

UNAM
POSGRADO



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**FUNCIONALIZACIÓN DE NANOMATERIALES DE CARBONO CON AMINAS
ALIFÁTICAS Y SU CARACTERIZACIÓN**

**TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. JUAN RIZO ESTRADA



TUTOR: Dra. Elena Golovataya Dzymbueva

AÑO: 2012



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

A mis padres: José Ramiro Rizo Rocha y María de Jesús Estrada Gasca, es un gran honor ser hijo de los mejores padres en todo el mundo.

A mis hermanos, hermanas y familiares que me han brindado todo su apoyo durante toda mi vida, nunca los olvidaré.

Agradecimientos

A mi asesora la Dra. Elena Golovataya Dzhybeeva, por su gran apoyo y ayuda en este trabajo de investigación.

Al Dr. David Díaz y Dr. Miguel Costas Basín por compartir conmigo su gran sabiduría.

Al Dr. Víctor Laguna Meza, CCADET, por la asesoría técnica en la parte experimental del trabajo.

Al Dr. Flavio F. Contreras Torres, CCADET, por las imágenes de microscopía de fuerza atómica.

Al Dr. José Ocotlán Flores, CCADET, por sus asesorías sobre análisis termogravimétrico.

Al I.Q. Gerardo Cedillo Valverde, IIM, por su apoyo en resonancia magnética nuclear.

A los integrantes del jurado: Dr. Marcos Martínez, Dra. María del Pilar Carreón Castro, Dra. América Rosalba Vázquez Olmos, Dr. Rodolfo Zanella Specia y Dr. José Gustavo Ávila Zárraga por sus consejos y correcciones de tesis.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por mi formación académica, así como también por el financiamiento a través del proyecto DGAPA-IN103009 y IN100112.

Al CONACyT por la beca otorgada para mis estudios de posgrado, 240056, así como también por el financiamiento a través del proyecto 56420.

Al Instituto de Ciencia y Tecnología del Distrito Federal por su apoyo a través del proyecto ICyTDF-333/200.

Este trabajo fue presentado en los siguientes congresos:

1. XX International Material Research Congress, bajo la modalidad de poster y título de trabajo, “Funtionalization and Characterization of Carbon Nanomaterials with Alifhatic Amines”
2. QuimiUNAM 2011, bajo la modalidad de presentación oral con título de trabajo, “Funtionalization of Carbon Nanomaterials with Alifhatic Amines”

3. Nanamex 2010, bajo la modalidad de presentación oral con título de trabajo, “Solvent-Free Funtionalization and Characterization of Carbon Nanomaterials with Alifhatic Amines”

Lugar de desarrollo: Lab. P-024, Departamento de Materiales y Nanotecnología, Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, UNAM.

Índice

Agradecimientos	V
Abreviaturas.....	VIII
Capítulo 1. Introducción.....	1
Capítulo 2. Antecedentes.....	7
2.1 Síntesis de los CNM.....	7
2.2 Reactividad de los CNM	11
2.3 Planteamiento del Problema.....	17
Capítulo 3. Objetivos.....	19
3.1 Objetivo General	19
3.2 Objetivos Particulares	19
Capítulo 4. Desarrollo Experimental.....	21
4.1 Reactivos	21
4.2 Material y Equipo.....	22
4.3 Metodología de Funcionalización	23
Capítulo 5. Resultados y Discusión	29
5.1 Caracterización por IR y/o Raman.....	29
5.2 Caracterización por TGA, DTG y DTA.....	38
5.3 Caracterización por SEM y TEM.....	42
5.4 Caracterización por espectrometría de masas	45
5.5 Caracterización por resonancia magnética nuclear	47
5.6 Funcionalización de C ₆₀ con aminas alifáticas.....	51
5.7 Funcionalización de CNT con aminas alifáticas.....	63
5.8 Funcionalización de ND con aminas alifáticas	69
Capítulo 6. Conclusiones.....	77
Referencias	79

Abreviaturas

AFM	Microscopía de fuerza atómica
a.i.	Intensidad arbitraria
atm	Atmósferas (unidad de presión: 1 atm = 760 Torr = 101325 Pa)
C ₆₀	Buckminsterfullereno
°C	Grados Celsius (unidad de temperatura: 0°C = 273.15 K)
CCADET	Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico
cm ⁻¹	Número de onda (unidad de energía: 1 cm ⁻¹ = 1.988x10 ⁻²³ J)
CNM	Nanomateriales de carbono
CNT	Nanotubos de carbono
CVD	Deposición química de vapor
Da	Daltons (unidad de masa: 1 Da = 1 uma = 1.66x10 ⁻²⁷ Kg)
DO	1,8-Octanodiamina
DTG	Derivada de la termogravimétrica
DTA	Análisis de la diferencial en la temperatura
EM	Espectrometría de masas
eV	Electronvoltio (unidad de energía: 1 eV = 1.602x10 ⁻¹⁹ J)
FTIR	Espectroscopia infrarroja de transformadas de Fourier
h	Constante de Planck (h = 6.626x10 ⁻³⁴ J•s)
hr	Hora (unidad de tiempo: 1 hr = 3600 s)
Hz	Hertz (unidad de frecuencia para el SI: 1 Hz = 1 s ⁻¹)
H ₂ O	Agua
IIM	Instituto de Investigación en Materiales
IR	Espectroscopia infrarroja
IUPAC	Unión internacional de la química pura y aplicada
J	Joule (unidad de energía para el SI)
K	Kelvin (unidad de temperatura para el SI)
Kcal/mol	Kilo calorías por mol (unidad de energía: 1 Kcal/mol = 6.95x10 ⁻²¹ J)
Kg	Kilogramo (unidad de masa para el SI)
LAC	Carbono acetilénico lineal
LDI	Ionización por desorción de láser
m	Metro (unidad de longitud para el SI)
m ³	Metros cúbicos (unidad de volumen para el SI)
MHz	Mega Hertz (unidad de frecuencia: 1 MHz = 1x10 ⁶ Hz)
min	Minuto (unidad de tiempo: 1 min = 60 s)
mL	Mililitro (unidad de volumen: 1 mL = 1x10 ⁻⁶ m ³)
mol	Unidad para medir la cantidad de una sustancia (1 mol = 6.022x10 ²³)
mW	Miliwatt (unidad de potencia: 1 mW = 1x10 ⁻³ W)
MWCNT	Nanotubos de carbono de pared múltiple

m/z	Relación masa carga
N _A	Número de Avogadro (6.022x10 ²³ mol ⁻¹)
N/A	No aplica
nm	Nanómetro (unidad de longitud: 1 nm = 10 ⁻⁹ m)
ns	Nanosegundo (unidad de tiempo: 1 ns = 10 ⁻⁹ s)
ODA	n-Octadecilamina
Pa	Pascal (unidad de presión para el SI)
PEGDA	Poli(etilenglicol)diamina
PEI	Poli(etilenimina)
ppm	Partes por millón
psi	Libras por pulgada cuadrada (unidad de presión: 1 psi = 6895 Pa)
RBM	Modo de respiración radial
rf	Radiofrecuencia
RMN	Resonancia magnética nuclear
s	Segundo (unidad de tiempo para el SI)
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SI	Sistema internacional
SWCNT	Nanotubos de carbono de pared simple
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TGA	Análisis termogravimétrico
TMS	Tetrametilsilano
TOF	Analizador de tiempo de vuelo
Torr	Torricelli (unidad de presión: 1Torr = 133.3 Pa)
uma	Unidad de masa atómica (1 uma = 1.66x10 ⁻²⁷ Kg)
u.a.	Unidades arbitrarias
USEPA	Agencia estadounidense de protección al medio ambiente
UV	Espectroscopia de ultravioleta
VIH	Virus de la inmunodeficiencia humana
W	Vatio (unidad de potencia para el SI)

Capítulo 1

Introducción

El carbono es un elemento químico con número atómico 6 y símbolo C, es sólido a temperatura ambiente y dependiendo de las condiciones de formación puede encontrarse en la naturaleza en distintas formas alotrópicas. Alotropía, en química, es la propiedad que poseen determinados elementos químicos de presentarse bajo diferentes estructuras químicas o con características físicas distintas¹. Para que a un elemento químico se le pueda denominar como alótropo, sus diferentes estructuras moleculares o características físicas deben presentarse en el mismo estado de agregación. Algunas de las formas alotrópicas del carbono incluyen: diamante, grafito, grafeno, fulerenos, nanotubos de carbono (CNT), nanobuds de carbono, nanoespumas de carbono, lonsdaleíta (diamante hexagonal), carbono vítreo, carbono acetilénico lineal (LAC) y carbono amorfo. En la figura 1-1 se pueden apreciar algunas de las formas alotrópicas mencionadas.

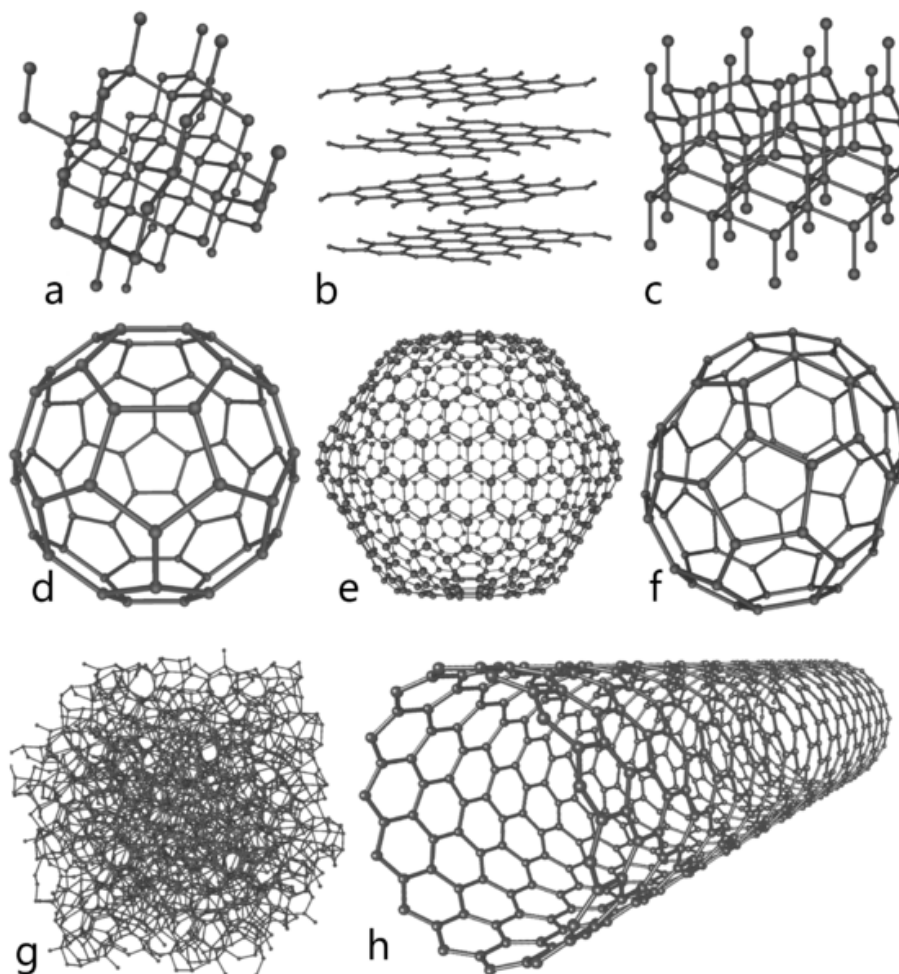


Figura 1-1. Representación de ocho, y no únicas, formas alotrópicas del carbono: **a)** diamante, **b)** grafito, **c)** lonsdaleíta, **d)** Buckminsterfulereno (C_{60}), **e)** fulereno C_{540} , **f)** fulereno C_{70} , **g)** carbono amorfo y **h)** nanotubo de pared simple².

Como se puede observar, el carbono cuenta con un gran número de alótropos que prácticamente se dejaron de contar. Los fulerenos, por sí mismos, forman todo un grupo de alótropos de carbono ej.: C_{50} , C_{60} , C_{70} , C_{120} , C_{540} , etc. Por definición –unión internacional de la química pura y aplicada (IUPAC)– los fulerenos son jaulas poliédricas cerradas compuestas enteramente de n átomos de carbono tricoordinados teniendo 12 caras pentagonales y $\frac{n}{2} - 10$ $\{n \geq 20\}$ caras hexagonales³. Sin embargo, la definición se ha ampliado para incluir a cualquier estructura poliédrica cerrada que contenga 20 ó más átomos de carbono tricoordinados, únicamente, con otros átomos de carbono; los

fulerenos funcionalizados se les debe llamar fuleroides⁴. Como el fulereno C_{60} fue el primero en ser descubierto, se le nombró Buckminsterfullerene; el nombre es un homenaje a Richard Buckminster Fuller cuyas cúpulas geodésicas asemejan la estructura del C_{60} ⁵. De aquí en adelante el uso de la palabra fulereno se refiere al Buckminsterfullerene y el uso de la palabra fulerenos se refiere a todo el conjunto. Así como existen varios tipos de fulerenos, también existen diferentes tipos de CNT como los nanotubos de pared múltiple (MWCNT), nanotubos de pared doble (DWCNT) y nanotubos de pared simple (SWCNT). No existe una definición por parte de la IUPAC para los CNT, pero es muy aceptado que los CNT son tubos cilíndricos compuestos únicamente por átomos de carbono y son de tamaño nano, 1-100 nm, en su diámetro. Al igual que los MWCNT, los SWCNT pueden estar con los extremos abiertos o cerrados.

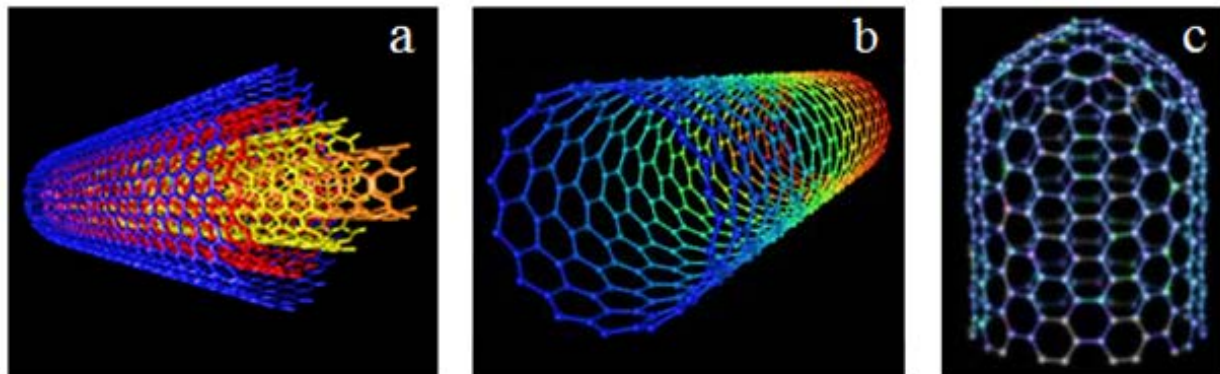


Figura 1-2. Diferentes tipos de CNT: **a)** nanotubos de pared múltiple (MWCNT), **b)** nanotubos de pared simple (SWCNT) y **c)** SWCNT con un extremo cerrado⁶.

Los SWCNT son clasificados con respecto a su estructura geométrica, es decir, como quirales, zigzag o silla; como se puede observar en la figura 1-3. Una de las propiedades más interesantes de los SWCNT mencionados es de que los quirales son aislantes con una brecha de banda de 2.5-2.7 eV, los zigzag son semiconductores con brecha de banda de 0.5-0.9 eV y los silla son metálicos con brecha de banda de 0 eV⁷. Las brechas de banda

de los SWCNT dependen bastante de su quiralidad o helicidad y también de su diámetro^{8, 9}. En vocabulario de nanotubos, cuando se habla de quiralidad o helicidad se refiere a la conformación de los átomos de carbono para formar una hélice. Teóricamente la conformación de los SWCNT es muy importante para sus propiedades eléctricas porque pueden ser aislantes, semiconductores o metálicos; experimentalmente, no existe ningún método físico o químico para separar las tres diferentes conformaciones de los SWCNT. Actualmente, todas las técnicas empleadas para la fabricación de nanotubos dan una mezcla de las tres conformaciones de SWCNT y en algunos casos aparte de dar SWCNT también dan MWCNT. Sin embargo, el diámetro de los CNT es más fácil de controlar, porque se puede controlar mediante el tamaño de las partículas de catalizadores utilizados para la fabricación de los CNT.

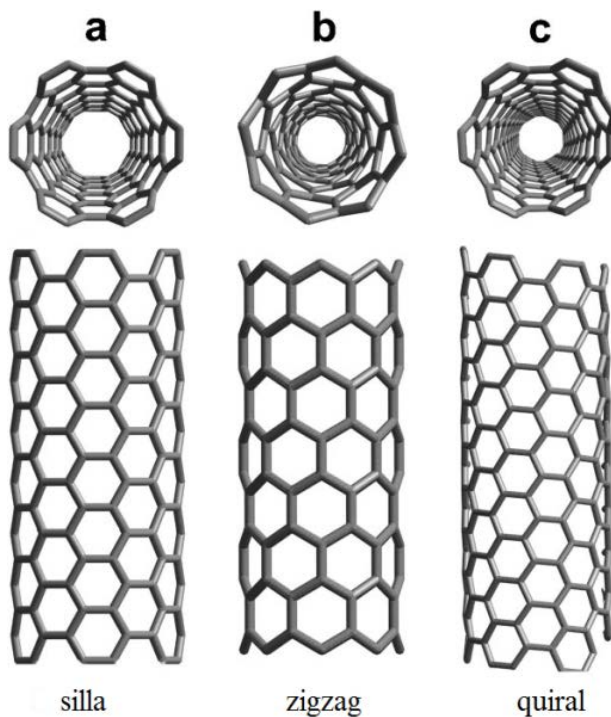


Figura 1-3. SWCNT con diferentes conformaciones: a) silla, b) zigzag y c) quiral¹⁰.

Aparte del fullereno C_{60} y los CNT, también, existe otro nanomaterial de carbono conocido como nanodiamante (ND) o también conocido como diamante ultra dispersado (UDD), en la literatura¹¹. Nanodiamante, como su nombre lo sugiere, es diamante con una red cristalina de tamaño nano, 1-100 nm. El tamaño, propiedades y aplicaciones del nanodiamante dependen de la técnica de síntesis utilizada¹¹. En la figura 1-4 se puede apreciar la estructura esquemática del ND.

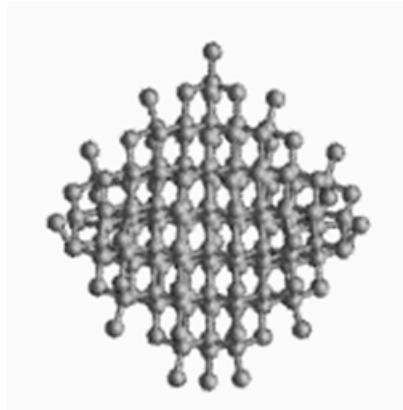


Figura 1-4. Representación esquemática de nanodiamante.

Cabe mencionar que el uso de las palabras: nanomateriales de carbono (CNM), en el presente estudio, se refieren a C_{60} , CNT y ND.

Capítulo 2

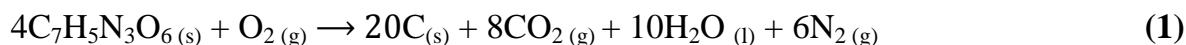
Antecedentes

2.1 Síntesis de los CNM

Existen varios métodos para la síntesis de fulereno C_{60} , pero los métodos comúnmente usados son: descarga de arco eléctrico o vaporización de láser. Ambos métodos dan una mezcla de fulerenos, en los cuales C_{60} y C_{70} son los más abundantes¹². Al igual que el fulereno C_{60} , los CNT pueden ser sintetizados por descarga de arco eléctrico o vaporización de láser; también, por deposición química de vapor (CVD). Los primeros dos métodos dan una mezcla de SWCNT y MWCNT, así como de conformaciones, y CVD puede dar SWCNT con muy pocos defectos en su estructura y altamente puros, o sea con poco carbono amorfo^{12, 13}. ND se obtiene por el método de detonación de los explosivos: trinitrotolueno (TNT) y/o ciclotrimetilentrinitroamina (RDX)^{11, 14}. Debemos tener en mente que, absolutamente, todos los métodos mencionados dan también carbono amorfo como producto secundario. A continuación se dará una breve descripción de los métodos ya mencionados:

Método de Detonación

Este método se basa en las condiciones necesarias para la estabilidad termodinámica del diamante: altas temperaturas (3000-4000 K) y altas presiones (20-30 GPa), por eso el uso de explosivos. Los explosivos comúnmente usados son TNT y/o RDX con un balance negativo de oxígeno molecular, es decir, con el contenido de oxígeno inferior al valor estequiométrico, de esta manera habrá exceso de carbono presente en el sistema (véase la ecuación de reacción para el TNT, ecuación 1).



Como se puede observar en la reacción (1), un contenido de oxígeno molecular inferior al valor estequiométrico es necesario para favorecer al carbono, en forma diamante, como

producto; esto es debido a que el TNT ya contiene oxígeno y solamente requiere oxígeno molecular para activar la reacción y como hay un balance inferior de oxígeno molecular habrá un balance inferior de dióxido de carbono y un balance superior de nanodiamante. Llevando a cabo la reacción (1) en una bomba de calorimetría y en presencia de una atmósfera inerte da un rendimiento de 60% (masa) de carbono en forma de diamante con tamaño de partículas de 4-5 nm, 4.3 nm siendo el más estable^{14, 15}.

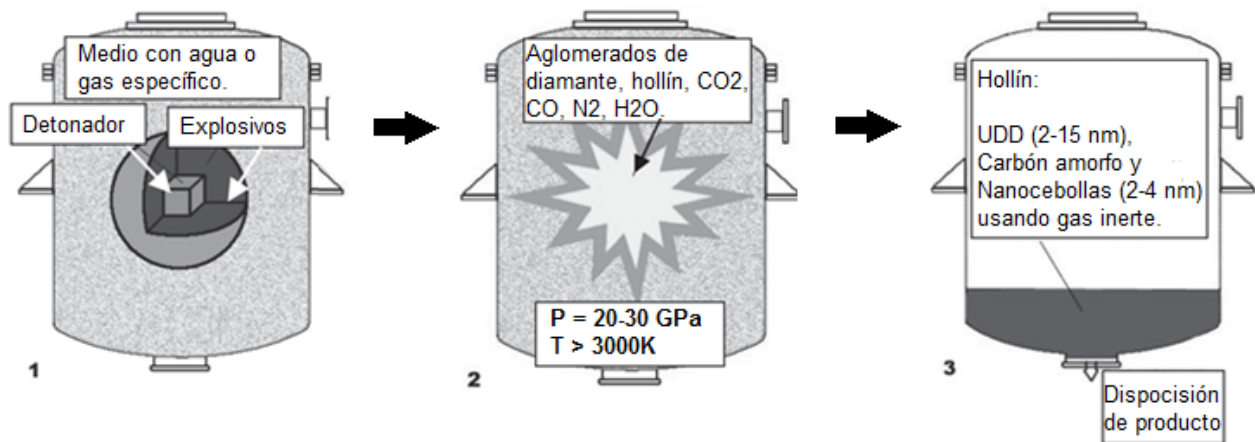


Figura 2-1. Esquema representativo de la síntesis de ND por detonación de explosivos¹⁴.

Método de descarga de arco eléctrico

Como su nombre lo sugiere, este método está basado en hacer una descarga eléctrica en forma de arco en dos placas de grafito. Se realiza en una cámara llena con un gas inerte, helio o argón, a una presión de 100-600 Torr. Los electrodos de grafito funcionan como cátodo y ánodo, y están separados a una distancia de 1 mm. La corriente eléctrica a través de los electrodos es intensa, 70-100 amperes, ocasionando una temperatura de 4000 K en el ánodo y 3500 K en el cátodo, respectivamente. El ánodo se va a sublimar porque el grafito se sublima a 3925 K, y se va depositar en el cátodo y en las paredes de la cámara, en forma de C_{60} y CNT. Si se usa corriente directa, se generan mayormente CNT; si se usa corriente alterna, se genera mayormente C_{60} ¹². Usando corriente directa y catalizadores de hierro, cobalto o níquel, se formarán SWCNT; en ausencia de los catalizadores se forman MWCNT^{13, 16}. Este método es el que más se utiliza para la

producción de C_{60} y CNT¹⁷; de hecho los nanotubos de carbono se encontraron por primera vez durante el examen de los materiales producidos por este método¹⁸. Una de las desventajas de este método es que los CNT obtenidos tienen muchos defectos y el rendimiento es bajo. La ventaja de este método es que se puede ampliar para producir a grandes escalas, más de un kilo.

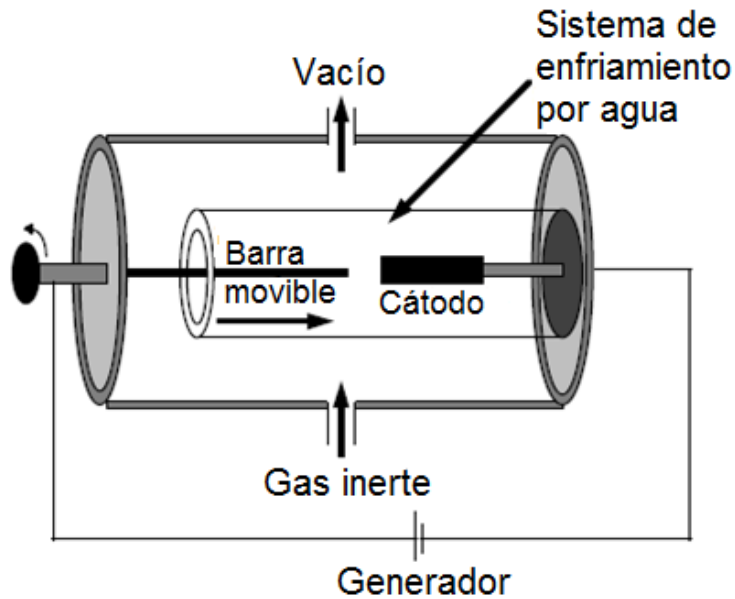


Figura 2-2. Esquema representativo de la síntesis de C_{60} y CNT por descarga de arco eléctrico¹⁶.

Método de vaporización de láser

Este método, también conocido como ablación láser, está basado en hacer incidir pulsos intensos de un láser a una muestra de grafito, la cual está dentro de un horno tubular a una temperatura de 1200-1500 K. Durante el desarrollo de la síntesis se hace pasar un flujo de un gas inerte, helio o argón, el cual se mantiene a una presión de 500 Torr para arrastrar el producto y recolectarlo en un condensador que es enfriado con agua. Al igual que el método de descarga de arco eléctrico, este método puede dar como producto C_{60} y/o CNT. Los SWCNT se producen en presencia de catalizadores de níquel, cobalto o hierro; los MWCNT, en ausencia de estos catalizadores. El rendimiento de este método

depende mucho de la temperatura del horno, a mayores temperaturas mayor rendimiento¹⁶. Unas de las desventajas de este método es que no sirve para producción a grandes escalas y el método es muy costoso porque se utiliza un láser de muy alta intensidad 100 kW/cm^2 . Una ventaja es que los CNT producidos son de muy alta pureza, hasta un 90%¹³.

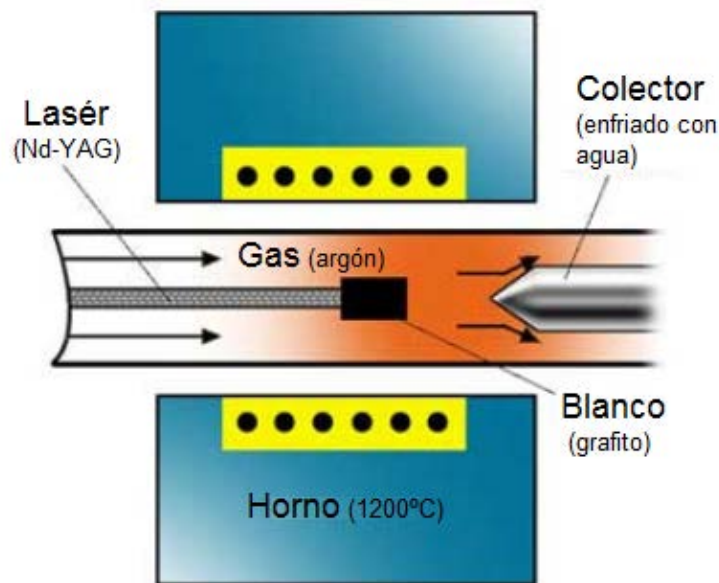


Figura 2-3. Esquema representativo de la síntesis de C_{60} y CNT por ablación láser¹³.

Método de deposición química de vapor

Este método consiste en preparar un sustrato catalítico e introducir un flujo gaseoso de un hidrocarburo –metano, etileno o acetileno– a una cámara de reacción que se encuentra a una temperatura de 600-1100 K y a presión ambiente. El gas al calentarse a las temperaturas, 600-1100 K, se descompone en especies de carbono reactivo, las cuales se difunden hacia el sustrato donde crecen los CNT. El sustrato está compuesto por catalizadores de níquel, cobalto o hierro. El crecimiento de SWCNT es el que mayormente se observa, y el crecimiento de MWCNT es casi nulo. La desventaja de este

método es que el rendimiento es bajo, alrededor de 30%. Las ventajas son: se puede controlar el diámetro de los SWCNT mediante el tamaño de las partículas de los catalizadores usados, así como su longitud mediante tiempo de exposición. Normalmente los CNT que se obtienen por este modo son de muy pocos defectos en su estructura^{12, 13}.

