balón de football americano [13,14].

En 1990 se propone que fullerenos tubulares deberían ser posibles, por lo que en 1991, Sumio Iijima en un laboratorio de NEC en Tsukuba Japón, observó unas extrañas fibras nanoscópicas depositadas sobre una mota de hollín, creadas accidentalmente por descargas eléctricas entre electrodos de carbono en una atmósfera de argón (Ar) [15], mientras se desarrollaba una técnica para producir fullerenos. Estas fibras nanométricas poseían una forma

tan regular y simétrica como los cristales, así mismo eran de gran finura e impresionante longitud. Cada uno contenía cierto número de cilindros huecos de átomos de carbono anidados a la manera de una esponja por lo que se denominaron nanotubos de pared múltiple [12]. Dos años después, Iijima y Donald Bethune, de IBM, crearon cada uno por su lado nanotubos de pared sencilla, formados exclusivamente por una capa de átomos de carbono. Ambos tipos de nanotubos, fabricados de modo parecido presentan propiedades similares, con una gran longitud y diámetros variables [16].

## 2.2. Nanotubos de Carbono.

Esencialmente los nanotubos de carbono o CNT's (*Carbon Nanotubes por sus siglas en ingles*) son estructuras de capas de grafito enrolladas sobre si mismas, en las cuales los átomos de carbono están dispuestos de forma hexagonal. Existen varios tipos de nanotubos de carbono, pero dentro de los más estudiados, se encuentran los SWNT's (*Single-Walled Carbon Nanotubes por sus siglas en ingles*) de una pared sencilla y los MWNT's (*Multi-Walled Carbon Nanotubes por sus siglas en ingles*) por tener múltiples paredes [03]. Además, son tubos nanoscópicos hechos exclusivamente con átomos de carbono (Ver Fig. 2.03a y 2.03b.).

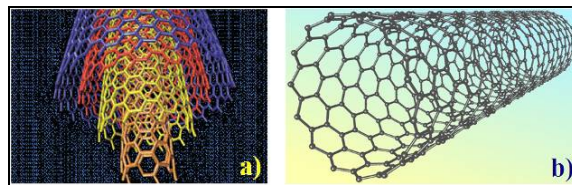


Fig. 2.03. (a) Esquema del Nanotubo de Carbono de Multipared. (b) Imagen del Nanotubo de Carbono de Pared Sencilla [09]..

Los de estructura más sencilla son los que tienen una sola pared, es decir, tiene el parecido si dobláramos en forma cilíndrica una sola hoja de átomos de carbono organizados como hexágonos, conocido científicamente como grafito. Ver Fig. 2.03 [07, 17].

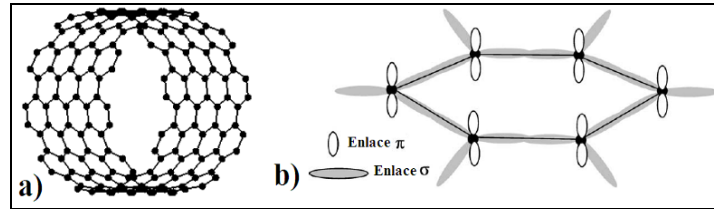


Fig. 2.04. (a) Estructura molecular de una sección de CNT's. Cada nodo muestra un átomo de carbono y las líneas son los enlaces químicos. (b) Estructura de una base hexagonal que muestra la unión de una capa de grafeno (la "hoja de grafeno") [18].

Como podemos observar en la Fig. 2.04, en la estructura de los nanotubos, hay un átomo de carbono en el vértice de cada hexágono, y cada uno de estos átomos tiene tres enlaces, uno para cada uno de sus tres vecinos más cercanos (es aquí donde se manifiesta su hibridación  $sp^2$ ).

### 2.2.1 Estructura del enlace

Como se menciona en un principio, los CNT's son moléculas de átomos de carbono arregladas cilíndricamente. Una típica estructura de SWNT se ilustra en la Fig. 2.03b. Una característica importante de la estructura hexagonal es el patrón que se repite periódicamente en el espacio. Como resultado de su periodicidad, cada átomo está al servicio de tres átomos vecinos. Esta estructura se debe principalmente al proceso de hibridación  $sp^2$  en el cual, un orbital  $s$  y dos orbitales  $p$  se combinan para formar tres orbitales híbridos  $sp^2$  a  $120^\circ$  el uno del otro dentro de un plano (que se muestra en la Fig. 2.04 b) donde los núcleos de los carbonos aparecen como pequeños círculos negros, fuera del plano los enlaces  $\pi$  y los enlaces  $\sigma$  que conectan los núcleos del carbono dentro del plano.

Este enlace covalente (denominado enlace  $\sigma$ ) es un fuerte vínculo y la química juega un papel importante en las impresionantes propiedades mecánicas de los CNT's. Además, los enlaces que se encuentran fuera del plano (enlace  $\pi$ ) contribuyen a la interacción entre las capas en los MWNT's y entre pequeños bultos en los SWNT's. Aunque estas interacciones en los SWNT's son reactivamente débiles. Por supuesto, la vinculación no es puramente  $sp^2$  en nanotubos, ya que al doblarse las hojas de grafeno en un tubo, se re-hibridizan los orbitales  $\sigma$  y  $\pi$ , produciendo una mezcla debido a los defectos que se generan al desorientar las paredes de los nanotubos de carbono [18].



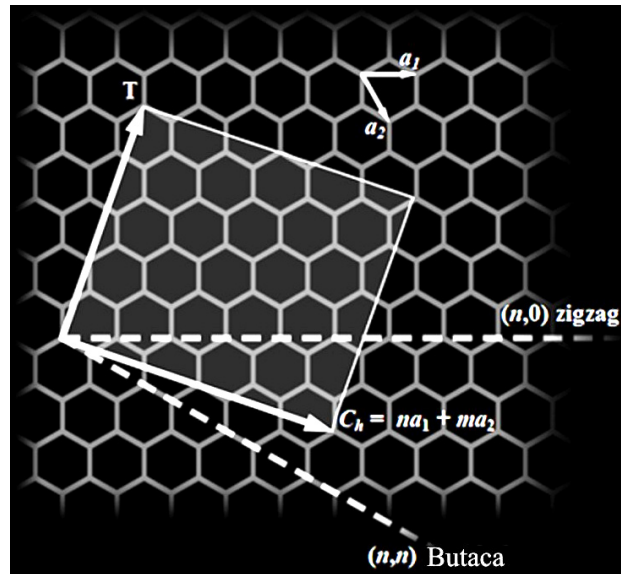


Fig. 2.05. Fragmento de un monocristal hexagonal de dos dimensiones (grafito) que al enrollarse mostraría la forma de un nanotubo [17].

El patrón cristalino mostrado en la Fig. 2.05 se repite cubriendo la superficie del plano. Algunos nanotubos están cerrados por media esfera de fullereno (Fig. 2.06. a), y otros no están cerrados (Fig. 2.06. b).

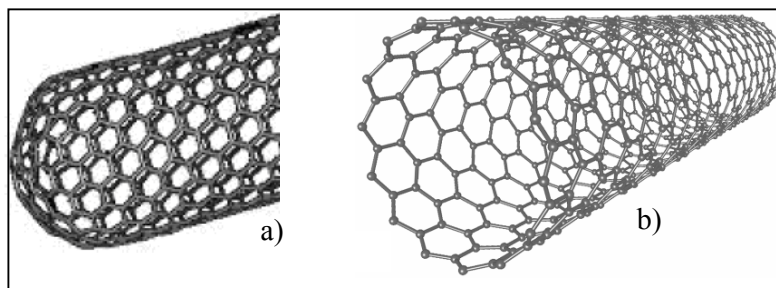


Fig. 2.06. a) Fragmento del extremo cerrado de un nanotubo; b) Fragmento del extremo abierto.




### 2.2.1.1 Estructura de los nanotubos de pared sencilla (SWNT's).

Como se ha descrito anteriormente, la vinculación en los CNT's es similar, pero no idéntica, a la hoja de grafeno. Un enfoque muy utilizado para identificar los tipos de SWNT's es por referencia a la rodadura de la hoja de grafeno. El parámetro para la clave geométrica asociado a este proceso es el despliegue de vectores  $C_h$ , que puede ser expresado como la

combinación lineal de la base del enrejado ( $a_1$  y  $a_2$ ). Lo descrito anteriormente, podemos observarlo en la Fig. 2.05. Por lo tanto, tenemos [18]:

$$C_h = na_1 + ma_2$$

A continuación, es posible asociar un número entero par ( $n$ ,  $m$ ) con cada SWNT's. Cuando se asocian entre  $n$  y  $m$ , estos dos números relacionan las tres diferentes categorías de los CNT's [18]. Por ejemplo:

-   $m = 0$ , "Zig zag",
-   $n = m$ , "Butaca",
-  otro, "Helicoidal"

Por lo tanto, estas categorías nos definen los tres tipos de nanotubos que se obtienen al conocer la orientación de los hexágonos de carbono en la hoja de grafito: butaca (a), zigzag (b) y helicoidal (c) (figura 2.7) [03].

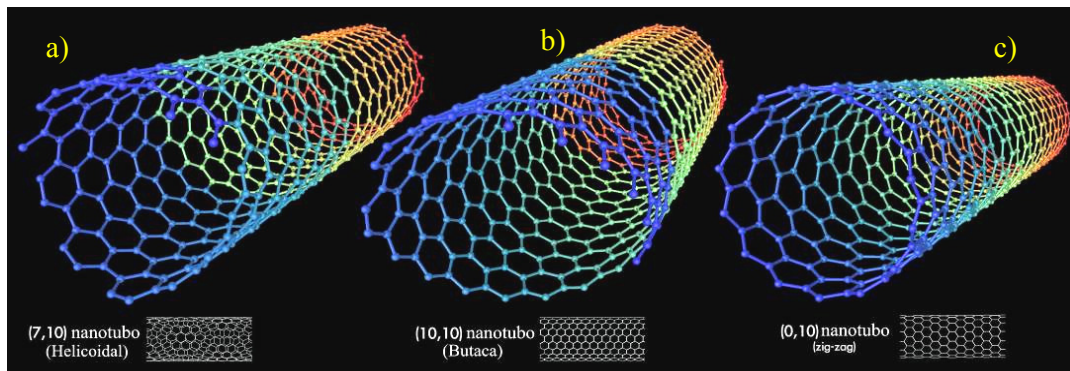


Fig. 2.07. Los tres tipos conocidos de nanotubos; a) arreglo helicoidal, b) arreglo butaca, c) arreglo zigzag [03].

Cada uno de los cuales resulta de enrollar el grafito en una dirección diferente, dada por el ángulo helicoidal [07]. Un ejemplo de este ángulo aparece ilustrado en la Fig. 2.08 para un caso particular que corresponde a los números ( $n$ ,  $m$ ) = (2,3).

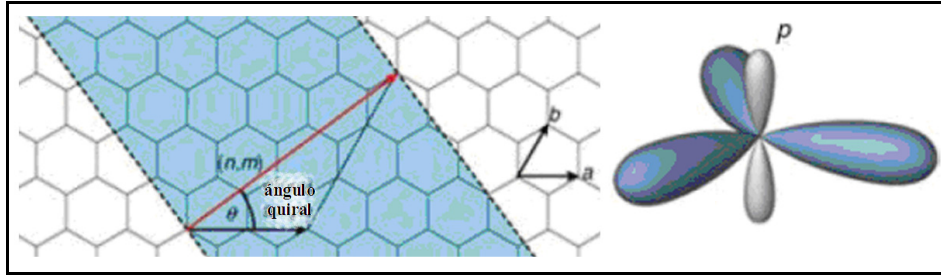


Fig. 2.08. Imagen demostrando el ejemplo de un ángulo helicoidal de los CNT's.

Los nanotubos de pared sencilla tienen diámetros en magnitudes de nanómetros, sin embargo, su longitud puede ser de hasta centímetros, por lo que dispone de una relación longitud-espesor muy alto y hasta ahora sin precedentes.

### 2.2.1.2 Estructura de los nanotubos de Multipared (MWNT's).

Los MWNT's son CNT's depositados concéntricamente. La distancia intercalada entre cada uno es  $\sim 0.34$  nm, similar a la del grafito, 0.335 nm. El efecto de la curvatura con respecto a la distancia intermedia entre las capas, lo reportó Kiang et al. [20], el cual observó que la distancia intermedia va desde 0.342 a 0.375 nm, y está en función de la curvatura y el número de capas [18].

A pesar de su simplicidad cristalina (hexagonal), los nanotubos tienen el potencial para una gran variedad de aplicaciones mecánicas, térmicas, ópticas y eléctricas [07]. Si se pudiera fabricar un cable con nanotubos pesaría sólo la sexta parte que uno de acero pero sería unas cien veces más resistente. Materiales hechos con nanotubos serían livianos pero muy resistentes. La lista de posibles aplicaciones de estos extraordinarios monocristales no tiene fin, pero necesitamos refinar su producción, controlar su calidad y producirlos en grandes cantidades con las características deseadas para cada aplicación [07].

### 2.3. Métodos de producción de nanotubos de carbono

Existen diferentes métodos en la síntesis de los nanotubos de carbono, sin embargo, entre los más importantes se mencionan los siguientes [03]:

- ▣ Descarga de arco
- ▣ Deposición química de vapor (CVD)
- ▣ Evaporación láser
- ▣ Método de alta presión con monóxido de carbono. (HiPCO)

A continuación, se detallara un poco de los métodos de producción más importantes de nanotubos de carbono:

### 2.3.1. Descarga de arco

El método original con el que se produjeron y descubrieron en 1991 requería un horno capaz de alcanzar una temperatura de  $1,200^{\circ}\text{C}$ , un electrodo de grafito, frente a un electrodo de Cu, sumergidos ambos en una atmósfera de Ar, dentro de una cámara de cuarzo, mientras un láser de neodimio- itrio-aluminio incidía sobre el grafito. El láser servía para evaporar grafito que luego se condensaba en el electrodo frío de Cu. Estos materiales evaporados desde un electrodo y depositado en el otro tienen forma de nanopartícula (60%) y nanotubos (40 %) [03].

Alrededor de 1992 se descubrió que dopando el electrodo de Cu con metales de transición tales como cobalto, níquel o hierro, se facilitaba el crecimiento de los nanotubos y se favorecía el que fueran de pared sencilla. Estos átomos metálicos servían como catalizadores del crecimiento de los SWNT's y prevenían el que los tubos cerraran formando fullerenos. En la Fig. 2.09 se puede visualizar una representación de este método [03].

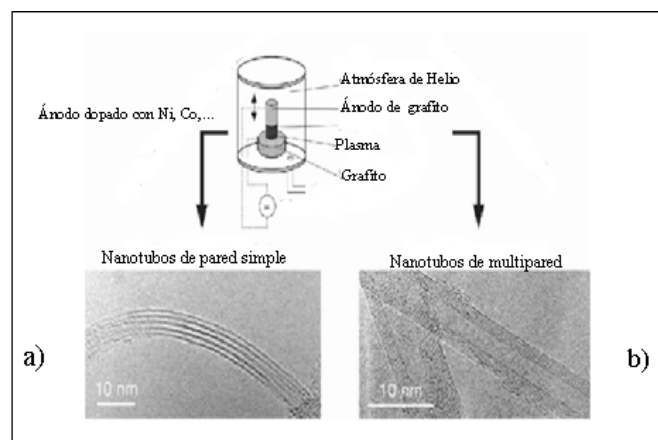


Fig. 2.09. Nanotubos de pared simple(a) y multipared (b) producidos por descarga de arco [03].

### 2.3.2. Deposición química de vapor (CVD)

En 1993 surgió el método conocido como Deposición Química de Vapor (*CVD por sus siglas en ingles*). No se sabe a ciencia cierta cuál o cuales son los mecanismos microscópicos que permiten la formación y crecimiento de los nanotubos en este método, pero si se puede decir que el proceso consta generalmente de tres pasos [03]:

- ✚ La existencia de un precursor para la formación de los nanotubos, que es la desproporción de monóxido de carbono (descomposición en C y CO<sub>2</sub>).
- ✚ La presencia de un catalizador metálico, Co, Ni o Fe, que sirva como semilla de crecimiento del nanotubo sujeto a una superficie plana.
- ✚ El proceso de crecimiento en el que los átomos o moléculas de C se anclan en el catalizador y van incorporándose lentamente al nanotubo.

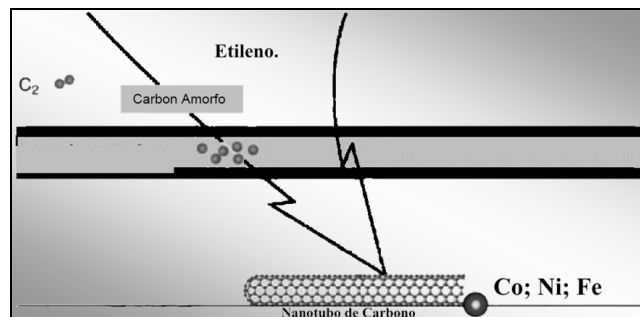


Fig. 2.10. Esquema de síntesis de nanotubos de carbono por CVD [03].

En la Fig. 2.10 el carbono precursor es provisto por gas etileno, pero pudiera ser metano, bióxido de carbono, o cualquier otra fuente de carbono. En una de sus variantes, el método de CVD requiere un horno con temperatura controlada y una cámara de cuarzo, además de varias válvulas y medidores de flujo con los que podemos incorporar diferentes gases a la cámara, esto se puede observar en la Fig. 2.11.

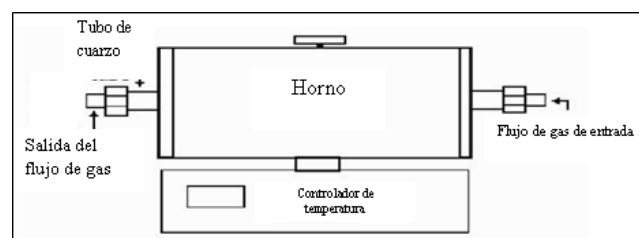


Fig. 2.11. Estación para producir nanotubos de pared sencilla por el método CVD [03]

### 2.3.3. Evaporación láser

En el artículo publicado por Agboola A.E. [19], describen un método relativamente eficiente para sintetizar nanotubos de carbono de pared sencilla mediante vaporización con láser en carbono. La técnica de vaporización con láser implica el uso de un láser de impulsos o continuo para vaporizar el grafito, que contiene una pequeña cantidad de partículas de catalizadores de metales de transición, dentro de un horno de tubo caliente hasta  $1200^{\circ}\text{C}$  en una atmósfera de gas inerte.

El láser vaporiza al metal-grafito dando nanotubos de carbono en la onda de choque, mientras se hace un barrido del gas de argón fluyendo como vapor. En el caso de los MWNT's, son generados cuando el grafito de carbono vaporizado es puro y la adición de metales de transición (Co, Ni, Fe o Y) son utilizados como catalizadores. En la Fig. 2.12 se muestra un ejemplo de este método de producción de CNT's.

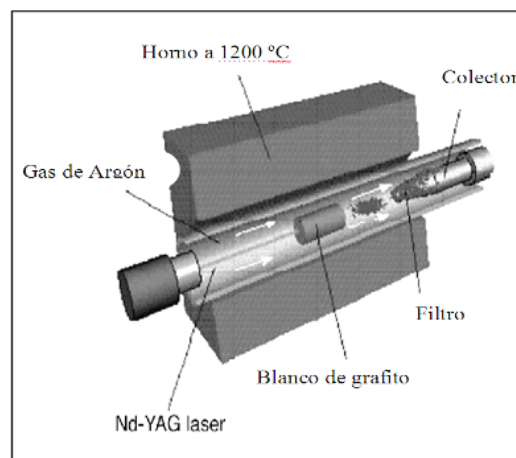


Fig. 2.12. Esquema de la producción de nanotubos de carbono vía Evaporación láser [03].

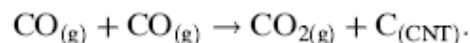
### 2.3.4. Método de alta presión con monóxido de carbono. (HiPCO)

De acuerdo a Agboola A.E. [19], describe a un reactor de flujo de pistón (una alta presión en un reactor de tubo de cuarzo en un horno de tubo) para la producción de nanotubos de carbono de pared sencilla de la desproporción de monóxido de carbono (descomposición en C y  $\text{CO}_2$ ) sobre Fe catalítico a alta presión (30 – 50 atm) y alta temperatura ( $900 - 1100^{\circ}\text{C}$ ). Las

agrupaciones de hierro catalítico formados *in situ* de la descomposición del precursor catalítico, pentacarbonilo de hierro, actúan como núcleos en los que los nanotubos de carbono crecen.

Los efectos de los diferentes parámetros dentro del proceso tales como la temperatura, la presión de monóxido de carbono y la concentración catalítica afectan en el crecimiento de los nanotubos de carbono. Mediante este método, obtenemos una pureza arriba del 97% y alcanzar una producción de 450 mg/hr.

La formación de nanotubos de carbono por la desproporción del monóxido de carbono (descomposición en C y CO<sub>2</sub>) sobre el hierro catalítico a alta presión (30 – 50 atm) y a alta temperatura (900 – 1100° C) ocurre mediante la desproporción del monóxido de carbono sobre las partículas de Fe. Agboola A.E. describe que de acuerdo al mecanismo de Boudouard, la ecuación es la siguiente [19]:



Una comparación de los diferentes métodos para la producción de nanotubos así como ventajas y desventajas se muestra en las siguientes tablas:

Tabla 2.02. Comparación de métodos para la obtención de nanotubos [21].

Método	Descarga de arco	CVD	Láser
<b>Resultados típicos</b>	30-90 %	20-100 %	Hasta 70 %
<b>SWNT's</b>	Tubos cortos con diámetros entre 0.6-1.4 nm	Tubos largos con diámetros entre 0.6-4nm	Largos manojos de tubos (5-20 micrones) con diámetros individuales de 1 a 2 nm
<b>MWNT's</b>	Tubos cortos con diámetro interno de 1-3 nm y externo de ~10 nm	Tubos largos con diámetros entre los 10-240 nm	No hay mucho interés en esta técnica debido al alto costo, pero la síntesis de los MWNT's es posible.






Tabla 2.03. Ventajas y desventajas entre los métodos de producción de nanotubos [21].

Método	Descarga de Arco	CVD	Láser
<b>Ventajas</b>	Puede producir fácilmente SWNT's y MWNT's. Los SWNT's tienen pocos defectos estructurales; Puede producir MWNT's sin catalizador, no es demasiado costosa, la síntesis al aire libre es posible.	La más fácil de escalar a producción industrial; tubos largos, proceso simple, el diámetro de los SWNT's es controlable, alta pureza.	Principalmente SWNT's, con buen control del diámetro y pocos defectos. El producto de la reacción es bastante puro.
<b>Desventajas</b>	Los tubos tienden a ser cortos con tamaños y direcciones aleatorias; a menudo necesita mucha purificación.	Los nanotubos típicamente son MWNTs y a menudo están llenos de defectos	Técnica costosa porque requiere láseres costosos y grandes cantidades de energía, pero está mejorando.

#### 2.4. Métodos de purificación de nanotubos de carbono

Los nanotubos producidos por los diferentes métodos están mezclados con otras formas de carbono conocidas como impurezas, las cuales limitan su manejo y sus posibles usos. Por lo cual los investigadores han desarrollado diversos métodos de purificación, que permitan eliminar impurezas o que permitan retirar las partículas catalíticas de los nanotubos producidos mediante el uso de catalizadores [07]. Los métodos de purificación más comunes y utilizados se pueden dividir en tres [21]:

-  Purificación en fase gaseosa.
-  Purificación en fase líquida.
-  Purificación por intercalación.

Sin embargo, cada vez aparecen nuevos reportes de otros métodos que argumentan ser mejores [07]. En esta investigación, la purificación de los MWNT's fue en fase líquida.

La purificación en fase líquida de los MWNT's es mediante los efectos de las condiciones de oxidación en las propiedades de los MWNT's. Estos MWNT's se oxidan en una



---

mezcla de ácidos sulfúrico y nítrico [22]. El tiempo y la temperatura de reacción en oxidación de los MWNT's pueden variar con respecto a la pureza que se tenga de los MWNT's crudos. La morfología de los MWNT's oxidados se observan por microscopio electrónico de barrido (SEM) o preferentemente en microscopio electrónico de transmisión (TEM). Se ha publicado que con este método, la longitud de los MWNT's disminuye dramáticamente [22]. Los daños en la pared de los MWNT's pueden ser monitoreados a través de TEM para entender el desgaste en la longitud y en sus capas de los MWNT's [22].

Hemos estudiado las características más sobresalientes de los nanotubos de carbono, sin embargo, es importante describir también las diferentes propiedades que estos representan. A continuación, se detallan algunas de esas en los nanotubos de carbono.

### **2.5. Propiedades de los Nanotubos de Carbono.**

Las propiedades de los nanotubos se ven directamente relacionadas con el método de fabricación puesto que pueden presentar algunos defectos respecto a otros CNT's según la técnica empleada. Pero a pesar de eso, los nanotubos de carbono poseen características tan sorprendentes, que los hacen unos materiales únicos. Para darnos una idea de lo sorprendentes que son, se tienen las fibras de carbono, que hoy en día se utilizan en la industria como refuerzos en matrices poliméricas que producen excelentes propiedades, tales como baja densidad con alta fuerza mecánica y módulos muy específicos. Sin embargo los CNT's tienen propiedades muy superiores a las fibras de carbono, a pesar de ser químicamente equivalentes [17].

Hoy en día, después de casi dos décadas de haberse descubierto, se han encontrado sorprendentes aplicaciones a dichos nanotubos de carbono y su información la podemos encontrar en diferentes fuentes: libros, publicaciones de difusión científica e Internet. Sin embargo, en un inicio se dieron grandes cifras con respecto a sus propiedades mecánicas, ópticas, eléctricas ó térmicas. Por ejemplo, la dureza y resistencia mecánica de un material se mide en términos de su módulo de Young, y de acuerdo a la revisión que hicieron Velasco-Santos C. y colaboradores [17], se tienen registro de Módulos de Young en SWNT's de 5 TPa y módulos más pequeños para los MWNT's en comparación con los SWNT's.

### 2.5.1. Propiedades mecánicas de los nanotubos de carbono

La fuerza de los enlaces  $sp^2$  de carbono-carbono da a los nanotubos sorprendentes propiedades mecánicas, como elevados módulos de Young.

El enlace químico carbono – carbono en un capa de grafeno es probablemente el vínculo químico más fuerte en los sistemas más ampliamente conocidos en la naturaleza. Ahora bien, los CNT's son la perfección de estas capas de grafeno enrolladas, es por eso que desde ese punto de vista se ha especulado, desde el momento de su descubrimiento, que estas nanoestructuras tienen excepcionales propiedades mecánicas y su cuantificación se ha convertido en un tema de gran interés en el campo de la nanotecnología. Muchas de las aplicaciones de los nanotubos previstas, tales como refuerzo para materiales compuestos o de lubricación, están relacionados de una u otra manera a sus propiedades mecánicas y, por tanto, una gran cantidad de estudios experimentales y teóricos se han dedicado a su caracterización [24].

Las propiedades mecánicas de un material en el régimen lineal se especifican en la definición de una serie de módulos (constantes elásticas, el módulo de Young, coeficiente de Poisson, etc) que han sido tradicionalmente definidos en un contexto macroscópico, es decir, todas las dimensiones de un material en la misma escala, que suele ser mucho mayor que la escala molecular.

Una de las características inusuales de los nanotubos es que al mismo tiempo involucra una amplia variedad de escalas: su longitud puede ser macroscópica, hasta milímetros, mientras que su anchura está en nanoescala. En el caso de los SWNTs, Dresselhaus y colaboradores [24], adoptan estos conceptos macroscópicos, como por ejemplo, el módulo elástico, sin embargo, hacen algunas convenciones para involucrar las dos escalas (micro y nano). Principalmente lo involucran con el módulo de Young. El módulo a lo largo de una dirección dada se define como

$$Y = \frac{1}{V_{eq}} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon^2} \right)_{\epsilon=0}$$

donde  $E$  es la energía total del sistema,  $V_{eq}$  es el volumen en equilibrio del sistema y  $\epsilon$  es la tensión. Para un SWNT no hay manera de definir sin ambigüedades el  $V_{eq}$ , por lo tanto, una mejor definición sería:

$$\tilde{Y} = \frac{1}{S_{eq}} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon^2} \right)_{\epsilon=0}$$

donde  $S_{eq}$  es la superficie de los nanotubos a tensión cero, lo cual puede determinarse sin ambigüedad.

Si uno insiste en el uso de la ecuación en donde se utiliza el volumen en equilibrio del sistema para caracterizar la respuesta a una deformación elástica axial de un SWNT, entonces debe de adoptar una conversión para determinar el volumen en equilibrio del sistema. Frecuentemente se usa la conversión  $V_{eq} = S_{eq}h$ , donde  $h = 0,34$  nm, es decir, el espaciado al intercalar en grafito. Hay que subrayar, sin embargo, que esta elección está motivada por la conveniencia para la comparación con grafito, y no hay nada fundamental al respecto [24].

Podemos tomar en cuenta la conclusión de Salvetat y colaboradores [25], ya que explica que la teoría y los experimentos demuestran que el módulo de Young ( $E$ ) de los CNT's es por lo menos tan alto como el del grafito y puede ser aún mayor para los SWNT's. Sus experimentos muestran que los módulos menores de los MWNT's con respecto a los SWNT's se deben al grado de orden dentro de las paredes del nanotubo. La Figura 2.13 muestra una representación esquemática de estas conclusiones, donde el módulo de Young disminuye a medida que aumenta el desorden. Este trastorno es difícil de cuantificar a partir de cualquier método experimental, por lo tanto, es solo una escala arbitraria la que se puede mostrar solamente en la fig. 2.13.

Salvetat [25] menciona también que los MWNT's producidos a partir de descarga de arco muestran un módulo similar a la del grafito (aproximadamente 1 TPa), pero esto cae en cerca de un orden de magnitud para MWNTs crecido por métodos catalíticos. Además, la dispersión de los valores medidos de  $E$  tiende a aumentar conforme aumenta el desorden en las paredes del tubo [25].

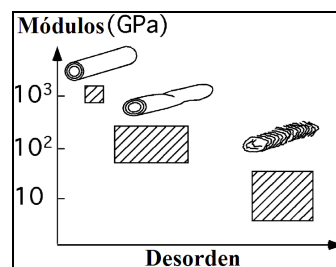
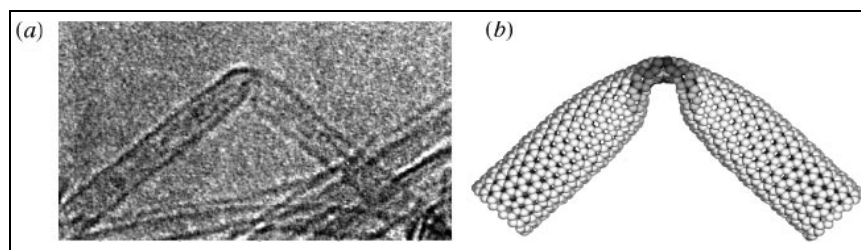


Fig. 2.13. Módulo de Young contra desorden en los MWNT's [25].

La teoría puede predecir las propiedades de alta resistencia, flexibilidad y resistencia de los CNT's y a la vez ser observados por métodos experimentales. Sin embargo, la buena dispersión entre paredes externas de los CNT's en una matriz polimérica, promueven excepcionales propiedades mecánicas, las cuales se reflejan en los nanocompositos. Como manera complementaria, se explicara sobre la simulación en las propiedades de resistencia a la flexión y deformación elástica de los nanotubos descritos por Bernholc J. y colaboradores [26].

### 2.5.1.1. Resistencia a la flexión y deformaciones elásticas

La primera simulación de las propiedades elásticas de los nanotubos se realizó observando experimentalmente el doblado de un nanotubo en un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM), véase la figura 2.14 a. Con el fin de simular la forma del doblado, las simulaciones dinámicas moleculares se realizaron considerando que un nanotubo fue doblado en pequeños incrementos, mientras que sus extremos se mantuvieron fijos. Con el fin de simular correctamente las complejas interacciones entre los átomos de carbono, Bernholc J. [26] tomo en cuenta las constantes de red, la unión de energías y las constantes elásticas de grafito y diamantes. Estas simulaciones reproducen muy bien la forma de los nanotubos doblados, como se muestra en la Figura 2.14 b., y también predijo que la flexión es altamente reversible. Este fue observado utilizando un nanomanipulador, que es controlado por un microscopio de fuerza atómica (AFM) [26].



*Fig. 2.14 Estructura de una imagen formando una curva bajo tensión mecánica en los nanotubos de carbono. (a) Imagen de HRTEM con diámetros entre 0.8 y 1.2 nm. (b) Curva simple de una estructura atómica que muestra la flexión de una pared sencilla del nanotubo con un diámetro inferior a 1.2 nm obtenidos en la simulación. El sombreado indica la energía en los diferentes átomos [26].*

Dado que se espera encontrar que los nanotubos tengan una aplicación en el refuerzo de los materiales, su respuesta a la deformación elástica no es el único aspecto importante de sus

---

---

propiedades mecánicas. Al menos igual de importante es su comportamiento en general (de tensión y compresión), el rendimiento mecánico y la resistencia a la fractura y su doblez a la flexión, ya que estos, en última instancia, determinan las propiedades del material. Esto es un activo campo de investigación tanto a nivel experimental como teórico [24].

### 2.5.2. Propiedades electrónicas de los nanotubos de carbono

Las propiedades electrónicas de los nanotubos de carbono son también extraordinarias. Especialmente la característica más notable es el hecho de que los nanotubos pueden ser metálicos o semiconductores dependiendo de su estructura (diámetro y helicidad). Así, algunos nanotubos tienen conductividades más altas que el cobre, mientras que otros se comportan más bien como el silicio. Hay gran interés en la posibilidad de construir los dispositivos electrónicos a nanoescala usando nanotubos, ya se ha tenido un progreso en esta área. Sin embargo, para construir un dispositivo útil se necesitaría arreglar millares de nanotubos en un patrón definido, y todavía no se tiene el grado de control necesario para alcanzar esto [27].

Dependiendo de los cálculos en la estructura de la banda electrónica, que pueden ser calculados por los índices  $(n, m)$ , determinan si el SWNT será un metal o un semiconductor. Para entender esta capacidad única de exhibir diferentes propiedades electrónicas dentro de una red de carbono híbrido  $sp^2$ , es necesario examinar la dispersión de energía 2D (dos dimensiones) del grafito.

El grafito es un semi-metal o semiconductor de cero espacios en cuyas bandas de valencia y de conducción degeneran en seis  $K$  ( $K_F$ ); estas seis posiciones definen las esquinas de la primera zona de Brilluion (Fig. 2.15 a.). Como una pieza finita de la hoja de Grafeno en 2D que se enrolla para formar un tubo de 1D (una dimensión). Los estados resultantes cuantizados del confinamiento radial, según esto, se indica de la siguiente manera [27]:

$$C_h \cdot \mathbf{k} = 2\pi q$$

donde  $q$  es un entero. Si uno de estos permite que las subbandas pasen a través de uno de los puntos  $K$ , los nanotubos serán metálicos o semiconductores. Como ejemplos demostrativos, las

Figuras 2.15b y 2.15c muestran las subbandas de dos tubos en zigzag, (9,0) y (10,0), respectivamente. Observe que las subbandas (9,0) contiene un punto K, mientras que ninguno de las subbandas (10,0) lo hace. La condición de los tubos metálicos es

$$C_h \cdot \mathbf{k}_F = 2\pi q$$

Así pues, los de primer orden, los SWNT's zig-zag (n, 0) o quirales (n, m) son metálicos cuando (n-m)/3 es un entero ó de lo contrario, son semiconductores [27].

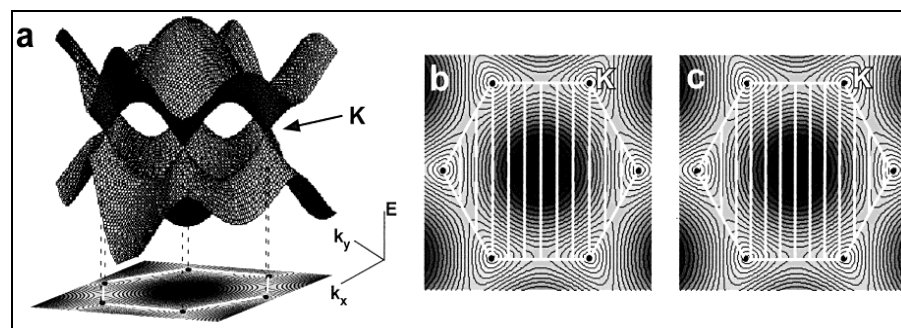


Fig. 2.15 Ejemplos de conductividad de los nanotubos de carbono. (a) Vista tridimensional de los enlaces del grafeno  $\pi / \pi^*$  y su proyección 2D. (b) Ejemplo de lo permitido para las subbandas 1D en un tubo metálico. El esquema muestra (9,0). (c) Ejemplo de las subbandas cuantizadas 1D para un tubo semiconductor. El esquema muestra (10,0). El hexágono blanco define la primera zona Brilluion del grafeno, y los puntos negros en las esquinas son los puntos K del grafeno [27].

De acuerdo a Fischer J. E. y colaboradores [28], en su publicación sobre las propiedades de los nanotubos de carbono, concluye que las propiedades electrónicas de los SWNT's ofrecen excelentes perspectivas para nuevos dispositivos extremadamente pequeños. La explotación en gran escala de los efectos cuánticos en el tamaño de los circuitos requerirá nuevos enfoques de auto-organización y de montaje [28].

Esta nueva familia de materiales electrónicos sigue proporcionando sorpresas, por ejemplo, la existencia de moléculas de  $C_{60}$ , probablemente cargado, dentro de los límites de un diámetro de 1,4 nm en los SWNT's [28]. Otros caminos es el de utilizar SWNT's o MWNT's como sondas en microscopía de fuerza atómica (AFM) o microscopía de túnel de barrido (STM) para realizar ultra finas litografías sobre sustratos tradicionales. Esperamos que siga habiendo un crecimiento explosivo en este campo [28].

### 2.5.3. Propiedades ópticas de los nanotubos de carbono

Los nanotubos poseen una gran cantidad de electrones  $\pi$  conjugados y están totalmente compuestos por átomos de carbono. Ellos no tienen ningún inconveniente en estas propiedades debido a los sobretonos de las vibraciones de estiramiento C – H que usualmente contienen las moléculas orgánicas. Es por eso que Wan y colaboradores [29] investigaron la forma en que la longitud finita y la simetría quiral de un nanotubo influyen en sus propiedades ópticas [29].

Las características ópticas de los SWNT's dependen de su estructura helicoidal con nanotubos metálicos y quirales teniendo un segundo orden de hiperpolarisabilidad similares a los polímeros conductores. Esta consideración es importante para su utilización en aplicaciones de fotónica. En cambio, cuando las propiedades ópticas de un conjunto de paredes alineadas de los MWNT's se estudian teorica y experimental, se demuestra que son similares a los de grafito y no son afectados por la estructura helicoidal de los MWNTs. Se espera que las propiedades ópticas sólo cambien ligeramente con los cambios en los radios de los MWNT's [30].

### 2.5.4. Propiedades Térmicas de los nanotubos de carbono

Debido a la evidente estructura del grafito en las paredes de los nanotubos, la conductividad térmica de estos materiales se enfoca en el eje del grafito. (Véase Fig. 2.16). Como era de esperarse, las propiedades térmicas de los CNT's son más similares en un plano grafitico que en otras formas de carbono menos ordenado [31].

