



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SUSTRATOS  
HÍBRIDOS NANOTUBOS DE CARBONO-TEFLÓN  
BIOCOMPATIBLES Y APLICACIONES.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICO

PRESENTA:

JOSE LUIS LÓPEZ LÓPEZ

DIRECTOR DE TESIS:

DR. EDGAR ÁLVAREZ ZAUCO



MÉXICO, D.F., CIUDAD UNIVERSITARIA

MARZO, 2015



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.

**Síntesis y caracterización de sustratos híbridos  
Nanotubos de Carbono-Teflón biocompatibles y  
aplicaciones.**

por

Jose Luis López López

Tesis presentada para obtener el título de

Físico

en la

FACULTAD DE CIENCIAS

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

México, D.F., Ciudad Universitaria. Marzo, 2015

los hijos acidos del mundo

# Agradecimientos

Al Dr. Edgar Álvarez Zauco a quien admiro enormemente por ser un excelente científico y amigo, a los sinodales que revisaron este trabajo porque serán parte de mi historia de vida para siempre.

Al pueblo de México que con sus impuestos que representan el sudor de su frente se costean estas investigaciones:

Proyecto CONACyT: 168294 Estudio de las Interacciones entre Fullerenos y Moléculas Aromáticas en Películas Delgadas Multicapa y su Respuesta Óptica y Electrónica.

Proyecto PAPIIT: IN-113413 Generación de Bio-materiales basados en Nanotubos de Carbono por procesos químicamente limpios para aplicaciones optoelectrónicas y de biocompatibilidad.

# Índice general

<b>I</b>	<b>Antecedentes</b>	<b>1</b>
<b>1.</b>	<b>Introducción histórica</b>	<b>2</b>
<b>2.</b>	<b>Procesos físicos de producción de los nanotubos de carbono</b>	<b>5</b>
2.1.	Descarga de arco . . . . .	6
2.2.	Ablación láser . . . . .	9
2.3.	Pirólisis . . . . .	11
2.4.	Pirólisis por método catalítico . . . . .	13
<b>3.</b>	<b>Propiedades físicas de los nanotubos de carbono y sus posibles aplicaciones biomédicas</b>	<b>16</b>
3.1.	Estructura cristalográfica . . . . .	17
3.2.	Propiedades eléctricas . . . . .	19
3.3.	Propiedades magnéticas . . . . .	20
3.4.	Propiedades ópticas . . . . .	21
3.5.	Funcionalización de los nanotubos de carbono . . . . .	22
3.5.1.	Funcionalización covalente mediante el método de oxidación en fase gaseosa . . . . .	23
<b>4.</b>	<b>Técnicas de caracterización</b>	<b>25</b>
4.1.	Espectroscopia vibracional . . . . .	25
4.1.1.	Vibraciones moleculares . . . . .	26

4.1.2.	Espectro Infrarrojo (IR) . . . . .	27
4.1.3.	Espectro Raman . . . . .	29
4.2.	Termogravimetría (TGA) . . . . .	32
<b>II</b>	<b>Objetivo</b>	<b>33</b>
5.	Hipótesis	34
5.1.	<b>Objetivo general:</b> . . . . .	35
<b>III</b>	<b>Desarrollo experimental</b>	<b>36</b>
6.	Equipos y Material	37
7.	Diseño e instrumentación del sistema para funcionalizar los NTCPM.	39
7.0.1.	Deshumidificación de los NTCPM . . . . .	39
7.0.2.	Síntesis de los NTCPM funcionalizados . . . . .	41
7.0.3.	Radiación de las muestras . . . . .	43
7.1.	Productos obtenidos y preparación de las muestras para la caracterización	44
7.1.1.	Raman . . . . .	44
7.1.2.	FT-IR . . . . .	44
7.1.3.	TGA . . . . .	45
7.1.4.	Pruebas de solubilidad para los NTCPM . . . . .	45
<b>IV</b>	<b>Análisis y discusión de resultados</b>	<b>46</b>
8.	Espectroscopia de infrarrojo (IR)	47
8.1.	NTC oxidados con H <sub>2</sub> O . . . . .	48
8.2.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	49

<b>9. Raman</b>	<b>54</b>
9.1. NTCPM oxidados con H <sub>2</sub> O . . . . .	55
9.2. NTCPM oxidados con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	56
<b>10. Análisis termogravimétrico (TGA)</b>	<b>59</b>
<b>11. Pruebas de solubilidad</b>	<b>64</b>
<b>12. Conjugado NTCPM-PTFE</b>	<b>67</b>
12.1. Proceso para generar el conjugado NTCPM-PTFE . . . . .	67
12.2. Radiación de las muestras . . . . .	68
12.3. Pruebas de biocompatibilidad . . . . .	68
<b>13. Discusión y conclusiones</b>	<b>70</b>



# Síntesis y caracterización de sustratos híbridos Nanotubos de Carbono-Teflón biocompatibles y aplicaciones.

por

Jose Luis López López

## Resumen

Nanotubos de carbono de pared múltiple (NTCPM) fueron sometidos al proceso de oxidación-funcionalización en fase de gas asistida por microondas, para estudiar la modificación superficial que dicho tratamiento efectúa en el material y así aprovechar las nuevas propiedades superficiales en potenciales aplicaciones biomédicas.

El sistema para la funcionalización de los NTCPM se diseñó en el taller de Ciencia de Materiales de la Facultad de Ciencias de la UNAM. Las muestras de nanotubos oxidados se caracterizaron con distintas técnicas para elucidar los nuevos enlaces en la superficie de los NTCPM y evaluar el daño estructural provocado por la reacción.

La información de los grupos funcionales ligados a los NTCPM modificados fue proporcionada por medio de la espectroscopia en infrarrojo con transformada de Fourier (NICOLET NEXUS 670); los picos encontrados en los espectros mostraron que grupos químicos que contienen oxígeno e hidrógeno están presentes en la superficie de los NTCPM modificados. La espectroscopía Raman (NICOLET ALMEGA XR) fue utilizada para examinar la estructura de los NTCPM modificados usando un láser con una longitud de onda de 532 nm; el espectro Raman de los NTCPM prístinos y de los NTCPM modificados mostró la presencia de los picos correspondientes a las bandas del grafito D, G y G\*. Después de las modificaciones la intensidad relativa  $I_D/I_G$  indicó la presencia de un mayor número de grupos funcionales en la superficie de los NTCPM y comprobó que no tenemos un daño estructural significativo para los NTCPM modificados, por otro lado las muestras que presentaron mayor intensidad en el espectro IR están relacionadas con un desdoblamiento de la banda G\* lo cual corroboró la presencia de los nuevos enlaces. El análisis termogravimétrico determinó que los NTCPM modificados preservan la estabilidad térmica característica de los NTCPM prístinos. Finalmente, todas las muestras oxidadas se dispersaron fácilmente en agua y propanol. La solubilidad en agua mostró una gran estabilidad mayor a 500 horas, sin embargo la solubilidad en propanol fue estable solo por 24 horas.

En conclusión, la radiación de microondas puede coadyuvar a generar condiciones de funcionalización para los nanotubos de carbono a partir de procesos rápidos, simples y libres de solventes y residuos tóxicos. Por último, la variedad de enlaces carbonilos e hidroxilos encontrados en los nanotubos de carbono modificados, aunado a la uniformidad en la funcionalización y al aumento de solubilidad en medios acuosos vislumbra un amplio es-

pectro de posibles aplicaciones para los NTCPM funcionalizados; una de las aplicaciones inmediatas son nuestros sustratos PTFE-NTCPM. Los resultados experimentales en conjunto con la información encontrada en la literatura nos dicen que dichos sustratos son potencialmente biocompatibles, lo cual abre las posibilidades para su uso en aplicaciones biomédicas muy diversas.

# Parte I

## Antecedentes

# Capítulo 1

## Introducción histórica

La importancia del carbono (C) radica en su configuración electrónica tetravalente  $1s^2 2s^2 2p^2$  que le permite formar extensas redes de enlaces covalentes consigo mismo y con otros elementos químicos en una variedad de arreglos, tales como cadenas y anillos. Adicionalmente, el carbono es la base estructural de todas las macromoléculas incluyendo proteínas, lípidos, ácidos nucleicos y carbohidratos; por lo tanto es el elemento químico primario de la vida en el planeta Tierra.

Hasta mediados del siglo XX solo se conocían dos alótropos del carbono con estructura cristalina, el diamante y el grafito. Lo interesante de estos materiales es que los dos están compuestos puramente por carbonos, sin embargo presentan un amplio rango de propiedades físicas opuestas entre ellos; por un lado el diamante es la sustancia natural mas dura conocida, es transparente, es el mejor abrasivo, es aislante eléctrico y conductor térmico; en contraste el grafito es una de las sustancias mas suaves, es opaco, muy buen lubricante, es conductor eléctrico y un aislante térmico.

Pocos años después vendrían los descubrimientos de las nuevas estructuras cristalinas del carbono, las cuales han ganado relevancia científica y tecnológica debido a que exhiben un conjunto de extraordinarias propiedades físicas. Todo comenzó con los experimentos de Kroto y Smalley. En 1960 el químico inglés Harold Kroto motivado por los procesos físicos que ocurren en las superficies de las estrellas, pensó que estudiar la vaporización del

grafito revelaría información importante en dichos procesos. Por otro lado, Richard Smalley de la universidad de Rice tenía varios años trabajando con la formación de clusters moleculares a partir de la vaporización de distintos semiconductores y tenía un especial interés en estudiar la vaporización del carbono. Con toda esta experiencia, en 1985 los dos científicos se reunieron con un grupo de investigadores en la universidad de Rice para llevar a cabo los ahora famosos experimentos en la vaporización del grafito.

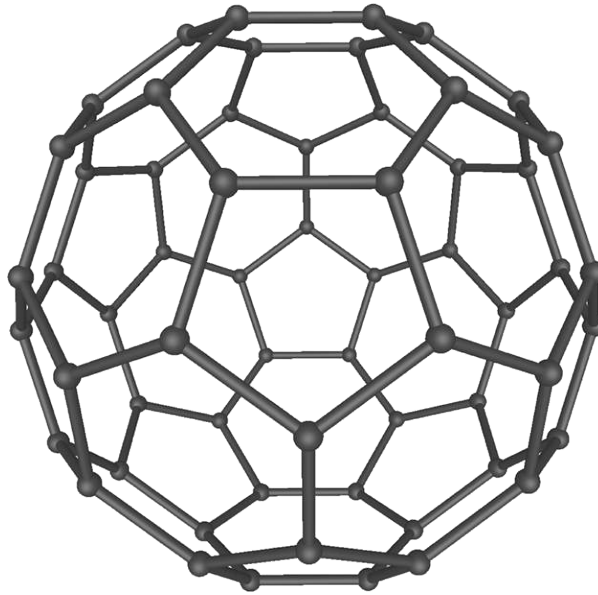


Figura 1-1:  $C_{60}$ : buckminsterfullerene

El primer gran triunfo lo arrojó la espectroscopia de masas de los residuos de la vaporización del carbono, al descubrir los fullerenos, una nueva estructura cerrada que contiene exactamente 60 átomos ( $C_{60}$ ) de carbono y que presentaba estabilidad y simetría únicas comparada con otras partículas semiamorfas encontradas en dichos residuos. El descubrimiento del  $C_{60}$  fue publicado en Nature en 1985 y tuvo un impacto no solo en el mundo académico ya que marco un hito para el inicio de una nueva era en la ciencia del carbono. No obstante, al principio las investigaciones avanzaron lentamente debido a la poca cantidad de  $C_{60}$  producida por el sistema de Kroto y Smalley, la meta era producir grandes cantidades de  $C_{60}$ . Finalmente en 1990 [W. Kratschmer, 1990] Kratschmer y Huffman

lograron producir mayores cantidades de fullerenos empleando un nuevo método basado en un sistema de descarga de arco con electrodos de carbono en lugar de un láser para vaporizar el carbono como lo hacían Kroto y Smalley.

Como resultado del paper de Kratschmer, Sumio Iijima emprendió un detallado estudio con el microscopio de transmisión electrónica (HRTEM) del hollín producido en la evaporación por descarga de arco del carbono, sin embargo los resultados iniciales fueron decepcionantes ya que solo se encontraron estructuras amorfas en el hollín depositado en las paredes de la cámara de vacío utilizada para la descarga de arco. Finalmente, en el hollín depositado en el cátodo de grafito aparecieron unas fibras largas y huecas, mas finas y mas perfectas que cualquiera antes vistas, dichas fibras son los ahora conocidos nanotubos de carbono de pared múltiple (NTCPM). Como resultado del descubrimiento de los nanotubos de carbono en 1991 increíbles imágenes de microscopia electrónica (figura 2-1) fueron publicadas en Nature [Iijima, 1991] y a partir de entonces han surgido miles de investigaciones a cerca de los NTC y sus posibles aplicaciones en múltiples áreas dentro de la ciencia y la industria.

