



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MÉXICO

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS MATERIALES
UTILIZANDO RADIACION INFRARROJA EN LA AMIDACIÓN DE
NANOTUBOS FUNCIONALIZADOS CON GRUPOS
CARBOXÍLICOS DE MONO Y MULTIPARED UTILIZANDO
PARAFENILENDIAMINA Y DIETILENTRIAM**

**TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRIA EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES**

**P R E S E N T A:
ROBERTO ISRAEL HERNÁNDEZ LIMA**

**TUTOR PRINCIPAL:
DR. GABRIEL ALONSO NÚÑEZ
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGIA**

**COMITÉ TUTOR:
Dr. JORGE NOÉ DÍAZ DE LEÓN HERNÁNDEZ
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGIA**

**Dr. JOSE GUILLERMO PENIERES CARRILLO
FESC CAMPO 1**

CUAUTITLAN IZCALLI, MARZO, 2022



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.

Agradecimientos

Al Dr. José Guillermo Penieres Carrillo por el gran apoyo al autorizarme trabajar en su laboratorio, ayudarme a plantear y a llevar a cabo el trabajo para la tesis, resolver mis dudas, enseñarme, permitirme ser su alumno, el haberme presentado gente que me apoyara en el trabajo de tesis, el ser un gran profesor y un gran ser humano (aprendí mucho de usted, en todos sentidos). Así mismo, le agradezco toda las atenciones y su paciencia. Sin usted este trabajo no sería posible, gracias infinitas.

Al Dr. Gabriel Alonso Núñez por su confianza, comprensión y siempre estar disponible para apoyarme incondicionalmente en todo sentido. En verdad le agradezco mucho.

Al Dr. Jorge Noé Díaz de León Hernández, gracias por toda la disposición y de verdad le agradezco toda la confianza que me ha brindado siempre.

Al Dr. Daniel Bahena por la gran disposición de su tiempo y atención en el apoyo en la caracterización de las muestras por microscopia electrónica. También le agradezco toda la amabilidad con la que siempre me ha recibido y ha accedido a que me ponga en contacto con usted.

Al Dr. Enrique Ángeles, a sus alumnos Antonio y al Dr. Pablo por la disposición, atención y apoyo en la caracterización por infrarrojo de las muestras.

A la Dra. Ana Fernández y a sus alumnos por el apoyo brindado para realizar la caracterización de las muestras por difracción de rayos X

Al Dr. Rene Miranda Ruvalcaba, al Dr. Benjamín y a sus alumnos M. en C. Pablo y M. en C. Anuar por el apoyo en prestarme reactivos y materiales.

A el M. en C. José Manuel Ruiz Mariscal y a la M. en C. Adriana Sigüenza por el apoyo en la caracterización de las muestras por TGA.

También agradezco a mi Alma Mater UNAM este donde este, en este caso FES CUAUTITLAN CAMPO 1, Así mismo, agradezco al Centro de Nanociencias y Nanotecnología.

Dedicatorias

A mis padres por todo el apoyo de siempre, los amo.

A mi hermanito el más pequeño.

A mis familiares.

A mis amigos.

A mis profesores que formaron una gran parte de este trabajo por todo lo que aprendí de ellos.

Tabla de contenido

Agradecimientos	1
Dedicatorias	2
1. INTRODUCCIÓN	6
2. INTRODUCCIÓN A LOS NANOTUBOS DE CARBONO	7
2.1. NANOMATERIALES	7
2.2. NANOTUBOS DE CARBONO	8
2.2.1. ESTRUCTURA	8
2.2.2. NANOTUBOS DE CARBONO DE MONOPARED	9
2.2.3. NANOTUBOS DE CARBONO DE MULTIPARED	10
2.3. MATERIALES MACROSCOPICOS DE NANOTUBOS	11
2.4. PROPIEDADES FISICAS	12
2.4.1. PROPIEDADES MECANICAS	12
3. QUIMICA DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO	14
3.1. SINTESIS	14
3.2. FUNCIONALIZACION DE NANOTUBOS DE CARBONO	14
3.2.1. FUNCIONALIZACION CON GRUPOS OXÍDICOS	15
3.2.1.1. METODOS CON ACIDOS CONCENTRADOS	15
3.3. REACCIONES DE GRUPOS CARBOXILICOS ENLAZADOS A NANOTUBOS 16	
3.3.1. AMIDACIÓN	17
3.4. CARACTERIZACIÓN	18
3.4.1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJO (IR)	18
3.4.2. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)	19
3.4.3. MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE TRANSMISIÓN (TEM)	19
3.4.4. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)	21
4. PROPUESTA DE INVESTIGACION	23
5. HIPÓTESIS	23
6. OBJETIVOS	24
7. METODOLOGÍA	25
7.1. MATERIA PRIMA Y CARACTERIZACION	25
7.1.1. NANOTUBOS DE CARBONO PUROS	25
7.1.2. AMINAS	25
7.2. FUNCIONALIZACION DE NANOTUBOS DE CARBONO	25
7.2.1. MONOPARED CON ACIDO CARBOXILICO SWNTC-COOH	25

7.2.2.	MULTIPARED CON ACIDO CARBOXILICO MWNTC-COOH.....	26
7.3.	ANALISIS DE FUNCIONALIZACION POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR) DE SWNTC-COOH Y MWNTC-COOH.....	26
7.4.	REACCIONES DE AMIDACION.....	26
7.4.1.	REACCION DE SWNTC-COOH CON PARAFENILENDIAMINA SWNTC-PFA	27
7.4.2.	REACCION DE MWNTC-COOH CON PARAFENILENDIAMINA MWNTC-PFA	28
7.4.3.	REACCIÓN DE SWNTC-COOH CON DIETILENTRIAMINA SWNTC-DTA	28
7.4.4.	REACCION DE MWNTC-COOH CON DIETILENTRIAMINA MWNTC-DTA	29
7.4.5.	ANÁLISIS DE REACCIÓN POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA IR DE SWNTC-PFA, MWNTC-PFA SWNTC-DTA Y MWNTC-DTA	29
7.5.	ANÁLISIS Y COMPARACIÓN DE LOS MATERIALES DE NANOTUBOS DE CARBONO.....	29
7.5.1.	ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)	29
7.5.2.	DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)	30
7.5.3.	MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISIÓN (TEM).....	30
8.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	31
8.1.1.	FUNCIONALIZACION DE NANOTUBOS DE CARBONO CON ACIDO CARBOXILICO: MONOPARED (SWNTC-COOH) Y MULTIPARED (MWNTC-COOH)	31
8.2.	ESPECTRO INFRARROJO DE PARAFENILENDIAMINA Y DIETILENTRIAMINA	32
8.3.	ANALISIS DE FUNCIONALIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA IR DE NANOTUBOS DE CARBONO DE MONOPARED Y DE MULTIPARED.....	34
8.3.1.	NANOTUBOS DE CARBONO DE MONOPARED.....	34
8.3.2.	NANOTUBOS DE CARBONO DE MULTIPARED	35
8.6.	CARACTERIZACIÓN POR TGA.....	47
8.7.	CARACTERIZACIÓN POR XRD	51
8.8.	CARACTERIZACIÓN POR TEM	55
8.8.1.	SWNTC.....	55
8.8.2.	SWNTC-PFA	56
8.8.3.	SWNTC-DTA	58
8.8.4.	MWNTC-V	60
8.8.5.	MWNTC-PFA.....	61

8.8.6. MWNTC-DTA.....	62
9. CONCLUSIONES.....	64
10. BIBLIOGRAFÍA.....	65

1. INTRODUCCIÓN

Los nanotubos de carbono de monopared y de multipared han atraído en gran medida la atención debido a sus particulares estructuras y a sus propiedades físicas y químicas. Se han convertido en un amplio objeto de estudio particularmente en la ingeniería de materiales multifuncionales. Sin embargo, los estudios y aplicaciones de los nanotubos de carbono en esta área se encuentran limitados por las dificultades para procesarlos y manipularlos debido a su nula capacidad de solubilizarse, a su escasa dispersión en disolventes comunes y matrices poliméricas y a la dificultad para integrar un mismo material conformado puramente de nanotubos de carbono. [1,2]

Para facilitar sus aplicaciones, estudios se han enfocado en funcionalizar nanotubos de carbono con grupos covalentes y no covalentes, en enlazar grupos alquilo y arilo y en realizar reacciones entre los nanotubos funcionalizados y distintas moléculas orgánicas, lo que incrementa las posibilidades de aplicaciones. Por ejemplo, en aplicaciones médicas o biológicas es necesario modificar químicamente con sustituyentes hidrofílicos tales como hidroxilo o carboxilo los nanotubos de carbono, del mismo modo estos grupos funcionales proveen sitios covalentes para la integración de nanotubos en matrices poliméricas que producen materiales compósitos reforzados con nanotubos de carbono. [1,4]

Cabe destacar que además de tratar de satisfacer estas demandas tecnológicas es importante y fundamental el desarrollo de métodos para la funcionalización de nanotubos de carbono y de reacciones con el fin de generar un mayor conocimiento y experiencia en la reactividad química para los materiales en nano escala. [1,3,4]

Sin embargo, los artículos más recientes han evidenciado que el número de estudios documentados en este campo de investigación para la reactividad de nanotubos de carbono aun no es sustancioso. [1,5,6]

En el presente proyecto se lleva a cabo la funcionalización de ácidos carboxílicos en la superficie de nanotubos de carbono tanto de monopared como en multipared y posteriormente amidación con aminas usando radiación infrarroja.

2. INTRODUCCIÓN A LOS NANOTUBOS DE CARBONO

2.1. NANOMATERIALES

La nanociencia y la nanotecnología se encargan de la síntesis, caracterización, exploración y la explotación de materiales nanoestructurados y nanomateriales. Estos materiales se caracterizan por tener al menos una de sus dimensiones en el rango nanométrico que comprende de 1 a 100nm. Esta dimensión puede ser el diámetro de una partícula, tamaño de grano, grosor de una película, el ancho de un hilo o tubo.[1]

Los nanomateriales incluyen clusters, estructuras cuánticas (puntos pozos e hilos), nanocristales, nanohilos, nanotubos, grafeno, materiales porosos, fullerenos, películas y recubrimientos.[2]

Las propiedades químicas y físicas de los nanomateriales pueden diferir significativamente de materiales en bulto o moléculas puras que tengan los mismos elementos o composición. Por lo que lo más importante en la nanotecnología es destacar que existen efectos por el tamaño del material, tales como: fenómenos cuánticos, fenómenos de forma y respuestas a estímulos eléctricos y ópticos. Estos efectos que son determinados por el tamaño están relacionados a las evoluciones estructurales, termodinámicas, electrónicas, espectroscópicas y químicas de estos sistemas. Los efectos del tamaño se dividen en dos tipos: efectos de tamaño específico y efectos por escalamiento del material en nanoestructuras más grandes. [3,4]

El avance en la nanociencia y la nanotecnología han tenido un auge exponencial, por lo que se ha incrementado los métodos de síntesis de nanotubos, nanopartículas y otros nanomateriales, lo anterior se debe a que en las últimas décadas ha existido una mayor disponibilidad y acceso a los métodos de síntesis, manipulación y caracterización. [2]

Existen dos vertientes para sintetizar nanomateriales denominadas como: bottom-up y top down, la primera consiste en métodos donde se comienza con materiales a escala atómica hasta generar materiales más grandes y el segundo que consiste en métodos donde se comienza con una cantidad grande de material y se le reduce para obtener objetos más pequeños. La síntesis de nanomateriales incluye el control del tamaño, la forma y la estructura. [2]

Como se mencionó anteriormente la particularidad de las características estructurales, energéticas, dinámicas y la química de estos materiales constituyen la base de la nanociencia, por lo que un buen control de las propiedades de estos, pueden abrir paso a nuevas tecnologías y aplicaciones.[4]

Algunas aplicaciones de los nanomateriales son:

- Recubrimientos para generar propiedades como: grandes áreas superficiales, absorción, adsorción, catálisis y superhidrofobia.

- Nanocompositos y nanoestructuras para mejorar propiedades mecánicas.
- Nanoestructuras para mejorar el rendimiento de baterías
- Técnicas para nano litografía
- Materiales nano, meso y macro porosos

Dentro de los nanomateriales están los nanotubos de carbono con muchas potenciales aplicaciones, algunos ejemplos de sus usos actualmente son:

- Cintas en microscopios de barrido
- Emisores para displays
- Semiconductores
- Compositos
- Supercapacitores
- Sensores, entre otras

2.2. NANOTUBOS DE CARBONO

Los nanotubos de carbono se descubrieron en 1991 como un producto residual de la síntesis de fulerenos [5]. En 30 años se ha obtenido un progreso significativo, incluyendo el descubrimiento de dos tipos básicos de nanotubos: los de monopared (SWNT's) y los de multipared (MWNT's). Es importante señalar que grandes avances se han realizado en la síntesis, purificación, elucidación de sus propiedades físicas fundamentales y de sus aplicaciones.[6]

2.2.1. ESTRUCTURA

Los nanotubos de carbono son cilindros de 3 carbonos coordinados, en forma piramidal curva (debido a los enlaces sp^2 que los forman). Idealmente son infinitamente largos, con hemifulerenos en cada extremo, sin enlaces sueltos. Un nanotubo de carbón de monopared (SWCNT por sus siglas en ingles) es un cilindro único, mientras que un nanotubo de carbono de multipared (MWCNT por sus siglas en ingles) consiste en muchos cilindros anidados cuyos radios sucesivos difieren en tamaño por el espaciado entre capas de grafito. El diámetro mínimo de un SWCNT estable está limitado por la deformación inducida por su curvatura a aproximadamente 0.4 nm. Los MWCNT tienen capas externas mayores a los 30 nm, que varían de diámetro según el número de capas. [6,7,8]

Un nanotubo asilado es un conjunto de átomos de carbono, aparentemente puede considerarse como una molécula, sin embargo, al realizar un análisis de alta resolución C-NMR como con fulerenos, (lo cual ayuda a confirmar la estructura y presencia de estos) se observa que existe la limitación de que son insolubles por si solos y aunque existen surfactantes o funcionalizaciones químicas para suspenderlos de una forma estable, se tiene que modificar la estructura molecular de estos, por lo que ya no son nanotubos puros. Otra desventaja para realizar la caracterización con esta técnica es que aún no se generan muestras totalmente puras de un solo tipo y tamaño de nanotubos, así que, aunque logremos obtener un espectro NMR sería imposible de interpretar.[9]

Hasta este momento HRTEM es la única técnica en la que podemos observar carbonos individuales a una distancia de 0.14nm y en la cual podemos observar las estructuras de los nanotubos de carbono.[9]

2.2.2. NANOTUBOS DE CARBONO DE MONOPARED

Los nanotubos de carbono de monopared, SWCNTs (por sus siglas en inglés) se pueden conceptualizar como cilindros enrollados a partir de rectángulos de grafeno a nano escala, o como isómeros de fullerenos muy largos. Los átomos de carbono se encuentran a 0.14nm de distancia entre cada uno de ellos, enrollados en un cilindro que va desde uno hasta los diez nanómetros en diámetro, estos llegan a medir de largo algunos micrómetros. [9]

El grafeno se refiere a una monocapa de grafito (carbono sp^2) y solo existen algunas formas posibles en las que los rectángulos de este se pueden enrollar sin problemas para generar los cilindros, esto se muestra en la figura 1. [9]

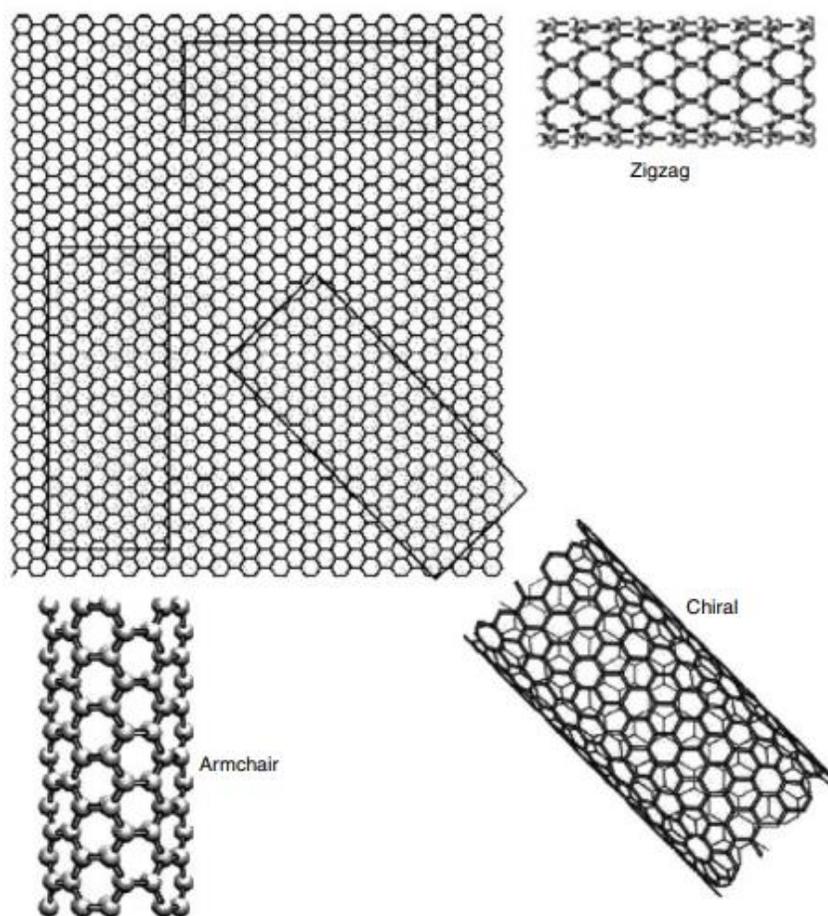


Figura 1. Representación esquemática entre nanotubos y grafeno.

Debido a que la longitud y el ancho de estos enrollamientos posibles esta cuantizado, también lo están los diámetros y el largo de los nanotubos. El lado corto del rectángulo se convierte en el diámetro del tubo y por lo tanto se cuantifica por el requisito de que el tubo enrollado debe tener una estructura de enrejado continuo. Similarmente el rectángulo debe estar

orientado correctamente respecto al enrejado hexagonal plano, el cual solo permite un número finito de opciones de enrollamiento. Entre más largo el lado corto del rectángulo, mayor será el diámetro del nanotubo y el número de conformaciones. Dos de estas corresponden a los SWCNT de alta simetría (en “zigzag”), algunos de los enlaces C-C se encuentran paralelos al eje del tubo, mientras que los nanotubos tipo “armchair” (abajo a la izquierda) son perpendiculares al eje. Una posición intermedia del enrollado produce nanotubos tipo “chiral”. [9]

Los distintos tipos de enrollamiento de los nanotubos provocan distintas propiedades electrónicas, esto se debe a las funciones de onda de los electrones que pueden ser propagadas en este tipo de estructuras (dependen de la simetría).[9]

Los SWCNT pueden empacarse cuando se encuentran muy próximos unos con otros, en arreglos paralelos, conocidos como cuerdas o manojos dependiendo si están ordenados o no (respectivamente). Esto puede observarse en la figura 2 y 3.[9]

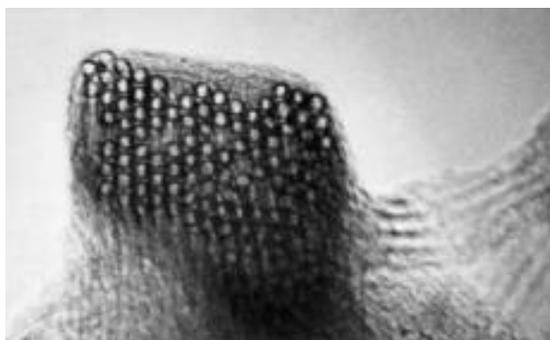


Figura 2: Cuerdas de nanotubos.

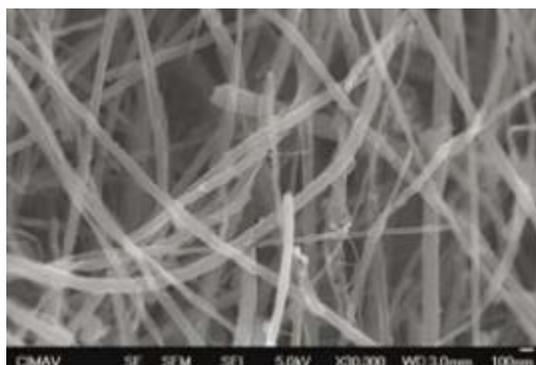


Figura 3: Manojos de nanotubos

Lo anterior sucede por fuerzas de atracción de Van der Waals

2.2.3. NANOTUBOS DE CARBONO DE MULTIPARED

Los nanotubos de carbono de multipared, (MWCNT por sus siglas en inglés) consisten en tubos coaxiales que van desde un par hasta decenas de paredes, donde el diámetro externo puede ir desde 1.4 hasta 100 nm. Su área superficial específica depende del número de capas y la extensión menor del diámetro interno de la parte interna del tubo. Se han reportado que

el área superficial de un nanotubo de doble pared llega a estar en el rango de 700 a 800 metros cuadrados por gramo y de un nanotubo con diez paredes se encuentra alrededor de 200 metros cuadrados por gramo. [10,11]

Los nanotubos de carbono de multipared presentan algunas ventajas respecto a los nanotubos de monopared. La estructura multicapa es más rígida que la de los de monopared, lo que los vuelve más estables en procesos de funcionalización y en otras aplicaciones mecánicas o de síntesis. Sin embargo, al realizar a gran escala la síntesis de estos, se han encontrado varios procesos por medio de deposición de vapor química para sintetizar a gran escala SWCNT, mientras que para los de monopared solo el proceso HIPCO es escalable. [10,11]

Las estructuras multipared están limitadas pues no se puede generar un crecimiento simultaneo de capas, con una gran tendencia a mantener un espaciado entre capas de 3.35 Å (el mismo del grafito). Experimentalmente las correlaciones de capas en los MWCNT son características del grafito turbo estratificado, lo que genera que el orden de apilamiento se vea alterado. [11,12]

Los nanotubos de multipared tienen un gran margen de aplicaciones. La síntesis hidrotermal genera nanotubos rellenos de líquido, lo que genera un modelo perfecto para el estudio en una dimensión de nano fluidos, al mismo tiempo estos se pueden utilizar como nano reactores. Los métodos sintéticos se pueden adaptar para generar la producción de fibras, entrelazando los tubos o retorciéndolos para generar estructuras similares a una alfombra. [13,14,15,16]

2.3. MATERIALES MACROSCOPICOS DE NANOTUBOS

Los nanotubos de forma individual pueden utilizarse en diversas aplicaciones como, por ejemplo: para construir dispositivos electrónicos, sensores de gas, biosensores, balanzas nanométricas, cintas para SEM, entre otras más.[17]

Debido a que el costo de producción disminuye con el tiempo, es posible realizar más investigaciones sobre los materiales hechos con nanotubos de carbono y encontrar caminos más factibles para sus aplicaciones. Como se mencionó anteriormente se ha encontrado que estos materiales son más rígidos, fuertes y ligeros, por lo que se han generado prospectos para reemplazar los materiales tradicionales. Lo anterior depende en gran medida de las oportunidades de generar y diseñar combinaciones multifuncionales de las propiedades físicas de los nanotubos.[9]

Es posible encontrar en múltiples formas los materiales macroscópicos de nanotubos de carbono, algunos ejemplos son: esteras de nanotubos comprimidos, laminas depositadas por filtración (Bucky papers), películas recubiertas con nanotubos por centrifugación o fundidas con disolvente y diversas formas de fibras de nanotubos (compuestas o puras). [18, 19, 20, 21]. La optimización de estos materiales depende de muchos factores, uno de estos es el grado de orientación de los nanotubos. La orientación en el cuerpo macroscópico determina hasta qué punto se aprovechan las propiedades intrínsecas de los nanotubos. Otro factor, es la densidad macroscópica, ya que esta indica que no se alcanzaran las propiedades optimas

por la falta de material en algunas partes de este, así mismo, la porosidad es un factor importante, pues en algunas membranas solo se requiere permeabilidad selectiva (difusión rápida para conducción iónica en dispositivos electroquímicos) y la nanoporosidad que se encuentra adaptada para filtrar analitos específicos de escala molecular. [22,23]

2.4. PROPIEDADES FISICAS

Las propiedades físicas a nivel macroscópico de los materiales hechos con nanotubos derivan de las propiedades intrínsecas de cada nanotubo por separado tales como defectos, impurezas, orientación preferida, morfología, etc. La teoría predice de manera razonable las propiedades de un nanotubo de carbono solo, pero las relaciones estructura-propiedades a nivel macroscópico aún se encuentran un estado rudimentario. [9]

Lo que se ha observado es que los nanotubos presentan multifuncionalidad, por algunas de sus características como, densidad estructural baja, conductividad eléctrica y baja expansión térmica.[9]

2.4.1. PROPIEDADES MECANICAS

La fuerza del enlace carbono-carbono genera un alto interés en las propiedades mecánicas de los nanotubos de carbono. Teóricamente, los nanotubos de carbono deben ser más rígidos y fuertes que cualquier otra sustancia conocida. Simulaciones y experimentos demuestran una notoria resistencia al quiebre al curvar los nanotubos de monopared (por medio de deformaciones transversales), una simulación se muestra en la figura 4. [24, 25]

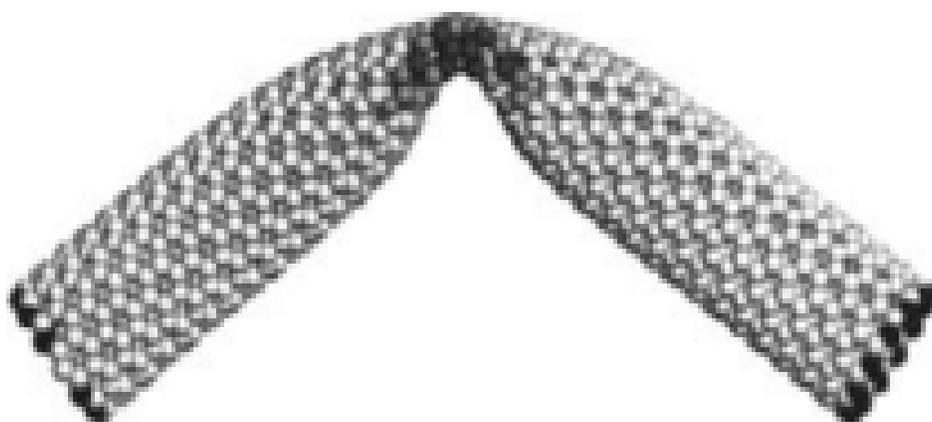


Figura 4. Simulación de una deformación transversal de un nanotubo de carbono aparentemente más allá del límite elástico. Según lo reportado al retirar la fuerza del nanotubo no se encontró deformación plástica o daño permanente. [24, 25]

Los segmentos de cada lado de la región deformada, pueden llevarse a generar un ángulo agudo entre sí, sin romper los enlaces, las simulaciones y experimentos muestran que el nanotubo se recupera totalmente sin deformación alguna al momento de retirar la fuerza [24,25].