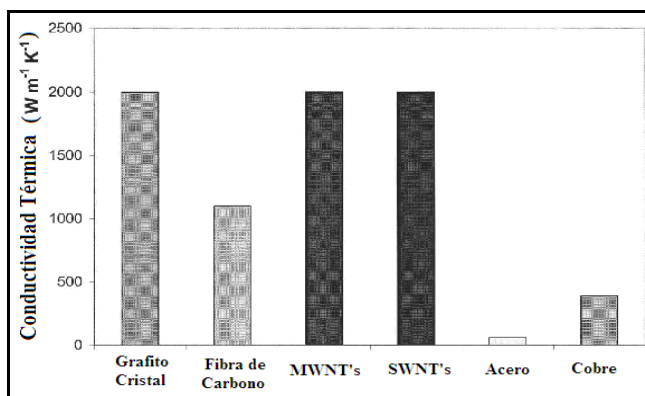


Fig. 2.16. Conductividad térmica de los SWNT's y MWNT's en relación a la transferencia de calor de otros materiales [30].

---

En el grafito, la conductividad térmica es generalmente dominada por fonones, y limitada por el pequeño tamaño cristalino dentro de muestra. En los CNT's la conductividad térmica también se da por los fonones, pero la longitud y su cristalinidad tienen un efecto directo. La conductividad térmica de los CNT's puede llegar a superar la del grafito y la de los diamantes, que tienen la más alta conductividad térmica 3D. La conductividad térmica, junto con el calor específico, proporcionan una herramienta sensible para explorar el interés de baja energía en la estructura fonónica de los nanotubos, además de tener el potencial en aplicaciones prácticas que explotan la alta conductividad térmica de estas nanoestructuras [30].

Si bien de los MWNT's se espera que tengan baja conductividad térmica radial en comparación con la conducción de los SWNT's, el coeficiente de expansión térmica es isotrópico en la dirección axial y radial para ambos: MWNTs y SWNTs. Esta isotropía en la expansión térmica difiere del grafito y parece depender únicamente de la unión covalente de la red de carbono [30,31].

Una vez que se han descrito algunas propiedades, características estructurales y ciertas aplicaciones de este interesante material, se describen a continuación detalles sobre su modificación química, la cual se puede realizar mediante una gran variedad de técnicas, empleando desde una simple oxidación, hasta su funcionalización para generar sitios activos dentro y fuera de sus paredes, ya sea, en los SWNT's ó en los MWNT's. La modificación química presenta diversas limitantes pero también grandes aplicaciones.

## **2.6. Modificación química de los nanotubos de carbono**

La modificación química de los nanotubos de carbono tiene un gran potencial para mejorar sus propiedades físicas y químicas y darles usos especiales. Una de sus aplicaciones más exitosas es como refuerzo en otros materiales, ya que su objetivo consiste en dar origen a nuevos nanomateriales con propiedades nunca vistas y de esta manera diversificar sus posibles usos gracias a sus propiedades mecánicas, electrónicas y térmicas. Esta diversidad de propiedades y aplicaciones los han hecho unidades básicas en diferentes campos de nanociencia y nanotecnología [32].



---

Sin embargo, se sabe que los CNT's no son compatibles con todos los solventes debido a su resistencia química, además de la dificultad para obtener soluciones homogéneas, por lo que su modificación abre un gran panorama para su uso como refuerzo en materiales que sufren de poca capacidad de dispersión e interacciones débiles. Se ha demostrado que la adición de nuevos grupos químicos a la superficie permite mejorar su solubilidad, procesabilidad y otras propiedades físico-químicas [21].

Por lo tanto la modificación química es un requisito previo e indispensable para mejorar la actividad de los nanotubos y ampliar así sus áreas de aplicación. Es por eso que esta investigación, tiene como objetivo mejorar la dispersión y compactibilidad de los CNT's a través de su modificación mediante la oxidación y funcionalización para que sean usados como refuerzo en una matriz de polímero natural.

### **2.6.1. Oxidación**

La primera técnica para obtener los CNT's fue la descarga de arco eléctrico. Los nanotubos de carbono formados por esta técnica obtienen una buena grafitización en sus paredes y los MWNT's no contienen catalizador, sin embargo, los CNT's producidos por otras técnicas se mezclan con otras formas del carbono conocidas como impurezas, las cuales dificultan la orientación gráfica y limitan la procesabilidad y las posibles aplicaciones [03].

Las técnicas de oxidación tomaron como base la diferente resistencia de los CNT's para ser oxidados debido a otras nanopartículas formadas durante su producción. Así, se observó que los nanotubos cuando se oxidan presentan defectos en las extremidades, en la superficie y en el interior de ellos [21].

En un principio propusieron la oxidación como una ruta para abrir y llenar los nanotubos con otros elementos y de esta manera diversificar las propiedades de estos materiales como nanotubos para la adsorción de otras moléculas. Primeramente estas técnicas de oxidación se desarrollaron en fase gas usando CO<sub>2</sub> y oxígeno, solo se obtenía un rendimiento del 1% en peso [21].

---

Las bajas eficiencia en oxidación de los CNT's en fase gas traen nuevos esfuerzos para oxidar la muestra con mejores resultados. Es así como surgen los métodos de oxidación en fase líquida, que han propuesto desde entonces diversos objetivos. Se han utilizado ácidos fuertes como HNO<sub>3</sub> mezclado con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- HNO<sub>3</sub>, oxidantes fuertes como el KMnO<sub>4</sub> en solución ácida, y otros como una mezcla de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y HClO<sub>4</sub> [21].

La modificación química se ha desarrollado de diversas maneras, las tres rutas principales pueden ser divididas de la siguiente manera [03]:

- ✚ Dopado de CNT's, esto consiste en sustituir átomos de carbono con otros elementos para formar nuevos materiales como, B-C, C-N y B-C-N entre otros. Estos nanotubos se han producido por diversas técnicas, dentro de las que podemos mencionar la pirolisis, descarga de arco y láser.
- ✚ Apertura y llenado de los CNT's con otros elementos u otras nanoestructuras mediante la oxidación química.
- ✚ Adición de nuevas cadenas en las extremidades y la superficie de los CNT's funcionalizados usando como enlaces los grupos que se generaron durante la oxidación [33].

Así pues, aunque las dos primeras rutas son importantes para cambiar las propiedades de los CNT's y formar nuevas estructuras, esta última ruta ha sido una de las más relevantes y es el centro de muchas investigaciones actualmente [33].

En el caso de los SWNT's, los tubos se encuentran cerrados por los extremos por partículas del catalizador. Estos pueden removerse durante la oxidación, además en la funcionalización los extremos de los SWNT's se abren. Resultando así SWNT's con grupos carboxilo [21].

Por su parte, los MWNT's producidos por descarga de arco eléctrico no contienen catalizador, sin embargo la oxidación tiene el mismo efecto, el cual consiste en abrir los extremos de los CNT's [34].

Investigaciones recientes reportaron el efecto de la oxidación en la estructura de los SWNT's, producidos por CVD, en donde la oxidación se realizó utilizando tres oxidantes: ácido nítrico  $\text{HNO}_3$  (2.6M), una solución de  $\text{HNO}_3$  (16M) y ácido sulfúrico  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (98 %peso) y Permanganato de Potasio  $\text{KMnO}_4$ . En este caso se encontró que se pueden introducir diversos grupos funcionales [21]. Este tratamiento produce preferentemente grupos carboxilo

Sin embargo, cuando solamente el ácido nítrico fue utilizado, la cantidad de los restos de estos grupos fue constante con el tiempo de reacción. Por otra parte, cuando la solución de  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  fue utilizada, se incrementa la incidencia de grupos carboxílicos en los defectos y se crean nuevos defectos en las paredes de los CNT's. El  $\text{KMnO}_4$  fue utilizado como base y el tratamiento fue hecho con un grado controlable de oxidación dependiendo del tiempo de reacción, mostrando en este caso la aparición de grupos OH, C=O y  $-\text{COOH}$  en la superficie de los SWNT's [21].

Es posible relacionar los defectos producidos por los grupos carboxilos en la formación de empaquetamientos de los SWNT's, encontrando que la funcionalización puede jugar un papel muy importante en el alineamiento del espesor en el empaquetamiento de los SWNT's mediante fuerzas secundarias. Un esquema representativo de un SWNT's sin funcionalizar, se presenta en la Fig. 2.17 y en la Fig. 2.18 y 2.19 se representa la oxidación y funcionalización de los SWNT's.

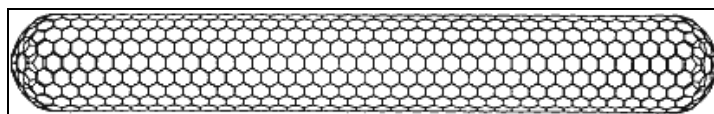


Fig. 2.17. Representación esquemática de un nanotubo de carbono [21].

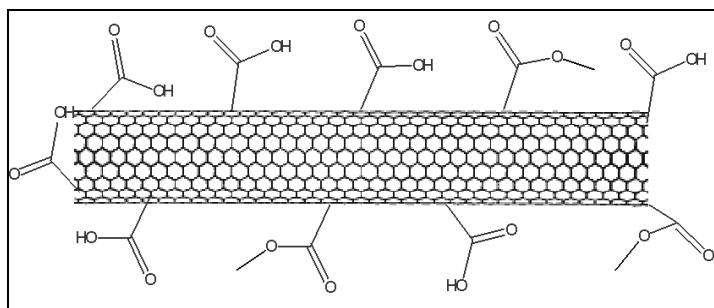


Fig. 2.18. Representación esquemática de la oxidación y funcionalización de un nanotubo de carbono [21].

Los resultados que se toman como base en la funcionalización de nanotubos de pared sencilla y multipared (f-SWNT's f-MWNT's) se puede extender lo injertado, ya que se tienen los grupos reactivos adecuados para otras cadenas químicas para reaccionar en la zona del defecto en donde se localizan los grupos carboxilos. Así por ejemplo, cadenas largas de alquilamina (octadecilamina) se han acoplado a los f-SWNT's con  $\text{SOCl}_2$  (cloruro tionílico) en dimetil formamida, la adición de estas cadenas permite tener SWNT's solubles (s-SWNT's) en solventes orgánicos como el cloroformo, benceno, tolueno, 2-diclorobenceno y  $\text{CS}_2$ , la solubilidad de estos s-SWNT's en estos cinco solventes anteriores resulta arriba de 1 mg/ml [21].

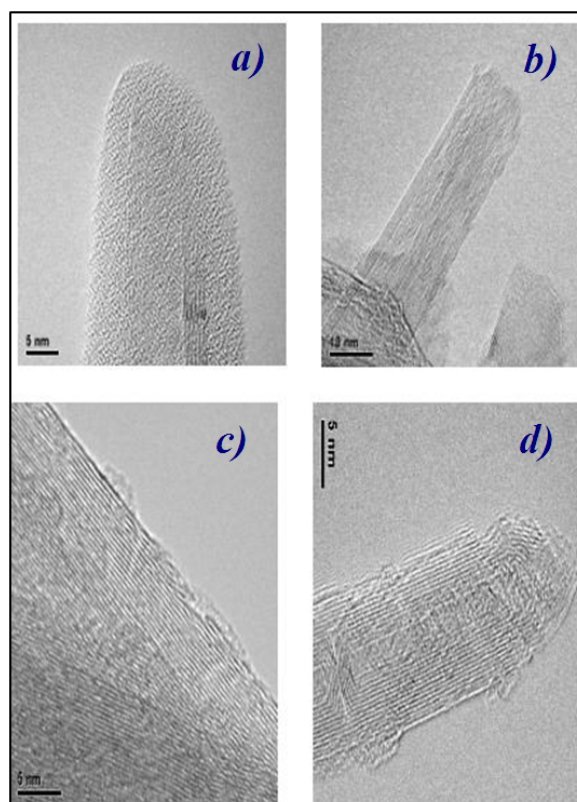


Fig. 2.19. Imágenes de HRTEM de MWNT's funcionalizados a-b) extremo abierto de nanotubos de carbono oxidados, c) pared externa abierta de MWNT's d) extremo y pared abierta en MWNT's funcionalizados [21].

### 2.6.2. Otras funcionalizaciones en nanotubos de carbono

Actualmente la modificación química de los CNT's puede mejorar no solamente la capacidad de dispersión en solventes o compuestos, si no que también puede realzar la compatibilidad con la matriz [21]. Por lo que se han realizado diferentes tipos de modificación

---

química en la superficie con la finalidad de generar nuevos sitios activos para su incorporación con otros materiales.

Tal es el caso de los SWNT's preparados por CVD que se han modificado con ácido peroxitrifluoroacético, en donde a los grupos carboxilo se unen por enlaces covalentes a grupos trifluoroacéticos, lo cual da una buena dispersión en solventes polares como agua, etanol y dimetilformamida [23]. Así también se han modificado SWNT's con hidracinas orgánicas en una solución acuosa con un surfactante, generando en la superficie enlaces C-N, lo que los hace solubles en solventes orgánicos, en donde además estos grupos unidos se pueden quitar por medio de calor [21].

Un método similar citado en la tesis de Trejo-Robles A. [21] con presencia de ácido 2-bromo-2-metilperpropionico injertando poli(metilmacrilato) (PMMA), dando como resultado mayor solubilidad en solventes polares, sin embargo los grados de modificación química dependen de la acidez y la concentración de los ácidos orgánicos.

También se han modificado MWNT's con una solución diluida de  $\text{HNO}_3$  generando así también sitios activos en las extremidades y la superficie obteniendo pequeñas longitudes de los CNT's [36]. Hangxun Xu y colaboradores [37] reportaron que los MWNT's crudos se pueden cortar en diferentes longitudes de cientos de nanómetros por medio de sonicación en una mezcla de ácidos, los MWNT's resultantes forman un estado estable de dispersión en un solvente polar sin la presencia de surfactantes. Por otro lado también se han reportado resultados de la modificación química de nanotubos de carbono por activación de plasma [37].

Otro tipo de modificación química es la funcionalización a través de organosilanos [33]. Este método de silanización posterior a la oxidación permite que se generen diversos grupos organo-funcionales en las paredes y extremidades de los MWNT's, lo que permite una mejora en su compatibilidad química con polímeros específicos para producir nuevos materiales. Los agentes acoplantes del silano son las sustancias que permiten que químicamente se ensamblen dos materiales, dicho acoplamiento se puede lograr con vínculos químicos o interacciones físicas.

---

Las condiciones ácidas con este tratamiento causan la introducción de estos grupos funcionales en las paredes y los defectos en estas posiciones, estos grupos se pueden localizar por una fractura pequeña en la estructura del tubo. Así los MWNT's se han propuesto como la estructura deseada para ser funcionalizados, en forma de cascos y lados abiertos, ya que a diferencia de los SWNT's, las paredes externas de los MWNT's son útiles para mantener las paredes internas y aprovechar los defectos causados en la superficie de la pared expuesta a oxidación [21].

Por lo tanto, los defectos en las paredes son importantes en la química de nanotubos, ya que se consideran como la puerta para agregar puntos localizados e innumerables grupos y de esta manera extender las propiedades estructurales de los CNT's. La aparición de los defectos causados por la oxidación se ha estudiado, encontrando que los nanotubos toleran a una cantidad limitada de ellos, antes de que una muestra macroscópica pierda sus propiedades mecánicas y electrónicas especiales. Esta clase de funcionalización actualmente es estudiada para entender y mejorar la utilización de estas modificaciones químicas, ya que la comprensión de la química de los CNT's es un paso esencial para la determinación de sus aplicaciones prácticas [21,03].

Como se ha visto, existen diferentes métodos para funcionalizar un nanotubo de carbono [03], pero de acuerdo al planteamiento de esta investigación es importante observar la interacción covalente que se puede generar entre el nanotubo y el polímero a partir de las siguientes reacciones [04]:

- ✚ Halogenación a un costado de los CNT's
- ✚ La hidrogenación
- ✚ Cicloadiciones.
- ✚ Adiciones de Radicales.
- ✚ Adiciones electrofílicas.
- ✚ La adición de compuestos inorgánicos
- ✚ Ozonólisis
- ✚ Funcionalizaciones Mecanoquímicas
- ✚ Activación de plasma
- ✚ Adiciones Nucleofílicas.
- ✚ Injerto Polimérico.

---

No es objetivo de esta tesis concentrarse en todos estos tipos de funcionalización, únicamente se tratará éste último: Los injertos poliméricos. Los cuales se dividen en dos métodos:

- ✚ “Grafting to” “injerto hacia”
- ✚ “Grafting from” “injerto a partir de”

Se presenta a continuación una breve descripción sobre los dos diferentes métodos de injerto, dando ejemplo de algunas investigaciones ya realizadas por investigadores reconocidos a nivel mundial. Además, se dará a conocer los mecanismos de reacción para la generación de sitios activos, los cuales pueden ser mediante reacciones de esterificación o anidación, adhiriendo biomoléculas ó injertando polímeros en nanotubos oxidados. Este último es de interés para este trabajo, por lo que se detallará sobre ese tema.

### 2.6.3. Injertos.

La reacción covalente de los CNT's con los polímeros es muy importante [04] porque las cadenas largas de los polímeros ayudan a disolver a los tubos en una amplia gama de disolventes, incluso a un bajo grado de funcionalización. Existen dos métodos para la adherencia covalente de sustancias poliméricas a la superficie de los nanotubos, que se definen como los métodos "injerto injerto hacia " y los "injertos a partir de".

El primero se basa en la síntesis de un polímero con un determinado peso molecular seguida de la transformación final de la cadena. Posteriormente, esta cadena de polímero se adjunta a la superficie gráfica de los CNT's. El método " injertos a partir de " se basa en la inmovilización covalente del polímero precursor en la superficie de los nanotubos (*in situ*) y posteriormente la propagación de la polimerización en presencia de especies monoméricas [04].

### 2.6.3.1. Método "Injerto a"

Koshio<sup>1</sup> [04] publicó la reacción química de los CNT's y el PMMA utilizando ultrasonido. El polímero adherido fue monitoreado por FT-IR y TEM. El resultado de este injerto, los CNT's fueron purificados por filtración para eliminar impurezas carbonosas y partículas metálicas [04].

Una reacción nucleofílica de los carboniones poliméricos con CNT's fue publicado por Wu<sup>2</sup> [04]. Los reactivos organometálicos, como el hidruro de sodio o butil-litio, fueron mezclados con PVK poli(carbazole de vinilo) o poli-(butadieno) y los aniones poliméricos resultantes fueron injertados a la superficie de los nanotubos.

Un enfoque diferente fue publicado por el grupo de Blau<sup>3</sup> [04]. Los MWNT's se funcionalizaron con N-butyl-litio y, posteriormente, junto con los polímeros derivados halogenados. La microscopía mostró imágenes del polímero con revestimiento de los nanotubos, mientras que la mezcla del material modificado y de la matriz polimérica exhibió una mayor resistencia a la tracción en los experimentos de pruebas de tensión.

Qin<sup>4</sup> [04] publicó el injerto de poliestireno funcionalizado a los CNT's a través de una reacción de cicloadición. Un azidopoliestireno con un determinado peso molecular fue sintetizado por la polimerización de transferencia de radicales atómicos y posteriormente se añade a los nanotubos (Figura 2.20). En un enfoque diferente, se modificó químicamente a los CNT's con dobles enlaces adjuntos que fueron funcionalizados con aniones vivientes de poli(estiril-litio) a través de la polimerización aniónica [04]. Los resultados fueron composites solubles en disolventes orgánicos comunes.

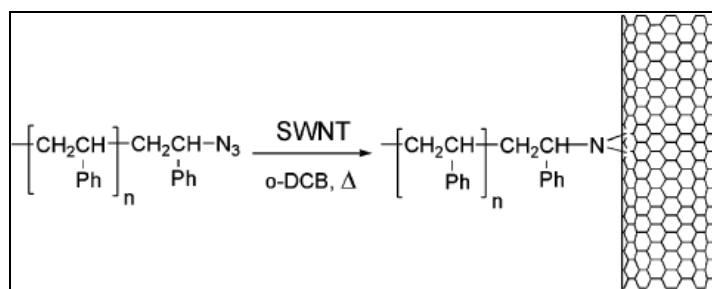


Fig. 2.20. "Injerto a" diagrama enfocado a composites de CNT's-poliestireno [04].

1 Koshio A. et al., Nano Lett., Vol. 1, Pág. 361, 2001, citado por [04]

2 Wu W. et al., Macromolecules, Vol. 36, Pág. 6286, 2003, citado por [04]

3 Blau W. J. et al., J. Am. Chem. Soc., Vol. 126, Pág. 10226, 2004, citado por [04]

4 Qin, S., et al., Macromolecules, Vol. 37, Pág. 752, 2004, citado por [04]



### 2.6.3.2. Método "Injerto de"

Los compuestos CNT's-polímeros fueron inventados por un proceso de polimerización "in situ" de radicales. A raíz de este procedimiento, los dobles enlaces de la superficie de los nanotubos fueron abiertos por moléculas iniciadoras y la superficie de los CNT's ha desempeñado el papel de agente de injerto. Resultados similares fueron obtenidos por varios grupos de investigación [04].

Dependiendo del tipo de monómero, es posible no sólo solubilizar a los CNT's, sino también purificar la materia prima del catalizador o del carbono amorfo. Qin<sup>1</sup> [04] estudio el injerto de poliestirenosulfonato (PSS) por polimerización "in situ" de radicales (Figura 2.21). A través de las cargas negativas de la cadena de polímero, los compuestos podrían ser dispersados en medios acuosos, mientras que las impurezas se eliminan por centrifugación.

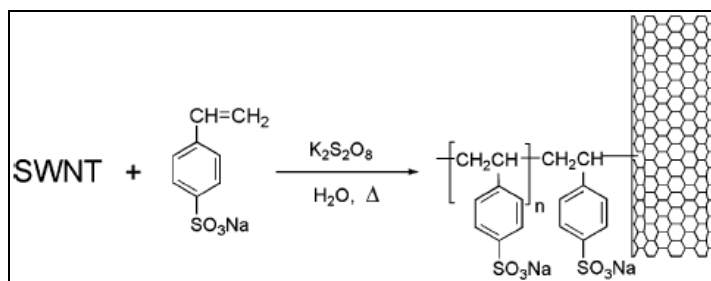


Fig. 2.21. Injerto de un polielectrolito por un proceso "in situ" para obtener nanotubos solubles en agua [04].

### 2.6.4. Injerto de Polímeros para nanotubos oxidados.

En el caso de injertos, es necesario garantizar el enlace covalente entre los nanotubos de carbono con algún polímero. En este apartado se muestra un ejemplo de ello, como es el caso de la esterificación de carbodiámina activada. Se da mediante la reacción de oxidación de los CNT's funcionalizados con poli (vinil alcohol) [37]. En este caso, el producto es altamente soluble en disolventes polares [04].

Los MWNT's oxidados químicamente se incluyeron en una matriz polimérica por polimerización "in situ" del monómero metacrilato de metilo [04]. Usando espectroscopias de infrarrojo y Raman, se constató que interacción química entre la cadena polimérica y las

---

fracciones carboxílicas de la red grafitica. Por otra parte, las cadenas de PMMA terminadas con grupos hidroxilos fueron injertadas a los grupos funcionales ácido de los MWNT's mediante una reacción de esterificación [04].

### 2.6.5. Interacción No – Covalente.

Las interacciones no covalentes entre una molécula y los nanotubos de carbono, son muy fáciles de comprender. En principio, se puede definir esta técnica como una adsorción, en la cual, su principio se basa en interacciones de fuerzas electrostáticas, puentes de Hidrógeno ó fuerzas de van der Waals, etc. Una de sus ventajas, es que es un método simple de llevar, sin tratamiento previo, no obstante tiene la limitante de que su orientación en la superficie es aleatoria [38].

Sin embargo, podemos encontrar revisiones científicas en la que realizan diferentes estudios sobre estas interacciones no covalentes entre los nanotubos de carbono y moléculas químicas, haciendo hincapié en la relación que puede existir entre ellos, como son la estructura, su dinamismo y la interacción entre diferentes grupos funcionales. También se menciona como pueden cambiar las propiedades del nanotubo al modificarlos de esta manera [39].

Debido a la funcionalización en las paredes de los nanotubos, estos se encuentran con el problema del embalaje (aglomeraciones) que presentan los CNT's. Por tal motivo, se recomienda dispersar a los nanotubos en un disolvente para que pueda existir el enlace no covalente. Añadiendo cualquier grupo funcional a los nanotubos, es inevitable su cambio en la estructura y en sus propiedades de los CNT's. Si se desea alterar reversible o finamente las propiedades de los nanotubos, las moléculas que interactúan con ellos deberán ser muy iónicas para su adsorción con los CNT's [39].

Tanto el grafito como los CNT's presentan una unidad básica, son átomos de carbono con una hibridación  $sp^2$  y son considerados como redes cerradas, sin embargo, existe una substancial diferencia entre estos dos. Los carbonos en enlaces C – C en un nanotubo se encuentran piramidalizados (ángulo formado de acuerdo a la hibridación del carbono presente en la red del nanotubo), debido a la curvatura que presentan las paredes (figura 2.22). Esta piramidalización provoca que algunos de los orbitales  $\pi$  de los átomos de carbono en el nanotubo, tomen un perfil semejante al enlace  $\sigma$ , originando la alteración de los orbitales  $\pi$ , haciéndolos más largos y más

susceptibles a la funcionalización en la pared exterior, la cuál, se ha calculado que le da un comportamiento semiconductor de tipo  $\pi$  [39].

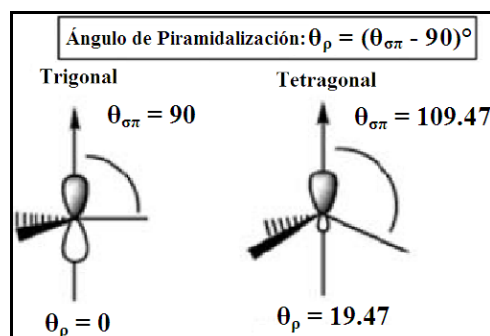


Fig. 2.22. Ángulo de Piramidalización  $\varphi$  [39].

La curvatura en las paredes de los nanotubos de carbono, induce una desalineación en los orbitales  $\pi$  dentro de la hoja de grafeno. Los orbitales  $\pi$  de un nanotubo no son señalados directamente a través del eje central de un nanotubo, y algunos son adyacentes a los orbitales  $\pi$  del carbono teniendo un ángulo de desalineación  $\varphi$  entre ellos. La tensión provocada por los defectos en las paredes laterales de los nanotubos no se manifiesta la piramidalización y la alineación de los orbitales  $\pi$ , puede ser generado por la adición de un átomo o un grupo funcional en el exterior del nanotubo [39].

Como idealmente se tiene que los nanotubos de carbono solamente tienen hibridación  $sp^2$  en los enlaces de los átomos de carbono, la adición covalente de un átomo, tal como el fluoruro ó hidrógeno en la pared exterior del nanotubo, cambia su hibridación a  $sp^3$  y en parte, alivia su energía. Sin embargo en los enlaces no covalentes, la hibridación del nanotubo no debería de cambiar, ya que la interacción que existe entre el grupo funcional y el nanotubo solo es superficial. No obstante, dependiendo de la técnica que se utilice o en el medio al que se lleve la reacción de interacción, el nanotubo puede presentar algunos defectos en sus paredes y cambiar así su hibridación. El cambio de hibridación, es reflejado por espectroscopía Raman [39].

Según Chun-Yan y colaboradores [40], la funcionalización no covalente en los CNT's puede mejorar su solubilidad y la compatibilidad química o biológica. Una ventaja de la funcionalización no covalente, es que la estructura y las propiedades originales de los nanotubos de carbono no son alterados después de la modificación. Sin embargo, en el área de los

---

---

polímeros, la utilización de surfactantes puede ser un inconveniente para los nanotubos de carbono en la transformación de materiales compuestos [40].

## **2.7. Polímeros.**

Un polímero es una gran molécula construida por la repetición de pequeñas unidades químicas simples. En algunos casos, la repetición es lineal, semejante a una cadena formada por eslabones. En otros casos, las cadenas son ramificadas o interconectadas formando retículos tridimensionales. La unidad repetitiva del polímero es usualmente equivalente al monómero o material de partida del que se forma el polímero [41].

La ciencia de las macromoléculas se divide en materiales biológicos y no biológicos, siendo ambos de gran importancia. Los polímeros biológicos forman la base misma de la vida y de la inteligencia, y proporcionan gran parte del alimento del que vive el hombre. Sin embargo, el estudio de la mayoría de los libros que tratan sobre el tema, se basan en el estudio de los polímeros no biológicos o sintéticos, ya que estos son primordialmente los materiales utilizados para los plásticos, fibras y elastómeros. Sin embargo, el caucho, la lana y la celulosa, son polímeros que ya se utilizaban para su uso; fuese personal o domestico [41].

Para poder entender un poco sobre las diferencias que existen entre los polímeros biológicos y no biológicos, se hace una breve introducción sobre cada uno de ellos. Principalmente se hace hincapié en los diferentes conceptos que se manejan en cada uno. También se menciona como sus propiedades pueden llegar a ser tan semejantes unos con otros al momento de manipular químicamente a los biológicos, llegando hasta cierto modo, a ser mejores que los sintetizados por el hombre [41].

### **2.7.1. Polímeros sintéticos.**

La longitud de la cadena del polímero sintético viene especificada por el número de unidades que se repiten en la cadena. Este se llama grado de polimerización (DP). Por lo tanto, el peso molecular de un polímero viene dado por el producto del peso molecular de la unidad

---

repetitiva por el grado de polimerización. La mayoría de los polímeros útiles para plásticos o fibras, tienen pesos moleculares entre 10 000 y 1 000 000 [41].

Los enlaces químicos primarios a lo largo de las cadenas de polímeros se satisfacen por completo. Las únicas fuerzas entre moléculas son fuerzas de enlace secundarias de atracción, que son débiles en relación con las fuerzas de enlace primarias. El alto peso molecular de los polímeros permite que estas fuerzas crezcan lo bastante para impartir a las sustancias excelente resistencia, estabilidad dimensional y otras propiedades mecánicas. A continuación se mencionan algunas características primordiales de este tipo de polímeros [41].

### 2.7.1.1. Procesos de Polimerización

Los procesos de polimerización fueron derivados por Flory (1953) y Carothers (1940) [41], de donde se divide dos grupos conocidos como: polimerización de condensación (también conocido “*reacción por etapas*”) y de adición (“*reacción en cadena*”) [41].

La formación de un polímero por condensación o por etapas tiene lugar entre dos moléculas polifuncionales para producir una molécula polifuncional mayor, con la posible eliminación de una molécula pequeña como el agua. La reacción es continua hasta que la mayoría de uno de los reactivos ha sido utilizada; se establece un equilibrio que pueda desplazarse a voluntad a altas temperaturas controlando las cantidades de los reactivos y los productos [41].

La polimerización de adición implica reacciones en cadena en las que el portador de la cadena puede ser un ion o una sustancia con un electrón desapareado llamado “radical libre”. Un radical libre se forma usualmente por la descomposición de un material relativamente inestable llamado “*iniciador*”. El radical libre es capaz de reaccionar para abrir el doble enlace de un monómero de vinilo y adicionarse a él, quedando un electrón desapareado. En un tiempo muy breve mucho más monómeros se suman sucesivamente a la cadena que crece. Finalmente, dos radicales libres reaccionan aniquilando recíprocamente su actividad de crecimiento y formando una o más moléculas de polímeros [41].

### 2.7.1.2. El peso molecular y su distribución.

Tanto los polímeros obtenidos por condensación como por adición, la longitud de la cadena es determinada por sucesos puramente aleatorios. En las reacciones por condensación o por etapas, la longitud de la cadena es determinada por la disponibilidad local de los grupos reactivos en los extremos de las cadenas de crecimiento. En la polimerización de adición o por radicales, la longitud de la cadena es determinada por el tiempo durante el cual la cadena crece antes de difundirse hacia un segundo radical libre y que ambos reaccionen [41].

En proceso de polimerización, el polímero contiene moléculas que poseen longitudes de cadena muy diferentes. Para algunos tipos de polimerización la distribución de los pesos moleculares resultante puede calcularse estadísticamente. Puede ilustrarse representando el peso del polímero de un tamaño dado frente a la longitud de la cadena o peso molecular [41].

Dado que existe una distribución de pesos moleculares en cualquier muestra finita de polímero, la medición exponencial del peso molecular puede dar sólo un valor medio. Diferentes valores medios son importantes. Por ejemplo, algunos métodos de medición del peso molecular cuentan en efecto el número de moléculas de una masa conocida de material. Por medio del conocimiento del número de Avogadro esta información conduce al peso molecular en un número  $M_n$  de la muestra. Para los polímeros típicos, el promedio del número queda cerca del máximo de la curva de distribución ponderal, o peso molecular más probable [41].

Otro método de medición es por dispersión de luz, donde la contribución de una molécula polimérica al efecto de la dispersión, va en función de su masa. En la dispersión, las moléculas poliméricas se ven favorecidas en el proceso de promediar; resulta un peso molecular medio en peso  $M_w$ .  $M_w$  es igual o mayor que  $M_n$ . La relación  $M_w/M_n$  se utiliza algunas veces para medir la amplitud de la distribución de pesos moleculares. Los valores de  $M_w/M_n$  para polímeros típicos van de 1.5-2.0 a 20-50 [41].

### 2.7.1.3. Polímeros ramificados y reticulados.

En contraste con las moléculas de cadena lineal, algunos polímeros tienen cadenas ramificadas, con frecuencia como resultado de reacciones laterales durante la polimerización (Fig. 2.23 a). El término *ramificación* significa que las moléculas individuales son todavía discretas; quedan aún otros casos en los que se forman estructuras de *enlaces cruzados* o *reticulares* (Fig. 2.23 b), como en la utilización de monómeros que contienen más de dos grupos reactivos en la polimerización por etapas [41].

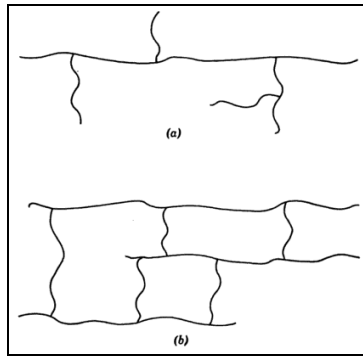


Fig. 2.23. Representación esquemática de polímeros ramificados (a) y reticulados (b) [41].

En la práctica comercial pueden tener lugar reacciones de reticulación durante la fabricación de artículos hechos con resinas termoestables. La estructura reticular que se extiende a través del artículo final es estable al calor y no puede hacerse fluir o fundir. En contraste, la mayoría de los polímeros lineales pueden ablandarse y hacer que tomen nuevas formas por la aplicación de calor y presión. Se dice que éstos últimos son termoplásticos [41].

Como se ha podido observar, los polímeros sintéticos están formados por cadenas demasiado grandes y con enlaces muy estables que da la propiedad de tardar muchos años en degradarse. Debido a esto, es que hoy en día la ciencia busca alternativas para poder encontrar nuevas aplicaciones a los polímeros naturales. Estos polímeros pueden sorprendernos en sus propiedades, tanto mecánicas como térmicas.

### 2.7.2. Polímeros Biológicos.

Los biopolímeros son una clase de polímeros producidos principalmente por organismos vivos. Entre algunos ejemplos se pueden mencionar a los polisacáridos como la celulosa y el almidón, a las proteínas como la queratina y los muy conocidos genéticamente, el ADN (Ácido desoxirribonucleico) y el ARN (Ácido ribonucleico). Como hablamos acerca de los polímeros, estos presentan unidades monoméricas, los cuales son representados mediante el azúcar, los aminoácidos y los nucleótidos respectivamente [42].

El biopolímero más común es la celulosa, ya que representa un 33 por ciento en casi todas las plantas, con excepción del algodón y la madera que es un 90 y 50 por ciento respectivamente. Sin embargo, podemos encontrar una lista interminable de biopolímeros, tales como el almidón, que lo podemos encontrar en muchos alimentos como el maíz, la papa ó el arroz. También dentro de las proteínas podemos encontrar a la queratina, polímero fundamental en las uñas, cabellos dentro de los humanos y plumas en varios tipos de aves [42].

A continuación, se hablará sobre los principales biopolímeros que existen en mayor cantidad a nuestro alrededor (polisacáridos y proteínas), ya que estos grupos son fundamentales para su uso en la ciencia de los materiales.

Para hablar de polisacáridos, es necesario entender muy bien lo que es un glúcido. Los glúcidos son bio-moléculas formadas básicamente por Carbono (C), Hidrógeno (H) y Oxígeno (O) en una proporción semejante a  $C_nH_{2n}O_n$ . También se les puede llamar hidratos de carbono ó carbohidratos, aunque este nombre es en realidad poco apropiado, ya que no se tratan de carbonos hidratados, esto es, enlazados a moléculas de agua, sino a átomos de carbono unidos a grupos hidroxilos (-OH) [43].

En todos los glúcidos siempre hay un grupo carbonilo, es decir, un carbono unido a un oxígeno mediante un doble enlace. Este grupo carbonilo puede ser un grupo aldehído (-CHO) o bien un grupo cetónico (-CO-). Así pues, los glúcidos pueden definirse como polihidroaldehydos o polihidroxicetonas.



---

Los glúcidos se clasifican de acuerdo al número de cadenas polihidroxialdehídicas o polihidroxicetónicas que contengan. Se distinguen tres tipos [43]:

- ✚ *Monosacáridos*: Son aquellos carbohidratos incapaces de hidrolizarse (descomponerse enzimáticamente ó por hidrolisis) en carbohidratos más simples. Pueden subdividirse en: triosas, tetrasas, pentosas, hexosas, heptosas u octosas según la cantidad de átomos de carbono que poseen y dependiendo del grupo funcional que contengan, serán cadenas polihidroxialdehídica o polihidroxicetónica.
- ✚ *Oligosacáridos*: Son los glúcidos formados por la unión de dos a diez monosacáridos. Los más importantes son los disacáridos (unión de dos monosacáridos.)
- ✚ *Polisacáridos*: Son los glúcidos formados por la unión de más de diez monosacáridos.

### 2.7.2.1. Polisacáridos

Los polisacáridos son bio-moléculas formadas por la unión de una gran cantidad de monosacáridos, en si, son polímeros cuyos monómeros constituyentes son monosacáridos, los cuales se unen repetitivamente mediante enlaces glucosídicos. Estos compuestos llegan a tener un peso molecular muy elevado, que depende del número de unidades de monosacáridos que participen en su estructura.

Este número es regularmente indeterminado, variable dentro de unos márgenes, a no ser que el polisacárido se encuentre purificado y así conocer su peso. Pero contrariamente ocurre en los biopolímeros informativos, como el ADN o los polipéptidos de las proteínas, que tienen en su cadena un número fijo de piezas, además de una secuencia específica [43].

Los polisacáridos pueden descomponerse por hidrólisis al romper enlaces glucosídicos, dando polisacáridos más pequeños, así como en disacáridos o monosacáridos. Su digestión dentro de las células, o en las cavidades digestivas, consiste en una hidrólisis catalizada por enzimas digestivas (hidrolasas) llamadas genéricamente glucosidasas, que son específicas para determinados polisacáridos y, sobre todo, para determinados tipos de enlace glucosídico. Así, por ejemplo, las enzimas que hidrolizan el almidón, cuyos enlaces son del tipo llamado  $\alpha(1\rightarrow4)$ , no pueden descomponer la celulosa, cuyos enlaces son de tipo  $\beta(1\rightarrow4)$ , aunque en los dos casos

---

el monosacárido sea el mismo. Las glucosidasas que digieren los polisacáridos, que pueden llamarse polisacararas, rompen en general uno de cada dos enlaces, liberando así disacáridos y dejando que otras enzimas completen luego el trabajo [43].

La mayoría de los polisacáridos son glucanos, es decir, polímeros de glucosa, más exactamente de su isómero de anillo hexagonal (glucopiranososa). Se trata sobre todo de glucanos  $\alpha(1\rightarrow4)$ , representados en las plantas por el almidón y en los animales por el glucógeno, con cadenas que se ramifican gracias a enlaces de tipo  $\alpha(1\rightarrow6)$ . En numerosos grupos de protistas cumplen la misma función glucanos de tipo  $\beta(1\rightarrow3)$  [43]. Se distinguen dos tipos de polisacáridos según su composición [43]:

- ✚ Homopolisacáridos: están formados por la repetición de un monosacárido.
- ✚ Heteropolisacáridos: están formados por la repetición ordenada de un disacárido formado por dos monosacáridos distintos (o lo que es lo mismo, por la alternancia de dos monosacáridos).