## Capítulo 2

# Procesos físicos de producción de los nanotubos de carbono

Hasta ahora varias estructuras de NTC han sido sintetizadas a partir de distintas técnicas experimentales tales como ablación láser, descarga de arco, pirólisis y deposición química de vapor (CVD). Independientemente de la técnica empleada, generalmente se utilizan partículas metálicas catalíticas para asistir el crecimiento de los NTC. Además para todas las técnicas se requiere tener un control riguroso de las condiciones físicas presentes en el crecimiento de los NTC para lograr obtener grandes cantidades de ellos a bajo costo, con propiedades físicas específicas y sin descuidar su calidad estructural. Para lograr esta gran hazaña se necesita complementar los experimentos con modelos teóricos del proceso de formación de los NTC, sin embargo hasta ahora dicho proceso sigue siendo poco entendido desde el punto de vista teórico debido a que dicha formación se da en sistemas generalmente caóticos bajo altas temperaturas. A pesar de esto numerosos modelos teóricos han sido propuestos pero hasta ahora ninguno ha ganado una aceptación universal. A continuación se describen y presentan diagramas de los métodos de síntesis de nanotubos de carbono que mas se han utilizado.

## 2.1. Descarga de arco

En 1991 el japonés Sumio Iijima reportó en la revista Nature la primera observación de los nanotubos de carbono de pared múltiple (NTCPM) [Iijima, 1991], un nuevo tipo de estructuras tubulares de carbono sintetizadas por el método de evaporación de grafito en descarga de arco. Dichos nanotubos se encontraron depositados al final del cátodo de carbono involucrado en el proceso de evaporación de grafito por descarga de arco. El microscopio de transmisión electrónica (TEM) mostró que los nanotubos estaban constituidos por hojas de grafito enrolladas en un arreglo coaxial de 2 hasta 50 tubos (ver figura 2-1). No obstante el descubrimiento de los NTCPM, Iijima logró muy poco rendimiento para sintetizar dichas estructuras.

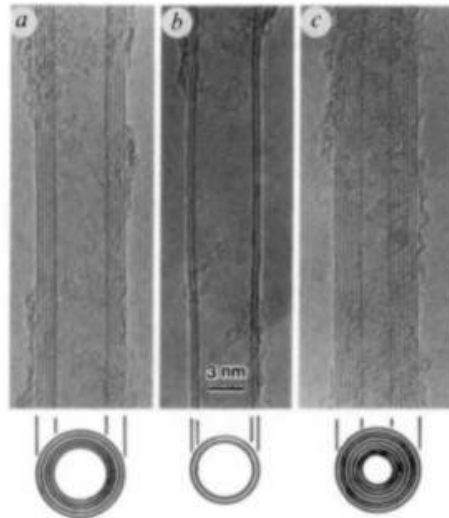


Figura 2-1: Imágenes TEM de los nanotubos de carbono de pared múltiple sintetizados por Iijima en 1991. a) tubo con un diámetro externo de 6.7 nm, formado por 5 paredes. b) tubo de 5.5 nm de diámetro externo, con dos paredes. c) tubo con 6.5 nm de diámetro externo y con 2.2 nm de diámetro interno.

En 1992 los japoneses Ebbesen y Ajayan reportaron la síntesis de NTCPM en grandes cantidades. Estos nanotubos con diámetros entre 2-20 nm y longitudes de varios micrómetros [Ebbesen, 1992], mostraron la misma estructura que los encontrados por Iijima. Optimizaron el sistema para obtener una mayor cantidad de NTCPM introduciendo un



flujo de presión controlada con gases inertes (He o Ar) en la cámara de reacción. En el experimento aplicaban un potencial de  $\sim 18V$  (con CC o CA) entre dos varillas de grafito (electrodos de 6mm y de 9mm de diámetro) que permanecían a una distancia constante de 1 mm entre ellas durante la descarga de arco. En este proceso, el ánodo se consumía y en el cátodo se depositaba un producto carbonáceo que contenía los nanotubos y otras estructuras de carbono. Ellos demostraron que existen muchos factores para la producción eficaz de nanotubos de carbono de alta calidad, pero consideraron que el factor mas importante es la presión del flujo de gas (He o Ar) dentro de la cámara de descarga. En sus resultados reportaron que la presión óptima para obtener la mayor tasa de producción de nanotubos era una atmósfera de Helio a  $\sim 500$  torr (ver figura 2-2).

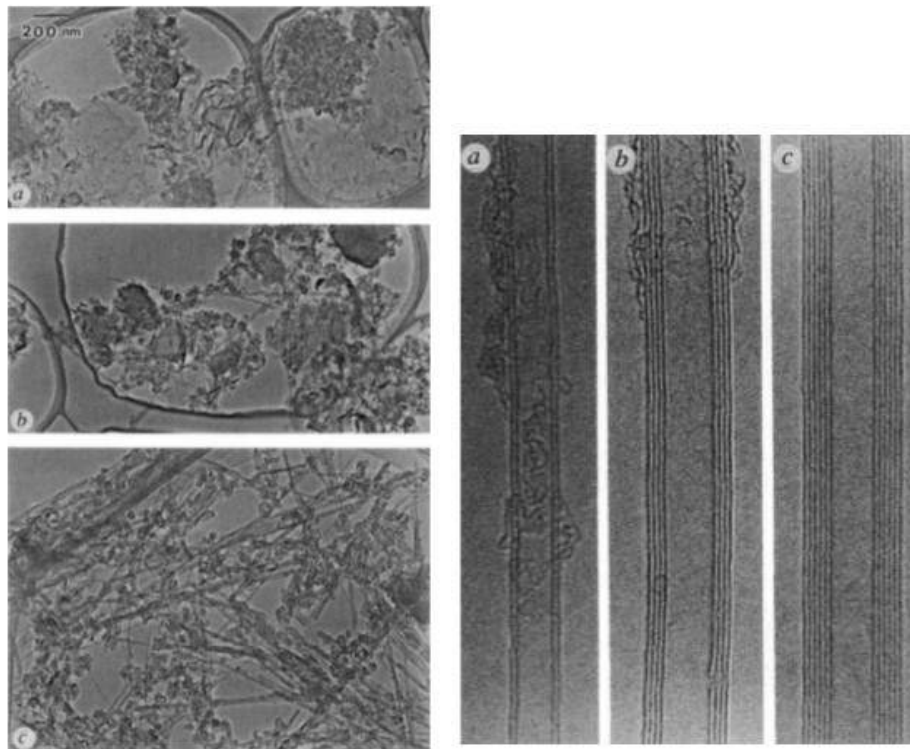


Figura 2-2: Imágenes de microscopio electrónico de baja ampliación de las muestras encontradas por Ebbesen en 1992 para tres presiones distintas del flujo de helio. a) 20 torr, b) 100 torr, c) 500 torr. Es de notar que la cantidad de nanotubos incrementa proporcionalmente a la presión de helio en estos rangos.

A partir de 1992 una gran variedad de diferentes reactores de evaporación de arco han sido utilizados para sintetizar nanotubos de carbono. El diagrama 1, ejemplifica un sistema comunmente utilizado para sintetizar NTCPM por descarga de arco. El proceso se lleva a cabo dentro de una cámara de vacío de acero inoxidable con conexiones directas a la bomba de vacío y al suministro de Helio, ya que es más eficiente mantener al sistema con un flujo continuo de Helio en lugar de tener una atmósfera estática [Harris, 2004].

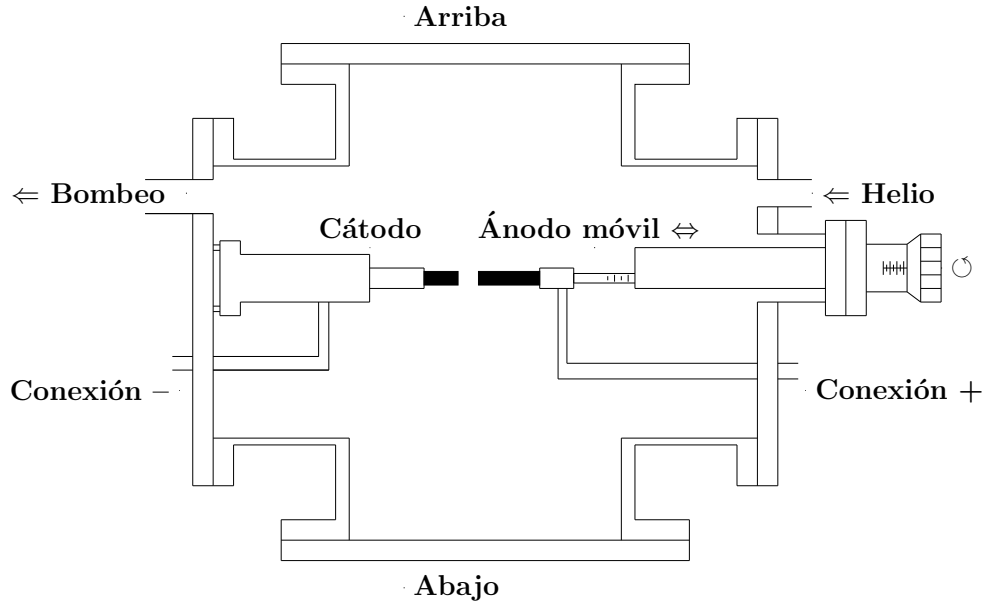


Diagrama 1. Cámara de vacío típicamente utilizada para la producción de nanotubos de carbono y fullerenos por el método de descarga de arco.

En el experimento los electrodos son dos varillas de grafito usualmente de alta pureza, el ánodo es una varilla larga de 6mm de diámetro y el cátodo es una varilla mas corta de 9 mm de diámetro, comúnmente se enfrían los electrodos durante el proceso de descarga para obtener nanotubos de mejor calidad. La posición del ánodo debe ser ajustable desde afuera de la cámara para mantener una distancia constante aproximada de 1 mm entre los electrodos durante la descarga de arco. Generalmente se suministra un voltaje estabilizado de corriente continua de 20V. Adicionalmente, Ebbesen demostró que la corriente se encuentra en un rango de 50-100 A y es dependiente de distintos factores tales como el diámetro de los electrodos, la separación entre ellos y la presión del gas dentro de la

cámara de reacción [Ebbesen, 1992]. Usualmente, en el proceso de síntesis, primero se estabiliza la presión, luego se enciende la fuente de voltaje y se acerca el ánodo móvil al cátodo hasta que se produzca el arco, una vez obtenido un arco estable se debe mantener una distancia constante de 1 mm aproximadamente entre electrodos. Finalmente, al consumirse la varilla se enfría el equipo y se colectan las muestras.

## 2.2. Ablación láser

En 1995 en la universidad de Rice el investigador T. Guo y sus colaboradores publicaron un nuevo método para sintetizar nanotubos de carbono de pared simple NTCPs. En este método se utiliza un láser enfocado para vaporizar el blanco (carbono con metales de transición).

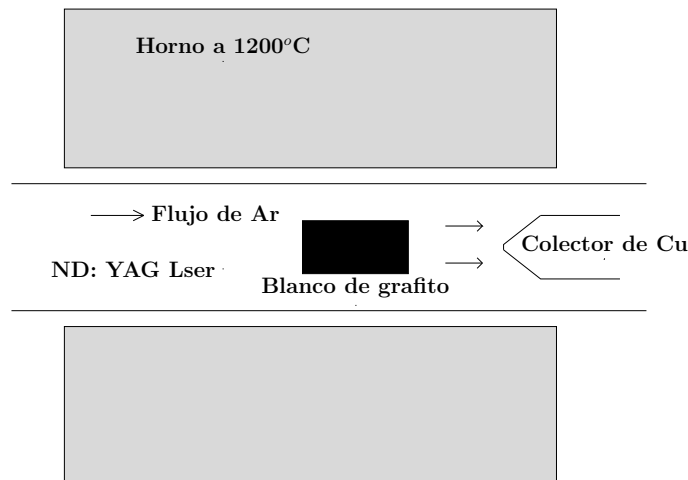


Diagrama 2. Horno para llevar a cabo el proceso de vaporización láser.

Al incidir el láser en el blanco se producía un hollín que era transportado por un flujo de Argón ( $\sim 500$ Torr) de la zona de alta temperatura a la zona de baja temperatura donde finalmente se depositaba en un colector de cobre (enfriado por agua) colocado afuera del horno. Los blancos (varillas) se manufacturaban mezclando polvos de grafito y carbono con metales de alta pureza u óxidos metálicos, esta mezcla era sometida a un tratamiento mecánico-térmico previo a la vaporización.