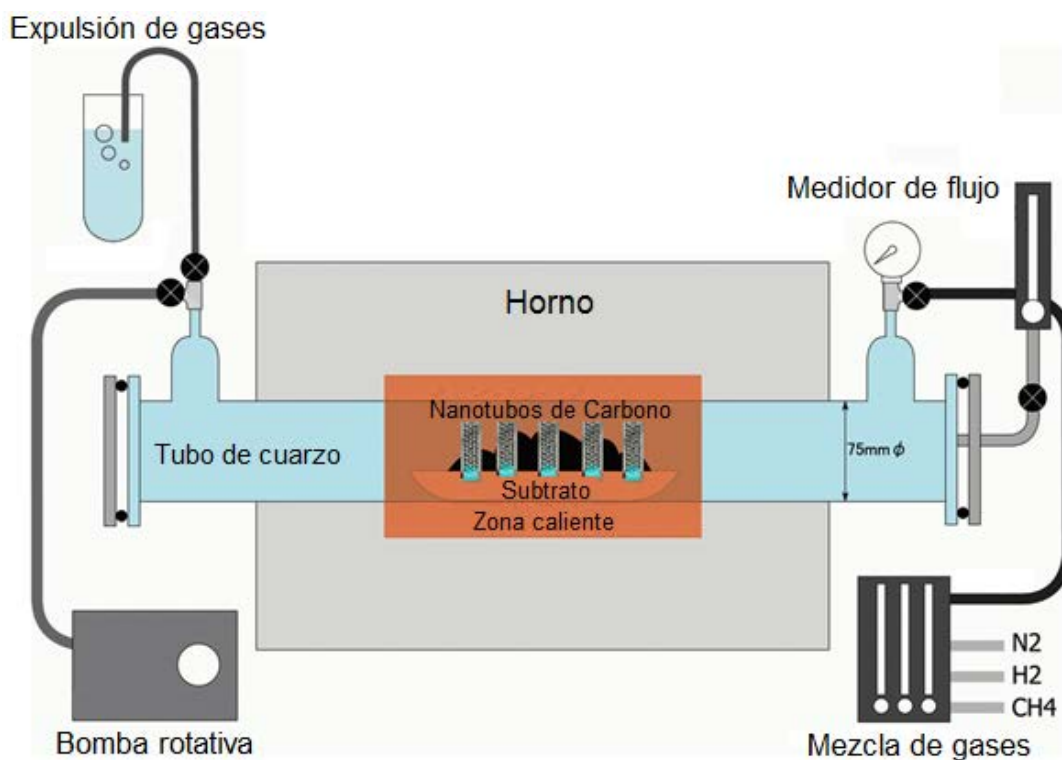


Figura 2-4. Esquema representativo de la síntesis de SWCNT por deposición química de vapor¹⁹.

2.2 Reactividad de los CNM

Reactividad, en química, puede referirse a: reacción química entre dos o más especies, método experimental de una reacción, estudio sistemático de un conjunto de reacciones, teoría que predice los productos de una reacción, etc²⁰. Para el caso de los CNM, el uso de la palabra reactividad se refiere a la reacción de un CNM con otra especie; es muy común usar la palabra funcionalización, en lugar de reactividad, cuando la reacción es

entre un CNM y un grupo funcional. Por definición, un grupo funcional es un grupo de átomos que forman parte de una molécula y tienen una cierta reactividad química característica en todas las moléculas donde se encuentren²¹. La funcionalización química de los CNM puede ser a través de interacciones covalentes o no-covalentes entre un grupo funcional y un CNM, las interacciones covalentes implican la formación de un enlace covalente, y las interacciones no-covalentes implican las fuerzas de van der Waals²². A continuación se dará una breve descripción de la reactividad de los tres diferentes CNM:

Reactividad del fullereno C₆₀

La reacción entre el fullereno C₆₀ y aminas alifáticas ha sido estudiada en solución²³⁻²⁶. Según la literatura la reacción da como resultado la hidroaminación, y esto da como resultado la adición 1,2 ó 1,4 de la amina al fullereno C₆₀. En la figura 2-5 se pueden apreciar ambas adiciones, cabe mencionar que aparte del monoadducto también se puede dar como productos el bisadducto o triadducto²⁵.

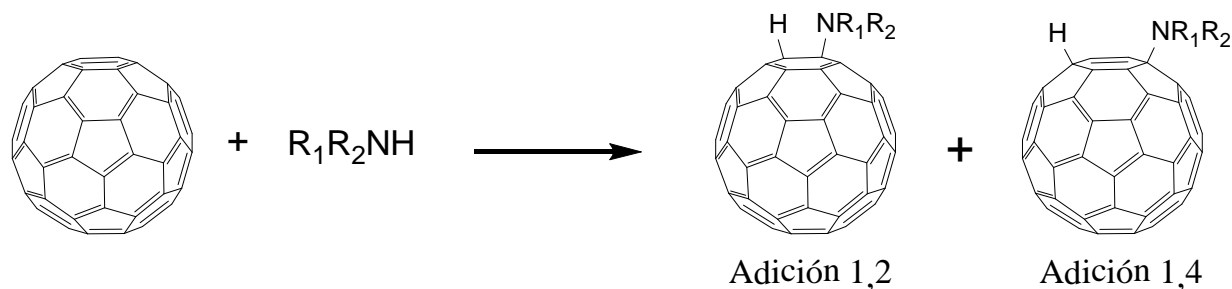


Figura 2-5. Reacción del fullereno C₆₀ con aminas alifáticas²⁵.

Existen algunos autores que dividen la adición 1,2 como dos diferentes: 6,6 y 6,5 porque utilizan la molécula del piracileno como representativa del fullereno C₆₀ debido a que el fullereno C₆₀ está compuesto de varias moléculas de piracileno; ósea que la posición 6,6

se refiere a la unión de dos hexágonos y la posición 6,5 a la unión entre un pentágono con un hexágono, véase figura 2-6.

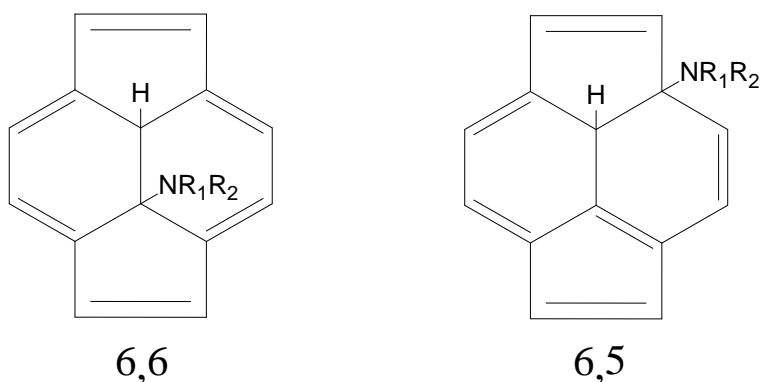


Figura 2-6. Adición 1,2 en posiciones 6,6 y 6,5 utilizando la molécula de piracileno como representativo del fulereno C_{60} ³².

Según la literatura la posición 6,6 es de menor energía, -21.3 Kcal/mol, que la posición 6,5³². Por lo que se puede concluir que la mayoría de los productos van a ser de la adición 1,2. La reacción del fulereno C_{60} con poliaminas alifáticas también puede dar como producto la hidrogenación del C_{60} , ósea solamente la adición de hidrógeno al fulereno C_{60} , véase figura 2-7.

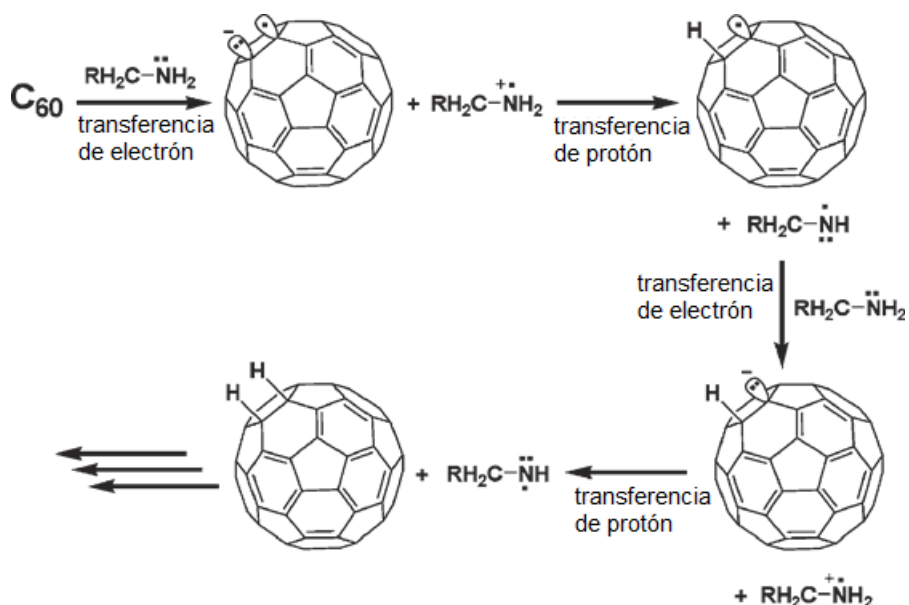


Figura 2-7. Mecanismo propuesto para la hidrogenación del fulereno C_{60} con poliaminas²⁶.

Reactividad de los CNT

Debido a que los CNT son una mezcla de diversas estructuras: pared sencilla, pared múltiple, extremos cerrados o extremos abiertos entonces la reacción de los CNT con aminas alifáticas va a ser mucho más diversa que en el caso del fulereno C_{60} . La reactividad de los CNT de pared sencilla y extremos cerrados es equivalente a la del fulereno C_{60} porque los extremos son la mitad de una estructura de algún fulereno, y todos los fulerenos solamente contienen pentágonos y hexágonos en su estructura^{3, 4} y se pueden representar con la molécula de piracileno como se hizo en el caso del C_{60} , véase figura 2-8^{23, 33}.

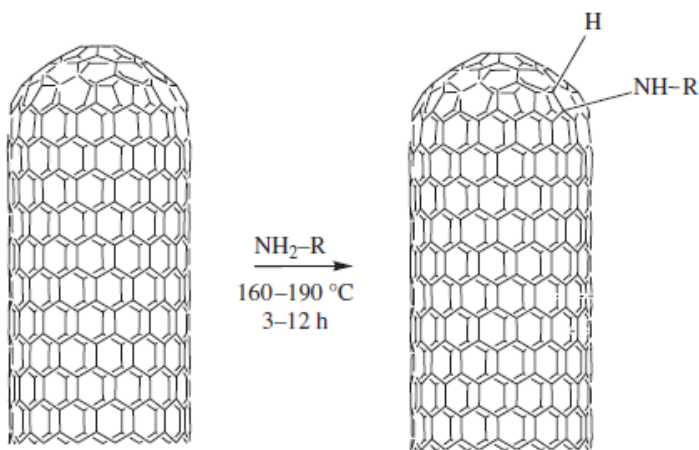


Figura 2-8. Reacción de los extremos cerrados de un SWCNT con aminas alifáticas³⁵.

Debido al método de síntesis de los CNT pueden existir defectos en su estructura por lo que su reactividad en esa zona va a ser mayor que en el resto del nanotubo^{10, 12, 13, 16, 17}. Algunos de los defectos incluyen: heptágonos, pentágonos y enlaces colgantes –átomos de carbonos que no cumplen la regla del octeto– que se encuentran en los CNT con extremos abiertos. De hecho la reacción de los CNT con defectos en su estructura va a ocurrir mayormente en los defectos mencionados debido a que los átomos de carbono

están con mucha tensión estérica o enlaces colgantes^{10, 35}. En la figura 2-9 se puede ver la reacción de los CNT con defectos en su estructura.

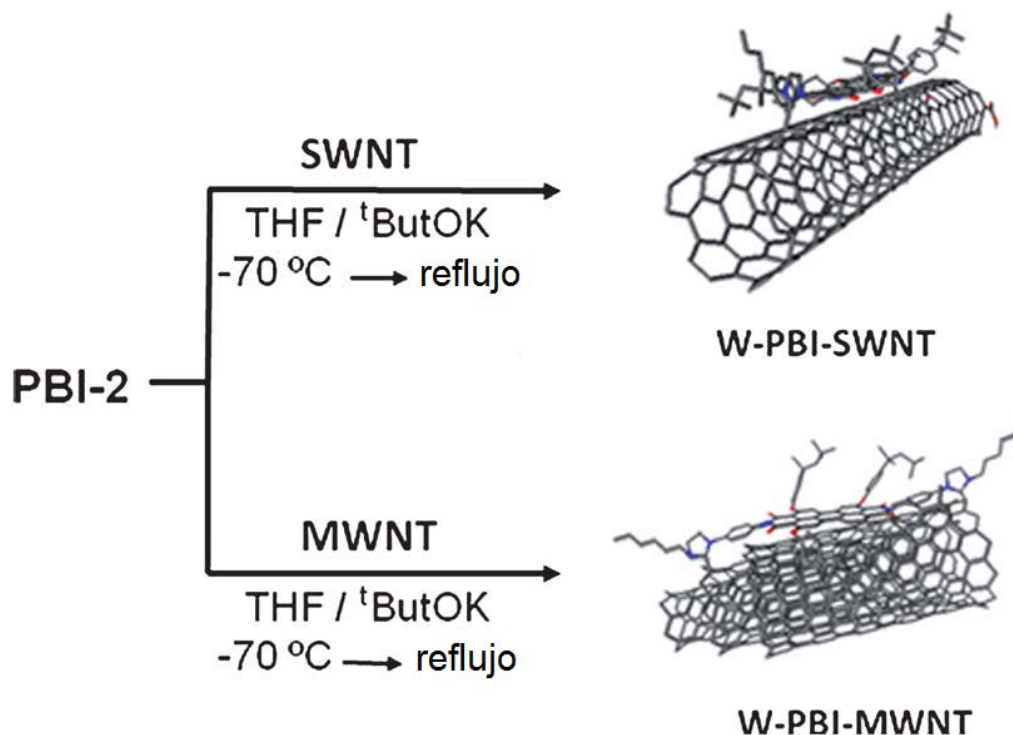


Figura 2-9. Reacción de los CNT con defectos en su estructura²².

Reactividad de ND

La reactividad del nanodiamante es vasta, pero se puede generalizar debido a los grupos funcionales que se encuentran en su superficie: los cuales son mayormente carboxílicos (COOH), éteres (COC) y alcoholes (OH)²⁷⁻³⁰. Los grupos funcionales que existen en la superficie del ND son debidos al método de síntesis, es decir por detonación de explosivos como TNT o RDX. De hecho la temperatura que se utiliza para sintetizar ND es mayor a 3000 K, por lo que también se pueden encontrar óxidos de los metales que forman la cámara de reacción¹¹. La reacción entre ND con F₂ o H₂ va a generar nanodiamante fluoronado o hidrogenado; la reacción entre ND y aminas va a generar amidas^{28, 30}. En la figura 2-10 se puede apreciar la esterificación del ND.

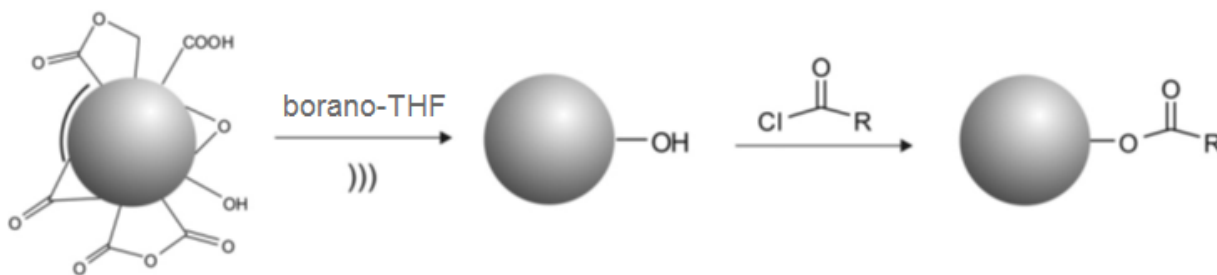


Figura 2-10. Reacciones de ND para formar esteres, el ND es representado como una esfera²⁷.

Como se puede ver, existen varias técnicas para lograr la interacción entre los CNM y un grupo funcional²²⁻³⁵, pero a diferencia de las técnicas reportadas en la literatura las más atractivas son las que tienen un enfoque en la química verde. Por definición la química verde es el uso de productos químicos y procesos que reducen o eliminan las sustancias peligrosas para la salud humana o el medio ambiente³⁶. La química verde tiene doce principios, de acuerdo a la agencia estadounidense de protección al medio ambiente (USEPA)³⁷, los cuales son:

1. Diseñar síntesis química sin desperdicios.
2. Diseñar productos químicos no tóxicos o lo menos tóxicos posible.
3. Diseñar síntesis químicas, donde se usan o se generan las sustancias sin/poca toxicidad para el ser humano y el ambiente.
4. Usar materiales renovables, no de agotamiento: petróleo y gas natural.
5. Usar catalizadores para minimizar desperdicios, intensificar los procesos sin necesidad de usar reactivos en proporciones estequiométricas.
6. Evitar la formación de derivados temporales, que provoquen gastos adicionales de reactivos o generen desperdicios.
7. Minimizar la posibilidad de accidentes.

8. Maximizar economía de los átomos: diseñar síntesis donde el producto final contiene la máxima proporción de material principal, y no se desperdician los átomos.
9. Usar disolventes y condiciones de reacción seguras: evitar usar disolventes, reactivos para separación u otros químicos auxiliares.
10. Maximizar economía de energía: usar reacciones a temperatura y presión de ambiente.
11. Diseñar químicos y productos de síntesis que se puedan degradar hasta sustancias inocuas después del uso.
12. Incluir en los procesos el monitoreo y el control para evitar formación de productos adicionales.

Una de las técnicas más atractivas de la química verde –para la funcionalización de los CNM– es la activación térmica, donde no se requiere de disolventes para lograr la funcionalización de los CNM^{34, 35}.

2.3 Planteamiento del Problema

Los CNM, al igual que la gran mayoría de nanopartículas, presentan propiedades térmicas, mecánicas y eléctricas jamás vistas antes³⁸. Una de las propiedades más atractiva de los CNT es que pueden penetrar células. Por lo tanto, una de sus aplicaciones podría ser como agentes liberadores de fármaco³⁹. El fullereno C₆₀ también tiene posibles aplicaciones como agentes liberadores de fármacos, en específico se ha comprobado que el C₆₀ tiene la capacidad de inhibir las proteasas virales del VIH⁴⁰. ND, al igual que C₆₀ y CNT, también tiene posibles aplicaciones como agentes liberadores de fármacos, y tiene la gran ventaja de que es menos tóxico que el C₆₀ y los CNT⁴¹. Debido a lo anterior, varias de las posibles aplicaciones de los CNM requieren de algún tipo de

funcionalización como paso clave. En la literatura se reportan varios métodos para la funcionalización de los CNM con diferentes grupos funcionales, pero la gran mayoría de esos métodos se hacen en solución con varias etapas de reacción, purificación, centrifugación, eliminación de disolvente, etc.²²⁻³⁵. Los métodos alternativos son reacciones en fase gas o por fusión, donde se aplica la activación térmica y vacío moderado³¹⁻³⁵. Estos métodos que evitan el uso de disolventes pertenecen a química verde, y se han empleado en este estudio para la funcionalización covalente de los CNM con aminas alifáticas. En general la metodología consistió en calentar un CNM junto con un reactivo, a una cierta temperatura y en vacío. En teoría, la activación térmica solo requiere de calentamiento y no de vacío, pero el vacío se utilizó porque permite aumentar la volatilidad de los reactivos, además de poder eliminar el reactivo que no reaccionó, y de tal manera evitar posibles contaminaciones.

Capítulo 3

Objetivos

3.1 Objetivo General

Realizar la funcionalización covalente de los CNM: C₆₀, CNT y ND con aminas alifáticas de diferente estructura: 1,8-octanodiamina, n-octadecilamina, poli(etilenglicol)diamina o poli(etilenimina) aplicando las técnicas de la química verde, libres de disolventes, a través de reacciones en fase gas o por fusión.

3.2 Objetivos Particulares

A partir del objetivo general se desprenden los siguientes objetivos particulares:

- a) Desarrollar la metodología para realizar la funcionalización covalente, libre de disolventes, entre el C₆₀, CNT y ND con aminas alifáticas.
- b) Estudiar y aplicar, en el presente trabajo, las técnicas espectroscópicas, termogravimétricas, y espectrométricas para la caracterización más completa posible de los productos obtenidos.
- c) Aplicar las técnicas microscópicas: AFM, SEM y TEM para estudios de la morfología de los productos obtenidos.
- d) Evaluar posibles aplicaciones de los materiales nanoestructurados obtenidos por la funcionalización de los CNM con aminas alifáticas.

Capítulo 4

Desarrollo Experimental

4.1 Reactivos

Los CNT, reactivo 1, se oxidaron con ácido nítrico: 80°C por tres horas. Los reactivos 2 al 7 se utilizaron directamente en las reacciones sin algún otro tratamiento previo.

1. CNT con 95% de pureza sintetizados por el método de CVD, 1-5 nm de diámetro, 1-3 μm de longitud, Nanostructured & Amorphous Material, Inc.
2. C_{60} con 99+% de pureza, sintetizados por el método de descarga de arco eléctrico, M.E.R. Corporation.
3. ND con 98% de pureza, sintetizado por el método de detonación, 6 nm de diámetro, Nanostructured & Amorphous Material, Inc.
4. 1,8-Octanodiamina (DO) con 98% de pureza, Alfa Aesar.
5. n-Octadecilamina (ODA) con 98% de pureza, Alfa Aesar.
6. Poli[etilenglicol]diamina (PEGDA), 2000Da, lineal, Aldrich.
7. Poli[etilenimina] (PEI), 25000Da, ramificada, Aldrich.

4.2 Material y Equipo

Se utilizaron tubos de vidrio Pyrex, con un diámetro de 7 mm y 7 cm de longitud, como reactores. También se utilizó un tubo múltiple de vidrio, diseñado en el grupo de trabajo, para la eliminación de reactivos que se quedaron sin reaccionar.

Los análisis de TGA, DTG y DTA se realizaron en un equipo de marca Mettler Toledo, modelo 851^e, con STAR software versión 8.1 ubicado en la USAI de la Facultad de Química. Las condiciones de operación fueron las siguientes: calentamiento en aire en un intervalo de 25-1000°C, flujo de aire de 100 ml/min, rampa de calentamiento de 10°C/min.

Los espectros FTIR se realizaron en un equipo Nicolet Nexus 670 FTIR. Para los espectros Raman se utilizó un equipo Nicolet Almega XR con un láser de longitud de onda de 532 nm, 30 mW de potencia, 25 μ m de apertura, 5 s de tiempo de exposición y 7 barridas. Ambos equipos están ubicados en el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, CCADET. Las muestras se prepararon de la siguiente manera: se pesaron 0.5 mg de muestra y 95.5 mg de bromuro de potasio, KBr, el cual no tiene modos vibracionales activos en IR. Se molieron la muestra junto con el KBr en un mortero hasta obtener un polvo muy fino, dicho polvo se comprimió en una prensa a 3000 psi para formar una pastilla de un 1 cm de diámetro y 1 mm de grueso, finalmente se tomaron los espectros FTIR así como los Raman.

Los espectros de RMN de ¹³C se realizaron en estado sólido –utilizando un equipo Bruker Avance 400 operando a una frecuencia de resonancia de 400 MHz– con la técnica de CP-MAS a una frecuencia de 5000 Hz. Dicho equipo está ubicado en el Instituto de Investigación en Materiales. Los desplazamientos químicos se informan en partes por millón; referenciados a $\delta = 0$ ppm con TMS. Todos los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente.

Los análisis de SEM se realizaron en un equipo de marca JEOL modelo JSM-5900 operado a 20kV y para TEM se usó un equipo de marca JEOL modelo 4000EX operado a 200 kV.

En espectrometría de masas se utilizó un equipo de marca Autoflex II LRF 20 Bruker Daltonics con método de ionización por desorción de láser y un analizador de tiempo de vuelo (LDI-TOF). El láser es de nitrógeno, N₂, con una longitud de onda de 337 nm, pulsos de 3 nanosegundos y operado al 80-90% de su potencia de 3 mW. Todas las muestras se analizaron en modo positivo, es decir sólo cationes porque los aniones no daban buenos resultados. Estos estudios se realizaron en colaboración con el grupo del Dr. Taras Gromovoy, del Instituto de Química de Superficie de la Academia de Ciencias de Ucrania.

La bomba de vacío utilizada, para las reacciones de funcionalización, es una bomba mecánica de marca Adixen Alcatel modelo 2005SD que alcanza un vacío de 10⁻¹-10⁻³ Torr.

4.3 Metodología de Funcionalización

El procedimiento experimental general para la funcionalización de los CNM con las aminas alifáticas se ejemplifica a continuación y se ilustra en la figura 4-1.

Los CNT que se oxidaron con ácido nítrico concentrado a una temperatura de 80°C por 3 horas y posteriormente se enjuagaron con agua destilada 10 veces hasta obtener un pH neutro. El fulereno C₆₀ y ND se utilizaron directamente sin oxidar como en el caso de los CNT. Todos los CNM se desgasificaron utilizando vacío y una temperatura de 100°C, por una hora, esto se hizo con el fin de eliminar humedad o posibles contaminantes del aire que interfieran en la reacción. Para cada reacción de funcionalización, los reactivos de

CNM y de aminas se pesaron (Tabla 4-1) y se introdujeron dentro de los tubos de vidrio Pyrex. Los tubos de vidrio se sellaron al vacío y luego se pusieron a reaccionar en un horno tubular a temperaturas específicas para cada reacción (Tabla 4-1). Al terminar la reacción, se abrieron los tubos de vidrio Pyrex para sacar los productos que estaban dentro de ellos. Los productos que contenían DO u ODA se desgasificaron en vacío a 130°C por dos horas y los productos que contenían PEGDA y PEI se enjuagaron con agua 5 veces; con la finalidad de eliminar el exceso de aminas que no reaccionó. Finalmente, todos los productos obtenidos se secaron en un horno a 110°C y luego se guardaron en un desecador para después hacer su caracterización.

Tabla 4-1. Condiciones experimentales para la funcionalización de los CNM.

CNM	Amina	Proporción en mol CNM:Amina	Proporción en peso CNM:Amina	Temperatura de Reacción (°C)
C₆₀	DO	$1.39 \times 10^{-4} : 3.47 \times 10^{-4}$	2:1	150
C₆₀	ODA	$1.39 \times 10^{-4} : 1.86 \times 10^{-4}$	2:1	150
C₆₀	PEGDA	$1.39 \times 10^{-4} : 2.50 \times 10^{-5}$	1:1	170
C₆₀	PEI	$1.39 \times 10^{-4} : 2.00 \times 10^{-6}$	1:1	190
CNT	DO	N/A : 3.47×10^{-4}	1:1	150
CNT	ODA	N/A : 1.86×10^{-4}	1:1	150
CNT	PEGDA	N/A : 2.50×10^{-5}	1:1	170
CNT	PEI	N/A : 2.00×10^{-6}	1:1	190
ND	DO	N/A : 6.94×10^{-4}	1:2	150
ND	ODA	N/A : 3.72×10^{-4}	1:2	150
ND	PEGDA	N/A : 5.00×10^{-5}	1:2	170
ND	PEI	N/A : 4.00×10^{-6}	1:2	190

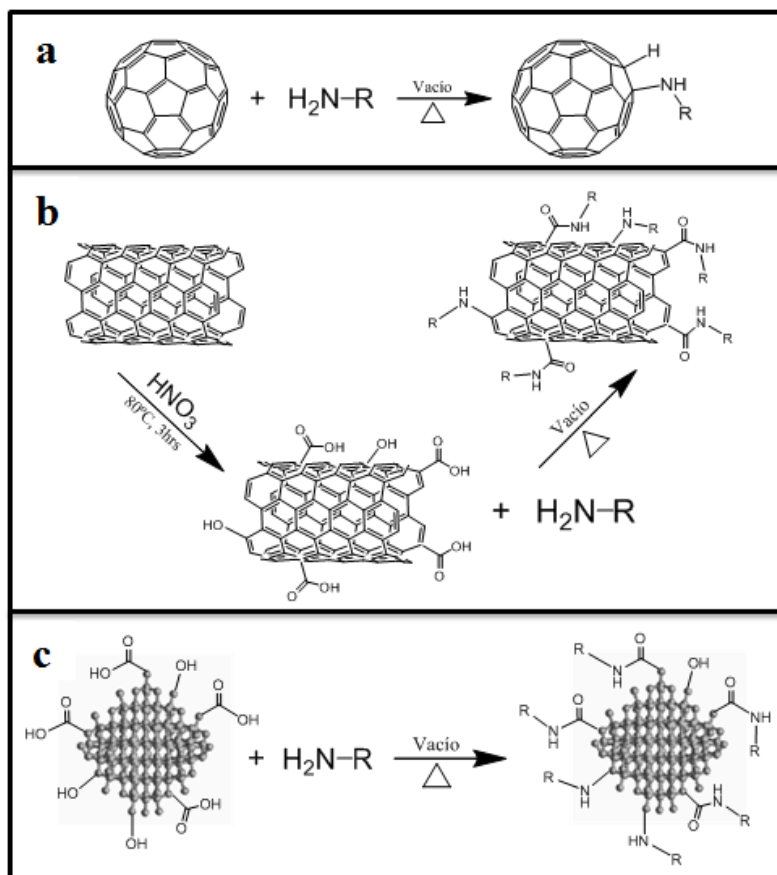


Figura 4-1. Esquema general para la reacción de las aminas alifáticas con: **a)** C₆₀, **b)** CNT y **c)** ND.

2C₆₀•3DO bis(buckminsterfulereno)–tri(1,8-octanodiamina)

Tiempo de reacción: 3 hrs.

Se obtuvo un polvo color negro. IR (KBr, ν cm⁻¹): $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ 2923, $\nu_s(\text{CH}_2)$ 2854, $\nu(\text{NH})$ 1627, $\nu(\text{C}_{60}\text{-T}_{1u}[1])$ 1427, $\nu(\text{C}_{60}\text{-T}_{1u}[2])$ 1180, $\nu(\text{C}_{60}\text{-T}_{1u}[3])$ 571, $\nu(\text{C}_{60}\text{-T}_{1u}[4])$ 525. TGA (10°C/min, 25-1000°C, flujo de aire, 100 mL/min): 7.65 % (103°C), 19.13 % (357°C), 73.52 % (563°C). MS (LDI-TOF): $[\text{M} - 56]^{2+}$ m/z 901 (7.7 %), $[\text{M} - 112]^{2+}$ m/z 873 (13.8 %), $[\text{M} - 224]^{2+}$ m/z 845 (13.8 %), $[\text{M} - 1154]^+$ m/z 720 (100 %).

C₆₀•2ODA buckminsterfulereno–bis(n-octadecilamina)

Tiempo de reacción: 5 hrs.