Entre los polisacáridos más comunes se encuentra la celulosa, el quitosano, la quitina, la pectina, el agar – agar, glucógeno y el almidón. Este último, debido a sus grupos funcionales hidroxilos, es de gran interés para la modificación química en las paredes de los nanotubos de carbono de Multipared. Es por ello que se profundizará mucho en este polisacárido [43].

### 2.7.2.1.1. Almidón

El almidón es el polisacárido de reserva propio de los vegetales. Se acumula en forma de gránulos dentro de la célula vegetal, en el interior de los plastos. En el almidón se encuentran unidas miles de moléculas de glucosa. Así, al no estar disueltas en el citoplasma, no influyen en la presión osmótica interna y constituyen una gran reserva energética que ocupa poco volumen [44].

Los depósitos de almidón se encuentran en las semillas y en los tubérculos, como la papa y la jícama. A partir de ellos, las plantas pueden obtener energía sin necesidad de luz [44].

El almidón está constituido por dos tipos de polímeros: la amilosa en un 30% en peso y la amilopectina en un 70% (Fig. 2.24).

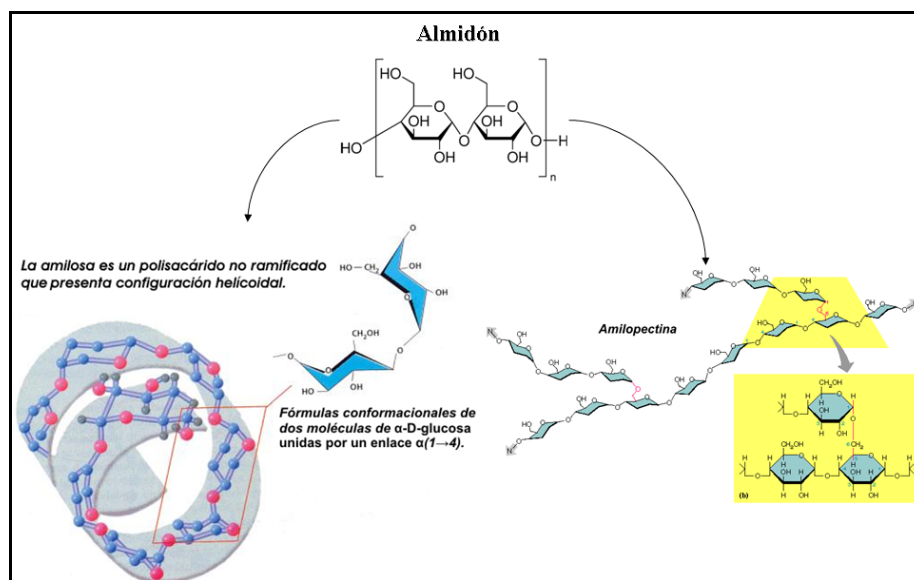


Fig. 2.24. Estructura del almidón, de la amilosa y la amilopectina.

La amilosa es un polímero que está constituido por maltosas unidas mediante enlaces  $\alpha(1\rightarrow4)$  (Fig. 2.24). Su estructura es helicoidal con seis moléculas de glucosa (tres maltosas) por vuelta. Su peso molecular varía desde varios cientos a 500 000, que es soluble en agua, produce dispersiones coloidales. Con el yodo se tiñe de color azul negrusco. Por hidrólisis con ácidos o por la acción de la enzima  $\alpha$ -amilasa en los animales (saliva o jugo pancreático) o de la  $\beta$ -amilasa, propia de las semillas, da lugar primero a un polisacárido menor denominado dextrina y luego a maltosa.

La  $\alpha$ -amilasa actúa sobre cualquier punto separando maltosas, una a una, a partir del extremo no reductor. La maltosa, luego, mediante la acción de la enzima maltasa, pasa a D-glucosa. Muchas de las propiedades pueden explicarse en la habilidad de la amilosa de adoptar diferentes estructuras moleculares. En soluciones acuosas neutras, la estructura normal es la de una espiral [44].

En base al contenido de amilosa, los almidones pueden ser clasificados en diferentes grupos: almidones cerosos, que contienen cantidades muy pequeñas de amilosa (por ejemplo, el almidón del amaranto), alrededor del 1%; almidones normales, con contenidos de amilosa entre

---

17 y 24 %; y almidones altos en amilosa con 70% o más. Los almidones con más del 1% de amilosa son también conocidos como tipo no ceroso [44].

La amilopectina está constituida por un polímero de maltosas unidas mediante enlaces  $\alpha(1\rightarrow4)$ , con ramificaciones en posición  $\alpha(1\rightarrow6)$  (Fig. 2.24). Las ramas tienen alrededor de doce glucosas, unidas mediante  $\alpha(1\rightarrow4)$  y aparecen, aproximadamente, cada doce glucosas. No es, pues, una estructura lineal, sino ramificada. Su peso molecular puede llegar a 1 000 000, y es menos soluble en agua que la amilosa.

Con el Yodo, se tiñe de rojo oscuro. Por hidrólisis con la  $\alpha$ -amilasa o con la  $\beta$ -amilasa aparecen moléculas de maltosa y los núcleos de ramificación, que poseen enlaces  $(1\rightarrow6)$ , son inatacables por estas enzimas. Estos núcleos reciben el nombre de dextrinas límite. Sobre ellos sólo actúa la enzima R-desramificante (amilopectina-1.6-glucosidasa), específica del enlace  $(1\rightarrow6)$ . Tras la acción de la maltasa se obtiene finalmente la glucosa [44].

En cuanto a sus propiedades fisicoquímicas (Gelatinización), cuando el almidón está en agua fría, los gránulos se hinchan ligeramente (10-20%) debido a la difusión y adsorción del agua en las regiones amorfas, pero este hinchamiento es un proceso reversible al momento de secarse. Sin embargo, cuando los gránulos son calentados en agua a temperaturas mayores ( $>65^{\circ}\text{C}$ ), se alcanza un punto en donde los gránulos hinchados presentan un fenómeno irreversible, pierden el orden estructural y se pierde la birrefringencia, esto es debido a la fusión de los cristales [44].

Cuando los gránulos continúan expandiéndose, la amilosa lixivia a la fase intergranular acuosa. En conjunto, la ruptura de la estructura granular, el hinchamiento y la hidratación, y la solubilización de las moléculas de almidón, se describen por el término de gelatinización. Por lo tanto, la gelatinización se presenta como un proceso de fusión de los cristales del almidón. Algunos almidones de fuentes no convencionales como plátano, cocoyam, amaranto y algunas raíces mostraron temperaturas mayores de gelatinización que los almidones tradicionales provenientes del maíz, papa y yuca [44].

Tabla 2.04. Propiedades térmicas de almidón de diferentes fuentes [44].

Origen botánico	T <sub>0</sub> (°C)	T <sub>p</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH (j/g)
<b>Amaranto.</b>	67.7	72.6	78.1	13.4
<b>Raíces.</b>	68.5	68.5	85.0	4.4
<b>Plátano criollo.</b>	71.4	75.0	80.4	14.8
<b>Plátano macho.</b>	69.6	74.5	81.6	13.0
<b>Cebada.</b>	46.7	56.5	73.7	10.5
<b>Yuca.</b>	62.4	69.3	84.1	4.8
<b>Cocoyam.</b>	74.0	78	87.0	3.98
<b>Maíz alto en amilosa.</b>	67.6	74.6	105.7	8.18
<b>Maíz.</b>	65.5	71.1	76.4	13.2
<b>Peruano.</b>	56.0	60.0	73.0	4.19
<b>Papa.</b>	60.0	69.0	80.0	4.64
<b>Sago.</b>	61.6	64.8	74.5	1.8
<b>Maíz ceroso.</b>	64.9	71.7	77.8	16.8
<b>Arroz silvestre.</b>	63.0	67.0	73.0	-----

T<sub>0</sub>, T<sub>p</sub>, T<sub>c</sub> = Temperatura de inicio, pico y final de gelatinización (°C); ΔH = entalpía de gelatinización.

Otro polisacárido que es importante describir es el quitosano, ya que es uno de los biopolímeros utilizados en este trabajo de investigación.

#### 2.7.2.1.2. Quitosano.

El quitosano es un polisacárido que se encuentra en estado natural en las paredes celulares de algunos hongos; sin embargo, su principal fuente de producción es la hidrólisis de la quitina en medio alcalino, usualmente hidróxido de sodio o de potasio, a altas temperaturas. El quitosano fue descubierto por Rouget en 1859, quien encontró que al tratar quitina con una solución caliente de hidróxido de potasio se obtiene un producto soluble en ácidos orgánicos (Fig. 2.25).

Esta “quitina modificada”, como él la llamó, se tornaba de color violeta en soluciones diluidas de yoduro y ácido, mientras la quitina era verde. Mas tarde, en 1894, fue estudiada por Hoppe-Seyler quién la denominó “quitosano” (también se conoce como quitosana en algunos lugares, chitosan en inglés). En el siguiente esquema se aprecia los pasos elementales en la obtención del quitosano [45]:

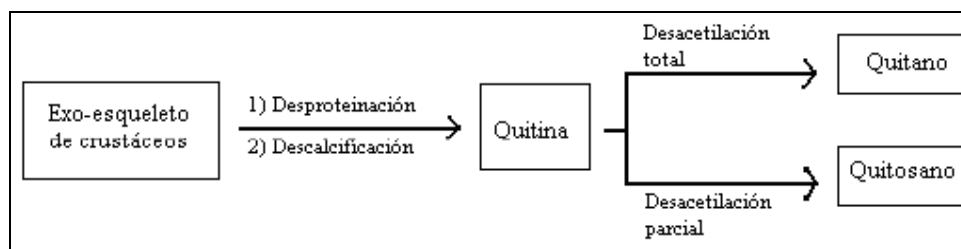


Fig. 2.25. Esquema elemental de la producción de los derivados de la quitina [45].

La desacetilación completa de la quitina produce un material totalmente soluble en medio ácido conocido como quitano que se muestra en la Fig. 2.26, sin embargo, cuando la deacetilación del material de partida es incompleta se crea una mezcla de cadenas que tienen distintas proporciones de unidades  $\beta(1-4)$ - 2-acetamido-2-desoxi-D-glucosa y  $\beta(1-4)$ -2-amino-2-desoxi-D-glucosa, cuya relación depende de las condiciones de reacción y que, obviamente, genera materiales con distintas propiedades denominados quitosanos. La diferencia en las propiedades de estos materiales puede llegar a ser notable, como por ejemplo la distinta solubilidad en medio acuoso que pueden llegar a tener [45]. En la Fig. 2.26 se muestra la estructura química del quitosano.

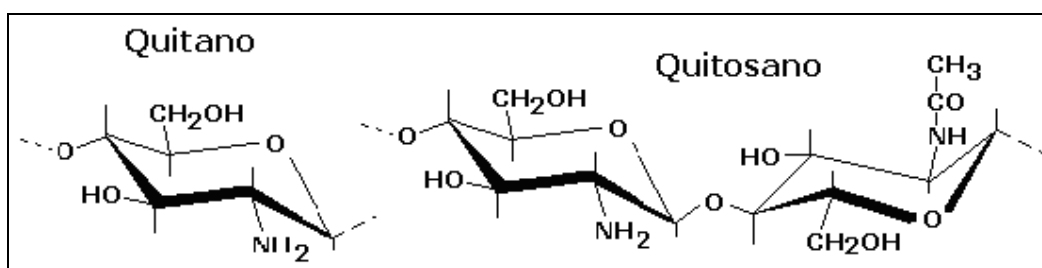


Fig. 2.26. Unidad repetitiva del quitano y del quitosano [45].

La presencia de grupos aminos en la cadena polimérica ha hecho del quitosano uno de los materiales más versátiles que se estudian desde hace ya algún tiempo, por la posibilidad de realizar una amplia variedad de modificaciones, tales como las reacciones de anclaje de enzimas,

---

reacciones de injerto, obtención de películas entrecruzadas, etc., de las cuales se obtienen materiales con propiedades adecuadas para aplicaciones inmediatas y futuras en biotecnología, biomedicina, agricultura, etc [45].

En las aplicaciones del quitosano, dado el gran número de trabajos que existen sobre este versátil material es conveniente realizar una clasificación por área sobre las aplicaciones que se le han ido dando. A continuación se presentan algunas de ellas, aunque la lista no pretende ser exhaustiva [45].

- ✚ Química analítica: aplicaciones cromatográficas, intercambiadores de iones, absorción de iones de metales pesados y absorción de ácidos y fabricación de electrodos específicos para metales.
- ✚ Biomedicina: membrana de hemodiálisis, suturas biodegradables, sustituyentes artificiales de la piel, agente cicatrizante en quemaduras, sistemas liberadores de fármacos, liberación de insulina, transporte de agentes anticancerígenos, tratamiento de tumores (leucemia) y control del virus del SIDA.
- ✚ Agricultura y ganadería: recubrimiento de semillas para su conservación durante el almacenamiento, sistemas liberadores de fertilizantes, aditivo para alimento de animales y en formulación de pesticidas.
- ✚ Cosméticos: Espumas de afeitar, cremas para la piel y el cuerpo.
- ✚ Dietéticos: Adelgazantes (existe una amplia variedad de productos comerciales que ofrecen el polímero como atrapador de grasas en el estomago).
- ✚ Industria: del papel, textil, alimentaria (soporte para inmovilización de enzimas en la producción de maltosa, espesante en alimentos, agente de oxidación controlada, agente preservante).
- ✚ Tratamiento de agua: agente floculante, agente coagulante, tratamientos de flotación para la remoción de aceite de pescado en agua, agentes filtrantes para piscinas y spas, remoción de metales y remoción de surfactantes.

### 2.7.2.2. Proteínas.

Las proteínas se pueden definir como polímeros de aminoácidos. Un aminoácido es una bio-molécula orgánica de bajo peso molecular constituida por un carbono al que hay unidos un grupo amino ( $-\text{NH}_2$ ), un grupo ácido ( $-\text{COOH}$ ), un hidrógeno ( $-\text{H}$ ) y un grupo radical variable ( $-\text{R}$ ). En dos tipos de aminoácidos en R hay un átomo de azufre. Por ello las proteínas están constituidas por carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y generalmente, también azufre. Algunas además contienen fósforo, hierro, cobre, yodo, etc [43].

Los enlaces químicos entre los aminoácidos se llaman enlaces peptídicos (Fig. 2.27) y consisten en el enlace covalente entre un grupo amino ( $-\text{NH}_2$ ) y un carboxílico ( $-\text{COOH}$ ). En los aminoácidos naturales, ambos grupos se unen al mismo carbono; denominados tipo  $\alpha$ . Las otras dos valencias del carbono se saturan con un átomo de H y un grupo variable denominado radical R. Con respecto a este radical, podemos distinguir 20 tipos de aminoácidos [43].

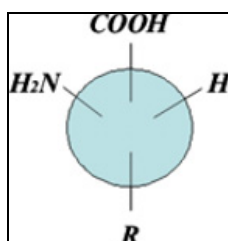


Fig. 2.27. Aminoácido con sus grupos funcionales característicos [43].

Dentro de la clasificación de los aminoácidos, se encuentran los aminoácidos alifáticos. Estos se pueden descomponer en tres grupos: Neutros (si el grupo R no contiene grupos carbonilo o amino), Ácidos (si el grupo R contiene grupo carbonilo pero no amino) y Básicos (si el grupo R contiene grupos carbonilos pero no carboxilos) [43].

Otros son los aminoácidos aromáticos, los cuales, en su grupo R se encuentra algún grupo relacionado al benceno. Por último tenemos a los aminoácidos Heterocíclicos, los cuales, en su grupo R contienen una cadena cerrada, pero generalmente esa cadena se encuentra de manera compleja y con algunos átomos distintos al carbono y al Hidrógeno [43].

Los aminoácidos son compuestos sólidos, cristalinos y de elevado punto de fusión, solubles en agua, con actividad óptica y con comportamiento químico anfótero. Si la proteína



esta constituida exclusivamente por aminoácidos, se denomina holoproteína. Cuando además de aminoácidos, presenta algún otro tipo de molécula, recibe el nombre de heteroproteína [43].

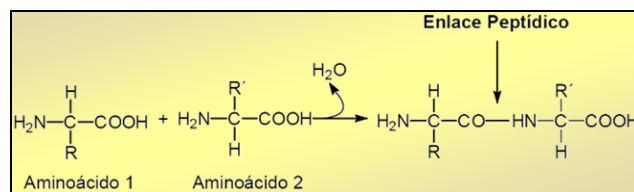


Fig. 2.28. Enlace peptídico de una proteína [43].

El enlace peptídico que existe entre los aminoácidos, es simplemente un enlace covalente entre los dos grupos funcionales ya mencionados anteriormente. El enlace peptídico tiene un comportamiento similar al de un doble enlace, es decir, presenta una cierta rigidez que inmoviliza en un plano a los átomos que lo forman.

#### 2.7.2.2.1. Estructura molecular de las proteínas

La estructura molecular, es la que determina las propiedades físicas, químicas y biológicas de las proteínas. Los bioquímicos consideran cuatro niveles de estructura de las proteínas: primaria, secundaria, terciaria y cuaternaria [43]; a continuación se menciona brevemente cada una de las estructuras moleculares:

##### 2.7.2.2.1.1. Estructura primaria.

Está determinada por el número, tipo y ordenación de los aminoácidos en forma esférica, uno a continuación de otro, originando una secuencia única en la cadena polipeptídica sencilla (Fig. 2.29). En esta ordenación intervienen los enlaces peptídicos y en forma secundaria los enlaces disulfuros [43].

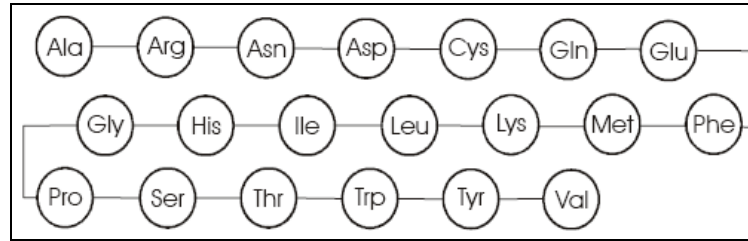


Fig. 2.29. Esquema de la estructura primaria de la proteína [43].

Los aminoácidos a lo largo de la cadena proteica, se ordenan en serie (secuencia) por medio de enlaces peptídicos. Estos enlaces peptídicos se forman entre el grupo carboxilo ( $-\text{COOH}$ ) de un aminoácido y el grupo amino ( $-\text{NH}_2$ ) del siguiente aminoácido, produciéndose la pérdida de una molécula de agua. Cada aminoácido en posición interna dentro de una cadena polipeptídica se denomina residuo.

#### 2.7.2.2.1.2. Estructura secundaria

Es la configuración en hélice que se produce mediante el doblamiento en espiral que se forma de manera espontánea en la cadena polipeptídica que ha sido sintetizada. El término configuración o conformación, se refiere al arreglo tridimensional de los átomos de una molécula, y su organización en el espacio. Esta estructura secundaria, presenta dos tipos de conformación alfa hélice y beta hélice o en hoja plegada [43].

Es el enrollamiento en espiral, se estabiliza o mantiene por la formación de numerosos puentes de hidrógeno que se forman, entre el oxígeno de grupo carbonilo ( $\text{C} = \text{O}$ ) de un enlace peptídico con el hidrógeno del grupo amino ( $\text{N} - \text{H}$ ) de otra unión peptídica, que se encuentra cuatro aminoácidos más adelante en la cadena. El enlace puente de hidrógeno es el resultado de la atracción electrostática entre un par de electrones no compartidos de un átomo y el extremo de carga positiva de una molécula polar. Esta alfa hélice tiende a enrollarse hacia la derecha, es decir, en sentido de las manecillas del reloj [46]. La Fig. 2.30 muestra un esquema representativo de esta configuración.

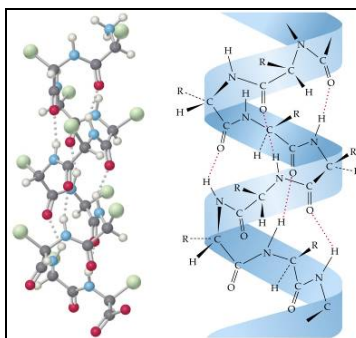


Fig. 2.30. Esquema de la estructura secundaria con configuración alfa de la proteína [35]

Es una disposición sencilla entre dos cadenas polipeptídicas adyacentes que adquieren la forma de pliegues o dobleces paralelos por la formación de puentes de hidrógeno entre enlaces peptídicos en dos cadenas distintas, la presencia de grupos laterales pequeños como los de glicina y alanina favorecen este tipo de puentes [43]. La Fig. 2.31 presenta un esquema de esta configuración.

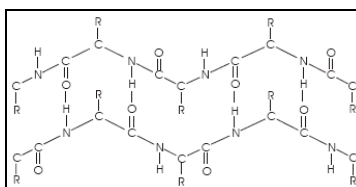


Fig. 2.31. Esquema de la estructura secundaria con configuración beta de la proteína [43].

En la beta hélice, los puentes de hidrógeno entre uniones peptídicas están localizados perpendicularmente al eje de la molécula, el conjunto de las dos cadenas adquiere una forma que se puede describir como hoja plegada.

### 2.7.2.2.1.3. Estructura terciaria.

Se origina cuando las cadenas polipeptídicas de estructura secundaria principalmente de la configuración alfa hélice pueden mantener su ordenamiento sin posteriores modificaciones, solo introduciendo ligeras torsiones, dobleces o enrollamientos longitudinales para formar estructuras que se asemejan a un ovillo o a finos filamentos [43]. La estructura terciaria de las proteínas, es fibrosa y globular (Fig. 2.32).

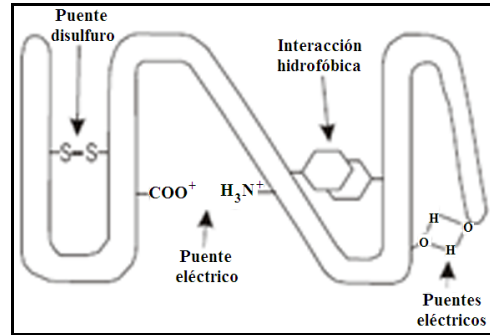


Fig. 2.32. Esquema de la estructura terciaria de la proteína [43].

#### 2.7.2.2.1.4. Estructura cuaternaria.

Es la forma como diversas cadenas polipeptídicas o subunidades se asocian espacialmente para formar las llamadas proteínas oligoméricas (oligo = pocos + meros = partes). En la estructura cuaternaria las subunidades pueden ser idénticas y en otros casos son distintas pudiendo existir más de un tipo de cadenas polipeptídicas. Por lo general, se encuentra que las proteínas de elevado peso molecular por arriba de 50 mil Daltons tienen estructura cuaternaria [43].

Después de esta descripción general sobre el mundo de las proteínas, es importante señalar que ahora el enfoque será sobre una en especial: la queratina. Este polímero en especial, cuenta una gran variedad de grupos funcionales, debido a la gran variedad de aminoácidos que la conforman, y con ello, funcionalizar a las paredes de los nanotubos de carbono para su dispersión en la matriz polimérica.

#### 2.7.2.2.2. Queratina

La queratina es una proteína compleja formada por cadenas largas polipeptídicas de alto peso molecular, con numerosas cadenas laterales reactivas que pueden formar una variedad de patrones superficiales como resultado del doblamiento de la cadena principal. Los tejidos que contienen queratina son típicamente durables, flexibles, químicamente inertes ante el ámbito natural e insolubles en etanol, acetona, cloroformo, tetrahidrofurano y otros líquidos orgánicos. La palabra queratina deriva del griego  $\kappa\epsilon\rho\alpha\tau\acute{\iota}\nu\eta$  (cuerno) [46].

Como se mencionó anteriormente, los aminoácidos se diferencian uno de otro por su radical R, el cuál puede presentar hasta 20 grupos funcionales diferentes. Los cuales se presentan a continuación [46].

Abreviatura del Aminoácido	<u>Gly</u>	<u>Ala</u>	<u>Val</u>	<u>Leu</u>	<u>Lie</u>
	Glicina	Alanina	Valina	Leucina	Isoleucina
Nombre del Aminoácido	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{NH}_2 \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{NH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{NH}_2 \\   \\ \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{NH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{NH}_2 \\   \\ \text{CH}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$
	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{NH}_2 \\   \\ \text{R} \end{array}$	<u>Ser</u>	<u>Thr</u>	<u>Cys</u>	<u>Met</u>
Nombre del Aminoácido	Serina	Treonina	Cisteína	Metionina	Ácido Aspártico
	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{NH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{NH}_2 \\   \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{NH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{SH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{NH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{S} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{NH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{COOH} \end{array}$
Abreviatura del Aminoácido	<u>Glu</u>	<u>Lys</u>	<u>Arg</u>	<u>Asn</u>	<u>Gln</u>
	Ácido Glutámico	Lisina	Arginina	Asparagina	Glutamina
Nombre del Aminoácido	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{NH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{NH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{NH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{NH} \\   \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{NH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{NH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$
	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{NH}_2 \\   \\ \text{R} \end{array}$	<u>Phe</u>	<u>Tyr</u>	<u>Pro</u>	<u>Trp</u>
Nombre del Aminoácido	Fenilalanina	Tirosina	Prolina	Triptofano	Histidina
	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{NH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{NH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad \text{NH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{NH}_2 \\   \\ \text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{NH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{HN}-\text{C}=\text{CH} \\ \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad \text{HC-NH} \end{array}$

Fig. 2.33. Aminoácidos presentes en las proteínas [46].

Sin embargo, los aminoácidos presentes en la queratina en la mayoría de las aves son los que se presentan en la Fig. 2.34 [46]:

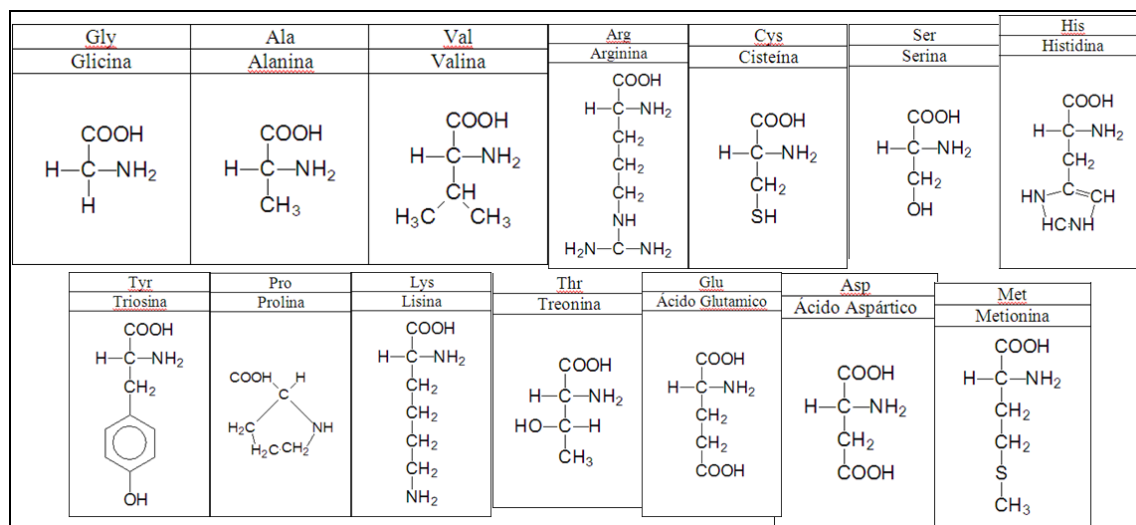


Fig. 2.34. Aminoácidos presentes en la queratina de la mayoría de las aves [46].

En la naturaleza es posible distinguir dos clases de queratina llamadas “dura” y “blanda”. Aunque esta clasificación se basa en una característica física, se pueden observar diferencias en su síntesis, desarrollo y composición, que les proporcionan diversas características [46].

La queratina blanda es suave, flexible y se elimina por descamación, presenta un alto contenido de lípidos, un contenido de azufre menor al 3%, una baja estabilidad térmica y una baja orientación cristalina, se encuentra en el estrato de la córnea y las callosidades. La queratina dura es un tejido rígido con bajo contenido de lípidos y que, por su contenido de azufre, mayor al 3%, presenta reacciones con el grupo tiol en el proceso de endurecimiento, tiene una estabilidad térmica alta y un ordenamiento cristalino, está presente en el cabello, las uñas, las garras, los picos y las púas de ciertos animales [46].

Estas diferencias se deben a la dureza y adhesión del contenido intercelular. En la queratina dura la proteína fibrosa intracelular es más abundante, más resistente y completamente fundida en una masa continua produciendo una adhesión intercelular más completa. En la queratina blanda, por el contrario, las fibrillas están menos fusionadas. Esto se debe al entrecruzamiento covalente deficiente responsable de la cohesión por lo que se rompen más fácilmente [46].

Las características de insolubilidad y resistencia mecánica de la queratina son resultado de un proceso de estabilización específico llamado queratinización en el que se forman enlaces

covalentes entrecruzados entre las cadenas de proteínas mediante puentes de azufre que enlazan residuos de cisteína en cadenas adyacentes. Esta estabilización también involucra la formación de cristales cuya presencia puede ser demostrada mediante los diferentes patrones de difracción de rayos X [46].

Las proteínas fibriales como la queratina, constituyen una característica común de los organismos vertebrados, como parte de una herencia genética, tal y como lo señala Martínez-Hernández A. L. [46]. Así, la aparición de la queratina de pluma implica una mutación en la escala evolutiva de los organismos.

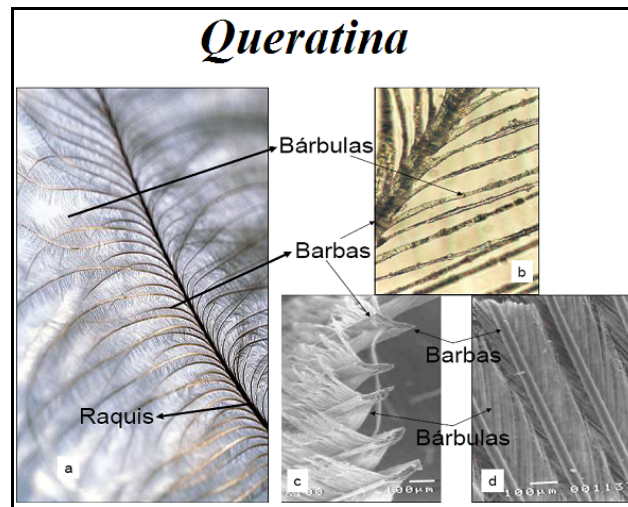


Fig. 2.35. Anatomía de una pluma típica de ave [46].

En sí, la pluma tiene una estructura muy compleja, está dividida en una serie de elementos mostrados en la Fig. 2.35. La parte central conocida como raquis, es muy ligera y sirve como eje, está rellena de sustancias muertas, pigmentos y proteínas que quedaron ahí como resultado de su desarrollo. La parte inferior del raquis es más ancha y hueca, es la parte por la cual la pluma está insertada en la piel y se denomina cálamo ó cañón. En los márgenes laterales del raquis crece una complicada red formada por bárbulas entrelazadas que parten de láminas delgadas y rectas en posición perpendicular al raquis llamadas barbas [46].

---

---

## 2.8. Materiales compuestos (compositos).

Los materiales compuestos se forman cuando dos o más materiales o fases se utilizan juntos para dar una combinación de propiedades que no se puedan lograr de otra manera. Los materiales compuestos se pueden seleccionar para obtener combinaciones no usuales de rigidez, peso, desempeño a altas temperaturas, resistencia a la corrosión, dureza o conductividad. Los materiales compuestos ponen de manifiesto la forma en que materiales distintos pueden trabajar sinérgicamente. La concha del abalone, la madera, el hueso y los dientes son ejemplos de materiales compuestos de origen natural. En pocas palabras, dentro de la ciencia de materiales reciben el nombre de materiales compuestos aquellos que cumplen las siguientes propiedades [47]:

- ✚ Están formados de 2 o más componentes distinguibles físicamente y separables mecánicamente.
- ✚ Presentan varias fases químicamente distintas, completamente insolubles entre sí y separadas por una interfase.
- ✚ Sus propiedades mecánicas son superiores a la simple suma de las propiedades de sus componentes (sinergia).

Estos materiales nacen de la necesidad de obtener materiales que combinen las propiedades de los cerámicos, los plásticos y los metales. Por ejemplo, en la industria del transporte son necesarios materiales ligeros, rígidos, resistentes al impacto y que resistan bien la corrosión y el desgaste, estas propiedades rara vez se dan juntas [47].

A pesar de haberse obtenido materiales con unas propiedades excepcionales, las aplicaciones prácticas se ven reducidas por algunos factores que aumentan mucho su costo, como la dificultad de fabricación o la incompatibilidad entre materiales [47].

La gran mayoría de los materiales compuestos son creados artificialmente pero algunos, como la madera y el hueso, aparecen en la naturaleza [48].

Aunque existe una gran variedad de materiales compuestos, en todos se pueden distinguir las siguientes partes [48]:



- ✚ Agente reforzante: es una fase de carácter discreto y su geometría es fundamental a la hora de definir las propiedades mecánicas del material.
- ✚ Fase matriz o simplemente matriz: tiene carácter continuo y es la responsable de las propiedades físicas y químicas. Transmite los esfuerzos al agente reforzante. También lo protege y da cohesión al material.

De acuerdo a Viladoms-Weber [49] los materiales compuestos se pueden clasificar de la siguiente manera:

- ✚ Materiales compuestos naturales; madera, hueso, bambú, músculos y otros tejidos.
- ✚ Materiales microcompuestos; aleaciones metálicas y termoplásticos endurecidos, hojas para moldeo continuo y termoplásticos reforzados.
- ✚ Macrocompositos; acero galvanizado, vigas de hormigón armado, palas de helicópteros y esquí.

Los compositos basados en polímeros han mostrado una gran y creciente atracción en el campo académico e industrial debido principalmente a la gran diversidad de propiedades que se pueden obtener y que se reflejan en una amplia gama de aplicaciones. Una de estas propiedades es el gran aumento en sus propiedades mecánicas cuando partículas de tamaño nanométrico se dispersan en el polímero, en comparación a cuando las partículas son de tamaño macrométrico [07]. Algunos ejemplos de cargas adicionadas a matrices poliméricas son [03]:

- ✚ Partículas esféricas (silica, metal, y otras partículas orgánicas e inorgánicas)
- ✚ Partículas fibrosas (nanofibras y nanotubos)
- ✚ Partículas laminares (carbono grafito, silicatos y aluminosilicatos laminados y otros materiales laminados).

El cambio en el diámetro de la esfera, diámetro de la fibra y espesor de la lámina, del tamaño micrométrico (compositos) al tamaño nanométrico (nanocompositos) presenta dramáticas modificaciones en el incremento del área interfacial y por consiguiente las propiedades del material compuesto [03]. Por tanto, cuando las nanopartículas como refuerzo se dispersan en la matriz polimérica, las propiedades de estos materiales se ven altamente afectadas

---

---

no sólo en el incremento de sus propiedades, sino también por las características de la interfase entre los componentes [03].

Sin embargo, una nueva clasificación ha sobresalido en últimos años, la cual nos enfocaremos en esta investigación.

### **2.8.1 Materiales nano-compuestos (nanocompositos).**

Nanocompositos son los materiales compuestos por dos o más componentes en los cuales al que se encuentra en mayor porcentaje se le denomina matriz y al de menor porcentaje carga o refuerzo, la cual debe estar en tamaño nanométrico [50].

Tanto la matriz como el refuerzo, pueden ser de diversos materiales; es así como se pueden obtener nanocompositos de matriz metálica, inorgánica (óxidos metálicos y no metálicos), orgánica (polímeros) y refuerzos de estos mismos materiales. Esto permite obtener nanocompositos de matriz-refuerzo, metal-metal, metal-inorgánico o inorgánico-metal, orgánico-metal, orgánico-inorgánico, entre otras [51].

Los compositos basados en polímeros han mostrado una gran y creciente atracción en los campos académicos e industrial debido principalmente a las aplicaciones mecánicas. Esto es debido a razones como el gran reforzamiento mecánico de los polímeros cuando partículas de tamaño nanométrico son dispersadas en comparación a cuando las partículas son de tamaño macrométrico [51].

Típicamente los refuerzos más adicionadas a matrices poliméricas son: partículas esféricas (silica, metal, y otras partículas orgánicas e inorgánicas), partículas fibrosas (nanofibras y nanotubos) y partículas laminares (carbono grafito, silicatos y aluminosilicatos laminados y otros materiales laminados) [50]. El cambio en el diámetro de la esfera, diámetro de la fibra y espesor de la lámina, del tamaño micrométrico (compositos) al tamaño nanométrico (nanocompositos) presenta dramáticas modificaciones en el incremento del área interfacial y con esto de las propiedades del material compuesto.

---

---

Por tanto cuando las nanopartículas de refuerzo se dispersan en la matriz polimérica las propiedades de estos materiales se ven altamente afectados no sólo por la extensión sino también por las características de la interfase entre los componentes lo cual hace que para algunos sistemas polímero-refuerzo, sea necesaria la adición de un tercer componente denominado compatibilizante para obtener efectivas modificaciones en sus propiedades [51]. En nuestro caso, ese compatibilizante es la queratina funcionalizada en las paredes de los MWNT's para obtener una buena interface entre el refuerzo y la matriz.

### **2.8.2. Compositos con CNT's.**

Los nanotubos de carbono (CNT) han sido de gran interés en el mundo de la investigación, ya que gozan de muy buenas propiedades mecánicas además de diferentes propiedades físicas mencionadas al principio de este trabajo. La combinación de estas propiedades con una muy baja densidad sugiere que los CNT son candidatos ideales para utilizarlos como refuerzos en materiales compuestos con polímeros, cerámicos ó metálicos y generar materiales de muy alto rendimiento. De hecho, se sugiere su aplicación como la próxima generación de fibras de carbono.

Uno de los problemas más importantes en la dispersión de los nanotubos de carbono en una matriz, es su dispersión. Debido a esto, la modificación química de los nanotubos de carbono de mucho interés. Los tratamientos químicos en la superficie de los nanotubos se han llevado a cabo en un intento de eliminar los extremos de los tubos y utilizarlos como recipientes moleculares [52].

Se demostró en 1994 que los extremos de los nanotubos pueden ser destruidos con ácido nítrico caliente, al parecer como resultado de la oxidación selectiva de los anillos pentagonales. En trabajos posteriores, se demostró por valoración ácido-base y por la temperatura de descomposición programada que este tratamiento con ácido da como resultado la formación de de ácidos carboxílicos y otros grupos en la superficie de los CNT's.

Los grupos funcionales presentes en las paredes de los nanotubos de carbono, pueden ser modificados aún más en una gran variedad de maneras. De hecho, la funcionalización ha sido

---

---

ampliamente utilizada para facilitar la dispersión de los nanotubos en disolventes como introducción a la preparación de materiales compuestos, y también puede ayudar a mejorar la unión entre los tubos y la matriz [52].

Aunque actualmente decenas o cientos de kilos de nanotubos de carbono se producen al día, el desarrollo de compuestos de alta resistencia y de alta rigidez de polímero sobre la base de esas nanoestructuras de carbono se ha visto obstaculizada hasta ahora por la falta de disponibilidad de alta calidad (buena grafitización en las paredes externas) en los nanotubos a grandes escalas.

Una serie de problemas fundamentales se plantean en estos materiales tan pequeños: Aunque se han logrado avances significativos en los últimos años para la fabricación de nanocompuestos con el polímero, el tratamiento sigue siendo un desafío clave en la plena utilización de las propiedades de refuerzo a esta nanoescala.