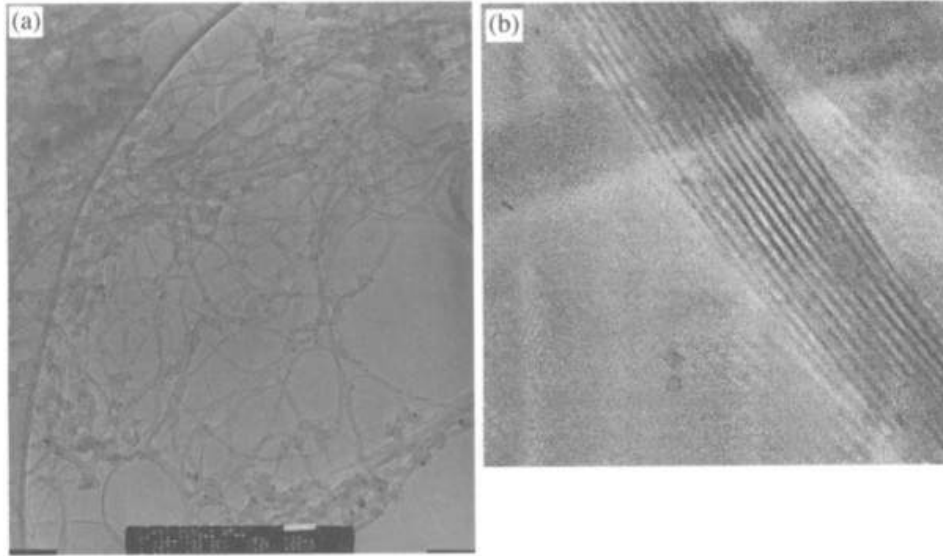


Figura 2-3: Imágenes TEM de nanotubos de pared simple sintetizados por ablación laser, utilizando como metal catalizador una mezcla de Co/Ni y con una temperatura dentro del horno de 1200°C. a) vista de ampliación media del producto obtenido, la barra de referencia es de 100 nm. Las partículas catalizadoras tienen un tamaño del orden de 30 nm y se pueden observar como puntos oscuros en la imagen. b) en la vista de ampliación alta se observa un conjunto de nanotubos de carbono de pared simple adheridos por fuerzas de van der Waals, formando una especie de carretera, los nanotubos tienen diámetros aproximadamente de 1 nm.

En el trabajo de T. Guo y Smalley se reportaron imágenes TEM del hollín depositado en el colector de cobre (ver figura 2-3). Los experimentos se llevaron a cabo variando las concentraciones de los metales en el blanco (porcentajes relativos al Carbono Co(1.0), Cu(0.6), Nb(0.6), Ni(0.6), Pt(0.2), Co/Ni(0.6/0.6), Co/Pt(0.6/0.2), Co/Cu(0.6/0.5), Ni/Pt(0.6/0.2)), encontrando que los catalizadores bimetálicos son más productivos que los metales puros. Con este diseño [C.D. Scott, 2001], se logró una mayor tasa de nanotubos (hasta 90 % pureza) en contraste con el método de descarga de arco y se encontró que la formación de nanotubos de carbono a partir de la evaporación de carbono requiere la presencia de partículas metálicas catalizadoras de hierro, cobalto, níquel, etc.

## 2.3. Pirólisis

En 1993 Morinobu Endo y colegas [ENDO, 1993] publicaron la síntesis de nanotubos de carbono mediante el método de pirólisis (ver diagrama 3), es decir la descomposición térmica de hidrocarburos (benceno a  $1000^{\circ}\text{C}$ ). En este sistema se tenía dentro del horno ( $1000^{\circ}\text{C}$ ) un tubo de cerámica donde se colocaba un sustrato (bloque de carbono) que era expuesto a un vapor de benceno e hidrógeno, se mantenía por una hora el flujo de benceno e hidrógeno para después enfriar a temperatura ambiente el sistema y el flujo de hidrógeno era sustituido por un flujo de Ar para poder retirar el sustrato de carbono sobre el cual crecían los nanotubos para colectar las muestras.

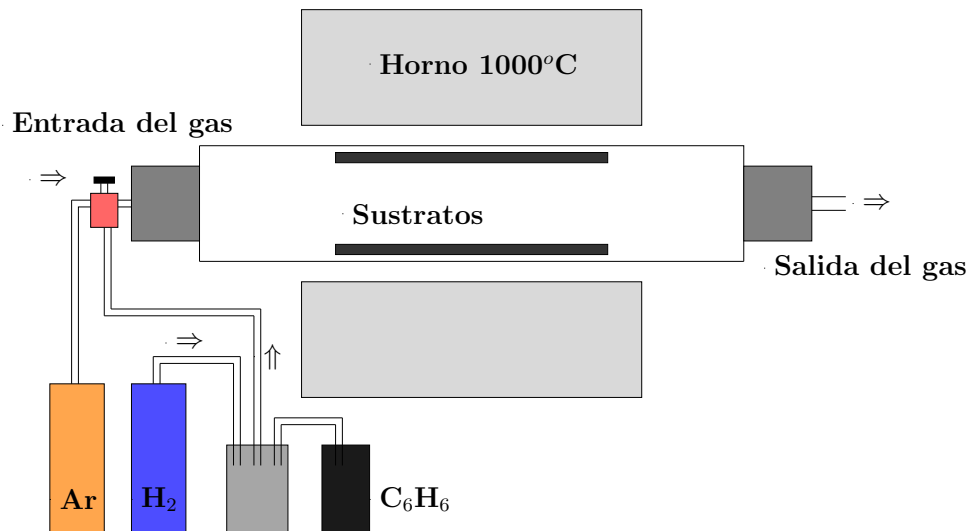


Diagrama 3. Sistema utilizado por Morinobu para producir NTC por métodos pirolíticos.

Los autores argumentaron que en contraste con el sistema de descarga de arco la vaporización directa permite mucho mayor control sobre las condiciones de crecimiento, una operación continua y que además se obtiene una mayor producción de nanotubos de alta calidad. Concluyeron que a pesar de las diferencias en el nuevo sistema, el mecanismo de formación de los SWCNT era el mismo que en la descarga de arco [Smalley, 1995]. El experimento se llevó a cabo dentro de un horno ( $1200^{\circ}\text{C}$ ), el blanco se vaporiza con un láser (en un punto de 6-7 mm de diámetro) operado por medio de una computadora

(ver diagrama 2). Para poder analizar las muestras se tenían que tratar térmicamente en un horno a 2500-3000°C con una atmósfera de Ar por 15 minutos, ya que el producto carbonáceo sin tratamiento térmico mostraba baja cristalinidad y era destruido con el haz de electrones provenientes del TEM. Los estudios con TEM mostraron la presencia de nanotubos de pared múltiple aparentemente similares a los obtenidos anteriormente por descarga de arco (ver figura 2-4), otro resultado importante observado con TEM es que no se encontraron partículas catalíticas en las puntas de los tubos.

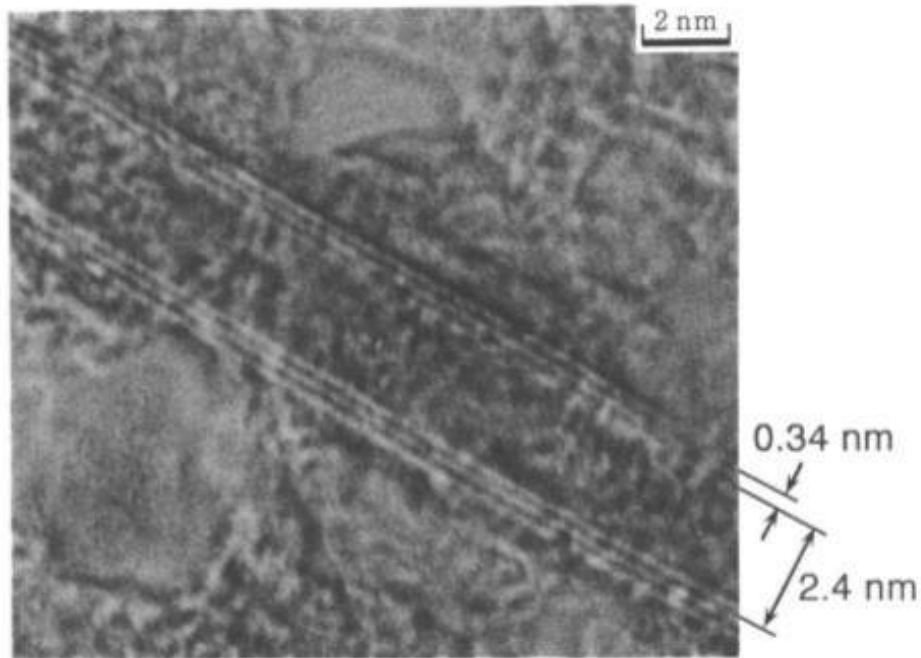


Figura 2-4: Imágenes de microscopio electrónico de los nanotubos de carbono de dos paredes sintetizados por Morinobu utilizando pirólisis con descomposición térmica de benceno, estos nanotubos fueron tratados térmicamente para poder realizar entonces la microscopia electrónica.

## 2.4. Pirólisis por método catalítico

En 1950 ya se sintetizaban filamentos de Carbono a partir de la interacción de gases de hidrocarburos con metales (Co, Ni, Fe) bajo temperaturas del orden de  $600^{\circ}\text{C}$ , [Harris, 2004]. A finales de la década de 1990 Morinobu y sus colegas trabajaron con la descomposición térmica de benceno pero ahora colocando un sustrato catalítico dentro del horno. El objetivo de estos investigadores fue generar dichas estructuras tubulares en grandes cantidades con miras de darle un uso comercial. El experimento consistió en hacer pasar hidrógeno de alta pureza a través de benceno y la mezcla resultante fluía dentro de un horno ( $1000^{\circ}\text{C}$ ) donde se colocaba el sustrato catalítico; bajo estas condiciones las fibras (diámetros de  $10\ \mu\text{m}$ , longitudes de  $25\ \text{cm}$ ) comenzaban a crecer en las pequeñas partículas metálicas depositadas previamente en el sustrato. Estos experimentos motivaron numerosas investigaciones para mejorar la calidad de las fibras de carbono, logrando pocos años después la síntesis de nanotubos de carbono por este método. A continuación se presenta un modelo experimental utilizado recientemente en el CNyN México para la síntesis de nanotubos de carbono multipared verticalmente alineados (ver diagrama 4).

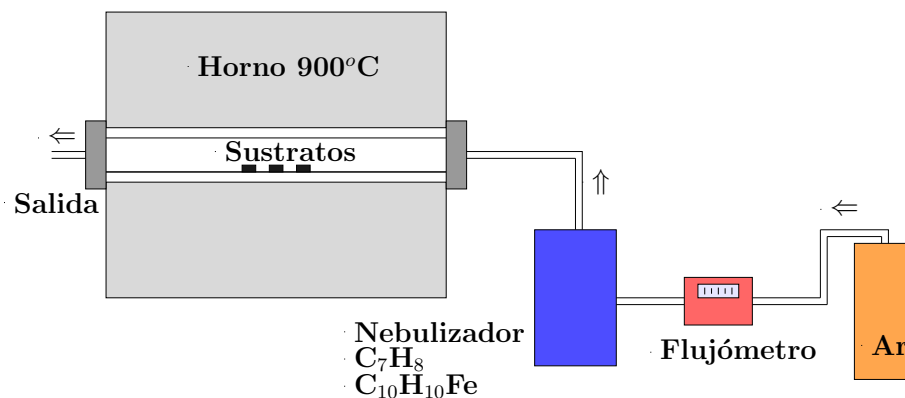


Diagrama 4. Sistema utilizado en el CNyN para la producción de NTC verticalmente alineados por el método de CVD pirólisis en aerosol.

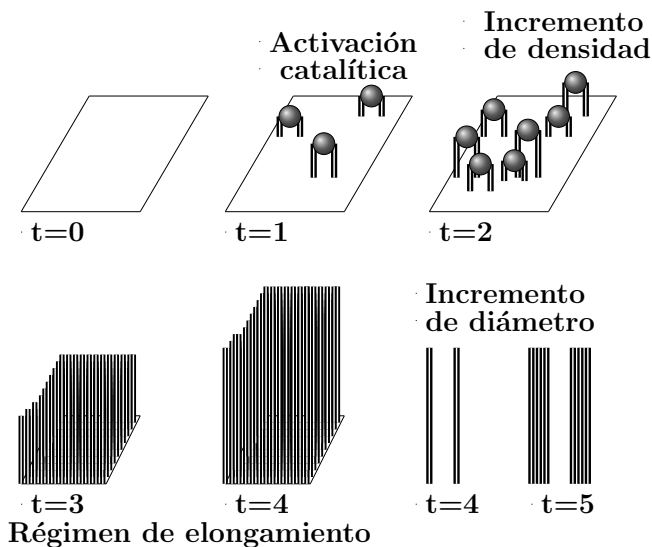


Diagrama 5. Representación esquemática del mecanismo de crecimiento de NTC verticalmente alineados. Al inicio los CNT comienzan a crecer incrementando la densidad del arreglo. Una vez que se forma una alfombra entonces comienza el régimen de elongación para para finalmente incrementar su diámetro.