Se obtuvo un polvo color gris oscuro. IR (KBr, ν cm⁻¹): $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ 2920, $\nu_s(\text{CH}_2)$ 2850, $\nu(\text{CH})$ 1465, $\nu(\text{C}_{60}\text{-T}_{1u}[1])$ 1427, $\nu(\text{C}_{60}\text{-T}_{1u}[2])$ 1180, $\nu(\text{C}_{60}\text{-T}_{1u}[3])$ 571, $\nu(\text{C}_{60}\text{-T}_{1u}[4])$ 525. TGA (10°C/min, 25-1000°C, flujo de aire, 100 mL/min): 2.46 % (83°C), 28.89 % (334°C), 66.65 % (680°C). MS (LDI-TOF): $[\text{M} - 225]^+$ m/z 1304 (7.5 %), $[\text{M} - 464]^+$ m/z 1065 (13.8 %), $[\text{M} - 492]^+$ m/z 1037 (100 %), $[\text{M} - 520]^+$ m/z 1008 (47.8 %), $[\text{M} - 548]^+$ m/z 981 (19.4 %), $[\text{M} - 576]^+$ m/z 952 (16.4 %), $[\text{M} - 604]^+$ m/z 924 (7.5 %), $[\text{M} - 808]^+$ m/z 720 (41.8 %).

C₆₀•PEGDA

Tiempo de reacción: 8 hrs.

Se obtuvo un polvo color negro. IR (KBr, ν cm⁻¹): $\nu(\text{CH})$ 1457, $\nu(\text{C}_{60}\text{-T}_{1u}[1])$ 1427, $\nu(\text{C}_{60}\text{-T}_{1u}[2])$ 1180, $\nu(\text{C}_{60}\text{-T}_{1u}[3])$ 571, $\nu(\text{C}_{60}\text{-T}_{1u}[4])$ 525. TGA (10°C/min, 25-1000°C, flujo de aire, 100 mL/min): 31.26 % (528°C), 67.43 % (640°C).

C₆₀•PEI

Tiempo de reacción: 13 hrs.

Se obtuvo un polvo color negro. IR (KBr, ν cm⁻¹): $\nu(\text{NH})$ 3440, $\nu(\text{NH})$ 1643, $\nu(\text{C}_{60}\text{-T}_{1u}[1])$ 1427, $\nu(\text{C}_{60}\text{-T}_{1u}[2])$ 1180, $\nu(\text{C}_{60}\text{-T}_{1u}[3])$ 571, $\nu(\text{C}_{60}\text{-T}_{1u}[4])$ 525. TGA (10°C/min, 25-1000°C, flujo de aire, 100 mL/min): 4.13 % (68°C), 19.80 % (353°C), 76.00 % (533°C). RMN ¹³C (CP-MAS): δ (ppm) 39.1533 (CH₂-C), 44.5949 (CH₂-N), 135.6013 (C=C), 144.2929 (C=C), 150.9880 (C=C).

CNT•DO

Tiempo de reacción: 3 hrs.

Se obtuvo un polvo color negro. IR (KBr, ν cm^{-1}): $\nu(\text{OH})$ 3450, $\nu(\text{CH}_2)$ 2922, $\nu(\text{CH}_2)$ 2851, $\nu(\text{NH})$ 1574, $\nu(\text{CH})$ 1463, $\nu(\text{C-O})$ 1180. TGA (10°C/min, 25-1000°C, flujo de aire, 100 mL/min): 2.77 % (68°C), 17.09 % (317°C), 77.86 % (580°C).

CNT•ODA

Tiempo de reacción: 5hrs.

Se obtuvo un polvo color negro. IR (KBr, ν cm^{-1}): $\nu(\text{OH})$ 3450, $\nu(\text{CH}_2)$ 2918, $\nu(\text{CH}_2)$ 2849, $\nu(\text{NH})$ 1574, $\nu(\text{CH})$ 1463, $\nu(\text{C-O})$ 1180. TGA (10°C/min, 25-1000°C, flujo de aire, 100 mL/min): 27.50 % (355°C), 72.06 % (583°C).

CNT•PEGDA

Tiempo de reacción: 8 hrs.

Se obtuvo un polvo color negro. IR (KBr, ν cm^{-1}): $\nu(\text{OH})$ 3450, $\nu(\text{CH}_2)$ 2863, $\nu(\text{C-O})$ 1098. TGA (10°C/min, 25-1000°C, flujo de aire, 100 mL/min): 43.72 % (341°C), 54.82 % (558°C).

CNT•PEI

Tiempo de reacción: 13 hrs.

Se obtuvo un polvo color negro. IR (KBr, ν cm^{-1}): $\nu(\text{OH})$ 3450, $\nu(\text{C=O})$ 1665, $\nu(\text{CH})$ 1438, $\nu(\text{C-O})$ 1180. TGA (10°C/min, 25-1000°C, flujo de aire, 100 mL/min): 3.55 % (65°C), 22.58 % (346°C), 72.25 % (583°C).

ND•DO

Tiempo de reacción: 3 hrs.

Se obtuvo un polvo color gris. IR (KBr, ν cm^{-1}): $\nu(\text{NH})$ 3320, $\nu(\text{CH}_2)$ 2924, $\nu(\text{CH}_2)$ 2854, $\nu(\text{OH})$ 1635, $\nu(\text{NH})$ 1574, $\nu(\text{CH})$ 1460, $\nu(\text{C-O})$ 1250, $\nu(\text{C-N})$ 1120. TGA (10°C/min, 25-1000°C, flujo de aire, 100 mL/min): 3.05 % (70°C), 15.31 % (321°C), 80.39 % (617°C). RMN ^{13}C (CP-MAS): δ (ppm) 30.6829 ($\text{CH}_2\text{-C}$), 33.4335 (C_{ND}), 40.2091 ($\text{CH}_2\text{-N}$), 42.6586 ($\text{CH}_2\text{-N}$) 159.8063 (O=C-N), 164.1859 (O=C-O).

ND•ODA

Tiempo de reacción: 5 hrs.

Se obtuvo un polvo color gris. IR (KBr, ν cm^{-1}): $\nu(\text{NH})$ 3310, $\nu(\text{CH}_2)$ 2924, $\nu(\text{CH}_2)$ 2854, $\nu(\text{OH})$ 1640, $\nu(\text{NH})$ 1558, $\nu(\text{CH})$ 1465, $\nu(\text{C-N})$ 1120. TGA (10°C/min, 25-1000°C, flujo de aire, 100 mL/min): 13.74 % (316°C), 84.50 % (618°C).

ND•PEGDA

Tiempo de reacción: 8 hrs.

Se obtuvo un polvo color gris. IR (KBr, ν cm^{-1}): $\nu(\text{OH})$ 3430, $\nu(\text{CH}_2)$ 2930, $\nu(\text{C=O})$ 1730, $\nu(\text{OH})$ 1635, $\nu(\text{C-N})$ 1120. TGA (10°C/min, 25-1000°C, flujo de aire, 100 mL/min): 6.41 % (277°C), 93.19 % (606°C).

ND•PEI

Tiempo de reacción: 13 hrs.

Se obtuvo un polvo color gris. IR (KBr, ν cm^{-1}): $\nu(\text{OH})$ 3430, $\nu(\text{CH}_2)$ 2930, $\nu(\text{C=O})$ 1665, $\nu(\text{CH})$ 1433, $\nu(\text{C-N})$ 1120. TGA (10°C/min, 25-1000°C, flujo de aire, 100 mL/min): 18.16 % (332°C), 80.43 % (613°C).

Capítulo 5

Resultados y Discusión

Antes de presentar los resultados y su discusión, se dará una breve descripción de las diferentes técnicas de caracterización utilizadas en los CNM. Existen varias técnicas de caracterización para comprobar el éxito de la funcionalización de los CNM, como: análisis termogravimétrico (TGA), termogravimetría diferencial (DTG), térmico diferencial (DTA), espectrometría de masas, espectroscopía infrarroja (IR), espectroscopía Raman, difracción de rayos X, resonancia magnética nuclear (RMN), microscopía de fuerza atómica (AFM), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de barrido (SEM). El uso de una sola técnica de caracterización no puede ser concluyente sobre el éxito de la funcionalización. Sin embargo, el uso de varias de ellas, como: IR, Raman, espectrometría de masas, TGA, DTG, DTA, SEM, TEM y AFM combinadas pueden dar una gran evidencia sobre la funcionalización de los CNM. A continuación se da una descripción de dichas técnicas de caracterización aplicadas a los CNM.

5.1 Caracterización por IR y/o Raman

Por definición, espectroscopía es el estudio de la interacción entre la radiación electromagnética, fotones, y la materia⁴². Algunas maneras en las que los fotones y la materia pueden interaccionar son: absorción, emisión, dispersión elástica o dispersión inelástica. IR es una espectroscopia de absorción donde la materia absorbe radiación electromagnética para hacer posible la transición de niveles energéticos vibracionales. Por lo tanto, un espectro de IR da información sobre los niveles de energía para los

modos vibracionales de una molécula. Raman es una espectroscopia de dispersión inelástica, donde una colisión entre fotón y materia resulta en la dispersión del fotón a mayor o menor energía; cuando la dispersión de la molécula es de mayor energía se le llama Stokes, y cuando es de menor energía se le llama anti-Stokes. Si una molécula estuviera estática entonces la dispersión sería elástica –a este tipo de dispersión se la llama Rayleigh– pero a temperaturas mayores a cero Kelvin las moléculas se encuentran vibrando, entonces los diferentes modos vibracionales pueden ocasionar dispersión inelástica. Cuando se incide radiación electromagnética a la materia, la mayoría de esta radiación va a ser absorbida o dispersada tipo Rayleigh, por lo tanto, la dispersión tipo Raman es muy débil y esto ocasiona que la técnica sea muy difícil de trabajar. No obstante, Raman e IR son técnicas complementarias para el estudio de los modos vibracionales de las moléculas. Cabe mencionar que las espectroscopias Raman e IR no solamente dan información sobre modos vibracionales de moléculas, también pueden dar información sobre vibraciones por simetría o energías de brechas de bandas.

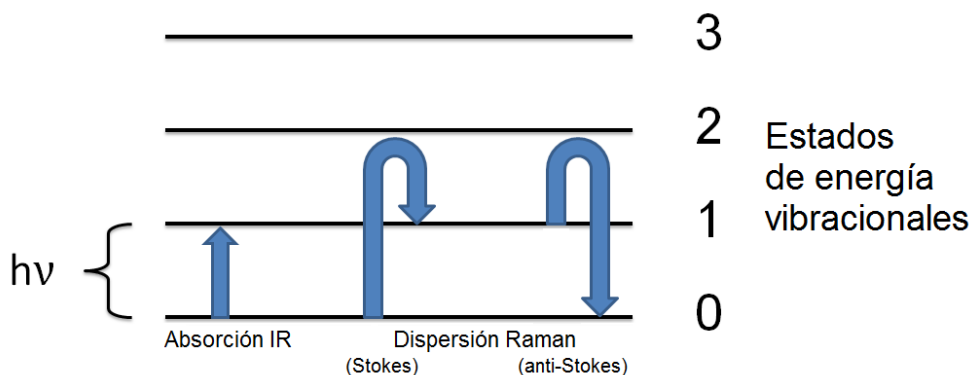


Figura 5-1. Diagrama representativo de las transiciones de los estados de energía vibracionales correspondientes a IR y Raman (h = constante de Planck, $6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$, y ν =frecuencia).

Existen dos reglas para encontrar el número de modos vibracionales de una molécula: $3N - 6$ modos vibracionales para moléculas no lineales y $3N - 5$ modos vibracionales para moléculas lineales, donde N representa el número de átomos que forman la

molécula. Para el fullereno C_{60} , molécula no lineal y $N=60$, existen $3(60) - 6 = 174$ modos vibracionales. Con el uso de teoría de grupos aplicada a la simetría de las moléculas, la química computacional nos puede decir cuales modos vibracionales son activos en IR y cuales son activos en Raman, ver tabla 5-1. Para la lista completa de los 174 modos vibracionales del C_{60} véase referencia 43. Dicho lo anterior, C_{60} tiene 4 modos vibracionales activos en IR y 10 modos vibracionales activos en Raman^{44, 45}. Las figuras 5-2 y 5-3 muestran los modos vibracionales activos en IR y Raman del C_{60} . Nótese que el espectro Raman solo tiene 8 de los 10 modos vibracionales del C_{60} , esto es debido a que dos modos son muy débiles y no se pueden apreciar en Raman. De hecho, no existe ninguna teoría que pueda predecir la intensidad de un modo vibracional. Por lo anteriormente mencionado, para obtener mejores espectros Raman, experimentalmente se expone la muestra al láser por un tiempo prolongado antes de tomar el espectro.

Tabla 5-1. Modos vibracionales del fullereno C_{60} activos en IR y Raman⁴³.

IR			Raman		
Modo	Degeneración	Frecuencia (cm^{-1})	Modo	Degeneración	Frecuencia (cm^{-1})
$T_{1u}(1)$	3	526	$H_g(1)$	5	272
$T_{1u}(2)$	3	575	$H_g(2)$	5	433
$T_{1u}(3)$	3	1182	$A_g(1)$	1	496
$T_{1u}(4)$	3	1429	$H_g(3)$	5	709
			$H_g(4)$	5	772
			$H_g(5)$	5	1099
			$H_g(6)$	5	1252
			$H_g(7)$	5	1425
			$A_g(2)$	1	1470
			$H_g(8)$	5	1575

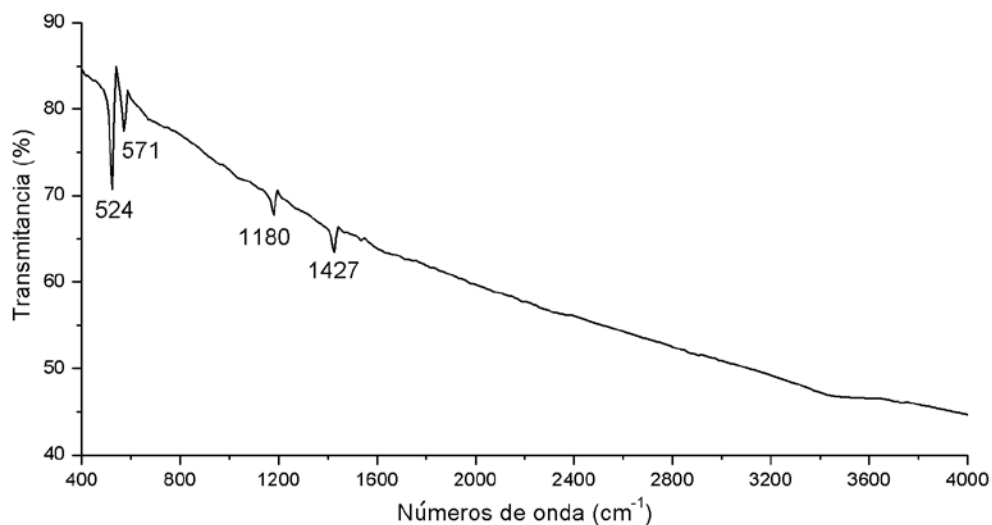


Figura 5-2. Espectro FTIR de C₆₀ utilizado en este trabajo.

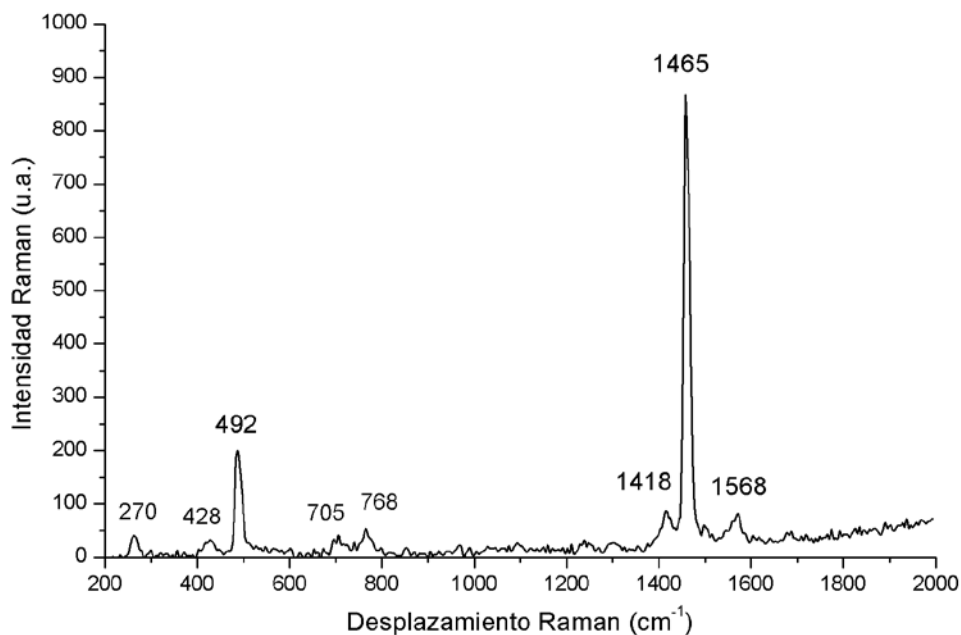


Figura 5-3. Espectro Raman de C₆₀ utilizado en este trabajo.

Los CNT tienen de 7 a 9 modos vibracionales activos en IR, dependiendo de su conformación, sin embargo en un espectro IR las intensidades de dichas señales son muy débiles y difíciles de ver a simple vista, por lo que para efectos prácticos se considera que los CNT no presentan señales observables en IR^{46, 47}. Un punto importante a considerar es el hecho de que se pueden encontrar grupos oxigenados (-COOH, -OH, etc.) en los CNT,

y éstos pueden estar presente en los espectros IR^{48, 49}. A pesar de que IR no es una técnica atractiva para la caracterización de los CNT, Raman es probablemente la técnica más poderosa para la caracterización de los CNT, principalmente para los SWCNT porque proporciona información sobre el diámetro de los SWCNT vía la banda radial de respiración, RBM^{50, 51}. Existen tres bandas características de los CNT: banda G, banda D y RBM. La banda RBM corresponde a la vibración atómica del carbono en la dirección radial, como si el nanotubo estuviera respirando. Dicho de otra manera todos los átomos de carbono se mueven en la misma dirección, perpendicular al eje del nanotubo (ver Figura 5-4a). De las tres bandas mencionadas, la banda RMB es la menos intensa y se encuentra entre 120-350 cm⁻¹^{47, 51}. Existe una ecuación que relaciona la distribución de diámetros de los SWCNT con la banda RBM, esa ecuación sólo aplica para SWCNT y no para los MWCNT. En el presente estudio no es de interés la distribución de diámetros de los CNT, por lo que dicha ecuación es omitida. Si el lector está interesado en dicha ecuación, véase⁵¹: página 139.6 ó 47: página 182. La banda G, la más intensa de las tres bandas, corresponde al modo tangencial G (G de grafito) alrededor de 1580 cm⁻¹. Esta banda es independiente del diámetro, aplica a todos los CNT y da origen a bandas Raman con distinto perfil espectral, según el CNT: semiconductor o metálico^{47, 51}. En Raman, la banda G de los SWCNT se presenta como dos bandas: una alrededor de 1570 cm⁻¹, denominada G⁻, y otra alrededor de 1590 cm⁻¹, denominada G⁺. Esto es debido a las dos diferentes formas de vibración de los átomos que forman el nanotubo: una es a lo largo del nanotubo y la otra a lo largo de la dirección circunferencial (ver Figura 5-4b). Si la banda G⁻ es ancha y de la misma intensidad que la banda G⁺, esto significa que los SWCNT son metálicos; si la banda G⁻ es muy débil con respecto a la banda G⁺, esto significa que los SWCNT son semiconductores (ver Figura 5-5b). Para los MWCNT la banda G se presenta como una sola banda ancha y de la misma o inferior intensidad que la banda D (ver Figura 5-5a). La banda D indica la presencia de varios tipos de defectos como heteroátomos, pares de pentágonos o heptágonos, impurezas, etc. El nombre de la banda D viene de diamante o desorden inducido, esto es debido a que el diamante tiene un modo vibracional activo en Raman, alrededor de 1332 cm⁻¹, el cual indica la presencia

de carbonos con hibridación sp^3 o defectos en los CNT, que solamente deben contener carbonos con hibridación sp^2 ⁵². Para los SWCNT la banda D es normalmente muy débil, 10 veces con respecto a la banda G, y para los MWCNT ésta es normalmente igual o mayor que la banda G (ver Figura 5-5a). La banda D típicamente aparece entre $1300-1350\text{ cm}^{-1}$. Sin embargo, aún no existe un estudio sistemático que relacione los diferentes tipos de defectos en los CNT con la banda D⁵¹.

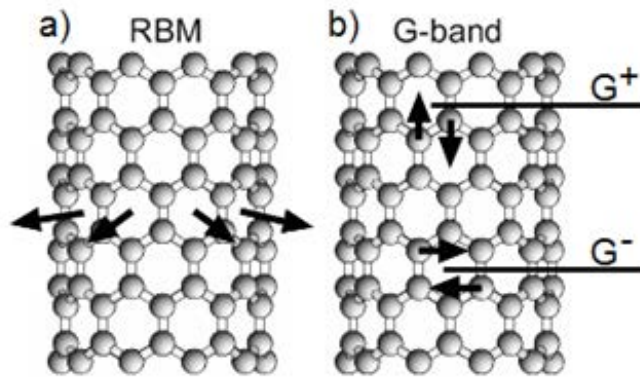


Figura 5-4. Representación esquemática para las vibraciones atómicas de los SWCNT: a) banda RBM y b) banda G⁵¹.

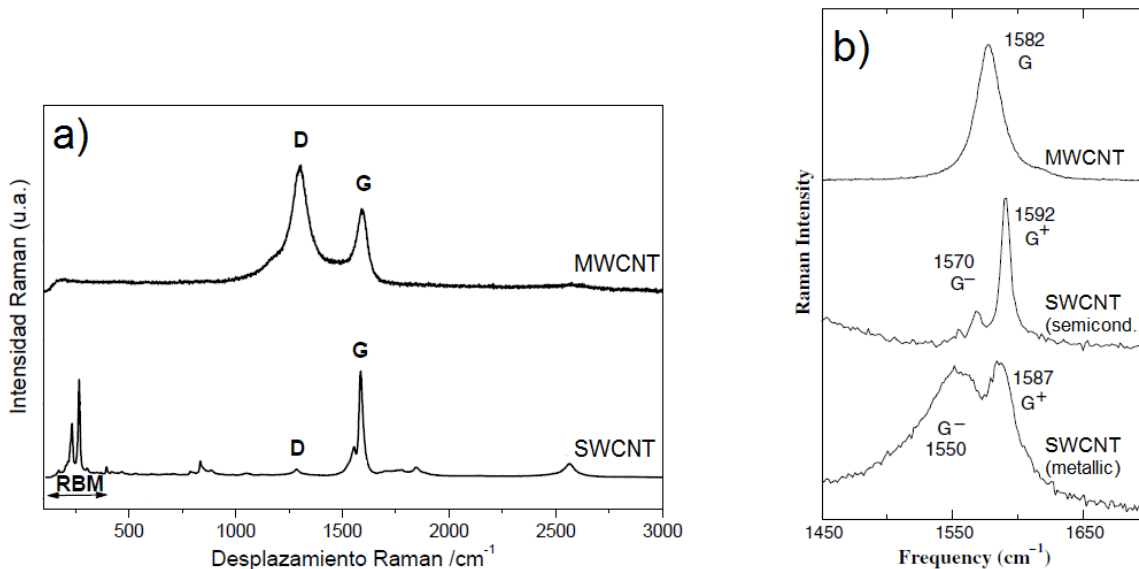


Figura 5-5. Espectros Raman de SWCNT y MWCNT mostrando la diferencia entre las tres bandas características de los CNT: RBM, G y D. Las figuras fueron adaptadas de: a) Domingo⁴⁷ y b) Jorio⁵¹.

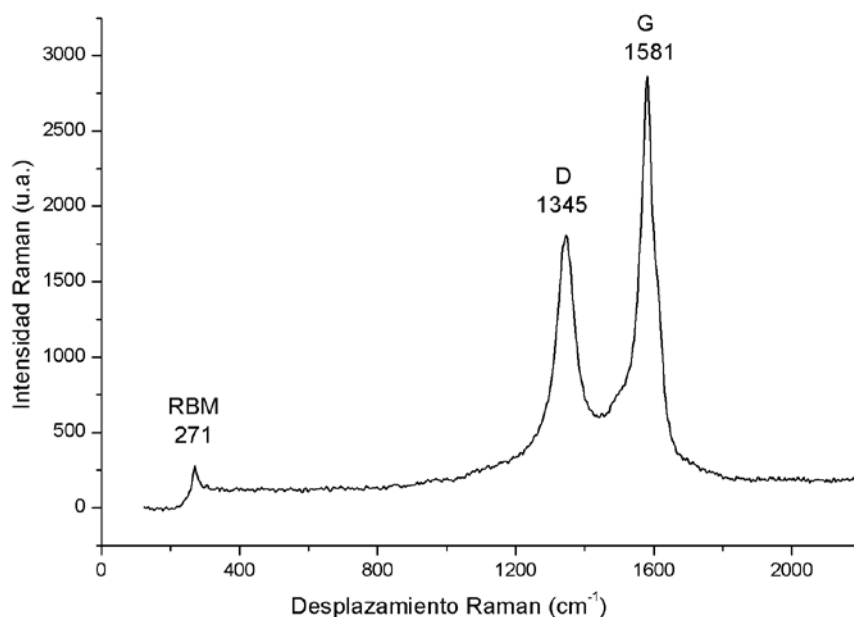


Figura 5-6. Espectro Raman de los CNT utilizados para este trabajo. Nótese que la banda RBM implica la presencia de SWCNT, y la intensidad de la banda D con respecto a la banda G implica la presencia de MWCNT. Conclusión, hay una mezcla de nanotubos.

El diamante con tamaño de partícula mayor a 100 nm tiene un modo vibracional, vibración de la red cristalina, activo en Raman en 1332 cm^{-1} , pero el ND lo tiene a 1320 cm^{-1} ⁵³. Experimentalmente, se ha demostrado que cuando el equipo Raman utiliza un láser con longitud de excitación en el verde o infrarrojo no se puede ver la banda del ND debido a la gran fluorescencia de fondo, y ésta se puede evitar usando un láser ultravioleta⁵⁴. La fluorescencia de fondo está presente por los diferentes grupos funcionales en la superficie del ND, por lo que hace a la técnica Raman innecesaria para la caracterización de ND. IR, no obstante, es muy importante para la caracterización de ND¹¹. Las bandas más características de ND en IR se encuentran en 620 cm^{-1} , 1120 cm^{-1} , 1630 cm^{-1} , 1730 cm^{-1} y 3430 cm^{-1} . Véase la Tabla 5-2 que muestra dichas vibraciones y sus modos correspondientes, y también la Figura 5-7 para el espectro FTIR de ND.

Tabla 5-2. Modos vibracionales del ND activos en IR.

Número de Onda (cm^{-1})	Modo Vibracional Correspondiente
620	Defectos Fe-O ¹¹
1120	Defectos C-N en la red cristalina ¹¹
1630	Doblamiento O-H
1730	Estiramiento C=O
3430	Estiramiento O-H

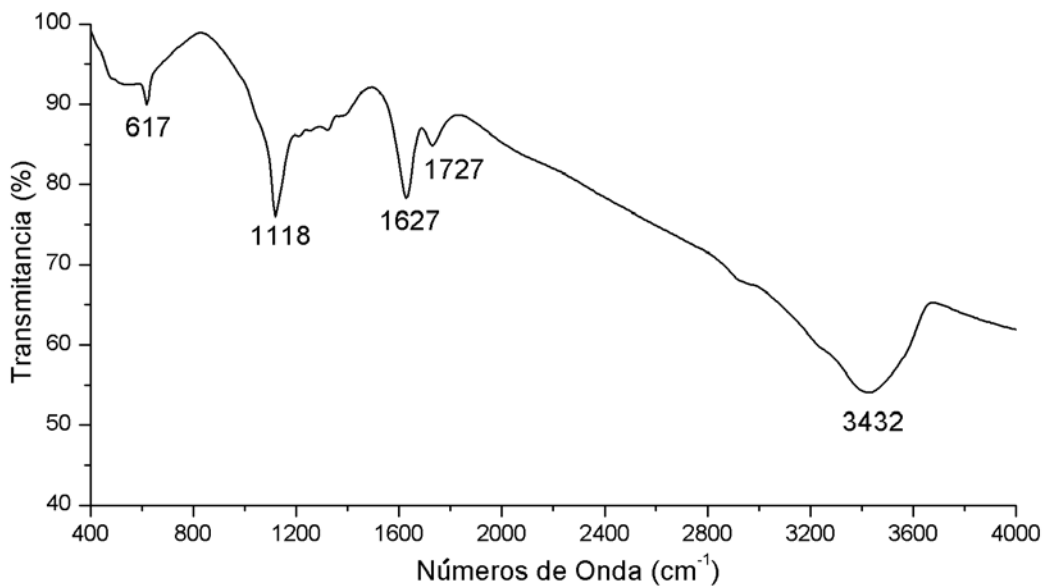


Figura 5-7. Espectro FTIR del ND utilizado en este trabajo.

En la figura 5-8 se presentan los espectros FTIR de las cuatro aminas alifáticas utilizadas en el presente trabajo, y en la tabla 5-3 se da un listado de las vibraciones más representativas correspondientes a las aminas alifáticas.