Una de las principales dificultades es lograr una buena dispersión a esta nanoescala, en un compuesto reforzado. Sin una adecuada dispersión, los refuerzos agregados tienden a actuar como sitios con defectos que limitan el rendimiento mecánico; tales aglomerados también influyen negativamente en las propiedades físicas, tales como transmisividad en los compuestos ópticos [32].

Para darle solución a la dispersión de los nanotubos en una matriz polimérica, es necesario funcionalizar las paredes de los nanotubos. Ya que al tener grupos funcionales en las paredes de los nanotubos que nos ayuden a una buena dispersión (ya sea por puentes de hidrogeno ó por otra afinidad química), esto se vera reflejado en sus propiedades que queramos mejorar (Mecánica, óptica ó térmica) [32].

### III. Metodología y experimentación

Como objetivo de este capítulo, se tienen los diferentes métodos y técnicas para la solución de los diferentes problemas planteados anteriormente, como son el encontrar el tiempo óptimo de oxidación, así como las diferentes condiciones de funcionalización covalente y no-covalente en las paredes de los nanotubos de carbono con la queratina, así como su uso como refuerzo en la matriz quitosano – almidón.

#### 3.1. Nanotubos de Carbono de Multipared (MWNT's).

Los nanotubos de carbono empleados en este trabajo, están producidos por el método de CVD, adquiridos en *SUNNANO Corporation*. La muestra contiene nanotubos de carbono de Multipared a un precio accesible, siendo hasta un 90% más barato al comprar en magnitudes de kilogramos. Además se producen con una pureza superior al 90%. Debido a estas características, se puede pensar en la aplicación industrial.

Las múltiples capas de estas estructuras pueden ser útiles al momento de funcionalizarlas. Una característica importante de estos nanotubos, es que fueron obtenidos a partir del gas licuado de petróleo (LP). A continuación se describe la forma en que fueron purificados estos MWNT's.

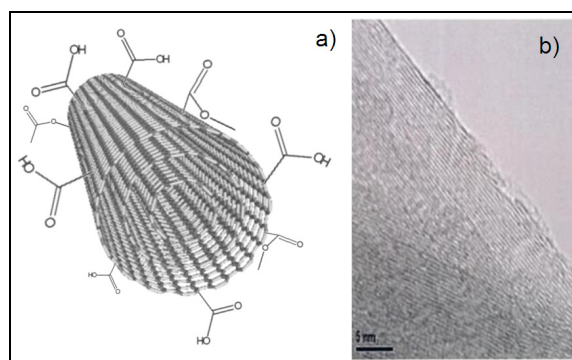
#### 3.2. Purificación y funcionalización de los MWNT's.

En el desarrollo de esta investigación, se utilizaron los nanotubos tal y como se obtuvieron de la empresa SUNNANO (nanotubos crudos), denominados como MWNT's para distinguirlos de aquellos que han sido purificados y funcionalizados. La purificación se llevo a cabo en fase líquida produciéndose nanotubos libres de otras formas de carbono y funcionalizados con grupos COOH y COO<sup>-</sup> [03]. Este grupo de nanotubos, se utilizaron para injertar mediante enlace covalente los grupos funcionales característicos de queratina.

### 3.2.1. Purificación y funcionalización de los MWNT's mediante oxidación.

La oxidación en fase líquida se realizó de acuerdo al método reportado por Robles-Trejo A. [21], con pequeñas variaciones. Para ello se mezclaron 3 g de MWNT's con una relación 3:1 de  $\text{HNO}_3$  con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a una temperatura de  $85^\circ\text{C}$ . Para este trabajo, se busco el tiempo optimo de oxidación en los nanotubos de carbono de multipared, experimentando a diferentes tiempos de reacción: 1.5, 3, 6 y 24 horas. Al finalizar cada uno de los tiempos, se filtra el ácido en un embudo de vidrio de porosidad ultra fina ( $0.45\ \mu\text{m}$  de diámetro) y lavando constantemente hasta obtener un pH neutro en cada una de nuestras muestras. Finalmente se secaron en la estufa a una temperatura de  $80^\circ\text{C}$  por un tiempo de 24 h.

En cada uno de los tiempos de oxidación, los nanotubos oxidados (MWOH) se denominaran como MWOH15, MWOH30, MWOH60 y MWOH240 respectivamente. Al encontrar el tiempo optimo de oxidación, volveremos a llamar a nuestra muestra como MWOH. En la Fig. 3.01 se muestra una representación esquemática de un nanotubo de carbono de multipared con los grupos funcionales generados en las paredes de los MWNT's y una imagen del daño que puede ocasionar la oxidación en las paredes de los nanotubos.



*Fig. 3.01. a)Esquema donde se representa los grupos funcionales generados en las paredes de los nanotubos, b) imagen de microscopia electrónica de alta resolución, MWOH donde se observa el daño que ocasiona la oxidación en las paredes externas [54].*

---

---

### 3.3. Obtención de biofibra de queratina.

La biofibra de queratina se obtuvo a partir de plumas de pollo recolectadas en una planta procesadora de aves. Este material se lavo con agua y etanol con el fin de desodorizarlo y desinfectarlo; posteriormente se seco con aire a temperatura ambiente para finalmente ser procesado con cuchillas que separan el cañón de las barbas y bárbulas de acuerdo con el proceso patentado por Schmidt et al. (Patente U.S. No. 5750030, 1998) [46]

#### 3.3.1. Solubilización de la queratina presente en las plumas de pollo.

En literatura existen varios procedimientos para disolver la queratina presente en las plumas de pollo, es decir, su extracción. Como los métodos de solubilización con relación a la ruptura de los enlaces peptídicos involucra la utilización de hidrólisis ácida y alcalina, la reducción de puentes disulfuro con soluciones alcalinas de sulfuro de sodio, una combinación de tratamientos enzimáticos y químicos y el uso de hidróxido de amonio y cobre. Sin embargo, también existen procedimientos sin grandes rupturas del enlace peptídico en los que solo los enlaces disulfuro se separan incluyen sulfitólisis u oxidación de los puentes disulfuro con ácido perfórmico [55].

Otro procedimiento consiste en el uso moderado de tioles, como 2-mercaptoetanol, para reducir los puentes disulfuro en las soluciones de urea concentrada en un pH moderadamente alcalino (Jones y Mecham, 1943) [55]. Teniendo este sustento teórico, se formulo lo siguiente:

3 g de biofibra de queratina fueron solubilizados utilizando 75 ml de agua destilada para formar 8 M de urea al 98%, 3 mM de EDTA al 90%, 2-mercaptoetanol al 98% y 200 mM de Hidroximetilamino mejor conocido como Tris al 97%, con un pH de 9.0. La mezcla se deja a temperatura ambiente a agitación constante, por un tiempo de 24 h.

Ya que se tiene extraída la queratina, esta se encuentra en solución salina, es por eso la necesidad de purificarla mediante una previa diálisis debido a la presencia de sales como la urea.

### 3.3.2. Purificación de la queratina por diálisis.

Para obtener la queratina más pura, eliminando el 2-mercaptoetanol y la Urea, es necesario dializar la solución, generando un acomodo en las cadenas polipeptidas de la queratina y una reoxidación de los residuos de la cisteína para obtener un gel blanco y acuoso [55,56].

La diálisis se llevo a cabo depositando 10 ml de la solución de queratina en membranas de celulosa regenerada, con una capacidad para retener partículas de un peso molecular entre 6000 a 8000 Da. Estas membranas son selladas en los extremos con cierres de tubos. Tanto la membrana como los cierres fueron adquiridos de Cole – Parmer.

La queratina aislada de la pluma de pollo contiene 7 mol de cisteína / mol de queratina de la biofibra, con un peso molecular de 10 KDa [55,56]

### 3.4. Funcionalización covalente de los MWNT's purificados con queratina.

Para la funcionalización covalente de los MWNT's purificados (MWOH) con la queratina, se tomaron en cuenta los trabajos de Martínez Hernández A. L. [57,58], que mediante una iniciación REDOX injerta cadenas de PMMA sobre fibras de queratina. En este trabajo, el mecanismo de reacción se plantea de la siguiente manera:

Las moléculas de queratina reaccionan en un sistema REDOX de ácido málico/ $\text{KMnO}_4$  que involucra la generación de radicales macro formados por el ataque de las especies a los radicales primarios de los enlaces peptídicos. La queratina posee diferentes grupos funcionales colgantes como los  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SH}$  y  $-\text{OH}$ , los cuales pueden formar los enlaces covalentes con los grupos funcionales  $\text{COOH}$  y  $\text{COO}^-$  presentes en las paredes de los MWOH.

En la Fig. 3.02 observamos como el ácido málico es transformado en un radical libre por el efecto de oxidación del Mn(III). Al mismo tiempo la columna principal de la queratina puede involucrarse en la reacción REDOX a través de la acción del Mn(III) en  $-\text{CONHR}$  del grupo peptídico, el cual conforma la cadena principal de la queratina. Este efecto se observa en la Fig. 3.03, donde el grupo funcional  $-\text{CONHR}$  es involucrado en la formación de radicales libres. Una



reacción similar pudiera ocurrir con las cadenas laterales de los aminoácidos, como es descrito en la Fig. 3.04, en el que ayudarán a formar los enlaces covalentes entre la queratina y grupos funcionales generados en las paredes de los MWOH.

Con este mecanismo de reacción y mediante caracterizaciones espectroscópicas y microscópicas, se demuestra la interacción que existe entre la queratina y los MWOH por interacción covalente.

Cabe mencionar que en el artículo publicado por Martínez Hernández A. L. [57], se menciona que diferentes estudios en fibras naturales y modificadas indican que los sitios activos susceptibles por este método son los grupos funcionales, como por ejemplo, los tioles (presentes en el aminoácido llamado cisteína, presente en la queratina). Sin embargo, los NH y OH también se han encontrado como sitios activos.

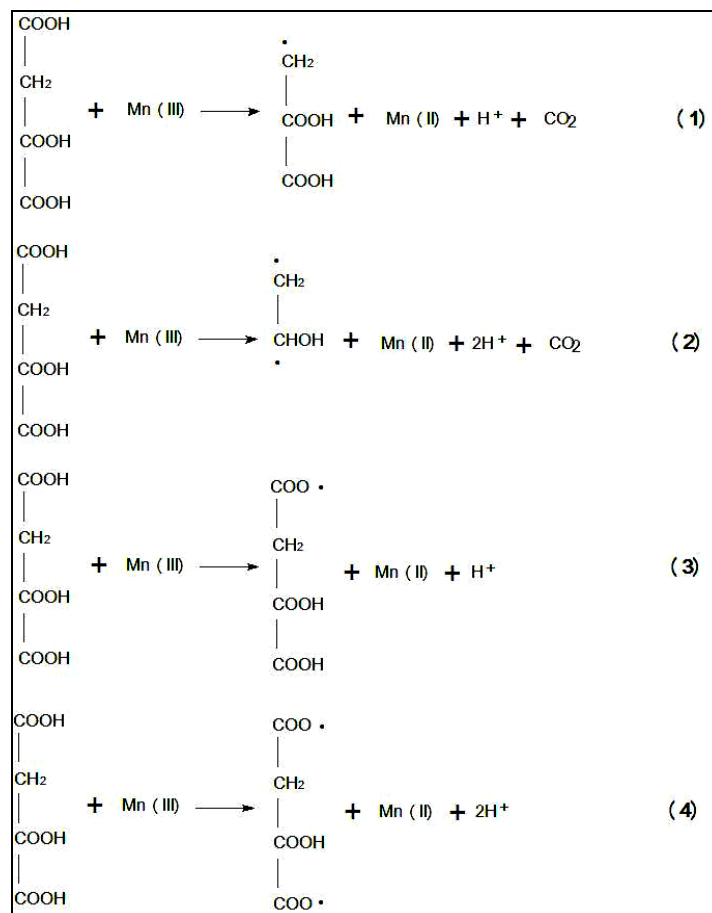


Fig. 3.02. Mecanismo de la reacción REDOX entre el ácido málico y el Mn(III) [57].

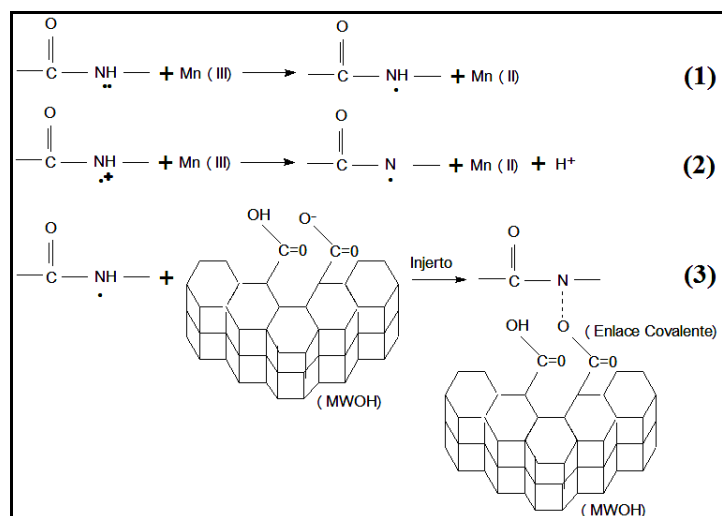


Fig. 3.03. Mecanismo de la reacción de injerto por radicales libres de queratina en MWOH.

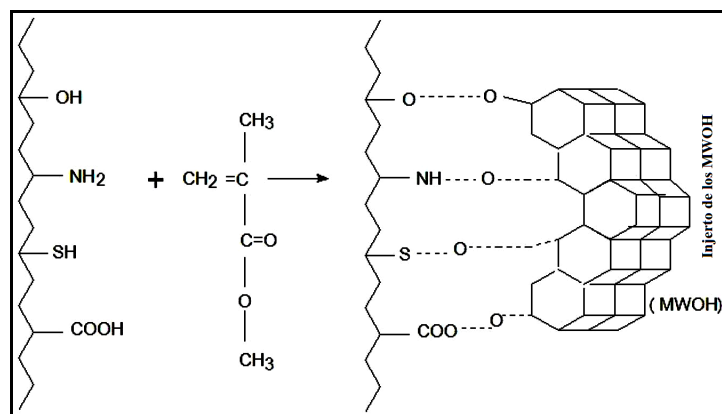


Fig. 3.04. Imagen descriptiva en la formación del enlace covalente entre la queratina y los grupos funcionales presentes en las paredes de los MWOH.

Con estos fundamentos teóricos y algunos cambios a la metodología reportada por Robles-Trejo A. [27]. La unión covalente de la queratina en MWOH se realizó a las siguientes concentraciones constantes: 0.25% m/v de  $\text{KMnO}_4$ , 0.33% m/v de Ac. Málico y 5% v/v de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado. Todos estos reactivos, se utilizaron a tres diferentes temperaturas ( $55^\circ$ ,  $65^\circ$  y  $75^\circ$  C) en las siguientes relaciones de concentración: 1:1, 1:2 y 1:3 de MWOH con queratina respectivamente, por un periodo de 2 h. Para tener claro las concentraciones realizadas, en la Tabla 3.01 se ilustra mejor la idea:

Tabla 3.01. Concentraciones y temperaturas utilizadas para la interacción covalente.

Temperatura → Concentración ↓	55° C	65° C	55° C
1:1	0.25% m/v de KMnO <sub>4</sub> 0.33% m/v de Ac. Málico 5% v/v de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
1:2			
1:3			

De acuerdo a las concentraciones utilizadas de MWOH con queratina y a las diferentes temperaturas utilizadas, ahora nuestras muestras cambian de nombre de acuerdo a estas condiciones. Dichos cambios se ilustran en la Tabla 3.02

Tabla 3.02. Nomenclatura aplicada a las muestras en la interacción covalente.

Temperatura → Concentración ↓	55° C	65° C	75° C
1:1	CK5511	CK6511	CK7511
1:2	CK5512	CK6512	CK7512
1:3	CK5513	CK6513	CK7513

### 3.5. Funcionalización no-covalente de los MWNT's con queratina.

Una clase importante de sustratos con alta afinidad con la red de grafito son las proteínas [04]. Estas pueden ser absorbidas en los lados exteriores de las paredes de los nanotubos y se puede visualizar claramente por las técnicas de microscopía. La interacción no covalente se basa en fuerzas de van der Waals o por los diferentes apilamientos  $\pi$ - $\pi$  presentes en las paredes de los MWNT's [04].

Los reactivos y condiciones de tiempo, concentración y temperatura utilizados, fueron los mismos que la metodología de la interacción covalente, solo que sin los reactivos que conllevan al enlace covalente, como es el KMnO<sub>4</sub>, el Ac. Málico y el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. En la Tabla 3.03 se da a conocer la nomenclatura utilizada, de acuerdo a las relaciones de concentración y temperatura de los MWNT's y la queratina por interacción no-covalente.

Tabla 3.03. Nomenclatura aplicada a las muestras en la interacción no-covalente.

<i>Temperatura</i> → <i>Concentración</i> ↓	55° C	65° C	75° C
1:1	NCK5511	NCK6511	NCK7511
1:2	NCK5512	NCK6512	NCK7512
1:3	NCK5513	NCK6513	NCK7513

### 3.6. Cuantificación de queratina presente en los MWNT's.

La determinación de concentración de proteína presente en los MWNT's modificados, fue por el análisis de Bradford [59,42]. El análisis de Bradford consiste en la impregnación del tinte *Coomassie Brilliant Blue G-250* a la proteína. La aplicación de *Coomassie Brilliant Blue G-250* se basa al observar el cambio de coloración de rojo a azul. La forma roja se convierte a azul debido a la unión del colorante a las proteínas [59].

El complejo proteína-colorante tiene un alto coeficiente de extinción lo que conduce a una gran sensibilidad en la medición de la proteína. La unión del colorante a la proteína es un proceso muy rápido (aproximadamente 2 min), y la proteína con el tinte sigue siendo compleja y dispersada en la solución por un tiempo relativamente largo (aproximadamente 1 hora), lo que hace el procedimiento muy rápido y sin críticas de tiempo de ensayo [59].

La cantidad de proteína puede ser estimada determinando la cantidad de tinte en la forma iónica azul. Esto es alcanzado generalmente midiendo la absorbancia de la solución en 550 nm. Al término de este análisis, se dedujeron las condiciones a las que se encuentran las muestras. Es decir, que con estos resultados, se obtuvo la cantidad de queratina presente en las muestras. El equipo utilizado fue un lector de microplato, mejor conocido como lector de Elisa.

La metodología consiste en tomar 60 µl de alícuota de la muestra, usando como solvente acetona en una concentración de 80 µg/ml en cada una de las condiciones. De acuerdo a la concentración de la solución y al volumen de la alícuota, se estima una cantidad de 4.8 µg de muestra sólida de cada una de las condiciones de injerto e interacción no covalente. Este dato es importante para estimar el porcentaje en peso de queratina presente en los nanotubos de carbono.

Como primer paso, se procede a realizar la calibración de concentraciones conocidas de queratina con un reactivo concentrado de colorante de *Bio-Rad Laboratories* con número de catálogo 500-0006 en presentación de 450 ml, conocido también como reactivo de Bradford.

De dicha calibración, se procedió con la gráfica para obtener una recta de concentraciones conocidas y realizar una regresión de esta, para obtener su coeficiente de determinación  $R^2$ . Esta  $R^2$  es el fundamento de un análisis multivariado que posee la propiedad de poder enfrentar a diferentes variables o factores independientes con una o más variables dependientes con el fundamento de una regresión lineal simple, estableciendo así un modelo predictivo lineal [60].

Este coeficiente oscila entre los valores de 0 y 1 [60]. Mientras más cercano se encuentre el valor a 1, la asociación lineal positiva será perfecta. Sin embargo, mientras más cercano se encuentre a 0, quiere decir que no existe ninguna relación lineal entre nuestros datos [60]. Al obtener nuestra ecuación de regresión lineal con una  $R^2$  cercana a 1, nos ayudará a ajustar los valores para obtener las concentraciones de queratina presente en los nanotubos de carbono, tanto los que están por interacción covalente, como los no covalente.

La solución estándar de albúmina sérica bovina (BSA 50  $\mu\text{g/ml}$ ) fue el reactivo utilizado para desarrollar nuestra curva patrón de soluciones conocidas. Se utilizó en un intervalo de 0 a 4  $\mu\text{g}$  de proteína por volumen final. Todo esto, se puede observar en la Tabla 3.04 donde se manejan las concentraciones de la curva patrón. La curva estándar se corre en el lector de Elisa a 550 nm. y los resultados emitidos son reportados y estudiados en el siguiente capítulo.

Tabla 3.04. Concentraciones utilizadas para la realización de la curva patrón en la cuantificación de queratina.

Concentración de Proteína	Estándar ( $\mu\text{l}$ )	$\text{H}_2\text{O}$ ( $\mu\text{l}$ )	Reactivo concentrado ( $\mu\text{l}$ )	Volumen Final ( $\mu\text{l}$ )
0.0 $\mu\text{g}$ BSA	0	160	40	200
0.5 $\mu\text{g}$ BSA	10	150	40	200
1.0 $\mu\text{g}$ BSA	20	140	40	200
2.0 $\mu\text{g}$ BSA	40	120	40	200
3.0 $\mu\text{g}$ BSA	60	100	40	200
4.0 $\mu\text{g}$ BSA	80	80	40	200

Después de haber obtenido resultados satisfactorios al obtener la regresión lineal de la curva de calibración, se preparan las muestras problema. Como se menciona en un principio, la alícuota utilizada en esta técnica es de 60  $\mu\text{l}$  y con 40  $\mu\text{l}$  del reactivo de Bradford. Para conservar el mismo volumen de los 200  $\mu\text{l}$ , se complementa con los 100  $\mu\text{l}$  restantes a los 200  $\mu\text{l}$  totales (volumen final). En la Tabla 3.05 se puede observar a detalle esta preparación.

*Tabla 3.05. Preparación de la muestra problema. Estas concentraciones fueron las mismas para todas las condiciones de los MWNT's funcionalizados con la queratina.*

<b>Muestra Problema (<math>\mu\text{l}</math>)</b>	<b>H<sub>2</sub>O (<math>\mu\text{l}</math>)</b>	<b>Reactivo concentrado (<math>\mu\text{l}</math>)</b>	<b>Volumen Final (<math>\mu\text{l}</math>).</b>
60	100	40	200

Para conservar un mismo patrón en todas las muestras, se tuvo cuidado con la concentración de la solución que guarda la muestra problema en el solvente.

Al término de este análisis, se dedujeron las condiciones a las que se encuentran las muestras. Es decir, con estos resultados, se obtuvo la cantidad de queratina presente en las muestras.

### **3.7. Nanocompositos quitosano – almidón.**

Finalmente, como última etapa de este proyecto de investigación, se tiene la síntesis del nanocomposito. Para una mejor comprensión del tema, se hablará primero sobre la síntesis de la película quitosano – almidón y finalmente sobre su refuerzo con los MWNT's, MWOH y los MWNT's con 50.08%, 15.52% y 2.80% de concentración de queratina por interacción covalente y 27.60%, 17.99% y 10.47% por interacción no covalente en las paredes de los nanotubos de carbono.

### 3.7.1. Síntesis del Nanocomposito.

En base a los artículos de Mathew et al y Xu et al [61,62] y al seguimiento del trabajo de Espíndola [63], se estableció la siguiente metodología para la elaboración del material compuesto quitosano – almidón (1:1 al 2% m/v):

La solución de quitosano (2% m/v) se preparo dispersando 2 g de quitosano en 100 ml de solución de ácido acético (1% v/v) y agitando constantemente a 100 rpm. Después de que el quitosano se disperso completamente, se deja reposar en lo que se prepara la otra solución.

La solución acuosa de almidón (2% m/v) se preparó por calentamiento, más allá de su temperatura de gelatinización, ( $90 \pm 2^\circ \text{C}$ ) por 20 min bajo agitación. Durante este tiempo, se agrego la glicerina (1% v/v) y finalmente se enfrió hasta temperatura ambiente bajo agitación mecánica.

Unas serie de películas del material compuesto quitosano – almidón fueron preparadas mezclando 100 ml de la solución de quitosano y almidón, ambos al 2% bajo agitación mecánica hasta homogenizar. La mezcla fue vaciada en platos de poliestireno, depositando en cada uno de ellos 50 ml de la mezcla, obteniendo tres películas con un espesor promedio.

El secado se llevo a cabo a temperatura ambiente en una campana de extracción por 24 h. Pasado este tiempo, se depositaron en una solución de NaOH al 1% por 30 min y posteriormente son depositados en agua destilada por el mismo tiempo. Finalmente son secados en campana de extracción a temperatura ambiente por un tiempo de 6 h

El refuerzo (0.5% m/m) del material compuesto, se deposito al momento de enfriar por agitación la solución de almidón para lograr una mayor dispersión de los MWNT's, MWOH y los que contienen la cantidad mayor, mediana y menor de queratina en los nanotubos de carbono por enlace covalente e interacción no-covalente.

Para repetir constantemente las muestras con los porcentajes de queratina en las paredes de los nanotubos de carbono por ambas interacciones, en la siguiente Tabla 3.06 se muestran los cambios en su nomenclatura, especificando que los MWOH con 50.08% (optima), 15.52%

(promedio) y 2.80% (baja) de concentración de queratina por interacción covalente, corresponden a las claves QAK01, QAK02 y QAK03 respectivamente. Mientras que los MWNT's con 27.60% (optima), 17.99% (promedio) y 10.47% (baja) por interacción no covalente en las paredes de los nanotubos de carbono, corresponden a las claves QANK01, QANK02 y QANK03 respectivamente.

Tabla 3.06. Nomenclatura aplicada a las muestras utilizadas como refuerzo en el nanocomposito.

<b>Tipo de enlace</b>	<b>Nomenclatura inicial de concentración.</b>	<b>% m/m de queratina en las paredes de los nanotubos de carbono</b>	<b>Nomenclatura utilizada en el nanocomposito</b>
<b>Covalente</b>	CK7511 (O)	50.08	QAK01
	CK5513 (P)	15.52	QAK02
	CK6511 (B)	2.80	QAK03
<b>No-covalente</b>	NCK7511 (O)	27.60	QANK01
	NCK6511 (P)	17.99	QANK02
	NCK5513 (B)	10.47	QANK03
<b>MWNT's</b>	MWNTs	0.00	QAMWNTs
<b>MWOH</b>	MWOH	0.00	QAMWOH
<b>Quitosano-almidón</b>	-----	100	QA

O = Optimo; P = Promedio; B = Bajo (queratina en las paredes de los nanotubos de carbono).

### 3.7.2. Espesor de película

El espesor de la película fue medido utilizando el patrón de medida del microscopio electrónico de barrido SEM JEOL 5200 al observar el corte transversal de las películas.



### **3.8. Técnicas utilizadas en la caracterización.**

Como parte final de este capítulo, se describen las técnicas utilizadas en la caracterización de las muestras: Microscopía, espectroscopía y análisis Térmico – Mecánico. En cada sección se mencionan las muestras caracterizadas mediante la técnica correspondiente.

#### **3.8.1. Microscopía.**

Para este estudio se utilizó un microscopio JEOL – JEM 1010 operado a 80 KV

##### **3.8.1.1. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).**

Esta técnica fue utilizada para analizar las diferencias que existen entre las muestras de los MWNT's, queratina, MWOH y con los CNT's de injerto e interacción no covalente con la proteína elegidos al azar (para estar seguros que a cualquier condición, estuviese presente la queratina en las paredes de los nanotubos de carbono). La microscopía de alta resolución se empleó para observar los sitios en los cuales se abren los MWNT's después de ser oxidados, ya sea en las paredes superficiales y/o en las puntas, en este caso se empleó un microscopio de alta resolución JEOL – JEM 2010FEG.

Para preparar las muestras observadas se utilizaron rejillas de cobre malla 300. En el caso de las muestras de nanotubos de carbono estos se disolvieron en acetona y se dispersaron en un equipo de ultrasonido de 3 a 5 minutos, finalmente se depositó una gota de la mezcla en la rejilla. La muestra de queratina se preparó de la misma manera que con los nanotubos de carbono, solo que al final, se recubrió con carbono por descarga de arco para evitar la degradación del biopolímero.

### 3.8.1.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

Este tipo de microscopía se empleó en la caracterización de los nanocompositos a nivel microscópico para lo cual se utilizó un SEM JEOL 5200 operado a 15 KV.

Con esta técnica se observó la morfología de la superficie y la sección transversal de cada una de las películas, haciendo el corte con nitrógeno líquido. Las muestras se colocaron en soportes de cobre y se recubrieron con oro para evitar la degradación del nanocomposito y obtener una buena conducción del haz de electrones en nuestras muestras.

### 3.8.2. Espectroscopía

La espectroscopia de absorción molecular se basa en la medida de la transmitancia  $T$  o de la absorbancia  $A$  de disoluciones que se encuentran en cubetas transparentes que tienen un camino óptico de  $b$  cm. Normalmente, la concentración  $c$  de un analito absorbente está relacionada linealmente con la absorbancia como representa la ecuación

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc$$

Todas las variables de esta ecuación se definen en la Tabla 3.07. Esta ecuación es una representación matemática de la ley de Beer.

Tabla 3.07. Términos y símbolos importantes utilizados en las medidas de la absorción.

<b>Término y símbolo</b>	<b>Definición</b>	<b>Nombre y símbolo alternativo</b>
<b>Potencia radiante <math>P, P_0</math></b>	Energía (en ergios) de la radiación que incide en el detector, por $\text{cm}^2$ y por segundo	Intensidad de la radiación $I, I_0$
<b>Absorbancia <math>A</math></b>	$\text{Log } P_0 / P$	Densidad óptica $D$ ; extinción $E$
<b>Transmitancia <math>T</math></b>	$P_0 / P$	Transmisión $T$
<b>Camino óptico de la radiación <math>b</math></b>	-----	$l, d$
<b>Absortividad <math>a</math></b>	$A / bc$	Coefficiente de extinción $k$
<b>Absortividad molar <math>\epsilon</math></b>	$A / bc$	Coefficiente de extinción molar

---

---

Los instrumentos para medir la absorción de radiación ultravioleta, visible y en el infrarrojo cercano están compuestos por uno o más de los siguientes componentes: fuentes, selectores de longitud de onda, recipientes para la muestra, detectores de radiación y procesadores de señal y dispositivos de lectura. Debido a que no es el objetivo de este trabajo el de profundizar en el tema de instrumentación, no nos enfocaremos a detalle en el funcionamiento de cada uno de estos componentes.

### 3.8.2.1. Infrarrojo (IR)

La región del infrarrojo del espectro abarca la radiación con números de onda comprendidos entre  $12,800$  y  $10\text{ cm}^{-1}$ , que corresponden a longitudes de onda de  $0.78$  a  $1,000\text{ }\mu\text{m}^{-1}$ . Tanto desde el punto de vista de las aplicaciones como de la instrumentación, es conveniente dividir el espectro infrarrojo en tres regiones denominadas infrarrojo cercano, medio y lejano [64].

Los espectros de absorción, emisión y reflexión en el infrarrojo, de especies moleculares, se pueden explicar asumiendo que todos son el resultado de los distintos cambios energéticos producidos en las transiciones de las moléculas de unos estados de energía vibracionales y rotacionales a otros [64].

En cuanto a las vibraciones moleculares, las posiciones relativas de los átomos en una molécula no son exactamente fijas, sino que fluctúan continuamente como consecuencia de una multitud de tipos de vibraciones y rotaciones diferentes alrededor de los enlaces en la molécula. Para una molécula sencilla diatómica o triatómica es fácil definir el número y la naturaleza de tales vibraciones, y relacionarlas con las energías de absorción.

Sin embargo, en el caso de las moléculas poliatómicas se hace difícil, si no imposible, un análisis de esta clase, no sólo a causa del gran número de centros de vibración que presentan las moléculas grandes, sino también por las interacciones que aparecen entre algunos de estos centros y que se deben tener en cuenta. Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y deflexión. Una vibración de tensión supone un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión

se caracterizan por un cambio en el ángulo entre dos enlaces y son de cuatro tipos: de tijereteo, de balanceo, de aleteo y de torsión. Los distintos tipos de vibraciones se representan esquemáticamente en la Fig. 3.05.

En una molécula que contiene más de dos átomos, son posibles todos los tipos de vibraciones mostrados en la Fig. 3.05. Además, puede producirse una interacción o acoplamiento de las vibraciones si éstas involucran enlaces con un mismo átomo central. El resultado del acoplamiento es un cambio en las características de las vibraciones implicadas. En el tratamiento que sigue, primero se consideran las vibraciones aisladas representadas por un modelo mecánico sencillo denominado el oscilador armónico.

A continuación se exponen las modificaciones de la teoría del oscilador armónico necesarias para describir un sistema molecular. Por último, se consideran los efectos de las interacciones vibracionales en los sistemas moleculares [64].

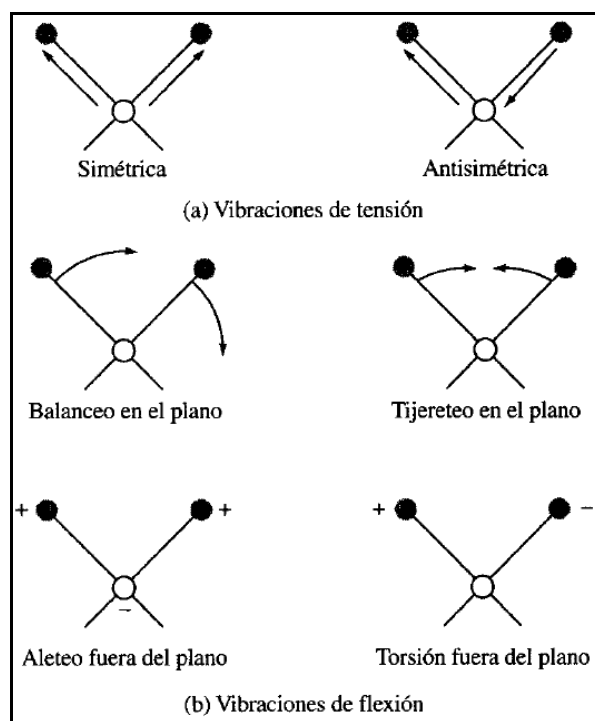


Fig. 3.05. Tipos de vibraciones moleculares. Nota: + indica un movimiento del plano de la página hacia el lector; - indica un movimiento del plano de la página alejándose del lector [64].

---

---

La técnica de espectroscopía infrarroja se utilizó para la caracterización de los diferentes grupos funcionales en las muestras de los nanotubos de carbono, ya que las diferencias entre los espectros proporcionan la información necesaria para observar nuevas interacciones y enlaces formados.

El análisis IR caracterizo a las muestras de los nanotubos de carbono y por lo tanto, a las diferentes interacciones (covalente y no covalente), así como a la proteína misma. Se utilizó la técnica de reflectancia difusa con KBr. Las muestras se analizaron en un espectrofotómetro Vector 33 Bruker a 32 barridos con una resolución de  $4\text{cm}^{-1}$ .

### 3.8.2.2. Raman.

Los espectros Raman se obtienen al irradiar una muestra con una potente fuente láser de radiación monocromática visible o infrarroja. Durante la irradiación, se registra el espectro de la radiación dispersada un cierto ángulo (por lo general 90 grados) con un espectrómetro adecuado. Como mucho, las intensidades de las líneas Raman son el 0,001 por 100 de la intensidad de la fuente y, en consecuencia, su detección y medida resulta más difícil que el espectro infrarrojo [64].

Este tipo de espectroscopía se utilizó como técnica complementaria al análisis IR. La espectroscopia Raman es una de las herramientas más poderosas en la caracterización de nanotubos de carbono. El análisis no requiere preparación de la muestra, es rápido y no destructivo. Todas las formas del carbono tienen actividad en la espectroscopia Raman [65]: fulerenos, nanotubos de carbono, carbono amorfo, carbono policristalino, etc. La posición, el ancho y la intensidad relativa de las bandas o picos son modificados de acuerdo a las diferentes formas del carbono.

La espectroscopia Raman es una de las herramientas más poderosas en cuanto a caracterización de nanotubos de carbono se refiere [65,72]. Sin preparación de muestra, el análisis rápido y no destructivo lo hace muy interesante [65]. Todas las formas alotrópicas del carbono son activas en la espectroscopia Raman [65,70]: fulerenos, nanotubos de carbono,

carbón amorfo, carbón policristalino, etc. La posición, ancho y relación de las intensidades de las bandas son modificados de acuerdo a la forma del carbono [65,71].

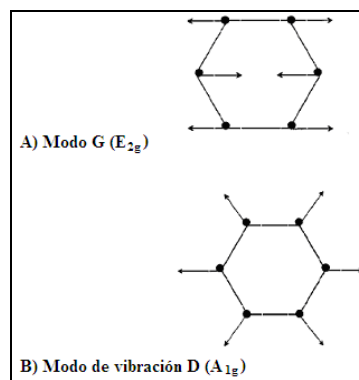


Fig. 3.06. Movimientos del carbono en los modos G y D [71].

Los rasgos más característicos se resumen de la siguiente manera: Un pico a baja frecuencia  $< 200 \text{ cm}^{-1}$  o un conjunto de picos pequeños para muestras polidispersas son característicos de los nanotubos de carbono de pared sencilla (SWNT's) asignados a  $A_{1g}$ , cuyas frecuencias dependen del diámetro de los nanotubos (RBM: modo radial de vibración) [65].

Desafortunadamente, en los MWNT's no son muy perceptibles estas señales debido a las diferentes capas que presentan estos nanotubos de carbono. Sin embargo, existen picos muy representativos en los MWNT's. Primeramente encontramos los que nos reflejan una grafitización mal organizada llamada línea D ( $1340 \text{ cm}^{-1}$ ), debido al modo  $A_{1g}$  [71], descubriendo los defectos en las redes y pérdida de longitud en cualquier plano simétrico y la hibridación  $sp^3$  presentes en las paredes externas de los MWNT's (Fig. 3.06).

A una alta frecuencia (entre  $1500$  y  $1600 \text{ cm}^{-1}$ ) se encuentra la banda llamada G (con simetría  $E_{2g}$ , similar al grafito) [65,71] la cual consiste en un movimiento en el mismo plano en los estiramientos de los enlaces de los pares atómicos del carbono  $sp^2$  (Fig. 3.06) [71]. Cabe mencionar que el modo G hace relevancia a los movimientos relativos de los átomos de carbono  $sp^2$  y se encuentra en cadenas bien definidas [71]. Por último se observa un modo de vibración de segundo orden entre los  $2450$  y  $2650 \text{ cm}^{-1}$  asignado para el primer sobretono del modo D y llamado como modo D' o G' [65,71,72].

---

---

Al igual que en espectroscopía IR, el análisis Raman caracterizó a las muestras de los nanotubos de carbono y por lo tanto, a las diferentes interacciones (covalente y no covalente) que presentan con la queratina. El análisis se llevo a cabo con un espectrofotómetro Micro Raman Dilor con una resolución de  $515\text{ cm}^{-1}$ , con un láser de  $514.5\text{ nm}$  y un tiempo de integración de 15 segundos.

### 3.8.2.3. Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS).

Los microscopios de barrido convencionales no se encuentran equipados con detectores de rayos X, pero se cuenta con dos tipos diferentes como si fuesen accesorios, en uno de ellos se utiliza un cristal de distancia interplanar conocida como  $d$ , la longitud de onda  $\lambda$  de los rayos X es medida por la difracción provocada por los planos cristalinos usando la ley de Bragg, este haz difractado es medido por un contador: este método es conocido como método dispersivo o de longitud de onda dispersa WDS (*Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy*), en el que una sola longitud de onda es medida a la vez, por lo que es usual tener 8 o 9 cristales intercambiables para cubrir el rango de longitud de onda.

En el método de energía dispersiva EDS (Por sus siglas en inglés *X-ray Spectroscopy*) el rango completo de longitudes de onda es medido y desplegado simultáneamente como un espectro de intensidad contra longitud de onda. Esto se logra mediante un detector de estado sólido, que produce un pulso de voltaje proporcional a la energía de cada fotón incidente. Estos pulsos son clasificados, medidos y contados para generar el espectro final, la señal de los picos espectrales puede usarse para modular la imagen, dando así una gráfica de la distribución de cada elemento.