Los nanotubos de carbono de pared múltiple (2-5) fueron sintetizados en sustratos de vidrio por el proceso de CVD pirólisis en aerosol utilizando como fuente de hidrocarburo Tolueno ( $C_7H_8$ ) y como precursor metálico catalítico Ferroceno ( $C_{10}H_{10}Fe$ ). La reacción se llevó a cabo dentro de un tubo de cuarzo colocado en un horno a  $900^\circ C$ . En el tubo de cuarzo se colocaban los sustratos de vidrio (sin depositos previos) y entonces se transportaba el Tolueno y el Ferroceno (previamente nebulizados) hacia el tubo con ayuda de un flujo de Ar. El diagrama 5, muestra un esquema del proceso de crecimiento de los nanotubos de carbono multipared para este proceso.



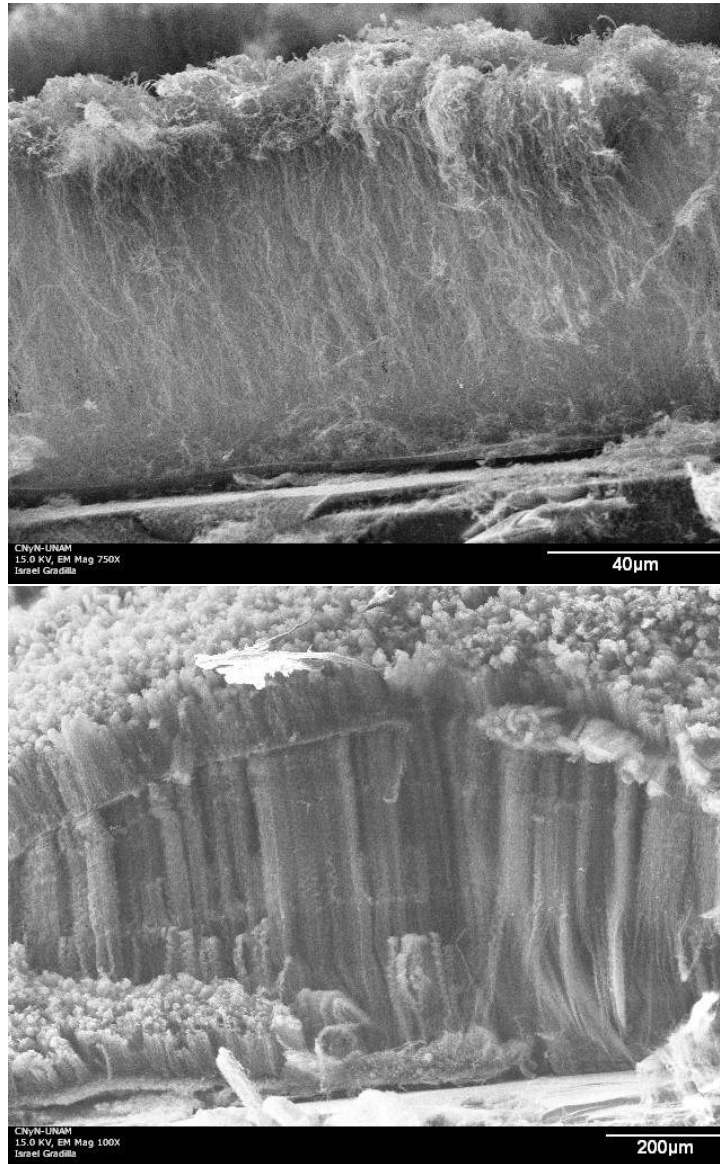


Figura 2-5: Imágenes de microscopio electrónico de los nanotubos de carbono de pared múltiple sintetizados en el CNYN.

## Capítulo 3

# Propiedades físicas de los nanotubos de carbono y sus posibles aplicaciones biomédicas

El bloque primario de construcción de los NTC es el cilíndrico nanotubo de carbono de pared simple de 1 átomo de espesor en las paredes y decenas de átomos alrededor de la circunferencia transversal al cilindro (típicamente 1.4nm de diámetro). Por lo tanto los nanotubos de carbono son estructuras consideradas conceptualmente como nanopartículas unodimensional (1D). Desde su descubrimiento los NTC han despertado un gran interés debido a sus exóticas propiedades, tienen un modulo de Young de  $\sim 10$  veces el del acero y una conductividad eléctrica superior a  $\sim 1000$  veces la del cobre [Mann M, 2010]. Son por mucho el material mas fuerte (tensión de rotura de 63 GPa) y a su vez el mas rígido (modulo de elasticidad) [Yu MF, 2000]. Por otra parte, las propiedades electrónicas son similares en NTC de una y de varias paredes, encontrando que los NTC metálicos exhiben un transporte electrónico balístico que permite transportar corrientes altas sin calentamiento [Baughman RH, 2002]. Además de ser buenos conductores térmicos [Berber S, 2000].

Debido a la combinación de estas y otras excéntricas propiedades, en los últimos años han surgido un gran número de aplicaciones que prometen revolucionar la investigación biomédica utilizando una nueva clase de sistemas terapéuticos basados en nanotubos de carbono. Hasta ahora en el área biomédica los NTC han sido desarrollados como andamios para el crecimiento de tejido neuronal y de ligamentos, han sido utilizados para procesos regenerativos del sistema nervioso central (ej. cerebro, médula espinal) y para regeneración de tejido oseo. Se han utilizado como nuevas plataformas para detectar anticuerpos, DNA, proteínas, etc. Como biosensores los nanotubos de carbono tienen ventajas sobre otras nanopartículas debido a la versatilidad para funcionalizarlos con péptidos, proteínas, grupos funcionales, ácidos nucleicos y medicinas. También se propone ampliamente el uso de nanotubos funcionalizados como una herramienta para el transporte y entrega de moléculas terapéuticas con gran especificidad en órganos y células.

### 3.1. Estructura cristalográfica

La estructura básica de los nanotubos de carbono se ha estudiado durante mucho tiempo con el microscopio de transmisión electrónica (TEM) y con el microscopio de efecto túnel (STM) confirmando que los nanotubos de carbono de pared simple (NTCPS) se pueden ver como un cilindro formado a partir de enrollar una hoja de grafeno de un átomo de grosor. Cristalográficamente, la circunferencia del cilindro de los NTCPS puede ser expresada, a partir de dos vectores unitarios en términos del vector quiral  $\mathbf{C}_h = n\hat{a}_1 + m\hat{a}_2$  que conecta dos sitios cristalográficos en la hoja de grafeno 2D (figura 3-1). Como resultado podemos generar tres distintos tipos de estructuras al enrollar un cilindro utilizando como parámetros los dos sitios expresados en la red hexagonal por el vector quiral y el ángulo quiral  $\theta$  definido como el ángulo entre el vector quiral y la dirección zigzag  $\theta=0$ . Los nanotubos armchair y zig zag corresponden respectivamente a ángulos quirales de  $\theta=30$  y  $\theta=0$ , y los nanotubos quirales corresponden a  $0 < \theta < 30$ .

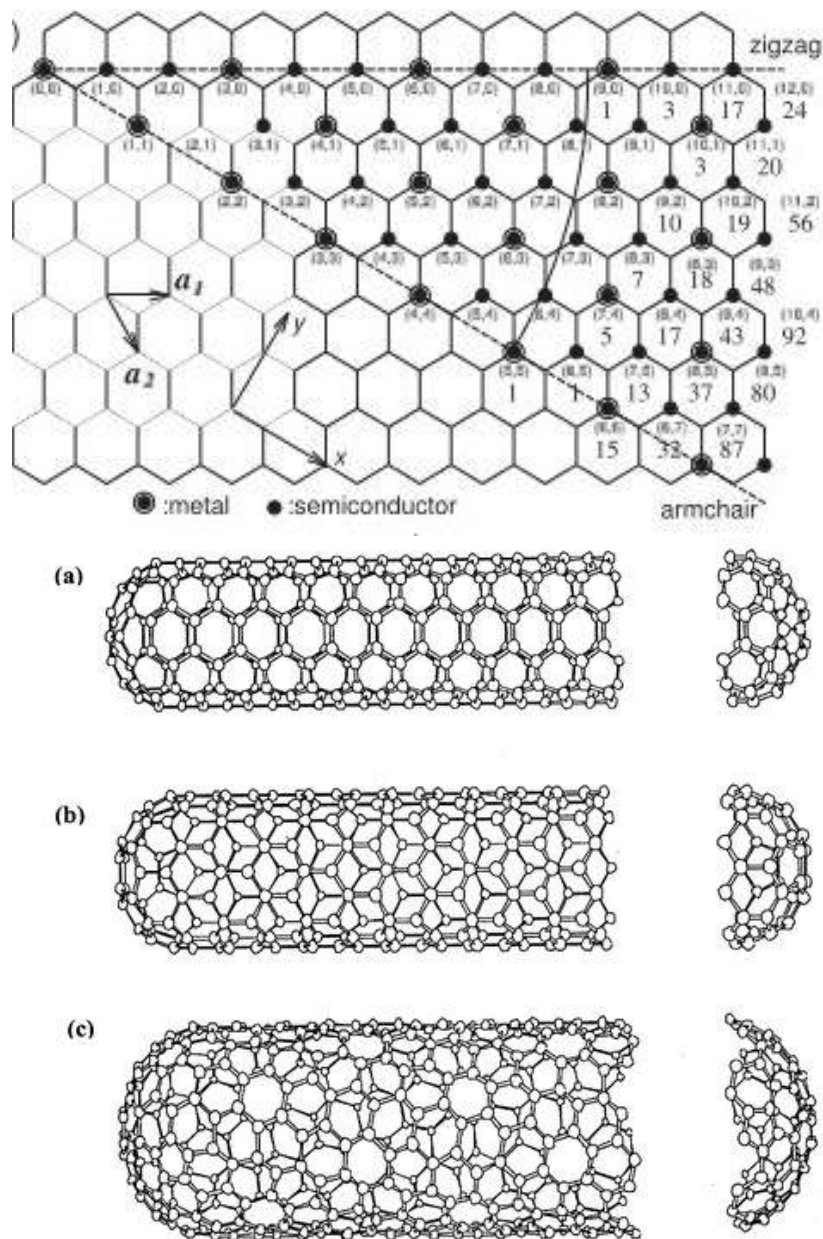


Figura 3-1: Posibles vectores especificados por el par de enteros  $(n,m)$ , para todos los tipos de NTCPS quiral, zig zag o armchair. Además como las propiedades electrónicas dependen del vector quiral, los puntos con círculos denotan nanotubos metálicos y los pequeños puntos representan nanotubos semiconductores. Modelos esquemáticos de los NTCPS con el eje del cilindro normal al vector quiral. a) armchair con  $(n,n)=(5,5)$  y  $\theta=30^\circ$ , b) zigzag  $(n,0)=(9,0)$  y  $\theta=0^\circ$  y c) nanotubo quiral con  $(n,m)=(10,5)$ .

A partir del vector quiral podemos utilizar la notación (n,m) para representar los distintos tipos de estructura de los NTC. Los vectores (n,0) y (0,m) representan nanotubos zigzag, los vectores (n,n) denotan armchair y las combinaciones restantes denotan nanotubos quirales, la figura 3-1, ejemplifica los tres tipos de estructuras. Por otra parte, el diámetro de los nanotubos está dado por:

$$d_t = \sqrt{3}a_{c-c} \frac{(m^2 + mn + n^2)^{1/2}}{\pi} = C_h/\pi$$

donde  $C_h$  es la magnitud de  $\mathbf{C}_h$  y  $a_{c-c}$  es la longitud del enlace C-C (1.42) angstrom, el ángulo quiral viene entonces dado por:

$$\theta = \tan^{-1}[\sqrt{3}n/(2m + n)]$$

Esta estructura cilíndrica es la base estructural de los nanotubos de pared múltiple, los cuales son arreglos coaxiales de dichos cilindros.

## 3.2. Propiedades eléctricas

Las propiedades eléctricas de los nanotubos de carbono generan posibilidades para cientos de novedosas aplicaciones en el área biomédica. Cálculos teóricos y medidas de conductividad han demostrado que los nanotubos de carbono de pared simple exhiben fenómenos únicos para el transporte electrónico ya que pueden presentar comportamiento metálico y semiconductor dependiendo del ángulo quiral de los hexágonos y de su diámetro [Dai, 1996; Ebbesen, 1996; Tans, 1997]. Adicionalmente, estas propiedades electrónicas pueden ser modificadas también por la presencia de defectos (ej. agregando pentágonos y heptágonos) dentro de la red hexagonal [Terrones, 1996, 2000]. Ambos tipos de nanotubos metálicos y semiconductores tienen aplicaciones en el campo biomédico [Tans, 1998]. Por otra parte, es bastante explotado el uso de nanotubos de carbono como biosensores debido a la facilidad de medir cambios en la conductancia eléctrica resultado de procesos

de adsorción molecular en la superficie de los NTC, ya que la adsorción molecular es asociada con un intercambio de cargas que modifica la concentración de portadores de carga y así la conductancia [Collins, 2000; Kong, 2000]. En algunos trabajos se reporta altísima sensibilidad para estos sensores sobre un amplio rango de analitos y en distintos entornos (ej. gaseosos, líquidos), con la ventaja de ser sensores de larga vida y operados a bajas potencias [Collins, 1997, 2000]. Nanotubos semiconductores arrojan resultados como excelentes nanosensores moleculares para detectar moléculas de gas con un rápido tiempo de respuesta y alta sensibilidad a temperatura ambiente [Kong, 2000]. Otra ruta para generar biosensores es la funcionalización de los nanotubos de carbono con grupos funcionales, proteínas, DNA, enzimas y oligopéptidos para lograr una alta especificidad y sensibilidad. Actualmente se trabaja en dispositivos de estado sólido para obtener este tipo de biosensores electrónicos no invasivos. En ingeniería de tejidos los nanotubos de carbono se utilizan para sondear y aumentar el comportamiento celular, etiquetar y rastrear los componentes subcelulares y para estudiar el crecimiento y la organización de redes neuronales. Se reportan también que los nanotubos pueden sostener y promover la actividad eléctrica neuronal en redes de células cultivadas, aunque aún falta conocer en que forma afectan a la actividad celular.