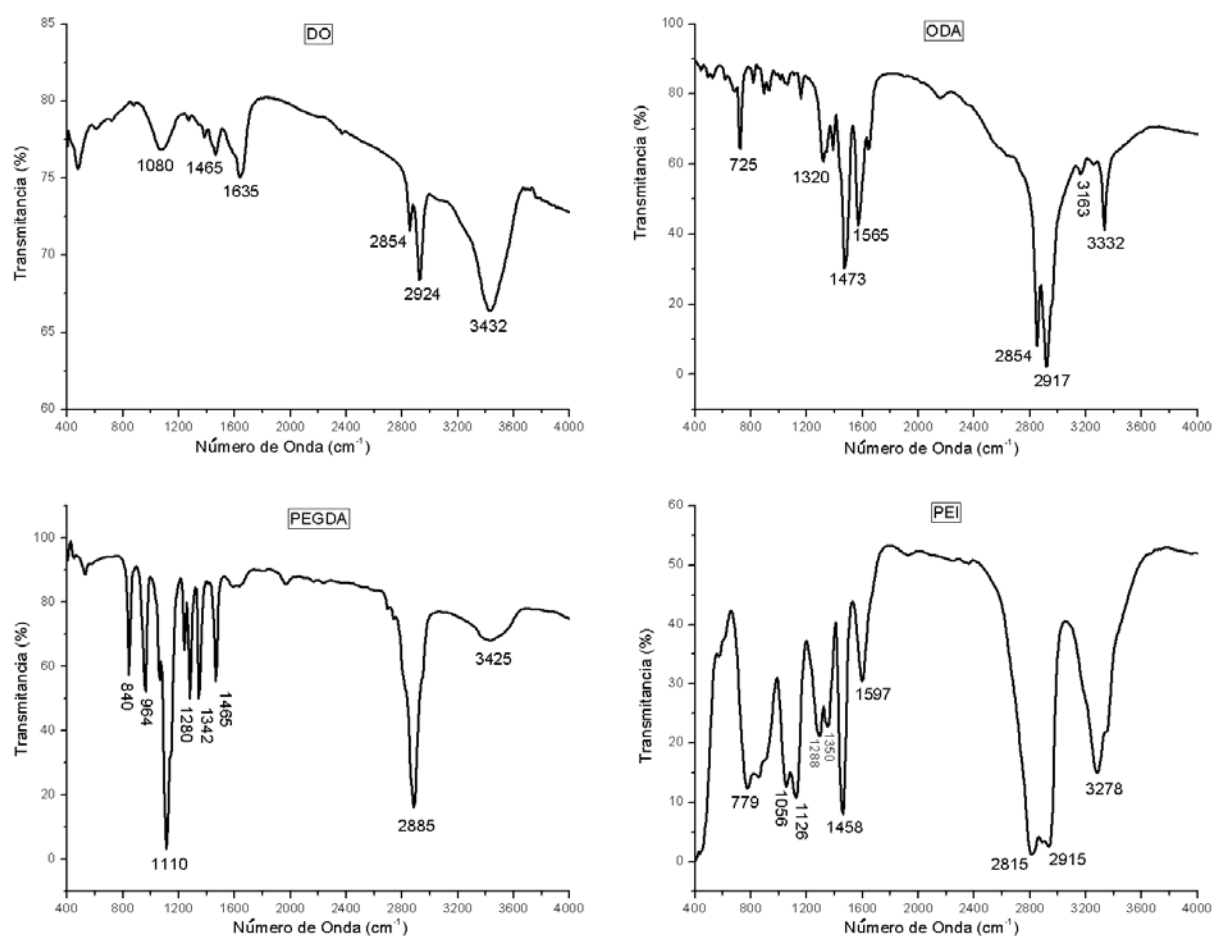


Figura 5-8. FTIR de las aminas alifáticas utilizadas: DO, ODA, PEGDA y PEI.

En teoría las aminas primarias como DO, ODA y PEGDA deben presentar dos bandas de estiramiento N-H; en ODA se ven las dos bandas en 3163 cm^{-1} y 3332 cm^{-1} , pero en DO y PEGDA solo se alcanza a apreciar una sola banda, 3432 cm^{-1} en DO y 3425 cm^{-1} en PEGDA, debido a un traslape de las dos bandas que dan como resultado una sola banda. Las aminas secundarias como PEI solo deben presentar una banda de estiramiento N-H, en el caso de PEI está a 3278 cm^{-1} . Las vibraciones C-H de estiramiento también deben ser dos, una simétrica y la otra antisimétrica, la simétrica siempre es de menor energía o número de onda con respecto a la antisimétrica. La estructura de PEGDA contiene muchos enlaces C-O-C por lo que la banda más intensa en el espectro FTIR de PEGDA, 1110 cm^{-1} , corresponde a las vibraciones de estiramiento C-O. Otra observación

importante que se debe mencionar es que PEDGA no muestra una señal muy apreciable de doblamiento N-H, 1550-1640 cm^{-1} , esto se puede explicar a través de su estructura que sólo contiene dos grupos amina, pero tiene un peso molecular de 2000 Da. Todas las demás bandas de vibración no mencionadas de las aminas se pueden asignar usando la tabla 5-3.

Tabla 5-3. Vibraciones correspondientes a aminas alifáticas.

Número de Onda (cm^{-1})	Enlace Químico	Tipo de Vibración
665 – 910	N-H	Torcimiento
720 – 725	C-H	Torcimiento
1000 – 1320	C-O	Estiramiento
1020 – 1360	C-N	Estiramiento
1100 – 1300	C-C	Estiramiento
1350 – 1480	C-H	Doblamiento
1550 – 1640	N-H	Doblamiento
2850 – 3000	C-H	Estiramiento
3100 – 3400	N-H	Estiramiento

5.2 Caracterización por TGA, DTG y DTA

TGA es una técnica analítica que relaciona la pérdida de masa de una muestra con respecto a la temperatura, esto significa que TGA es una técnica cuantitativa y no cualitativa. Es decir, se pueden cuantificar cantidades de diferentes materiales presente en una muestra, a través de pérdida de masa, pero no se puede decir cuál es la composición química de una muestra a menos que se utilicen otras técnicas. El comportamiento de pérdida de masa de una muestra depende mucho de las diferentes condiciones utilizadas en el equipo, como: velocidad de calentamiento, tipo de atmosfera de gas empleada,

velocidad de flujo del gas, tipo de crisol, etc.^{55, 56}. Por este motivo es muy importante que todas las muestras a comparar sean hechas bajo las mismas condiciones y con el mismo equipo. Un factor importante a considerar para el análisis térmico de los CNM es su comportamiento con el aire, reactividad con el oxígeno, el cual experimentalmente nos indica que es del siguiente orden: $C_{60} > ND > CNT$, y normalmente la descomposición, combustión, de los CNM disminuye cuando son funcionalizados⁵⁷. Como se puede ver en la figura 5-9, las curvas de TGA son muy amplias; éstas hacen difícil de asignar una temperatura donde ocurre la máxima pérdida de masa. DTG es la derivada de TGA con respecto a la temperatura, y ésta sirve para identificar el punto donde ocurre la máxima pérdida de masa. Matemáticamente también se necesita la segunda derivada para decir que un punto corresponde a un máximo o mínimo, pero como tenemos las gráficas de una curva y su derivada, a simple vista se puede ver si es máximo o mínimo. DTA es una comparación entre la temperatura en que se encuentra una muestra al calentarse con respecto a una referencia estándar. Esto nos sirve para diferenciar entre procesos endotérmicos y exotérmicos; si la muestra se encuentra a mayor temperatura que la referencia, entonces esto indica un proceso exotérmico; si la muestra se encuentra a menor temperatura que la referencia, esto indica un proceso endotérmico^{55, 56}. Algunos ejemplos de procesos exotérmicos incluyen: combustión, cristalización, polimerización, cambios de red cristalina, etc. Por otro lado, algunos ejemplos de procesos endotérmicos incluyen: evaporización, fusión, sublimación, descomposición química, etc. Por lo anterior, los termogramas de TGA, DTG y DTA son complementarios.

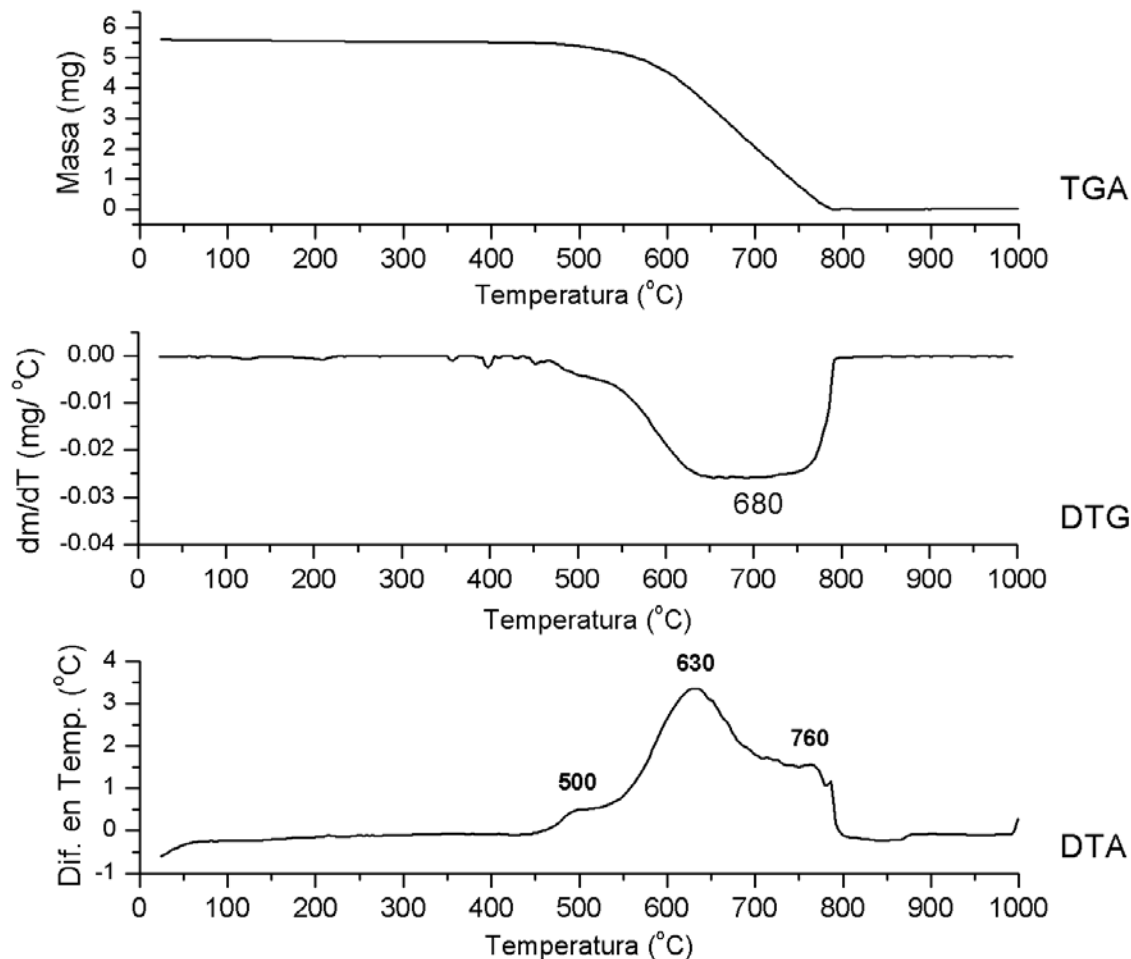


Figura 5-9. Termogramas: TGA, DTG y DTA de C_{60} utilizado en este trabajo.

Nótese que en la figura 5-9 en el termograma de DTA se ven tres procesos exotérmicos debidos a la combustión de carbono con oxígeno: uno a 500°C, el segundo a 630°C y el último a 760°C, aproximadamente. El primero es debido a carbono amorfo, el segundo es el fulereno y el tercero puede ser negro de carbón y/o carbón activado⁵⁸. Normalmente los termogramas de TGA se grafican con respecto al porcentaje de pérdida de masa, pero como sólo es el TGA de una muestra, entonces se grafica el peso de la masa utilizada y no el porcentaje.

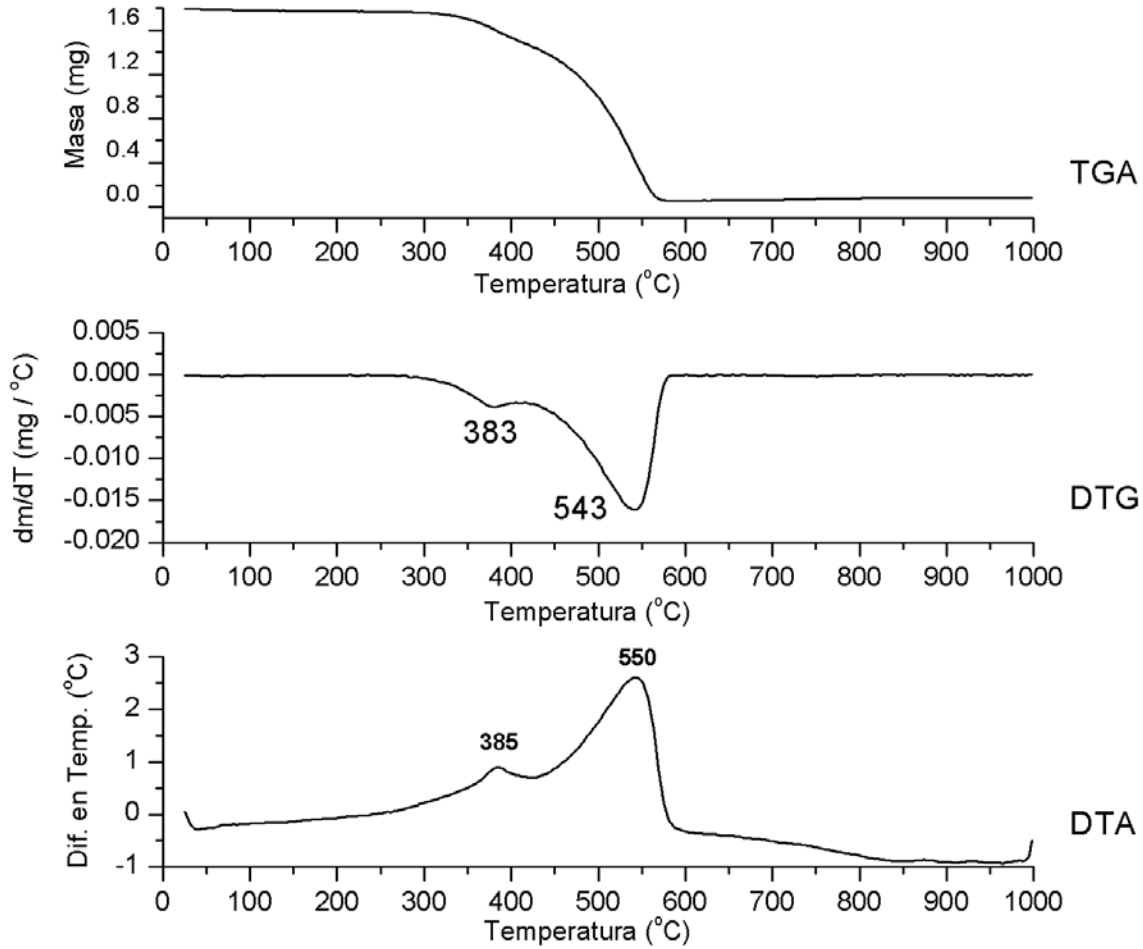


Figura 5-10. Termogramas: TGA, DTG y DTA de CNT utilizado en este trabajo.

Al igual que los fulerenos C_{60} , los CNT presentan más de un procesos exotérmico, en el termograma DTA, debido a la combustión de carbono con oxígeno. El primero está a 385°C y se puede atribuir a carbono amorfo, el cual típicamente está presente entre $300\text{-}500^{\circ}\text{C}$, y el otro proceso de 550°C es de la oxidación de los CNT⁵⁹.

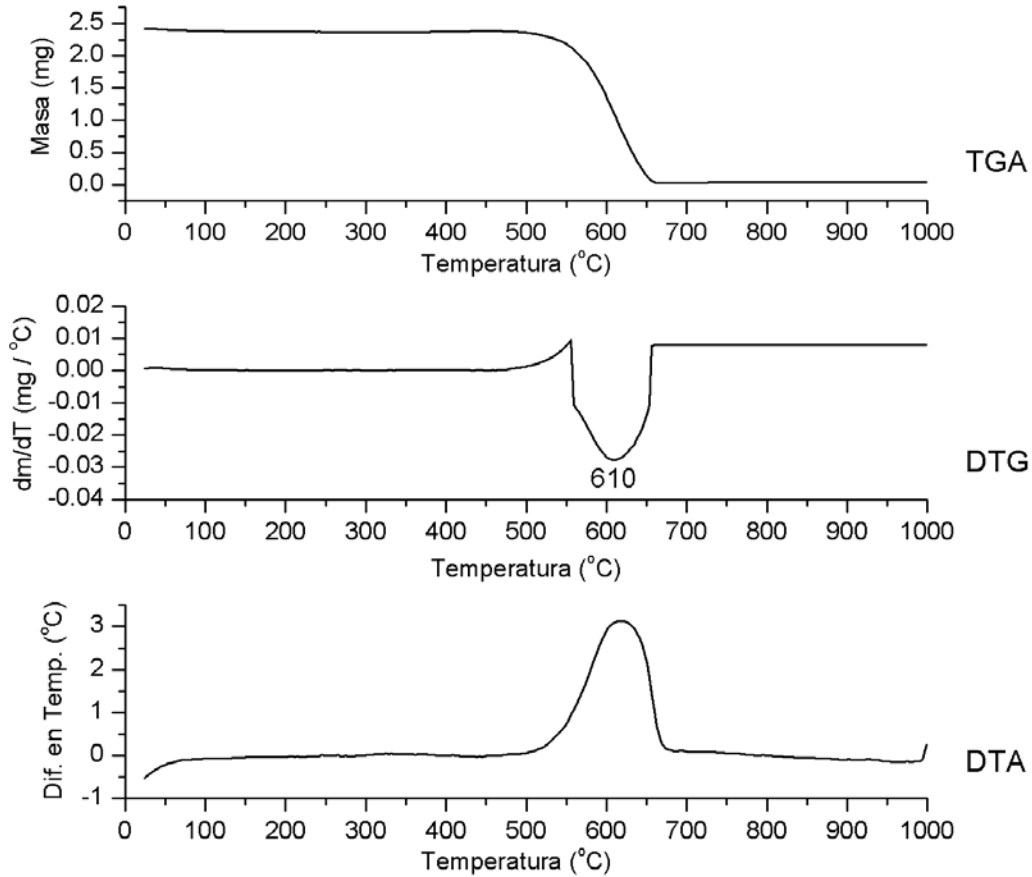


Figura 5-11. Termogramas: TGA, DTG y DTA de ND utilizados en este trabajo.

ND presenta un solo proceso exotérmico alrededor de 610°C, debido a la combustión de carbono con oxígeno. Cabe mencionar que a diferencia de C₆₀ y CNT, ND no contiene carbono amorfo. Esto se puede explicar por la técnica de purificación que normalmente se emplea para la obtención de ND, el uso de ácido nítrico y/o sulfúrico para remover impurezas^{11, 14}.

5.3 Caracterización por SEM y TEM

Antes de explicar los conceptos básicos de las técnicas SEM y TEM, cabe mencionar que estas técnicas solo se aplicaron a los CNT. Las técnicas SEM y TEM son microscopias

que se basan en hacer incidir un haz de electrones a una porción de la muestra a analizar. Los electrones del haz incidente pueden ser absorbidos, transmitidos, difractados, retrodispersados, secundarios, rayos X o Auger⁶⁰. En TEM se utilizan los electrones que atraviesa la muestra, transmitidos o difractados, y en SEM se utilizan los electrones retrodispersados y secundarios. Un microscopio óptico utiliza lentes para enfocar fotones y así generar una imagen, en SEM y TEM se utilizan electrones, y en lugar de lentes se emplea un campo magnético para enfocar los electrones y así generar una imagen; debido a que los electrones tienen carga, el proceso se debe hacer en vacío⁶⁰. Observando dichas imágenes obtenidas de TEM, se puede inferir tanto el diámetro exterior e interior de los CNT así como la longitud promedio de los CNT, esto se puede hacer porque las paredes de los CNT proporcionan un alto contraste en la imagen con respecto a su interior^{61, 62}. Las imágenes de SEM nos permiten visualizar la textura y rugosidad de la superficie de la muestra^{60, 63}. Básicamente, la técnica SEM solo proporciona una imagen topográfica de los CNT, por lo que dicha técnica sólo se aplicó en los CNT y no en los productos formados.

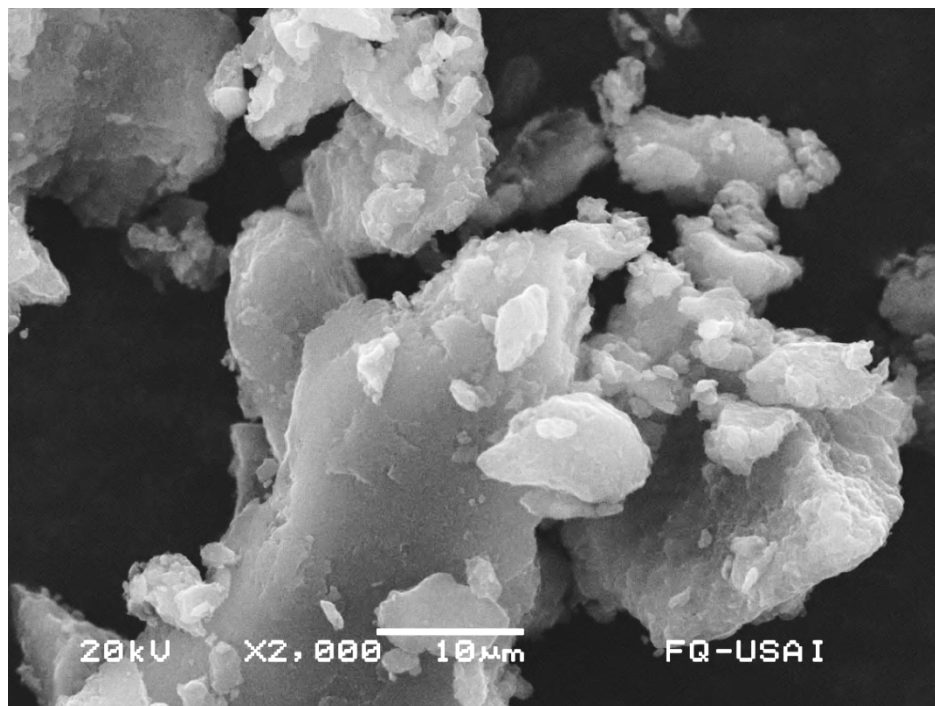


Figura 5-12. Imagen de SEM de los CNT utilizados en este trabajo.

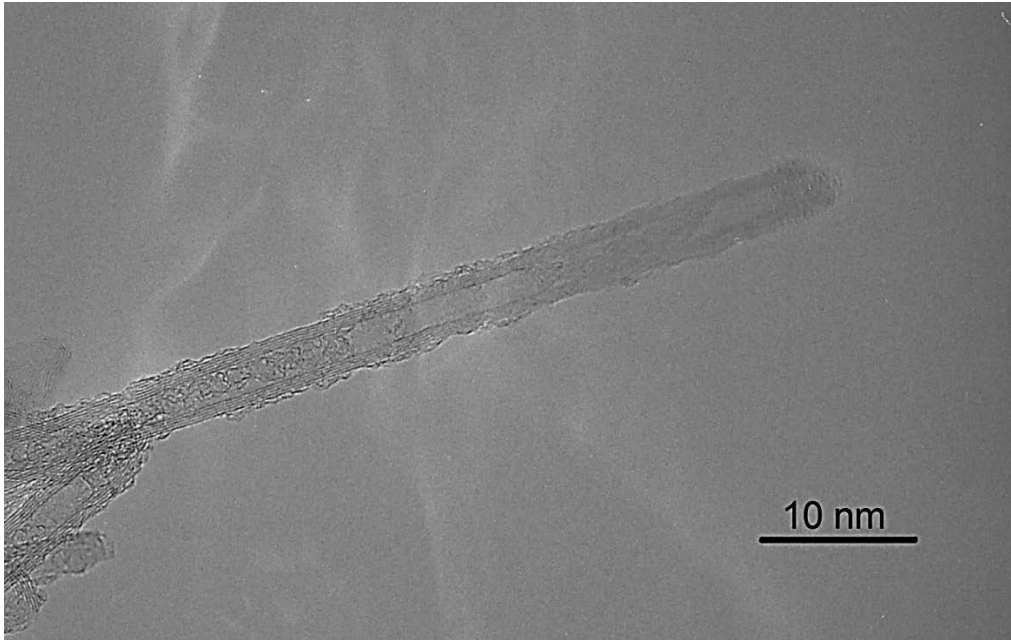


Figura 5-13. Imagen de TEM de los CNT utilizados en este trabajo, nótese que el diámetro del nanotubo es de 4 a 6 nm, aproximadamente.

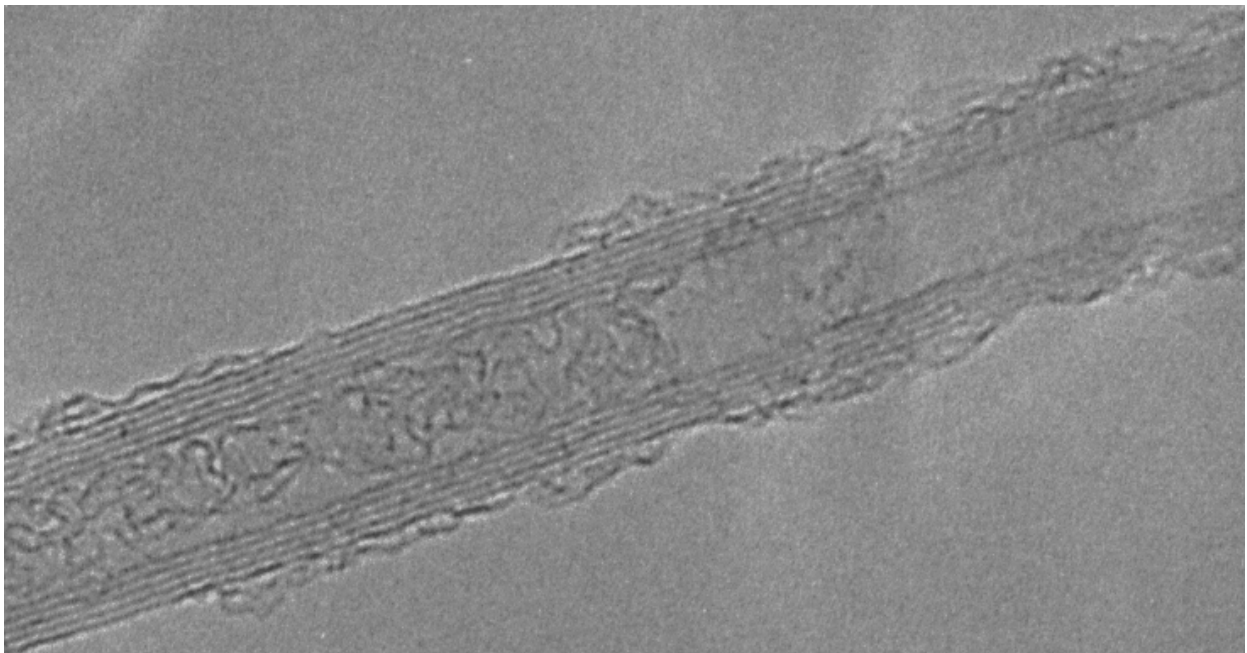


Figura 5-14. Zoom de la figura 2-16 donde se aprecian las cinco paredes del nanotubo.

5.4 Caracterización por espectrometría de masas

Espectrometría de masas, comúnmente llamada masas, es una técnica que permite obtener la relación masa contra carga (m/z); la cual puede dar el peso molecular de la muestra analizada, en fase de gas, cuando la carga es igual a uno²¹. Un espectrómetro de masas, básicamente, está compuesto de las siguientes tres partes:

1. **Fuente de Iones**, produce iones de la sustancia química que va a ser analizada.
2. **Analizador**, donde los iones son separados con respecto a su carga.
3. **Detector**, produce señales de los iones separados.

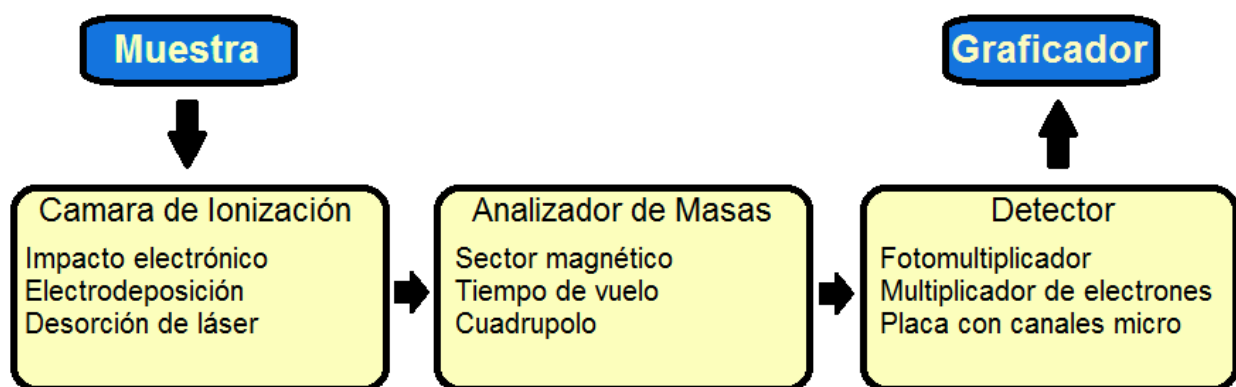


Figura 5-15. Esquema de las tres partes de un espectrómetro de masas.

Como se puede ver, existen varios métodos de ionización, como: impacto electrónico, ionización química, bombardeo por átomos rápidos, electrodeposición, desorción de láser, etc. También existen diferentes tipos de analizadores de masa y detectores. Los diferentes tipos de ionización y analizador se eligen dependiendo de las propiedades químicas de la muestra. Para un polvo muy poco volátil con punto de sublimación alto, C_{60} , es conveniente usar ionización por desorción de láser y un analizador de masas que dependa del tiempo de vuelo de los iones. Así como la técnica de masas puede dar el peso molecular de la muestra, también da pesos moleculares de los fragmentos de ella. La

muestra se puede ionizar más de una vez, por lo que no se verá el peso molecular de la muestra sino el peso molecular dividido entre el número de veces que se ionizó (m/z). Para moléculas ligeras, menos de 1000 unidades de masa atómica (uma), no es muy común que se ionicen más de una vez. Otro parámetro que se debe tomar en cuenta es la carga iónica: cationes (+) o aniones (-), pero casi siempre se analizan cationes. Para las aminas alifáticas es muy común ver pérdida de masas, fragmentos, de 14 uma correspondientes al grupo $-CH_2$, 15 uma que solamente corresponden al grupo CH_3 y 16 uma correspondientes al grupo $-NH_2$.