El módulo de Young para un nanotubo de multipared se ha medido en un microscopio electrónico de transmisión y se ha reportado en el rango de 1.0 hasta 1.8 TPA [26]. lo anterior es alrededor de un 20% más alto que las fibras de carbono más resistentes. Así mismo, se ha reportado una excepcional resistencia a altas cargas de esfuerzo [27]. El módulo de Young y la fuerza de estos nanotubos es dependiente del método de crecimiento y los tratamientos subsecuentes que se le den al material. Los valores más bajos reportados del módulo de Young para MWCNT están en un rango de 3 hasta 4 GPa, reportados en nanotubos productos de pirolisis utilizando precursores orgánicos [28].

Por otra parte, los nanotubos de multipared y los nanotubos de monopared en manojos presentan una mayor rigidez en pruebas de flexión, sin embargo, la resistencia a la tensión es menor a la de los nanotubos individuales. Se han reportado curvas de deformación y tensión donde la tensión de rompimiento es alrededor de 13 a 52 GPA, lo cual es mucho menor comparado a la tensión necesaria para un solo MWCNT. Por otra parte, el módulo tensil fue medido en 1 TPa, lo cual es consistente con un valor teórico e ideal. Debido a lo anterior es posible afirmar que la estructura que se forme con los nanotubos estará relacionada con los datos de las curvas de deformación y tensión, por lo que determinar y controlar el crecimiento de estas estructuras mejorara estas propiedades [29,30].

3. QUIMICA DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO

3.1. SINTESIS

Existen dos grupos principales de procesos para la síntesis de nanotubos: la sublimación de grafito con sublimaciones subsecuentes y la descomposición de compuestos de carbono [31,32,33].

El primer grupo de procesos está asociado a altas temperaturas (arriba de 4000°C), los cuales se pueden obtener por: arco eléctrico, proceso por ablación laser, radiación solar focalizada o por el calentamiento resistivo de grafito [34, 35, 37, 38, 39, 40, 41, 42].

El segundo grupo de métodos tiene sus propias variaciones: pirolisis de gases o deposición de vapor químico (CVD), pirolisis de sólidos (polímeros), por medio síntesis hidrotermales o pirolisis de soluciones orgánicas [43, 44, 45, 46].

3.2. FUNCIONALIZACION DE NANOTUBOS DE CARBONO

La funcionalización permite la segregación de nanotubos enredados o agrupados, para su posterior alineación. Se utiliza ampliamente para la solubilización de nanotubos y para la purificación y clasificación de nanotubos en soluciones. La modificación de la superficie de los nanotubos juega un papel importante en su uso en composites, proporcionando una fuerte unión fibra-matriz y mejorando así las propiedades mecánicas del material. Así mismo, la integración de nanotubos en circuitos integrados y dispositivos de trabajo, como sensores y actuadores. requiere conexiones robustas y bien definidas, para las cuales las funcionalizaciones covalentes son muy útiles. [47, 48]

Todos los métodos de derivación química de nanotubos se dividen en dos grupos, funcionalización en las paredes laterales o en los extremos de los nanotubos de carbono. Estos generan una mayor posibilidad de cambiar las propiedades originales de los nanotubos. El anclaje de una funcionalización puede realizarse por enlace covalente o por adsorción por interacciones no covalentes. [47,48]

Los enlaces covalentes pueden generarse vía química o electroquímica. La funcionalización química incluye las siguientes rutas:

- Oxidación
- Fluoración
- Amidación

Para generar un enlace covalente es necesario generar una ruptura en las paredes o abrir los extremos de los nanotubos cortándolos con un agente químico lo suficientemente fuerte para romper los enlaces carbono-carbono y funcionalizar. [49, 50, 51, 52]

3.2.1. FUNCIONALIZACION CON GRUPOS OXÍDICOS

Agentes químicos gaseosos o líquidos son utilizados como oxidantes. A continuación, se enlistan algunos métodos para oxidar nanotubos:

- Métodos con Ácidos concentrados como HNO_3 y H_2SO_4 ; en reflujo, sonicación o en microondas (son los métodos más convencionales para oxidar nanotubos).
- Métodos en reflujo, sonicación o en microondas con peróxido y ácidos fuertes
- Métodos en reflujo, sonicación o en microondas con sales oxidantes como: KMnO_4 , P_2O_5 , OsO_4
- Métodos con gases a altas temperaturas como: ozono, CO_2 , Oxígeno

Las principales funcionalidades adquiridas por estos métodos son los grupos $-\text{COOH}$, $-\text{C}=\text{O}$ y $-\text{OH}$ [54-69]

3.2.1.1. METODOS CON ACIDOS CONCENTRADOS

El método con ácidos tiene la particularidad de:

- Generar nanotubos más cortos
- Cambiar el diámetro
- Funcionalizar en las paredes y/o en las puntas grupos carboxilo, OH y Carbonilo.
- Generar estructuras cónicas o de concha
- Destruir completamente el material

Lo anterior depende de los siguientes factores:

- el tipo de nanotubos si son de monopared o de multipared.
- el tiempo de exposición
- la concentración de los ácidos
- la proporción entre los ácidos
- el método para generar la reacción (reflujo, baño sónico o microondas)

Es importante mencionar que la proporción más utilizada es 3:1 mezcla sulfonitrica concentrada. El tratamiento puede llevarse a cabo en reflujo, baño sónico o microondas, donde la funcionalización de los nanotubos será dependiente del tiempo (después de mucho tiempo es posible perder el material). En la figura 5 se ilustra la reacción[66-76]

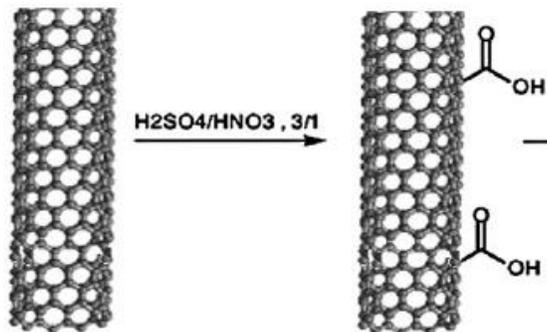


Figura 5. Reacción para oxidar nanotubos de carbono

Como se mencionó antes los nanotubos de multipared son más resistentes que los nanotubos de monopared por lo que se reporta que los de monopared requieren de menor tiempo de exposición para llegar a desintegrarse.

Así mismo, los nanotubos de monopared solo se funcionalizaran en los extremos mas no en las paredes. Idealmente la estructura de un nanotubo funcionalizado en los extremos con funciones carboxílicas se muestra en la figura 6. [66-76]

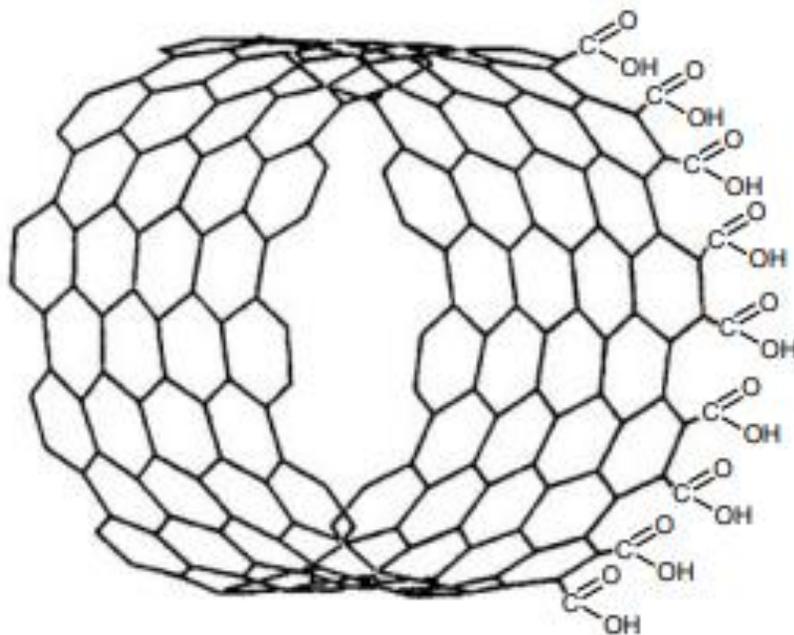


Figura 6. Nanotubo de monopared funcionalizado y recortado.

3.3. REACCIONES DE GRUPOS CARBOXILICOS ENLAZADOS A NANOTUBOS

Los nanotubos de carbono pueden funcionalizarse con acidos carboxílicos superficiales para posteriormente llevar a cabo otras reacciones en estos grupos. Estos grupos carboxílicos en las puntas y extremos de nanotubos pueden reaccionar con otros agentes bajo ciertas condiciones de tratamiento químico. Existen tres tipos de reacciones de los grupos carboxílicos anclados a nanotubos [77-79].

1. Amidación
2. Interacción acido base
3. Condensación

3.3.1. AMIDACIÓN

La amidación consiste en generar la funcionalidad amida a partir del grupo carboxílico en el nanotubo y una amina. En la figura 7 se ilustra la reacción:

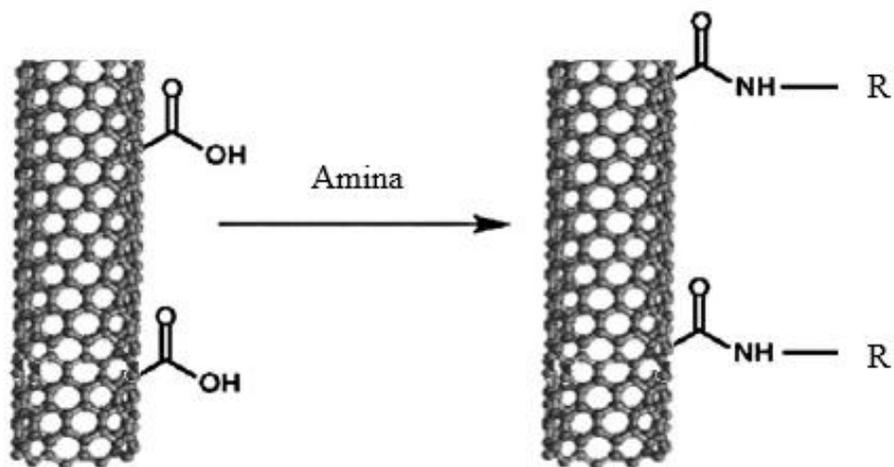


Figura 7. Diagrama de reacción general para la amidación.

En la literatura se pueden hallar algunas rutas de síntesis o metodologías para llevar a cabo estas reacciones, a continuación, se mencionan e ilustran algunas de ellas [81-89].

- SWCNT-COOH o MWNTC-COOH en presencia de la amina, con dimetilformamida o tetrahidrofurano (THF), clorocromato de piridinio (PCC) en reflujo a 100°C por 4 hrs.
- SWNTC-COOH o MWNTC-COOH en presencia de la amina, con dimetilformamida o tetrahidrofurano (THF), PCC en microondas a 150°C por 15 minutos.
- SWNTC-COOH o MWNTC-COOH a 0°C con SOCl_2 en dimetilformamida (DMF) por 24 hrs o más para generar SWNTC-COCl o MWNTC-COCl y después hacerlo reaccionar en presencia de la amina, con DMSO en reflujo a 100°C 96 hrs.

3.4. CARACTERIZACIÓN

Para confirmar que un nanotubo ha sido modificado se requiere conocer cómo ha cambiado su estructura; para ello se han reportado artículos que utilizan espectroscopia infrarroja, análisis termogravimétrico, microscopia electrónica de transmisión y en algunos casos difracción de rayos X. [81-89]

En la funcionalización y en la química de nanotubos de carbono se utiliza la espectroscopia infrarroja para determinar si un grupo funcional se anexo a la estructura del nanotubo o si el grupo funcional anexado fue modificado por medio de una reacción. El análisis termogravimétrico se utiliza para saber el porcentaje de descomposición a cierta temperatura de los distintos componentes que integran la nueva estructura, en este caso particular los grupos funcionales anexados al nanotubo de carbono. La microscopia electrónica permite conocer la estructura y la morfología que adquieren los nanotubos. La difracción de rayos X permite conocer el cambio en los planos cristalinos. [77-96]

3.4.1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJO (IR)

La espectroscopía infrarroja es el estudio de la interacción de la luz infrarroja con la materia. La luz infrarroja comprende el rango de longitud de onda de 800 a 1000000 nm en el espectro electromagnético de la luz o bien de 250 cm^{-1} a 10000 cm^{-1} y se divide en infrarrojo próximo, medio y lejano como se muestra en la figura 8.

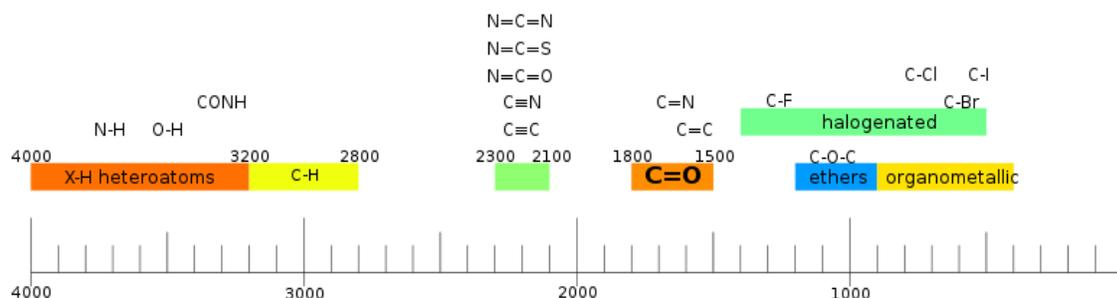


Figura 8. Rango de infrarrojo próximo, medio y lejano, con rango de aparición de bandas de absorción de algunos grupos funcionales [93].

La medida fundamental que se obtiene en espectroscopia infrarroja es un espectro infrarrojo, el cual es la medida gráfica de la intensidad de la luz contra la longitud de onda. El instrumento que sirve para obtener este espectro se le conoce como espectrofotómetro infrarrojo. El espectrofotómetro infrarrojo más utilizado es el espectrofotómetro infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés).

Esta espectroscopia es sensible a la presencia de grupos funcionales en una muestra. Un grupo funcional es un fragmento de la estructura de una molécula con determinadas disposiciones espaciales y elementos. Los grupos funcionales mantienen sus propiedades

químicas entre una molécula y otra. De forma que, si se sabe la posición de la banda en el número de onda de un grupo funcional, se podrá utilizar esta información para identificarlo en diferentes moléculas en las que se encuentre presente.

La luz tiene la particularidad de tener un comportamiento dual partícula-onda. En este caso consideraremos a la luz una onda. Los rayos de luz están compuestos por ondas electromagnéticas, es decir, una parte conformada por ondas eléctricas y otra por ondas magnéticas y oscilan de forma perpendicular entre ellas. La parte eléctrica de la luz llamada vector eléctrico interactúa con las moléculas causando absorción infrarroja. Cuando la radiación infrarroja interactúa con la materia y es absorbida, causa que los enlaces químicos en los materiales vibren.

La presencia de enlaces químicos es una condición necesaria para que la absorción infrarroja exista. Como se mencionó antes los grupos funcionales tienden a absorber la radiación infrarroja en el mismo rango de número de onda sin importar el resto de la estructura de la molécula en la que se encuentren. Esta condición permite que la estructura de una molécula desconocida pueda ser determinada con espectroscopia infrarroja. Cabe mencionar que la relación entre la posición de las bandas y la estructura química es lo que hace a la espectroscopia infrarroja una herramienta sumamente útil [93].

3.4.2. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés) es utilizado para determinar los cambios de peso en una muestra, que pueden ser resultado de transformaciones químicas o físicas en función de la temperatura o el tiempo.

Los materiales en estado líquido o sólido pueden ser examinados utilizando hasta un miligramo de muestra.

TGA es una técnica que mide y automáticamente registra cambios en el peso como función de la temperatura. Las mediciones obtenidas proveen información de la estabilidad térmica, composición y comportamiento de descomposición de la muestra. Este análisis puede llevarse a cabo en distintas condiciones de presión, composición atmosférica y diferentes rangos de temperatura que van de temperatura ambiente hasta 1500 °C [94].

3.4.3. MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE TRANSMISIÓN (TEM)

El microscopio electrónico de transmisión es un instrumento que permite observar objetos o partículas con una resolución de hasta .01 nm; esto depende de la cantidad de energía que se le suministre y de la potencia que tenga el instrumento. El TEM puede alcanzar esta resolución debido a que en lugar de usar luz visible como su predecesor (el microscopio óptico) este usa electrones, los cuales tienen una longitud de onda menor que la de la luz visible.

El TEM (figura 9) consta de un cañón de electrones, unos lentes electromagnéticos una platina para muestra, una pantalla fluorescente que recibe los electrones y así mismo un sistema que controla la intensidad de las lentes.

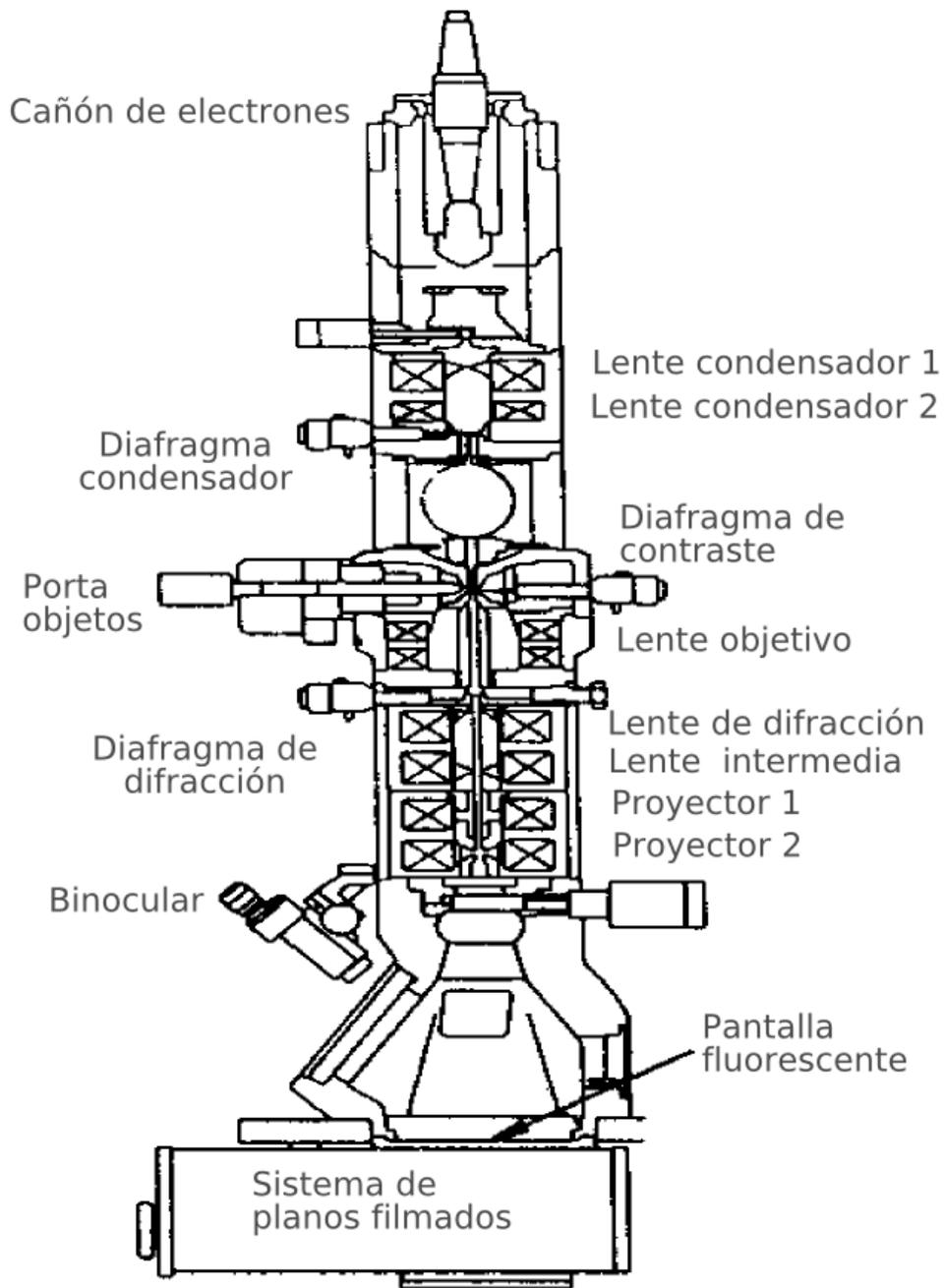


Figura 9. TEM y sus partes. [95]

La preparación de muestra en la técnica de caracterización TEM es un factor determinante en la obtención de alta calidad en las imágenes. Es por ello que estas tienen que ser delgadas, este último término se refiere a que sean transparentes para los electrones, es decir la muestra tiene que ser lo suficientemente delgada para transmitir suficientes electrones con la intensidad suficiente para que caigan en la película fluorescente. Normalmente el límite de grosor se encuentra en 100 nm.

Para colocar las muestras existen diversos tipos de rejilla. En el caso de la preparación de polvos se utilizan las rejillas con malla y para películas delgadas se utilizan las rejillas con ranura (Figura 10).

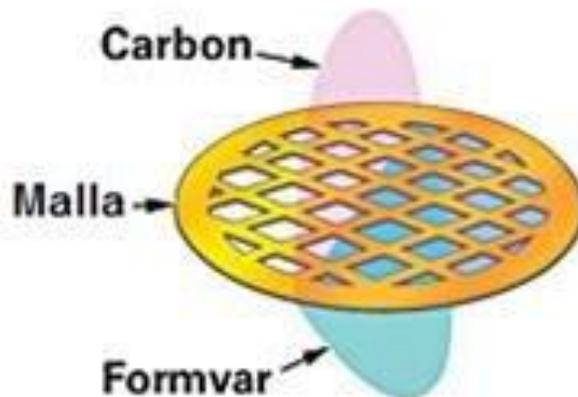


Figura 10. Esquemas de rejillas para preparación de polvos [95].

En el caso de la preparación de muestras, cuando estas son polvos tales como nanotubos de carbono, cerámicas, catalizadores, nanopartículas, etc., es necesario suspender estas muestras de tal forma que se depositen en la película de carbono de la rejilla de malla, sin que se deposite un gran cúmulo que dificulte que los electrones atraviesen la muestra [95].

3.4.4. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

La difracción de rayos X es un método que se utiliza para obtener información de la estructura, composición y el estado cristalino de los materiales. Estas muestras pueden ser polvos, sólidos o películas delgadas.