En el análisis químico usando rayos X, existe una dificultad técnica en la detección de los elementos ligeros, cuya radiación se caracteriza por tener una longitud de onda larga, por ejemplo, para carbón  $K_{\alpha}$  ( $4.5\text{ nm}$ ), esto es debido a que estos rayos X son fácilmente absorbidos y difíciles de difractar por cristales ordinarios disponibles, además de encontrarse fuera del rango de detección de algunos detectores de estado sólido.

---

A este respecto en el análisis de rayos X de elementos ligeros, el método de longitud dispersiva WDS, es muy superior con el método de EDS, siendo exacto y con una mayor resolución. Sin embargo, estas ventajas diferencian cuando un espectrómetro es usado como accesorio de un SEM. El método de energía dispersiva posee una mayor rapidez de análisis, unido a un funcionamiento adecuado para muchas aplicaciones. Lo anterior, son las razones por las cuales el espectrómetro de EDS es más utilizado en el SEM [66].

Debido a este fundamento, los espectros de EDS fueron utilizados para el análisis elemental de diferentes muestras de nanotubos al momento de ser oxidados. Estos resultados nos confirmo la existencia de los diferentes porcentajes de oxígeno presentes en los nanotubos de carbono, sustentado con los análisis de Raman e IR. La caracterización se llevo acabo en un equipo EDAX SEM JEOL 5200.

### **3.8.3. Análisis Térmico – Mecánico.**

#### **3.8.3.1. Análisis Dinámico Mecánico (DMA).**

El análisis dinámico mecánico se puede catalogar como una prueba térmica – mecánica debido a que se obtienen datos correspondientes al carácter viscoelástico (Comportamiento reológico que combina propiedades elásticas y viscosas en tiempos medibles de los procesos de deformación) del material a diferentes temperaturas. Algunos de los fines generales del DMA son los siguientes [67]:

- ✚ Determinar las propiedades mecánicas: módulo de almacenamiento y de pérdida por disipación de materiales viscoelásticos sobre el espectro de tiempo (frecuencia), temperatura y deformación.
- ✚ Detectar transiciones y magnitudes de cambio asociados a ellas en las propiedades viscoelásticas.
- ✚ Desarrollar relaciones estructura – propiedad.



Dichas transiciones / relajaciones están asociadas con diferentes movimientos compartidos de segmentos moleculares desde locales a medios y hasta de gran extensión. Estos movimientos moleculares son referidos como relajaciones [67].

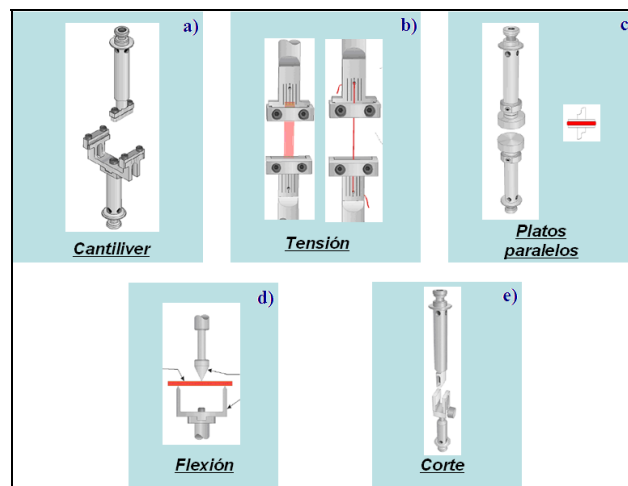


Fig. 3.07. Diferentes geometrías disponibles del equipo de análisis dinámico mecánico [67].

Para este análisis se utilizó un equipo DMA de TA instruments modelo: RSA III. Las muestras se cortaron a 8 mm de ancho, 7 mm de largo y un espesor promedio de 0.08 mm. Se corrieron utilizando pinzas para tensión, (Las tenazas se muestran en el inciso b) de la Fig. 3.07). Las pruebas se realizaron en los nanocompositos de quitosano almidón, tanto aquel que está sin reforzar (blanco), como aquellos que se encuentran reforzados con los MWNT's, MWOH y con los CNT's con la cantidad mayor, medio y menor de injerto e interacción no covalente de queratina. Las muestras se corrieron en un rango de temperatura desde 30° C hasta 350° C. En todas las muestras se usó una frecuencia de 1.0 Hz.

---

---

## V. Análisis y Discusión de Resultados.

El análisis y discusión de resultados correspondientes a esta investigación se presentan en este capítulo, de acuerdo a las siguientes secciones en las que se dividió este estudio.

- ✚ Análisis de los resultados por las espectroscopias de EDS, IR y Raman y mediante las espectroscopias de TEM y TEM HR en la funcionalización de los nanotubos de carbono de multipared (MWNT's), que comprende tres partes: a) purificación y obtención de MWNT's oxidados (MWOH's) definiendo el tiempo óptimo de oxidación. b) Modificación química en la superficie de los nanotubos de carbono estableciendo un enlace covalente entre la queratina con los MWOH, además de una interacción no-covalente entre la misma proteína con los MWNT's. c) La cuantificación de queratina presente por enlace covalente y por interacción no-covalente en los nanotubos de carbono.
  
- ✚ Ya al tener la cuantificada la cantidad de queratina presente en los nanotubos de carbono por enlace covalente e interacción no-covalente, se eligen los nanotubos que presentan una cantidad de baja, intermedia y alta de ambos casos. Los nanotubos de carbono elegidos, son los que se utilizaron como refuerzo al 0.5% m/m en nuestra matriz polimérica Quitosano-Almidón para la síntesis de nuestros nanocompositos. Los nanocompositos desarrollados se caracterizaron por espectroscopía infrarroja (FTIR), microscopía electrónica de barrido (SEM) y por análisis dinámico Mecánico (DMA)

### 4.1. Purificación de los MWNT's mediante oxidación a diferentes tiempos de reacción.

En esta sección se darán a conocer los resultados obtenidos al momento de oxidar a los MWNT's por la metodología planteada anteriormente. Cabe recordar que para definir el tiempo de oxidación, fue necesario llevar la experimentación a una hora y media, tres, seis y veinticuatro horas de tiempo de reacción.

#### 4.1.1. Espectroscopia de los MWNT's y de los MWOH's a diferentes tiempos.

##### 4.1.1.1. Espectroscopia IR de los MWNT's y los nanotubos oxidados.

Los números de modos activos de Raman (simetrías  $A_{1g}$ ,  $E_{1g}$ ,  $E_{2g}$ ) e IR (simetrías  $A_{2u}$ ,  $E_{1u}$ ) para los nanotubos de carbono se pueden predecir por la teoría de grupos, una vez que la estructura de la red y su simetría se especifican [68]. Esto va a diferenciarse de acuerdo a los diferentes tipos de nanotubos de carbono.

Para los nanotubos de carbono, especialmente para los SWNT's hay de 7 a 9 modos activos en la espectroscopia del Infrarrojo, los cuales van a depender de su simetría: helicoidal, butaca y de zig-zag. Pero los modos normales de vibración para los nanotubos de carbono en la espectroscopia infrarroja son los  $A_{2u}$  y  $E_{1u}$ . En el caso de los MWNT's estos modos fononicos fueron observados por Belin y colaboradores [65], están alrededor de los  $868$  y  $1575$   $\text{cm}^{-1}$  respectivamente. Sin embargo, Kuhlmann y colaboradores [69] notaron que estos modos se encuentran alrededor de los  $850$  y  $1590$   $\text{cm}^{-1}$ , al parecer en todas las simetrías de los nanotubos de carbono independientemente de sus diámetros.

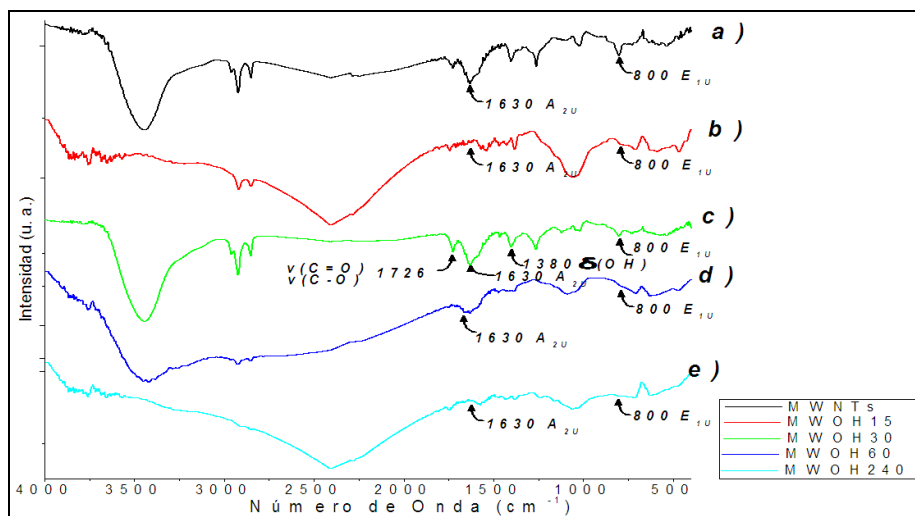


Fig. 4.01. Análisis infrarrojo: a) nanotubos crudos (MWNT's), b) nanotubos oxidados a hora y media (MWOH15), c) nanotubos oxidados a tres horas (MWOH30), d) nanotubos oxidados a seis horas (MWOH60) y finalmente e) nanotubos oxidados a veinticuatro horas (MWOH240).

---

En la Fig. 4.01 podemos observar el comportamiento de los MWNT's al momento de oxidarlos con la misma metodología, pero con diferentes tiempos de reacción. En los diferentes espectros es fácil de identificar los fonones característicos de los nanotubos de carbono  $A_{2u}$  y  $E_{1u}$  a  $1630$  y  $800\text{ cm}^{-1}$  presentes en los diferentes tiempos de oxidación. Cabe mencionar que estos números de onda son muy parecidos a los ya observados por Belin et. al. y Kuhlmann et. al. [65,69].

De acuerdo a Velasco-Santos [03], una serie de bandas presentes en el espectro, reflejan la oxidación de los nanotubos de carbono, las cuales son: la que se refleja a  $1726\text{ cm}^{-1}$ , corresponde a los  $\nu(\text{C}=\text{O})$  presentes en grupos carboxílicos (COOH). También la banda cercana a  $1380\text{ cm}^{-1}$  se debe a la vibración  $\delta(\text{O-H})$  encontrada en grupos carboxilos, sin embargo en esta zona se localiza también la vibración  $\nu(\text{C-O})$  de carboxilatos. Otra nueva banda que aparece en los espectros de los nanotubos de carbono oxidados, son a  $1218\text{ cm}^{-1}$  y es causada por las vibraciones  $\nu(\text{C-O})$  de los ácidos carboxílicos.

#### 4.1.1.2 Espectroscopía de dispersión de energía EDS.

En la Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS) se muestran las diferencias que existen en los porcentajes en peso y atómicos del carbono y oxígeno principalmente, sin embargo la espectroscopia también muestra evidencia de presencia de Silicio, el cual puede deberse al desgaste que hay en el material de vidrio al momento de llevar a cabo la reacción violenta de la oxidación con la mezcla de los ácidos fuertes.

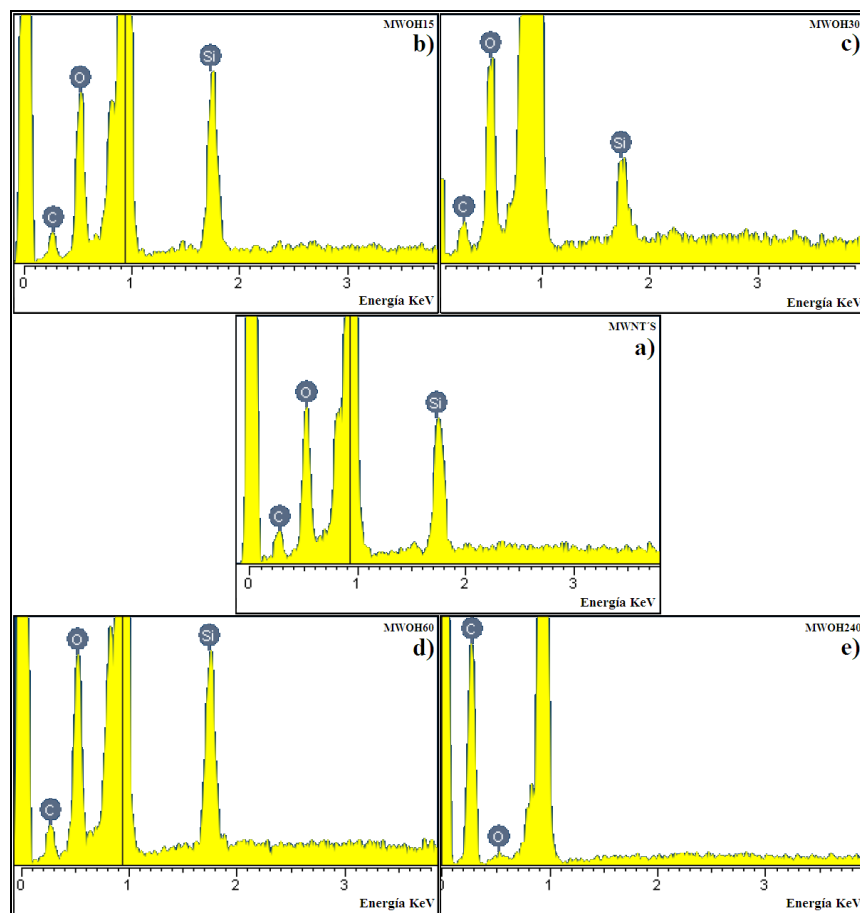


Fig. 4.02. Espectroscopía de dispersión de energía: a) nanotubos crudos (MWNT's), b) nanotubos oxidados a hora y media (MWOH15), c) nanotubos oxidados a tres horas (MWOH30), d) nanotubos oxidados a seis horas (MWOH60) y finalmente e) nanotubos oxidados a veinticuatro horas (MWOH240).

Tabla. 4.01. Análisis elemental de los nanotubos crudos (MWNT's), nanotubos oxidados a hora y media (MWOH15), nanotubos oxidados a tres horas (MWOH30), nanotubos oxidados a seis horas (MWOH60) y finalmente los nanotubos oxidados a veinticuatro horas (MWOH240).

Muestra	% Elemento C	% Elemento O	% Elemento Si
MWNT's	32.02	59.54	8.44
MWOH15	28.65	61.23	10.12
MWOH30	28.65	65.76	5.61
MWOH60	33.25	58.42	8.34
MWOH240	90.56	9.45	0.00

La espectroscopía de dispersión de energía fue realizada para obtener el análisis elemental de los nanotubos crudos (MWNT's) y de los MWOH a los diferentes tiempos de reacción. Observamos que entre los nanotubos crudos y los oxidados hasta las seis horas, existe

una cantidad promedio de sílice, que de acuerdo a Velasco-Santos [03], el cual puede deberse al ligero desgaste que sufre el matraz donde fue realizada la oxidación. Pero cuando la oxidación se lleva al extremo de veinticuatro horas, el porcentaje de sílice desaparece (esperándose lo contrario), quedando sorprendentemente un porcentaje mayoritario de carbono ( $\approx 90\%$ ) y el resto de oxígeno.

Dentro de la literatura, podemos encontrar algunos resultados reportados por Dervishi E. y colaboradores [73], donde señalan que los nanotubos de carbono obtenidos por deposición química de vapor (CVD) pueden ser obtenidos mediante la descomposición del  $C_2H_2$  en catalizadores de Fe soportados en  $SiO_2$  para producir nanotubos de carbono muy largos ( $\sim 2$  mm).

Aunque no se tiene la certeza de que nuestros MWNT's sean obtenidos de esta manera, se sugiere esta aportación debido a los grandes porcentajes de Si obtenidos en las muestras de MWNT's y MWOH15, donde nuestros nanotubos de carbono se encuentran crudos y con poco tiempo de reacción de oxidación respectivamente (Tabla 4.01). Sin embargo, al llevarlos a ese ataque tan violento que conlleva la combinación de los ácidos fuertes, en un tiempo tan prolongado como fue el extremo de las veinticuatro horas, podemos observar como ese porcentaje de sílice va desapareciendo, hasta quedar eliminado de nuestra muestra (Fig. 4.02 y Tabla 4.01).

Cabe recalcar que estos resultados son un promedio del análisis de dos espectros por muestra. Por tal motivo y de acuerdo a los resultados en la Fig. 4.02 y a la Tabla 4.01, podemos concluir que a un tiempo de oxidación de tres horas, obtenemos un mayor porcentaje de oxígeno y que no necesariamente el tiempo ayuda a una buena oxidación en los nanotubos de carbono, porque a la condición extrema de veinticuatro horas se produce una destrucción en la estructura de los nanotubos de carbono, aumentando exageradamente el porcentaje elemental del carbono.

En resumen, de acuerdo a los resultados obtenidos por la espectroscopia IR y EDS, observamos como los nanotubos de carbono oxidados por tiempo de tres horas (MWOH30), obtenemos una óptima oxidación, debido a los grupos funcionales característicos en los nanotubos oxidados reflejados claramente por el infrarrojo y a los resultados obtenidos por el análisis elemental, todo esto sin sacrificar tanto a las capas externas de los MWNT's y mucho menos, su hibridación. Por tal motivo, como ultima etapa en la oxidación, se observa las

diferencias por espectroscopia Raman y por microscopia electrónica de transmisión (TEM) entre los MWNT's y los nanotubos de carbono oxidados por un tiempo de tres horas, que desde este momento, se denominan como (MWOH).

#### 4.1.1.3. Espectroscopia Raman.

De acuerdo a la descripción del Raman en la metodología, podemos observar en la Fig. 4.03 las diferencias existentes entre los nanotubos sin oxidar o crudos (MWNT's) y los nanotubos oxidados por un tiempo de tres horas: MWOH.

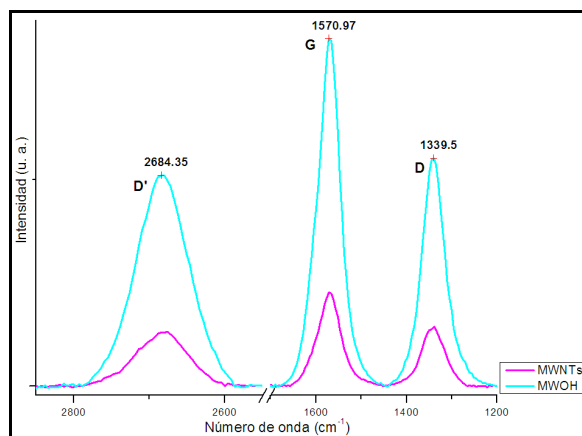


Fig. 4.03. Análisis Raman de los nanotubos crudos (MWNT's) y de los nanotubos funcionalizados por oxidación (MWOH).

De acuerdo a lo descrito anteriormente, podemos observar en la Fig. 4.03 las diferencias existentes entre los nanotubos sin oxidar o crudos (MWNT's) y los nanotubos oxidados por un tiempo de tres horas: MWOH.

Como primer punto, es clara la diferencia en sus intensidades, principalmente en la del pico D donde se manifiestan los defectos en las paredes de los nanotubos de carbono. Sin embargo, una particularidad muy importante, es la diferencia que existe entre los nanotubos de carbono oxidados y los crudos al obtener la relación D/G (Tabla 4.02) de cada uno de ellos, donde el valor de los MWOH es mucho menor en comparación al de los MWNT's.

Esto sugiere que las paredes de los MWNT's se encuentran con muchos defectos pero al momento de someterlos a la oxidación, las paredes externas de los MWNT's empiezan a exfoliarse, quedando solamente las paredes con buena orientación gráfica, dándonos un valor en el pico G más alto y por lo tanto, mejor aprovechamiento en sus propiedades mecánicas. Lo dicho anteriormente, se ve demostrado en las imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (TEM HR), donde se observan claramente las paredes internas de los MWNT's con una excelente grafitización, pero con muchos defectos en sus paredes externas.

Tabla. 4.02. Análisis Raman de los valores de las áreas de los picos G, D y la relación D/G de los MWNT's y MWOH.

<i>Muestra</i>	<i>D</i>	<i>Muestra</i>	<i>G</i>	<i>Muestra</i>	<i>D/G</i>
<i>MWNT's</i>	96,501.88	<i>MWNT's</i>	106,422.15	<i>MWNT's</i>	<b>0.96</b>
<i>MWOH</i>	284,336.83	<i>MWOH</i>	431,840.08	<i>MWOH</i>	<b>0.67</b>

#### 4.1.2. Microscopía de los MWNT's y de los MWOH.

La microscopía refleja la mala orientación gráfica, ya confirmada por el análisis de Raman, además de los defectos existentes en los nanotubos crudos.

##### 4.1.2.1. Microscopía electrónica de transmisión TEM.

La Fig. 4.04 a-b muestran las imágenes de los nanotubos crudos (MWNT's), donde se observa la pureza que estos tienen al momento de encontrar una buena cantidad de nanotubos en las imágenes. Sin embargo, presenta la particularidad de una mala orientación gráfica, reflejada en las diferentes torsiones que estos presentan en las imágenes. Cabe señalar que los diferentes puntos oscuros presentes en los nanotubos crudos, se pueden deber a pequeñas partículas metálicas utilizadas como catalizador en la síntesis de los nanotubos de carbono por CVD [73].



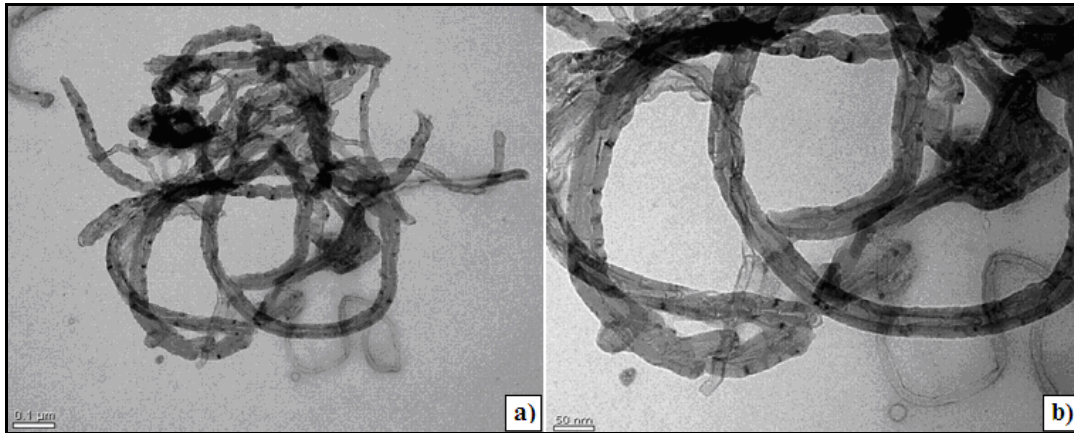


Fig. 4.04. Microscopia electrónica de transmisión (TEM): nanotubos de carbono crudos (MWNT's) observados a a) 100,000 y b) 300,000 ampliaciones.

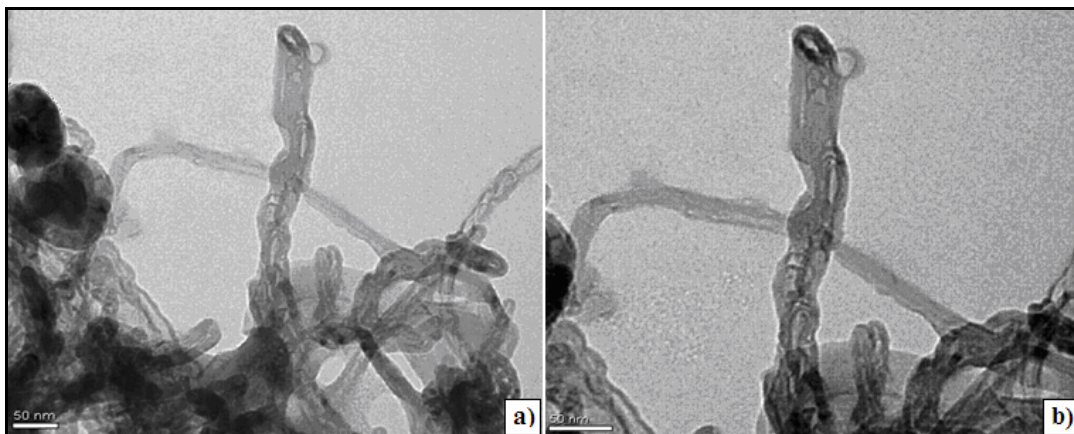


Fig. 4.05. Microscopia electrónica de transmisión (TEM): nanotubos de carbono oxidados (MWOH) observados a a) 200,000 y b) 300,000 ampliaciones.

La Fig. 4.05 a-b corresponden a los nanotubos oxidados por el tiempo de tres horas. La particularidad de estos nanotubos de carbono es la exfoliación que presentan en sus paredes externas, la generación de grupos funcionales (carboxilos y carbonilos) en los defectos de los nanotubos de carbono y finalmente, este tratamiento también es responsable de que los nanotubos de carbono pierdan la forma de cápsula y sus puntas queden abiertas [03].

#### 4.1.2.2. Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución TEM HR.

En la Fig. 4.06, los incisos *a* y *b* reflejan los diferentes defectos y desorientación gráfica al momento de presentar torsiones en los MWNT's y en los incisos *c* y *d* los diferentes defectos encontrados en las paredes externas de los MWNT's, pero con una muy buena orientación gráfica en las paredes internas.

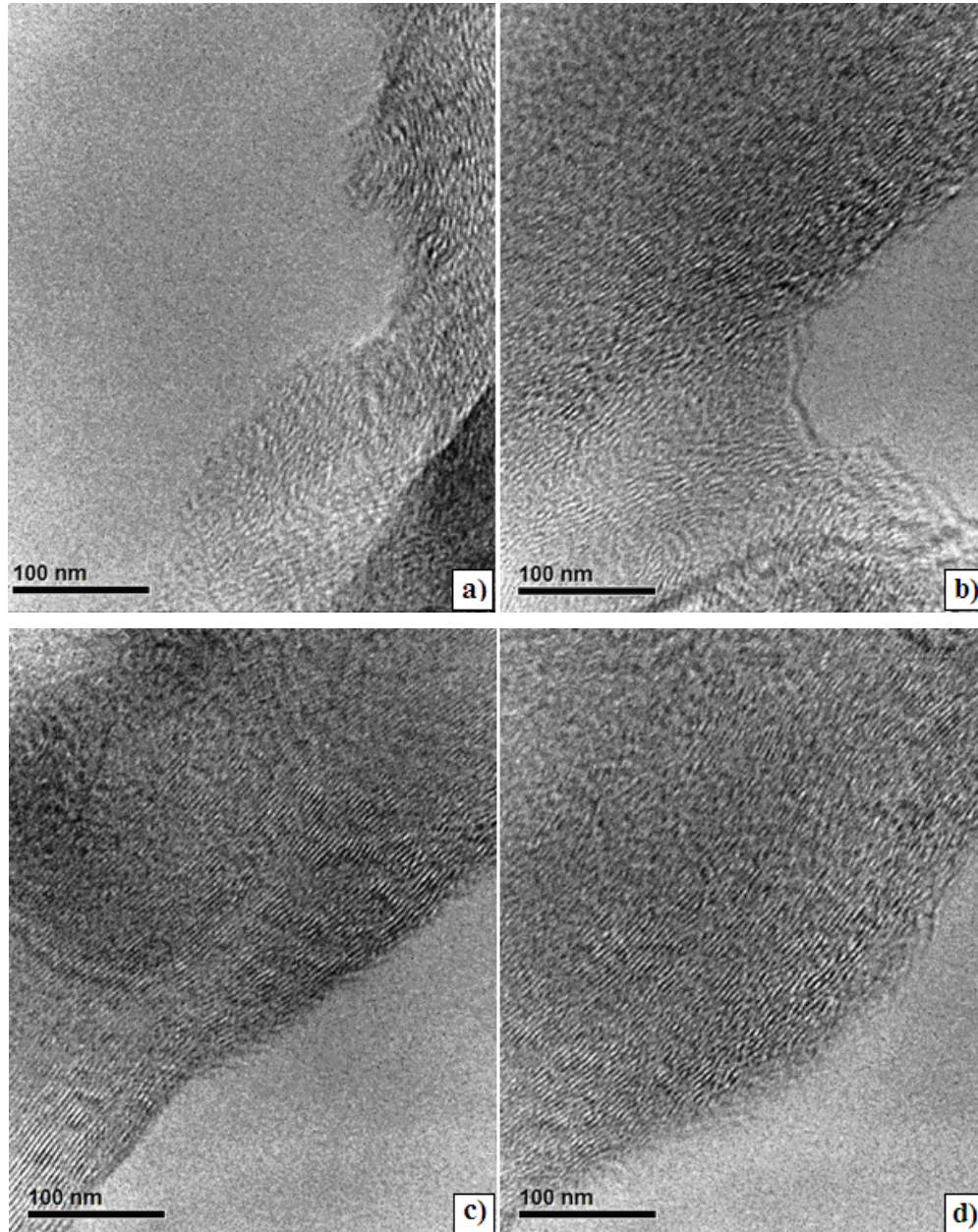


Fig. 4.06. Nanotubos de carbono de multipared (MWNT's) observados por microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (TEM HR)

Las imágenes de alta resolución de los nanotubos crudos (Fig. 4.06 a-b) dan evidencia de la mala orientación grafitica en las paredes externas de los nanotubos de carbono de multipared y de los defectos producidos por las diferentes torsiones que estos presentan. Sin embargo, dentro de las paredes internas, podemos encontrar una excelente orientación grafitica (Fig. 4.06 c-d), lo cual se verá reflejado en las propiedades mecánicas al momento de funcionalizar a los nanotubos, ya sea por la simple oxidación o por el método de injerto o interacción no covalente con el biopolímero.

A partir de este momento, da inicio la presentación de los resultados obtenidos al momento de modificar por los métodos dichos anteriormente a los nanotubos de carbono en sus paredes externas. En todos los resultados, se mostraran primero por el método de injerto covalente y posteriormente por las interacciones no covalentes.

## **4.2. Modificación por interacción covalente y no-covalente en la superficie de los nanotubos de carbono con queratina.**

### **4.2.1. Caracterización**

De acuerdo a la metodología planteada en el capítulo anterior, la modificación química en las paredes de los nanotubos de carbono por interacción covalente y no-covalente, fueron caracterizadas primeramente por espectroscopia Raman para observar las diferentes vibraciones moleculares en las redes de los nanotubos de carbono al interactuar por enlace covalente y no-covalente con la proteína.

Posteriormente se cuantifico la cantidad de microgramos de queratina presente, por microgramo de nanotubos de carbono en ambas interacciones y al conocer las muestras con las cantidades altas, medianas y bajas de queratina en los nanotubos de carbono, se caracterizo por espectroscopía FT-IR para comprobar la presencia de los grupos funcionales característicos de la queratina y de los nanotubos en las muestras. Finalmente se observaron las muestras más representativas por microscopia electrónica de transmisión para ver la presencia de queratina en las paredes de los nanotubos de carbono.

#### 4.2.1.1. Espectroscopia Raman.

Como se menciona en la metodología, el análisis Raman se enfocó en los picos D ( $1340\text{ cm}^{-1}$ ) [71] y G (entre  $1500$  y  $1600\text{ cm}^{-1}$ ) [65,71]. Debido a que el D nos da evidencia de una grafitación mal organizada, manifestando los defectos en las redes y pérdida de longitud en cualquier plano simétrico y finalmente la hibridación  $sp^3$  presente en las paredes externas de los MWNT's. El pico G consiste en estiramientos de los enlaces de los pares atómicos del carbono  $sp^2$ , reflejándonos una buena grafitación en las paredes [71]. Por lo tanto, se observa el comportamiento de la relación del pico D con respecto al G, ya que entre mayor sea el valor de esta relación, se sugiere una buena interacción covalente en los nanotubos de carbono [78].

Graupner menciona en su artículo que la intensidad de la banda D es la característica más estudiada en los nanotubos de pared sencilla (SWNT's) para determinar su grado de funcionalización covalente [78], pero puede aludirse también a los nanotubos de multipared debido a su estructura.

La aparición del pico D es inducida por los defectos, un aumento en la intensidad de la banda D puede ser tomado como una huella digital para una funcionalización exitosa [78]. Sin embargo, muy poca atención se presta a la cuestión de si la intensidad de la banda D sea realmente una medida en el grado de funcionalización, y casi ninguna publicación intenta correlacionar a la intensidad del pico D (o área del pico D) como el grado de funcionalización [78]. No obstante, este autor afirma que la intensidad del pico D es usualmente tomada como medida de dicho grado, pero diferentes autores señalan que la relación entre las áreas D/G nos puede ayudar a distinguir la orientación gráfica en todas las muestras [79].

Por lo tanto, el área del pico D sugiere la cantidad de defectos presentes en las paredes de los nanotubos de carbono, produciéndose también mediante la generación de enlaces entre las paredes del nanotubo de carbono y el injerto [79,80]. Para el pico G, donde se asocia a las vibraciones de los átomos de carbono a lo largo del eje y a la circunferencia de los átomos de carbono debido a ciertas vibraciones fonónicas [80], pueden verse afectados por las diferentes interacciones electrostáticas entre la adsorción de la queratina y los MWNT's.



Finalmente, la relación resultante entre los valores en sus áreas de los picos D y G, nos dan un amplio panorama en el grado de funcionalización por interacción covalente y no-covalente entre la queratina y los nanotubos de carbono.

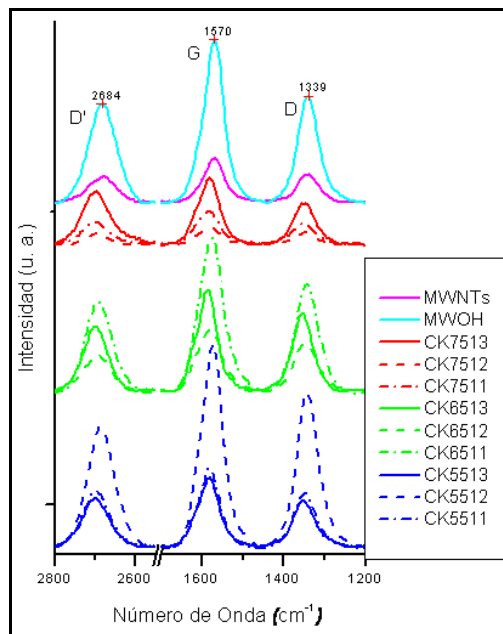


Fig. 4.07. Comparación en las intensidades Raman de los MWNT's y MWOH, así como los nanotubos de carbono modificados por interacción covalente con queratina.

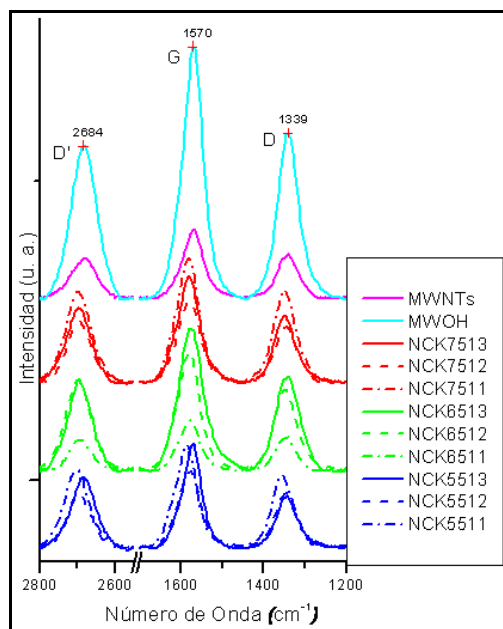


Fig. 4.08. Comparación en las intensidades Raman de los MWNT's y MWOH, así como los nanotubos de carbono modificados por interacción no-covalente con queratina.

---

---

En la Fig. 4.07 se muestran la comparación de las intensidades de los picos D', G y D de los MWNT's y MWOH con las diferentes condiciones de reacción (temperatura y concentración) por enlace covalente. Mientras que en la Fig. 4.08 se hace la misma comparación pero para las condiciones de reacción por interacción no-covalente.

La Tabla 4.02 muestra los valores de las áreas D, G y la relación D/G de todos los experimentos de interacción covalente, donde los valores se encuentran ordenados en forma descendente. Podemos observar las muestras CK5512 y CK6511 presentan valores de área para D y G mayores que la de los nanotubos oxidados, y las demás muestras por debajo, encontrándose hasta el final, las muestras CK7511 y CK7512.

En las primeras dos muestras, se debe a que en esas condiciones, los defectos aumentan en las paredes de los MWOH y sus vibraciones tienden a ser más libres. Sin embargo y como se esperaba en un principio, en la mayoría de las muestras donde es injertada la queratina en las paredes de los MWOH, sus vibraciones disminuyen debido a la generación de enlaces covalentes entre estas dos sustancias.

Además que ya es característico de los MWNT's el tener valores semejantes entre el pico D y G [80], observamos que el valor de D disminuye proporcionalmente a G, dando hincapié que al generar el enlace covalente entre la proteína y el nanotubo de carbono oxidado, los defectos en las paredes de los nanotubos de carbono pueden disminuir, debido a la degradación de las paredes externas de los MWOH a causa del medio ácido a la que se lleva la reacción de injerto.

La excepción de las muestras CK5512 y CK6511 a esta teoría, puede deberse a que en principio, el efecto Raman considera la radiación dispersada en cierto ángulo, por lo que al incidir el haz de luz, este puede difractar en diferentes puntos de las paredes de los nanotubos de carbono.

Tabla. 4.03. Análisis Raman: Valores de las áreas de los picos G, D y la relación D/G de los experimentos de interacción covalente en orden descendente con los nanotubos crudos y oxidados.

Interacción Covalente	Muestra	D	Muestra	G	Muestra	D/G
	CK5512	493,901.68	CK5512	725,777.39	MWNT's	0.96
	CK6511	339,403.68	CK6511	577,481.65	CK5511	0.74
	MWOH	284,336.83	MWOH	431,840.08	CK6512	0.74
	CK5511	232,315.34	CK5511	312,627.18	CK5513	0.69
	CK6512	211,527.25	CK6513	303,557.99	CK5512	0.68
	CK5513	193,698.81	CK6512	286,488.59	MWOH	0.67
	CK6513	181,044.39	CK5513	279,484.06	CK7513	0.62
	CK7513	169,146.64	CK7513	270,755.23	CK7512	0.62
	MWNT's	96,501.88	CK7511	131,668.86	CK7511	0.62
	CK7511	81,216.82	MWNT's	106,422.15	CK6513	0.60
	CK7512	29,776.62	CK7512	48,136.99	CK6511	0.59

Al analizar los valores de las áreas D, G y la relación D/G de todos los experimentos por interacción no-covalente, donde los valores se encuentran ordenados en forma descendente (Tabla 4.03). Observamos que la mayoría de las muestras se encuentran por arriba de los MWNT's en cuanto a las áreas de los picos D y G se refiere, a excepción de la muestra NCK6511. Esta singularidad se al principio Raman ya mencionado anteriormente.

La razón por la que los valores de D son superiores a la de los MWNT's originalmente, se debe al incremento en los defectos producidos en las paredes de los nanotubos de carbono, pero estos defectos no son tan representativos como la que llegan a producir los MWOH.

En cuanto al incremento en los valores de G, que describe las vibraciones atómicas en las paredes de los nanotubos de carbono, es debido a la excitación electrostática que llega producir la queratina en las paredes de los nanotubos de carbono, a causa de la adsorción existente entre los grupos funcionales de la queratina provocando que los orbitales  $\pi$  de los átomos de carbono en el nanotubo, tomen un perfil semejante al enlace  $\sigma$ , originando la alteración de los orbitales  $\pi$ , haciéndolos más susceptibles en el exterior de la pared [39].

Tabla. 4.04. Análisis Raman: Valores de las áreas de los picos G, D y la relación D/G de los experimentos de interacción no-covalente en orden descendente con los nanotubos crudos y oxidados.