### **3.3. Propiedades magnéticas**

Debido a su susceptibilidad magnética los nanotubos de carbono pueden ser utilizados como herramientas operadas magnéticamente para distintos propósitos en ambientes biológicos, esta susceptibilidad magnética puede aparecer de manera intrínseca o inducida por partículas unidas a los NTC. Adicionalmente, existe un efecto llamado Aharonov-Bohm que permite modificar la naturaleza metálica o semiconductora de los nanotubos aplicando un campo magnético [Nakanishi, 2005]. Las propiedades magnéticas de los NTC son también inducidas por las partículas metálicas presentes en los nanotubos debido a un proceso de síntesis catalítico. Esta combinación de NTC y las partículas metálicas

puede permitir el uso de los NTC como vehículos magnéticos para transportar medicina. Pensabene et al. [Pensabene, 2008] demostraron que la combinación de las propiedades magnéticas y la habilidad de los nanotubos de interactuar con células podría ser muy importante en los tratamientos de cáncer ya que se pueden manipular las células infectadas con ayuda de los nanotubos magnéticamente guiados y así evitar la propagación de estas células. Según las investigaciones se podría funcionalizar a los nanotubos de carbono para ligar selectivamente células cancerosas, entonces al inyectar los nanotubos en el blanco estos se enlazarían con dichas células y aplicando un campo magnético externo se podría prevenir la migración celular. También se propone utilizar los nanotubos como vehículos para transportar quimioterapias y sondas térmicas para tratamientos de cáncer. Las propiedades magnéticas de los NTC también se podrían utilizar para estudios de biodistribución in vivo utilizando resonancia magnética [Al Faraj, 2009].

### 3.4. Propiedades ópticas

Dado que los tejidos biológicos exhiben una alta penetración y baja absorción de fotones en la región del infrarrojo cercano (longitudes de onda de 700-1100 nm), los NTC con una banda de absorción en esta región del espectro podrían tener ventajas para su uso en aplicaciones biomédicas y en particular como agentes de contraste de formación de imágenes de diagnóstico y en la terapia del cáncer fotoablativa [Konig, 2000; Weisleder, 2001]. La única fotoestabilidad de los nanotubos de pared simple fotoluminiscentes permite un mayor tiempo de excitación para flujos de láser mayores que cualquiera de los fluoróforos orgánicos o puntos cuánticos. En contraste con los métodos alternativos que trazan un seguimiento de los nanotubos de carbono mediante la unión covalente o no covalentemente a fluoróforos o radioisótopos [Shi Kam, 2004, 2005b; Singh, 2006]. La técnica de fluorescencia de infrarrojo cercano proporciona una manera directa para monitorear químicamente nanotubos de pared simple prístinos con sensibilidad lo suficientemente alta como para detectar incluso un único nanotubo intracelular.

Un método para observar los nanotubos de pared simple prístinos e hidrofóbicos en medios biológicos a partir de estas excelentes propiedades de fluorescencia en el infrarrojo cercano fue presentado por Cherukuri et al. [Shi Kam, 2005a] reportando los estudios in vitro utilizando células de macrófago de ratón. Aunado a esto, las intrínsecas propiedades ópticas de los nanotubos junto con una adecuada funcionalización química y aprovechando las propiedades de transporte fueron combinadas por Shi Kam et al. para generar nuevos materiales para transportar medicinas en tratamientos de cáncer. En sistemas biológicos las propiedades de absorbanza de los NTC en la región infrarroja del espectro son ampliamente utilizadas como calentadores o antenas dentro de células vivas. El calentamiento debido a la radiación IR fue utilizado en pruebas in vitro para inducir muerte celular localmente utilizando NTC funcionalizados con folatos para lograr selectividad células-NTC [Shi Kam, 2005a]. Los nanotubos de pared simple fueron utilizados para convertir la energía de un láser (980 nm) en calor y selectivamente destruir las células incrementando la temperatura de los alrededores. Este trabajo mostró que los nanotubos combinados con adecuados marcadores tumorales pueden ser usados para nuevas terapias fototérmicas para cáncer.

### **3.5. Funcionalización de los nanotubos de carbono**

La superficie lisa de los nanomateriales de carbono carente de cualquier enlace sobresaliente los hace químicamente inertes e incompatibles con casi todos los solventes orgánicos e inorgánicos, de este modo son menos susceptibles para la manipulación y posteriores aplicaciones. Los estudios indican que los NTC tienen una superficie hidrofóbica y una naturaleza no biodegradable que contribuye a la reducida biocompatibilidad, limitando las aplicaciones biomédicas y aumentando la toxicidad crónica de los NTC prístinos [Yan L, 2011]. Con el fin de enfrentar estos y otros problemas, la modificación superficial o funcionalización de las nanopartículas juega un rol crucial en el control de sus propiedades fisico-químicas y superficiales [Wu HC, 2010]. La funcionalización de los



NTC se puede lograr mediante el uso de oligonucleotidos, grupos funcionales, biomolculas, tensoactivos y polmeros. Dicho proceso genera nuevos enlaces en la superficie de los CNT permitiendo su interacción química con otras moléculas y mejorando de manera directa su solubilidad en medios (acuosos) biocompatibles disminuyendo la toxicidad [Liao X, 2012; Haggemueller R, 2008; Nish A, 2002].

### **3.5.1. Funcionalización covalente mediante el método de oxidación en fase gaseosa**

Los enlaces covalentes en las paredes de los NTC se pueden lograr a través de reacciones químicas tales como oxidación, amidación y fluoración. Si tenemos un material expuesto a un agente químico que contenga oxígeno, se define la oxidación como una reacción química del oxígeno con los átomos del material para formar óxidos [Hou, 2008]. La oxidación de los nanotubos de carbono elimina impurezas presentes en el material y modifica su morfología superficial con la introducción de nuevos grupos funcionales tales como COOH, OH, y CO incrementando el contenido de O<sub>2</sub> en los nanotubos de carbono, mejorando la interacción de los NTC con las biomoléculas y reduciendo su toxicidad [Cheng C, 2009]. Los métodos tradicionales para oxidar la superficie de los NTC se llevan a cabo exponiendo los NTC a los agentes químicos que contienen oxígeno de manera prolongada y bajo altas temperaturas [HUITLE, 2011]. Algunos métodos utilizan agentes químicos como aire, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, flujo de O<sub>2</sub>, mezclas de Ar con O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, y la mezcla de O<sub>2</sub> con H<sub>2</sub>S [HUITLE, 2011]. Otros métodos utilizan como agentes oxidantes mezclas de ácidos fuertes tales como HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KMnO<sub>4</sub> y HClO<sub>4</sub>. Una mejor solubilidad y la reducción de los efectos tóxicos ha sido lograda al funcionalizar covalentemente los NTC mediante tratamientos con ácidos [Porter AE, 2009]. Por otra parte, NTC oxidados a base de tratamientos con ácidos mostraron superficies hidrofílicas, una menor toxicidad y mayor biocompatibilidad que los NTC prístinos en ratones [Jain S, 2011]. Mas recientemente para la funcionalización de los NTC se ha empleado la oxidación en fase de gas asistida por microondas como una alternativa al tratamiento tradicional con

ácidos, ya que requiere menos tiempo de reacción, es mas sencilla y utiliza sustancias con escasa toxicidad humana y ambiental. Los resultados indican que con la técnica de oxidación asistida con microondas se pierde menor área superficial, se presenta un menor daño estructural y a su vez se obtiene una mayor concentración de grupos carboxílicos (-COOH) sobre la superficie de los NTC en comparación con las técnicas tradicionales que utilizan ácidos fuertes [J. A. Sánchez-Márquez, 2013]. Por estas y otras ventajas decidimos crear un sistema para la funcionalización de los NTC basado en este método de oxidación.

# Capítulo 4

## Técnicas de caracterización

### 4.1. Espectroscopia vibracional

La espectroscopia vibracional es una técnica física de caracterización no destructiva y no invasiva que nos da información a cerca de la composición, estructura e interacciones a nivel molecular de un material. En el caso de biomateriales es de suma importancia ya que las muestras pueden ser examinadas en cantidades microscópicas y sobre un amplio rango de temperaturas y estados físicos (ej. gases, polvos, películas, líquidos, fibras, capas incrustadas). Dentro de las técnicas de espectroscopia vibracional, las dos mas utilizadas son las espectroscopias Raman e Infrarrojo (IR). Estas dos técnicas, son complementarias para medir los modos vibracionales de una molécula ya que siguen reglas de selección distintas para que un modo de vibración sea activo o no en dicha técnica i.e. aparezca o no en el espectro vibracional. Ambas técnicas nos dan información de las vibraciones características fundamentales a nivel molecular y por tanto serán empleadas para la elucidación de la estructura molecular de nuestras muestras (caracterización) después de ser sometidas al tratamiento de oxidación en fase gaseosa.

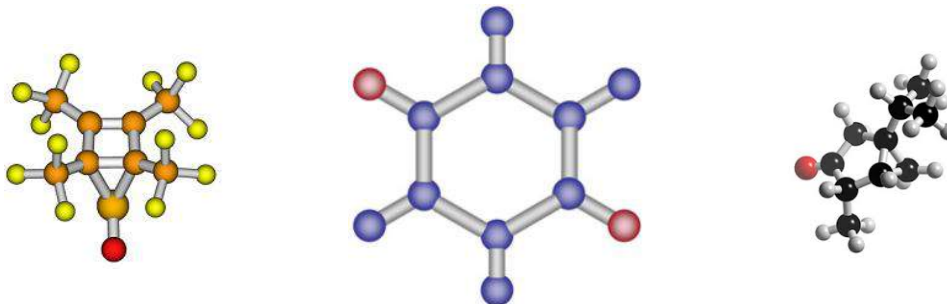


Figura 4-1: Una molécula es una estructura formada por átomos de ciertas masas conectados entre sí por enlaces elásticos.

#### 4.1.1. Vibraciones moleculares

Una molécula es una estructura formada por un conjunto de átomos de ciertas masas conectados entre sí por enlaces elásticos (ver figura 4-1). Como resultado podemos ver a nuestra molécula como un sistema de osciladores acoplados que puede ejecutar movimientos periódicos con sus respectivos grados de libertad vibracional y que además tiene un conjunto de modos de oscilación con frecuencias características definidas. Por otra parte, cada átomo tiene tres grados de libertad para moverse independientemente a lo largo de cada uno de los ejes de un sistema de coordenadas cartesianas en el espacio. Sí una molécula está compuesta por  $n$  átomos implica que tiene  $3n$  grados de libertad de movimiento; de los cuales seis de estos grados no cambian la distancia entre átomos, tres de ellos involucran el movimiento de traslación de toda la molécula en dirección paralela a los ejes coordenados y los otros tres son rotaciones alrededor de los ejes principales del elipsoide de inercia. Los restantes  $3n - 6$  grados de libertad son movimientos que cambian las distancias entre átomos i.e. las longitudes de los enlaces químicos y los ángulos entre ellos. Todas las vibraciones de una molécula ideal resultan de la superposición de estos  $3n - 6$  modos normales de vibración. Por lo tanto, como los niveles de energía vibracional son únicos para cada molécula, en el espectro de Raman e IR obtendremos una *huella digital* de la estructura molecular a partir del análisis de las bandas vibracionales caracterizadas por número de onda ( $\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$ ) i.e. energía, intensidad y ancho de banda.

### 4.1.2. Espectro Infrarrojo (IR)

El espectro se genera a partir de medir la transmitancia o absorbancia de la radiación IR después de interactuar con la muestra. Esta radiación contiene todas las frecuencias en la región IR del espectro electromagnético con cuantos de luz que tienen longitudes de onda  $\lambda$  en el rango de  $2.5 \dots 1000 \mu m$  y poseen energía de  $h\nu = h\tilde{\nu}c$  con  $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = 4000 \dots 10 cm^{-1}$ . Las bandas de absorción que aparecen en el espectro vienen caracterizadas por una frecuencia  $\nu_a$  (ver diagrama 6) que es proporcional a la diferencia de energía entre el estado base vibracional y los estados excitados, es decir si el fotón tiene la energía exactamente igual a la diferencia de energías entre los estados vibracionales, la molécula comenzará a vibrar y entonces absorberá dicho fotón lo cual se verá reflejado en el espectro y en particular nos dará información de los grupos funcionales presentes en los nanotubos de carbono.