Los rayos X se producen por bombardeo de un anticátodo metálico con un haz de electrones de alto voltaje. Esto se efectúa en el interior de un tubo de vacío, y los rayos X saldrán por medio de una ventana o mica de berilio en forma de una onda bien definida. La elección del anticátodo metálico y del voltaje aplicado determinará la longitud de onda de los rayos X producidos. Los rayos X se detectarán por medio de una película, placa fotográfica o bien un contador de radiación y un amplificador electrónico que alimente un registrador.

Si un haz de radiación X monocromática es dirigido a un material cristalino, se observará la reflexión o difracción de los rayos X en distintos ángulos respecto al haz primario. Un esquema del funcionamiento se puede observar en la figura 24 [96,94].

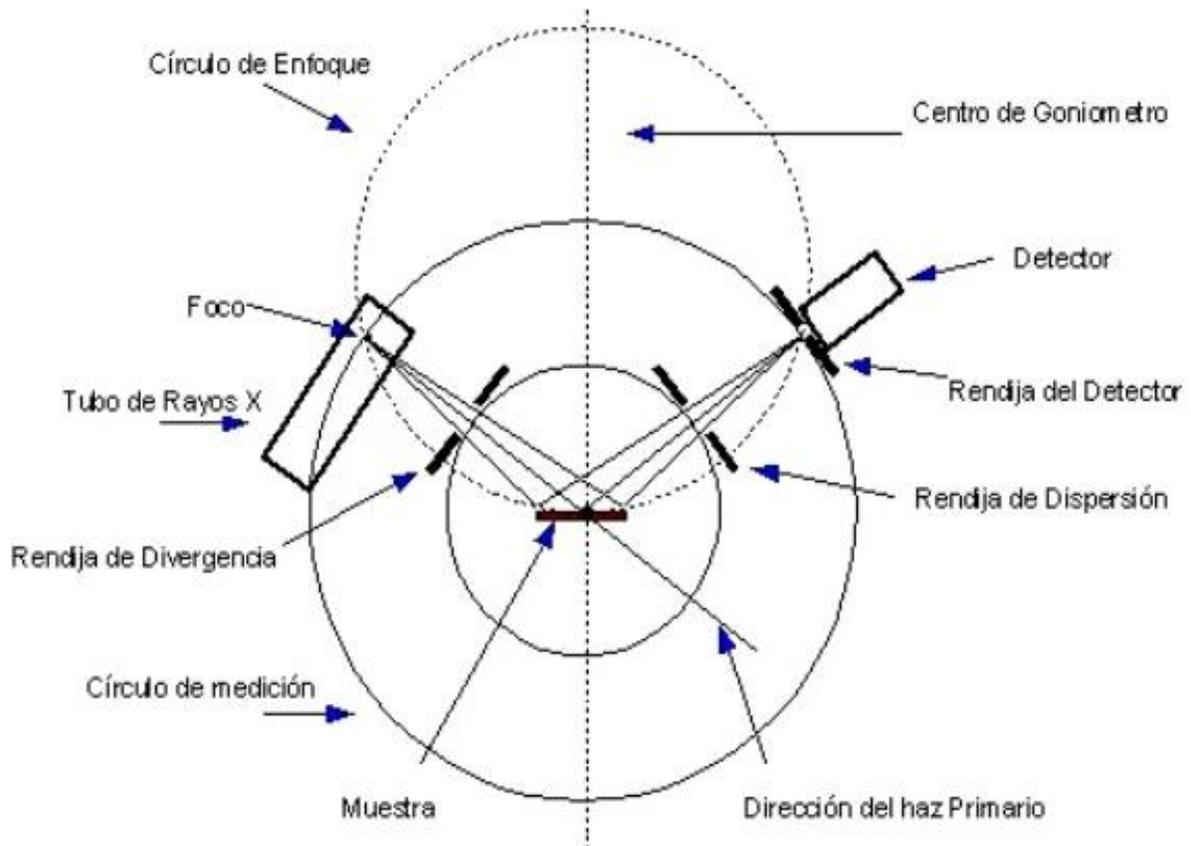


Figura 11. Esquema de funcionamiento y montaje de un difractor [96].

La relación entre la longitud del haz de rayos x (λ), el ángulo de difracción (2θ) y la distancia interplanar de la red cristalina (d), se encuentra dada por la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Donde n representa el orden de difracción. De esta ecuación podemos calcular las distancias interplanares de los materiales cristalinos que se están estudiando. Los espacios interplanares dependen de las dimensiones de la celda unitaria mientras que las intensidades de los rayos x difractados se encuentran en función del arreglo atómico de la celda unitaria [96,94].

4. PROPUESTA DE INVESTIGACION

Realizar una evaluación del comportamiento morfológico que puede tener una reacción de amidación utilizando parafenilendiamina y dietilentriamina.

Se utilizarán estas dos moléculas por la cantidad de grupos amino que tienen en su estructura con la posibilidad de que reaccionen con más de un nanotubo funcionalizado con $-COOH$ enlazándolos entre sí.

Se utilizarán dos tipos de nanotubos para este proyecto; de monopared y de multipared, evaluando el comportamiento morfológico del nuevo material que se puede generar con cada uno de ellos.

Además, se utilizará un sistema de calentamiento infrarrojo para activar las reacciones de amidación sin utilizar el cloruro de tionilo ($SOCl_2$) o el clorocromato de piridinio (PCC). Esta propuesta se genera a partir de que se ha reportado que hay reacciones de amidación de compuestos sin nanotubos que no requieren estos reactivos en las condiciones de reacción, solamente requieren la activación por parte de la radiación infrarroja. [90, 91, 92]

Para evaluar si la reacción de amidación se llevó a cabo se utilizará espectroscopia infrarroja, una vez que se muestre que ha habido algún cambio en los enlaces se procederá a realizar el análisis estructural y morfológico por microscopia electrónica de transmisión, la cristalinidad se evaluará con difracción de rayos-X y la composición por medio de la estabilidad térmica con un análisis termogravimétrico TGA.

5. HIPÓTESIS

Al utilizar radiación infrarroja será posible llevar a cabo una reacción de amidación con las aminas propuestas y los nanotubos de monopared y multipared funcionalizados con ácidos carboxílicos.

El utilizar parafenilendiamina generará un nuevo material de nanotubos enlazados entre sí, debido a los dos grupos amino que pueden reaccionar con los grupos carboxílicos de los nanotubos.

El utilizar dietilentriamina generará un nuevo material de nanotubos enlazados entre sí, pero con un mayor grado de enlazamiento respecto a la parafenilendiamina debido los tres grupos amino que pueden reaccionar con los grupos carboxílicos de los nanotubos.

Al utilizar diferentes tipos de nanotubos se encontrarán diferencias de morfología y enlazamiento aun utilizando la misma molécula.

6. OBJETIVOS

GENERAL

Evaluar y reportar las características morfológicas, de cristalinidad y composición de nuevos materiales que se pueden generar utilizando parafenilendiamina y dietilentriamina en una reacción de amidación con dos tipos de nanotubos funcionalizados.

ESPECÍFICOS

Determinar si es posible generar una reacción de amidación utilizando un sistema de calentamiento infrarrojo para activar las reacciones sin utilizar SOCl_2 o PCC.

Evaluar las diferencias de enlazamiento entre nanotubos utilizando parafenilendiamina y dietilentriamina en ambos tipos de nanotubos.

Determinar las diferencias en el grado de reacción de la amidación entre los nanotubos de monopared y los de multipared.

Evaluar las diferencias morfológicas, de cristalinidad y estabilidad térmica en la funcionalización de nanotubos monopared y los de multipared.

Evaluar las diferencias morfológicas, de cristalinidad y estabilidad térmica en las reacciones de amidación de nanotubos monopared y los de multipared.

7. METODOLOGÍA

7.1. MATERIA PRIMA Y CARACTERIZACION

7.1.1. NANOTUBOS DE CARBONO PUROS

Para este trabajo se utilizaron como materia prima dos lotes distintos de nanotubos, el primero se etiqueto como SWNTC-V y el segundo como MWNTC-V, estos son, nanotubos de carbono de monopared y de multipared respectivamente.

El primer lote SWNTC-V son nanotubos de carbono de monopared comerciales obtenidos de la empresa “tuball”.

El segundo lote MWNTC-V son nanotubos de carbono de multipared sintetizados por pirólisis de ferroceno en tolueno a 900°C en un horno tubular en un flujo de nitrógeno de acuerdo al método reportado por Alonso et al en [102]

Para tener una referencia de las funcionalizaciones y cambios en los materiales de nanotubos de carbono reportados en este trabajo se obtuvieron los espectros infrarrojos, los análisis XRD, los análisis termogravimétricos y micrografías TEM de los nanotubos.

7.1.2. AMINAS

Las aminas que se utilizaron fueron la parafenilendiamina y la dietilentiamina. Se obtuvo el espectro infrarrojo de cada una de estas moléculas para su posterior comparación.

7.2. FUNCIONALIZACION DE NANOTUBOS DE CARBONO

7.2.1. MONOPARED CON ACIDO CARBOXILICO SWNTC-COOH

Se pesaron 0.08g de nanotubos de carbono de monopared (SWNTC-V), se colocaron en un matraz bola de 25ml.

En campana de extracción se añadieron 4.8 ml de H₂SO₄ y 1.6 ml de HNO₃ en el matraz bola de 25 ml y se colocaron los nanotubos en baño sónico por 24 hrs. Posteriormente la mezcla se evaporo y se lavaron los nanotubos 5-6 veces con agua desionizada. Y se secaron. A esta muestra se le etiqueto como SWNTC-COOH.

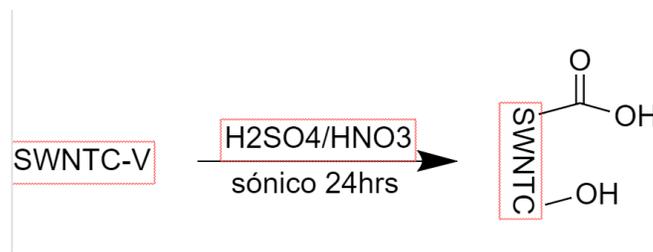


Figura 11. Reacción de funcionalización de ácidos carboxílicos para nanotubos de monopared SWNTC-COOH.

7.2.2. MULTIPARED CON ACIDO CARBOXILICO MWNTC-COOH

Se pesaron 0.1g de nanotubos de carbono de multipared (MWNTC-V), se colocaron en un matraz bola de 25ml. Debido a que los nanotubos se encontraban aglomerados se dispersaron con isopropanol en baño sónico, una vez dispersos, se procedió a evaporar el isopropanol con una bomba de vacío por 4 días

En campana de extracción se añadieron 6 ml de H_2SO_4 y 2 ml de HNO_3 en el matraz bola de 25 ml y se colocaron los nanotubos en baño sónico por 48 hrs

Posteriormente la mezcla se evaporo y se lavaron los nanotubos 5-6 veces con agua desionizada. Y se secaron. A esta muestra se le etiqueto como MWNTC-COOH.

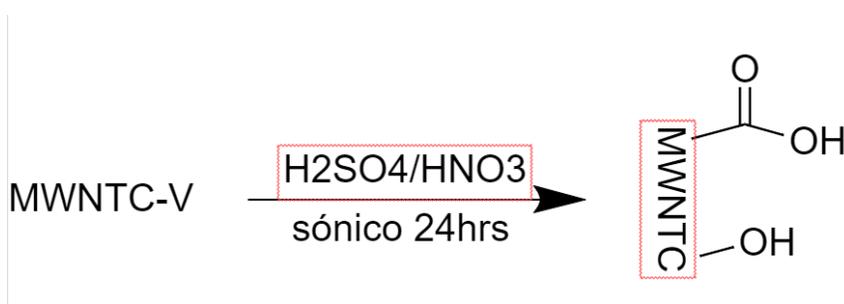


Figura 12. Reacción de funcionalización de ácidos carboxílicos para nanotubos de multipared (MWNTC-COOH).

7.3. ANALISIS DE FUNCIONALIZACION POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR) DE SWNTC-COOH Y MWNTC-COOH

Para confirmar la presencia de las funcionalizaciones carboxílicas se procedió a obtener los espectros IR de los SWNTC-COOH y MWNTC-COOH y compararlos con los espectros de IR de los SWNTC y MWNTC. Se realizó el análisis y comparación, posteriormente al confirmar la presencia de los grupos carboxílicos se dividieron en lotes de 0.02g para su posterior uso.

7.4. REACCIONES DE AMIDACION

Al confirmar la presencia de nanotubos funcionalizados se procedió a realizar la reacción de amidación.

Para estas reacciones se utilizaron dos aminas la parafenilendiamina y la dietilentriamina. La reacción se llevó a cabo en un sistema de radiación infrarroja, el cual consiste en una lampara infrarroja que irradia calor por medio de radiación infrarroja, un reóstato que sirve para controlar la intensidad de radiación, un sistema de reflujo y papel aluminio para concentrar la radiación en el sistema. El sistema se muestra en la figura 13.



Figura 13. Sistema de reacción de radiación infrarroja

7.4.1. REACCION DE SWNTC-COOH CON PARAFENILENDIAMINA SWNTC-PFA

En un matraz bola de 25 ml con un agitador magnético se colocaron 0.02g de SWNTC-COOH, con 0.5ml de DMF y 0.01g de parafenilendiamina. El matraz se colocó en agitación en una parrilla magnética y con el sistema de radiación infrarrojo por 22 hrs, a una potencia del 90% en el réostato a 120W.

Finalmente se separó el sólido de la mezcla y se secó a vacío por 3 días.

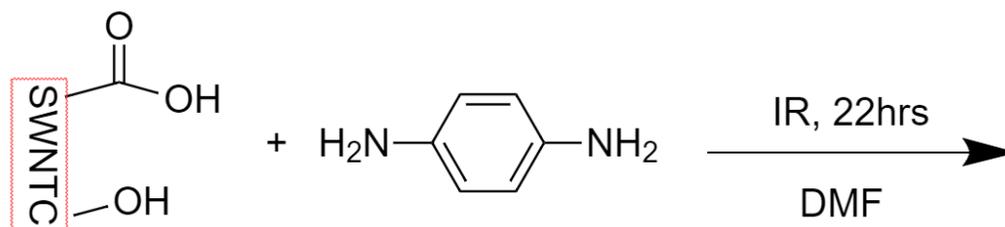


Figura 14. Reacción de SWNTC-COOH con parafenilendiamina.

7.4.2. REACCION DE MWNTC-COOH CON PARAFENILENDIAMINA MWNTC-PFA

En un matraz bola de 25 ml con un agitador magnético se colocaron 0.02g de MWNTC-COOH, con 0.5ml de DMF y 0.01g de parafenilendiamina. El matraz se colocó en agitación en una parrilla magnética y con el sistema de radiación infrarrojo por 22 hrs, a una potencia del 100% en el reóstato a 140W. Finalmente se separó el sólido de la mezcla y se secó a vacío por 3 días.

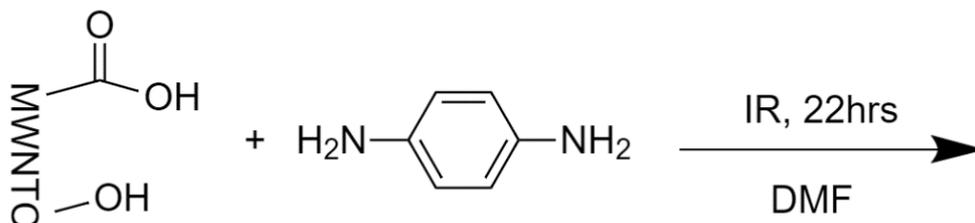


Figura 15. Reacción de MWNTC-COOH con parafenilendiamina.

7.4.3. REACCIÓN DE SWNTC-COOH CON DIETILENTRIAMINA SWNTC-DTA

En un matraz bola de 25 mL con un agitador magnético se colocaron 0.02g de SWNTC-COOH, con 0.5ml de dietilentiaramina. El matraz se colocó en agitación en una parrilla magnética y con el sistema de radiación infrarrojo por 10 hrs, a una potencia del 90% en el reóstato a 120W.

Finalmente se evaporó la amina por 3hrs a la misma potencia en el sistema y se procedió a colocar la muestra en vacío por 3 días

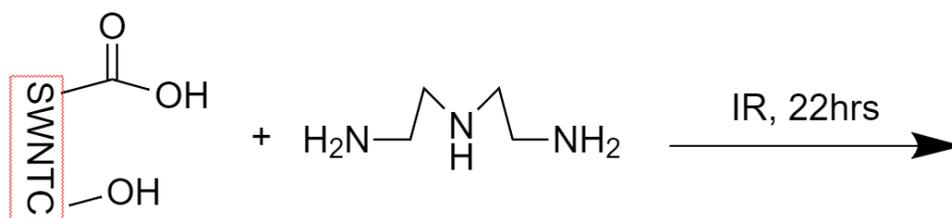


Figura 16. Reacción de SWNTC-COOH con dietilentiaramina.

7.4.4. REACCION DE MWNTC-COOH CON DIETILENTRIAMINA MWNTC-DTA

En un matraz bola de 25 ml con un agitador magnético se colocaron 0.02g de MWNTC-COOH, con 0.5ml de dietilentiaramina. El matraz se colocó en agitación en una parrilla magnética y con el sistema de radiación infrarrojo por 22 hrs, a una potencia del 100% en el reóstato a 140W.

Finalmente se evaporó la amina por 3hrs a la misma potencia en el sistema y se procedió a colocar la muestra en vacío por 3 días

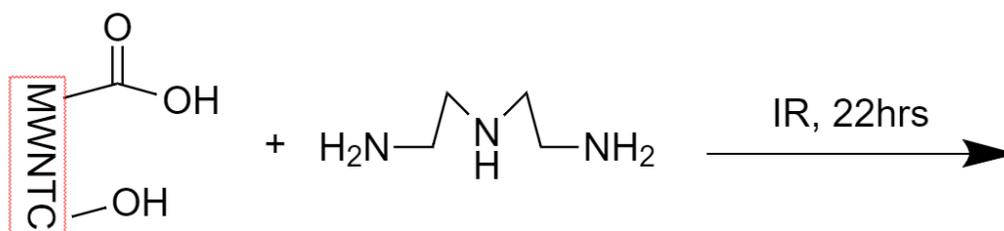


Figura 17. Reacción de MWNTC-COOH con dietilentiaramina.

7.4.5. ANÁLISIS DE REACCIÓN POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA IR DE SWNTC-PFA, MWNTC-PFA SWNTC-DTA Y MWNTC-DTA

Para confirmar que la reacción se haya llevado a cabo se procedió a obtener los espectros IR de SWNTC-PFA, MWNTC-PFA SWNTC-DTA Y MWNTC-DTA y compararlos con los espectros infrarrojo de los SWNTC-COOH y MWNTC-COOH. Se realizó el análisis, comparación y discusión posteriormente al confirmar la reacción y la presencia de nuevos materiales, se procedió a realizar la caracterización de estos materiales.

7.5. ANÁLISIS Y COMPARACIÓN DE LOS MATERIALES DE NANOTUBOS DE CARBONO

Al confirmar la reacción y la presencia de nuevos materiales, se procedió a realizar la caracterización de estos materiales por medio de análisis termogravimétrico TGA, difracción de rayos x DRX y microscopia electrónica de transmisión TEM.

7.5.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

El análisis termogravimétrico se llevó a cabo en un equipo SDT-Q600, utilizando un flujo de aire extra seco de 10 mL/s en un intervalo de temperatura que comprende de 25°C a 800°C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

7.5.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

Los difractogramas de los materiales se obtuvieron mediante un difractómetro de polvos Panalytical X'pert Pro MRD. El análisis se obtuvo en un parámetro de 10 a 100 en 2θ , un tamaño de paso de 0.5 en 2θ , con un tiempo de paso de 0.01s, con un arreglo bragg Brentano.

7.5.3. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

Las estructuras generadas de los materiales se observaron en un microscopio electrónico de transmisión JEM-AR200F. Las muestras se pulverizaron con un mortero y cada una se colocó en un vial con alcohol isopropílico y se sonicaron en un baño ultrasonico. Se tomó una gota de las suspensiones obtenidas y cada una se colocó una rejilla de cobre tipo lacey carbon. La rejilla se colocó en el porta muestras del TEM y se introdujo en éste. Posteriormente se elevó la corriente, se enfocaron y se observaron las muestras a distintas ampliaciones.

8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

8.1.1. FUNCIONALIZACION DE NANOTUBOS DE CARBONO CON ACIDO CARBOXILICO: MONOPARED (SWNTC-COOH) Y MULTIPARED (MWNTC-COOH)

La primera evidencia de la funcionalización de los nanotubos de carbono fue debido a la característica de la dispersión en el agua de los polvos después de la reacción, ya que en su estado puro ambos no se dispersaban en agua.

Normalmente los nanotubos de carbono puros o sin funcionalizar, se presentan en forma aglomerada o cúmulos que no se pueden separar mecánicamente fácilmente como es el caso de los SWNTC-V, y MWNTC-V. Sin embargo, cuando estos se funcionalizan con ácidos carboxílicos, la apariencia de los SWNTC-COOH y MWNTC-COOH cambia drásticamente ya que se forman polvos menos aglomerados como se observan en las figuras 18 A y B, así como en la figura 19 A y B respectivamente.

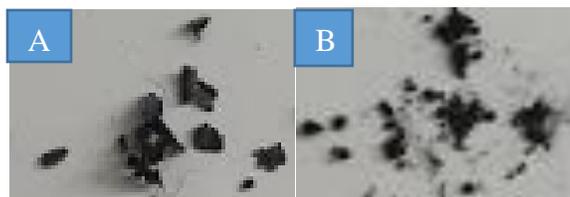


Figura 18. A) nanotubos de monopared sin funcionalizar (SWNTC-V) y B) nanotubos de monopared funcionalizados con ácido carboxílico (SWNTC-COOH).

En la figura 19A y 189 se muestran respectivamente los nanotubos de multipared (MWNTC-V) y los nanotubos de multipared funcionalizados con ácido carboxílico (MWNTC-COOH).



Figura 19. A) nanotubos de multipared sin funcionalizar (MWNTC-V) y B) nanotubos de multipared funcionalizados con ácido carboxílico (MWNTC-COOH).

8.2. ESPECTRO INFRARROJO DE PARAFENILENDIAMINA Y DIETILENTRIAMINA

En la figura 20 se muestra el espectro infrarrojo correspondiente a la parafenilendiamina. Se observa una banda de absorción 3376 cm^{-1} correspondiente al modo vibracional tipo “*stretching*” del enlace N-H de aminas primarias, en el rango de $3010\text{-}3299\text{ cm}^{-1}$ las bandas de absorción correspondientes a los modos vibracionales de los enlaces C-H aromáticos, a 1622 cm^{-1} se observa el modo vibracional tipo “*scissoring*” del enlace N-H, a 1505 cm^{-1} y 1311 cm^{-1} se muestran respectivamente las bandas de absorción de los modos vibracionales simétrico y asimétrico tipo “*stretching*” del enlace C-C, a 1251 cm^{-1} se observa el modo vibracional tipo “*stretching*” del enlace C-NH₂, a 1123 cm^{-1} y 816 cm^{-1} se observan las bandas de absorción correspondientes los modos vibracionales tipo “*bending*” simétrico y asimétrico del enlace C-H, en el rango $650\text{ a }800\text{ cm}^{-1}$ las bandas de absorción pertenecientes a los modos vibracionales tipo “*wagging*” simétrico y asimétrico del enlace N-H, en el rango de $450\text{ a }550\text{ cm}^{-1}$ las bandas de absorción pertenecientes a los modos vibracionales de deformación del enlace anillo aromático. [93,97,98]

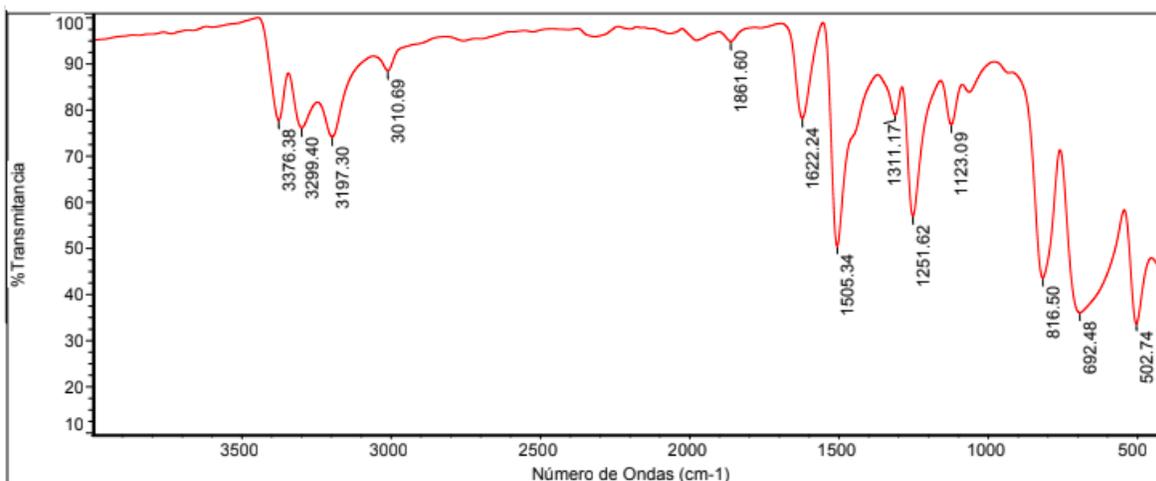


Figura 20. Espectro infrarrojo de parafenilendiamina.