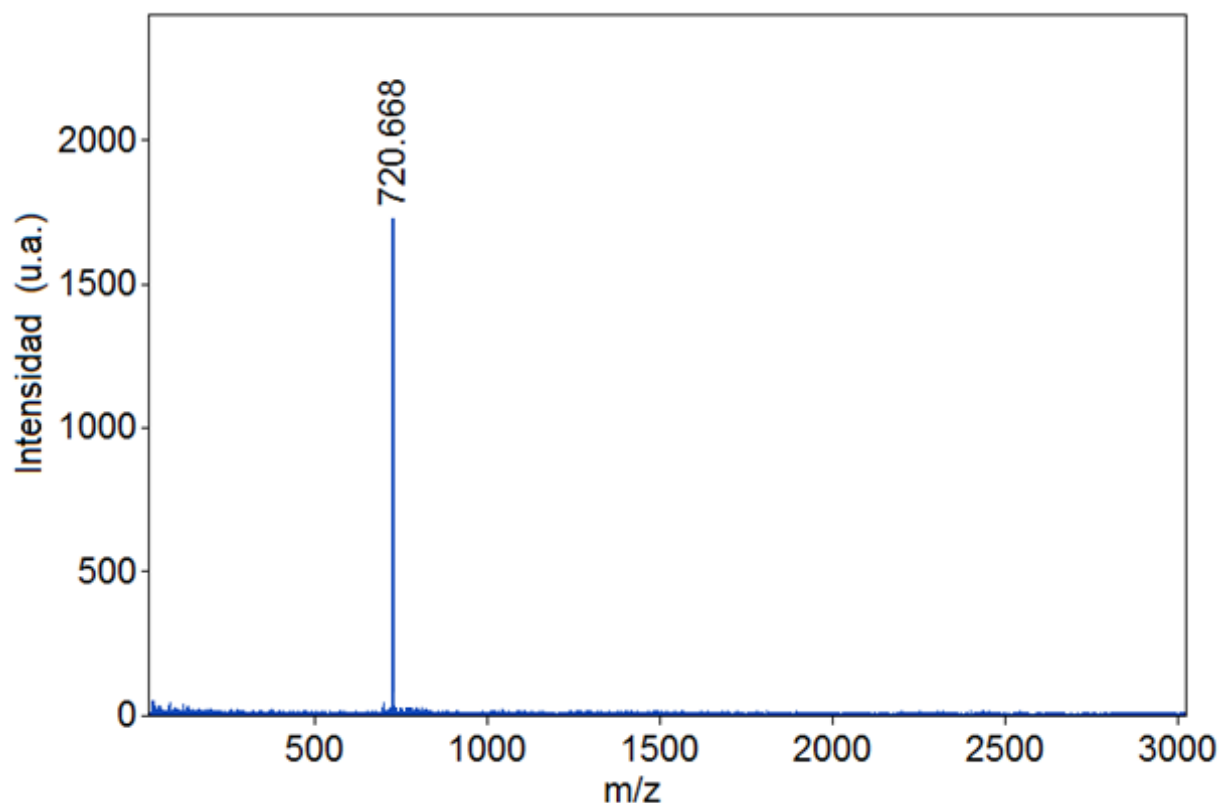


Figura 5-16. Espectro de masas del C_{60} utilizado en este trabajo, utilizando ionización por desorción de láser y un analizador de tiempo de vuelo.

En la figura 5-16 se puede apreciar la alta pureza del C_{60} (99%) al igual que su estabilidad, esto debido a la ausencia de fragmentos en el espectro de masas. También se puede notar que el fullereno C_{60} , solamente, se ionizó una vez ($z=1$). A pesar de que en la

figura 5-16 la masa del fullereno C_{60} aparece a 720.668 uma, el equipo utilizado no es de alta resolución; es decir, el software utilizado es el que genera las milésimas de masa.

5.5 Caracterización por resonancia magnética nuclear

Resonancia magnética nuclear es una técnica que utiliza el espín nuclear para poder determinar la estructura de una molécula⁶⁴. Esta técnica espectroscópica puede utilizarse sólo para estudiar núcleos atómicos con un número impar de protones o neutrones (o de ambos); esta situación se da en los átomos de 1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P , etc. Este tipo de núcleos son magnéticamente activos, es decir poseen espín, igual que los electrones, ya que los núcleos poseen carga positiva y poseen un movimiento de rotación sobre un eje que hace que se comporten como si fueran pequeños imanes⁶⁴. En ausencia de un campo magnético, los espines nucleares se orientan al azar. Sin embargo, cuando una muestra se coloca en un campo magnético –tal y como se muestra en la figura 5-17– los núcleos con espín positivo se orientan en la misma dirección del campo, en un estado de mínima energía denominado estado de espín α , mientras que los núcleos con espín negativo se orientan en dirección opuesta a la del campo magnético, en un estado de mayor energía denominado estado de espín β ²¹.

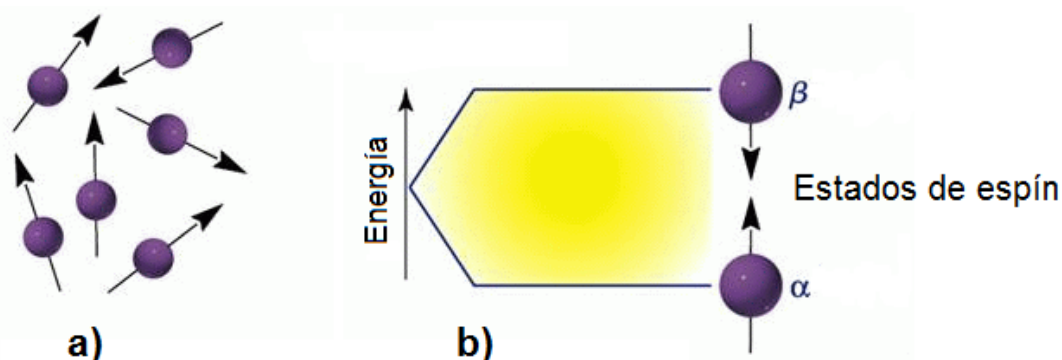


Figura 5-17. Figura representativa de los estados de espín nucleares: **a)** en ausencia de un campo magnético y **b)** en presencia de un campo magnético²¹.

Existen más núcleos en el estado de espín α que en el β –la distribución de la población de los estados de espín α y β , a una cierta temperatura, se puede encontrar mediante la ecuación de Boltzmann⁶⁴– pero aunque la diferencia de población no es enorme sí que es suficiente para establecer las bases de la espectroscopia de RMN. La diferencia de energía entre los dos estados de espín α y β , depende de la fuerza del campo magnético aplicado, denominado H_0 . Cuanto mayor sea el campo magnético, mayor diferencia energética habrá entre los dos estados de espín. En la figura 5-18 se representa el aumento de la diferencia energética entre los estados de espín con el aumento de la fuerza del campo magnético.

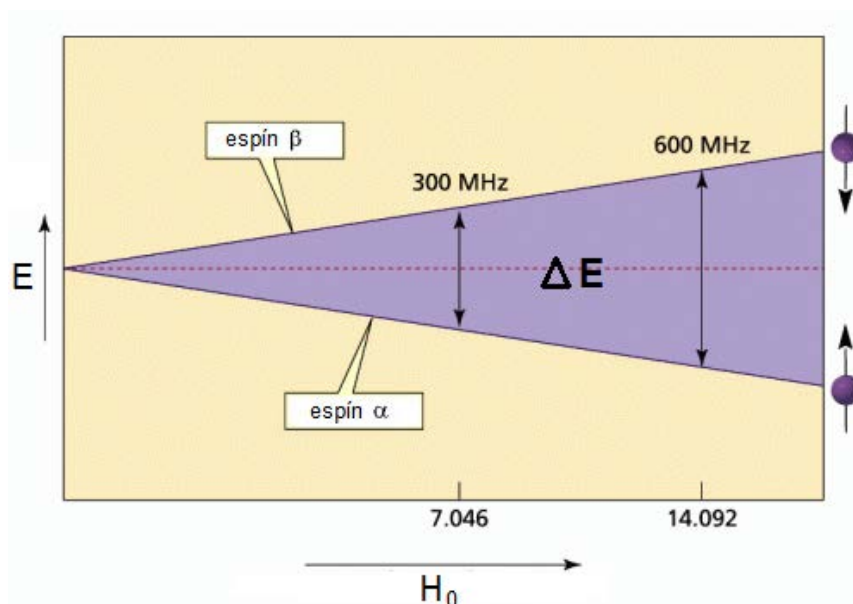


Figura 5-18. Figura representativa del aumento de la diferencia energética (ΔE) entre los estados de espín α y β con respecto al aumento de la fuerza del campo magnético aplicado H_0 ²¹.

Cuando una muestra que contiene un compuesto orgánico es irradiada brevemente por un pulso intenso de radiación, los núcleos en el estado de espín α son promovidos al estado de espín β . Esta radiación se encuentra en la región de las radiofrecuencias (rf) del espectro electromagnético por eso se le denomina radiación rf. Cuando los núcleos vuelven a su estado inicial emiten señales cuya frecuencia depende de la diferencia de

energía (ΔE) entre los estados de espín α y β . El espectrómetro del equipo detecta estas señales y las registra como una gráfica de frecuencias frente a una intensidad, y esto es el llamado espectro de RMN. El término resonancia magnética nuclear procede del hecho de que los núcleos están en resonancia con la radiofrecuencia o la radiación rf. Es decir, los núcleos pasan de un estado de espín a otro, como respuesta a la radiación rf a la que son sometidos.

Debido a que el fullereno C_{60} tiene una alta simetría –todos los átomos de carbono son equivalentes– su espectro de RMN solo presenta un pico en 143 ppm⁶⁵, ósea que todos los carbonos son equivalentes. En la figura 5-19 se puede apreciar el espectro de RMN del fullereno C_{60} prístino.

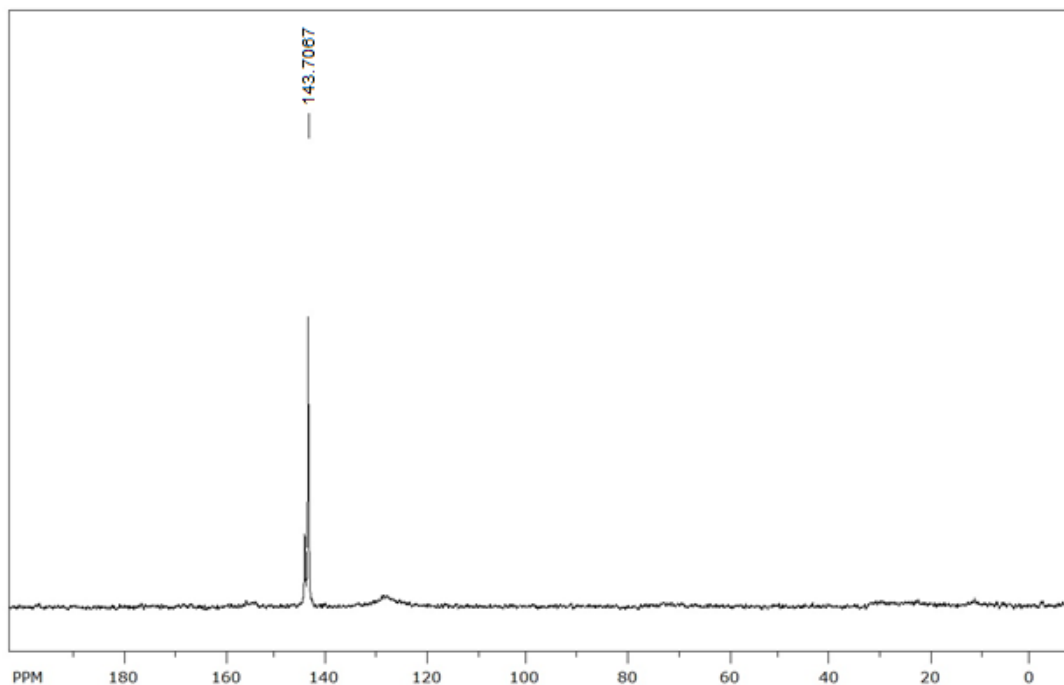


Figura 5-19. Espectro de RMN, ^{13}C en estado sólido, del fullereno C_{60} utilizado en este trabajo.

Resonancia magnética nuclear para los CNT es muy difícil de obtener por varias razones como: residuos de metales catalizadores como cobalto, níquel o hierro y su poca

solubilidad en disolventes utilizados para RMN⁶⁵⁻⁶⁷. Los residuos de metales en los CNT hacen que los espectros de RMN para los CNT tengan una banda de hasta 60 ppm de ancho, centrada en 124 ppm⁶⁷. Teóricamente los CNT deben tener dos picos con 11 ppm de diferencia alrededor de 130 y 140 ppm, el primer pico es de los nanotubos metálicos y el segundo de los nanotubos semiconductores⁶⁵⁻⁶⁷. La poca solubilidad de los CNT, en disolventes utilizados en RMN, hizo que no fuera hasta el 2005 que se aplicara RMN para los CNT en solución⁶⁶. Al igual que en el estado sólido, RMN en solución sigue presentando bandas muy anchas, hasta 50 ppm, como para ser considerada como una técnica de caracterización para los CNT funcionalizados.

RMN para ND es mejor que para los CNT, los átomos de carbono que forman la red cristalina del ND se presentan en 35 ± 3 ppm⁶⁸, en la superficie del ND se encuentran grupos CH y CH₂ alrededor de 44 ppm y grupos C-OH alrededor de 70 ppm⁶⁵.

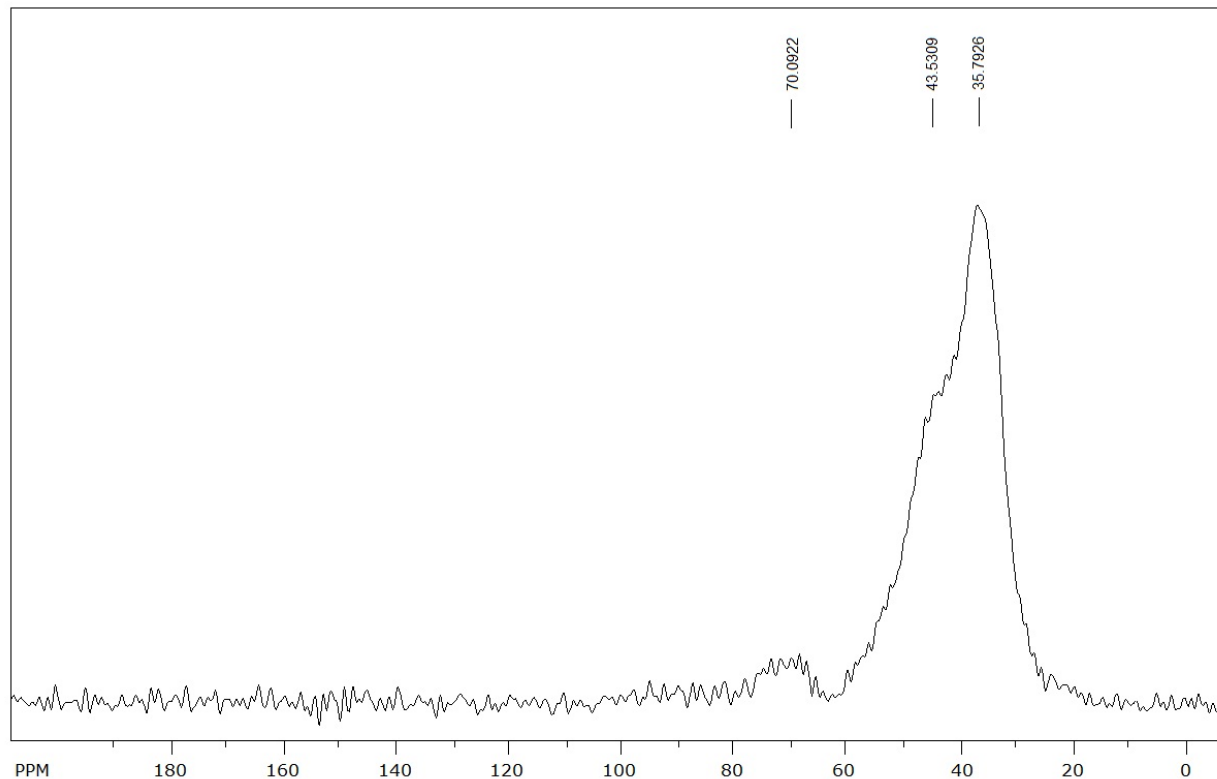


Figura 5-20. Espectro de RMN, ¹³C en estado sólido, de ND utilizado en el presente trabajo.

5.6 Funcionalización de C₆₀ con aminas alifáticas

De los tres CNM, el fulereno C₆₀ es el más fácil de caracterizar; debido a que tiene un peso molecular exacto, 720.66 uma, y es altamente simétrico, icosaedro. En la figura 5-21 se muestran los espectros FTIR de los productos obtenidos para las reacciones de C₆₀. Cabe mencionar que todos los espectros FTIR se dan sin ninguna corrección de línea base o alguna otra modificación.

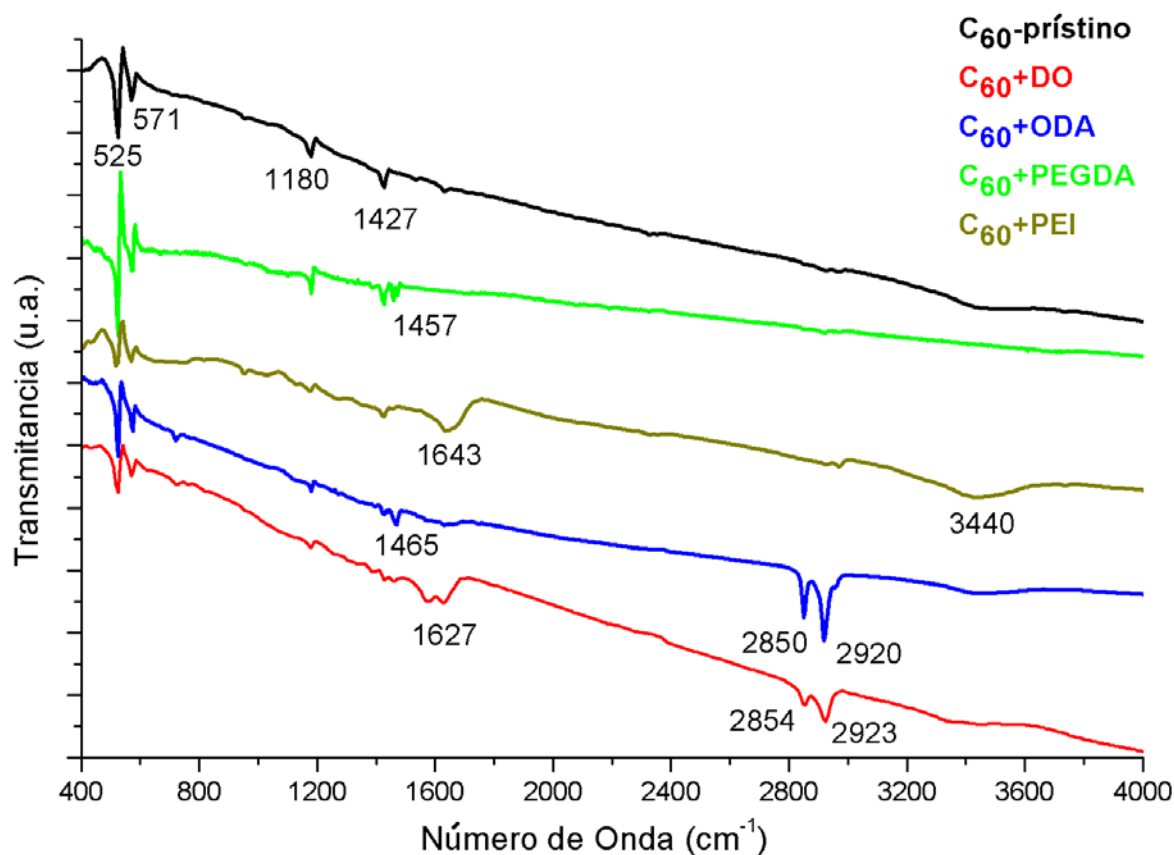


Figura 5-21. FTIR de fulereno C₆₀ prístino y funcionalizado con las diferentes aminas.

Cuando se forma un enlace químico entre el C₆₀ y una amina, la simetría del C₆₀ se rompe; por lo que se cambia de manera significativa su espectro IR, sobre todo las intensidades de las bandas características de C₆₀, lo cual se observa en la figura 5-21. Empezando por las cuatro bandas características del C₆₀: 525 cm⁻¹, 571 cm⁻¹, 1180 cm⁻¹ y

1427 cm^{-1} , en los productos de C_{60} +PEGDA las cuatro bandas del C_{60} -prístino siguen estando presentes; pero la banda de 525 cm^{-1} tiene un aumento en intensidad con respecto a las otras tres, también se ve una nueva banda en 1457 cm^{-1} la cual es debida a vibraciones C-H de doblamiento. En los productos de C_{60} +PEI las bandas de 1180 cm^{-1} y 1427 cm^{-1} desaparecen y la banda de 525 cm^{-1} disminuye de intensidad –casi está a la misma intensidad que la banda de 571 cm^{-1} – también se observan dos nuevas bandas: una en 1643 cm^{-1} , doblamiento N-H, y la otra en 3440 cm^{-1} , estiramiento N-H. Para el caso de C_{60} +ODA, las bandas de 1180 cm^{-1} y 1427 cm^{-1} también desaparecen, pero las bandas de 525 cm^{-1} y 571 cm^{-1} siguen relativamente igual; aparecen tres nuevas bandas: una en 1465 cm^{-1} , doblamiento C-H, y las otras dos en 2850 cm^{-1} y 2920 cm^{-1} que son de estiramiento C-H, simétrico y antisimétrico. Por último, en los productos de C_{60} +DO, las bandas de 1180 cm^{-1} y 1427 cm^{-1} también desaparecen, y la banda de 525 cm^{-1} disminuye de intensidad con respecto a la banda de 571 cm^{-1} ; se presentan tres nuevas bandas: una en 1627 cm^{-1} , doblamiento N-H, y las otras dos en 2854 cm^{-1} y 2923 cm^{-1} que son de estiramiento C-H. Tomando en cuenta las estructuras de la figura 4-2 a), no se están formando nuevos grupos funcionales en los productos obtenidos –para decir, con el uso de IR, que las reacciones fueron exitosas– pero por simetría, se puede concluir que los productos de C_{60} +DO, C_{60} +ODA, C_{60} +PEGDA y C_{60} +PEI sí formaron un enlace químico entre C_{60} y las aminas porque se observó un cambio de la simetría del C_{60} en los espectros FTIR. También se puede observar que las aminas pierden varios grados de libertad de vibración.

Al igual que en IR, en Raman también se deben perder señales del C_{60} o debe haber un corrimiento Raman debido al cambio de simetría, pero las aminas alifáticas presentan fluorescencia en Raman por lo que las hace difícil su caracterización por esta técnica. De todas las muestras la única que dio señales en Raman sin presentar fluorescencia fue la de C_{60} +PEGDA, su espectro se presenta en la figura 5-22.

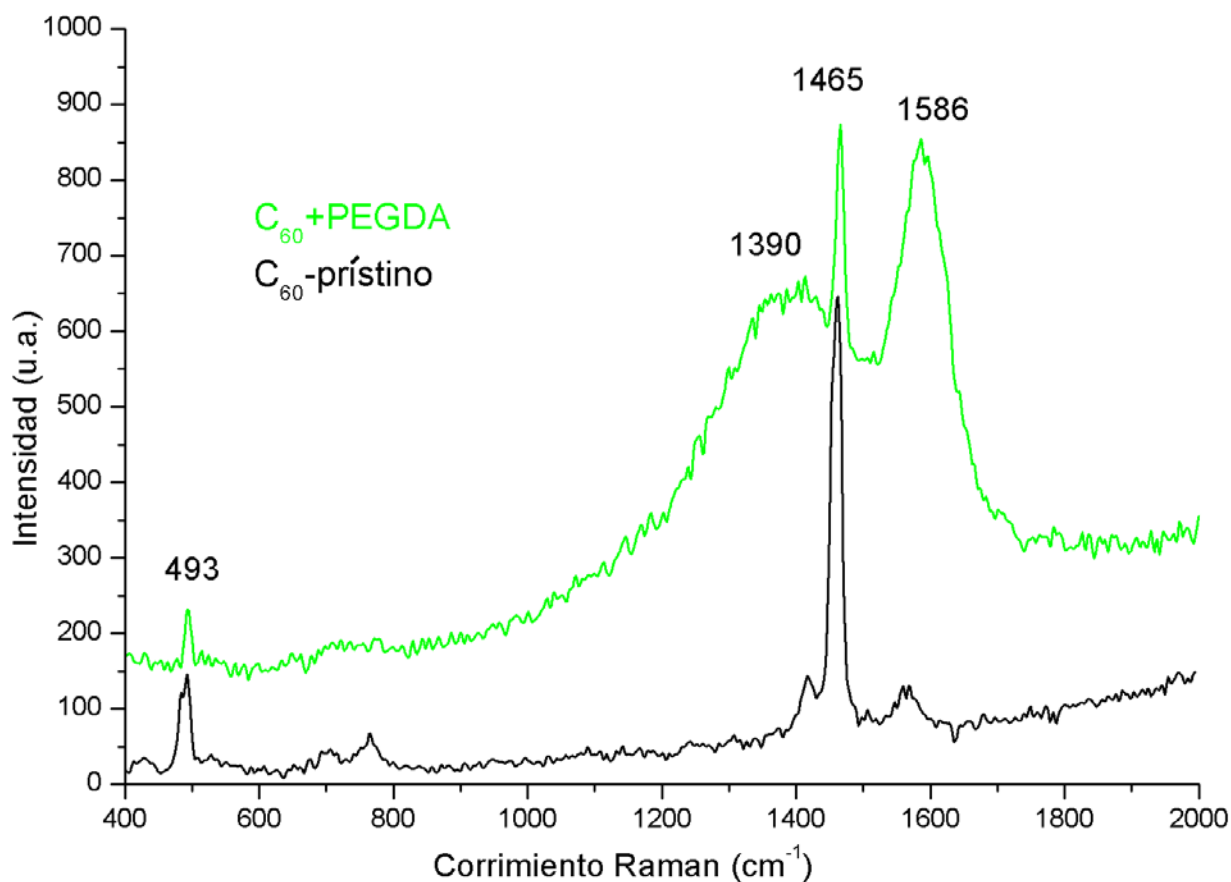


Figura 5-22. Espectros Raman de C_{60} -prístino y C_{60} +PEGDA.

En el espectro Raman de C_{60} +PEGDA, lo único diferente que se observa con respecto al C_{60} -prístino, son las bandas en 1390 cm^{-1} de doblamiento C-H y la banda de 1586 cm^{-1} de doblamiento N-H. Las bandas de 493 cm^{-1} y 1465 cm^{-1} presentaron un corrimiento Raman de 2 a 3 números de onda, pero un corrimiento de esa magnitud puede corresponder a ruido del equipo, por lo que se omitieron dichos corrimientos. Lo único que se puede concluir de la figura 5-22 es de que hay C_{60} y hay PEGDA presente en la muestra.

TGA es una técnica cuantitativa y no cualitativa, por eso antes de hacer estudios de TGA se debe tener una idea de la composición y propiedades de la muestra a analizar. En la

tabla 5-4 se dan algunas de las propiedades de los reactivos utilizados, que servirán para el análisis de TGA de los productos obtenidos.

Tabla 5-4. Punto de ebullición y peso molecular de los reactivos. (*Datos tomados de Aldrich)

Reactivo	Peso molecular (g/mol)	*Punto de Ebullición (°C)
C ₆₀	720.66	N/A
DO	144.26	225
ODA	269.52	349
PEGDA	2,000 aprox.	241
PEI	25,000 aprox.	250

Los termogramas de TGA dan la pérdida de masa de la muestra. Considerando que las aminas están enlazadas en la superficie del C₆₀, entonces se deben ver dos pérdidas de masa: primero se van a perder las aminas y después el C₆₀. Con el peso molecular de los reactivos se puede calcular la cantidad de moles de cada reactivo, y ése dato te da un promedio de la proporción de moléculas de aminas que lograron enlazarse al fullereno C₆₀. Existe la posibilidad de que la amina esté absorbida en la muestra, que no esté enlazada con el C₆₀, pero eso se puede descartar con los análisis de DTA; porque si la amina esta absorbida, entonces se debe ver un proceso endotérmico alrededor del punto de ebullición de la amina. También puede haber agua absorbida en la muestra, la cual dará una pérdida de masa alrededor de 100°C y debe ser un proceso endotérmico. Las dos siguientes figuras son de los termogramas de TGA y DTA de los productos obtenidos, y en la tabla 5-5 se dan los análisis de TGA, DTG y DTA junto con la cantidad de muestra que se utilizó para dichos análisis. La gráfica de la DTG no se presenta porque es la derivada de la termogravimétrica y dicha derivada es hecha por software, sólo se presentan los datos de la DTG que arroja el software: en la tabla 5-5.

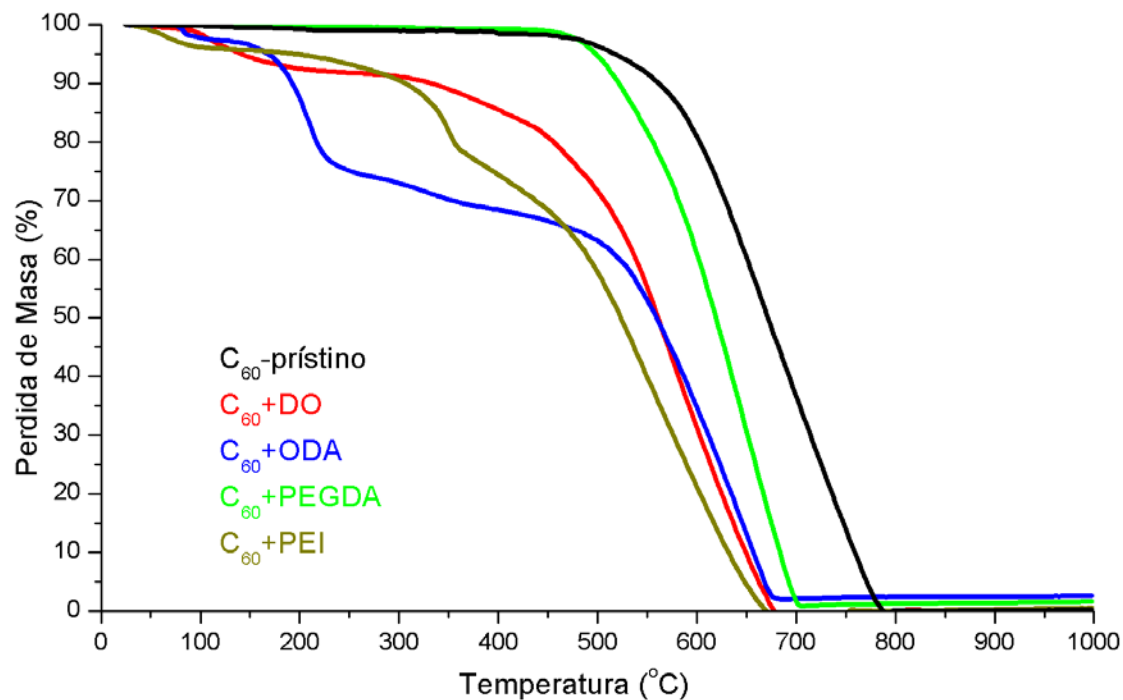


Figura 5-23. Termogramas de TGA de los productos obtenidos para las reacciones con C₆₀.