Sin embargo, no todas las vibraciones aparecen en el espectro IR, ya que la física nos dice que la interacción de la radiación infrarroja con una molécula vibrando es posible si y solo si, el vector del campo eléctrico oscila con la misma frecuencia que el momento dipolar molecular. Finalmente, para que el modo normal de vibración  $k$  de una molécula este presente en su espectro vibracional (sea activo en IR) es necesario que se produzca una variación del momento dipolar permanente molecular con respecto a la coordenada normal de vibración  $q_k$ . El momento dipolar es un vector en el espacio y toma la siguiente forma a partir de la expansión de Taylor respecto a las coordenadas normales y entorno a la configuración de equilibrio  $q_k = 0$  tenemos:

$$\bar{\mu}_k = \bar{\mu}_0 + \left( \frac{\partial \bar{\mu}}{\partial q_k} \right)_0 q_k + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \bar{\mu}}{\partial q_k^2} \right)_0 q_k^2 + \dots$$

Una molécula con  $n$  átomos tiene  $3n - 6$  vibraciones normales una para cada coordenada normal  $q_k$ , entonces la vibración normal  $k$  es activa en el infrarrojo solo si:

$$\left( \frac{\partial \bar{\mu}}{\partial q_k} \right)_0 \neq 0$$

y entonces dicha banda asociada a la vibración aparecerá reflejada en el espectro IR situada en el correspondiente número de onda.

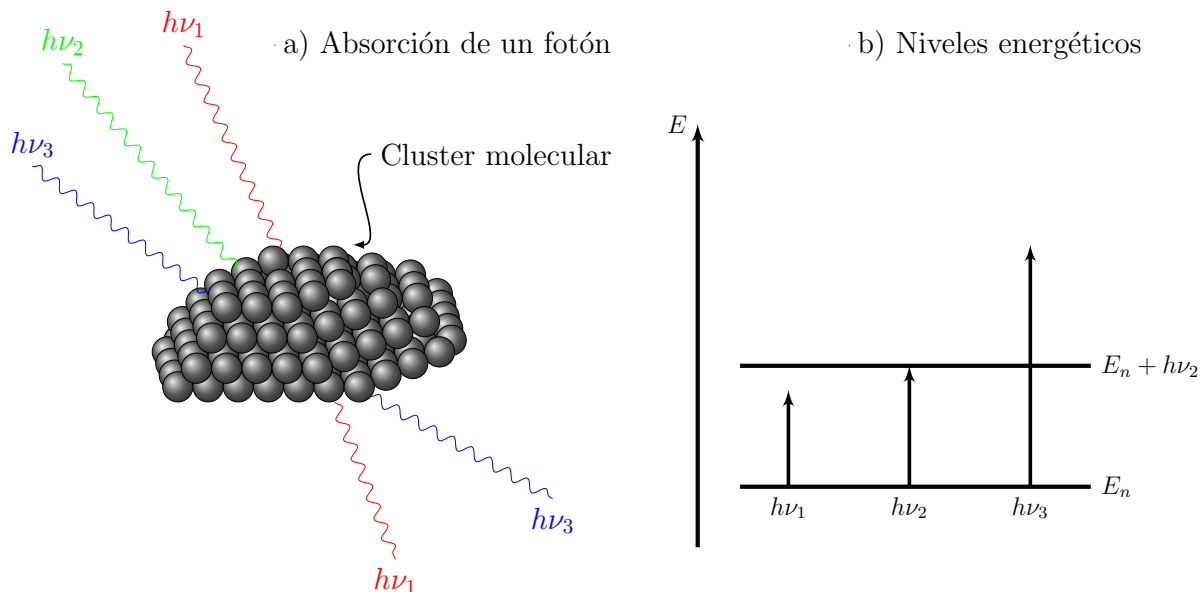


Diagrama 6. Principios de la absorción en el infrarrojo: a) fotones con energías  $h\nu_1$ ,  $h\nu_2$  y  $h\nu_3$  impactan las moléculas, solo el fotón con energía  $h\nu_2$  es absorbido; b) niveles energéticos  $E_n$  de la molécula que absorbió el fotón.

Para nuestros fines, la espectroscopia IR tiene su aplicación mas inmediata en el análisis cualitativo de las muestras para elucidar grupos funcionales presentes en el material, ya que no provee información acerca del esqueleto de carbono. Esta técnica es valiosa mayormente en tres caminos: muestra la presencia de los grupos funcionales, indica la ausencia de ciertos grupos funcionales que absorberían fuertemente en caso de estar presentes, confirma la identidad de un compuesto comparando con muestras de referencia ya conocidas. El diagrama 7, presenta un resumen simplificado de las regiones (espectro de números de onda) donde aparecen bandas asociadas a los principales grupos funcionales en química orgánica y es de notar que son números aproximados, ya que las frecuencias pueden cambiar debido a modificaciones químicas en la muestra y que para un análisis mas detallado se necesita complementar la información con otras técnicas espectroscopicas.

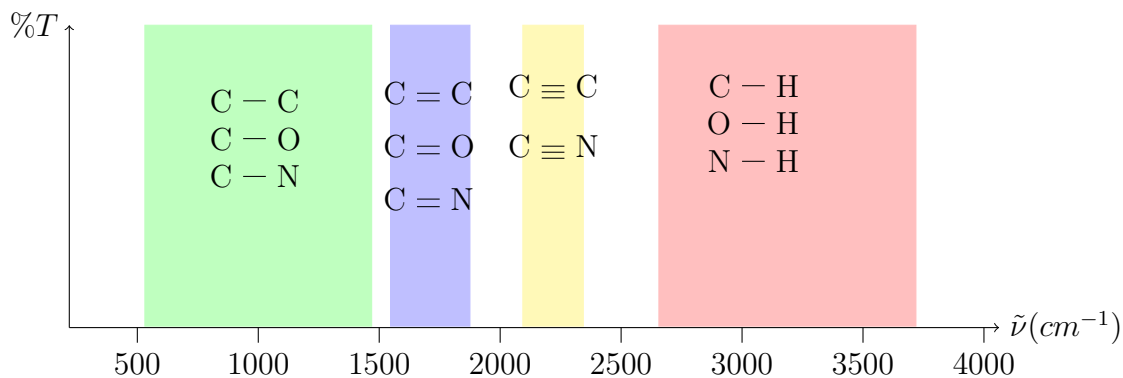


Diagrama 7. Resumen simplificado de las frecuencias vibracionales en la región IR para los grupos funcionales más representativos de las moléculas orgánicas.

La región en color verde (600 - 1400  $\tilde{\nu}$ ) es llamada la región de huella digital del material, ya que los picos presentes en ella dependen de vibraciones complejas que involucran a la molécula completa (multiplicidad de bandas) y es altamente improbable que dos compuestos distintos tengan el mismo espectro en esa región. Las otras tres regiones en el diagrama están relacionadas con algunos otros arreglos moleculares orgánicos particulares.

### 4.1.3. Espectro Raman

Dos tipos de scattering surgen cuando un fotón de energía  $h\nu_0$  impacta una molécula. El proceso elástico (Rayleigh) tiene mayor probabilidad que el proceso inelástico en el cual se intercambia una cantidad de energía vibracional (fonones) entre la molécula y el fotón. Este proceso inelástico es llamado Raman scattering y es el que mediremos. Por otra parte, como las propiedades mecánicas, térmicas y elásticas de los NTC están influenciadas por fonones, el espectro Raman provee información general a cerca de la estructura y propiedades físicas de los NTC. Durante un evento de Raman scattering, (1) un electrón es excitado de la banda de energía de valencia a la banda de energía de conducción por absorber un fotón, (2) el electrón excitado es scattered por emitir (o absorber) fonones, y (3) el electrón regresa a la banda de valencia emitiendo un fotón. Este proceso emite fotones con energías  $h\nu_{R^+} = h\nu_0 + h\nu_\alpha$  y  $h\nu_{R^-} = h\nu_0 - h\nu_\alpha$ , cediendo y

absorbiendo energía molecular respectivamente, con un fotón inicial de energía  $h\nu_0$ . Como a temperatura ambiente la mayor parte de las moléculas se encuentran en el estado base vibracional y de acuerdo a la ley de Boltzmann solo una pequeña parte se encuentran en estados vibracionales excitados, por tanto el proceso Raman que mediremos es el que transfiere energía a la molécula y resulta en un fotón de menor energía ( $h\nu_{R^-} = h\nu_0 - h\nu_\alpha$ ), ya que es mas probable que el proceso en el cual el fotón resultante absorbió energía de la molécula ( $h\nu_{R^+} = h\nu_0 + h\nu_\alpha$ ).

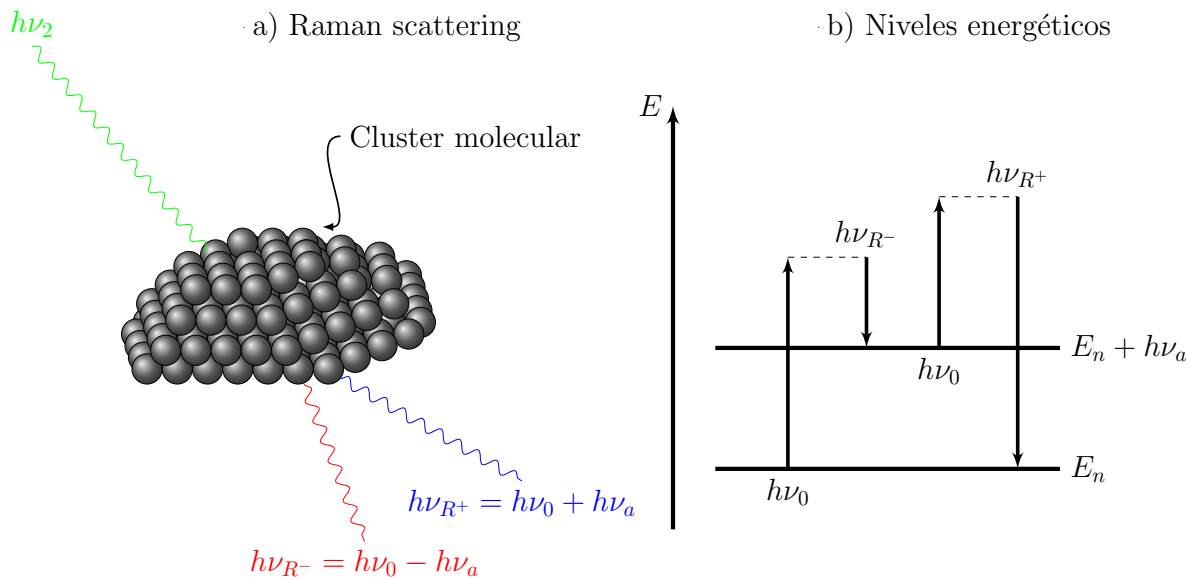


Diagrama 8. Principios de Raman scattering: a) Un fotón con energía  $h\nu_0$  impacta una molécula, un impacto elástico resulta en un fotón con la misma energía  $h\nu_0$ , un impacto inelástico puede resultar en fotones con energía mas pequeña o mas grande por una cantidad de energía vibracional  $h\nu_\alpha$ ; b) Niveles energéticos de los fotones involucrados.

Para que una vibración sea observada en el espectro Raman necesita satisfacer la siguiente condición para la polarizabilidad molecular. La teoría clásica nos dice que cuando una molécula esta expuesta a un campo eléctrico los electrones y el núcleo son forzados a moverse en direcciones opuestas y esto induce un momento dipolar  $\bar{\mu}'$  proporcional a la



intensidad del campo  $\bar{E}$  y al tensor de polarizabilidad molecular  $\alpha$ .

$$\bar{\mu}' = \alpha \bar{E}$$

En el caso de Rayleigh scattering el momento dipolar de la molécula oscila con la misma frecuencia que el campo eléctrico de frecuencia  $\nu_0$  y finalmente la molécula emite radiación electromagnética con frecuencia  $\nu_0$ .