Las bandas de absorción características de los enlaces en el espectro de la figura 20 descritas anteriormente, coinciden con la estructura de la parafenilendiamina en la figura 21. [93,97,98]

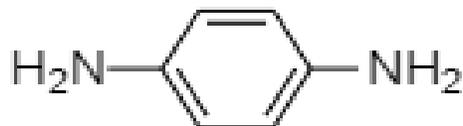


Figura 21. Estructura de parafenilendiamina.

En la figura 22 se muestra el espectro infrarrojo correspondiente a la dietilentriamina. Se observa una banda de absorción en el rango de 3300-3450 cm^{-1} correspondiente al modo vibracional tipo “*stretching*” del enlace N-H de aminas primarias y secundarias, en el rango de 3010-3299 cm^{-1} las bandas de absorción correspondientes a los modos vibracionales tipo “*stretching*” de los enlaces C-H, a 1650 cm^{-1} se observa el modo vibracional tipo “*scissoring*” del enlace N-H, a 1450 cm^{-1} y 1300 cm^{-1} se muestran respectivamente las bandas de absorción de los modos vibracionales simétrico y asimétrico tipo “*stretching*” del enlace C-C, a 1200 cm^{-1} se observa el modo vibracional tipo “*stretching*” del enlace C-NH₂, a 1100 cm^{-1} se observa el modo vibracional tipo “*stretching*” del enlace C-NH, en el rango 700 a 900 cm^{-1} las bandas de absorción pertenecientes a los modos vibracionales tipo “*wagging*” simétrico y asimétrico del enlace N-H [93, 98, 99]

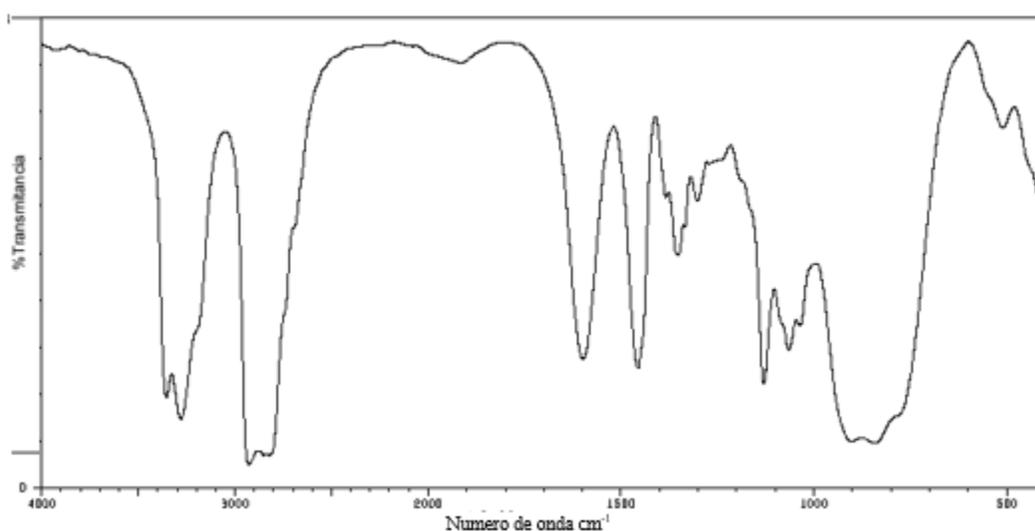


Figura 22. Espectro infrarrojo de dietilentriamina. [adaptada de 99]

Las bandas de absorción características de los enlaces en el espectro de la figura 22 descritas anteriormente, coinciden con la estructura de la dietilentriamina en la figura 23. [93, 98, 99]



Figura 23. Estructura de dietilentriamina.

8.3. ANÁLISIS DE FUNCIONALIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA IR DE NANOTUBOS DE CARBONO DE MONOPARED Y DE MULTIPARED

8.3.1. NANOTUBOS DE CARBONO DE MONOPARED

En la figura 24 y 25 se muestran respectivamente los espectros infrarrojos de los nanotubos de carbono de monopared antes del tratamiento ácido (SWNTC-V) y después del tratamiento ácido (SWNTC-COOH.)

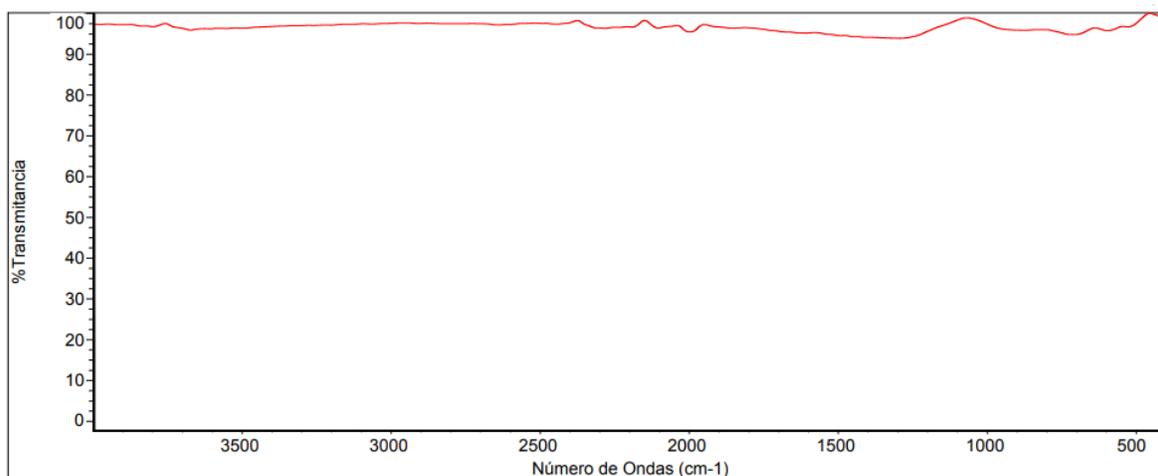


Figura 24. Espectro infrarrojo de SWNTC-V

En la figura 25 se observa el espectro infrarrojo correspondiente a los nanotubos de carbono de monopared sin funcionalizar (SWNTC-V), en el cual no se observan bandas de absorción pertenecientes a algún grupo funcional.

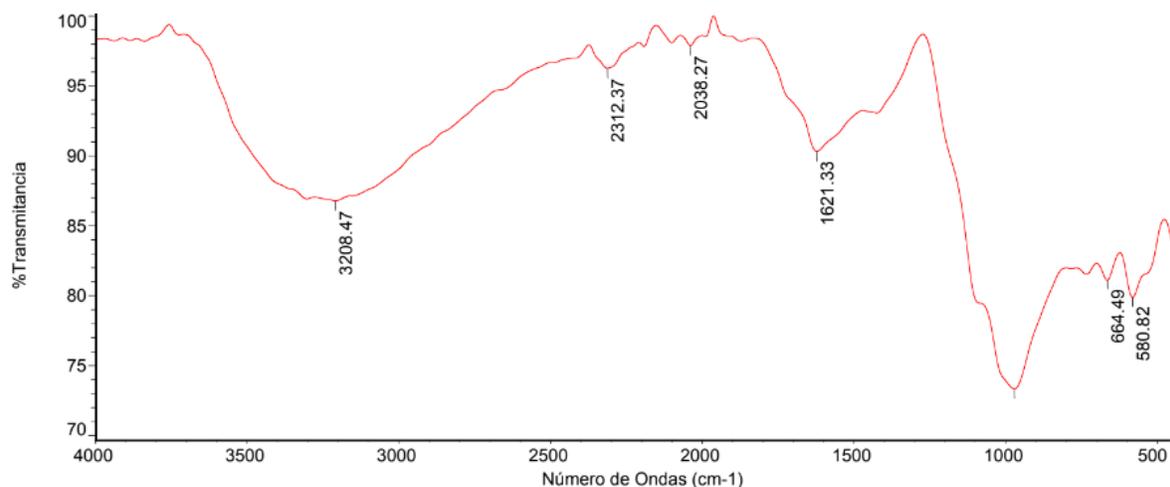


Figura 25. Espectro infrarrojo de SWNTC-COOH

En la figura 25 se muestra el espectro infrarrojo perteneciente a la muestra de nanotubos de monopared después del tratamiento ácido (SWNTC-COOH), se observa una zona de absorción en el rango de $3100-3600\text{cm}^{-1}$, la cual es una zona característica de los modos vibracionales tipo stretching de los enlaces O-H, la cual se puede atribuir a los grupos OH del ácido carboxílico anclado a la pared de los nanotubos de carbono de monopared y a los OH anclados directamente a estas paredes. Así mismo, se muestra una banda de absorción en el rango de $1600-1800\text{cm}^{-1}$ la cual se puede atribuir al modo vibracional tipo “*stretching*” del enlace C=O de un ácido carboxílico y en el rango de 1000 a 1200cm^{-1} se muestra una banda de absorción que se asigna al modo vibracional tipo “*stretching*” del enlace C-O. Con lo anterior se confirma la presencia de ácidos carboxílicos y grupos OH en la estructura de los nanotubos de carbono de monopared. [77, 78, 79, 93, 98, 100]

Así mismo al comparar los espectros de la figura 24 y 25 se puede concluir que los nanotubos de monopared (SWNTC-V) después del tratamiento ácido se funcionalizaron y generaron los nanotubos de monopared funcionalizados con ácido carboxílico (SWNTC-COOH).

Con la información anterior de las bandas de absorción en el espectro de la figura 25 y lo reportado en trabajos anteriores, el espectro de la figura 25 coincide con la estructura de nanotubos de monopared funcionalizados con ácido carboxílico (SWNTC-COOH) en la figura 26. [77, 78, 79, 93, 98, 100]

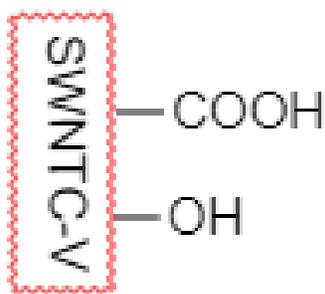


Figura 26. Estructura de SWNTC-COOH

8.3.2. NANOTUBOS DE CARBONO DE MULTIPARED

En la figura 26 y 27 se muestran respectivamente los espectros infrarrojos pertenecientes a los nanotubos de carbono de multipared antes del tratamiento ácido (MWNTC-V) y a los nanotubos de carbono de multipared después del tratamiento ácido (MWNTC-COOH).

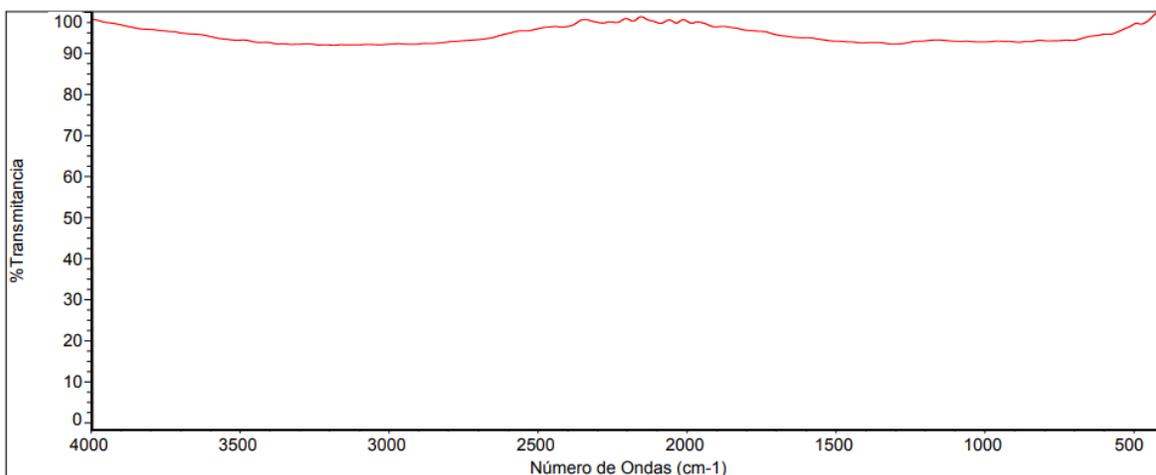


Figura 26. Espectro infrarrojo de MWNTC-V

En la figura 26 se observa el espectro infrarrojo correspondiente a los nanotubos de carbono de multipared sin funcionalizar (MWNTC-V), en el cual no se observan bandas de absorción pertenecientes a algún grupo funcional.

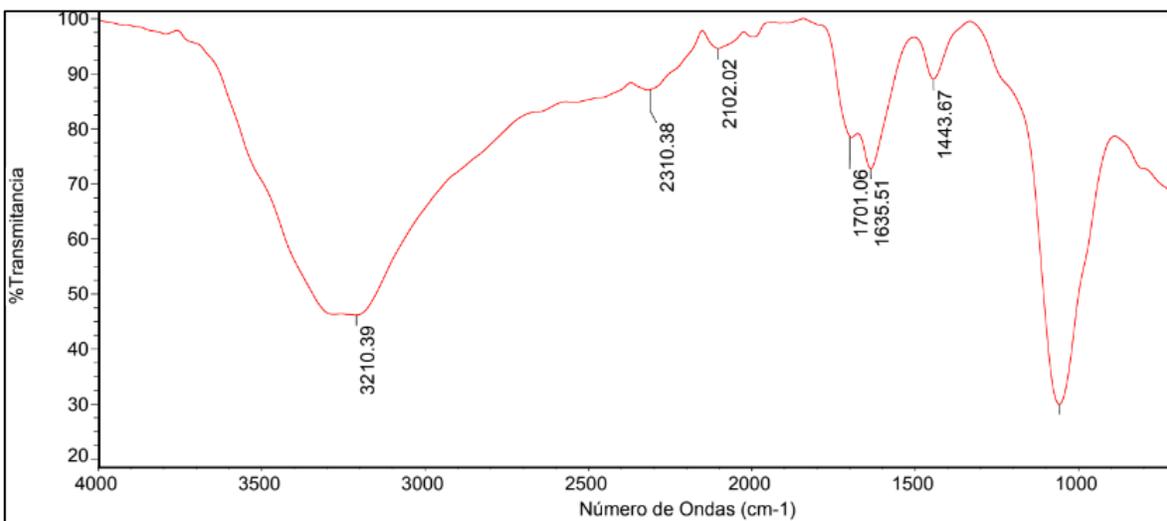


Figura 27. Espectro infrarrojo de MWNTC-COOH

En la figura 27 se muestra el espectro infrarrojo correspondiente a la muestra MWNTC-COOH, en el cual se observa la aparición de bandas de absorción en el rango de $3100\text{-}3600\text{cm}^{-1}$, $1600\text{-}1800\text{cm}^{-1}$ y $1000\text{-}1200\text{cm}^{-1}$, las cuales se pueden asignar respectivamente a las vibraciones tipo “*stretching*” de los enlaces O-H de ácidos carboxílicos y grupos hidroxilo anclados a los bordes de los nanotubos, al modo vibracional tipo “*stretching*” de un ácido carboxílico y al modo vibracional tipo “*stretching*” de enlace C-O de un ácido carboxílico. [77, 78, 79, 93, 98, 100]

Al comparar los espectros de la figura 26 y 27 se puede concluir que los nanotubos de multipared (MWNTC-V) después del tratamiento ácido se funcionalizaron y generaron los nanotubos de multipared funcionalizados con ácido carboxílico (MWNTC-COOH).

Con la información anterior de las bandas de absorción en el espectro de la figura 27 y lo reportado en trabajos anteriores, el espectro de la figura 27 coincide con la estructura de nanotubos de multipared funcionalizados con ácido carboxílico (MWNTC-COOH) en la figura 28. [77, 78, 79, 93, 98, 100]

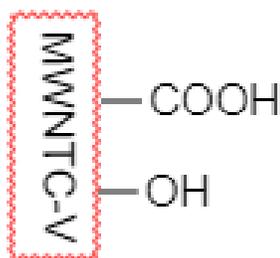


Figura 26. Estructura de MWNTC-COOH

8.4. REACCIONES DE AMIDACIÓN

Una vez que se confirmó la presencia de los grupos carboxílicos en los nanotubos de monopared (SWNTC-COOH) y multipared (MWNTC-COOH) se realizó la reacción de amidación con parafenilendiamina (PFA) y dietilentriamina (DTA) y se obtuvo lo siguiente:

- En el caso de SWNTC-PFA se obtuvo un polvo negro insoluble en agua, el cual se muestra en la figura 27.



Figura 27. Muestra de SWNTC-PFA

- En el caso de MWNTC-PFA se obtuvo un polvo café insoluble en agua, el cual se muestra en la figura 28.



Figura 28. Muestra de MWNTC-PFA

- En el caso de SWNTC-DTA se obtuvo un polvo negro insoluble en agua, el cual se muestra en la figura 29.



Figura 29. Muestra de SWNTC-DTA

- En el caso de MWNTC-DTA se obtuvo un material insoluble en agua con forma de hojuelas negras, el cual se muestra en la figura 30.



Figura 29. Muestra de MWNTC-DTA

8.5. ANÁLISIS DE REACCIÓN POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA IR DE SWNTC-PFA, MWNTC-PFA SWNTC-DTA Y MWNTC-DTA

En la figura 30, 31, 32 y 33 se muestran los espectros infrarrojos de SWNTC-PFA, SWNTC-DTA, MWNTC-PFA y MWNTC-DTA.

8.5.1. SWNTC-PFA

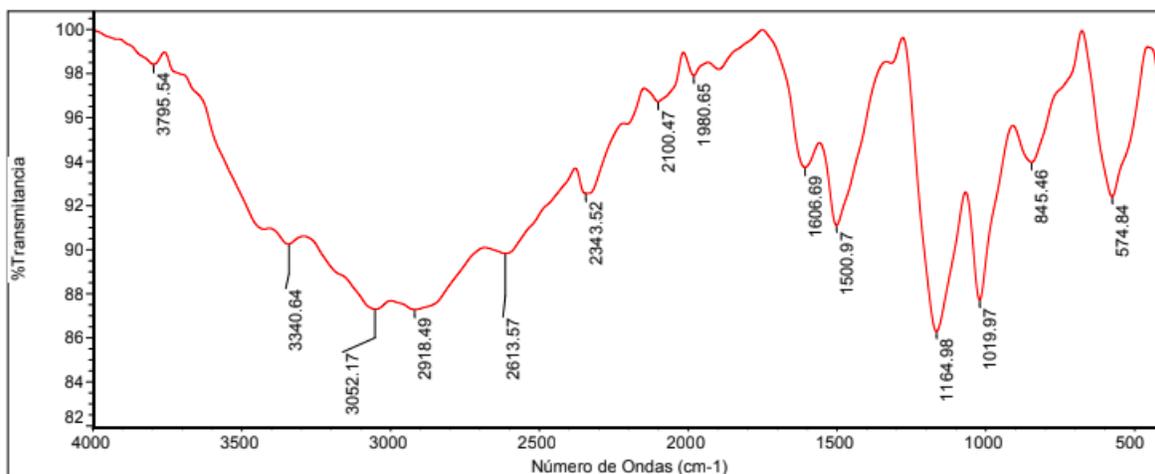


Figura 30. Espectro infrarrojo de SWNTC-PFA

El espectro correspondiente a la muestra SWNTC-PFA se muestra en la figura 30. Al comparar la figura 25 del espectro infrarrojo de SWNTC-COOH con la figura 18 del espectro infrarrojo de SWNTC-PFA se observan cambios en las bandas de absorción, por lo que es posible afirmar que existió un cambio en la estructura unida a los nanotubos de carbono.

Se observa una banda de absorción en 3400 cm^{-1} la cual puede asignarse a la vibración tipo “*stretching*” del enlace N-H, en 1600 cm^{-1} se observa la banda de absorción característica del modo vibracional tipo “*stretching*” C=O desplazadas por el efecto del enlace al N, la banda en 1500 cm^{-1} puede asignarse a la vibración tipo “*stretching*” del enlace C-N. La banda que absorbe en el rango de $1000 - 1200\text{ cm}^{-1}$ se atribuye una vibración tipo “*stretching*” de un enlace C-O y las bandas de absorción en el intervalo de $574 - 845\text{ cm}^{-1}$ a la vibración tipo “*bending*” fuera del plano del enlace N-H. [77, 78, 79, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 93, 97, 98, 100]

Las bandas de absorción en el rango de $1900 - 3300\text{ cm}^{-1}$ pueden ser atribuidas a C-H aromáticos presentes en la estructura de la parafenilendiamina. [97, 98, 99, 100]

Es importante mencionar que pueden existir más de una banda de absorción en los rangos descritos anteriormente, las cuales se pueden atribuir a aminas primarias y secundarias sustituidas por enlaces amidicos por las distintas posibilidades de reacción con la parafenilendiamina con los nanotubos de monopared funcionalizados con ácido carboxílico. Así mismo, esto coincide con lo descrito para espectros infrarrojos de reacciones de amidación en trabajos anteriores, debido a lo anterior se proponen en la figura 31 las siguientes posibilidades de estructuras presentes en la muestra SWNTC-PFA, del mismo modo, es posible que más de una de estas estructuras se encuentre enlazada de forma aleatoria en un solo nanotubo. [77, 78, 79, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 93, 97, 98, 100]

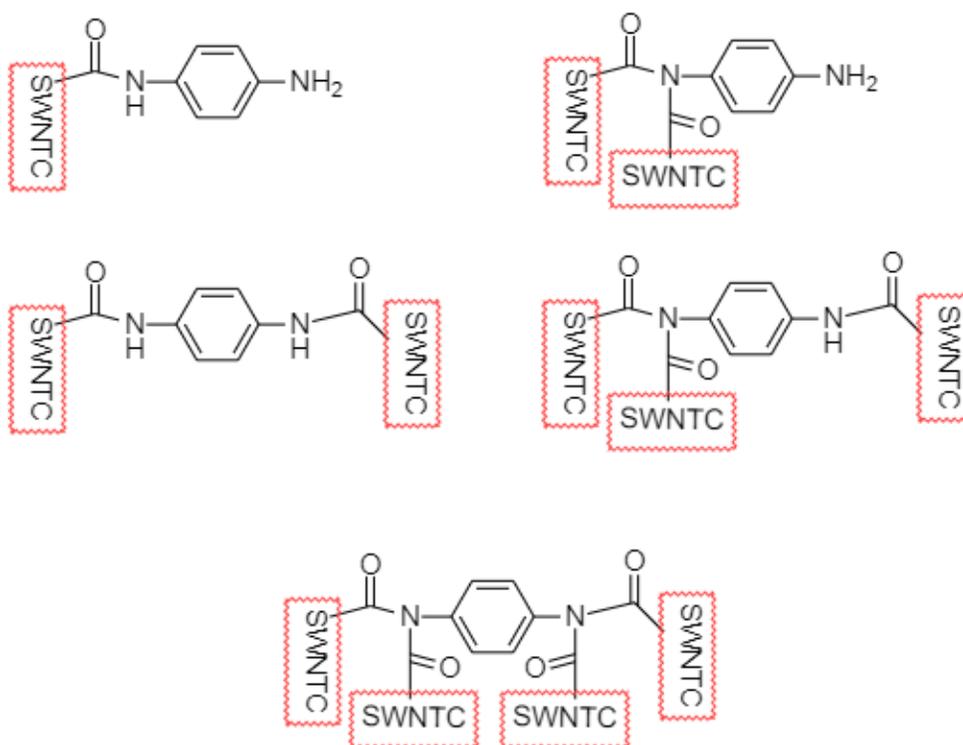


Figura 31. Posibles estructuras formadas presentes en la muestra SWNTC-PFA

8.5.2. SWNTC-DTA

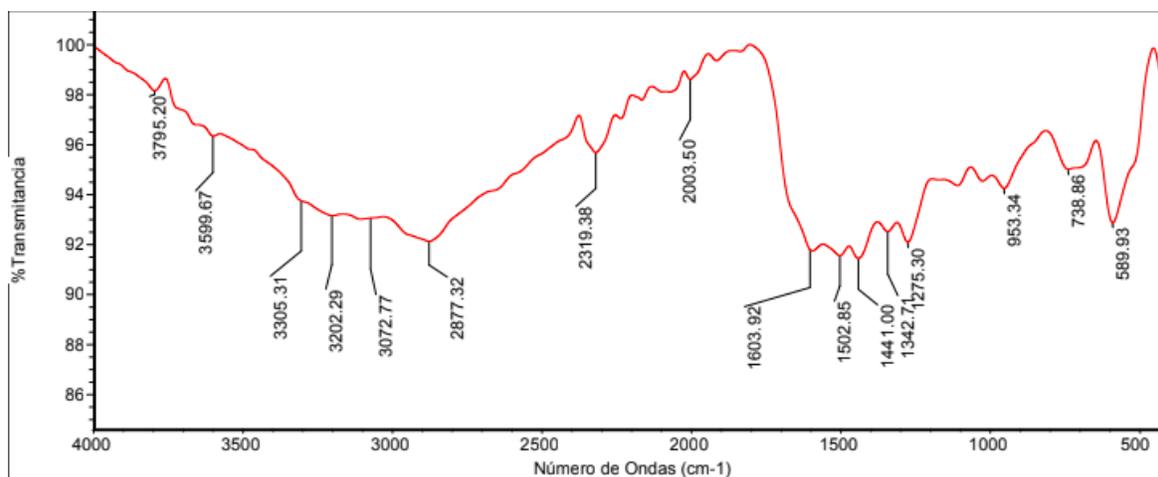


Figura 32. Espectro infrarrojo de SWNTC-DTA

En la figura 32 se muestra el espectro correspondiente a la muestra SWNTC-DTA, el espectro de la figura 32 muestra diferencias respecto al espectro de la figura 25, se observan cambios en las bandas de absorción, por lo que es posible afirmar que ocurrió una reacción entre la dietilentriamina y los SWNTC-COOH.