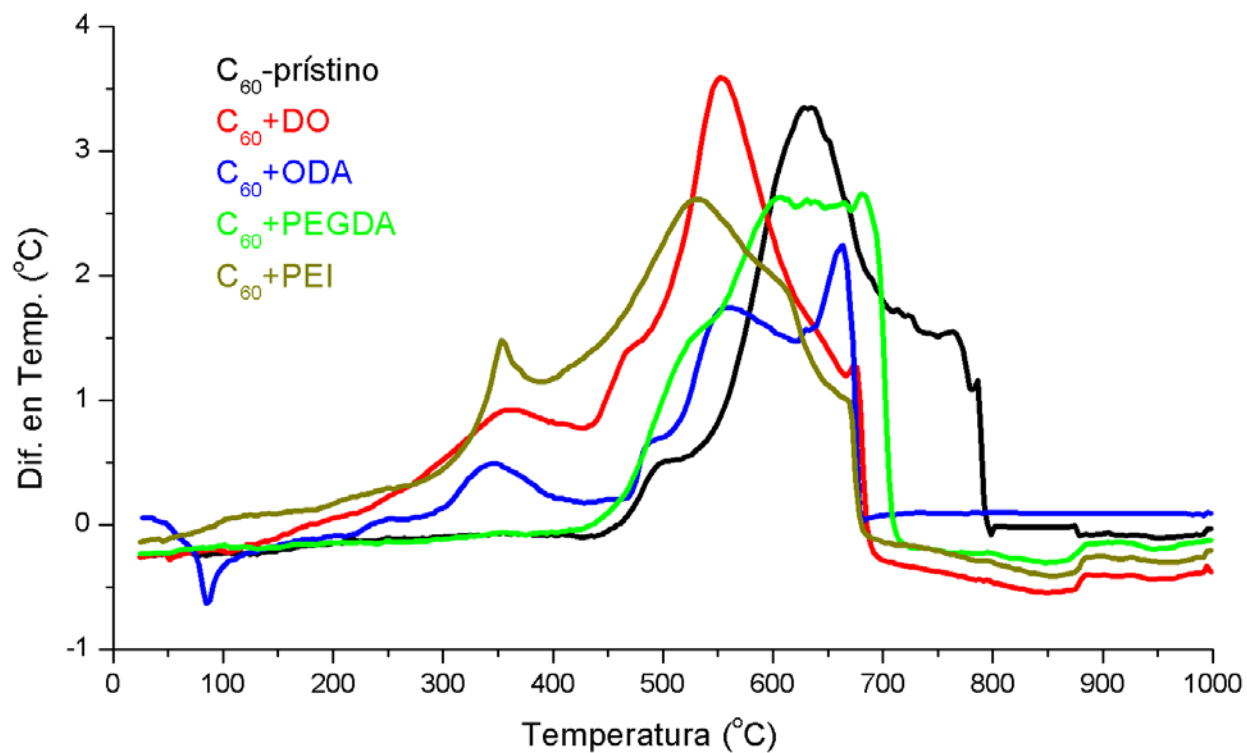


Figura 5-24. Termogramas de DTA de los productos obtenidos para las reacciones con C₆₀.

Tabla 5-5. Cantidad de muestra utilizada y análisis de TGA, DTG y DTA.

Muestra	Masa Utilizada (mg)	Pérdida de Masa (%) TGA	Temperatura de DTG (°C)	Tipo de Proceso, DTA
C ₆₀ -prístino	5.592	99.52	668	Exotérmico
C ₆₀ +DO	4.763	7.65	103	Endotérmico
		19.13	357	Exotérmico
		73.52	563	Exotérmico
C ₆₀ +ODA	3.900	2.46	83	Endotérmico
		28.89	334	Exotérmico
		66.65	680	Exotérmico
C ₆₀ +PEGDA	3.763	31.26	528	Exotérmico
		67.43	640	Exotérmico
C ₆₀ +PEI	4.436	4.13	68	Endotérmico
		19.80	353	Exotérmico
		76.00	533	Exotérmico

De la tabla 5-5 se puede calcular la proporción de amina y fullereno C₆₀, de la siguiente manera:

Sabemos que los pesos moleculares del C₆₀ y ODA son 720.66 g/mol y 269.52 g/mol, respectivamente. Se utilizaron 3.900mg de muestra para TGA, donde 28.89% es de ODA y el 66.65% es del C₆₀, la pérdida de 2.46% no se toma en cuenta porque corresponde a H₂O absorbida. $3.900mg * 0.6665 * \left(\frac{1mol}{720660mg}\right) = 3.61 \times 10^{-6} mol de C_{60}$

$$3.900mg * 0.2889 * \left(\frac{1mol}{269520mg}\right) = 4.18 \times 10^{-6} mol de ODA$$

Dividiendo por los moles de C₆₀, número inferior, se obtiene una proporción de 1:1.15 o en números enteros, C₆₀ : ODA = 7 : 8. Siguiendo el mismo procedimiento se obtienen las proporciones de la tabla 5-6.

Tabla 5-6. Aproximaciones para la proporción de aminas y C₆₀.

Muestra	Proporción	Proporción en Número
C ₆₀ +DO	C ₆₀ : DO	3 : 4
C ₆₀ +ODA	C ₆₀ : ODA	7 : 8
C ₆₀ +PEGDA	C ₆₀ : PEGDA	6 : 1
C ₆₀ +PEI	C ₆₀ : PEI	133 : 1

Otra técnica que puede relacionar el número de moléculas que se lograron enlazar al C₆₀ es espectrometría de masas, esta técnica da proporciones exactas y no aproximaciones como en TGA. A continuación se muestran los espectros de masas para C₆₀+DO y C₆₀+ODA. Las muestras de C₆₀+PEGDA y C₆₀+PEI no se les hizo estudios por espectrometría de masas debido a que el peso molecular de los polímeros es aproximado y estaría fuera de la detección del equipo.

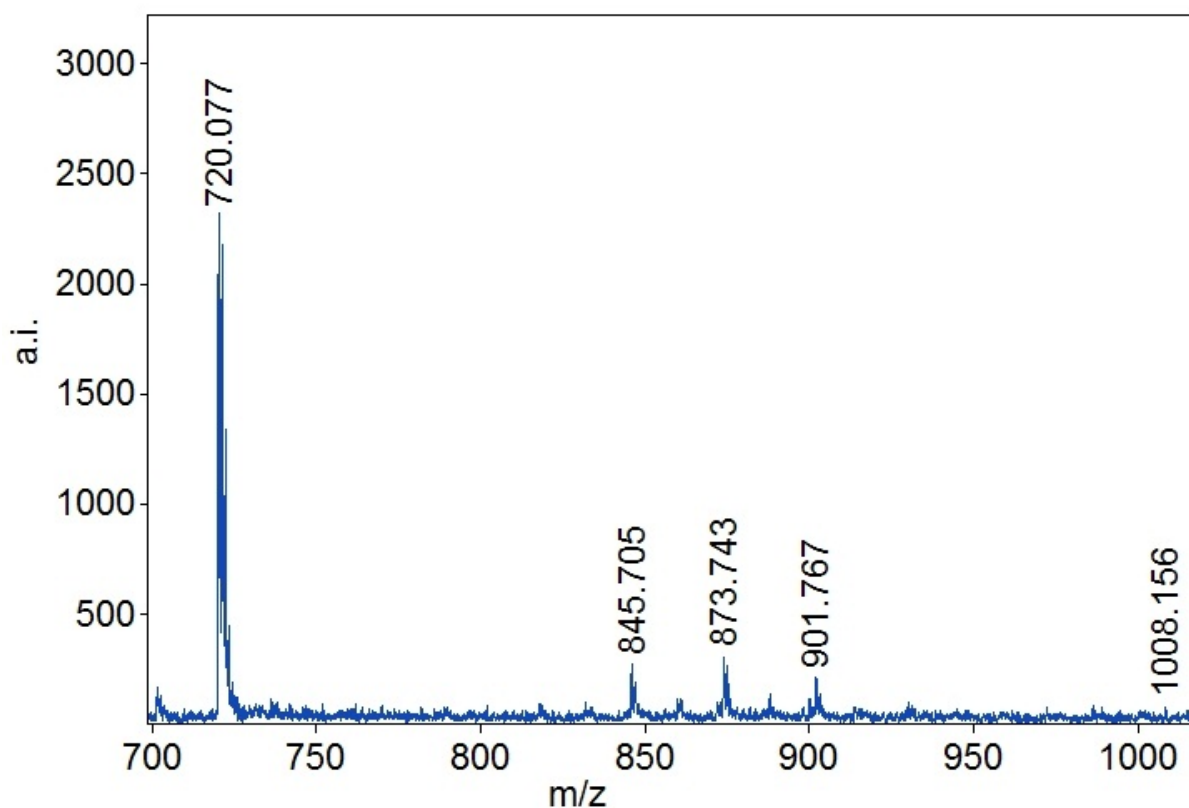


Figura 5-25. Espectro de masas de la muestra C₆₀+DO.

El pico de 1008.156 correspondería al peso molecular de una molécula de C_{60} con dos moléculas de DO, para $z = +1$, pero como está al mismo nivel que el ruido no se puede apreciar. Del pico 901.767 al 873.743 corresponde a una pérdida de masa de 28.024 uma, la cual significa una pérdida de $CH_2-CH_2^\bullet$, así como del 873.743 al 845.705 es una pérdida de masa de 28.038 uma. La única estructura que dan una masa cercana a 901.767 uma es la de la figura 5-26, pero como la estructura está doblemente ionizada la masas de 28 uma se deben multiplicar por dos, dando una total de pérdida de masa que corresponde a $CH_2-CH_2-CH_2-CH_2^\bullet$ (véase la siguiente figura).

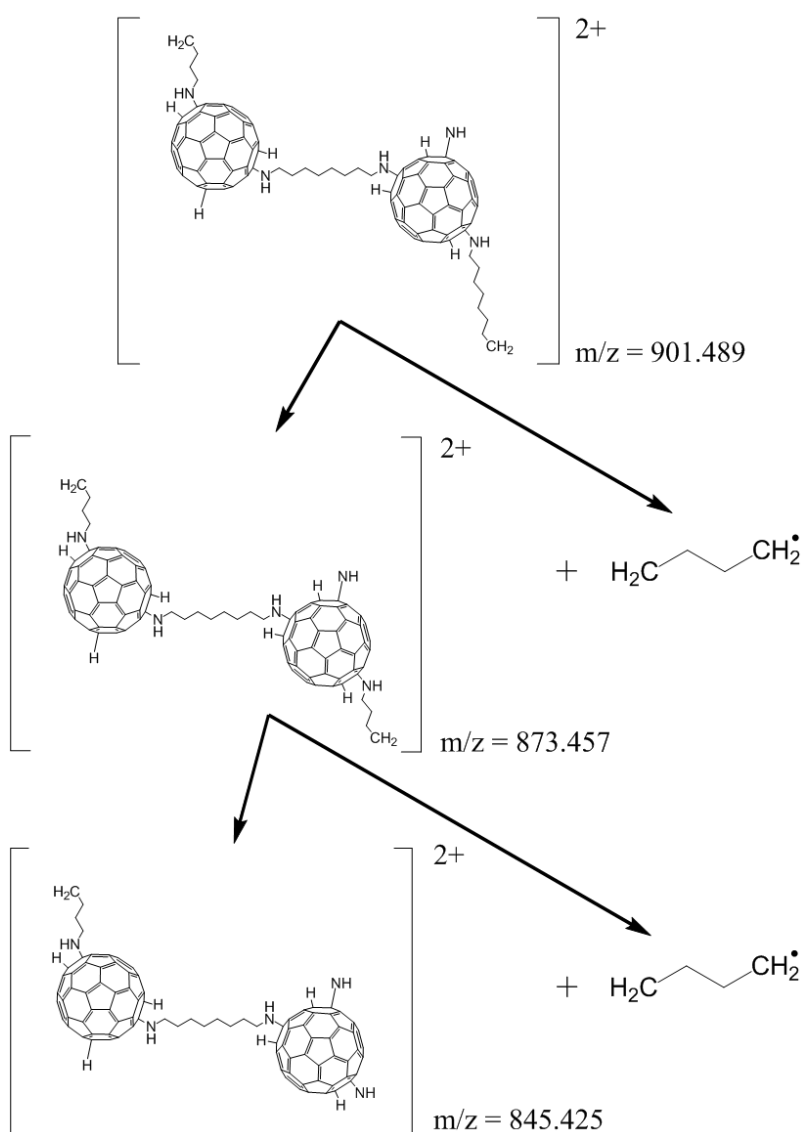


Figura 5-26. Estructuras correspondientes al espectro de masas de $C_{60}+DO$, m/z teórica.

En la figura 5-26, el enlace químico entre una molécula de DO y dos del C_{60} se le conoce como entrecruzamiento, en general se requieren dos o más grupos funcionales para entrecruzar dos o más nanomateriales de C_{60} , CNT, ND o algún otro nanomaterial. También, en la figura 5-25, se puede observar que después de la masa de 845.705 una ya no se observan otras pérdidas de masa. Sin embargo, haciendo un acercamiento en la figura 5-25 alrededor de la masa del fullereno se puede ver que en promedio se enlazaron 3 aminas al C_{60} , esto porque existen tres masas que corresponden al fullereno con uno, dos y tres protones, los cuales proviene de las aminas porque la reacción se hizo en vacío y la única fuente de protones son las aminas.

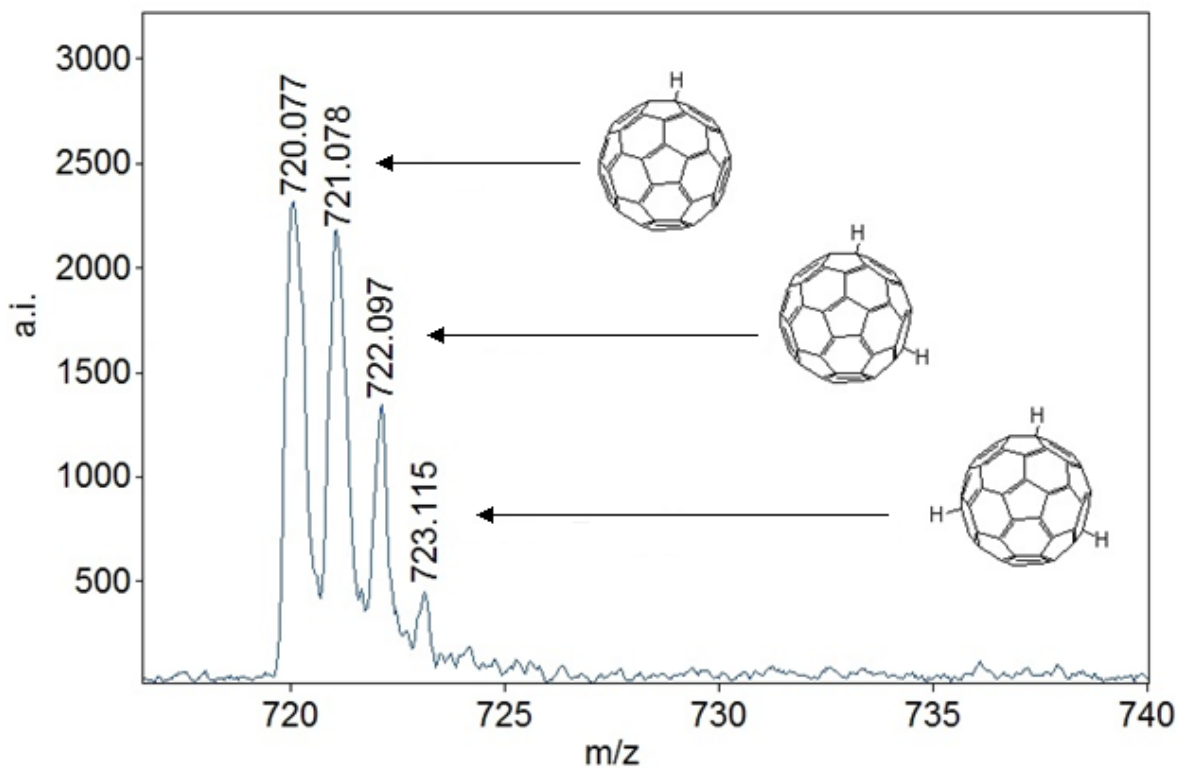


Figura 5-27. Espectro de masas para $C_{60}+DO$, centrado en la masa del C_{60} , con las estructuras correspondientes a dichas masas.

En la figuras 5-28 y 5-29 se presentan los resultados para C_{60} +ODA, la gran diferencia entre los espectros de masas para C_{60} +ODA y C_{60} +DO es que en C_{60} +ODA el pico base no corresponde al del C_{60} y las estructuras correspondientes al espectro de masas no están doblemente ionizadas como en el caso de C_{60} +DO. También nótese que las estructuras correspondientes, figura 5-29, no presentan entrecruzamiento porque la molécula de ODA es una monoamina y no una diamina como lo es DO. Otra observación importante es que los iones moleculares que corresponden al fullereno más una o dos moléculas de ODA, 990.162 uma y 1259.682 uma, no se pueden apreciar en el espectro de masas.

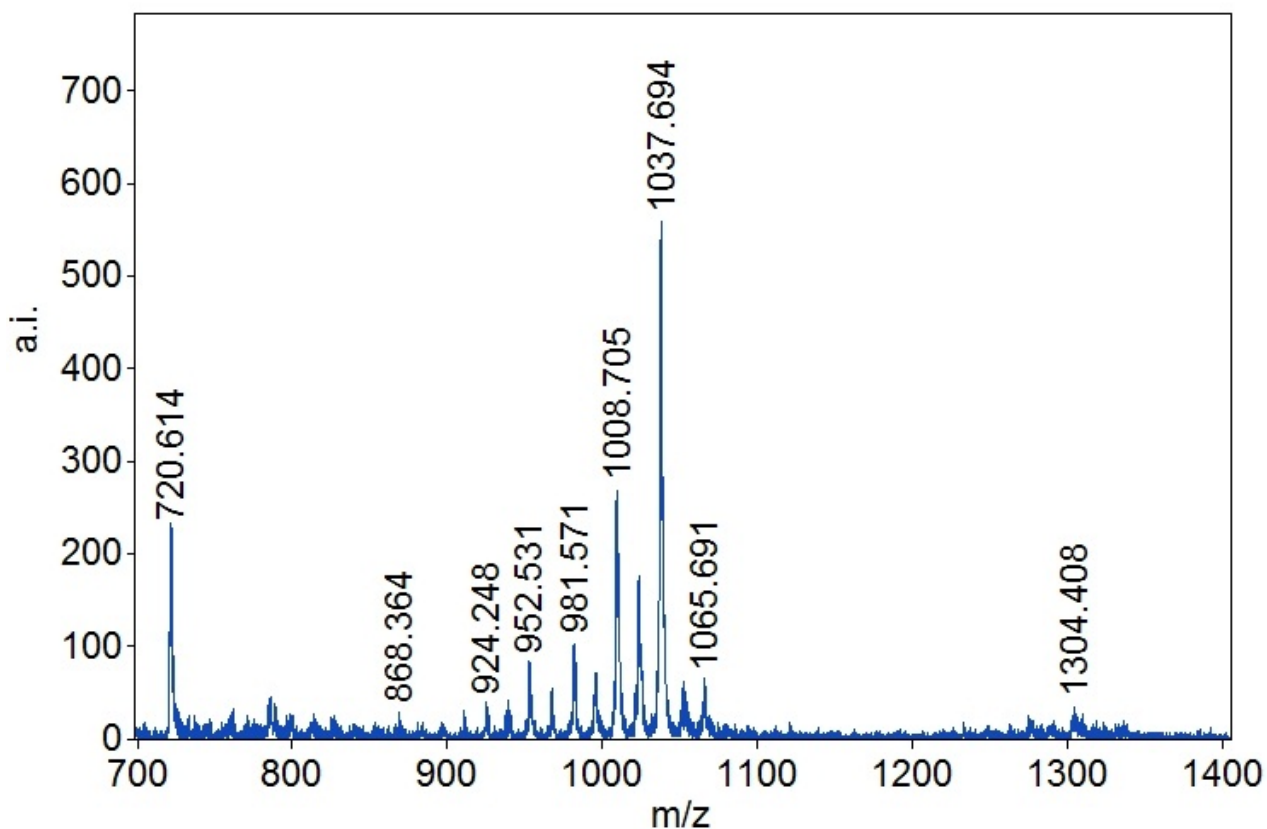


Figura 5-28. Espectro de masas de la muestra C_{60} +ODA.

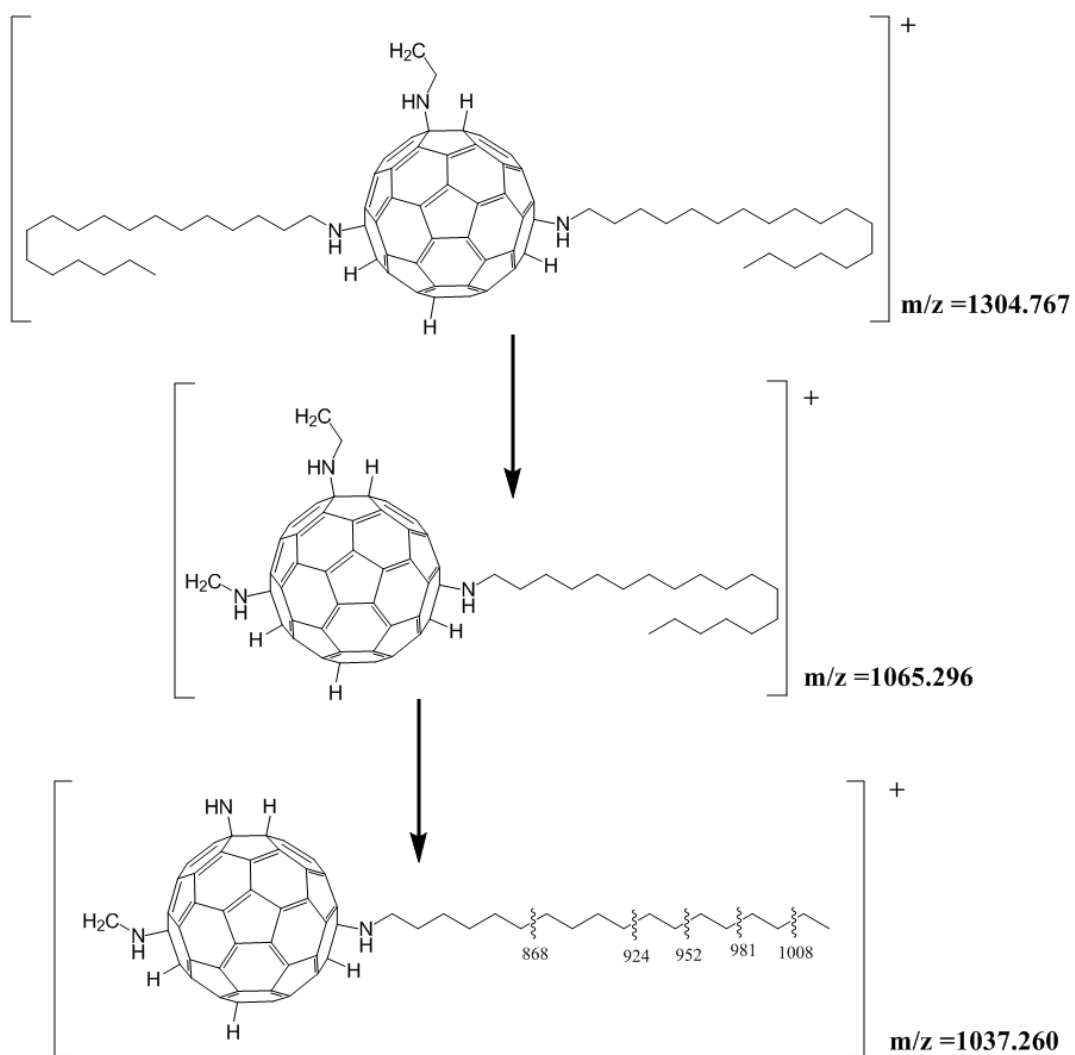


Figura 5-29. Estructuras correspondientes al espectro de masas de C₆₀+ODA, m/z teórica.

Debido a que una de las posibles aplicaciones de los CNM es como agentes liberadores de fármacos, también se les hizo pruebas de solubilidad, en agua, a los compuestos de fulerenos con aminas pero no se pudo mejorar mucho la solubilidad en agua. Sin embargo, debido a que el fullereno es soluble en tolueno se hicieron pruebas de solubilidad en tolueno para ver posibles cambios de solubilidad, véase figura 5-30.

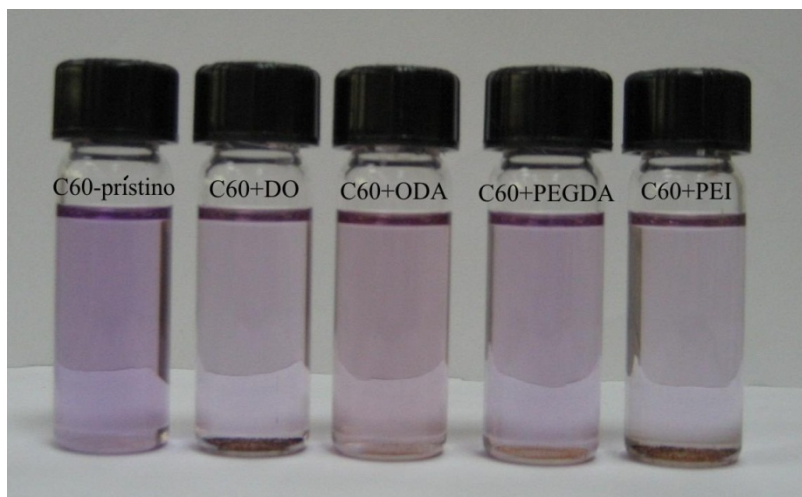


Figura 5-30. Pruebas de solubilidad de los nuevos compuestos de fullereno hechas en tolueno.

Para las pruebas de solubilidad se utilizó un 1 mg de soluto y 5 ml de disolvente. En las pruebas de solubilidad se observó el entrecruzamiento en los productos $C_{60}+DO$ y $C_{60}+PEI$ –esto debido a que no se disolvieron igual que el C_{60} -prístino– por eso se puede observar un precipitado al fondo de los viales en la figura 5-30. El entrecruzamiento del fullereno con polímeros o aminas aromáticas puede tener posibles aplicaciones en celdas solares⁶⁹.

De las muestras del fullereno C_{60} funcionalizado con aminas alifáticas, sólo se hizo RMN de ^{13}C en estado sólido de la muestra de $C_{60}+PEI$, figura 5-31. Lo primero que se debe hacer notar de RMN ^{13}C es que el fullereno C_{60} tiene un solo pico a 143 ppm, a temperatura ambiente, debido a su simetría⁶⁵. En la figura 5-31 se puede observar que después de la funcionalización se pierde la simetría del C_{60} y el pico de 143 ppm se convierte en tres 150.9880, 144.2329 y 135.6013 ppm. También existen dos picos en 44.5949 y 39.1533 ppm, estos debido a los CH_2 del polímero PEI; el primero de 44 ppm es de CH_2-N y el de 39 ppm es de CH_2-C .

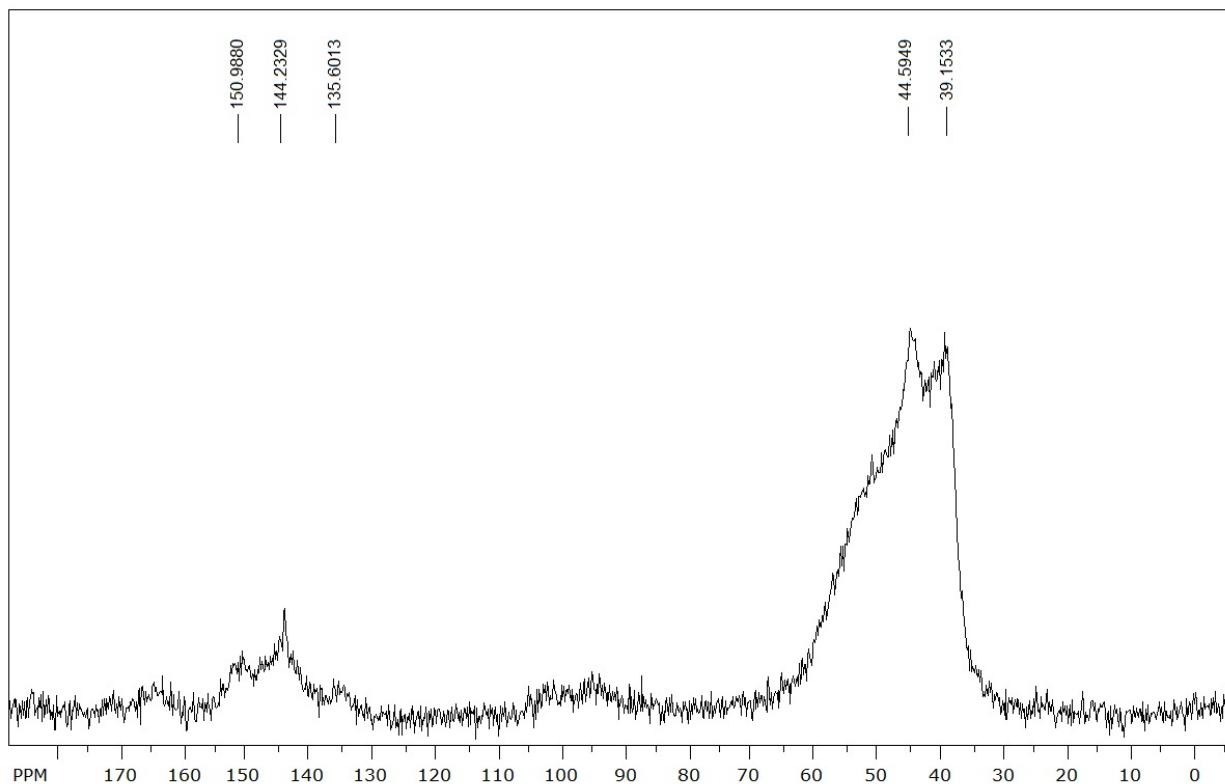


Figura 5-31. Espectro MAS ^{13}C RMN de la muestra $\text{C}_{60}+\text{PEI}$ en estado sólido.