Interacción No Covalente	Muestra	D	Muestra	G	Muestra	D/G
	MWOH	284,336.83	MWOH	431,840.08	MWNT's	0.96
	NCK7511	239,365.34	NCK6513	323,459.65	NCK7511	0.75
	NCK6513	221,394.66	NCK7511	319,758.96	NCK5511	0.73
	NCK6512	209,094.96	NCK6512	302,508.83	NCK6512	0.69
	NCK5511	186,336.89	NCK7513	277,778.06	NCK6513	0.68
	NCK7513	173,042.34	NCK5511	255,993.09	MWOH	0.67
	NCK5513	131,492.96	NCK5513	232,087.31	NCK6511	0.66
	NCK5512	115,710.83	NCK7512	194,206.86	NCK5512	0.64
	NCK7512	98,141.84	NCK5512	181,178.78	NCK7513	0.62
	MWNT's	96,501.88	NCK6511	107,213.95	NCK5513	0.57
	NCK6511	70,277.21	MWNT's	106,422.15	NCK7512	0.51

Sin embargo, al relacionar los valores de D/G, donde D representa los defectos en las paredes de los nanotubos de carbono y G la buena orientación gráfica en las paredes [78,79,80]. Por lo tanto, el generarse mayores defectos en las paredes de los nanotubos de carbono, este valor debería de ser superior al de los MWNT's.

En ambos casos (covalente y no-covalente), el valor de D/G es mucho menor al de los nanotubos crudos, encontrándose los MWOH como una media en los datos. Esto puede deberse a que la relación de defectos con la orientación gráfica en las paredes de los nanotubos de carbono es muy similar en todas las condiciones de reacción de nuestras muestras, por lo que no es fácil encontrar una tendencia en sus valores.

Por lo descrito anteriormente, encontramos a las muestras CK7511 y CK7512 por parte de la interacción covalente y las muestras a las condiciones NCK7511 y NCK6513 del no-covalente, como candidatas idóneas para contener la mayor cantidad de queratina presentes en los nanotubos de carbono.



#### 4.2.1.2. Cuantificación de queratina presente en los nanotubos de carbono por interacción covalente y no-covalente.

Con el objetivo de conocer la cantidad de queratina presente en los nanotubos de carbono, por ambas interacciones, se adaptó el método de Bradford [59] para su cuantificación.

##### 4.2.1.2.1. Cuantificación por el método de Bradford.

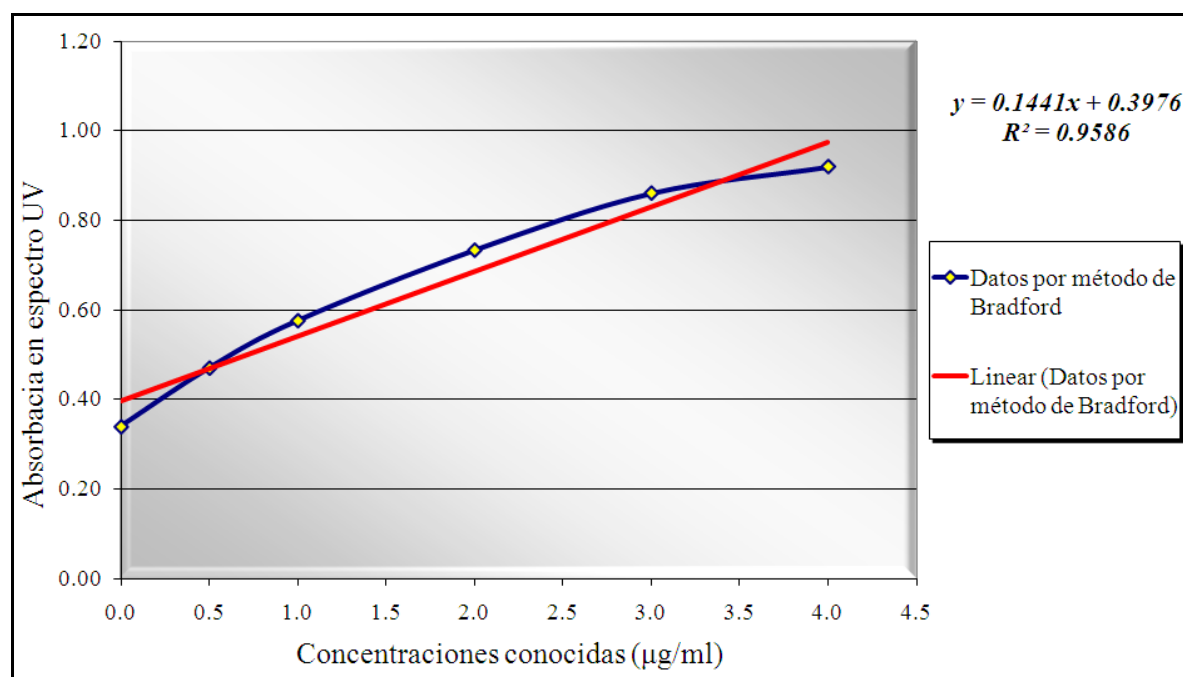


Fig. 4.09 Cuantificación de queratina: curva estándar mediante concentraciones conocidas de queratina.

En la Fig. 4.09 se observa la curva de calibración mediante concentraciones conocidas, con una  $R^2$  estadística (descrita en la metodología) de 0.9586, lo que da una confianza al correlacionar los resultados con la regresión lineal de la curva.

Tabla. 4.05. Cuantificación de queratina: resultados obtenidos en la absorbancia en espectro UV de las interacciones covalentes por el método de Bradford.

Muestra.	Concentración de muestra (µg/ml)	Cantidad de muestra en la alícuota del análisis. (µg)	Absorbancia en espectro UV (Análisis 1)	Absorbancia en espectro UV (Análisis 2)	Absorbancia en espectro UV (Promedio)	Cantidad promedio de Proteína encontrada en la muestra. (µg)	Concentración promedio de proteína en la muestra (µg/µg)
CK7511	80	4.8	0.739	0.749	0.744	2.4039	0.5008
CK7512	80	4.8	0.52	0.529	0.5245	0.8806	0.1835
CK7513	80	4.8	0.521	0.522	0.5215	0.8598	0.1791
CK6512	80	4.8	0.518	0.517	0.5175	0.8321	0.1733
CK5513	80	4.2	0.482	0.501	0.4915	0.6516	0.1552
CK5512	80	4.8	0.477	0.494	0.4855	0.61	0.1271
CK6513	80	4.8	0.471	0.482	0.4765	0.5475	0.1141
CK5511	80	4.8	0.455	0.451	0.453	0.3845	0.0801
CK6511	80	4.8	0.415	0.419	0.417	0.1346	0.028

Tabla. 4.06. Cuantificación de queratina: resultados obtenidos en la absorbancia en espectro UV de las interacciones no-covalentes por el método de Bradford.

Muestra.	Concentración de muestra (µg/ml)	Cantidad de muestra en la alícuota del análisis. (µg)	Absorbancia en espectro UV (Análisis 1)	Absorbancia en espectro UV (Análisis 2)	Absorbancia en espectro UV (Promedio)	Cantidad promedio de Proteína encontrada en la muestra. (µg)	Concentración promedio de proteína en la muestra (µg/µg)
NCK7511	80	4.8	0.596	0.581	0.5885	1.3248	0.276
NCK5512	80	4.8	0.564	0.538	0.551	1.0645	0.2218
NCK5511	80	4.8	0.535	0.563	0.549	1.0507	0.2189
NCK6513	80	4.8	0.533	0.518	0.5255	0.8876	0.1849
NCK6511	80	4.8	0.509	0.535	0.522	0.8633	0.1799
NCK7513	80	4.8	0.52	0.509	0.5145	0.8112	0.169
NCK7512	80	4.8	0.486	0.477	0.4815	0.5822	0.1213
NCK6512	80	4.8	0.464	0.478	0.471	0.5094	0.1061
NCK5513	80	4.8	0.464	0.476	0.47	0.5024	0.1047

Posteriormente, en la Tabla 4.05 se muestran los resultados obtenidos en los experimentos que presentan una interacción covalente y en la Tabla 4.06 los de interacción no covalente. Ambas tabulaciones se encuentran ordenadas en forma descendente, con base a los datos de la última columna, donde indica la cantidad de microgramos presentes de queratina por unidad de microgramo de nanotubos de carbono. Estos datos se obtuvieron al correlacionar los resultados obtenidos en la espectroscopia con nuestra fórmula obtenida en la curva de calibración, obteniendo la cantidad de queratina presente en nuestros nanotubos de carbono oxidados (MWOH) por enlace covalente y nanotubos crudos (MWNT's) por interacción no-covalente.

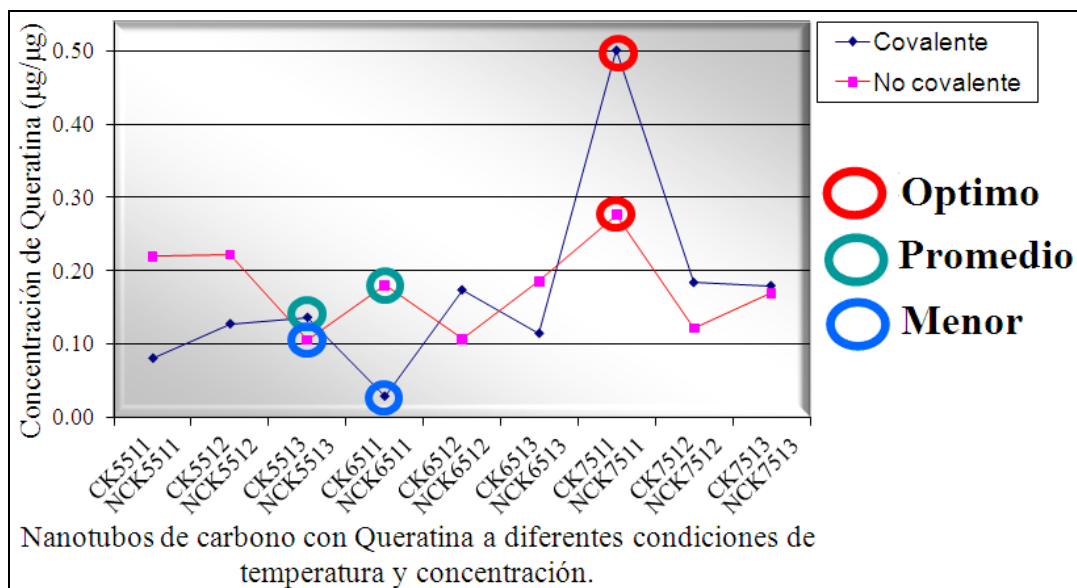


Fig. 4.10 Cuantificación de queratina: curva estándar mediante concentraciones conocidas de queratina.

Dichos resultados se encuentran resaltados en las Tablas 4.05 y 4.06 e ilustrados en la Fig. 4.10 donde se señalan las muestras CK7511, CK5513 y CK6511 como las muestras con mayor, mediana y menor cantidad de queratina presente en los MWOH por interacción covalente respectivamente. Mientras que las muestras NCK7511, NCK6511 y NCK5513 como las muestras con mayor, mediana y menor cantidad de queratina presente en los MWNT's por interacción no-covalente respectivamente.

Ya que tenemos las cantidades conocidas de queratina, referidas como las cantidad más alta, mediana y baja en las dos interacciones. Ahora es necesario simplemente el dar a conocer los grupos funcionales presentes en las paredes de los nanotubos, esperando encontrar los característicos de esta proteína tanto en la interacción covalente como la no-covalente. El análisis por espectroscopia infrarroja, nos arrojarán estos resultados que requerimos para sustentar la presencia de la queratina en las paredes de los MWNT's y MWOH.

## 4.2.1.3. Espectroscopia IR.

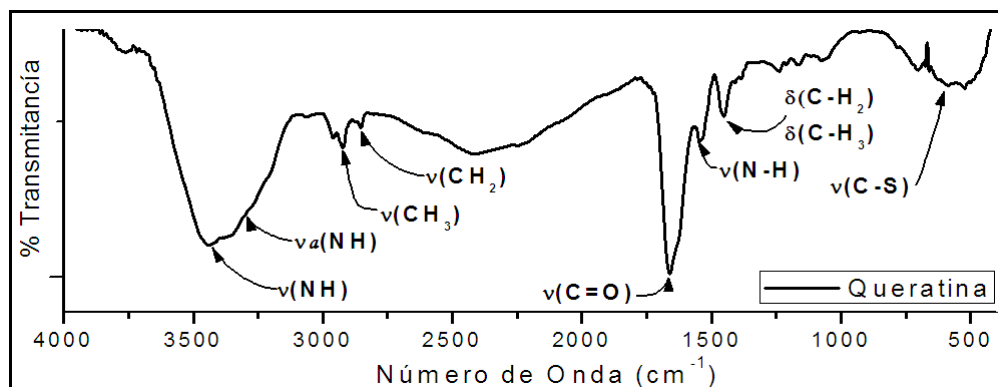


Fig. 4.11. Análisis infrarrojo de queratina dializada.

Primeramente para confirmar el injerto entre la queratina y los nanotubos de carbono oxidados (MWOH) mediante interacción covalente, se estudio el espectro infrarrojo de la queratina (Fig. 4.11). De acuerdo a la literatura existente se confirmaron los aminoácidos característicos de esta proteína y que estén presentes en los diferentes experimentos realizados variando las temperaturas de reacción y las relaciones de concentración de los MWOH y la queratina.

Considerando los aminoácidos existentes en la queratina [74] y de acuerdo a diferentes autores [46,75,76], dentro de las proteínas los grupos amida generan diferentes modos vibracionales de acuerdo su conformación y moléculas enlazadas, así, el modo vibracional de la amida I se debe principalmente al carbonilo peptídico en la vibración de estiramiento simétrico  $\nu(\text{CONH})$  junto con un estiramiento fuera del plano del grupo CN y la contribución de la deformación CCN.

La vibración de la amida II se presenta por flexión en el plano del grupo NH( $\delta$ ) y por  $\nu(\text{CN})$ , con contribuciones de  $\nu(\text{CC})$ ,  $\delta(\text{CO})$  en el plano y  $\nu(\text{NC})$ . La vibración correspondiente a la amida III dependerá de la estructura de la cadena y se genera por la combinación de  $\delta(\text{NH})$  en el plano,  $\nu(\text{CN})$ ,  $\nu(\text{CC})$  y  $\delta(\text{CO})$ .

De acuerdo a Martínez-Hernández A. L. [46], la señal de  $3293 \text{ cm}^{-1}$  se identifica como una vibración simétrica  $\nu(\text{NH})$  de la amida A, mientras que el pico a  $3069 \text{ cm}^{-1}$  esta relacionado

con la vibración asimétrica  $\nu(\text{NH})$  de la amida B. Esto se asume en base a que la región que va de 3150 a 3300  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a señales de las amidas A, que cerca de 3300  $\text{cm}^{-1}$  se encuentran asociadas a las regiones ordenadas de estructuras de proteínas  $\alpha$ -helicoidales. A su vez en el rango de 3056 a 1075  $\text{cm}^{-1}$  se tienen señales de la amida B.

Dentro del espectro, encontramos que los picos a 2929 y 2859  $\text{cm}^{-1}$  se interpretan como vibraciones  $\nu(\text{CH}_3)$  y  $\nu(\text{CH}_2)$  respectivamente. A su vez, la fuerte señal de 1660  $\text{cm}^{-1}$  corresponde con la vibración  $\nu(\text{C}=\text{O})$  de la amida I con una conformación  $\alpha$ -helicoidal, sin embargo, esta banda cubre la vibración de 1633  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración  $\nu(\text{C}=\text{O})$  de las laminas  $\beta$ . Pero el pico a 1549  $\text{cm}^{-1}$  se asigna a la vibración de flexión en el plano del grupo N-H en una lamina  $\beta$  [46].

Varios autores [46,76] mencionan que la región entre 1200 y 1500  $\text{cm}^{-1}$  contiene señales de deformación C-H y bandas de amida III. La señal de 1452  $\text{cm}^{-1}$  corresponde con  $\delta(\text{CH}_2)$  o  $\delta(\text{CH}_3)$ , pero de acuerdo a Lozano y colaboradores [77] entre un rango de 1400 y 1475  $\text{cm}^{-1}$ , el aminoácido Prolina, que es uno de los aminoácidos con mayor presencia en la queratina [78], se encuentra reflejado en esta banda. Por otra parte, la región entre 1230 y 1240  $\text{cm}^{-1}$  se puede asignar a la amida III con estructura de lamina  $\beta$ , mientras que la banda de 1165  $\text{cm}^{-1}$ , corresponde con cadenas laterales de aminoácidos:  $\nu(\text{C}-\text{C})$ . Esta vibración también se puede encontrar en el rango de 1050 y 1150  $\text{cm}^{-1}$ . Por último, en la región de 520 a 730  $\text{cm}^{-1}$  se encuentran los modos  $\nu(\text{C}-\text{S})$  de los grupos alquil – tiol originados por la cisteína.

En la Fig. 4.12 se comparan los espectros obtenidos en el análisis infrarrojo de una interacción covalente. Como primer lugar se tiene a la queratina pura y a los nanotubos de carbono, crudos y oxidados (MWNT's y MWOH) y posteriormente, en forma aleatoria, los experimentos realizados a diferentes temperaturas y concentraciones en cuanto a la relación MWOH con la queratina. De acuerdo a lo descrito en la figura anterior y a lo observado en IR con los nanotubos crudos y oxidados, en esta ocasión se observa, que al interaccionar por enlaces covalentes la queratina con los nanotubos de carbono, los picos en las bandas son muy similares a las vibraciones fonónicas de los nanotubos de carbono y a las diferentes vibraciones correspondientes a la queratina, pero principalmente, a las bandas que se encuentran entre 1475 – 1400  $\text{cm}^{-1}$  y entre 730 – 520  $\text{cm}^{-1}$  propios a los aminoácidos prolina y cistina de dicha proteína.

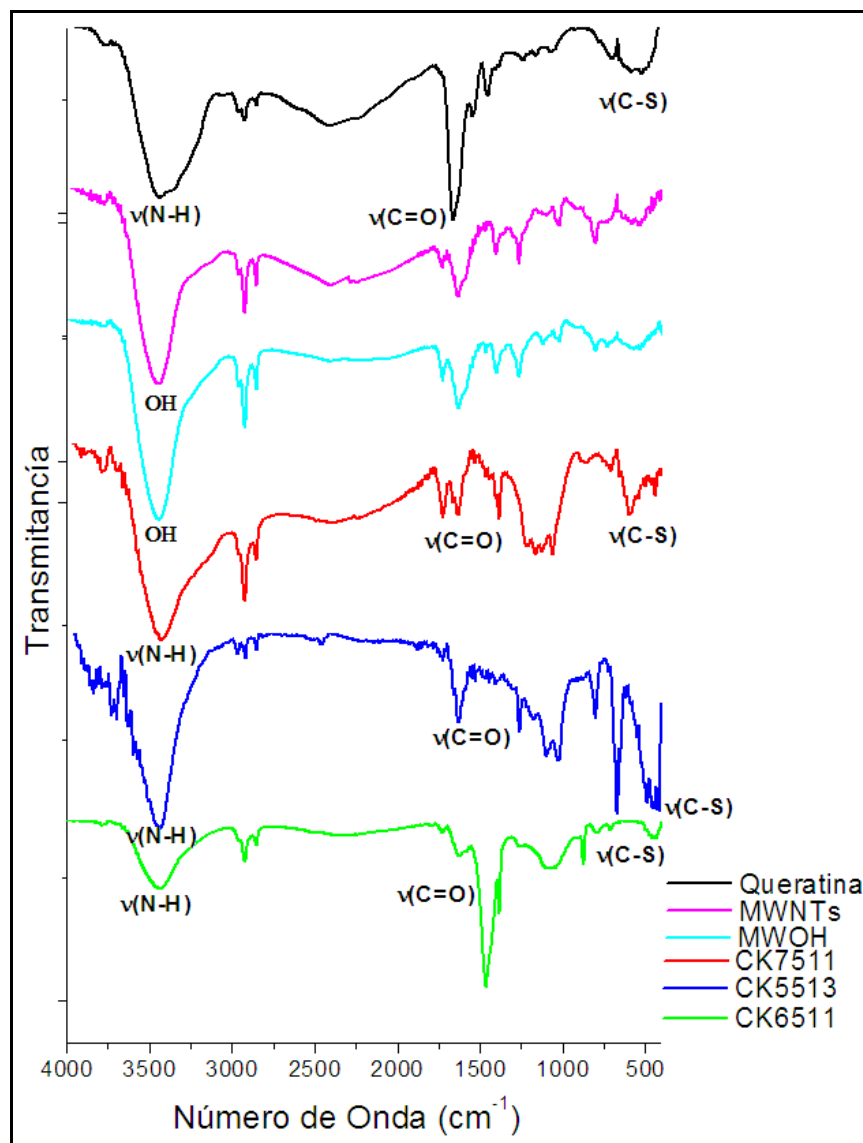


Fig. 4.12. Análisis infrarrojo: En orden descendente, la queratina, los MWNT's, los MWOH, y en forma aleatoria, los experimentos realizados a diferentes temperaturas y concentraciones: CK (covalente – queratina), el siguiente par de dígitos se refiere a la temperatura de reacción y finalmente el siguiente par se refiere a la relación en masa que existe de los MWOH con respecto a la queratina.

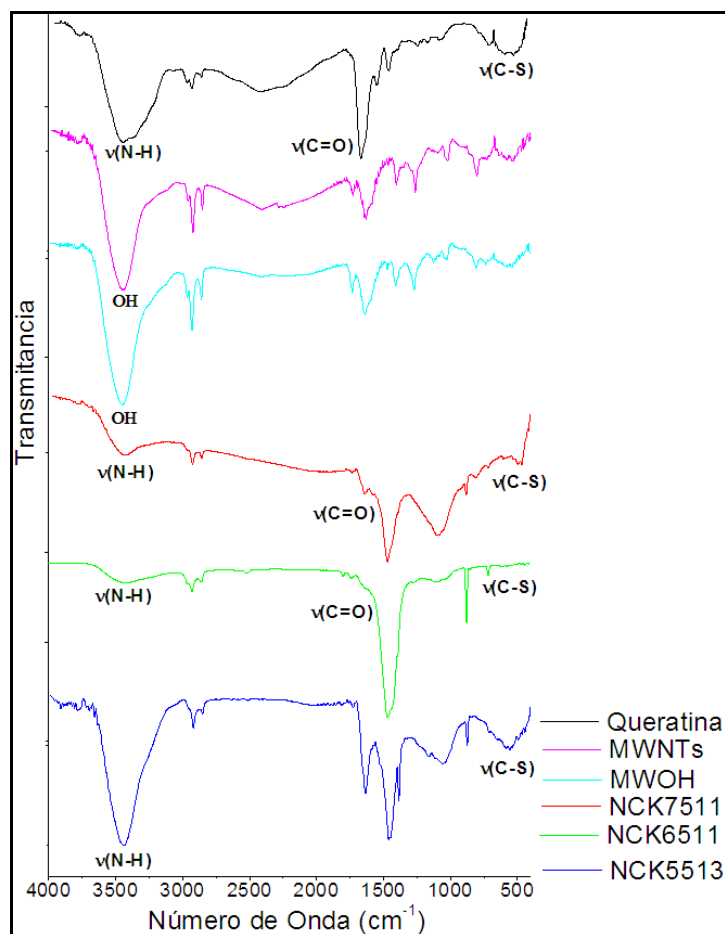


Fig. 4.13. Análisis infrarrojo: En orden descendente, la queratina, los MWNT's, los MWOH, y en forma aleatoria, los experimentos realizados a diferentes temperaturas y concentraciones: NCK (no covalente - queratina), el siguiente par de dígitos se refiere a la temperatura de reacción y finalmente el siguiente par se refiere a la relación en masa que existe de los MWNT's con respecto a la queratina.

En la Fig. 4.13 se comparan los espectros obtenidos en el infrarrojo en una interacción no covalente. Al igual que en la interacción covalente, los experimentos realizados a diferentes temperaturas y concentraciones en cuanto a relación MWNT's con la queratina muestran similitudes en las vibraciones fonónicas de los nanotubos de carbono y también a las diferentes vibraciones correspondientes a la queratina. Al igual que los de interacción covalente, estos muestran gran excitación en las bandas que se encuentran entre  $1475 - 1400 \text{ cm}^{-1}$  y entre  $730 - 520 \text{ cm}^{-1}$  propios a los aminoácidos prolina y cistina de dicha proteína.

#### 4.2.1.4. Microscopia electrónica de transmisión TEM.

Las imágenes mostradas en la Fig. 4.14 a-b corresponden a la queratina dializada observada por microscopia electrónica de transmisión. Observamos la forma laminar en la que se encuentra la proteína y las diferentes aglomeraciones presentes de aminoácidos.

En las imágenes de la Fig. 4.15 a-b muestra la interacción covalente entre la queratina y los nanotubos de carbono, en este caso tratamos la muestra CK6512. Los puntos negros generados en las paredes de los nanotubos de carbono, son queratina adheridas a las paredes de los nanotubos de carbono, unidas por los enlaces covalentes. Esto es confirmado por los análisis espectroscópicos ya mencionados anteriormente.

Finalmente la imagen mostrada en la Fig. 4.16 a-b se muestra la interacción no-covalente entre la queratina y los nanotubos de carbono, aquí se presenta la muestra NCK6512. Podemos observar que el diámetro de los nanotubos de carbono se ve ligeramente incrementado al momento en que interacciona el biopolímero con los MWNT's. además que en el fondo de la primera imagen podemos observar pequeñas laminas de queratina sometiendo a los nanotubos de carbono.

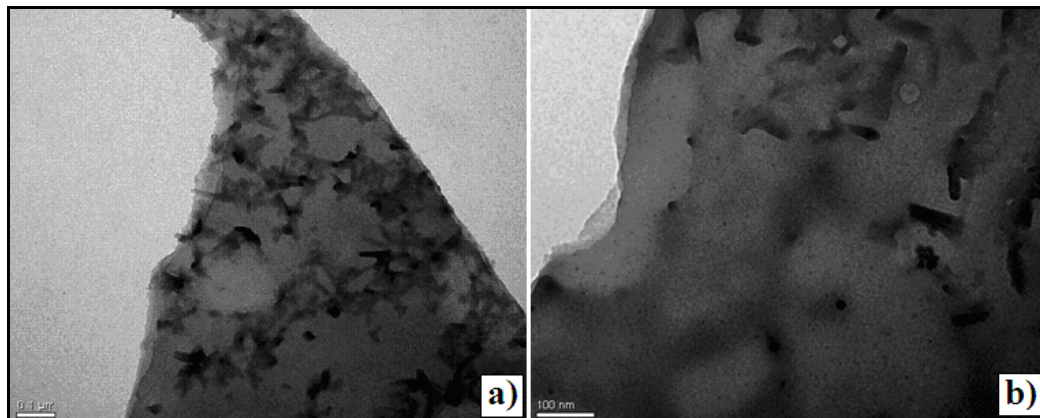


Fig. 4.14. Microscopia electrónica de transmisión (TEM): queratina dializada observada a a) 100,000 y b) 300,000 ampliaciones.



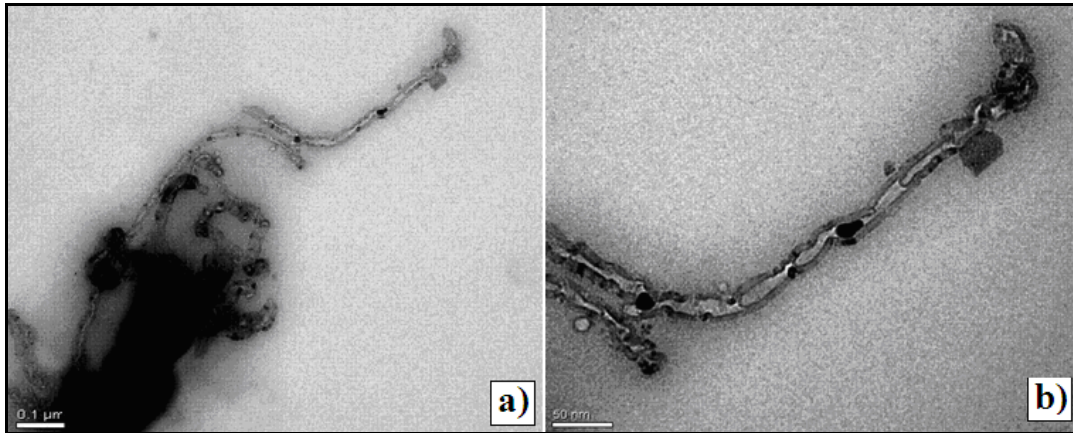


Fig. 4.15. Microscopía electrónica de transmisión (TEM): injerto por interacción covalente entre la queratina y los nanotubos de carbono oxidados MWOH observados a a) 100,000 y b) 300,000 ampliaciones.



Fig. 4.16. Microscopía electrónica de transmisión (TEM): injerto por interacción no covalente entre la queratina y los nanotubos de carbono crudos MWNT's observados a a) 100,000 y b) 300,000 ampliaciones.

### 4.3 Caracterización de los nanocompositos.

#### 4.3.1. Caracterización

Teniendo cuantificada la cantidad mayor, media y menor de queratina presente por ambas interacciones en los nanotubos de carbono, se procedió a la síntesis del nanocomposito, cuya matriz comprende la mezcla de una solución de almidón al 2% m/v y quitosano a la misma concentración (QA). El refuerzo es con los nanotubos de carbono crudos (QAMWNTs) y

oxidados (QAMWOH). En cuanto a los modificados por interacción covalente y no covalente con la proteína, se presentan los de mayor (QAK01 y QANK01), media (QAK02 y QANK02) y menor (QAK03 y QANK03) cantidad de queratina respectivamente.

#### 4.3.1.1. Espectroscopia FTIR.

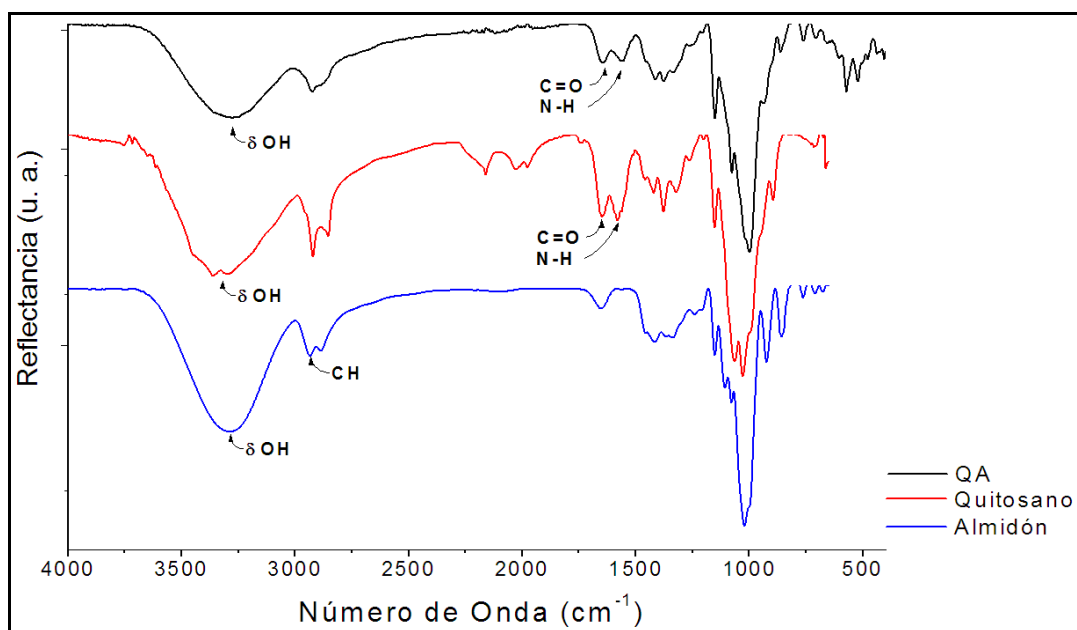


Fig. 4.17. Análisis infrarrojo: En orden descendente, Matriz blanco del Quitosano – Almidón (QA), película de Quitosano al 2% m/v [63], y por último, película de Almidón al 2% m/v [63].

Con el objetivo de identificar los grupos funcionales presentes en nuestro copolímero (QA) y de los diferentes nanocompositos, se compara primadamente los espectros del Almidón y del Quitosano por separado, reportados por Espindola-Gonzales A. M. [63] con el copolímero sintetizado en esta investigación (QA). Dicha comparación se encuentra en la Fig. 4.17. Las bandas más importantes del almidón se encuentran alrededor de los 3274 cm<sup>-1</sup> [81,82,61], donde una banda ancha muestra el estiramiento O-H del almidón, mientras entre los 2921 y 2926 cm<sup>-1</sup> [81,82,61] corresponde al estiramiento C-H asociado con el anillo metino de los átomos de hidrógeno.

Cerca de los 3000 cm<sup>-1</sup> (3274 cm<sup>-1</sup>) [81,82,61] se encuentran las vibraciones de los puentes de hidrógeno (grupos hidroxilos), dichos grupos contribuyen a la vibración compleja del

almidón. Sin embargo, dentro del quitosano, se encuentran las vibraciones correspondientes a los estiramientos  $\delta$ O-H en el mismo rango que el almidón y en las bandas de 1655 y 1578  $\text{cm}^{-1}$  [81,82,61] se encuentran los estiramientos C=O (amida I) y de flexión N-H de las amidas II respectivamente. Una característica importante de la mezcla del Quitosano con el Almidón, es en el ensanchamiento del pico OH en QA por la presencia de las vibraciones del OH del almidón y en la formación de amidas por la reacción entre los OH del almidón y los grupos amino del Quitosano.

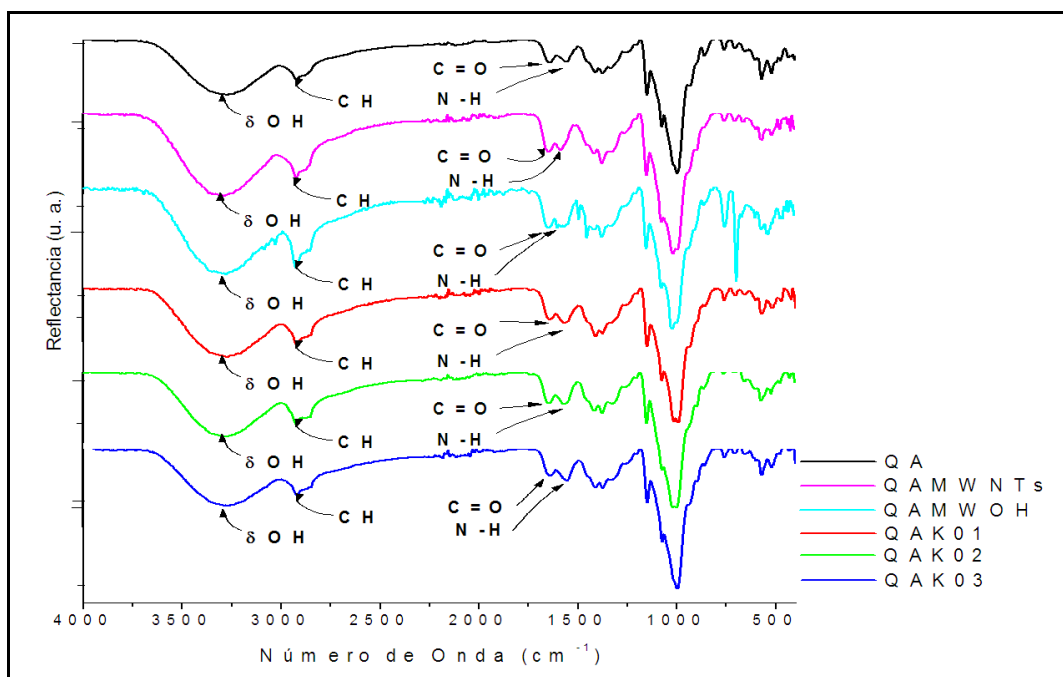


Fig. 4.18. Análisis infrarrojo: En orden descendente, Matriz blanco del Qitosano – Almidón (QA), matriz reforzado con los nanotubos de carbono de multipared (QAMWNTs), nanotubos oxidados (QAMWOH), y los reforzados con los nanotubos de carbono modificados por interacción covalente (QAK01, QAK02 y QAK03).

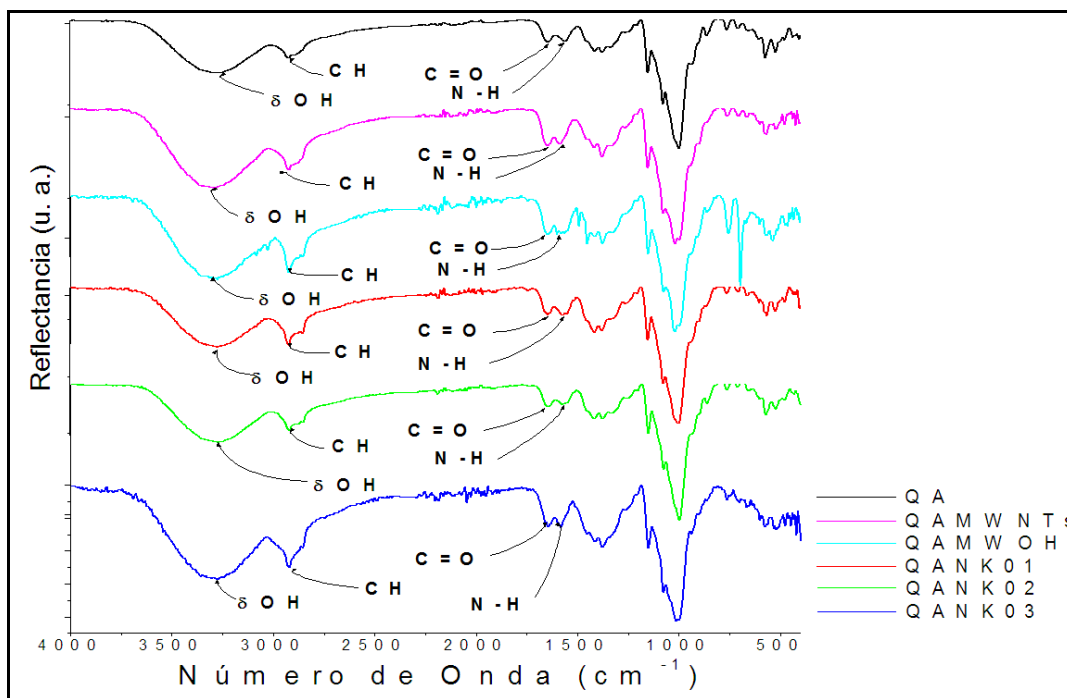


Fig. 4.19. Análisis infrarrojo: En orden descendente, Matriz blanco del Quitosano – Almidón (QA), matriz reforzada con los nanotubos de carbono de multipared (QAMWNTs), nanotubos oxidados (QAMWOH), y los reforzados con los nanotubos de carbono modificados por interacción covalente (QANK01, QANK02 y QANK03).

Posteriormente, al llevarse a cabo el refuerzo, debido a que este es a muy bajas concentraciones (0.5% m/m), es muy difícil encontrar picos característicos de la queratina por su gran similitud en los grupos amido que presenta el quitosano con el almidón, o de los nanotubos de carbono. Al no hacer un análisis en las intensidades de los picos, encontramos en las Fig. 4.18 y 4.20 que los espectros del compuesto QA y de los diferentes refuerzos de los nanocompuestos (QAK01, QAK02 y QAK03 para la Fig. 4.18 y QANK01, QANK02 y QANK03 para la Fig. 4.19. QAMWNTs y QAMWOH se encuentra en las dos figuras), presentan los mismos grupos funcionales característicos de nuestro copolímero QA.