La flexibilidad de los electrones y el núcleo en la molécula depende de las distancias mutuas. Si la distancia es pequeña el campo tiene una menor influencia en las partículas en comparación a distancias mas grandes. Por lo tanto la polarizabilidad de una molécula puede ser modulada por la vibración. En consecuencia el momento dipolar inducido y también la amplitud del campo emitido son modulados por la frecuencia de la vibración. Así la molécula se comporta como una antena y al medir la radiación emitida con un espectrómetro se encuentra una frecuencia central y a los lados bandas a una distancia  $\mp\nu_\alpha$ , estas bandas laterales representan los cambios Raman en la frecuencia de excitación definida como un cero. La ecuación 4-1 describe la modulación de la polarizabilidad de una molécula por una vibración con frecuencia  $\nu_k$ :

$$\alpha_k = \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q_k} \right)_0 q_k^0 \cos(2\pi\nu_k t) + \dots \quad (4-1)$$

Aquí  $q_k^0$  representa la coordinada normal. Como consecuencia de la irradiación, la magnitud del vector de campo eléctrico es modulada con la frecuencia  $\nu_0$ , y la molécula tiene un momento dipolar inducido:

$$\mu'_k = \alpha_0 \bar{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_k^0 \bar{E}_0 [\cos 2\pi(\nu_0 - \nu_k)t + \cos 2\pi(\nu_0 + \nu_k)t] \quad (4-2)$$

El primer término en la ecuación 4-2 describe Rayleigh scattering, el segundo término Raman Stokes y el tercero Raman anti-Stokes.

## 4.2. Termogravimetría (TGA)

TGA es una técnica muy versátil de análisis térmico para medir cambios en las propiedades físicas y químicas de los materiales como función del incremento de temperatura (con una tasa de calentamiento constante), o como función del tiempo (temperatura constante). Por medio de este análisis podemos obtener información acerca de fenómenos físicos, como transiciones de fase de segundo orden, vaporización, sublimación, absorción, adsorción y desorción. Así como de reacciones químicas de oxidación y reducción.

En este trabajo utilizaremos el equipo NETZSCH STA 449 C para medir la estabilidad térmica de los NTC después del proceso de funcionalización. Este equipo tiene un alto grado de precisión en tres medidas: cambio de masa, temperatura y cambio de temperatura; por lo tanto al interpretar las curvas termogravimétricas (pérdida de masa vs aumento de temperatura), obtendremos información de la estabilidad térmica, oxidación y temperatura de combustión de nuestras muestras en presencia de una atmósfera controlada.

## Parte II

### Objetivo

# Capítulo 5

## Hipótesis

La funcionalización de los nanotubos de carbono ha generado gran interés para las aplicaciones biomédicas ya que les permite interactuar químicamente con otras moléculas, aumentando su solubilidad y reduciendo su toxicidad. A fin de potencializar las posibles aplicaciones biomédicas de los nanotubos de carbono es imperativo generar métodos que favorezcan la incorporación de grupos funcionales en las paredes de los NTC minimizando en todo momento el riesgo de daño a la estructura superficial y tratando de evitar al máximo el contacto de los NTC con agentes tóxicos. En este trabajo los NTCPM se someterán a un proceso de oxidación en fase de gas asistida por microondas para enlazar a la psuperficie de los NTCPM grupos funcionales que contengan hidrógeno y oxígeno y como resultado obtener una superficie mas hidrofílica y así mejorar su interacción con las biomoléculas. Se propuso el método de oxidación en fase de gas asistida por microondas debido a que los métodos tradicionales de funcionalización implican tiempos muy largos, la generación de agentes tóxicos para el ambiente y además pueden inducir defectos estructurales en los NTCPM. Otra ventaja del método vía radiación de microondas es que se obtinene una mayor concentración de grupos funcionales en la superficie de los NTCPM, no utiliza agentes químicos sumamente tóxicos y no presenta un comportamiento invasivo sobre las muestras, lo cual motiva su uso para activar y acelerar reacciones químicas y procesos físicos.

Resaltando que este trabajo sigue la tendencia de la *química verde* para diseñar productos y procesos que reduzcan o eliminen el uso de sustancias peligrosas para el medio ambiente.

## 5.1. Objetivo general:

*Lograr la afinidad de los NTC con biomoléculas por medio de una funcionalización libre de solventes.*

### Objetivos particulares:

- Análisis mediante las técnicas FTIR, Raman, y TGA de los cambios producidos en los NTCPM como resultado de la funcionalización con moléculas de agua ( $H_2O$ ) y agua oxigenada ( $H_2O_2$ ), utilizando la técnica en fase de gas asistido por microondas.
- Determinar los parámetros óptimos de radiación para la funcionalización.
- Crear un método y sus condiciones para la generación del nuevo material conjugado NTC-PTFE.
- Establecer un proceso de funcionalización y de generación de nuevos materiales basado en la *química verde*.

## Parte III

# Desarrollo experimental

# Capítulo 6

## Equipos y Material

**Termobalanza TGA NETZSCH STA 449 C** 10 ng de resolución, atmósfera de Nitrógeno 20ml/minuto y aire 50ml/minuto.

**NICOLET ALMEGA XR Dispersive Raman** Equipado con un microscopio Olympus BX52 y con un láser Nd:YV04, 532 nm.

**NICOLET NEXUS 670 FT-IR** Resolución espectral de  $0.125\text{ cm}^{-1}$ .

**Bomba de vacío mecánica** Con este equipo de deshumidificaron los NTC y se evacuaron las ampollas al momento de sellar; en los rangos de tiempo que se utilizó la bomba se alcanza un vacío de  $10^{-3}$  torr.

**Baño de ultrasonido marca BRANSON 2510** Se utilizó para sonicar los viales en las pruebas de solubilidad y para la limpieza del instrumental del laboratorio.

**Bascula magnética marca OHAUS ADVENTURER** Con este equipo se midieron todas las masas involucradas en los experimentos en el rango de mg.

**Prensa hidráulica marca CARVER 3912** Empleada en la elaboración de las pastillas para las medidas FT-IR.

**Fuente de microondas marca MABE** Horno de microondas convencional con una potencia de entrada de 1800Watts y de salida 1000Watts, emitiendo a 2.54GHz.

**Nanotubos de carbono multipared** NTCPM marca Nanostructured Amorphous Materials INC. con una pureza mayor al 95 %, 10-20nm de diámetro y 10-30  $\mu\text{m}$  de longitud.

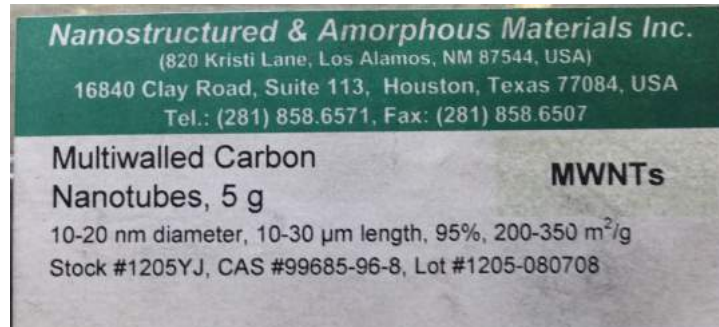


Figura 6-1: Nanotubos de carbono multipared.

**Agua tridestilada ( $\text{H}_2\text{O}$ )** Adquirido a J.T. Baker con una pureza mayor a 95 %.

**Agua oxigenada ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )** De uso comercial marca wetts, solución de 11 volúmenes de oxígeno.

**Tubos de vidrio borosilicato** De varios diámetros (7 mm, 15 mm), empleados para la elaboración de las ampollitas y para el sistema de sellado y evacuación de las ampollitas.



# Capítulo 7

## Diseño e instrumentación del sistema para funcionalizar los NTCPM.

Para tener un mejor control de las cantidades de reactivo y evitar la humidificación de nuestras muestras, la exposición a las microondas se llevó a cabo dentro de ampolletas de vidrio borosilicato selladas al vacío ( $10^{-3}$  torr). Para elaborar las ampolletas se utilizaron los tubos de vidrio borosilicato de 1 m de largo, diámetro externo de 7mm y diámetro interno de 4mm. Estos tubos se cortaron en tubos mas cortos de aproximadamente 18cm con ayuda del cortador industrial de punta tipo diamante. Finalmente, se sella con soplete un extremo del tubo y obtenemos un *tubo de ensayo* de 11cm de largo, el cual se lava en el baño de ultrasonido en tres fases de 5 minutos con distintos solventes.

### 7.0.1. Deshumidificación de los NTCPM

Previo a la colocación de los materiales y reactivos en dichas ampolletas, los NTCPM se sometieron a un proceso de deshumidificación para disminuir la mayor cantidad de moléculas adsorbidas en su superficie mientras están expuestos al ambiente y así tener un mejor control sobre la atmósfera dentro de la ampolleta. El objetivo es llevar a cabo

la reacción solo con la cantidad de material y reactivos deseada. La deshumidificación se hace bajo el siguiente procedimiento:

- Se tomaron del empaque original 100 mg de NTCPM y se colocaron en un *tubo de ensayo* similar a los fabricados para las ampollas pero con 15 mm de diámetro.
- El tubo con NTCPM se conecta a la llave de la bomba de vacío (ver figura 7-1).
- Una vez conectado el tubo que contiene los NTCPM, encender la bomba de vacío mecánica y abrir lentamente la llave cerrándola nuevamente de manera inmediata, repetir este proceso muchas veces. Es de notar que hay que tener bastante cuidado al abrir la llave de la bomba ya que los cambios de presión dentro del tubo provocan pequeñas explosiones en el aglomerado de NTCPM debido a que las moléculas previamente adsorbidas se están evaporando por eso es necesario abrir y cerrar la llave rápido y cuidadosamente para evitar que los NTCPM se escapen hacia a la bomba de vacío como resultado de las explosiones.
- Después de varias repeticiones del proceso anterior, en el momento que dejan de aparecer las explosiones se estabiliza el sistema y entonces se puede dejar abierta la llave de la bomba de vacío. Para completar la deshumidificación y garantizar que la mayor parte de las moléculas se han evaporado, se somete el sistema a un tratamiento térmico sin desconectar el vacío.
- En el momento que desaparecen las explosiones i.e. dejan de brincar los nanotubos, se introduce el tubo dentro de un horno (150°C). Se someten los NTCPM a un vacío de  $10^{-3}$  torr con una temperatura de 150°C durante 60 minutos para completar el proceso de deshumidificación y obtener los NTCPM para preparar las ampollas a irradiar.

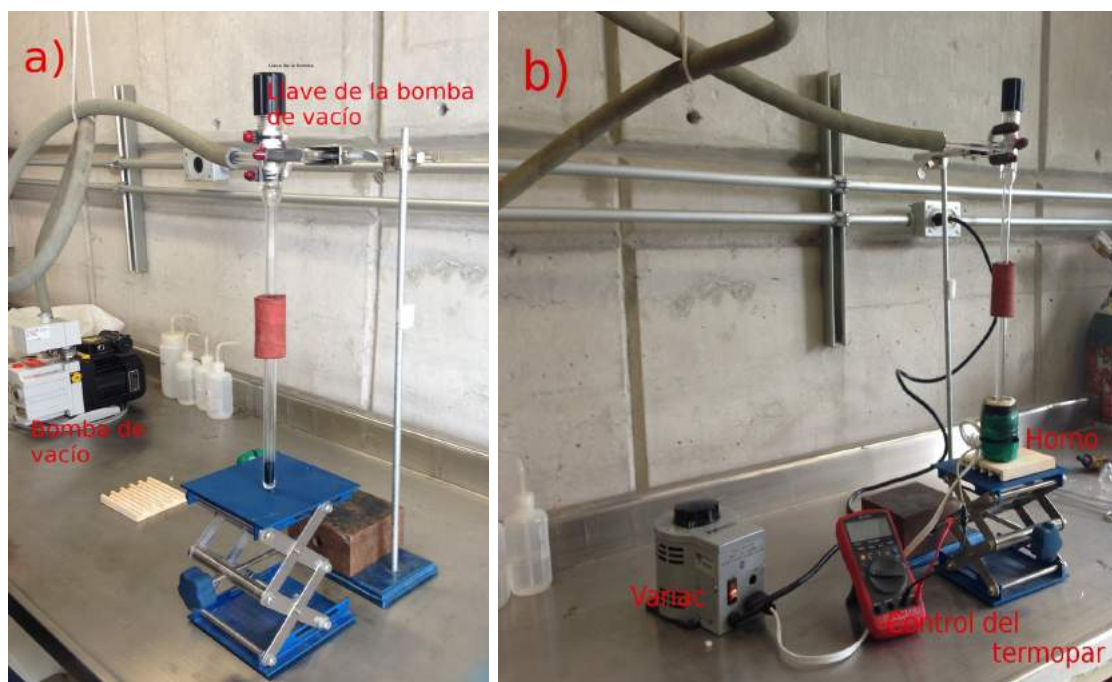


Figura 7-1: Sistema diseñado para deshumidificar los NTCPM. a) El tubo que contiene los NTCPM está conectado a la bomba de vacío, b) Tubo conectado a la bomba de vacío y sometido a un tratamiento térmico en el horno de cerámica, la temperatura es controlada con un termopar acoplado al multímetro.

## 7.0.2. Síntesis de los NTCPM funcionalizados

La funcionalización de los NTCPM y la generación del nuevo material conjugado NTCPM-PTFE se llevaron a cabo en el mismo tipo de ampollitas de vidrio de 5cm de largo i.e. la respectiva reacción se llevo a cabo con las mismas dimensiones volumétricas ( $.62 \text{ cm}^3$ ).