5.7 Funcionalización de CNT con aminas alifáticas

Una gran desventaja de los CNT, con respecto al C_{60} , es que no tienen un peso molecular exacto –de hecho los CNT utilizados tienen un diámetro de 1-5 nm y una longitud de 1-3 μm – y esto tiene grandes consecuencias en su caracterización porque espectrometría de masas ya no sirve de mucho y en TGA no se puede hacer una proporción entre CNT y aminas como se hizo en el caso de los productos de C_{60} . Para efectos prácticos, en IR se considera que los CNT no presentan señales observables^{46, 47}. Sin embargo, debido a que los CNT se oxidaron con ácido nítrico se deben ver bandas de vibración que correspondan a grupos carboxílicos y O-H. En la figura 5-32 se pueden apreciar los modos de vibraciones de los productos obtenidos en las reacciones de CNT con aminas alifáticas y también para los CNT oxidados. Raman, la técnica complementaria de IR, no

es presentada debido a que los productos obtenidos presentan fluorescencia con el láser utilizado en el equipo Raman. Es posible evitar la fluorescencia en un equipo Raman cambiando el láser de 532 nm por uno de UV, pero no es muy recomendable porque con un láser UV es muy posible la descomposición química de la muestra.

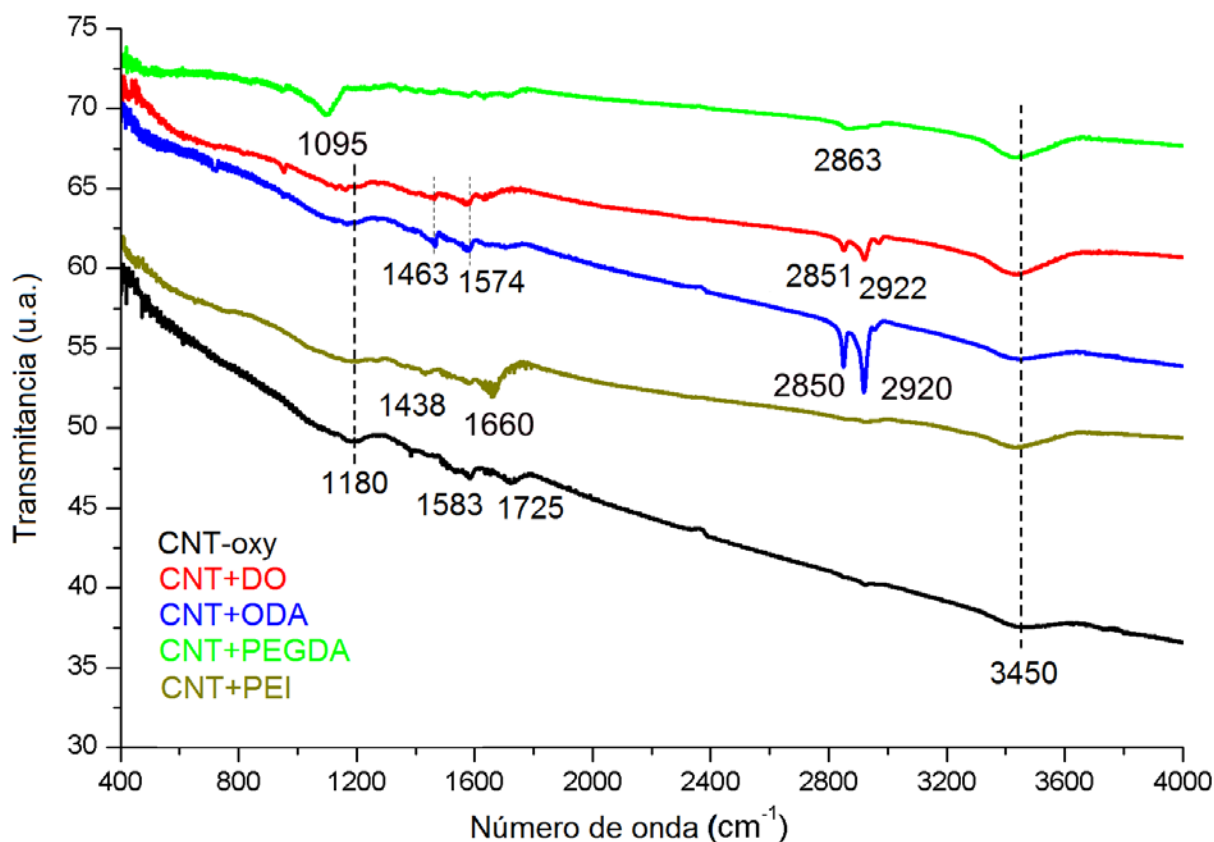


Figura 5-32. Espectros FTIR de los CNT oxidados y funcionalizados con las diferentes aminas.

Debido a que los CNT se oxidaron, CNT-oxy, en la figura 5-32 se puede apreciar la banda característica de los ácidos carboxílicos de C=O en 1725 cm^{-1} , la banda de C-O en 1180 cm^{-1} , así como las bandas de los alcoholes, O-H, en 1583 cm^{-1} de doblamiento y 3450 cm^{-1} de estiramiento. Después de la funcionalización las aminas se convierten en amidas por lo que la banda de 1725 cm^{-1} se recorre a 1665 cm^{-1} en el caso de CNT+PEI; para el caso de CNT+DO, CNT+ODA y CNT+PEGDA la banda de 1725 cm^{-1} simplemente desaparece; sin embargo, las bandas de los alcoholes siguen estando

presente, por lo que se puede sugerir que la reacción se lleva a cabo con los ácidos carboxílicos y no con los alcoholes. En el producto de CNT+PEGDA no se puede apreciar casi ningún modo vibracional mas que el de 1098 cm^{-1} que corresponde a estiramientos del grupo C-O-C del polímero, que no se encuentra libre porque en el polímero libre dicha banda aparece en 1110 cm^{-1} (figura 5-8). En el caso de CNT+DO solo se pueden apreciar las bandas de vibraciones C-H simétricas en 2851 cm^{-1} y asimétricas en 2922 cm^{-1} . El producto de CNT+ODA presenta cuatro nuevas bandas vibracionales en 1463 cm^{-1} de doblamiento C-H, 1574 cm^{-1} de estiramiento N-H, 2849 cm^{-1} de estiramiento simétrico C-H y 2918 cm^{-1} de estiramiento asimétrico C-H.

Todo lo que se dijo sobre TGA y DTA para las muestras de C_{60} también aplica para los CNT, con excepción de obtener la proporción CNT:amina, estos estudios se presentan en la figuras 5-33 y 5-34.

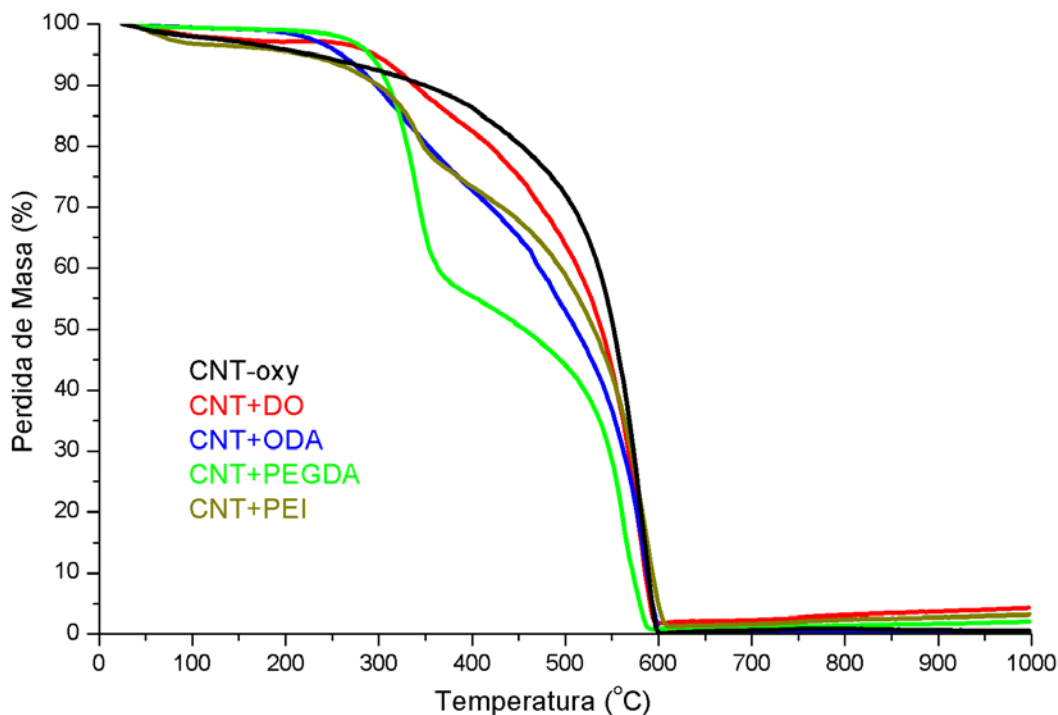


Figura 5-33. Termogramas de TGA de los productos obtenidos para las reacciones de los CNT.

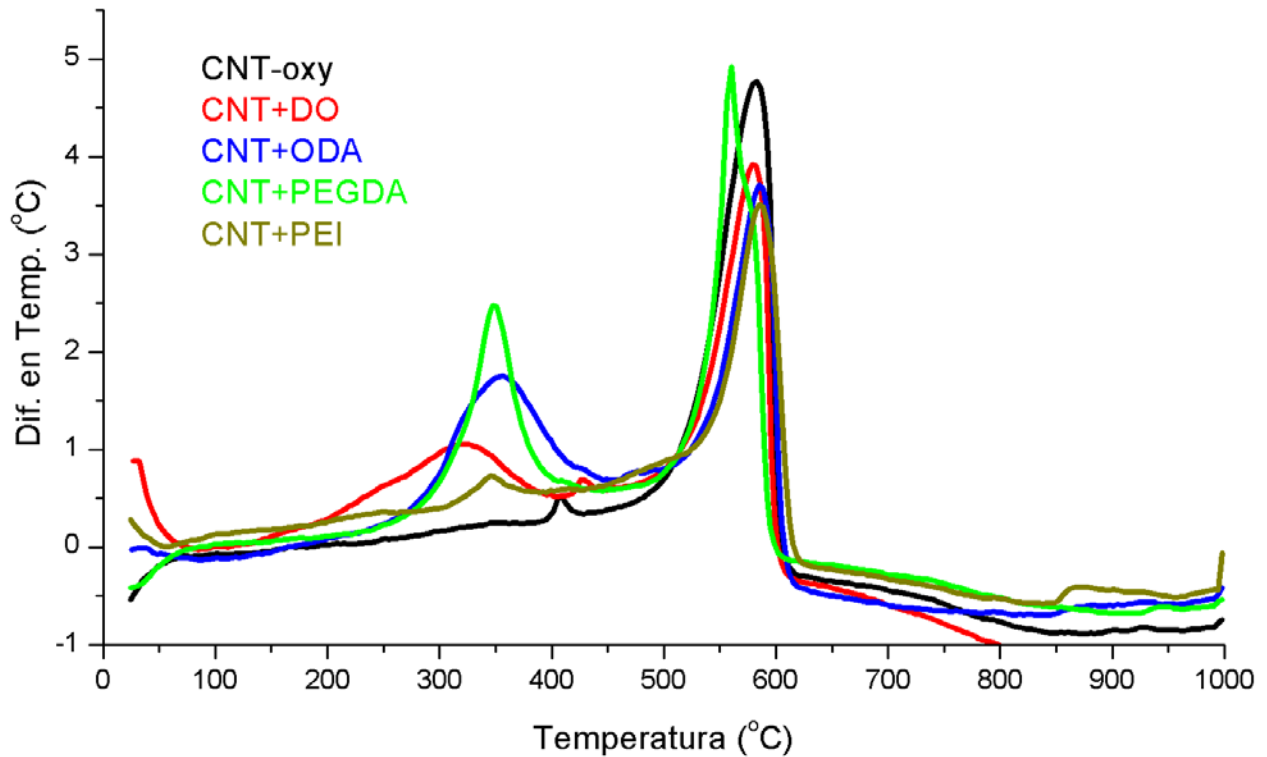


Figura 5-34. Termogramas de DTA de los productos obtenidos para las reacciones de los CNT.

De los termogramas de TGA, figura 5-33, se puede sugerir que la amina PEGDA tiene mayor reactividad con los CNT debido a que presenta el mayor porcentaje de pérdida de masa. Los termogramas de DTA nos dicen que todas las pérdidas de masa corresponden a procesos exotérmicos y no endotérmicos, con excepción de un proceso endotérmico en la muestra de CNT+DO alrededor de 100°C; él cual se atribuye a agua absorbida en la muestra. En la figura 5-35 se muestran las imágenes de TEM más representativas para los nuevos productos de CNT.

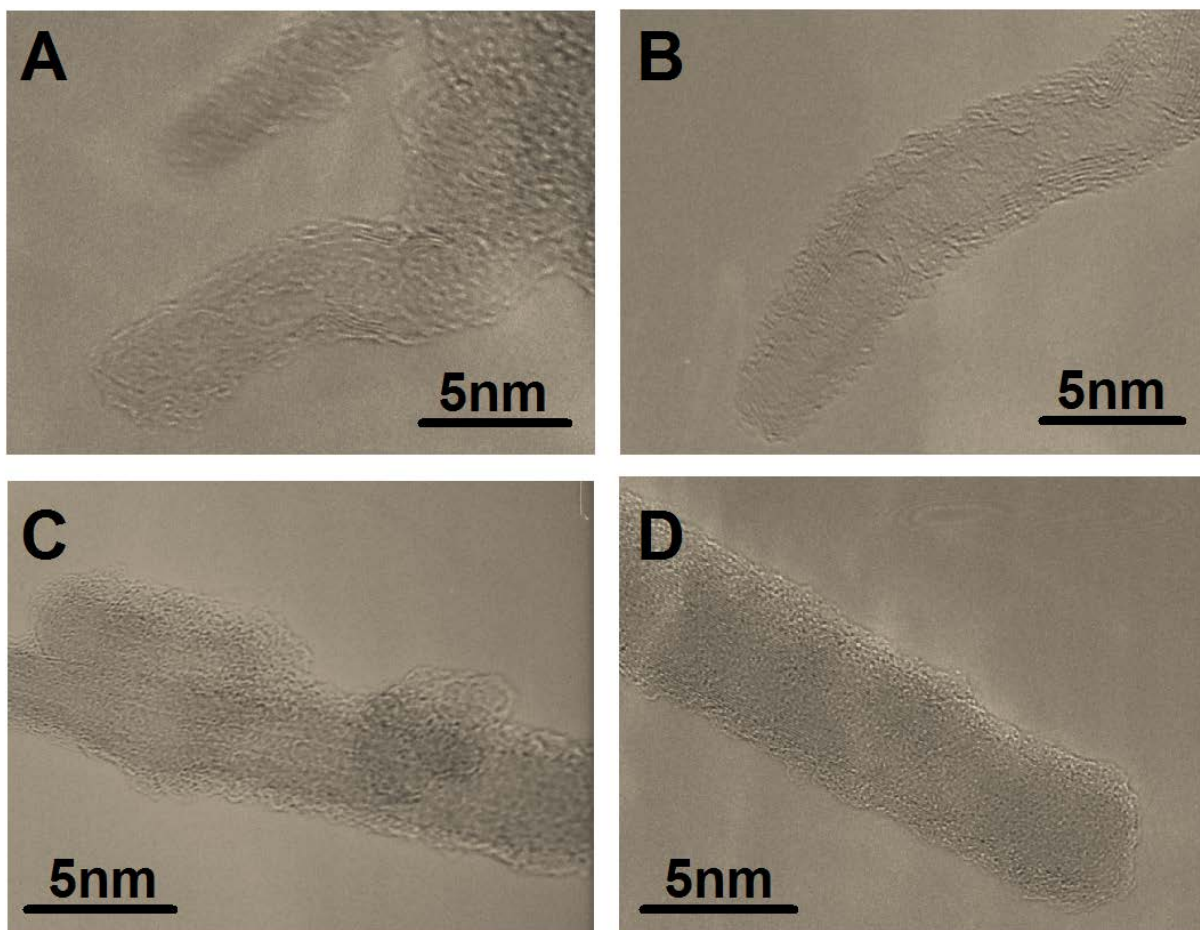


Figura 5-35. Imágenes representativas de TEM para los nanotubos funcionalizados con: **A)** CNT+DO, **B)** CNT+ODA, **C)** CNT+PEGDA y **D)** CNT+PEI.

Lo primero que se debe observar en la figura 5-35 es que los CNT presentan un contraste diferente en las paredes con respecto al interior. De hecho, en la figura 5-14 se pueden apreciar un nanotubo con cinco paredes. Después de la funcionalización ya no se pueden ver las paredes de los CNT y para el caso de CNT+PEI y CNT+PEGDA se puede sugerir que los polímeros envolvieron por completo al nanotubo, mientras que en el caso de CNT+DO y CNT+ODA la amina se adicionó en los extremos del nanotubo o en las zonas curvadas, debido a que esas zonas presentan la mayor tensión estérica. También se presentan las pruebas de solubilidad de los CNT en isopropanol y en agua, figuras 5-36 y

5-37. Cabe mencionar que cambios en la solubilidad también son indicadores evidentes de la funcionalización de los nanotubos de carbono con aminas.

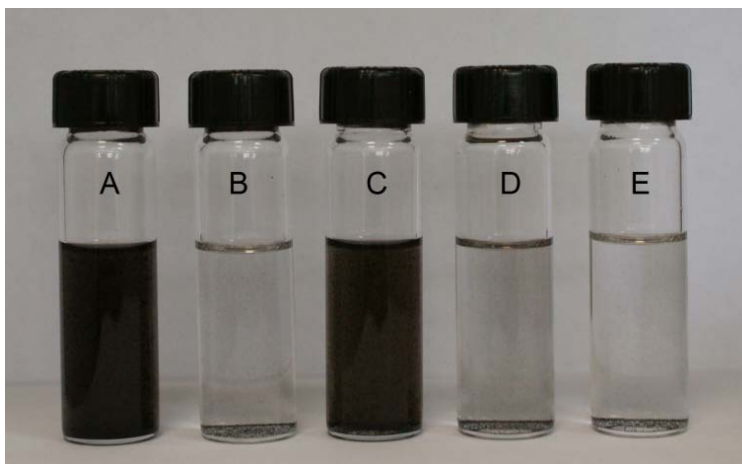


Figura 5-36. Pruebas de solubilidad, 1mg de soluto en 5ml de isopropanol, para los diferentes nanotubos obtenidos: **A)** CNT-oxy, **B)** CNT+DO, **C)** CNT+ODA, **D)** CNT+PEGDA y **E)** CNT+PEI

En la figura 5-36 se puede apreciar que los CNT-oxy y CNT+ODA son más solubles que los CNT+DO, CNT+PEGDA y CNT+PEI; esto indica la presencia de entrecruzamiento, por lo que dichos productos precipitan.

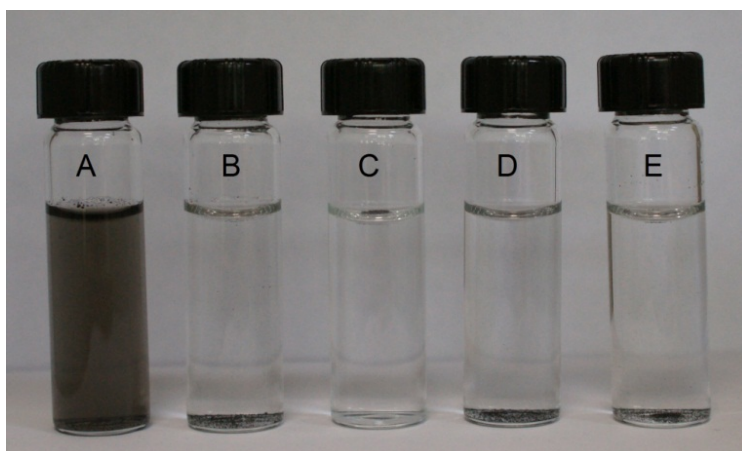


Figura 5-37. Pruebas de solubilidad, 1mg de soluto en 5ml de agua, para los diferentes nanotubos obtenidos: **A)** CNT-oxy, **B)** CNT+DO, **C)** CNT+ODA, **D)** CNT+PEGDA y **E)** CNT+PEI

Como se puede ver en la figura 5-37, los CNT-oxy son los únicos que son solubles en agua. Los CNT funcionalizados con aminas no son solubles en agua –en comparación con los CNT oxidados que son mucho más hidrofílicos– por tener propiedades hidrofóbicas después de ser funcionalizados con aminas alifáticas, ODA y DO, y también por estar entrecruzados con aminas polifuncionales (DO, PEGDA y PEI). Una gran diferencia, entre las pruebas de solubilidad de los CNT en isopropanol y en agua, es que el producto de CNT+ODA es soluble en isopropanol y no es soluble en agua. Debido a que ambos disolventes utilizados son polares y próticos, la única explicación de la solubilidad de CNT+ODA en isopropanol es la constante dieléctrica. Isopropanol tiene una constante dieléctrica de 18, mientras que el agua tiene una constante dieléctrica de 80.

5.8 Funcionalización de ND con aminas alifáticas

Al igual que los CNT, el ND no tiene un peso molecular exacto porque tiene una distribución de tamaño de partículas de 4-6 nm, según el proveedor Nanostructured & Amorphous Material, Inc., y esto dificulta la caracterización de los productos obtenidos. Sin embargo, como los átomos de carbono obedecen la regla del octeto, en la superficie del ND los carbonos deben tener cuatro enlaces químicos, entonces van a existir grupos funcionales –que son en su mayoría C-H, C-H₂, C=O y C-OH– porque el método de síntesis del ND fue por detonación. Las vibraciones de los grupos funcionales mencionados se pueden ver en la figura 5-38, y para la muestra de ND+DO se presenta el espectro de RMN, figura 5-41, que confirma la existencia de dichos grupos funcionales.

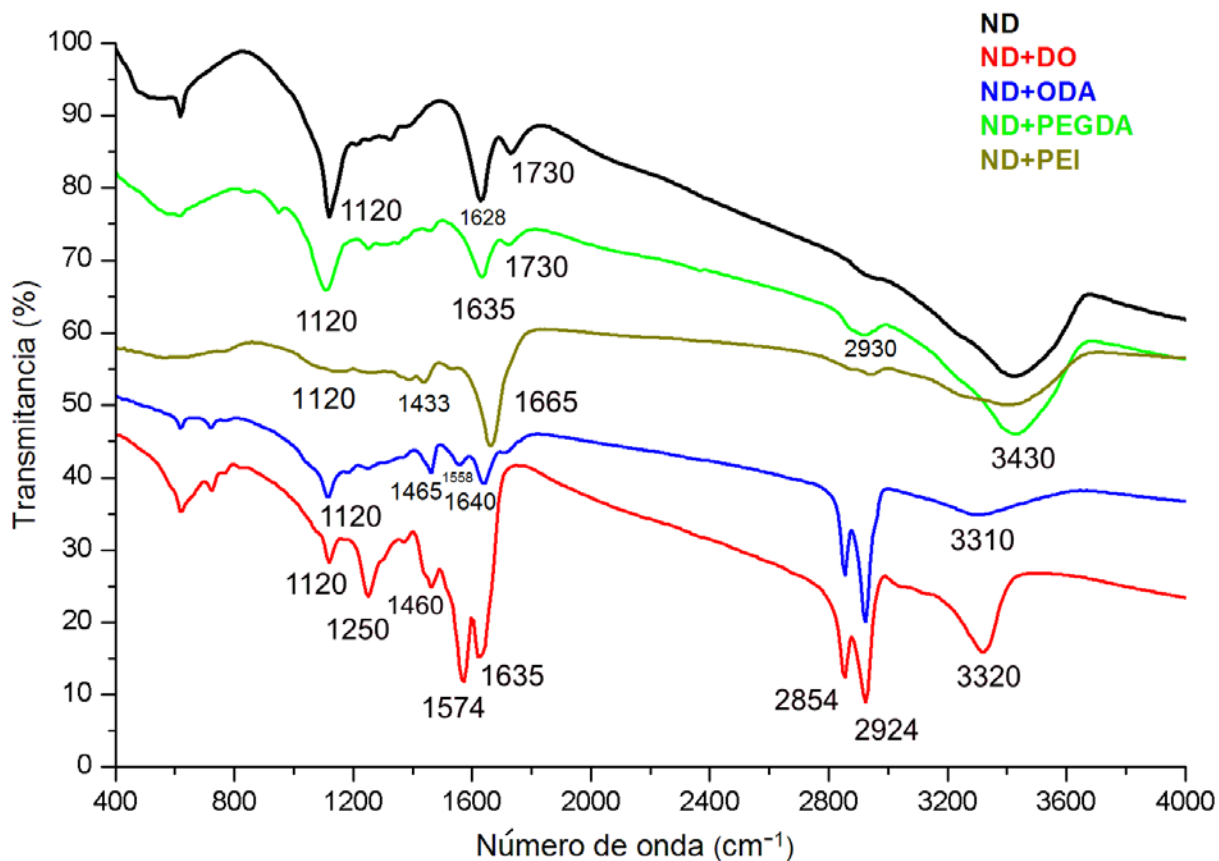


Figura 5-38. Espectros FTIR del ND funcionalizado con las diferentes aminas.

De los espectros FTIR del ND, los modos vibracionales más importantes son los de 1730 cm^{-1} , 1665 cm^{-1} , 1635 cm^{-1} y 1120 cm^{-1} los demás modos vibracionales se pueden asignar utilizando la tabla 5-3. La banda de 1120 cm^{-1} , presente en todas las muestras, es atribuida a los defectos C-N en la red cristalina del ND¹¹. La muestra ND+PEI solamente presenta dos bandas de vibración, una en 1665 cm^{-1} la cual se explica más abajo y la otra en 3430 cm^{-1} de estiramiento O-H. La banda de 1730 cm^{-1} corresponde al grupo carbonilo, C=O, de un ácido carboxílico y después de la funcionalización ese carbonilo del ácido se convierte en uno que corresponde a una amida, 1665 cm^{-1} , 1640 cm^{-1} y 1635 cm^{-1} . También existen las vibraciones de doblamiento O-H alrededor de 1635 cm^{-1} y no en 1665 cm^{-1} , pero como no se ven las vibraciones de estiramiento O-H $> 3400\text{ cm}^{-1}$, entonces las bandas de 1635 cm^{-1} , ND+DO y ND+ODA, se asignan a una amida y no a

grupos O-H. La banda de 1635 cm^{-1} también es conocida como amida-I y normalmente va acompañada con otra banda llamada amida-II, la cual se puede observar en 1574 cm^{-1} en ND+DO y ND+ODA pero en ND+PEI no está presente debido a la estructura de PEI, después de la funcionalización ya no existen muchos enlaces N-H en PEI. El espectro de ND+PEGDA no cambia mucho con respecto al de ND –por lo tanto no se puede concluir que la reacción fue exitosa– pero con los termogramas de TGA y DTA en las figuras 5-39 y 5-40 se ve que existe un pequeño porcentaje, 6.5%, de PEGDA presente en la muestra.

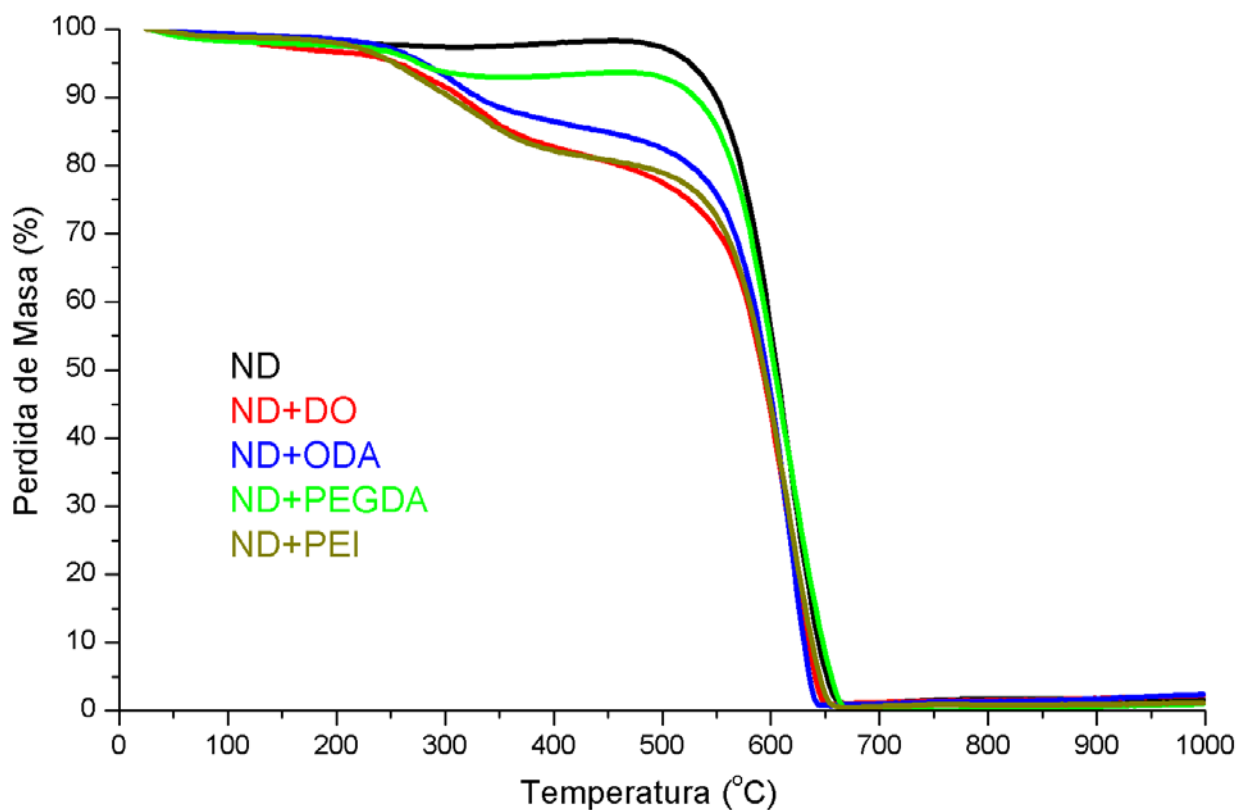


Figura 5-39. Termogramas de TGA de los productos obtenidos para las reacciones de ND.