Se observan bandas de absorción en el rango de $3000 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ las cuales se pueden atribuir a los modos vibracionales tipo “*stretching*” de los enlaces N-H generados por los distintos N disponibles en la dietilentriamina. En el rango de $1500-1600\text{cm}^{-1}$ se observan las bandas de absorción características de los modos vibracionales tipo “*stretching*” C=O desplazadas por el efecto del enlace al N, las bandas en $1324-1441 \text{ cm}^{-1}$ pueden asignarse a vibraciones tipo “*stretching*” de los enlace C-N de los distintos N disponibles, Por otra parte, se observan bandas de absorción en el rango de los 900 a los 1300 cm^{-1} que pueden atribuirse vibraciones tipo “*stretching*” de los enlaces C-O y las bandas de absorción en el intervalo de $589-738 \text{ cm}^{-1}$ a la vibración tipo “*bending*” fuera del plano del enlace N-H. [77, 78, 79,81, 82, 83, 84, 85, 86, 93, 97, 98, 100]

Como en el caso de la muestra SWNTC-PFA pueden existir más de una banda de absorción en los rangos descritos en el espectro de la figura 32, las cuales se pueden atribuir a aminas primarias y secundarias sustituidas por enlaces amidicos por las distintas posibilidades de los SWNTC-COOH en la reacción con la dietilentriamina. Así mismo, esto coincide con lo descrito para espectros infrarrojos de reacciones de amidación en trabajos anteriores, debido a lo anterior se proponen en la figura 33 las siguientes posibilidades de estructuras presentes en la muestra SWNTC-DTA, del mismo modo, es posible que más de una de estas estructuras se encuentre enlazada de forma aleatoria en un solo nanotubo. [77, 78, 79,81, 82, 83, 84, 85, 86, 93, 97, 98, 100]

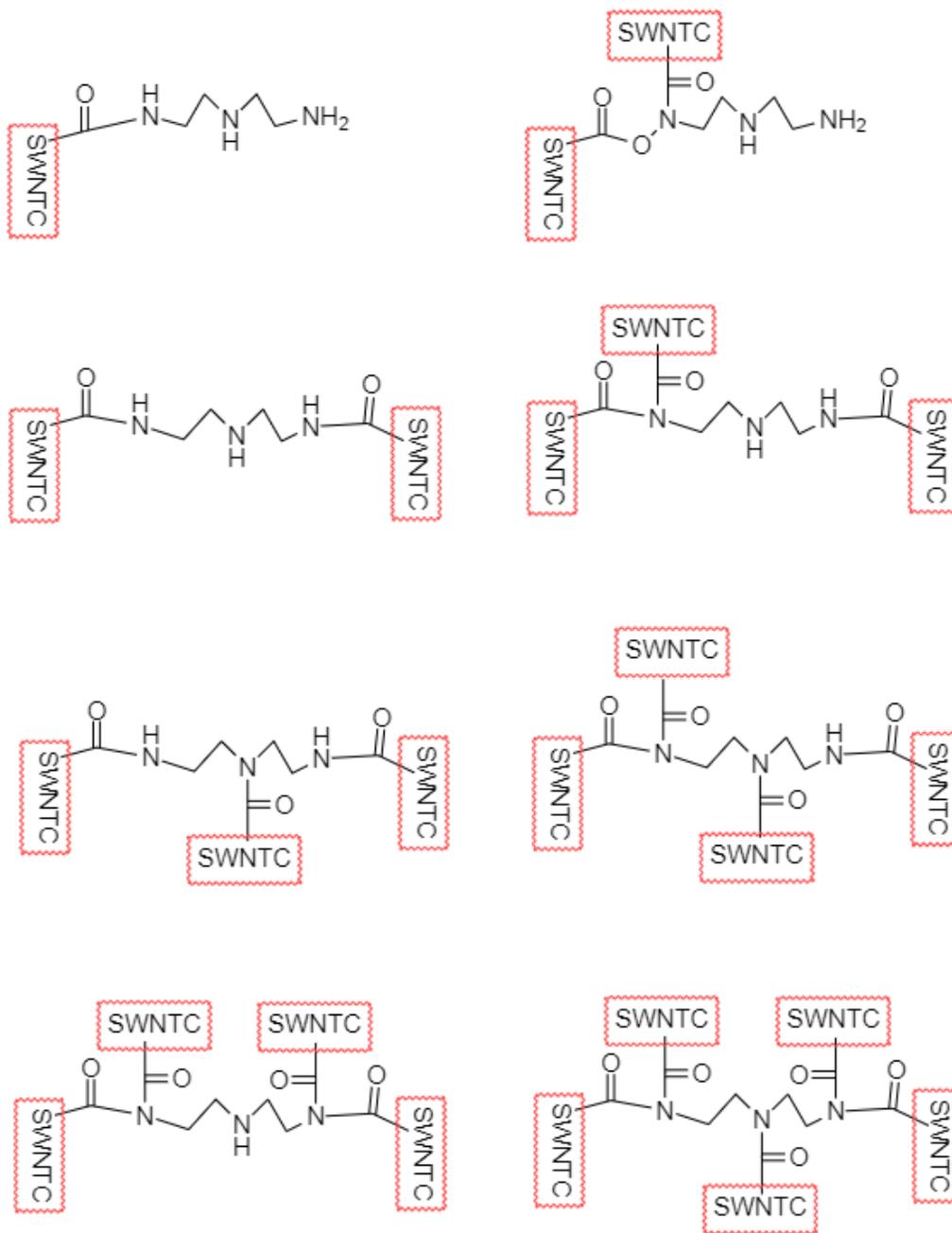


Figura 33. Posibles estructuras formadas presentes en la muestra SWNTC-DTA

8.5.3. MWNTC-PFA

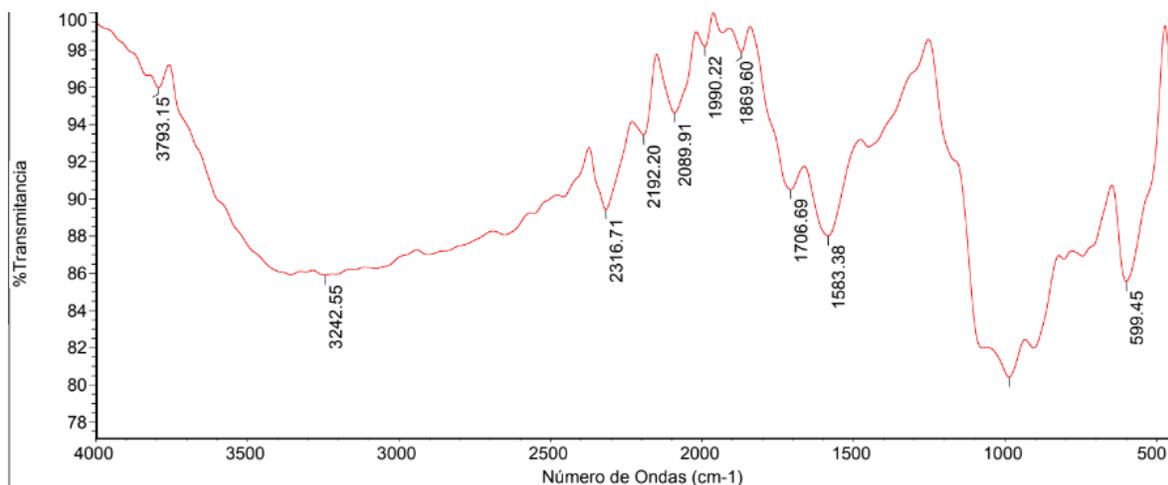


Figura 34. Espectro infrarrojo de MWNTC-PFA

La figura 34 muestra el espectro infrarrojo correspondiente a MWNTC-PFA que comprende a los MWNTC-COOH después de reaccionar con la parafenilendiamina, se observan cambios en el espectro de la figura 27 con respecto al de la figura 34, lo que indica que si se llevó a cabo una reacción.

Se observa absorción en la región que comprende los $3000\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$, esta puede ser atribuida a los modos vibracionales tipo “*stretching*” de los enlaces N-H de la amida, en el rango de $1900\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ aparecen bandas que pueden ser generadas por la parte aromática de la parafenilendiamina, las bandas a $1583\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ a las vibraciones tipo “*stretching*” de los enlaces C=O enlazados al N de la amida, la banda en 1450 cm^{-1} puede asignarse a la vibración tipo “*stretching*” del enlace C-N, en el rango de $1000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$, aparece una banda de absorción proveniente de una vibración tipo “*stretching*” de un enlace C-O y las bandas de absorción en el intervalo de $599\text{--}717\text{ cm}^{-1}$ a la vibración tipo “*bending*” fuera del plano del enlace N-H. [77, 78, 79,81, 82, 83, 84, 85, 86, 93, 97, 98, 100]

Es importante mencionar que pueden existir más de una banda de absorción en los rangos descritos anteriormente, las cuales se pueden atribuir a aminas primarias y secundarias sustituidas por enlaces amidicos por las distintas posibilidades de reacción con la parafenilendiamina con los nanotubos de multipared funcionalizados con ácido carboxílico. Así mismo, esto coincide con lo descrito para espectros infrarrojos de reacciones de amidación en trabajos anteriores, debido a lo anterior se proponen en la figura 35 las siguientes posibilidades de estructuras presentes en la muestra MWNTC-PFA, del mismo modo, es posible que más de una de estas estructuras se encuentre enlazada de forma aleatoria en un solo nanotubo. [77, 78, 79,81, 82, 83, 84, 85, 86, 93, 97, 98, 100]

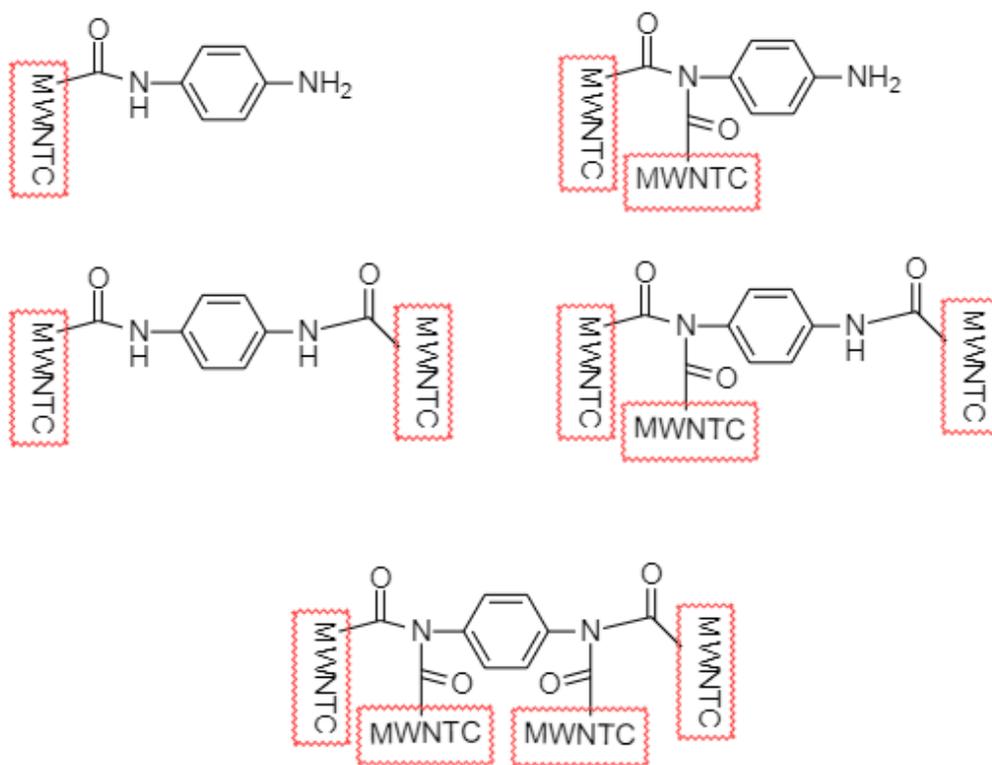


Figura 35. Posibles estructuras formadas presentes en la muestra MWNTC-PFA

8.5.4. MWNTC-DTA

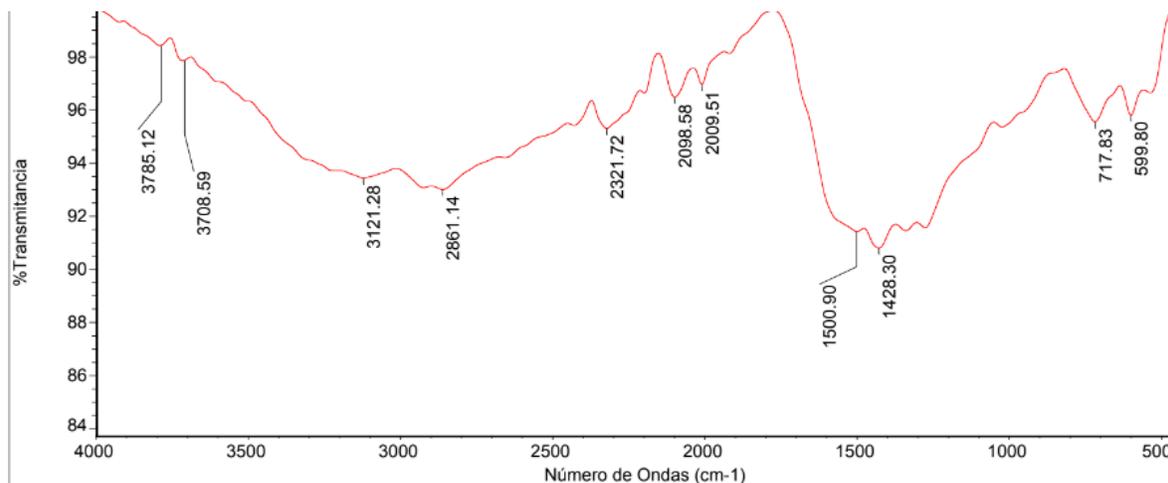


Figura 36. Espectro infrarrojo de MWNTC-DTA

El espectro infrarrojo correspondiente a la muestra MWNTC-DTA se observa en la figura 36, se observan cambios respecto al espectro de la muestra MWNTC-COOH en la figura 27, por lo que se considera que existió una reacción con la dietilentriamina.

Se observan bandas de absorción en el rango de 3000-3500 cm^{-1} que se pueden atribuir a las vibraciones tipo “*stretching*” de los enlaces N-H, las bandas de absorción en el rango de 2000-3000 cm^{-1} se pueden atribuir a la sección alifática de la dietilentriamina. Así mismo, se observa absorción en el rango de 1500 a 1700 cm^{-1} , que se puede asignar a las vibraciones tipo “*stretching*” de los enlaces C=O enlazados al N de la amida, la banda en 1428 cm^{-1} puede asignarse a la vibración tipo “*stretching*” del enlace C-N, en 1000 cm^{-1} se observa una banda débil de absorción la cual se puede atribuir al enlace CO, las bandas de absorción en el intervalo de 599-717 cm^{-1} a la vibración tipo “*bending*” fuera del plano del enlace N-H. [77, 78, 79, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 93, 97, 98, 100]

Como en el caso de la muestra MWNT-PFA pueden existir más de una banda de absorción en los rangos descritos en el espectro de la figura 36, las cuales se pueden atribuir a aminas primarias y secundarias sustituidas por enlaces amidicos por las distintas posibilidades de los MWNTC-COOH en la reacción con la dietilentriamina. Así mismo, esto coincide con lo descrito para espectros infrarrojos de reacciones de amidación en trabajos anteriores, debido a lo anterior se proponen en la figura 37 las siguientes posibilidades de estructuras presentes en la muestra MWNTC-DTA, del mismo modo, es posible que más de una de estas estructuras se encuentre enlazada de forma aleatoria en un solo nanotubo. [77, 78, 79, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 93, 97, 98, 100]

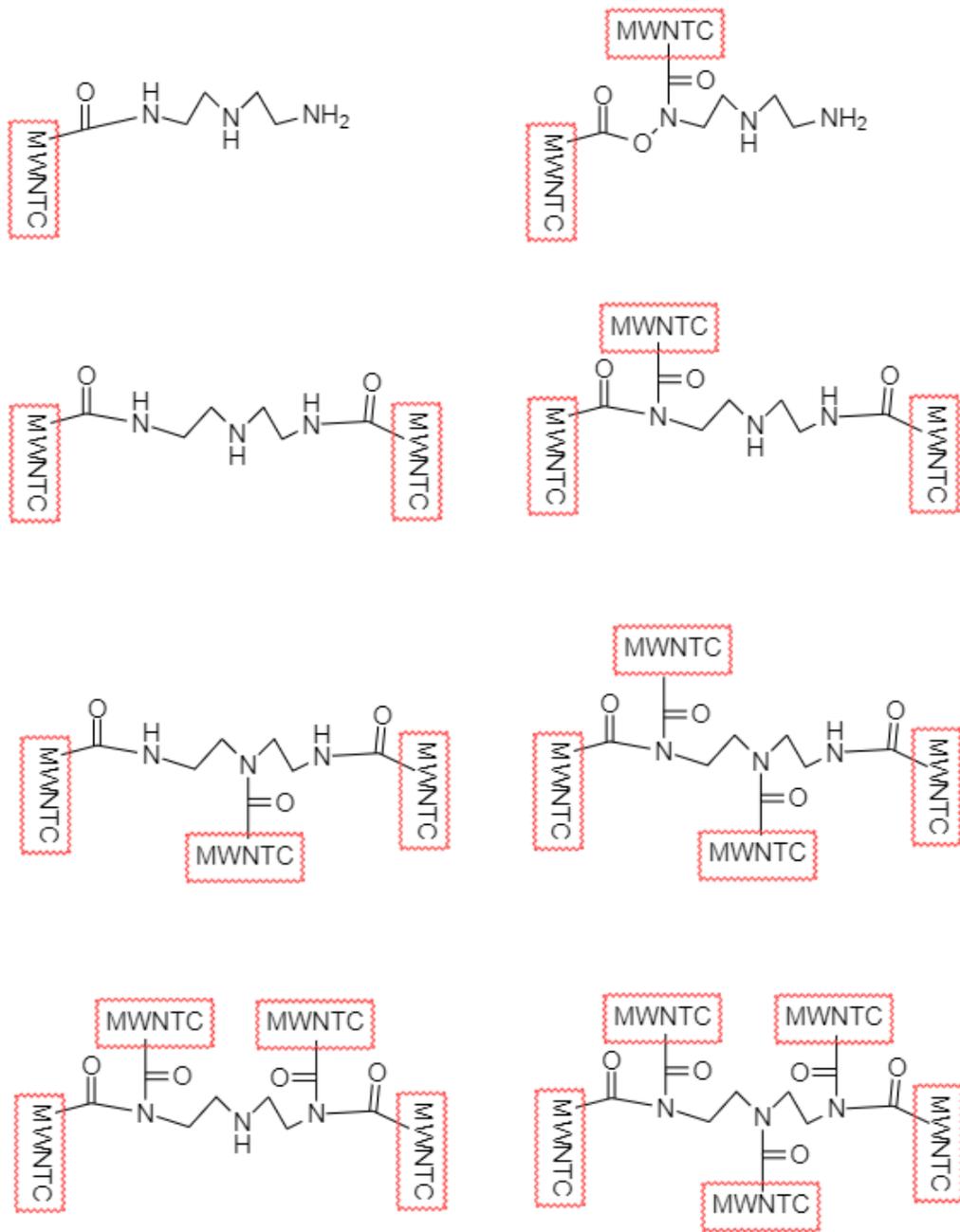


Figura 37. Posibles estructuras formadas presentes en la muestra MWNTC-DTA

8.6. CARACTERIZACIÓN POR TGA

La caracterización térmica de los materiales se llevó a cabo usando un analizador térmico diferencial en atmosfera de nitrógeno, desde temperatura ambiente hasta 800 C, a 10°/min. En general se observa que los materiales no se degradan completamente debido a que la atmosfera es inerte y por lo tanto solo se observa el material que se desprende de los nanotubos de carbono con respecto al incremento de la temperatura. En la figura 38 se muestran los análisis termogravimétricos de SWNTC-V, SWNTC-COOH, SWNTC-PFA y SWNTC-DTA.

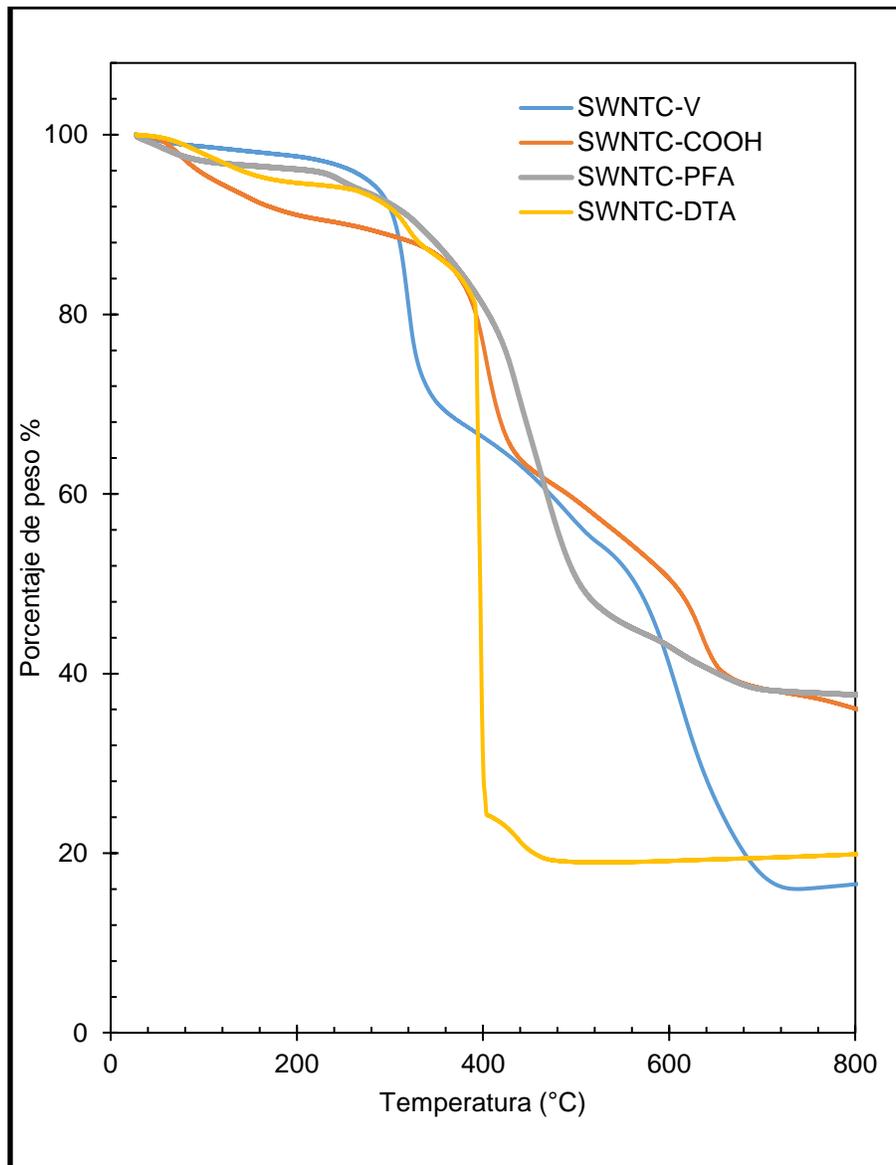


Figura 38. TGA de SWNTC (azul), SWNTC-COOH (naranja), SWNTC-PFA (gris) y SWNTC-DTA (amarillo).