#### 4.3.1.2. Microscopia electrónica de barrido SEM.

En las imágenes de la Fig. 4.20 se observa la morfología en el corte transversal y superficial del copolímero (QA) así como los reforzados con los nanotubos crudos (QAMWNTs) y oxidados (QAMWOH). En las imágenes de la Fig. 4.21 se presenta la morfología en el corte transversal y superficial de las películas reforzadas con los nanotubos de carbono modificados

por enlace covalente con la mayor (QAK01), media (QAK02) y menor (QAK03) cantidad de queratina en las paredes de los MWOH. Por último, en la Fig. 4.22 se tienen las mismas morfologías pero con películas reforzadas con nanotubos de carbono modificados por interacción no-covalente con la mayor (QANK01), media (QANK02) y menor (QANK03) cantidad de queratina presente en las paredes de los MWNT's. Podemos observar que el grosor en todas las películas es de aproximadamente 70  $\mu\text{m}$ .

Comparando el blanco (QA) con las demás muestras, se observan diferencias en el corte transversal. Como simple película de quitosano – almidón, su morfología en el corte transversal aparenta no tener fisuras. Sin embargo, al reforzar al compuesto con los nanotubos de carbono, ya sean MWNT's, MWOH ó nanotubos de carbono con enlace covalente a la queratina o por simple interacción no-covalente, estos presentan hendiduras en el corte transversal de las películas donde pueden hallarse los nanotubos de carbono.

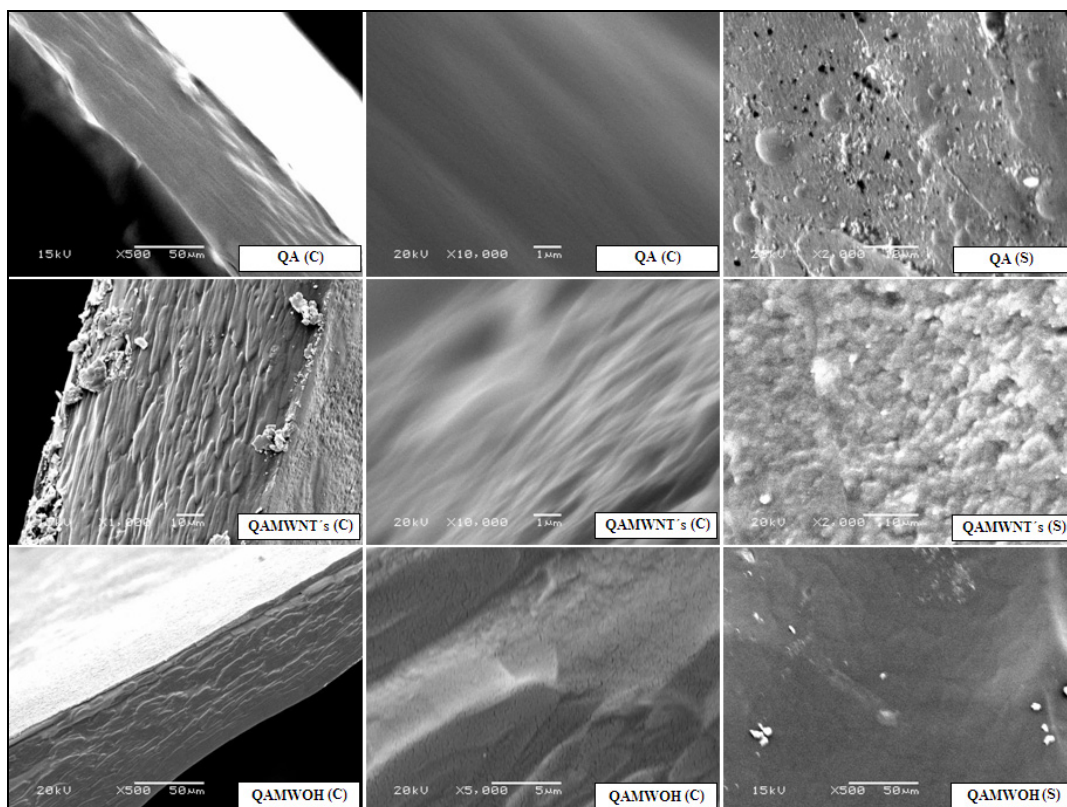


Fig. 4.20. Microscopía electrónica de barrido (SEM): Se observan las diferentes morfologías presentes en los cortes transversales de las muestras de quitosano – almidón (QA(C)), quitosano almidón reforzado con MWNT's (QAMWNTs(C)) y MWOH (QAMWOH(C)), así como las morfologías en la superficie de la película de los mismos materiales (QA(S), QAMWNTs(S) y QAMWOH(S)).



En el caso de la Fig. 4.20 se ilustra las hendiduras mencionadas anteriormente al reforzar con MWNT's y MWOH. Sin embargo, la película que quedó sin reforzar, no muestra fisura alguna. En cuanto a la superficie de la película, se ve claramente la heterogeneidad presente en las películas, es decir, que no presenta misma morfología de un área a otra. En cuanto a las sombras negras presentes en las películas, se deben a que nuestro material, a pesar de estar reforzado, no es muy resistente al haz de los electrones, con una potencia de 20 Kv.

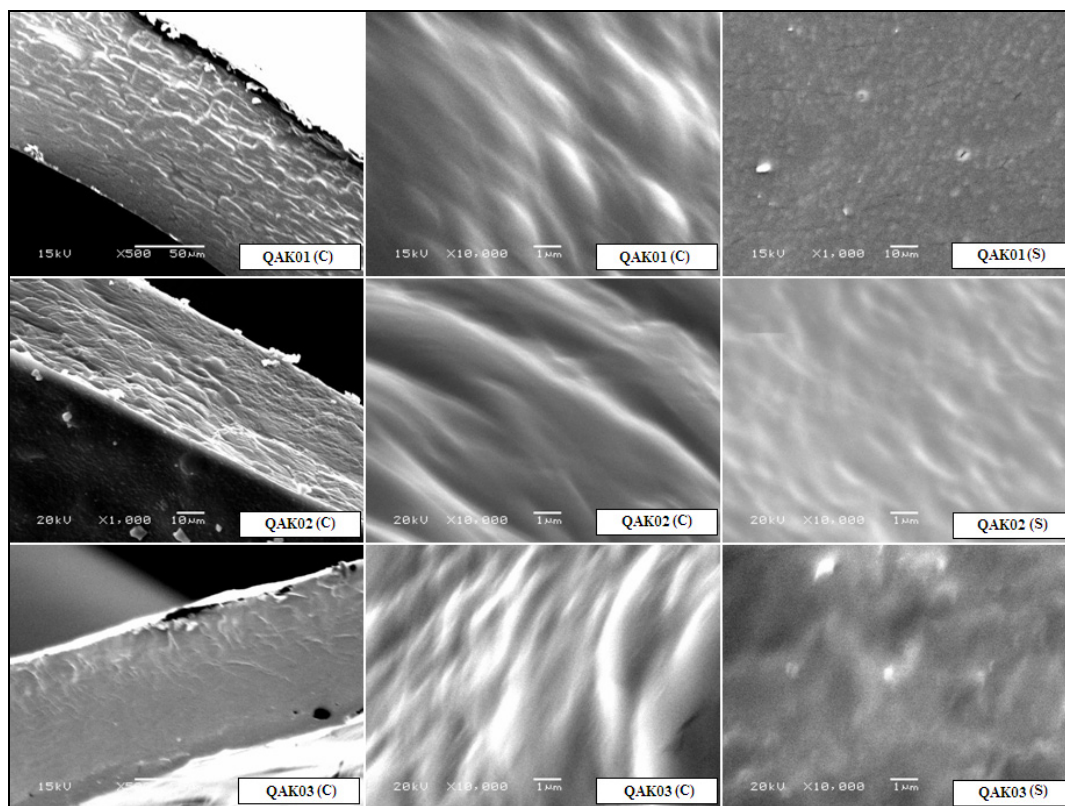


Fig. 4.21. Microscopia electrónica de barrido (SEM): Se observan las diferentes morfologías presentes en los cortes transversales del polímero quitosano – almidón reforzados con los nanotubos con la mayor (QAK01(C)), media (QAK02(C)) y menor (QAK03(C)) cantidad de queratina por interacción covalente, así como las morfologías en la superficie de la película de los mismos materiales QAK01(S), QAK02(S) y QAK03(S).

La Fig. 4.21 presenta las mismas características que la anterior. Presentando hendiduras en la superficie del corte transversal de las películas reforzadas con los nanotubos de carbono que se encuentran modificados por enlace covalente con queratina. En cuanto a la superficie de las películas, observamos una mejora en cuanto apariencia en comparación con la película original (QA).

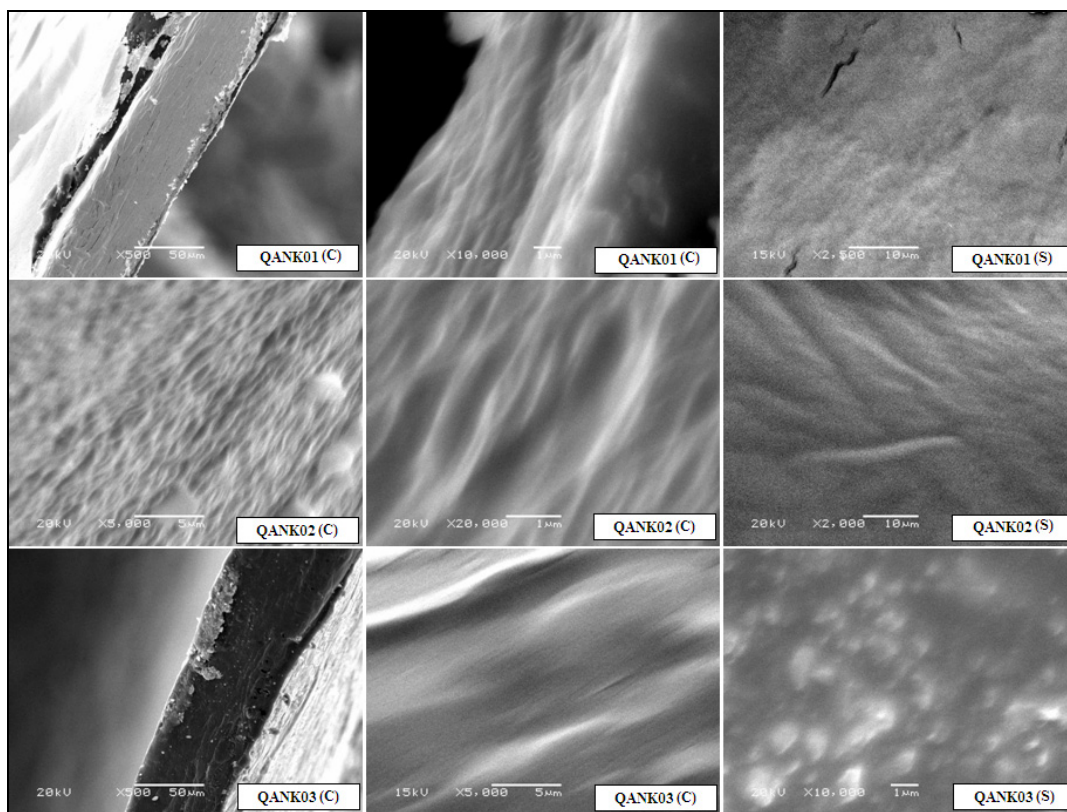


Fig. 4.22. Microscopía electrónica de barrido (SEM): Se observan las diferentes morfologías presentes en los cortes transversales del polímero quitosano – almidón reforzados con los nanotubos con la mayor (QANK01(C)), media (QANK02(C)) y menor (QANK03(C)) cantidad de queratina por interacción no covalente, así como las morfologías en la superficie de la película de los mismos materiales QANK01(S), QANK02(S) y QANK03(S).

La Fig. 4.22, donde el refuerzo se hace con nanotubos de carbono que contienen queratina por funcionalización no-covalente, observamos la misma morfología en el corte transversal de las películas, con sus respectivas hendiduras. Cuanto a su superficie, no podemos decir que presenta la misma homogeneidad en comparación con los de la figura anterior.

Por lo tanto, las hendiduras presentes en el área del corte transversal de las películas reforzadas con nanotubos de carbono, nos pueden ayudar a incrementar sus propiedades mecánicas. Debido a que se agregó el refuerzo en el co-polímero cuando el almidón se encontraba por arriba de su temperatura de gelatinización, donde el almidón se encuentra con una disminución en su cristalinidad, como consecuencia, el desenrollado de las dobles hélices de la amilopectina [83], atrapando a los nanotubos de carbono al enrollarse en ellos [84]. Debido a esto, es como se puede explicar la heterogeneidad presente en las películas, a causa de los diferentes entrecruzamientos que puede presentar la amilopectina en la película [85].

#### 4.3.1.3. Análisis Dinámico Mecánico DMA.

En las Fig. 4.23 y 4.24 contienen los resultados obtenidos mediante DMA del módulo de almacenamiento o elástico  $E'$  (habilidad del material para almacenar energía) para el copolímero Quitosano – Almidón como blanco y las muestras con los diferentes refuerzos utilizados.

En la Fig. 2.23 encontramos primeramente a los nanocompositos reforzados con los nanotubos de carbono de multipared (QAMWNTs), los nanotubos oxidados (QAMWOH) y los nanotubos de carbono a las condiciones de CK7511 (Denotado ahora como QAK01, debido a que contiene la mayor cantidad de queratina en las paredes de los nanotubos de carbono), CK5513 (Denotado ahora como QAK02, debido a que contiene la mediana cantidad de queratina en las paredes de los nanotubos de carbono) y CK6511 (Denotado ahora como QAK03, debido a que contiene la menor cantidad de queratina en las paredes de los nanotubos de carbono).

Mientras que en la Fig. 4.24 comparamos a los nanocompositos reforzados a las condiciones de NCK7511 (Denotado ahora como QANK01, debido a que contiene la mayor cantidad de queratina en las paredes de los nanotubos de carbono), NCK6511 (Denotado ahora como QANK02, debido a que contiene la mediana cantidad de queratina en las paredes de los nanotubos de carbono) y NCK5513 (Denotado ahora como QANK03, debido a que contiene la menor cantidad de queratina en las paredes de los nanotubos de carbono)



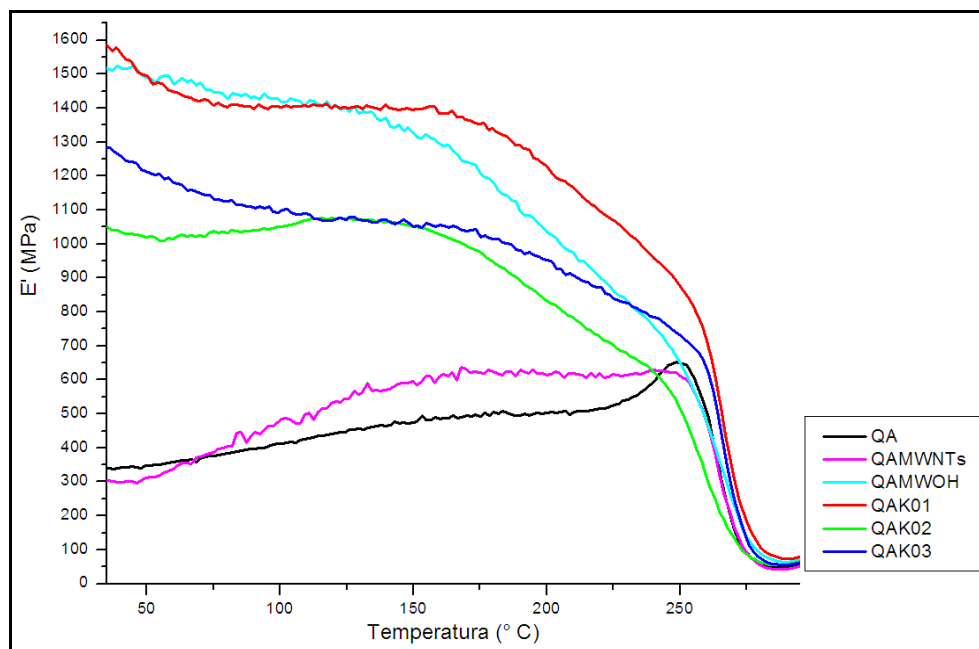


Fig. 4.23. Análisis dinámico Mecánico (DMA): Diferencias en el modulo de almacenamiento o elástico ( $E'$ ) de las películas Quitosano – Almidón (QA) y de los nanocompositos QAMWNTs, QAMWOH, QAK01, QAK02 y QAK03

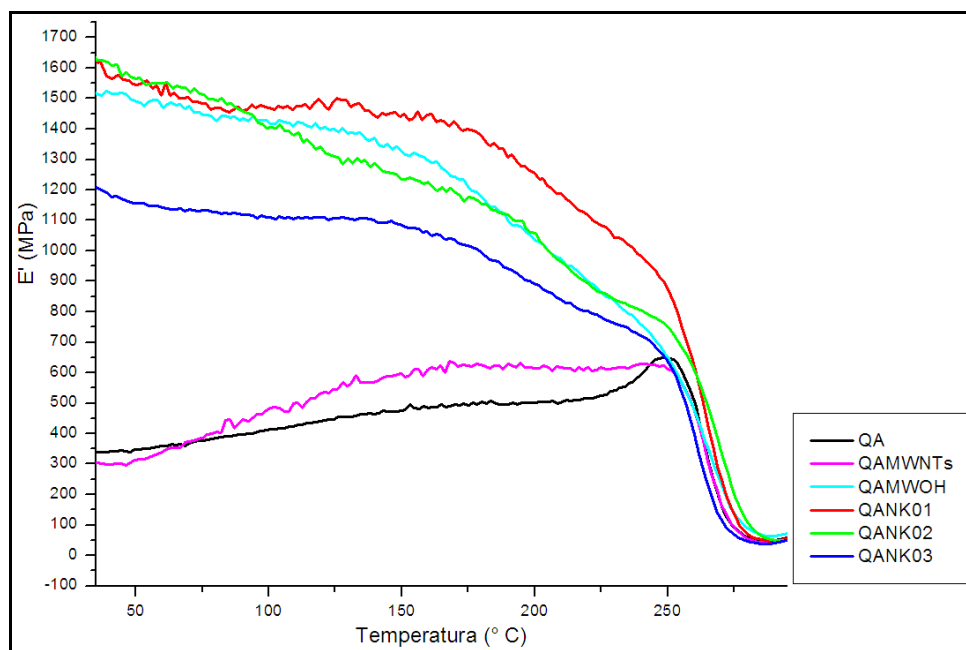


Fig. 4.24. Análisis dinámico Mecánico (DMA): Diferencias en el modulo de almacenamiento o elástico ( $E'$ ) de las películas Quitosano – Almidón (QA) y de los nanocompositos QAMWNTs, QAMWOH, QANK01, QANK02 y QANK03

En las dos figuras mencionadas en el párrafo anterior, analizamos su comportamiento dinámico-mecánico reflejado en el modulo elástico ( $E'$ ), a cinco diferentes temperaturas (35°, 100°, 150°, 200°, y 250° C), debido a que los valores de su modulo elástico tiene variaciones significativas conforme se va haciendo el barrido de temperatura y hasta los 250° C es cuando el material empieza a tener un comportamiento viscoelástico y por consiguiente, su degradación.

En la Tabla 4.07 encontramos los valores tabulados del modulo elástico ( $E'$ ) a diferentes temperaturas de Análisis dinámico Mecánico (DMA) del copolímero Quitosano-Almidón y con sus diferentes condiciones de refuerzo por interacción covalente (QAK01, QAK02 y QAK03), y en la Tabla 4.08 los refuerzos que se encuentran por interacción no-covalente (QANK01, QANK02 y QANK03). En ambas Tablas se hace el comparativos con las muestras que contienen los refuerzos MWNT's y MWOH (QAMWNTs y QAMWOH respectivamente).

*Tabla. 4.07. Tabla comparativa del modulo elástico ( $E'$ ) a diferentes temperaturas de Análisis dinámico Mecánico (DMA) por interacción covalente en MPa.*

	Temperatura				
	35° C	100° C	150° C	200° C	250° C
<b>QA</b>	340.62	413.55	475.04	502.7	647.58
<b>QAMWNT's</b>	303.15	484.54	596.13	615.11	612.52
<b>QAMWOH</b>	1517.2	1417.1	1331.1	1034.5	645.19
<b>QAK03</b>	1282.6	1100.4	1051.3	953.33	729.02
<b>QAK02</b>	1051.55	1051.1	1054	836.81	519.25
<b>QAK01</b>	1587.64	1403	1392.7	1229.6	875.09

*Tabla. 4.08. Tabla comparativa del modulo elástico ( $E'$ ) a diferentes temperaturas de Análisis dinámico Mecánico (DMA) por interacción no-covalente en MPa.*

	Temperatura				
	35° C	100° C	150° C	200° C	250° C
<b>QA</b>	340.62	413.55	475.04	502.7	647.58
<b>QAMWNT's</b>	303.15	484.54	596.13	615.11	612.52
<b>QAMWOH</b>	1517.2	1417.1	1331.1	1034.5	645.19
<b>QANK03</b>	1210	1111.2	1086.5	891.31	639.85
<b>QANK02</b>	1626.5	1405	1234.9	1056.6	746.61
<b>QANK01</b>	1618.7	1469.8	1441.9	1253.7	866.75

Sin embargo, al analizar las tablas anteriores, es necesario hacer un comparativo entre nuestra muestra sin reforzar (QA) y los diferentes nanocompositos que fueron reforzados con los

nanotubos crudos y oxidados, así como las muestras que resultaron con las mayores, medianas y menores cantidades de queratina en las paredes de los nanotubos de carbono por ambas interacciones. Todo esto, para tener claro el aporte significativo del refuerzo a nuestro copolímero y poder llegar a una conclusión significativa.

Para esto, en las Tablas 4.09 y 4.10 se tabularon los porcentajes de incremento del módulo elástico ( $E'$ ) de los diferentes nanocompositos con respecto al copolímero Quitosano-Almidón (QA) como blanco a las diferentes temperaturas del Análisis Dinámico Mecánico. En la Tabla 4.09 se encuentran los nanocompositos QAK01, QAK02 y QAK03, mientras que en la tabla 4.10 se encuentran los nanocompositos QANK01, QANK02 y QANK03. En ambas tablas se encuentran los nanocompositos QAMWNTs y QAMWOH.

Tabla. 4.09. Tabla comparativa del % de incremento del módulo elástico ( $E'$ ) de los nanocompositos por interacción covalente con respecto al copolímero Quitosano-Almidón (QA) como blanco.

	Temperatura				
	35° C	100° C	150° C	200° C	250° C
<b>QAMWNTs</b>	-11	17.17	25.49	22.36	-5.41
<b>QAMWOH</b>	345.42	242.67	180.21	105.79	-0.37
<b>QAK03</b>	276.55	166.09	121.31	89.64	12.58
<b>QAK02</b>	208.72	154.17	121.88	66.46	-19.82
<b>QAK01</b>	366.1	239.26	193.18	144.6	35.13

Tabla. 4.10. Tabla comparativa del % de incremento del módulo elástico ( $E'$ ) de los nanocompositos por interacción no-covalente con respecto al copolímero Quitosano-Almidón (QA) como blanco.

	Temperatura				
	35° C	100° C	150° C	200° C	250° C
<b>QAMWNTs</b>	-11	17.17	25.49	22.36	-5.41
<b>QAMWOH</b>	345.42	242.67	180.21	105.79	-0.37
<b>QANK03</b>	255.23	168.7	128.72	77.3	-1.19
<b>QANK02</b>	377.51	239.74	159.96	110.19	15.29
<b>QANK01</b>	375.22	255.41	203.53	149.39	33.84

En ambas tablas podemos observar valores negativos, esto es debido a que su módulo elástico a esa temperatura es menor que la del copolímero Quitosano-Almidón. Este caso se ve reflejado primeramente en el nanocomposito QAMWNTs, esto se debe a que estas condiciones, el refuerzo es solo con MWNTs sin funcionalizar, por lo que puede generar aglomeraciones en

---

---

ciertas áreas de nuestro copolímero y por ende, afectar su comportamiento elástico al ser evaluado a una temperatura cercana a la del medio ambiente (35° C). Sin incluir la condición pasada, todos los nanocompositos presentan valores positivos hasta llegar a una temperatura de 250° C., que es donde empieza a manifestarse su un declive en las Fig. 4.23 y 4.24, y por lo consiguiente, su comportamiento viscoelástico.

El comportamiento del modulo elástico ( $E'$ ) en los nanocompositos reforzados con los nanotubos modificados por interacción covalente (QAK01, QAK02 y QAK03) con respecto a la temperatura se puede ver más claro en la Fig. 4.25, donde graficamos el porcentaje de incremento de  $E'$  con respecto a las 5 temperaturas analizadas. Aquí es muy claro, como el nanocomposito QAK01 obtiene los mayores porcentajes de incremento en comparación con las otras muestras en las diferentes temperaturas. Solo a la temperatura de 100° C podemos observar una ligera diferencia entre el QAMWOH con respecto al QAK01.

Por otro lado, observamos como que el nanocomposito QAMWNTs obtiene los peores porcentajes de incremento en el modulo elástico, esto es debido a que no se encuentra funcionalizado y por lo tanto, se comprueba que no hay una buena distribución y estabilización de los MWNT's en la matriz polimérica. En cuanto a los nanocompositos QAK02 y QAK03 no se muestra mucha diferencia entre ellos a las diferentes temperaturas analizadas.

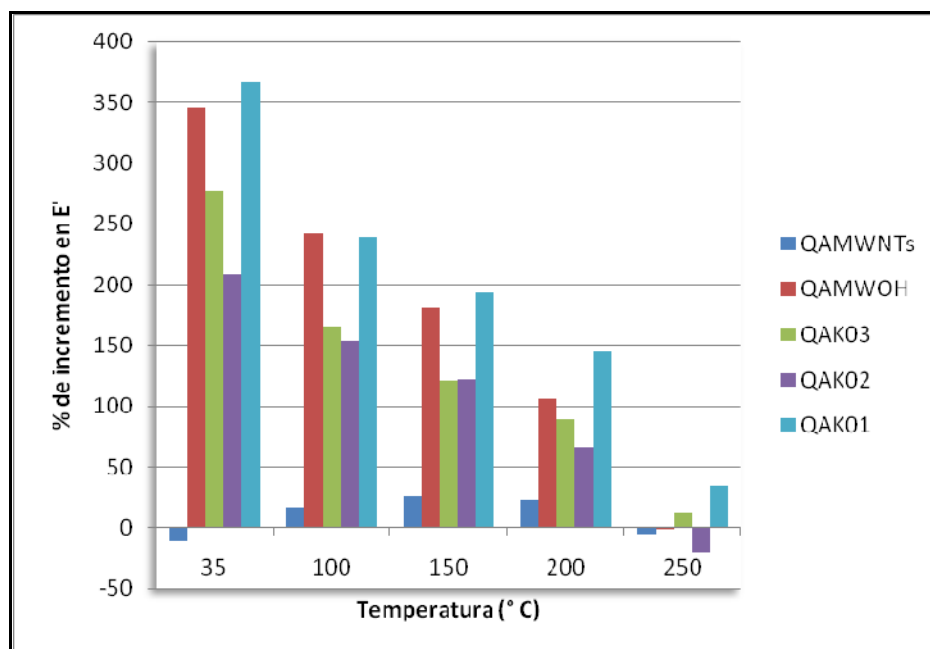


Fig. 4.25. Variación en el % de incremento del módulo elástico ( $E'$ ) con respecto a la temperatura del análisis de DMA de los nanocompositos *QAMWNTs*, *QAMWOH*, *QAK01*, *QAK02* y *QAK03* con respecto al copolímero *Quitosano-Almidón (QA)* como blanco.

Sin embargo, cuando graficamos el módulo elástico ( $E'$ ) con respecto a cada una de las muestras (Fig. 4.26), observamos que los mejores porcentajes en el incremento de  $E'$  es a una temperatura cercana a la ambiente (35° C), esto se ve reflejado en todos nuestros nanocompositos, siendo como única excepción el que se encuentra reforzado solamente con los MWNT's (*QAMWNTs*). Por el contrario, a los 250° C, podemos encontrar porcentajes negativos, reflejando valores en su  $E'$  inferiores a la del copolímero original.

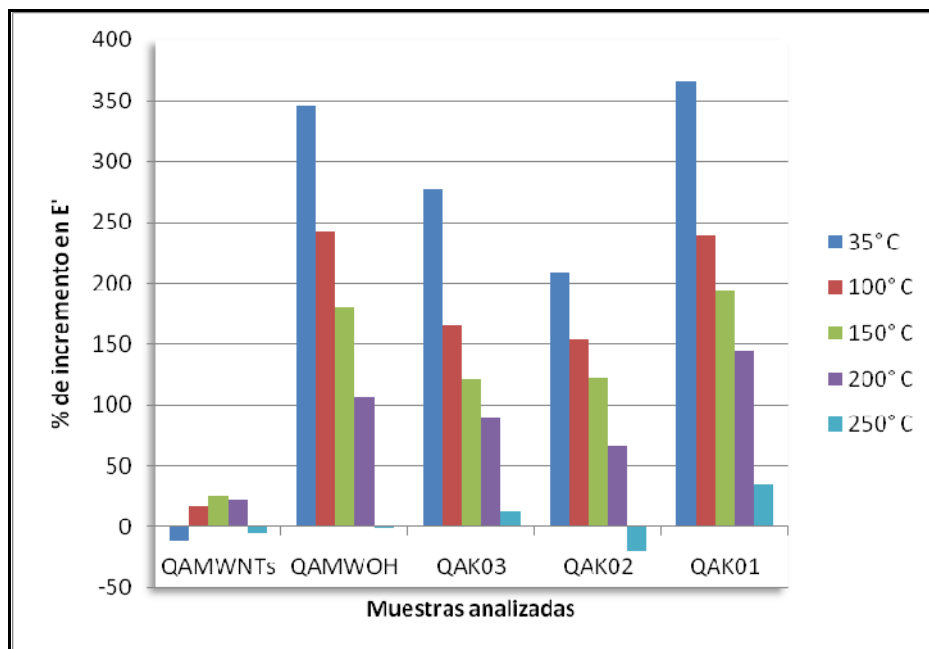


Fig. 4.26. Variación en el % de incremento del módulo elástico ( $E'$ ) con respecto a los nanocompositos QAMWNTs, QAMWOH, QAK01, QAK02 y QAK03 en base al copolímero Quitosano-Almidón (QA) como blanco de las temperaturas de análisis del DMA.

Ahora para observar el comportamiento del módulo elástico ( $E'$ ) en los nanocompositos reforzados con los nanotubos modificados por interacción no-covalente (QANK01, QANK02 y QANK03) con respecto a la temperatura, se ve en la Fig. 4.27, donde graficamos el porcentaje de incremento de  $E'$  con respecto a las 5 temperaturas analizadas. Aquí se ve claramente como a una temperatura cercana a la del medio ambiente ( $35^\circ\text{C}$ ) las muestras QANK02 y QANK01 no muestran mucha diferencia entre ellos, encabezando los mayores valores en el incremento porcentual del valor de  $E'$ . A esa misma temperatura, le sigue el valor del nanocomposito QAMWOH, posteriormente la del QANK03 y finalmente el QAMWNTs. A la temperatura de  $100^\circ\text{C}$  encontramos que el QAMWOH, QANK02 y QANK01 presentan valores porcentuales muy similares, sin embargo el QANK01 encabeza la lista. A los  $150^\circ$  y  $200^\circ\text{C}$  encontramos que el nanocomposito QAK01 sigue encabezando la lista, siguiéndole el QAMWOH y QANK02 a los  $150^\circ\text{C}$  y el QANK02 y QAMWOH a los  $200^\circ\text{C}$ . Ya a los  $250^\circ\text{C}$ , los únicos que presentan incrementos positivos son las muestras QANK02 y QANK01, encabezando este ultimo la lista.

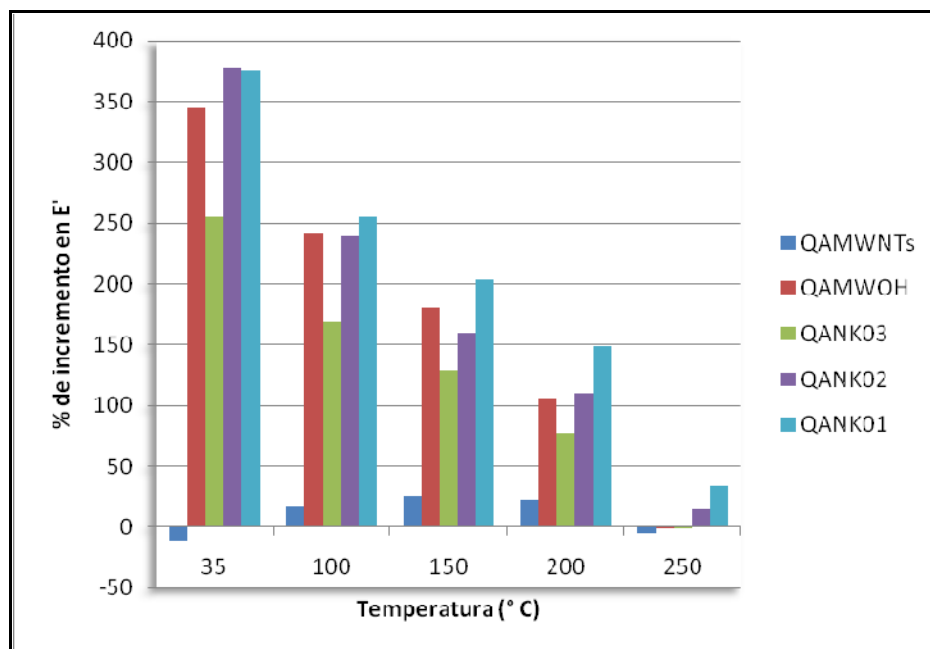


Fig. 4.27. Variación en el % de incremento del módulo elástico ( $E'$ ) con respecto a la temperatura del análisis de DMA de los nanocompositos *QAMWNTs*, *QAMWOH*, *QANK01*, *QANK02* y *QANK03* con respecto al copolímero *Quitosano-Almidón (QA)* como blanco.

Sin embargo, cuando graficamos el módulo elástico ( $E'$ ) con respecto a cada una de las muestras (Fig. 4.28), observamos que al igual que con la interacción covalente, los no-covalente muestran los mejores porcentajes en el incremento de  $E'$  a una temperatura cercana a la ambiente ( $35^{\circ}\text{C}$ ), esto se ve reflejado en todos nuestros nanocompositos, siendo el *QAMWNTs* la excepción. Por el contrario, a los  $250^{\circ}\text{C}$  podemos encontrar porcentajes negativos, reflejando valores en su  $E'$  inferiores a la del copolímero original.

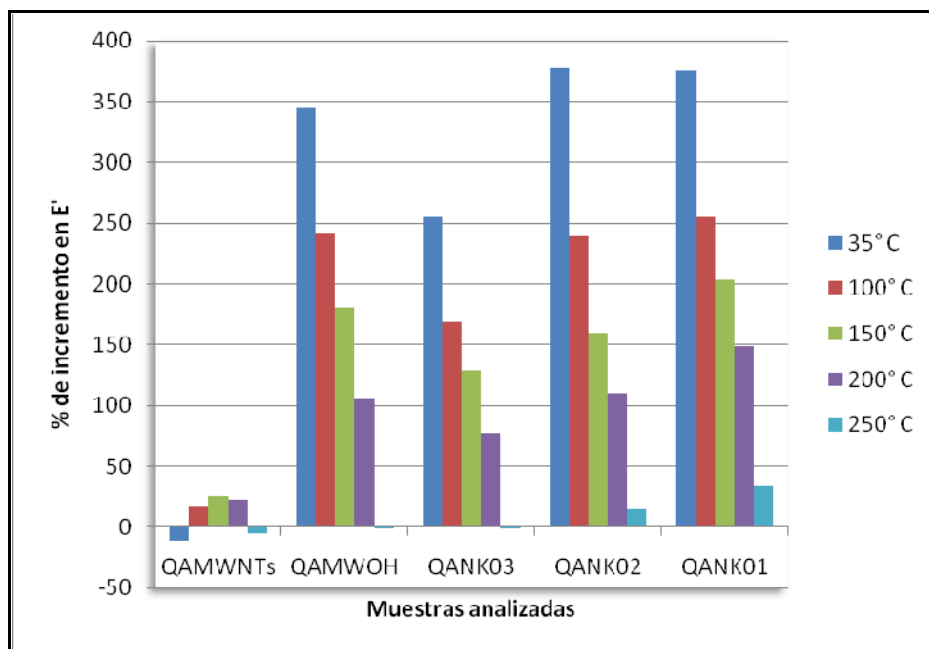


Fig. 4.28. Variación en el % de incremento del modulo elástico ( $E'$ ) con respecto a los nanocompositos QAMWNTs, QAMWOH, QANK01, QANK02 y QANK03 en base al copolímero Quitosano-Almidón (QA) como blanco de las temperaturas de análisis del DMA.

Cabe mencionar, que tanto el nanocomposito QAK01 y QANK01 se observa un excelente incremento porcentual en el valor de  $E'$  a los 250° C, en un 35 y 33 por ciento respectivamente. Este comportamiento se produce gracias a una mayor movilidad de las cadenas poliméricas a esas condiciones de refuerzo al incrementarse la temperatura [46].

En las Fig. 4.29 y 4.30 encontramos graficados los valores de modulo de perdida o viscoso ( $E''$ ). En La Fig. 4.29 nos reflejan los valores de los nanocompositos cuyo refuerzo se encuentra por interacción covalente, y en la Fig. 4.30 los que se encuentran por interacción no-covalente. El valor de  $E''$ , como su nombre lo dice, refleja el comportamiento viscoso del nanocompositos y la temperatura de transición vítrea de nuestro material ( $T_g$ ).