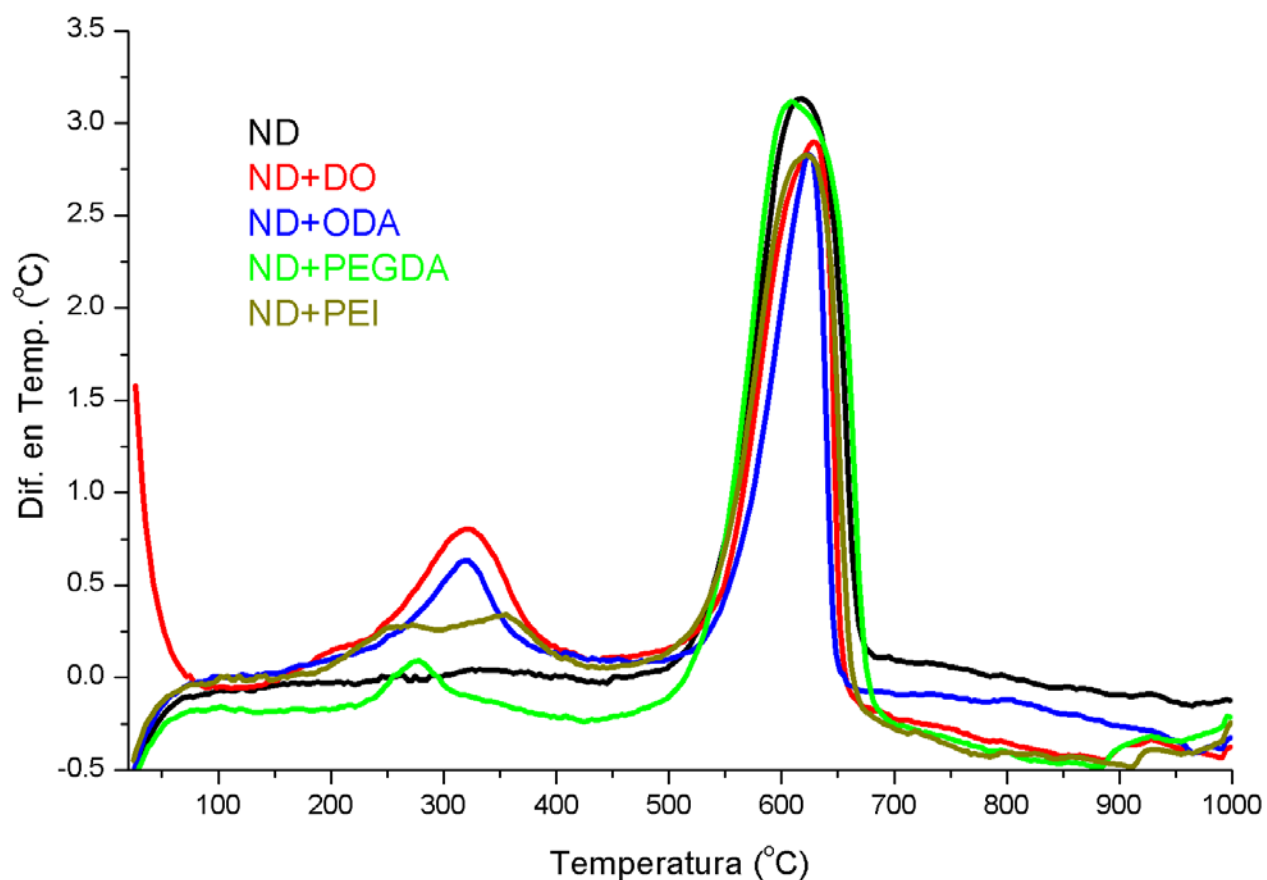


Figura 5-40. Termogramas de TGA de los productos obtenidos para las reacciones de ND.

En los termogramas de DTA para los productos obtenidos de las reacciones de ND con las diferentes aminos se puede observar que todas las pérdidas de masa son procesos exotérmicos con excepción de uno alrededor de 100°C en la muestra de ND+DO que es un proceso endotérmico debido a la pérdida de agua. Aparte de que los procesos son exotérmicos, las temperaturas para las pérdidas de masa están por encima de los puntos de ebullición de las aminos, tabla 5-4, por lo que se puede decir con certeza que la amina está enlazada al ND y no absorbida en la muestra. En la figura 5-41 se presentan el resultado de RMN para la muestra de ND+DO, el cual confirma la existencia de un enlace químico entre ND y DO formando amidas.

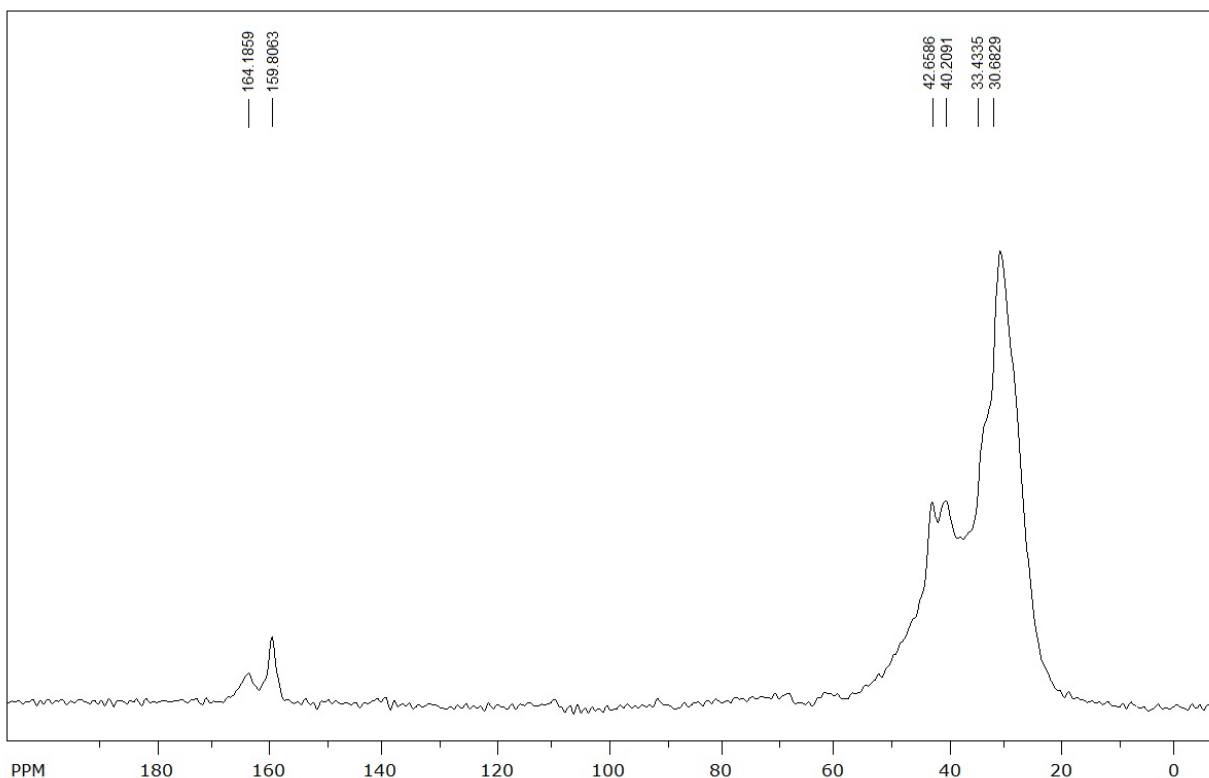


Figura 5-41. Espectro MAS ^{13}C NMR de la muestra ND+DO en estado sólido.

Como se puede ver en la figura 5-41, la banda en 33.4335 ppm es de los átomos de carbono que forman la red cristalina del ND⁶⁵, la banda en 30.6829 ppm es de los CH₂ que forman la amina DO, la banda en 40.2091 ppm es de N-CH₂ del DO, la banda en 42.6583 ppm es de los CH₂ que se encuentran en la superficie del ND, la banda en 159.8063 ppm es de O=C-N y la banda en 164.1859 ppm es de los COOH que se encuentran en la superficie del ND⁷⁰. En la figura 5-42 se presentan las imágenes de AFM para los productos obtenidos.

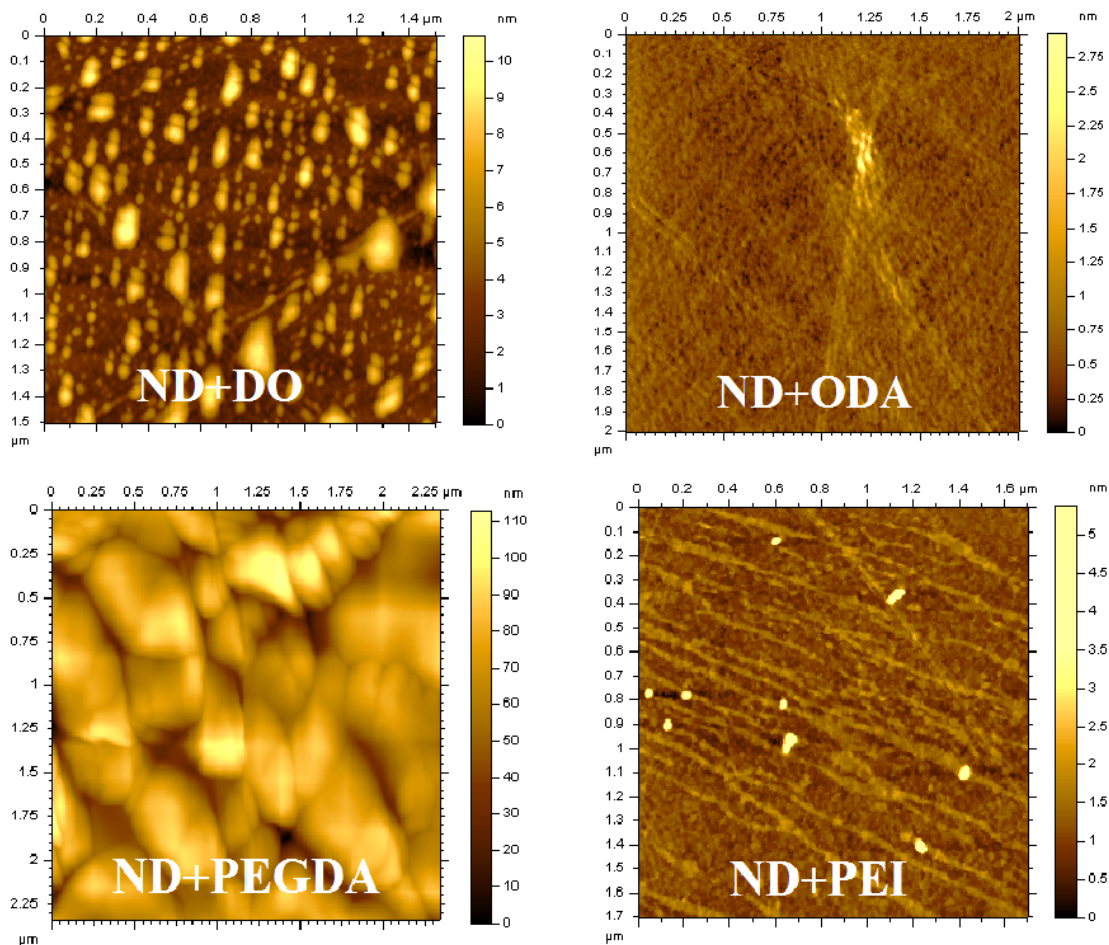


Figura 5-42. Imágenes representativas de AFM de los productos obtenidos de la reacciones de ND con las diferentes aminas alifáticas.

En las imágenes de AFM se puede apreciar que la muestra de ND+DO tiende a formar cúmulos redondos, la muestra de ND+PEI forma cúmulos lineales, la muestra de ND+PEGDA forma granos y la muestra de ND+ODA está distribuida homogéneamente. También se hicieron pruebas de solubilidad en agua para las muestras de ND, figura 5-43, y en contraste con los CNT y C₆₀, las muestras de ND son más solubles en agua.

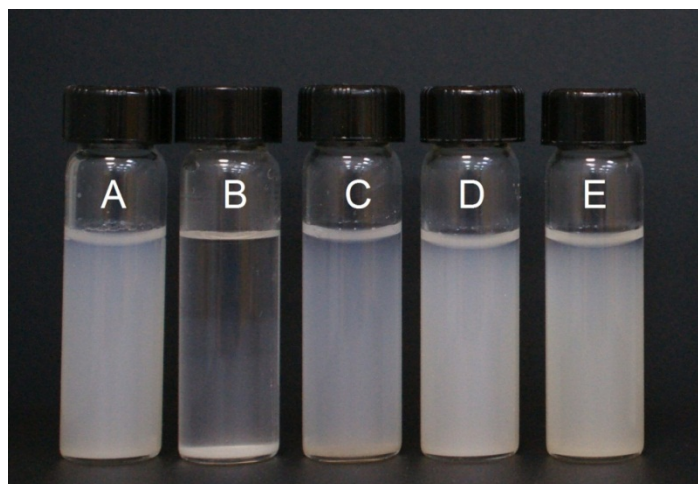


Figura 5-43. Pruebas de solubilidad, 1 mg de soluto en 5 ml de agua, para las muestras de nanodiamante: **A)** ND, **B)** ND+DO, **C)** ND+ODA, **D)** ND+PEGDA y **E)** ND+PEI

En las pruebas de solubilidad de ND se puede ver que la muestra de ND+DO no es soluble en agua y esto puede sugerir que ésta muestra se entrecruzó como en el caso de C_{60} +DO lo cual está en una buena concordancia con imágenes de AFM de la morfología de esta muestra, donde se presentan aglomerados compactos redondos, que se puede explicar por formación de enlaces de entrecruzamiento entre las partículas de ND con moléculas de DO formando aglomerados mayores a 5 nm.

Capítulo 6

Conclusiones

- En este estudio se logró realizar la funcionalización covalente de los nanomateriales de carbono, de diferente estructura: fullereno C₆₀, nanotubos de carbono y nanodiamante, con cuatro diferentes aminas alifáticas: 1, 8-Octanodiamina, n-Octadecilamina, Poli[etilenimina] y Poli[etilenglicol]diamina. Esto se hizo a través de las reacciones en fase gaseosa o por fusión aplicando activación térmica.
- A diferencia de las metodologías empleadas en la literatura, en el presente estudio, se logró la funcionalización de fullereno C₆₀ y nanodiamante con las cuatro diferentes aminas alifáticas mencionadas en un solo paso, vía activación térmica y en dos pasos para el caso de los nanotubos: oxidación con ácido nítrico seguida por tratamiento térmico.
- Por primera vez se logró la funcionalización del nanodiamante empleando reacciones en fase gaseosa o por fusión libre de disolventes. Cabe mencionar que la nueva metodología empleada no genera contaminantes por lo que se considera química verde.
- Las técnicas microscópicas aplicadas mostraron un amplio intervalo de morfologías que se obtienen al funcionalizar los CNM, principalmente las moléculas polifuncionales: DO, PEGDA y PEI presentaron entrecruzamiento con los nanomateriales de carbono.

- La aplicación de diferentes técnicas de caracterización espectroscópicas, espectrométricas y de microscopía permitieron confirmar que: la funcionalización del nanodiamante y nanotubos ocurre en los grupos carboxílicos que se encuentran en la superficie de dichos nanomateriales para formar amidas; en el caso del fullereno C₆₀ la reacción con las aminas ocurre a través de adición nucleofílica para formar amino aductos de fullereno C₆₀.
- Se realizó un estudio comparativo de funcionalización del fullereno C₆₀ con aminas alifáticas de diferentes tamaños moleculares. Las reacciones con Poli[etilenimina] y Poli[etilenglicol]diamina, en condiciones de fusión sin uso de disolventes orgánicos, se llevaron a cabo por primera vez.
- Se realizó un estudio comparativo de funcionalización de nanotubos de carbono, previamente oxidados con ácido nítrico, con aminas alifáticas de diferentes tamaños moleculares. La reacción con Poli[etilenglicol]diamina, en condiciones de fusión sin uso de disolventes orgánicos, se llevó a cabo por primera vez.
- Se mostró que las reacciones de los CNM con las aminas alifáticas: 1, 8-Octanodiamina y n-Octadecilamina ocurren alrededor de una temperatura de 150°C y tiempo de reacción de 3-5 horas; y con las aminas alifáticas poliméricas: Poli[etilenimina] y Poli[etilenglicol]diamina ocurren en una temperatura de 170-190°C y tiempo de reacción de 8-13 horas.
- Las técnicas de funcionalización, empleadas en este trabajo, ayudan a reducir extremadamente la posibilidad de contaminación de disolventes y reactivos químicos auxiliares, lo cual aumenta sus posibles aplicaciones en campos como: ciencia de materiales, nanobiotecnología y biomedicina.

Referencias

1. Chang R., *Química*, McGraw-Hill, México D.F. (2002) p. 49
2. Ströck M., (2006)
http://es.wikipedia.org/wiki/Archivo:Eight_Allotropes_of_Carbon.png
3. Taylor R. and Godly E. W., Nomenclature and Terminology of Fullerenes: A Preliminary Survey, *Pure & Appl. Chem.*, **69** (1997) pp. 1411 – 1434
4. Powell W. H., Cozzi F., Moss G. P., Thilgen C., Hwu R. J.-R. and Yerin A., Nomenclature for the C₆₀-I_h AND C₇₀-D_{5h(6)} Fullerenes, *Pure and Appl. Chem.*, **74** (2002) pp. 629–695
5. Kroto H.W., Heath J. R., O'Brien S. C., Curl R. F. and Smalley R. E., C₆₀: Buckminsterfullerene, *Nature*, **318** (1985) pp. 162–163
6. Rochefort A., (2003) <http://www.nanotech-now.com/nanotube-buckyball-sites.htm>
7. Zhang Y. and Han M., Band gap of carbon nanotubes under combined uniaxial–torsional strain, *Physica E*, **43** (2011) pp. 1774 – 1778
8. Smalley R., Wildöer J., Venema L., Rinzler A. and Dekker C., Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes, *Letters to Nature*, **391** (1998) pp. 59 – 62
9. Odom T., Huang J., Kim P. and Lieber C., Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes, *Letters to Nature*, **391** (1998) pp. 62 – 64
10. Terrones M., Science and Technology of the Twenty-First Century: Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **33** (2003) pp. 419–501
11. Dolmatov V. Y., Detonation synthesis ultradispersed diamonds: properties and applications, *Rus. Chem. Rev.*, **70** (2001) pp. 607 – 626

12. Dresselhaus M. S., Dresselhaus G. and Eklund P. C., *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, San Diego, California (1996) pp. 110 – 115
13. Daenen M., De Fouw R. D., Hamers B., Janssen P. G. A., Schouteden K. and Veld M. A. J., *The wondrous World of Carbon Nanotubes: A review of current carbon nanotubes technologies*, Eindhoven University of Technology (2003) pp. 4 – 23
14. Shenderova O. A., Zhirnov V. V. and Brenner D. W., Carbon Nanostructures, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, **27** (2002) pp. 227 – 356
15. Aleksenski A. E., Ba dakova M. V., Vul' A. Ya. and Siklitski V. I., The structure of diamond nanoclusters, *Phys. Solid State*, **41** (1999) pp. 668 – 671
16. Journet C. and Bernier P., Production of Carbon Nanotubes, *Appl. Phys. A*, **67**, (1998) pp. 1 – 9
17. Krätschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K. and Huffman D.R., Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls, *Nature*, **347** (1993) pp. 605 – 607
18. Iijima S., Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, **354** (1991) pp. 56 – 58
19. NaBond Technologies Co. [http://www.nabond.com/Carbon%20Nanotube% 20 Production%20Device%20by%20Chemical%20Vapor%20Deposition_CVD751.htm](http://www.nabond.com/Carbon%20Nanotube%20Production%20Device%20by%20Chemical%20Vapor%20Deposition_CVD751.htm)
20. Wikipedia, http://en.wikipedia.org/wiki/Chemical_reactivity
21. McMurry J., *Organic Chemistry*, Thomson Books/Cole, USA (2008) p. 73, pp. 409 – 418, pp. 440 – 445
22. Céspedes-Guirao J. F., Martín R., de Miguel M., Fernández-Lázaro F., García H. and Sastre-Santos A., Single- and multi-walled carbon nanotubes covalently linked to perylenebisimides: synthesis, characterization and photophysical properties, *Chem. Sci.*, **3** (2012) pp. 470–475
23. Wang C., Guo Z., Fu S., Wu W. and Zhu D., Polymers containing fullerene or carbon nanotube structures, *Prog. Polym. Sci.*, **29** (2004) pp. 1079 – 1141

24. Kozhemyaka N., Amsharov Yu. K., Nuss J. and Jansen M., Synthesis and Structure Analysis of (KACHTUNGTREUNUNG[DB18C6])₄ (C₆₀)₅·12THF Containing C₆₀ in Three Different Bonding States, *Chem. Eur. J.*, **17** (2011) pp. 1798 – 1805
25. Miller G. P., Reactions between aliphatic amines and [60]fullerene: a review, *C. R. Chimie*, **9** (2006) pp. 952 – 959
26. Miller G. P., Kintigh J., Briggs J. B. and Letourneau K., Fullerenes produced via efficient polyamine hydrogenations of [60]fullerene, [70]fullerene and giant fullerenes, *J. Mater. Chem.*, **17**, (2007) pp. 4647 – 4651
27. Krueger A. and Boedeker T., Deagglomeration and functionalisation of detonation nanodiamond with long alkyl chains, *Diamond & Related Materials*, **17** (2008) pp. 1367 – 1370
28. Liu Y., Gu Z., Margrave J. L. and Khabashesku V. N., Functionalization of Nanoscale Diamond Powder: Fluoro-, Alkyl-, Amino-, and Amino Acid-Nanodiamond Derivatives, *Chem. Mater.*, **16** (2004) pp. 3924 – 3930
29. Zhang X. Q., Chen M., Lam R., Xu X., Osawa E. and Ho D., Polymer-Functionalized Nanodiamond Platforms as Vehicles for Gene Delivery, *ACS Nano*, **3** (2009) pp. 2609 – 2616
30. Mochalin V. N. and Gogotsi Y., Wet Chemistry Route to Hydrophobic Blue Fluorescent Nanodiamond, *J. Am. Chem. Soc.*, **131** (2009) pp. 4594 – 4595
31. Basiuk E. V., Basiuk V. A., Bañuelos G., Saniger-Blesa J., Pokrovskiy V. A., Gromovoy T. Yu., Mischanchuk A. V. and Mischanchuk B G., Interaction of Oxidized Single-Walled Carbon Nanotubes with Vaporous Aliphatic Amines, *J. Phys. Chem. B*, **106** (2002) pp. 1588 – 1597
32. Basiuk E. V., Basiuk V. A., Shabel'nikov V. P., Golovaty V. C., Flores J. O. and Saniger J. M., Reaction of silica-supported fullerene C₆₀ with nonylamine vapor, *Carbon*, **41** (2003) pp. 2339 – 2346

33. Basiuk E. V., Basiuk V. A., Monroy-Peláez M. and Pente-Lee I., Direct Solvent-Free Amination of Closed-Cap Carbon Nanotubes: A Link to Fullerene Chemistry, *Nano Lett.*, **4** (2004) pp. 863 – 866
34. Basiuk E. V., Basiuk V. A., Meza-Laguna V., Alvarez-Zauco E. and Acosta-Najarro D., Cross-Linking of C60 Films with 1,8-Diaminooctane and Further Decoration with Silver Nanoparticles, *American Scientific Publishers*, **7** (2007) pp. 3563 – 3571
35. Basiuk E. V., Basiuk V. A., Ochoa-Olmos O., Contreras-Torres F. F., Meza-Laguna V., Alvarez-Zauco E. and Puente-Lee I., Green Functionalization of Pristine Multi-Walled Carbon Nanotubes with Long-Chain Aliphatic Amines, *J. Nanosci. and Nanotech.*, **11** (2011) pp. 5546 – 5554
36. McGraw-Hill, *McGraw-Hill Dictionary of Scientific and Technical Terms*, The McGraw-Hill Companies, Inc. (2002)
37. USEPA, United States Environmental Protection Agency, <http://www.epa.gov/greenchemistry/principles.html>
38. Collis P. G. y Avouris P., Introducción de los nanotubos en el dominio de la electrónica, *Investigación y Ciencias*, **293**, (2001)
39. Bianco A., Kostarelos K. and Prato M., Applications of carbon nanotubes in drug delivery, *Current Opinion in Chemical Biology*, **9** (2005) pp. 674 – 679
40. Friedman S. H., Ganapathi P. S., Rubin Y. and Kenyon G. L., Optimizing the Binding of Fullerene Inhibitors of the HIV-1 Protease through Predicted Increase in Hydrophobic Desolvation, *J. Med. Chem.*, **41** (1998) pp. 2424 – 2429
41. Ho D., Huang H., Pierstorff E. and Osawa E., Active Nanodiamond Hydrogels for Chemotherapeutic Delivery, *Nano Lett.*, **7** (2007) pp. 3305 – 3314
42. Skoog D. A., Holler J. F. and Crouch S. R., *Principles of Instrumental Analysis*, Thomson Books/Cole, Australia (2007) p. 110
43. Menéndez J. and Page J.P., *Light Scattering in Solids VIII*, Springer, Berlin (2000) pp. 1 – 71

44. Parker S.F., Bennington S.M., Taylor J.W., Herman H., Silverwood I., Albers P. and Refson K., Complete assignment of the vibrational modes of C₆₀ by inelastic neutron scattering spectroscopy and periodic-DFT, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13** (2011) pp. 7789–7804
45. Schettino V., Pagliai M., Ciabini L. and Cardini, G., The vibrational spectrum of fullerene C₆₀, *J. Phys. Chem. A*, **105** (2001) pp. 11192 – 11196
46. Kuhlmann U., Jantoljak H., Pfänder N., Bernier P., Journet C. and Thomsen C., Infrared Active Phonons in Single-Walled Carbon Nanotubes, *Chem. Phys. Lett.*, **294** (1998) pp. 237 – 240
47. Domingo, C. y Santoro, G., “Espectroscopia Raman de Nanotubos de Carbono”, *Óptica Pura y Aplicada*, **40** (2007) pp. 175 – 186
48. Kim U., Lui X., Furtado C., Chen G., Saito R., Dresselhaus G. and Dresselhaus M.S., Infrared-Active Vibrational Modes of Single-Walled Carbon Nanotubes, *Physical Reviews Letters*, **95** (2005) pp. 157402(1) – 157402(4)
49. Sulong A.B., Azhari C.H., Zulkifli R., Othman M.S. and Park J., A Comparison of Defects Produced on Oxidation of Carbon Nanotubes by Acid and UV Ozone Treatment, *Eur. J. Sci. Res.*, **33** (2009) pp. 295 – 304
50. Costa S., Borowiak-Palen E., Kruszyńska M., Bachmatiuk A. and Kalenczuk R. J., Characterization of Carbon Nanotubes by Raman spectroscopy, *Mat. Sci.-Poland*, **26** (2008) pp. 433 – 441
51. Jorio A., Pimenta M. A., Souza Filho A. G., Saito R., Dresselhaus G. and Dresselhaus M.S., “Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering”, *New J. Phys.*, **5** (2003) pp. 139.1–139.17
52. Ferrari A. C., Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, *Solid State Communications*, **143** (2007) pp. 47–57
53. May P. W., Overton P., Smith J. A. and Rosser K. N., Multi-wavelength Raman Spectroscopy of Nanodiamond Particles, *Mat. Res. Soc.*, **1039** (2008) Symposium Process 1039-P15-03

54. Yushin G.N., Osswald S., Padalko V.I., Bogatyreva G.P. and Gogotsi Y., Effect of sintering on structure of nanodiamond, *Diamond & Related Materials*, **14** (2005) pp. 1721 – 1729
55. Gabbott P., *Principles and Applications of Thermal Analysis*, Blackwell Publishing Ltd, Oxford (2008) p. 88, pp. 90 – 98
56. Speyer R. F., *Thermal Analysis of Materials*, Marcel Dekker Inc., New York (1994) pp. 35 – 85, pp. 111 – 133
57. Saxby J. D., Chatfield S. P., Palmisano A. J., Vassallo A. M., Wilson M. A., and Pang L. S. K., Thermogravimetric Analysis of Buckminsterfullerene and Related Materials in Air, *J. Phys. Chem.*, **96** (1992) pp. 17 – 18
58. Cuesta A., Jamond M., Martínez-Alonso A. and Tascón J. M. D., Thermal behavior of fullerenes in different Gas Atmospheres, *Carbon*, **34** (1996) pp. 1239 – 1248
59. Porwal D., Mukhopadhyay K., Ram K. and Mathur G.N., Investigation of the synthesis strategy of CNTs from CCVD by thermal analysis, *Thermochimica Acta*, **463** (2007) pp. 53–59
60. Yacamán, M. J. y Reyes, J., *Microscopía electrónica: Una visión del microcosmos*, CONACyT Fondo de Cultura Económica, México D.F. (1995) pp. 13 – 27
61. Gommès C., Blacher S., Masenelli-Varlot K., Bossuot C., Mc Rea E., Fonseca A., Nagy J. and Pirard J., Image Analysis Characterization of Multi-Walled Carbon Nanotubes, *Carbon*, **41** (2003) pp. 2561 – 2572
62. Wang Z. L. and Hui C., *Electron Microscopy of Nanotubes*, Kluwer Academic Publishers, USA (2003) p. 4, p. 310
63. Fleger S. L., Heckman J. W. and Kloprens K. L., *Scanning and Transmission Electron Microscopy: An Introduction*, W. H. Freeman and Company, New York (1993) pp. 43 –44, p. 225
64. Roberts J. D., *Nuclear Magnetic Resonance*, McGraw Hill Book Company, Inc., New York (1959) pp. 1 – 11
65. Panich A. M., Solid state nuclear magnetic resonance studies of nanocarbons, *Diamond & Related Materials*, **16** (2007) pp. 2044 – 2049

66. Sun Y.-P., Kitaygorodskiy A., Wang W., Xie S. Y., Lin Y., Shiral K. A., Wang X. and Qu L., Chen B, NMR Detection of Single-Walled Carbon Nanotubes in Solution, *J.Am.Chem.Soc.* **127** (2005) pp. 7517 – 7520
67. Basiuk V. A. and Basiuk E. V., Chemistry of Carbon Nanotubes, American Scientific Publishers, Los Angeles (2008) pp. 199 – 204
68. Panich A.M., Shames A.I., Vieth H.-M., Osawa E., Takahashi M. and Ya. Vul' A., Nuclear magnetic resonance study of ultrananocrystalline diamonds, *Eur. Phys. J. B*, **52** (2006) pp. 397 – 402
69. Cheng Y. J., Hsieh C. H., He Y., Hsu C. S. and Li Y., Combination of Indene-C₆₀ Bis-Adduct and Cross-Linked Fullerene Interlayer Leading to Highly Efficient Inverted Polymer Solar Cells, *J.Am.Chem.Soc.* **132** (2010) pp. 17381 – 17383
70. Dubois M., Guérin K., Batische N., Petit E., Hamwia A., Komatsu N., Kharbache H., Pirotte P. and Masin F., Solid State NMR study of nanodiamond surface chemistry, *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **40** (2011) pp. 144 – 154