El análisis TGA de la muestra SWNTC-V que se muestra en la figura 38 con la línea de color azul, en el rango de 0 a 300° C se observa la eliminación de hasta un 25% de la muestra correspondiente a la humedad en la muestra y hasta un 45 % aproximadamente de material lo que concuerda con el análisis TGA de los nanotubos TUBALL reportado en la página del producto [101]. Por otra parte, al llevar a cabo la funcionalización, la muestra SWNTC-COOH que se muestra en la figura 38 con la línea de color naranja, se puede observar una descomposición en el rango 0 a 300°C se observa la eliminación de hasta un 13% de la muestra correspondiente a la humedad, y en el rango de 300 a 430° C se observa una descomposición de un 28% aproximadamente que puede deberse a la descomposición de las funcionalidades ácido carboxílico COOH e hidroxilo OH en las paredes de los nanotubos de monopared, y posteriormente en el rango de 430 a 800°C una descomposición de hasta un 35% del total de la muestra correspondiente a la descomposición del nanotubo.

El análisis TGA de la muestra SWNTC-PFA que se muestra en la figura 38 con la línea de color gris, se puede observar una descomposición en el rango 0 a 300°C de hasta un 10% de la muestra correspondiente a la humedad, en el rango de 300 a 450 °C se observa una eliminación de hasta un 40 % que puede deberse a la descomposición de la funcionalidad amina (PFA) enlazada en uno o hasta 4 enlaces a las funcionalidades C=O de los SWNTC-COOH, finalmente se observa una descomposición a partir de los 450°C correspondiente a la descomposición del nanotubo.

El análisis TGA de la muestra SWNTC-DTA se muestra en la figura 38 con la línea de color amarilla, se puede observar una descomposición en el rango 0 a 300°C de hasta un 10% de la muestra correspondiente a la humedad , en el rango 300 a 400°C una descomposición de hasta 15% que puede deberse a la descomposición de la funcionalidad amina (DTA) enlazada en uno o hasta 5 enlaces a las funcionalidades C=O de los SWNT-COOH, finalmente se observa a partir de los 400°C la descomposición del nanotubo de carbono.

En la figura 39 se muestran los análisis termogravimétricos de MWNTC-V, MWNTC-COOH, MWNTC-PFA y MWNTC-DTA.

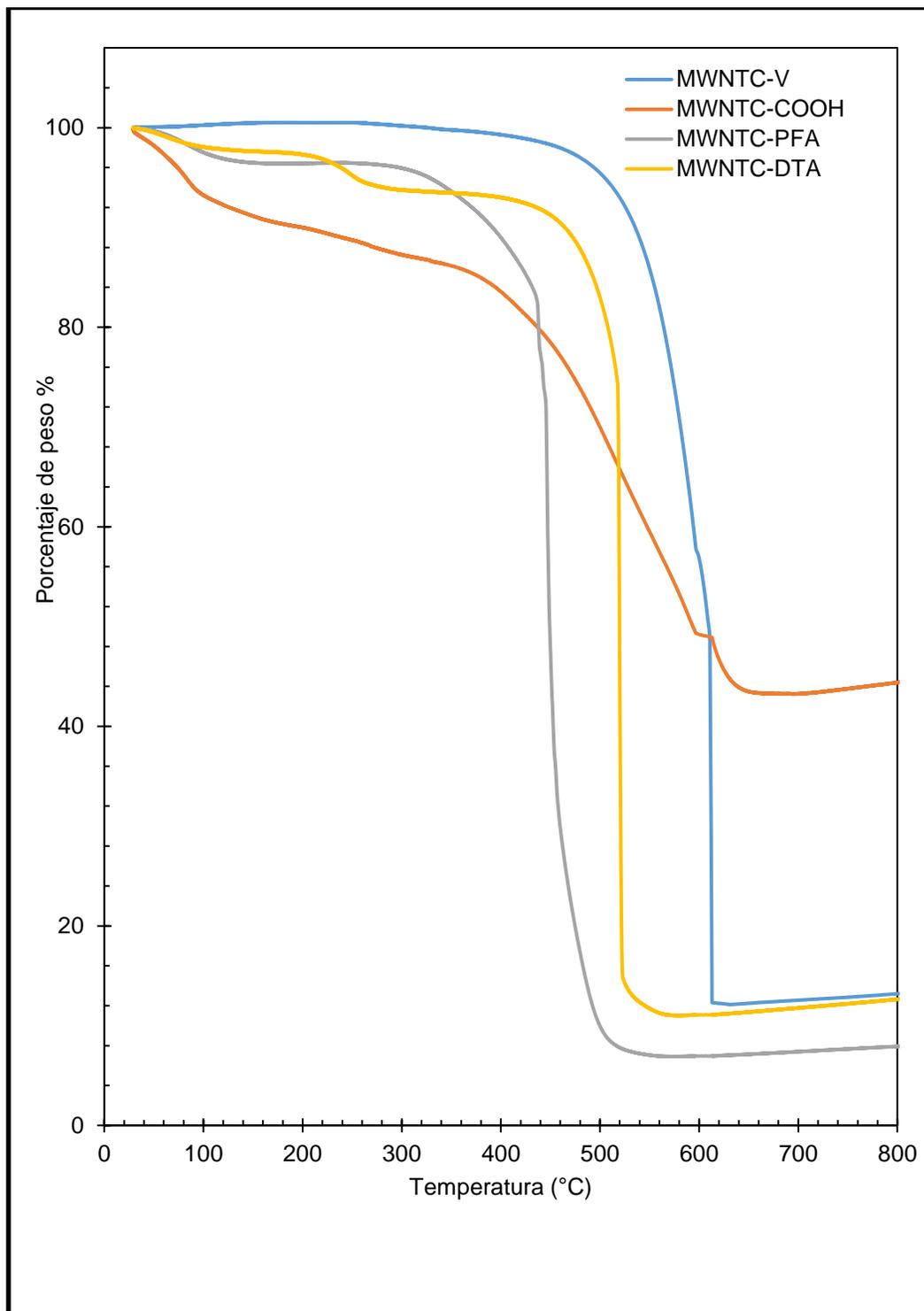


Figura 39. TGA de MWNTC (azul), MWNTC-COOH (naranja), MWNTC-PFA (gris) y MWNTC-DTA (amarillo).

El análisis TGA de la muestra MWNTC-V se muestra en la figura 39 con la línea de color azul, se observa una descomposición total a 600° C lo que concuerda con el análisis TGA de los nanotubos de multipared sintetizados por spray pirolisis con ferroceno reportados por alonso et al. [102]

El análisis TGA de la muestra MWNTC-COOH se muestra en la figura 39 con la línea de color naranja, se puede observar una descomposición en el rango 100 a 450°C lo que puede deberse a la descomposición de las funcionalidades ácido carboxílico COOH e hidroxilo OH en las paredes de los nanotubos de multipared, esta descomposición comprende el 20 % de la muestra. También se observa que la estabilidad térmica del nanotubo incremento con respecto a la muestra sin funcionalizar.

El análisis TGA de la muestra MWNTC-PFA se muestra en la figura 39 con la línea de color gris, se puede observar una descomposición en el rango 100 a 480°C lo que puede deberse a la descomposición de la funcionalidad amina (PFA) enlazada en uno o hasta 4 enlaces a las funcionalidades C=O de los MWNTC-COOH, esta descomposición comprende el 18% de la muestra. Cabe mencionar que la estabilidad térmica de los nanotubos disminuyo a 530 °C.

El análisis TGA de la muestra MWNTC-DTA se muestra en la figura 39 con la línea de color amarilla, se puede observar una descomposición en el rango 100 a 490°C lo que puede deberse a la descomposición de la funcionalidad amina (DTA) enlazada en uno o hasta 5 enlaces a las funcionalidades C=O de los MWNTC-COOH, esta descomposición comprende el 20% de la muestra. Cabe mencionar que la estabilidad térmica de los nanotubos disminuyo a 500°C.

8.7. CARACTERIZACIÓN POR XRD

En la figura 40 se muestran los análisis de difracción de rayos X (XRD) de SWNTC-V, SWNTC-COOH, SWNTC-PFA y SWNTC-DTA.

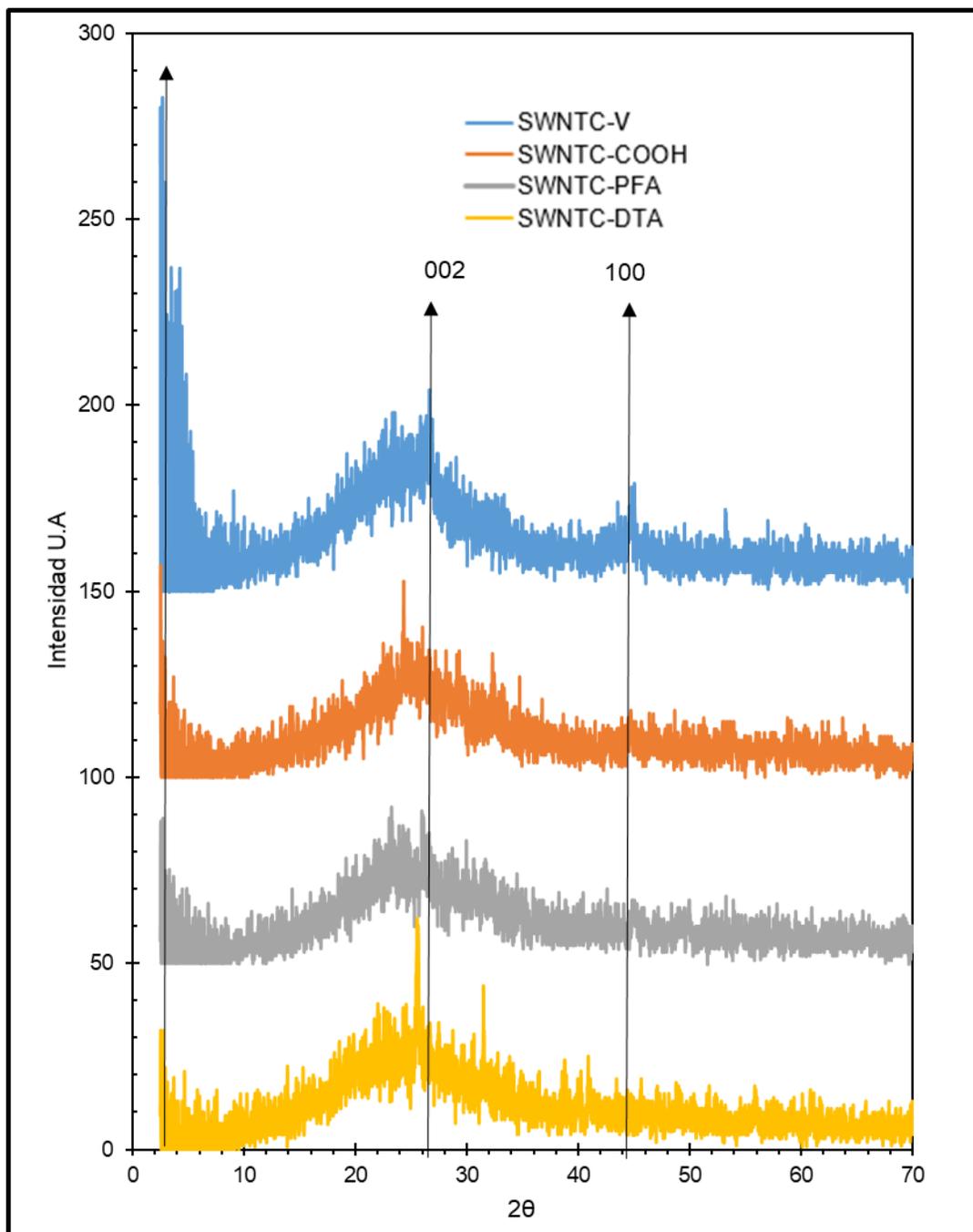


Figura 40. XRD de SWNTC-V (azul), SWNTC-COOH (naranja), SWNTC-PFA (gris) y SWNTC-DTA (amarillo).

En la figura 40 el espectro de difracción de rayos X de color azul corresponde a la muestra SWNTC-V, la cual concuerda con los reportados en la literatura. [103] los picos a 2° y 26° en 2θ corresponden a los planos 10 y 002 respectivamente. El primero indica el enrollamiento del nanotubo es decir su forma cilíndrica, el segundo indica la estructura gráfica concéntrica. El plano 100 a 44° que indican el orden de los carbonos a lo largo de la estructura del nanotubo. [103]

El espectro de difracción de rayos X de color naranja corresponde a la muestra SWNTC-COOH, se observa que el pico 10 y 002 se han mantenido, lo que indica que los nanotubos de monopared siguen manteniendo una estructura enrollada y concéntrica, sin embargo la disminución en el pico 100 indica que las paredes de los nanotubos han sido desordenadas, lo cual indica que los nanotubos perdieron carbonos en las estructuras, estos carbonos pueden ser los oxidados y que generaron los sitios de ácido carboxílico. [104-106]

En los espectros de difracción de rayos X en la figura 40 de color gris y amarillo correspondientes a las muestras SWNTC-PFA y SWNTC-DTA respectivamente, se observan con el mismo patrón que el espectro naranja de SWNTC-COOH, esto se debe a que la estructura principal del nanotubo de monopared se mantuvo en las reacciones para la síntesis de esta muestra, es decir las reacciones de amidación en infrarrojo no afectaron la estructura principal del nanotubo en SWNTC-COOH. [104-106]

En la figura 41 se muestran los análisis de difracción de rayos X (XRD) de MWNTC-V, MWNTC-COOH, MWNTC-PFA y MWNTC-DTA.

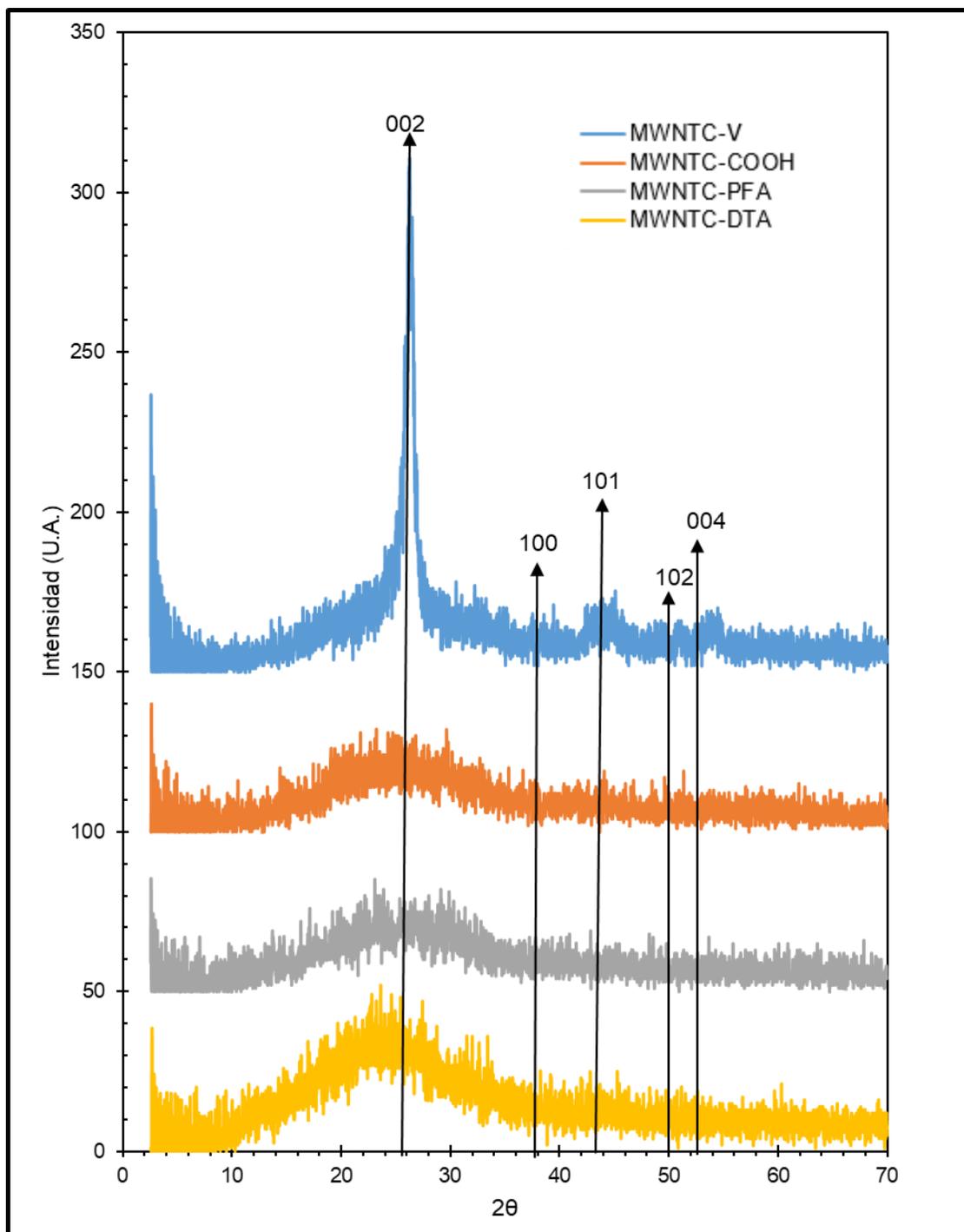


Figura 41. XRD de MWNTC (azul), MWNTC-COOH (naranja), MWNTC-PFA (gris) y MWNTC-DTA (amarillo).

En la figura 41 el espectro de difracción de rayos X de color azul corresponde a la muestra MWNTC-V, la cual concuerda con los reportados en la literatura. [104-106] los picos a 26° y 51° en 2θ corresponden a los planos 002 y 004 respectivamente. Ambos indican los espacios entre capas de grafito presentes entre cada nanotubo concéntrico. Los planos 100, 101 y 102 aparecen en 42° , 43° y 49° , los cuales indican el orden de los carbonos a lo largo de la estructura del nanotubo. [104-106]

El espectro de difracción de rayos X de color naranja corresponde a la muestra MWNT-COOH, este espectro concuerda con lo reportado en la literatura [104-106], se observa que el pico 001 y 004 han disminuido, lo que indica que los nanotubos de multipared han perdido capas, así mismo, los picos 100, 101 y 102 han disminuido, esto indica que las paredes de los nanotubos han sido desordenadas, lo cual indica que los nanotubos perdieron carbonos en las estructuras, estos carbonos pueden ser los oxidados y que generaron los sitios de ácido carboxílico. [104-106]

En los espectros de difracción de rayos X en la figura 41 de color gris y amarillo correspondientes a las muestras MWNTC-PFA y MWNTC-DTA respectivamente, se observan con el mismo patrón que el espectro naranja de MWNTC-COOH, esto se debe a que la estructura principal del nanotubo de multipared se mantuvo en las reacciones para la síntesis de esta muestra, es decir las reacciones de amidación en infrarrojo no afectaron la estructura principal del nanotubo en MWNTC-COOH. [104-106]

8.8. CARACTERIZACIÓN POR TEM

8.8.1. SWNTC

En las figuras 42 A y 42 B se muestran dos micrografías de microscopía electrónica de transmisión de la muestra SWNTC-V, la cual como se mencionó anteriormente es una muestra comercial de nanotubos de monopared TUBALL. Estas dos micrografías se obtuvieron de la página donde se compran los nanotubos.

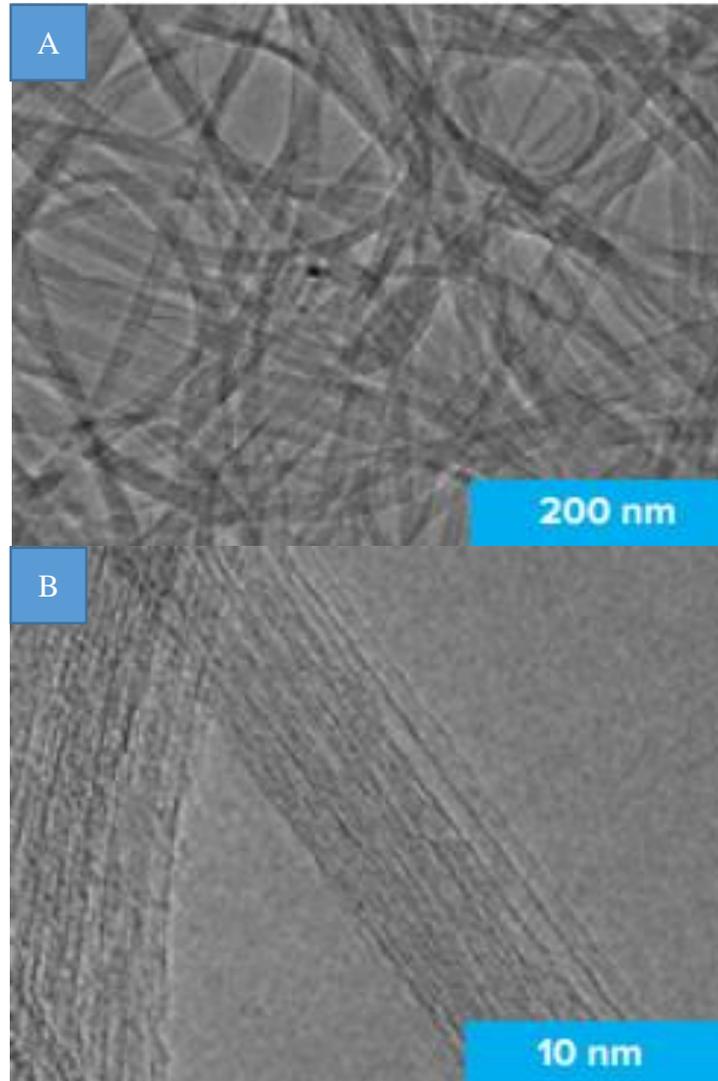


Figura 42. Micrografía de TEM de la muestra SWNTC-V (nanotubos de monopared TUBALL) de A) baja amplificación y B) alta magnificación.

En la figura 42 A se observan nanotubos dispersos de una longitud mayor a 400 nm, en la figura 42 B se observa una magnificación de la micrografía anterior, donde se puede notar que el diámetro de los nanotubos de monopared SWNTC-V es de 7.5 nm.

8.8.2. SWNTC-PFA

En las figuras 43 A y 43 B se muestran dos micrografías de microscopía electrónica de transmisión de la muestra SWNTC-PFA.

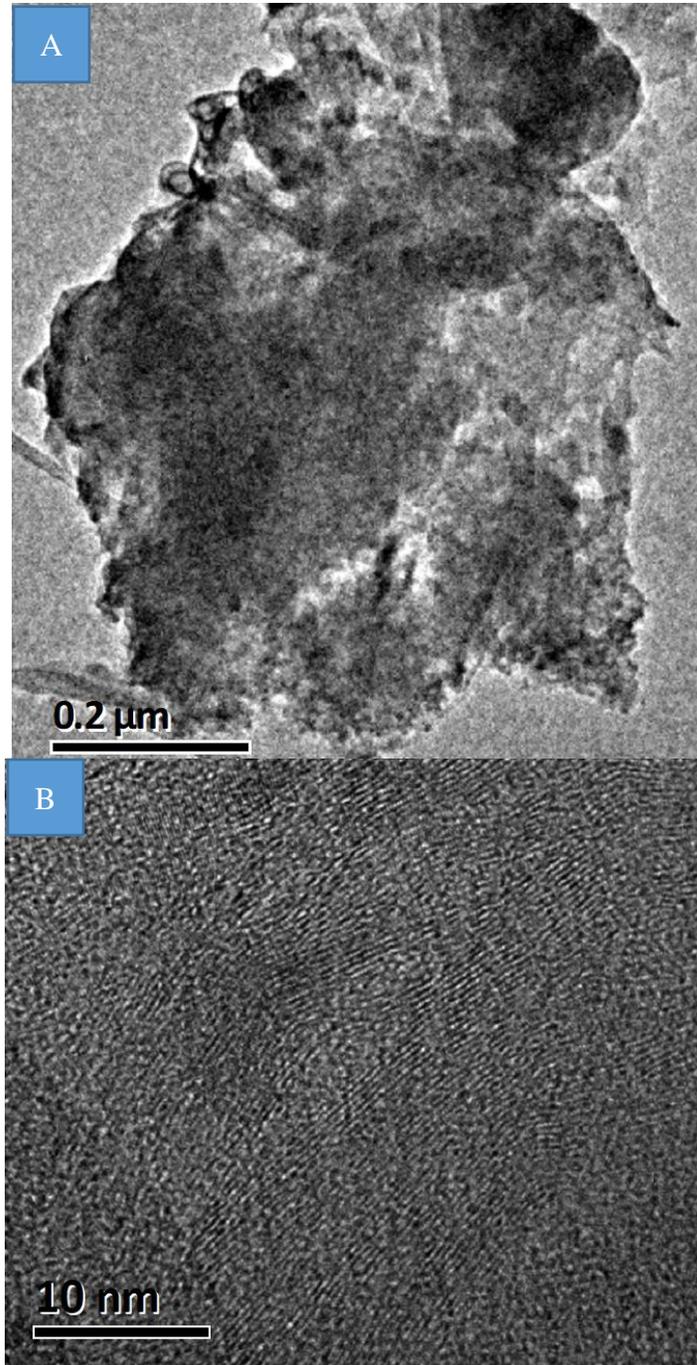


Figura 43. A) Micrografía de TEM de la muestra SWNTC-PFA y B) Micrografía de TEM de la muestra SWNTC-PFA, a mayor magnificación.