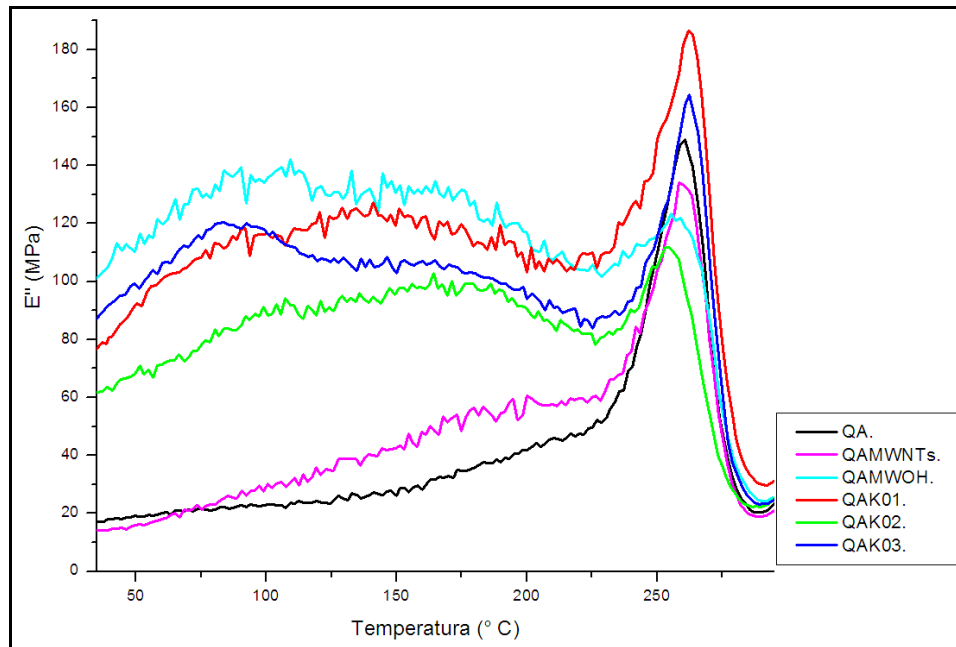


Fig. 4.29. Análisis dinámico Mecánico (DMA): Diferencias en el modulo de perdida o viscoso ( $E''$ ) de las películas Quitosano – Almidón (QA) y de los nanocompositos QAMWNTs, QAMWOH, QAK01, QAK02 y QAK03

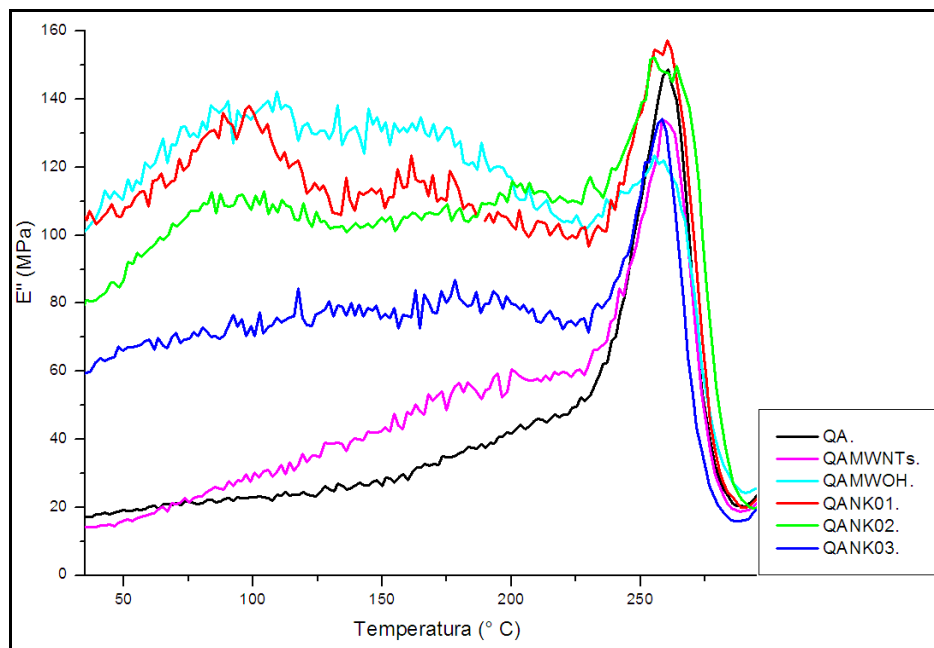


Fig. 4.30. Análisis dinámico Mecánico (DMA): Diferencias en el modulo de perdida o viscoso ( $E''$ ) de las películas Quitosano – Almidón (QA) y de los nanocompositos QAMWNTs, QAMWOH, QANK01, QANK02 y QANK03

La disipación de la energía manifiesta en si una fricción interna en el material. En un compuesto de matriz polimérica esta disipación de energía ocurre a nivel de la interfase donde se

desarrolla una fricción entre el refuerzo y la matriz [46]. La fricción interna puede determinarse mediante la relación entre la energía perdida y la energía almacenada ( $E''/E'$ ), conocida como tangente de  $\delta$  ( $\text{Tan } \delta$ ). La cantidad de energía interna disipada en la interface depende del grado de adhesión entre las fases, por lo que una adhesión refuerzo/matriz débil promoverá una alta fricción interna que se verá reflejada en altos valores de tangente de  $\delta$  [46]. Las Tablas 4.11 y 4.12 muestran los valores de tangente de  $\delta$ , es decir los coeficientes de disipación de energía. Se observa en estos resultados que los nanocompositos reforzados con los nanotubos de carbono crudos (QAMWNTs) no existe una diferencia considerable en su coeficiente de dispersión, sin embargo, al momento de funcionalizarlos por oxidación (QAMWOH) y con los nanotubos de carbono que interactuaran mediante enlace covalente y no covalente con la cantidad mayor (QAK01 y QANK01), media (QAK02 y QANK02) y menor (QAK03 y QANK03) de queratina tienen un menor coeficiente de dispersión. Esto permite deducir que se ha logrado una buena interfase entre los materiales ya que la fricción interna entre las cadenas poliméricas ha disminuido notablemente gracias a los puentes de hidrógeno generados entre los grupos funcionales de la queratina y los grupos carbonilos y carboxilos de los nanotubos oxidados (MWOH) con los grupos aminos e hidroxilos de la matriz quitosano – almidón, lo que limita su movilidad y por lo tanto disminuye su fricción.

*Tabla. 4.11. Análisis dinámico Mecánico (DMA): Valores máximos de la  $\text{Tan } \delta$  y temperatura de transición vítrea por intensidad del pico de la  $\text{Tan } \delta$  y por el modulo de perdida ( $E''$ ) por interacción covalente.*

Muestra	Tg ( $\text{Tan } \delta$ )	Tg ( $E''$ )	Valor máximo en $\text{Tan } \delta$
<b>QA</b>	272° C	261° C	0.53
<b>QAMWNTs</b>	275° C	258° C	0.5
<b>QAK02</b>	280° C	262° C	0.49
<b>QAK03</b>	276° C	253° C	0.44
<b>QAK01</b>	277° C	262° C	0.43
<b>QAMWOH</b>	279° C	255° C	0.42

Tabla. 4.12. Análisis dinámico Mecánico (DMA): Valores máximos de la  $Tan \delta$  y temperatura de transición vítrea por intensidad del pico de la  $Tan \delta$  y por el modulo de perdida ( $E''$ ) por interacción no-covalente.

Muestra	Tg ( $Tan \delta$ )	Tg ( $E''$ )	Valor máximo en $Tan \delta$
QA	272° C	261° C	0.53
QAMWNTs	275° C	258° C	0.5
QANK03	274° C	258° C	0.48
QANK02	281° C	255° C	0.47
QANK01	282° C	260° C	0.46
QAMWOH	279° C	255° C	0.42

Como ya se menciona anteriormente, mediante el análisis mecánico dinámico es posible determinar la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) [87]. En un estudio realizado por Martínez-Hernández A.L. [46], señala que ésta debe de ser tomada como el máximo valor del modulo de perdida ( $E''$ ), mientras que otras fuentes [87], asignan a esta transición al pico de la tangente delta ( $Tan \delta$ ), la cual también se define como la media de amortiguamiento del material. Debido a que los nanocompositos no se caracterizaron por calorimetría diferencial de barrido (DSC), se considero a la  $Tan \delta$  graficada en las Fig. 4.31 y 4.32.

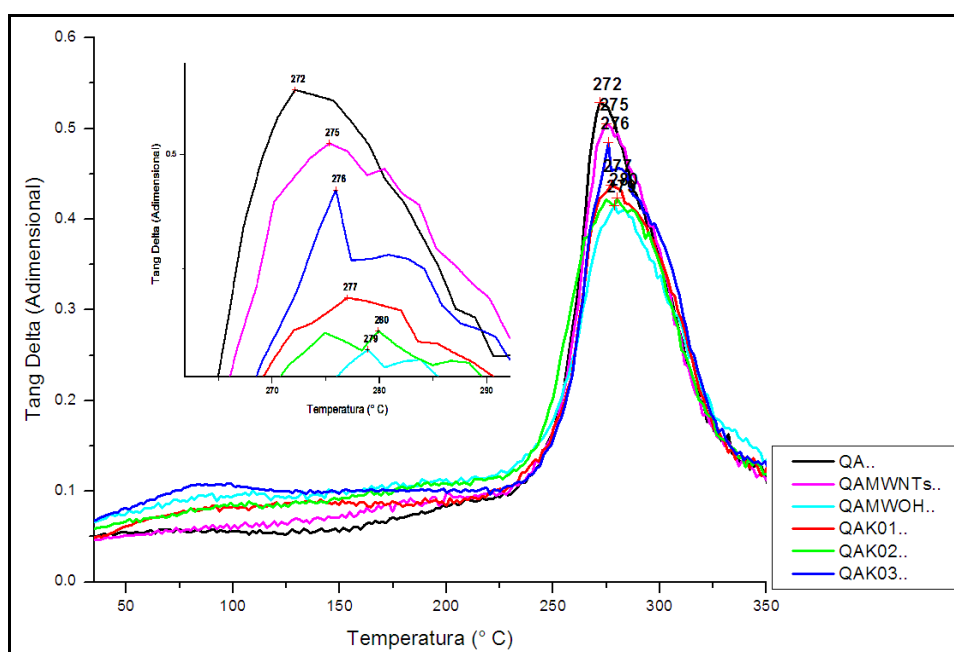


Fig. 4.31. Análisis dinámico Mecánico (DMA): Tangente delta o medida de amortiguamiento ( $Tan \delta$ ) de las películas Quitosano – Almidón (QA) y de los nanocompositos QAMWNTs, QAMWOH, QAK01, QAK02 y QAK03

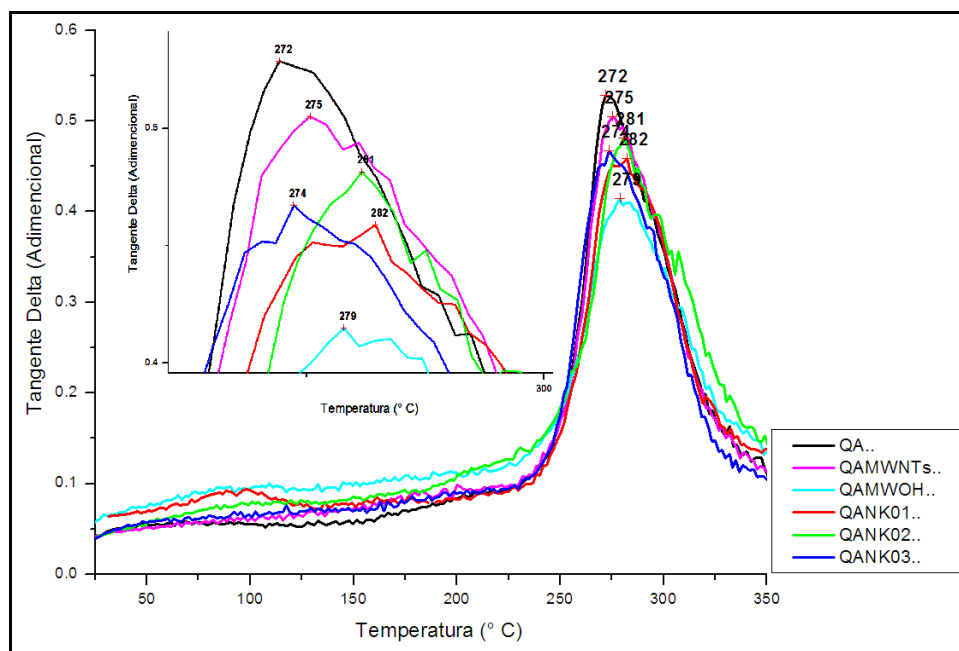


Fig. 4.32. Análisis dinámico Mecánico (DMA): Tangente delta o medida de amortiguamiento ( $Tan \delta$ ) de las películas Quitosano – Almidón (QA) y de los nanocompositos QAMWNTs, QAMWOH, QANK01, QANK02 y QANK03

Para hacer una comparación entre la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) obtenida mediante los valores de  $E''$  y la  $Tan \delta$ , se elaboraron las Tablas 4.11 y 4.12. En la Tabla 4.11 se tabulan los valores máximos de la  $Tan \delta$  ordenados en forma descendente y la temperatura de transición vítrea del compuesto Quitosano – Almidón (QA) y de los nanocompositos reforzados con nanotubos de carbono modificados por enlace covalente con la queratina (QAK01, QAK02 y QAK03). Y la Tabla 4.12 se tabulan los nanocompositos reforzados con nanotubos de carbono modificados por interacción no-covalente con la queratina (QANK01, QANK02 y QANK03). En ambas tablas se encuentran los nanocompositos reforzados con MWNT's y MWOH (QAMWNTs y QAMWOH respectivamente).

Considerando la  $T_g$  de la  $Tan \delta$ , podemos observar en la Tabla 4.11 que el incremento es muy significativo en los nanocompositos. A pesar de que el valor de  $E'$  siempre estuvo encabezado por la muestra QAK01, en el caso de la  $T_g$ , la muestra QAK02 lo incrementa hasta por  $8^\circ C$  con respecto al compuesto QA. Además que el nanocomposito QAMWOH logro aumentar  $7^\circ C$ . En tercer lugar se encuentra el nanocomposito QAK01 con un incremento de  $5^\circ C$ . A pesar de que los MWNT's no obtuvieron buena dispersión en la matriz polimérica,

reflejándose en los valores tan mínimos en su modulo elástico, logro aumentar la Tg de nuestro material (3° C). Sin embargo, queda en último lugar en cuanto a interacción covalente se refiere, ya que el QAK03 logro un aumento de 4° C.

En la Tabla 4.12, podemos observar que los nanocompositos obtuvieron incrementos significativos en su Tg por Tan  $\delta$ . Los nanocompositos QANK01 y QANK02 se encuentran a la cabeza con un incremento de 10° y 9° C con respecto al composito QA. Mientras que el QAMWOH se encuentra en tercer lugar con su incremento de 7° C. Sin embargo, la muestra QANK03 se encuentra a 1° C por debajo del QAMWNTs.

## V. Conclusiones.

### 5.1. Objetivos alcanzados.

De acuerdo a los diferentes resultados obtenidos a lo largo de toda esta investigación, se encontró que este nuevo material si se ve afectado significativamente al llevar a cabo nuestro refuerzo con los nanotubos de carbono, pero estos deben de ser necesariamente funcionalizados para que sus propiedades mecánicas y térmicas puedan ser compartida a la matriz y así obtener los resultados esperados de un refuerzo nanoestructurado. Detallando cada experimentación desarrollado en este trabajo, se llego a lo siguiente:

### 5.2. Aportaciones.

Primeramente, en la oxidación de los MWNT's con los ácidos fuertes, encontramos que el tiempo de reacción es un factor muy importante al oxidarlos. Esto se debe a que tiempos como el de una hora y medio, prácticamente no se ven señales en la espectroscopia IR de grupos CO que garantice la funcionalización, sin embargo, tiempos de reacción como el de seis hora o el de veinticuatro horas, prácticamente los paredes externas de los nanotubos de carbono de multipared se ven seriamente dañadas, al presentar varias irregularidades en el espectro de IR. Posteriormente, en la caracterización por EDS, los nanotubos oxidados con un tiempo de reacción de tres horas, presentan mayor porcentaje de oxígeno que el de los demás, además que en el espectro de IR, se ve claramente las vibraciones  $\nu(\text{C}=\text{O})$  a los  $1726 \text{ cm}^{-1}$ . Mientras que por caracterización Raman en los nanotubos oxidados por tres horas, se obtiene una mayor área bajo la curva en el pico D, reflejándonos un aumento en los defectos de las paredes de los nanotubos de carbono y a la vez, un aumento significativo en la banda G, que indica un aumento en las vibraciones de los átomos de carbono en las paredes de los nanotubos, debido a los defectos generados en su superficie. La razón que la relación D/G sea inferior la de los nanotubos oxidados que la de los MWNT's, puede deberse a que tal la vibración en las paredes de los nanotubos de carbono, que llega a opacar la banda de los defectos, pero eso no significa que

---

---

disminuyan la calidad de funcionalización en las paredes de los nanotubos de carbono. En TEM, observamos que la reacción en reflujo con los ácidos, si llega a romper los extremos de los MWNT's- Por lo tanto, se concluye que el tiempo idóneo de reacción en medio ácido para los MWNT's es de tres horas y que efectivamente, se encuentran funcionalizados con grupos hidroxilos.

En cuanto a la modificación en las paredes de los nanotubos de carbono por interacción covalente y no-covalente, encontramos que dentro de la espectroscopia Raman, las muestras por interacción covalente van a presentar una mayor intensidad en la banda D debido al aumento en los defectos en las paredes de los nanotubos de carbono gracias a la generación de nuevos enlaces covalentes entre la proteína y los MWOH, mientras que por interacción no covalente, la intensidad de la banda G aumentara significativamente con respecto a la de los MWNT's debido a la excitación que existe en las vibraciones de los átomos de carbono en las paredes de los nanotubos por la adsorción que existe entre la queratina y los MWNT's. De acuerdo a lo anterior, observamos que las muestras CK7511 y CK7512, debido a su bajo valor en la banda G, pueden tener mayor cantidad de queratina en sus paredes, mientras que las muestras CNK6513 y CNK7511, por su alto valor en la misma banda y debido a la interacción no-covalente existente entre ellas, se concluye que contienen una buena cantidad de queratina en sus paredes.

Sin embargo, no es hasta la cuantificación de la queratina por el método de Bradford, donde por colorimetría, se llega a la conclusión de que las muestras CK7511 y NCK7511 contienen la mayor cantidad de queratina en las paredes de los nanotubos de carbono. Mientras que las muestras CK5513 y NCK6511 contienen las cantidades medias de queratina y las muestras CK6511 y NCK5513 las más bajas cantidades de queratina en las paredes de los nanotubos de carbono por las interacciones covalentes y no-covalentes.

Ya solo espectroscopia IR se encontraron los grupos funcionales característicos de la queratina, y que estuviesen presentes las muestras seleccionadas de la cuantificación, dando como resultado, la presencia de vibraciones N-H de los grupos amidas en todas las muestras analizadas.

---

Al haber seleccionado nuestras muestras, fue hora de sintetizar al copolímero quitosano – almidón y reforzarlos con las muestras seleccionadas de la cuantificación, para posteriormente evaluarlas por espectroscopia infrarroja, SEM y DMA.

Por parte de la espectroscopia IR, se concluye que dentro de la matriz quitosano – almidón, existe la unión entre los grupos hidroxilos del almidón con los grupos amino del quitosano, generando grupos amidas en toda la matriz. Sin embargo, no se encontraron diferencias significativas al momento de reforzarlos con los materiales nanoestructurados, debido al porcentaje de refuerzo que se hace (0.5 %).

Posteriormente, al analizar la morfología del copolímero y de los diferentes nanocompositos, se observó que el QA no presenta hendiduras en el corte transversal de la película, mientras que los diferentes nanocompositos si presentan significativamente, hendiduras en el corte. Estos cortes son lo que le da la propiedad al material de aumentar sus propiedades mecánicas. Mientras que en la morfología de su superficie, encontramos que no son muy resistentes al haz electrónico del microscopio, a tal grado que a cinco mil ampliaciones, la muestra empezaba a degradarse. La heterogeneidad de su superficie, se debe principalmente a la acción de la amilopectina.

Los resultados sobresalientes de esta investigación, definitivamente se ven reflejados en su análisis dinámico-mecánico, ya que al hacer un análisis de su modulo elástico o de almacenamiento ( $E'$ ) a las temperaturas de 35°, 100°, 150°, 200° y 250° C, encontramos que a la temperatura cercana a la del medio ambiente (35° C), la muestra QAK01 su  $E'$  crece hasta un 350% más con respecto al copolímero quitosano – almidón y conforme va aumentando la temperatura, el valor de  $E'$  disminuye en todas los nanocompositos, siendo esta muestra, la única que sigue conservando un incremento porcentual en comparación al QA. En cuanto a los reforzados con nanotubos que interactúan mediante no-covalente con la queratina, la muestra QANK01 es la que le da más estabilidad al material en cuanto a su valor de  $E'$  se refiere conforme se va incrementando la temperatura.

Por otro lado, hablando de los nanocompositos reforzados con los MWNT's y MWOH (QAMWNTs y MWOH respectivamente) concluimos lo siguiente: Definitivamente si es necesaria la funcionalización de los MWNT's para utilizarlos como refuerzo en nuestra matriz



---

---

polimérica, debido a que en los datos tabulados, no encontramos aumento significativo en el valor de  $E'$  con respecto al QA, es más, a temperaturas cercanas a la del medio ambiente, arrojan valores negativos. Mientras que el nanocomposito QAMWOH, definitivamente nos arrojan valores muy significativos, de hecho, hasta superiores que la de los QAK02 y QAK03 en todas las temperaturas analizadas y en las muestras QAK02 a las temperaturas de 100° y 150° C, y en QAK03 se mostro superior en el valor de  $E'$  en todas las temperaturas analizadas.

En cuanto a la  $T_g$  de QA y de los nanocompositos analizados a partir de la  $\text{Tan } \delta$ , encontramos que las muestras QANK01, QANK02 y QAK02, son las muestras con mayor incremento en su  $T_g$ , de 10°, 9° y 8° C más con respecto a QA. Después de estos nanocompositos, le sigue el QAMWOH, con un aumento de 7° C, mientras que las demás muestras se encuentran por debajo de este valor.

Por último, en cuanto al valor máximo en  $\text{Tan } \delta$ , que mientras más pequeño sea, mayor es la dispersión y mejor es el refuerzo en la matriz polimérica, al analizar los datos tabulados, encontramos que el nanocomposito QAMWOH presenta el de menor valor, mientras que QAK01 y QANK01 le siguen en los valores. Lo que si es muy evidente, es que el nanocomposito QAMWNTs solo existe una diferencia de una centesima en comparación con la matriz sin reforzar (QA).

De todo lo anterior, llego a la siguiente conclusión: ciertamente si es necesario el funcionalizar a los MWNT's para utilizarlos como refuerzo en una matriz polimérica. Sin embargo, el injertarles una proteína o el solo reaccionar a los MWNT's por interacción no-covalente, solo le da estabilidad térmica a nuestro nanocomposito y efectivamente, influye mucho una buena presencia de la queratina en las paredes de los nanotubos de carbono. Aunque el simple hecho de oxidarlos (QAMWOH) dio excelentes resultados, compitiendo con los nanocompositos con buenas cantidades de queratina presentes en las paredes de los nanotubos de carbono y hasta dar una buena dispersión en la matriz, según el valor de su  $\text{Tan } \delta$ . Por lo consiguiente, una forma económica de poder reforzar a las matrices poliméricas y probablemente el de escalar este material a nivel industrial, sería sencillamente el de oxidar a los MWNT's.

### 5.3. Trabajos a futuros.

Se le puede dar seguimiento a este trabajo a diferentes aplicaciones, debido a las diferentes propiedades características del quitosano y la manejabilidad que le proporciona el almidón, aunado al aumento de su modulo elástico con los MWNT's modificados. Es decir, que con estas propiedades, el lector puede encontrar infinidad de aplicaciones, tanto en la investigación como en la industria. Cuestiones que no fueron tratados en esta investigación.

Sin embargo, se puede sugerir a encontrar una mayor optimización de injerto o adsorción entre la queratina con los nanotubos de carbono, tomando como variables, los diferentes reactivos utilizados en las reacciones de injerto y adsorción.

## Literatura Citada

- [01] Iijima S., Helical Microtubules of Graphitic Carbon, *Nature*, Vol. 354, 6348, 1991, Págs. 56-58
- [02] Thostenson E.T., Ren Z., Chou T.W., Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: A review, *Composites Science and Technology*, Vol. 61, 13, 2001, Págs. 1899-1912
- [03] Velasco-Santos C., Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Querétaro, facultad de Ingeniería, 2003.
- [04] Tasis D., Tagmatarchis N., Bianco A., Prato M., Chemistry of carbon nanotubes, *Chemical Reviews*, Vol. 106, 3, 2006, Págs. 1105-1136.
- [05] Velasco-Santos C., Martínez-Hernández A.L., Castaño-Meneses V.M., *New Topics in Nanotechnology Research*, Cap. 4: Carbon Nanotube-Polymer Nanocomposites: Principles and Applications, Nova Science Publischer Inc., 2007, Págs. 117-147.
- [06] Yang K.K., Wang X.L., Wang Y.Z., Progress in nanocomposite of biodegradable polymer, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 13, 4, 2007, Págs. 485-500.
- [07] Moncada-Acevedo E., *Nanotecnología y Nanocompositos*, Estudiante de Doctorado en Química, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile, 2005, 1-16
- [08] Thornton M. R., Neilson B. R., *Química Orgánica*, 5ta. Edición, Pearson Educación, 1998. 1500 págs.
- [09] Página personal y comercial de la pagina web: <http://www.oviedocorreo.es>, <http://www.oviedocorreo.es/personales/carbon/estructuras/estructuras%20del%20carbon.jpg> consultada el 15/06/2008
- [10] Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E., C60: Buckminsterfullerene, *Nature*, Vol. 318, 6042, 1985, Págs. 162-163.
- [11] Kroto, H.W., Allaf, A.W., Balm, S.P., C60: Buckminsterfullerene, *Chemical Reviews*, Vol. 91, 6, 1991, Págs. 1213-1235.
- [12] Lou X., Detrembleur C., Sciannamea V., Pagnouille C., Jérôme R., Grafting of alkoxyamine end-capped (co)polymers onto multi-walled carbon nanotubes, *Polymer*, Vol. 45, 18, 2004, Págs. 6097-6102.

- [13] Haddon R.C., Chemistry of the fullerenes: The manifestation of strain in a class of continuous aromatic molecules, *Science*, Vol. 261, 5128, 1993, Págs. 1545-1550
- [14] Instituto Nacional del Carbón (INCAR), <http://www.incar.csic.es/tecnologia/jamd/nanotubos/nanotubos.htm>, consultada el 08/08/2008
- [15] Vasilievna K. O., Ortiz M. U., La estructura del fullereno C60 y sus aplicaciones, *Ciencia UANL*, Vol. 5, 4, 2002, Págs. 475- 479.
- [16] Facultad de Química – UNAM, <http://www.fquim.unam.mx/sitio/edquim/122/122-edi.pdf> consultada el 05/09/2008.
- [17] Velasco-Santos C., Martinez-Hernandez A.L., Castano-Meneses V.M., Carbon nanotube-polymer nanocomposites: The role of interfaces, *Composite Interfaces*, Vol. 11, 8-9, 2005, Págs. 567-586.
- [18] Ruoff R.S., Qian D., Liu W.K., Mechanical properties of carbon nanotubes: Theoretical predictions and experimental measurements, *Comptes Rendus Physique*, Vol. 4, 9, 2003, Págs. 993-1008.
- [19] Agboola A.E., Pike R.W., Hertwig T.A., Lou H.H., Conceptual design of carbon nanotube processes, *Clean Technologies and Environmental Policy*, Vol. 9, 4, 2007, Págs. 289-311
- [20] Jain, K.K., Nanodiagnostics: Application of nanotechnology in molecular diagnostics, *Expert Review of Molecular Diagnostics*, Vol. 3, 2, 2003, Págs 153-161.
- [21] Robles-Trejo A., Tesis de Licenciatura en Ingeniería en Materiales, Instituto Tecnológico de Querétaro, 2008, 21-74
- [22] Hong C.-E., Lee J.-H., Kalappa P., Advani S.G., Effects of oxidative conditions on properties of multi-walled carbon nanotubes in polymer nanocomposites, *Composites Science and Technology*, Vol. 67, 6, 2007, Págs. 1027-1034
- [23] Liu, M., Yang, Y., Zhu, T., Liu, Z., Chemical modification of single-walled carbon nanotubes with peroxytrifluoroacetic acid, *Carbon*, Vol. 43, 7, 2005, Págs 1470-1478.
- [24] Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Charlier J.C., Hernández E., Electronic, thermal and mechanical properties of carbon nanotubes, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, Vol. 362, 1823, 2004, Págs. 2065-2098.
- [25] Salvétat J.P., Bonard J.M., Thomson N.B., Kulik A.J., Forró L., Benoit W., Zuppiroli L., Mechanical properties of carbon nanotubes, *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, Vol. 69, 3, 1999, Págs. 255-260.
- [26] Bernholc J., Brenner D., Buongiorno-Nardelli M., Meunier V., Roland C., Mechanical and electrical properties of nanotubes, *Annual Review of Materials Science*, Vol. 32, 2002, Págs. 347-375.

- [27] Odom T.W., Huang J.-L., Kim P., Lieber C.M., Structure and Electronic Properties of Carbon Nanotubes, *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 104, 13, 2000, Págs. 2794-2809.
- [28] Fischer, J.E., Johnson, A.T., Electronic properties of carbon nanotubes, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Vol. 4, 1, 1999, Págs. 28 - 33.
- [29] Wan X., Dong J., Xing D.Y., Optical properties of carbon nanotubes, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, Vol. 58, 11, 1998, Págs. 6756-6759.
- [30] Sinnott S.B., Andrews R., Carbon nanotubes: Synthesis, properties, and applications, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, Vol. 26, 3, 2001, 105 págs.
- [31] Hone J., Carbon Nanotubes: Thermal Properties. *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology.*, 2004, Págs. 603-610.
- [32] Milo S.P., Shaffer-Jan K.W., Carbon Nanotube/Nanofibre Polymer Composites, Cap. 1, Suresh G. A., *Processing and Properties of Nanocomposites*, World Scientific Publishing, 2007, Págs. 1-59.
- [33] Velasco-Santos C., Martínez-Hernández A.L., Lozada-Cassou M., Alvarez-Castillo, A., Castaño-Meneses V.M., Chemical functionalization of carbon nanotubes through an organosilane, *Nanotechnology*, Vol. 13, 4, 2002, Págs. 495-498.
- [34] Osswald S., Havel M., Gogotsi Y., Monitoring oxidation of multiwalled carbon nanotubes by Raman spectroscopy, *Journal of Raman Spectroscopy*, Vol. 38, 6, 2007, Págs. 728-736
- [35] Página comercial de la empresa: "Nanomex International", [http://www.nanomaxinternational.com/images/galeria/datos\\_tecnicos\\_06\\_01.jpg](http://www.nanomaxinternational.com/images/galeria/datos_tecnicos_06_01.jpg), Citado el 23 / 07 / 2008.
- [36] Gao C., Vo C.D., Jin Y.Z., Li W., Armes S.P., Multihydroxy polymer-functionalized carbon nanotubes: Synthesis, derivatization, and metal loading, *Macromolecules*, Vol. 38, 21, 2005, Págs. 8634-8648.
- [37] Xu H., Wang X., Zhang Y., Liu S., Single-step in situ preparation of polymer-grafted multi-walled carbon nanotube composites under  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ -ray irradiation, *Chemistry of Materials*, Vol. 18, 13, 2006, Págs. 2929-2934.
- [38] Guimard N.K., Gomez N., Schmidt C.E., Conducting polymers in biomedical engineering, *Progress in Polymer Science (Oxford)*, Vol. 32, 8-9, 2007, Págs 876-921.
- [39] Britz D.A., Khlobystov A.N., Noncovalent interactions of molecules with single walled carbon nanotubes, *Chemical Society Reviews*, Vol. 35, 7, 2006, Págs 637-659.
- [40] Hong C.-Y., You Y.-Z., Pan C.-Y., A new approach to functionalize multi-walled carbon nanotubes by the use of functional polymers, *Polymer*, Vol. 47, 12, 2006, Págs. 4300-4309.
- [41] Freed W.B., *Ciencia de los polímeros*, Editorial Reverté, S. A., 1978, Págs. 10-14
- 
-

- [42] David L Nelson, Michael M. Cox, Albert L Lehninger, Traducido por David L Nelson, Colaborador Claudi M Cuchillo, Principios de Bioquímica, Edic. 4, Edit. Omega, 2005, 1119 págs.
- [43] Jimeno-Fernández A., Jimeno A., Jimeno-Fernández J., Biología, Grupo Santillana De Ediciones, S.A., 1997, 496 Págs.
- [44] Franco M. L., Wenzel de Menezes E., Carbohidratos en alimentos regionales iberoamericanos, EdUSP, 2006, 646 págs.
- [45] Lárez-Velásquez C., Algunos usos del Quitosano en Sistemas Acuicos, Revista Iberoamericana de Polímeros, Vol. 4, 2, 2003, Págs. 91-109.
- [46] Martínez-Hernández A. L., Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Querétaro, facultad de Ingeniería, 2003
- [47] Askeland D. R., Phulé P. P., Ciencia e ingeniería de los materiales- 4B: Edición, Cengage Learning Editores, 2005, 1003 Págs.
- [48] Callister W. D., Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales, Reverte, 2002, 520 Págs.
- [49] Viladoms-Weber J. J., Tesis para obtener el grado de Ingeniero Mecánico, Universidad de las Américas Puebla, Escuela de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Mecánica, 2003.
- [50] Manolis-Sherman L., NANOCOMPOSITES: Less hype, more hard work on commercial viability, *Plastics Technology*, Vol. 53, 5, 2007, Págs. 76-81+93
- [51] Dzenis, Y., Materials science: Structural nanocomposites, *Science*, Vol. 319, 5862, 2008, Págs. 419-420
- [52] Harris P.J.F., Carbon nanotube composites, *International Materials Reviews*, Vol. 49, 1, 2004, Págs. 31-43
- [53] Mokhatab S., Fresky M.A., Islam M.R., Applications of nanotechnology in oil and gas E&P, *JPT, Journal of Petroleum Technology*, Vol. 58, 4, 2006, Págs. 48-53
- [54] Velasco-Santos C., Martínez Hernandez A. L., Cataño-Meneses V. M., Cap. 3: Chemical functionalization on carbon nanotubes: principles and application., *Trends in nanotechnology research.*, Edit. Nova Science publishers Inc.,
- [55] Schrooyen P.M.M., Dijkstra P.J., Oberthü R.G., Bantjes A., Feijen J., Partially carboxymethylated feather keratins. 1. Properties in aqueous systems., *Journal of Agricultural and Food Chemistry.*, Vol. 48, 9, 2000, Págs. 4326-4334.
- [56] Schrooyen P.M.M., Dijkstra P.J., Oberthü R.G., Bantjes A., Feijen J., Partially carboxymethylated feather keratins. 2. Thermal and mechanical properties of films., *Journal of Agricultural and Food Chemistry.*, Vol. 49, 1, 2001, Págs. 221-230.

- [57] Martínez-Hernández A.L., Velasco-Santos C., Castano-Meneses V.M., De Icaza M., Grafting of methyl methacrylate onto natural keratina, e-Polymers, <http://www.e-polymers.org>, 2003, 016.
- [58] Martínez-Hernández A.L., Santiago-Valtierra A.L., Alvarez-Ponce M.J., Chemical modification of keratin biofibres by graft polymerisation of methyl methacrylate using redox initiation, *Materials Research Innovations*, Vol. 12, 4, 2008, Págs. 184-191
- [59] Bradford M.M., A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein dye binding, *Analytical Biochemistry*, Vol. 72, 1-2, 1976, Págs. 248-254
- [60] Rodríguez-Yanez J. R., Tutorial Básico de Estadística, Pontificia Universidad Católica de Chile, <http://escuela.med.puc.cl/paginas/Postgrado/DiplomaAdminis/Estadistica.pdf>, consultada el 15/01/2010
- [61] Mathew S., Brahmakumar M., Abraham T.E., Microstructural imaging and characterization of the mechanical, chemical, thermal, and swelling properties of starch-chitosan blend films, *Biopolymers*, Vol. 82, 2, 2006, Págs. 176-187
- [62] Xu Y.X., Kim K.M., Hanna M.A., Nag D., Chitosan-starch composite film: Preparation and characterization, *Industrial Crops and Products*, Vol. 21, 2, 2005, Págs. 185-192.
- [63] Espíndola-González A., Martínez-Hernández A.L., Rivera-Armentad J.L., Castaño V.M., Velasco-Santos C., Velázquez E., Crispin-Espino I., Synthesis and properties of chitosan, starch and chitosan-starch blends/SiO<sub>2</sub> natural nanocomposites., *Carbohydrate Polymers.*, En proceso de revisión, 2010.
- [64] Skoog & Holler, *Principios de Análisis Instrumental*, Edic. 5, Edit. Mc Graw-Hill, 1992, 1028 págs.
- [65] Belin T., Epron F., Characterization methods of carbon nanotubes: A review., *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology.*, Vol. 119, 2, 2005, Págs. 105-118
- [66] Claudio-Sánchez J.L., Tesis para obtener el grado de Químico, Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlan, 2005, Pág. 41.
- [67] Turi Edith A., *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Edic. 2, Edit. Academic Press, Pág. 486.
- [68] Dresselhaus M.S., Eklund P.C., Phonons in carbon nanotubes, *Advances in Physics*, Vol. 49, 6, 2000, Págs. 705-814
- [69] Kuhlmann U., Jantoljak H., Pfander N., Bernier P., Journet C., Thomsen C., Infrared active phonons in single-walled carbon nanotubes, *Chemical Physics Letters.*, Vol. 294, 1998, Págs. 237-240

- [70] Arepalli S., Nikolaev P., Gorelik O., Hadjiev V.G., Holmes W., Files B., Yowell L., Protocol for the characterization of single-wall carbon nanotube material quality, *Carbon*, Vol. 42, 8-9, 2004, Págs. 1783-1791
- [71] Ferrari A.C., Robertson J., Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, Vol. 61, 20, 2000, Págs. 14095-14107
- [72] Delhaes P., Couzi M., Trinqucoste M., Dentzer J., Hamidou H., Vix-Guterl C., A comparison between Raman spectroscopy and surface characterizations of multiwall carbon nanotubes, *Carbon*, Vol. 44, 14, 2006, Págs. 3005-3013
- [73] Dervishi E., Li Z., Xu Y., Saini V., Biris A.R., Lupu D., Biris A.S., Carbon nanotubes: Synthesis, properties, and applications., *Particulate Science and Technology.*, Vol. 27, 2, 2009, Págs. 107-125
- [74] Arai K.M., Takahashi R., Yokote Y., Akahane K., Amino-acid sequence of feather keratin from fowl., *European Journal of Biochemistry*, Vol. 132, 3, 1983, Págs. 501-507
- [75] Jackson M., Mantsch H.H., The use and misuse of FTIR spectroscopy in the determination of protein structure, *Critical Reviews in Biochemistry and Molecular Biology*, Vol. 30, 2, 1995, Págs. 95-120
- [76] Barth A., Infrared spectroscopy of proteins, *Biochimica et Biophysica Acta – Bioenergetics*, Vol. 1767, 9, 2007, Págs. 1073-1101,
- [77] Rothschild K.J., He Y.W., Gray D., Roepe P.D., Pelletier S.L., Brown R.S., Herzfeld J. Fourier transform infrared evidence for proline structural changes during the bacteriorhodopsin photocycle, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, Vol. 86, 24, 1989, Págs. 9832-9835
- [78] Graupner R., Raman spectroscopy of covalently functionalized single-wall carbon nanotubes, *Journal of Raman Spectroscopy*, Vol. 38, 6, 2007, Págs. 673-683
- [79] Vix-Guterl C., Couzi M., Dentzer J., Trinqucoste M., Delhaes P., Surface characterizations of carbon multiwall nanotubes: Comparison between surface active sites and Raman spectroscopy, *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 108, 50, 2004, Págs. 19361-19367
- [80] Jorio A., Pimenta M.A., Souza Filho A.G., Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering, *New Journal of Physics*, Vol. 5, 2003, Págs. 139.1-139.17
- [81] Liu F., Qin B., He L., Song R., Novel starch/chitosan blending membrane: Antibacterial, permeable and mechanical properties, *Carbohydrate Polymers*, Vol. 78, 1, 2009, Págs. 146-150
- [82] Bourtoom T., Chinnan M.S., Preparation and properties of rice starch-chitosan blend biodegradable film, *LWT - Food Science and Technology*, Vol. 41, 9, 2008, Págs. 1633-1641



- [83] Meneses J., Catalina M. C., Marco V., Síntesis y caracterización de un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca, Escuela de Ingeniería de Antioquia, Vol. 8, 2007, Págs. 57-67
- [84] Star A., Steurman D.W., Heath J.R., Stoddart J.F., Starched carbon nanotubes, *Angewandte Chemie - International Edition*, Vol. 41, 14, 15 July 2002, Págs. 2508-2512
- [85] Zhai M., Zhao L., Yoshii F., Kume T., Study on antibacterial starch/chitosan blend film formed under the action of irradiation, *Carbohydrate Polymers*, Vol. 57, 1, 2004, Págs. 83-88
- [86] Xie X.-L., Mai Y.-W., Zhou X.-P., Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review, *Materials Science and Engineering R: Reports*, Vol. 49, 4, 2005, Pág. 23
- [87] Hatakeyama T., Quinn F. X., *Thermal analysis: fundamentals and applications to polymer science*, Edic. 2, Edit. John Wiley & Sons, 1999, 180 págs.
- [88] Martínez-Hernández A.L., Velasco-Santos C., de-Icaza M., Castaño V.M., Dynamical-mechanical and thermal analysis of polymeric composites reinforced with keratin biofibers from chicken feathers, *Composites Part B: Engineering*, Vol. 38, 3, 2007, Págs. 405-410