En la figura 43 A se observa un aglomeramiento de material, se puede notar algunas partes tubulares, al realizar una magnificación en el área de la muestra como se muestra en la figura 43 B se observa que el material está compuesto por nanotubos de carbono, estos se observan como líneas rectas y curvas en el material, además es posible notar que el diámetro de estos es mayor a 7.5 nm y están en diferentes direcciones sin presentar forma de manojos, lo que puede indicar que la aglomeración es causada por un enlazamiento de los bordes de los nanotubos. Lo anterior lo podemos atribuir a los enlaces amidicos con la parafenilendiamina, que pudieron causar que los nanotubos se enlazaran entre si generando una matriz de nanotubos puros.

En la figura 44 se ilustra otra área del material donde también se observa que está conformado por nanotubos.

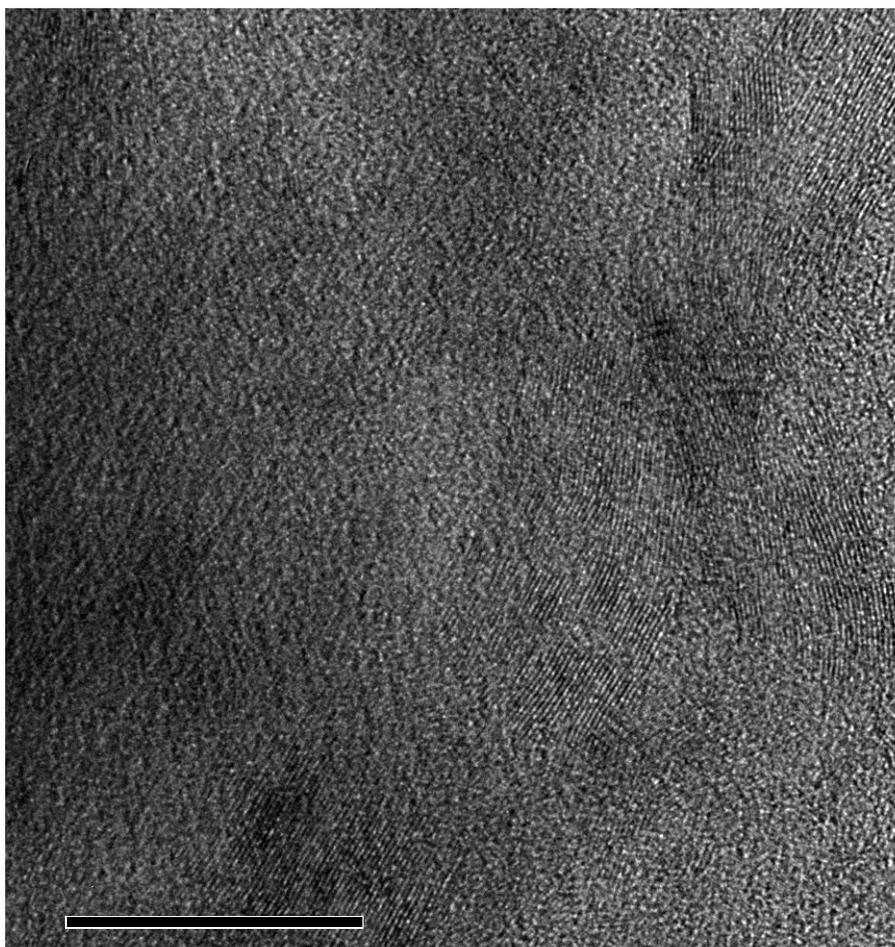


Figura 44. Micrografía de TEM de la muestra SWNTC-PFA, donde se observan las líneas de los nanotubos de carbono en todo el material.

8.8.3. SWNTC-DTA

En las figuras 45 A y 45 B se muestran dos micrografías de microscopía electrónica de transmisión de la muestra SWNTC-DTA.

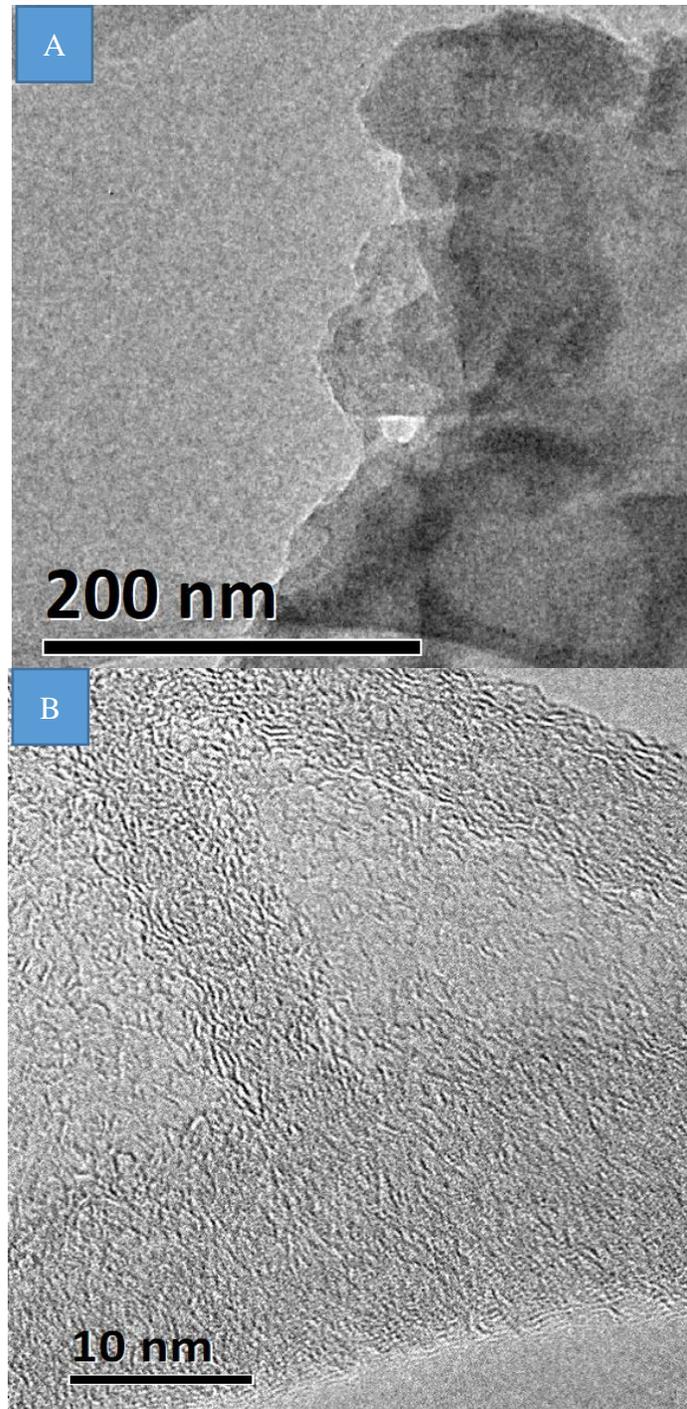


Figura 45. A) Micrografía de TEM de la muestra SWNTC-DTA y B) Micrografía de TEM de la muestra SWNTC-DTA, a mayor magnificación.

En la figura 45 A se observa un aglomeramiento de material con estructuras angulares como la mostrada en la magnificación de la micrografía de la figura 45 B, se observan estructuras tubulares de 15 nm de diámetro conformadas por pequeños conjuntos de líneas rectas, los cuales pueden ser los nanotubos de monopared enlazados entre si aleatoriamente por la dietilentiamina, el orden de aleatorio estos puede deberse a la cantidad de nitrógenos que genera los enlaces amidicos en la dietilentiamina. Lo anterior genera un material conformado por pequeños segmentos de nanotubos de carbono enlazados aleatoriamente entre sí.

En la figura 46 se ilustra otra área del material donde también se observa que está conformado por líneas cortas que son nanotubos cortos en distintas direcciones.

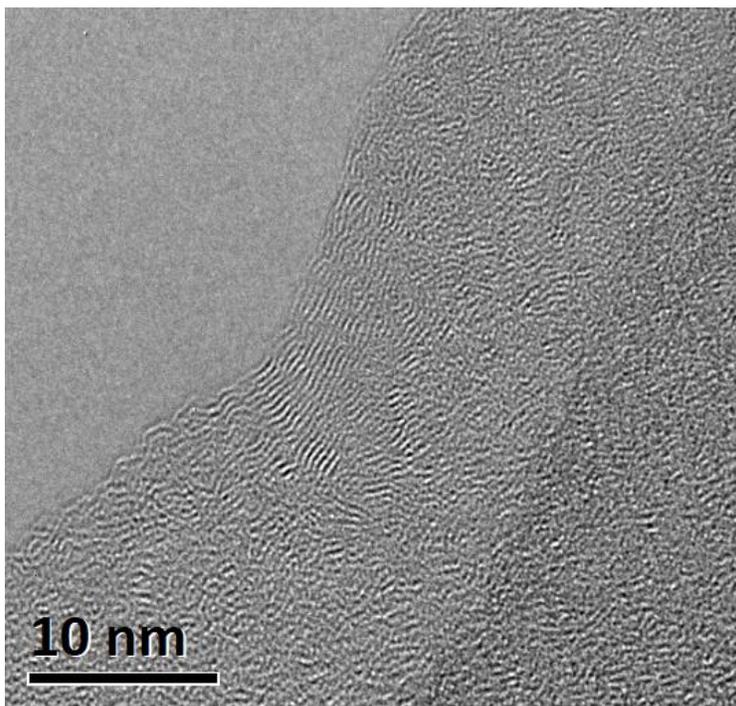


Figura 46. Micrografía de TEM de la muestra SWNTC-DTA, donde se observan las líneas de nanotubos de monopared cortos en todo el material.

8.8.4. MWNTC-V

En la figura 47 muestra una micrografía de microscopía electrónica de transmisión de la muestra MWNTC-V.

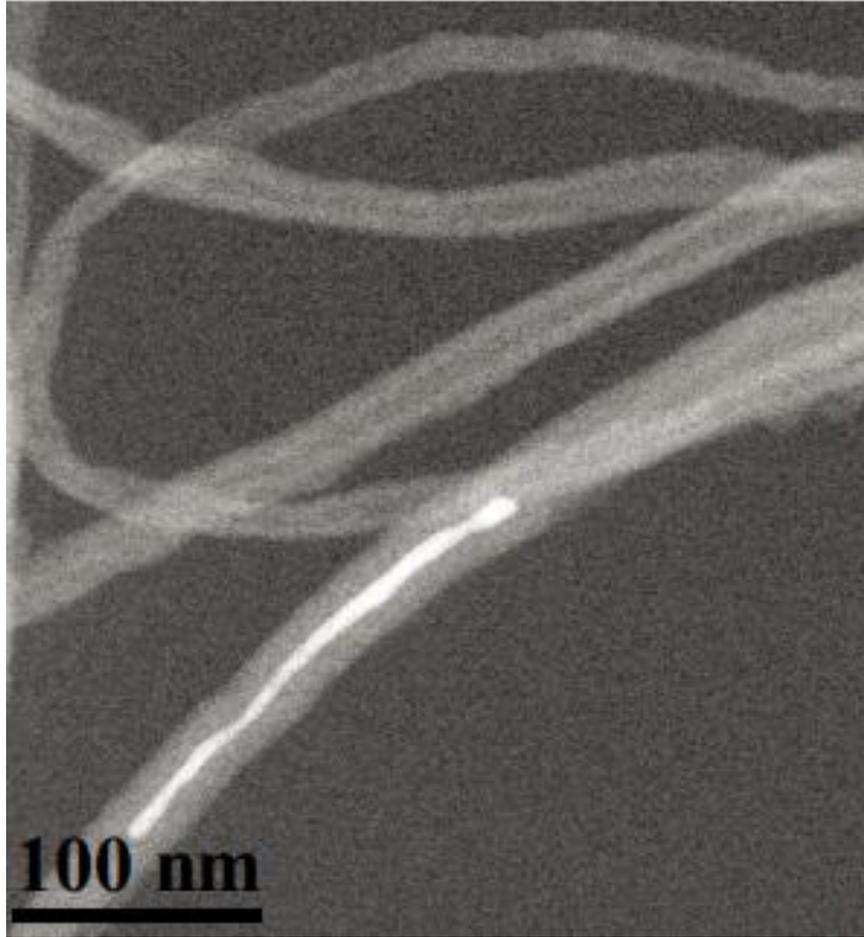


Figura 47. Micrografía de TEM de la muestra MWNTC-V.

En la figura 47 se observan nanotubos de multipared dispersos de una longitud mayor a 400 nm, con 30 nm de diámetro.

8.8.5. MWNTC-PFA

En las figuras 48 A y 48 B se muestran dos micrografías de microscopía electrónica de transmisión de la muestra SWNTC-PFA.

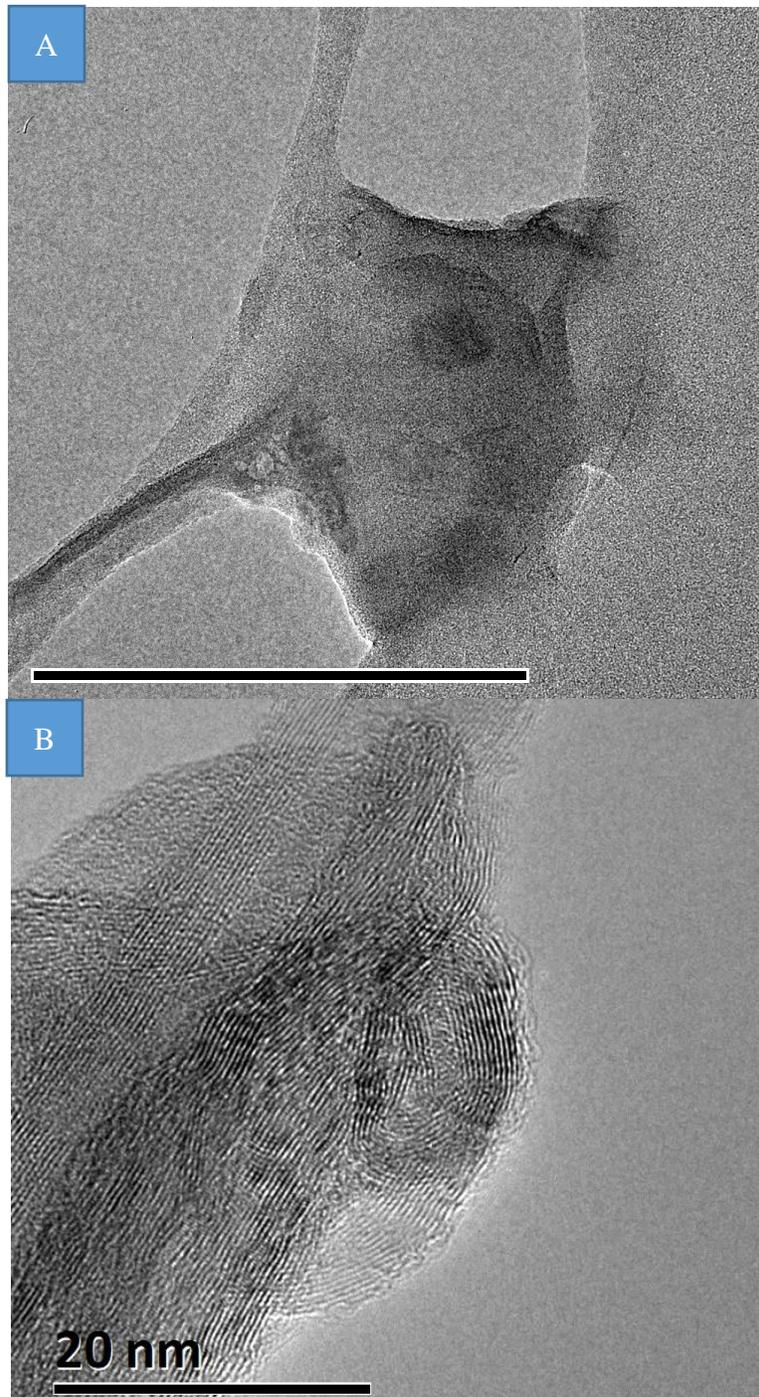


Figura 48. A) Micrografía de TEM de la muestra MWNTC-PFA y B) Micrografía de TEM de la muestra MWNTC-PFA, a mayor magnificación.

En la figura 48 A se observa un aglomeramiento de material, se puede notar algunas partes tubulares.

Al analizar una magnificación de la muestra como en la figura 48 B se observa que el material está compuesto por nanotubos de carbono, estos se observan como líneas rectas y curvas en el material, se observa que existen unos conjuntos a otros, lo que se puede atribuir a los enlaces amídicos por la parafenilendiamina entre ellos, lo que genera una estructura mas grande.

8.8.6. MWNTC-DTA

En la figura 49 A y 49 B se muestran dos micrografías de microscopia electrónica de transmisión de la muestra MWNTC-DTA.

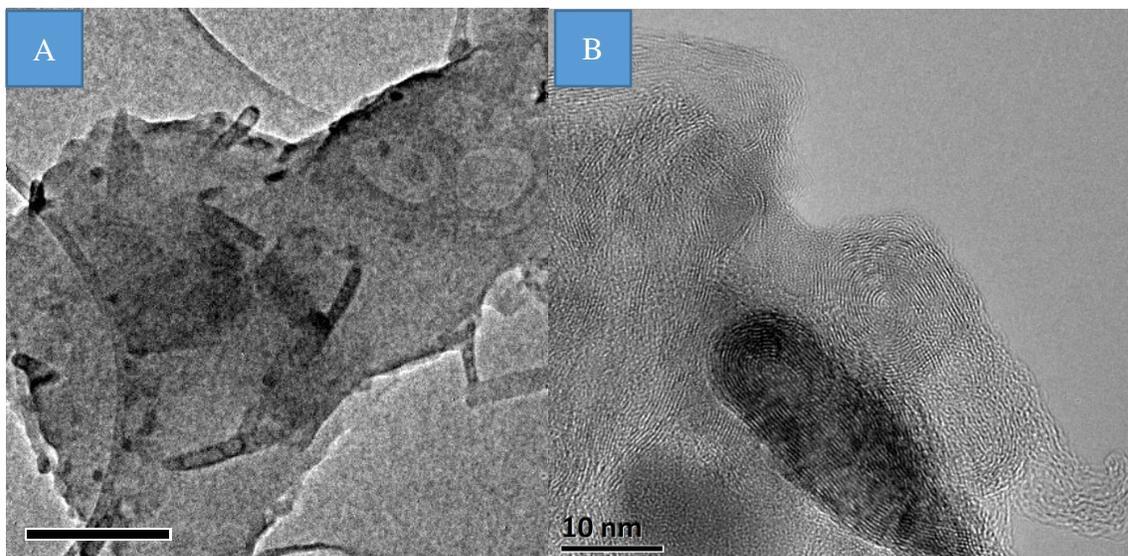


Figura 49. A) Micrografía de TEM de la muestra MWNTC-DTA y B) Micrografía de TEM de la muestra MWNTC-DTA, a mayor magnificación.

En la figura 49 A se observa un material aglomerado de donde sobresalen nanotubos de carbono, al realizar una magnificación como la de la figura 49 B se observan planos de carbono dispersos en todo el material de forma recta y curva, formando estructuras circulares y rectas. Lo anterior se puede atribuir a las posibilidades de enlace amídico entre los nanotubos con la dietilentriamina.

En la figura 50 se ilustra otra área del material MWNTC-DTA donde también se observa que está conformado por líneas cortas son nanotubos más gruesos que n la muestra de SWNTC-DTA, sin embargo, si muestra nanotubos de multipared cortos de longitudes que van en el rango de 10-50 nm en distintas direcciones.

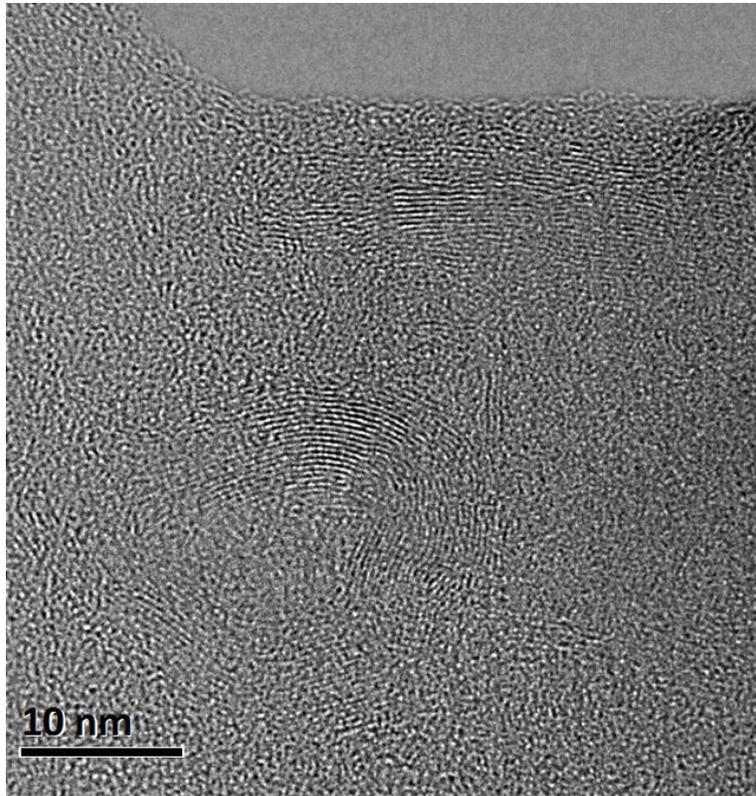


Figura 46. Micrografía de TEM de la muestra MWNTC-DTA, donde se observan las líneas de nanotubos de multipared cortos en todo el material.

9. CONCLUSIONES

Por medio del análisis de los espectros infrarrojo en las muestras SWNTC-PFA, SWNTC-DTA, MWNTC-PFA y MWNTC-DTA, se observó que el utilizar radiación infrarroja es posible llevar a cabo una reacción de amidación con la dietilentriamina y la parafenilendiamina en los nanotubos de monopared y multipared funcionalizados con ácidos carboxílicos, esto se debe a la aparición de bandas de absorción en el rango de modos vibracionales de N-H, C-N y O=C-NH. Con lo anterior se determinó que es posible generar una reacción de amidación utilizando un sistema de calentamiento infrarrojo para activar las reacciones sin utilizar SOCl_2 o PCC.

Por medio del análisis de IR, TGA y TEM se determinó que al utilizar parafenilendiamina se genera un nuevo material de nanotubos enlazados entre sí, debido a los dos grupos amino que pueden reaccionar con los grupos carboxílicos de los nanotubos y esto se observa en el rango de absorción de los espectros IR característico para amidas, el porcentaje restante después de la primera descomposición evaluada en el TGA y por la morfología de nanotubos enlazados y curvos a lo largo del material aglomerado en las muestras SWNTC-PFA y MWNTC-PFA.

Por medio del análisis de los espectros de IR y las micrografías de TEM se evaluaron las diferencias de enlazamiento entre nanotubos utilizando parafenilendiamina y dietilentriamina en ambos tipos de nanotubos, ya que al utilizar dietilentriamina generara un nuevo material de nanotubos enlazados entre sí, pero con un mayor grado de enlazamiento respecto a la parafenilendiamina debido a los tres grupos amino que pueden reaccionar con los grupos carboxílicos de los nanotubos, esto se observa en análisis IR con un mayor número de bandas de absorción en el rango característico para amidas y a la cantidad de nanotubos cortos entrelazados entre sí en las micrografías de los materiales SWNTC-DTA y MWNTC-DTA.

Por medio del análisis de difracción de rayos X, el análisis TGA y TEM se evaluaron las características morfológicas, de cristalinidad y composición de nuevos materiales que se pueden generar utilizando parafenilendiamina y dietilentriamina en una reacción de amidación con dos tipos de nanotubos funcionalizados, se determinó que al utilizar diferentes tipos de nanotubos se encontrarán diferencias de morfología y enlazamiento, aun utilizando la misma molécula, pues se observa que los nanotubos de monopared generan nanotubos más cortos y en direcciones más dispersas respecto a los nanotubos de multipared.

Por medio del análisis TGA se evaluó la estabilidad de las muestras SWNTC-V, MWNTC-V, SWNTC-COOH, MWNTC-COOH, SWNTC-PFA, SWNTC-DTA, MWNTC-PFA y MWNTC-DTA y se observó que el orden de estabilidad térmica de mayor a menor es el siguiente: SWNTC-COOH, MWNTC-COOH > SWNTC-V, MWNTC-V > SWNTC-PFA, SWNTC-DTA, MWNTC-PFA y MWNTC-DTA

10. BIBLIOGRAFÍA

1. Rao, C.N.R., Muller, A., and Cheetham, A.K., Eds., *Chemistry of Nanomaterials*, Wiley-VCH, Weinheim, (2004)
2. Rao, C.N.R. and Cheetham, A.K., *Science and Technology of Nanomaterials*, *J. Mater. Chem.*, 11, 2887, (2001)
3. Seigel, R.W., Hu, H., and Roco, M.C., Eds., *Nanostructure Science and Technology*, Kluwer Academic Publishers, Boston, (1999)
4. Roco, M.C., William, R.S., and Alivisatos, A.P., *Nanotechnology Research Directions*, Kluwer Academic Publishers, Boston, (2000)
5. S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* 354, 56–58 (1991).
6. R. C. Haddon and S.-Y. Chow, Hybridization as a metric for the reaction coordinate of the chemical reaction: concert in chemical reactions, *Pure Appl. Chem.* 71, 289–294 (1999).
7. F. Du and K. I. Winey, this volume. 4. N. Wang, G. D. Li and Z. K. Tang, Mono-sized and single-walled 4 Å carbon nanotubes, *Chem. Phys. Lett.* 339, 47 (2001).
8. G. Eres, A. A. Puretzky, D. B. Geohegan and H. Cui, In situ control of the catalyst efficiency in chemical vapor deposition of vertically aligned carbon nanotubes on predeposited metal catalyst films, *Appl. Phys. Lett.* 84, 1759–1761 (2004).
9. Yuri Gogotsi, *Nanomaterial's handbook*, CRC Press, Taylor & Francis Group, LLC, (2006)
10. S. Bandow, G. Chen, G. U. Sumanasekera, R. Gupta, M. Yudasaka, S. Iijima and P. C. Eklund, Diameter-selective resonant Raman scattering in double-wall carbon nanotubes, *Phys. Rev. B* 66, 075416 (2002).
11. J. G. Lavin, S. Subramoney, R. S. Ruoff, S. Berber and D. Tomanek, Scrolls and nested tubes in multiwall carbon nanotubes, *Carbon* 40, 1123–1130 (2002).
12. L. Jin, C. Bower and O. Zhou, Alignment of carbon nanotubes in a polymer matrix by mechanical stretching, *Appl. Phys. Lett.* 73, 1197 (1998).
13. Y. Gogotsi, J. A. Libera, A. Güvenç-Yazicioglu, and C. M. Megaridis, In-situ multiphase fluid experiments in hydrothermal carbon nanotubes, *Appl. Phys. Lett.* 79, 1021–1023 (2001).
14. H. W. Zhu, C. L. Xu, D. H. Wu, B. Q. Wei, R. Vajtal and P. M. Ajayan, Direct synthesis of long singlewalled carbon nanotube strands, *Science* 296, 884 (2002).
15. Y.-L. Li, I. A. Kinloch and A. H. Windle, Direct spinning of carbon nanotube fibers from chemical vapor deposition synthesis, *Science* 304, 276 (2004).
16. M. Zhang, K. R. Atkinson and R. H. Baughman, Multifunctional carbon nanotube yarns by downsizing an ancient technology, *Science* 306, 1358 (2004).
17. R. H. Baughman, A. A. Zakhidov and W. A. De Heer, Carbon nanotubes — the route toward applications, *Science* 297, 787–792 (2002).
18. A. G. Rinzler, J. Liu, P. Nikolaev, C. B. Huffman, F. J. Rodriguez-Macias, P. J. Boul, A. H. Lu, D. Heymann, D. T. Colbert, R. S. Lee, J. E. Fischer, A. M. Rao, P. C. Eklund and R. E. Smalley, Largescale purification of single-wall carbon nanotubes: process, product, and characterization, *Appl. Phys. A* 67, 29 (1998).
19. T. V. Sreekumar, T. Liu, S. Kumar, L. M. Ericson, R. H. Hauge and R. E. Smalley, Single-wall carbon nanotube films, *Chem. Mater.* 15, 175 (2003).
20. S. Badaire, C. Zakri, P. Poulin, V. Pichot, P. Launois, J. Vavro, M. Chen and J. E. Fischer, Correlation of properties with preferred orientation in extruded and stretch-

- aligned single wall carbon nanotubes, *J. Appl. Phys.* 96, 7509 (2004).
21. L. M. Ericson, H. Fan, H. Peng, V. A. Davis, J. Sulpizio, Y. Wang, R. Booker, W. Zhou, J. Vavro, C. Guthy, S. Ramesh, C. Kittrell, G. Lavin, H. Schmidt, W. W. Adams, M. Pasquali, W.-F. Hwang, R. H. Hauge, J. E. Fischer and R. E. Smalley, Macroscopic, neat, single-walled carbon nanotube fibers, *Science* 305, 1447 (2004).
 22. R. Haggenueller, W. Zhou, J. E. Fischer and K. I. Winey, Production and characterization of polymer nanocomposites with highly aligned single-walled carbon nanotubes, *J. Nanosci. Nanotech.* 3, 105 (2003).
 23. A. S. Claye, J. E. Fischer, C. B. Huffman, A. G. Rinzler and R. E. Smalley, Solid-state electrochemistry of the Li single-wall carbon nanotube system, *J. Electrochem. Soc.* 147, 2845 (2000).
 24. B. I. Yakobson, Mechanical relaxation and “intramolecular plasticity” in carbon nanotubes, *Appl. Phys. Lett.* 72, 918–920 (1998).
 25. M. R. Falvo, G. J. Clary, R. M. Taylor II, V. Chi, F. P. Brooks, J. R. Washburn and R. Superfine, Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain, *Nature* 389, 582–584 (1997).
 26. M. Treacy, T. W. Ebbesen and J. M. Gibson, Exceptionally high Young’s modulus observed for individual carbon nanotubes, *Nature* 381, 678–680 (1996).
 27. Y. Q. Zhu, T. Sekine, T. Kobayashi, E. Takazawa, M. Terrones and H. Terrones, Collapsing carbon nanotubes and diamond formation under shock waves, *Chem. Phys. Lett.* 287, 689–693 (1998).
 28. F. Li, H. M. Cheng, S. Bai, G. Su and M. S. Dresselhaus, Tensile strength of single-walled carbon nanotubes directly measured from their macroscopic ropes, *Appl. Phys. Lett.* 20, 3161–3163 (2000).
 29. Z. L. Wang, R. P. Gao, P. Poncharal, W. A. De Heer, Z. R. Dai and Z. W. Pan, Mechanical and electrostatic properties of carbon nanotubes and nanowires, *Mater. Sci. Eng. C* 16, 3–10 (2001).
 30. M.-F. Yu, B. S. Files, S. Arepalli and R. S. Ruoff, Tensile loading of ropes of single-wall carbon nanotubes and their mechanical properties, *Phys. Rev. Lett.* 84, 5552 (2000).
 31. M. Daenen, R.D. de Fouw, B. Hamers, P.G.A. Janssen, K. Schouteden, and M.A.J. Veld, *The Wondrous World of Carbon Nanotubes. A Review of Current Carbon Nanotube Technologies.* Eindhoven University of Technology, , p. 93.(2003)
 32. E.G. Rakov, Methods for preparation of carbon nanotubes, *Russ. Chem. Rev.* 69, 35–52 (2000)
 33. C.T. Kingston and B. Simard, Fabrication of carbon nanotubes, *Anal. Lett.* 36, 3119–3145 (2003).
 34. C. Journet, W.K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, and J.E. Fischer, Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique, *Nature* 388, 756–758 (1997).
 35. Z. Shi, Y. Lian, X. Zhou, Z. Gu, Y. Zhang, S. Iijima, L. Zhou, K.T. Yue, and S. Zhang, Mass-production of single wall carbon nanotubes by arc discharge method, *Carbon* 37, 1449–1453 (1999).
 36. A.V. Krestinin, N.A. Kiselev, A.V. Raevskii, A.G. Ryabenko, D.N. Zakharov, and G.I. Zvereva, Perspectives of single-wall carbon nanotube production in the arc discharge process, *Euras. Chem. Tech. J.* 5, 7–18 (2003).
 37. T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, and R.E. Smalley, Catalytic growth of

- single-walled nanotubes by laser vaporization, *Chem. Phys. Lett.* 243, 49–54 (1995).
38. M. Yudasaka, T. Komatsu, T. Ichihashi, and S. Iijima, Single-wall carbon nanotube formation by laser ablation using double-targets of carbon and metal, *Chem. Phys. Lett.* 278, 102–106 (1997).
 39. O. Jost, A.A. Gorbunov, J. Möller, W. Pompe, A. Graff, R. Friedlein, X. Liu, M.S. Golden, and J. Fink, Impact of catalyst coarsening on the formation of single-wall carbon nanotubes, *Chem. Phys. Lett.* 339, 297–304 (2001).
 40. W.K. Maser, A.M. Benito, and M.T. Martínez, Production of carbon nanotubes: the light approach, *Carbon* 40, 1685–1695 (2002).
 41. D. Laplaze, P. Bernier, W.K. Maser, G. Flamant, T. Guillard, and A. Loiseau, Carbon nanotubes: the solar approach, *Carbon* 36, 685–688 (1998).
 42. Y. Gogotsi, J.A. Libera, and M. Yoshimura, Hydrothermal synthesis of multiwall carbon nanotubes, *J. Mater. Res.* 15, 2591–2594 (2000).
 43. J.A. Libera and Y. Gogotsi, Hydrothermal synthesis of graphite tubes using Ni catalyst, *Carbon* 39, 1307–1318 (2001).
 44. D.C. Lee, F.V. Mikulec, and B.A. Korgel, Carbon nanotube synthesis in supercritical toluene, *J. Am. Chem. Soc.* 126, 4951–4957 (2004).
 45. P. Nikolaev, M.J. Bronikowski, R.K. Bradley, F. Rohmumnd, D.T. Colbert, K.A. Smith, and R.E. Smalley, Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide, *Chem. Phys. Lett.* 313, 91–97 (1999).
 46. R. Andrews, D. Jacques, D. Qian, and T. Rantell, Multiwall carbon nanotubes: synthesis and application, *Acc. Chem. Res.* 35, 1008–1017 (2002).
 47. H. Kuzmany, A. Kukovecz, F. Simon, M. Holzweber, Ch. Kramberger, and T. Pichler, Functionalization of carbon nanotubes, *Synth. Met.* 141, 113–122 (2004).
 48. K. Esumi, M. Ishigami, A. Nakajima, K. Sawada, and H. Honda, Chemical treatment of carbon nanotubes, *Carbon* 34, 279–281 (1996).
 49. Z. Jia, Z. Wang, J. Liang, B. Wei, and D. Wu, Production of short multi-walled carbon nanotubes, *Carbon* 37, 903–906 (1999).
 50. E. Farkas, M.E. Anderson, Z. Chen, and A.G. Rinzler, Length sorting cut single wall carbon nanotubes by high performance liquid chromatography, *Chem. Phys. Lett.* 363, 111–116 (2002).
 51. E. Borowiak-Palen, T. Pichler, X. Liu, M. Knupfer, A. Graff, O. Jost, W. Pompe, R.J. Kalenczuk, and J. Fink, Reduced diameter distribution of single-wall carbon nanotubes by selective oxidation, *Chem. Phys. Lett.* 363, 567–572 (2002).
 52. C. Bower, A. Kleinhammes, Y. Wu, and O. Zhou, Intercalation and partial exfoliation of single-walled carbon nanotubes by nitric acid, *Chem. Phys. Lett.* 288, 481–486 (1998).
 53. K.H. An, K.K. Jeon, J.-M. Moon, S.J. Eum, C.W. Yang, G.-S. Park, C.Y. Park, and Y.H. Lee, Transformation of singlewalled carbon nanotubes to Multiwalled carbon nanotubes and onion-like structures by nitric acid treatment, *Synth. Met.* 140, 1–8 (2004).
 54. W.-K. Choi, S.-G. Park, H. Takahashi, and T.-H. Cho, Purification of carbon nanofibers with hydrogen peroxide, *Synth. Met.* 139, 39–42 (2003).
 55. Y. Sato, T. Ogawa, K. Motomiya, K. Shinoda, B. Jeyadevan, K. Tohji, A. Kasuya, and Y. Nishina, Purification of MWNTs combining wet grinding, hydrothermal treatment, and oxidation, *J. Phys. Chem. B* 105, 3387–3392 (2001).

56. M.R. Smith, S.W. Hedges, R. LaCount, D. Kern, N. Shah, G.P. Huffman, and B. Bockrath, Selective oxidation of single-walled carbon nanotubes using carbon dioxide, *Carbon* 41, 1221–1230 (2003).
57. S. Banerjee and S.S. Wong, Rational sidewall functionalization and purification of single-walled carbon nanotubes by solution-phase ozonolysis, *J. Chem. Phys. B* 106, 12144–12151 (2002).
58. X. Lu, L. Zhang, X. Xu, N. Wang, and Q. Zhang, Can the sidewalls of single-wall carbon nanotubes be ozonized? *J. Phys. Chem. B* 106, 2136–2139 (2002).
59. K. Hernadi, A. Siska, L. Thiên-Nga, L. Forró, and I. Kiricsi, Reactivity of different kinds of carbon during oxidative purification of catalytically prepared carbon nanotubes, *Solid State Ionics* 141–142, 203–209 (2001).
60. D.B. Mawhinney, V. Naumenko, A. Kuznetsova, J.T. Yates, Jr., J. Liu, and R.E. Smalley, Infrared spectral evidence for the etching of carbon nanotubes: ozone oxidation at 298 K, *J. Am. Chem. Soc.* 122, 2383–2384 (2000)
61. J.G. Wiltshire, A.N. Khlobystov, L.J. Li, S.G. Lyapin, G.A.D. Briggs, and R.J. Nicholas, Comparative studies on acid and thermal based selective purification of HiPCO produced single-walled carbon nanotubes, *Chem. Phys. Lett.* 386, 239–243 (2004).
62. T. Jeong, T.H. Kim, W.-Y. Kim, K.-H. Lee, and Y.-B. Hahn, High yield purification of carbon nanotubes with H₂S–O₂ mixture, *Korean J. Chem. Eng.* 19, 519–523 (2002).
63. S. Gajewski, H.-E. Maneck, U. Knoll, D. Neubert, I. Dörfel, R. Mach, B. Strauß, and J.F. Friedrich, Purification of single walled carbon nanotubes by thermal gas phase oxidation, *Diamond Rel. Mater.* 12, 816–820 (2003).
64. S. Nagasawa, M. Yudasaka, K. Hirahara, T. Ichihashi, and S. Iijima, Effect of oxidation on single-wall carbon nanotubes, *Chem. Phys. Lett.* 328, 374–380 (2000).
65. F. Simon, Á. Kukovecz, and H. Kuzmany, Controlled oxidation of single-wall carbon nanotubes: a Raman study, *AIP Conf. Proc.* 685, No. 1, 185–188 (2003).
66. Y. Yang, H. Zou, B. Wu, Q. Li, J. Zhang, Z. Liu. X. Guo, and Z. Du, Enrichment of large-diameter single-walled carbon nanotubes by oxidative acid treatment, *J. Phys. Chem. B* 106, 7160–7162 (2002).
67. E. Borowiak-Palen, T. Pichler, X. Liu, M. Knupfer, A. Graff, O. Jost, W. Pompe, R.J. Kalenczuk, and J. Fink, Reduced diameter distribution of single-wall carbon nanotubes by selective oxidation, *Chem. Phys. Lett.* 363, 567–572 (2002).
68. C. Bower, A. Kleinhammes, Y. Wu, and O. Zhou, Intercalation and partial exfoliation of single-walled carbon nanotubes by nitric acid, *Chem. Phys. Lett.* 288, 481–486 (1998).
69. K.H. An, K.K. Jeon, J.-M. Moon, S.J. Eum, C.W. Yang, G.-S. Park, C.Y. Park, and Y.H. Lee, Transformation of singlewalled carbon nanotubes to Multiwalled carbon nanotubes and onion-like structures by nitric acid treatment, *Synt. Met.* 140, 1–8 (2004).
70. K. Esumi, M. Ishigami, A. Nakajima, K. Sawada, and H. Honda, Chemical treatment of carbon nanotubes, *Carbon* 34, 279–281 (1996).
71. M.A. Hamon, J. Chen, H. Hu, Y. Chen, M.E. Itkis, A.M. Rao, P.C. Eklund, and R.C. Haddon, Dissolution of single-walled carbon nanotubes, *Adv. Mater.* 11, 834–840 (1999).
72. A. Kuznetsova, I. Popova, J.T. Yates Jr., M.J. Bronikowski, C.B. Huffman, J. Liu,

- R.E. Smalley, H.H. Hwu, and J.G. Chen, Oxygen-containing functional groups on single-wall carbon nanotubes: NEXAFS and vibrational spectroscopic studies, *J. Am. Chem. Soc.* 123, 10699–10704 (2001).
73. M.A. Hamon, H. Hu, P. Bhowmik, S. Niyogi, B. Zhao, M.E. Itkis, and R.C. Haddon, End-group and defect analysis of soluble single-walled carbon nanotubes, *Chem. Phys. Lett.* 347, 8–12 (2001).
 74. D.B. Mawhiney, V. Naumenko, A. Kuznetsova, J.T. Yates Jr., J. Liu, and R.E. Smalley, Surface defect site density on single walled carbon nanotubes by titration, *Chem. Phys. Lett.* 324, 213–216 (2000).
 75. J. Chen, A.M. Rao, S. Lyuksyutov, M.E. Itkis, M.A. Hamon, H. Hu, R.W. Cohn, P.C. Eklund, D.T. Colbert, R.E. Smalley, and R.C. Haddon, Dissolution of full-length single-walled carbon nanotubes, *J. Phys. Chem. B* 105, 2525–2528 (2001).
 76. H. Hu, P. Bhowmik, B. Zhao, M.A. Hamon, M.E. Itkis, and R.C. Haddon, Determination of the acidic sites of purified single-walled carbon nanotubes by acid-base titration, *Chem. Phys. Lett.* 345, 25–28 (2001).
 77. M.A. Hamon, J. Chen, H. Hu, Y. Chen, M.E. Itkis, A.M. Rao, P.C. Eklund, and R.C. Haddon, Dissolution of single-walled carbon nanotubes, *Adv. Mater.* 11, 834–840 (1999).
 78. M.A. Hamon, H. Hu, P. Bhowmik, S. Niyogi, B. Zhao, M.E. Itkis, and R.C. Haddon, End-group and defect analysis of soluble single-walled carbon nanotubes, *Chem. Phys. Lett.* 347, 8–12 (2001).
 79. J. Chen, M.A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A.M. Rao, P.C. Eklund, and R.C. Haddon, Solution properties of single-walled carbon nanotubes, *Science* 282, 95–98 (1998).
 80. B. Zhao, H. Hu, S. Niyogi, M.E. Itkis, M.A. Hamon, P. Bhowmik, M.S. Meier, and R.C. Haddon, Chromatographic purification and properties of soluble single-walled carbon nanotubes, *J. Am. Chem. Soc.* 123, 11673–11677 (2001).
 81. R.L. Jaffe, Quantum chemistry study of chemical functionalization reactions of fullerenes and carbon nanotubes, *Proc. Electrochem. Soc.* 12, 153–162 (1999).
 82. Fullerenes Vol. 7: Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Mater. (12th Int. Symp.), K.M. Kadish, P.V. Kamat, and D.M. Guldi, PV 99–12, Seattle, Washington, Spring (1999)
 83. 191. M. Xu, Q. Huang, Q. Chen, P. Guo, and Z. Sun, Synthesis and characterization of octadecylamine grafted multi-walled carbon nanotubes, *Chem. Phys. Lett.* 375, 598–604 (2003).
 84. Pompeo and D.E. Resasco, Water solubilization of single-walled carbon nanotubes by functionalization with glucosamine, *Nano Lett.* 2, 369–373 (2002).
 85. W.-Y. Chen, C.-Y. Chen, K.-Y. Hsu, C.-C. Wang, and Y.-C. Ling, Reaction monitoring of polyaniline film formation on carbon nanotubes with TOF-SIMS, *Appl. Surf. Sci.* 231–232, 845–849 (2004).
 86. P.W. Chiu, G.S. Duesberg, U. Dettlaff-Weglikowska, and S. Roth, Interconnection of carbon nanotubes by chemical functionalization, *Appl. Phys. Lett.* 80, 3811–3813 (2002).
 87. 204. K. Niesz, Z. Kónya, A.A. Koós, L.P. Biró, Á. Kukovecz, and I. Kiricsi, Synthesis procedures for production of carbon nanotube junctions, *AIP Conf. Proc.* 685, No. 1, 253–256 (2003).
 88. M. Sano, A. Kamino, and S. Shinkai, Construction of carbon nanotube “stars” with dendrimers, *Angew. Chem. Int. Edit.* 40, 4661–4663 (2001).

89. L. Cao, W. Yang, J. Yang, C. Wang, and S. Fu, Hyperbranched poly(amidoamine)-modified multiwalled carbon nanotubes via grafting-from method, *Chem. Lett.* 33, 490–491 (2004).
90. Guillermo Penieres-Carrillo, José Guadalupe García-Estrada, José Luis Gutiérrez-Ramírez and Cecilio Alvarez-Toledano Infrared-assisted eco-friendly selective synthesis of diindolymethanes *Green Chem.*, 5, 337-339 (2003)
91. José Ernesto Valdez-Rojas, Hulme Ríos-Guerra, Alma Leticia Ramírez-Sánchez, Guadalupe García-González, Cecilio Álvarez-Toledano, José Guadalupe López-Cortés, Rubén A. Toscano, and José Guillermo Penieres-Carrillo A study of the Willgerodt–Kindler reaction to obtain thioamides and α -ketothioamides under solvent-less conditions. *Canadian Journal of Chemistry* (2012)
92. Pablo A. Martínez-Soriano, José R. Macías-Pérez, Ana María Velázquez, Brígida del Carmen Camacho-Enriquez, Gustavo Pretelín-Castillo, Mónica B. Ruiz-Sánchez, Víctor H. Abrego-Reyes, Saúl Villa-Treviño, Enrique Angeles. Solvent-Free Synthesis of Carboxylic Acids and Amide Analogs of CAPE (Caffeic Acid Phenethyl Ester) under Infrared Irradiation Conditions. *Green and Sustainable Chemistry Vol.05*, 10 pages (2015)
93. B. Smith. *Infrared Spectral interpretation*. 1st Edition, CRC Press, Florida. 1999
94. Skoog, Holler, Nieman. *Principles of Instrumental Analysis*. Fifth Edition. Saunders College Publishing. (1985).
95. Ludwig Reimer, *Transmission Electron Microscopy*, 5th. Edition, Springer
96. Jhon. P. Sibilía. *A guide to materials characterization and chemical analysis*. First Edition. VCH, (1998).
97. Elif Akalin, Sevim Akyuz. Theoretical study of IR Spectra of paraphenyldiamine. *Vibrational spectroscopy* 22 (2000).
98. <https://www.sigmaaldrich.com/MX/en/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ir-spectrum-table>
99. http://www.hanhonggroup.com/ir/ir_en/RB01060039.html
100. Haiqing Peng, Lawrence B. Alemany, John L. Margrave,* and Valery N. Khabashesku*. Sidewall Carboxylic Acid Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes. *JACS articles* (2003)
101. <https://tuball.com/about-tuball>
102. Rubén Rodríguez-Jiménez¹, Gabriel Alonso-Núñez², Francisco Paraguay-Delgado³, Heriberto Espinoza-Gómez¹, Ernesto Vélez-López¹, and Eduardo Rogel-Hernández *. Multi-Walled Carbon Nanotube Functionalization by Radical Addition Using Hydroxymethylene Groups. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology Vol. 16*, 1022–1027, (2016)
103. I. N. Salamatov¹ *, D. A. Yatsenko^{1,2}, and A. A. Khasin, Determination of the diameter distribution function of single-wall carbon nanotubes by the x-ray diffraction data. *Zhurnal Strukturnoi Khimii*, Vol. 60, No. 12, pp. 2089-2096. (2019)
104. J. Chen, M.A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A.M. Rao, P.C. Eklund, R.C. Haddon, *Science* 282 (1998).
105. D. Reznik, C.H. Olk, D.A. Neumann, J.R.D. Copley, *Phys. Rev. B* 52 (1995)
106. Geon-Woong Leea, Jungsoo Kimb, Jinhwan Yoona, Jong-Seong Baed, Byeong Chul Shinb, Il Soo Kimb, Weontae Ohb,*, Moonhor Reec. Structural characterization of carboxylated multi-walled carbon nanotubes. *Elsevier Thin Solid Films* 516 5781–5784 (2008)