### Metodología de la funcionalización

En los *tubos de ensayo* de 7mm de diámetro y 18cm de largo fabricados anteriormente, se colocaron  $20(\pm)\text{mg}$  de los NTCPM deshumidificados e inmediatamente se colocaron  $25\mu\text{l}$  del respectivo reactivo  $\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Para sellar las ampollitas se coloca la parte inferior del tubo dentro de un baño de aproximadamente  $1^\circ\text{C}$ , e inmediatamente se co-



Figura 7-2: Proceso para colocar los NTCPM y los reactivos en los *tubos de ensayo*. Paso 1 colocar los NTCPM, paso 2 colocar el reactivo y paso 3 sellar con parafilm.

necta el tubo a la llave de la bomba de vacío por medio de empaques, una vez conectado el tubo se abre la llave de la bomba y se sella la ampollita con un soplete ver figura 7-3.

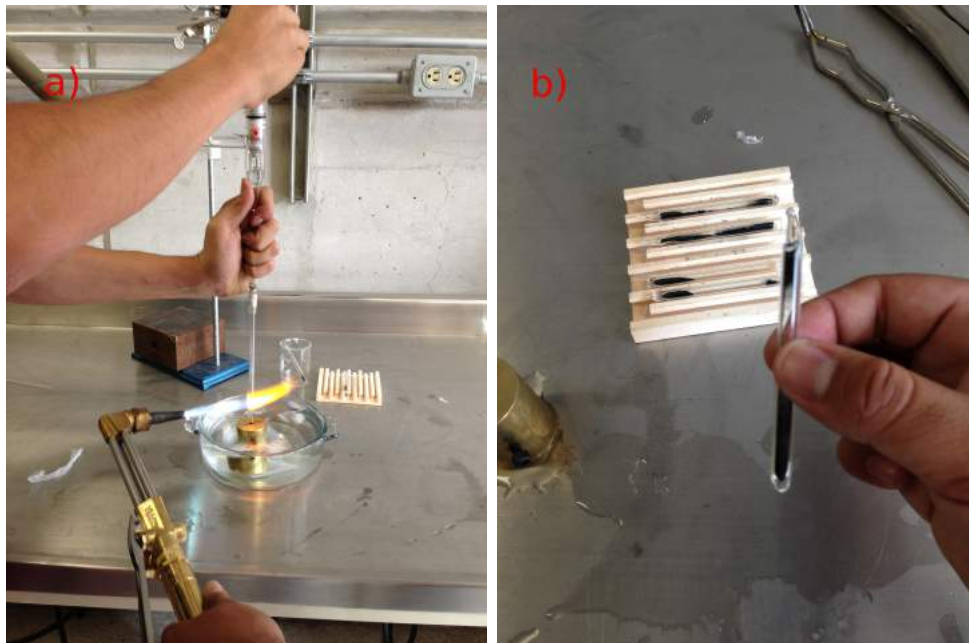


Figura 7-3: a) Sistema para sellar las ampollitas al vacío, diseñado para controlar la cantidad de reactivos y el volumen de las ampollitas. b) Ampollita de 5cm de largo lista para irradiar.

### 7.0.3. Radiación de las muestras

Investigaciones anteriores mostraron que los NTC presentan cambios estructurales significativos al ser irradiados con microondas a partir de 50s en una atmósfera de vacío [E. Álvarez Zauco, 2010]. Por lo tanto se decidió someter las muestras a tiempos de radiación de microondas en el rango de 10-100s variando cada 10s. Para todas las muestras el proceso de radiación de microondas se llevó a cabo dentro del horno de microondas colocando las ampollas sobre una base de teflón. Los NTCPM se distribuyeron uniformemente a lo largo de toda la ampolla para evitar puntos calientes y evitar el colapso de la ampolla. La funcionalización se da debido a que la radiación de microondas puede provocar una abrupta evaporación de las partículas catalíticas presentes en los NTC o el rompimiento de los enlaces de carbono principalmente en las tapas o en zonas de defectos estructurales, induciendo la generación de nuevos enlaces químicos [E. Álvarez Zauco, 2010].

Adicionalmente, durante el proceso de radiación se observaron destellos de luz *chispas* emitidas por los NTCPM dentro de las ampollas, suponemos que se trata de reacciones químicas tales como descomposición de las partículas catalíticas o reacomodos estructurales en las puntas o defectos de los NTCPM. En el caso de nuestro tratamiento la interacción de la radiación de microondas con las muestras resulta en un aumento de temperatura que provoca que los reactivos rápidamente se encuentren en estado gaseoso. Bajo estas condiciones de presión y temperatura los enlaces entre los átomos de carbono en las tapas y en las zonas de defectos en las paredes de los NTCPM se rompen y reaccionan con la atmósfera dentro de la ampolla resultando en un proceso de oxidación-funcionalización de los NTCPM. Nuestro sistema tiene muchas ventajas ya que se logra la oxidación-funcionalización en tiempos muy cortos de exposición a la radiación evitando un daño estructural significativo de los NTCPM.

## **7.1. Productos obtenidos y preparación de las muestras para la caracterización**

Después del proceso de radiación se prepararon las muestras para los respectivos análisis. Todas las ampollas irradiadas se abrieron de una punta con ayuda del cortador de vidrio industrial. Se sacaron los NTCPM de las ampollas y se sometieron a un proceso de deshumidificación al vacío igual al utilizado para los NTCPM prístinos. De manera particular para cada uno de los análisis la preparación fue:

### **7.1.1. Raman**

La espectroscopia Raman para los NTCPM funcionalizados no requiere una preparación especial de las muestras, dado que el equipo permite dirigir el láser directamente sobre un aglomerado del material.

### **7.1.2. FT-IR**

La técnica IR necesita utilizar sustratos o polvos invisibles a la radiación IR como matriz para las muestras. Nosotros trabajamos con pastillas de bromuro de potasio KBr, bajo el siguiente procedimiento:

1. Mezclar y triturar en el mortero de ágata .5mg de la respectiva muestra de NTCPM junto con 100mg de KBr.
2. Colocar el polvo grisáceo obtenido en la pastilladora
3. Prensar la pastilladora. Primero 30s con una tonelada e inmediatamente 90s con dos toneladas.
4. Se guardaron las pastillas en una campana de vacío para evitar que se humedescieran las muestras previo al análisis.

Es importante tomar en cuenta que tanto el KBr con los NTCPM se deben deshumidificar previamente para evitar al máximo la presencia de moléculas externas que absorben en la región IR (ej. agua).

### **7.1.3. TGA**

No se necesita previa preparación de las muestras para el análisis TGA.

### **7.1.4. Pruebas de solubilidad para los NTCPM**

Se realizaron pruebas de solubilidad en propanol y agua destilada.

1. Se colocó en viales de vidrio una solución de NTCPM en una concentración de 3g/L, para cada muestra y para cada disolvente.
2. Se sonicaron los viales durante 20 minutos e inmediatamente se colocaron en una superficie estable para ser fotografiados a diferentes tiempos y ver el cambio en el grado de agregación y solubilidad.

## Parte IV

# Análisis y discusión de resultados



## Capítulo 8

# Espectroscopia de infrarrojo (IR)

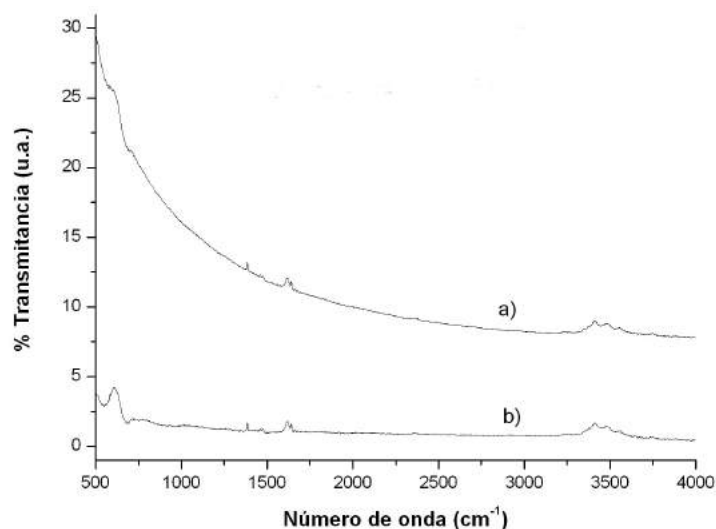


Figura 8-1: Transmittancia en la región infrarroja del espectro electromagnético. a) Espectro original obtenido directamente del espectrofotómetro, b) Espectro que muestra las bandas de los modos de vibracionales después de sustraer el background electrónico con el ajuste de un polinomio.

La espectroscopia IR muestra la presencia de nuevos grupos funcionales enlazados a las paredes, y tapas de los NTC. Sin embargo, la transmittancia en la región media del espectro IR es dominada por la contribución de la fluorescencia proveniente de las transiciones electrónicas de los NTC, para ver los modos vibracionales de los grupos funcionales

adheridos a los NTC debemos remover del espectro original la contribución electrónica. La figura 8-1 nos muestra como es removida la contribución electrónica utilizando un ajuste polinomial. Ahora podemos comparar el espectro que arrojan los nanotubos de carbono prístinos con el espectro de los nanotubos después del proceso de funcionalización para encontrar las nuevas bandas y asociarlas a los grupos funcionales. Después de sustraer la contribución electrónica, todos los espectros se normalizaron respecto a la banda del modo de flexión de CO<sub>2</sub> localizada en 669cm<sup>-1</sup> para poder hacer una comparación relativa a la intensidad y ancho de las nuevas bandas.

En todos los espectros aparecen 8 bandas muy marcadas con sus respectivas sub-bandas laterales menos intensas. Se encuentran alrededor de alrededor de 669, 1500, 1630, 1643, 2340, 2359, 3440 y 3525 cm<sup>-1</sup>; y dependiendo su número de onda son asignadas a los enlaces de carbono correspondientes.

<b>669cm<sup>-1</sup></b>	<b>1500cm<sup>-1</sup></b>	<b>1630cm<sup>-1</sup></b>
C-O, CO <sub>2</sub> modo de flexión	C-H, C=C metal, C=O	C=C, C=O, C=N, H <sub>2</sub> O
<b>2340cm<sup>-1</sup></b>	<b>2359cm<sup>-1</sup></b>	<b>2915cm<sup>-1</sup></b>
CO <sub>2</sub> estiramiento asimétrico	CO <sub>2</sub> estiramiento asimétrico	CH <sub>3</sub> , C-H, O-H
<b>3440cm<sup>-1</sup></b>	<b>3525cm<sup>-1</sup></b>	
C-H, O-H, C=O sobretono	O-H, C-H	

Tabla 8-1: Grupos funcionales asociados a las nuevas bandas IR presentes en los NTC funcionalizados.

## 8.1. NTC oxidados con H<sub>2</sub>O

En la figura 8-2 se muestran los espectros IR de los NTC prístinos y de los NTC funcionalizados (NTC-f) con H<sub>2</sub>O para los distintos tiempos de radiación. En los NTC-f aparecen 8 bandas muy marcadas con sus respectivas sub-bandas laterales menos intensas alrededor de 669, 1500, 2340, 2359, 1630, 1643, 3443 y 3540cm<sup>-1</sup>. En todas las muestras notamos un gran aumento de intensidad y un ligero corrimiento para las bandas de

2339 $\text{cm}^{-1}$  y 2359  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden al modo de estiramiento asimétrico de  $\text{CO}_2$  reportado en la literatura; recalando que siempre deshumidificamos las muestras previo al análisis y además sustraemos el espectro del aire previamente en el espectrofotómetro por lo tanto estos enlaces C–O están presentes en los NTC. La muestra de 50s exhibe la mayor intensidad para estas bandas (ver figura 8-3(b)).

En la figura 8-3 c) se observa a detalle la aparición de una banda *ancha* en la región de 3200-3600 $\text{cm}^{-1}$ ; dicha banda es asignada a las contribuciones de una amplia variedad de modos de estiramiento de enlaces del tipo O–H, el ancho indica que tenemos la presencia de distintos enlaces químicos del carbono con los grupos –OH, otra característica notable en esta zona es la aparición de una banda de agua muy marcada en la región de 3630-3900  $\text{cm}^{-1}$  (ver figura 8-3 c)). Adicionalmente, tenemos un conjunto de bandas localizadas en la región 1380-1590 $\text{cm}^{-1}$  (ver figura 8-3 a)) que no podemos asignar directamente a algún tipo de enlaces específicos, sin embargo complementa la información anterior para comprobar la presencia de grupos funcionales con oxígeno. Por último, tenemos dos bandas muy marcadas en 1630 y 1650 $\text{cm}^{-1}$  aproximadamente, estas dos bandas están relacionadas con la conjugación de los enlaces C=O con C=C o la interacción entre los enlaces C=C y grupos carbonilos.

## 8.2. $\text{H}_2\text{O}_2$

La figura 8-4 muestra los espectros IR de los NTC-f con  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Las principales bandas se encuentran alrededor de 680, 1500, 1635, 2300, 3270, 3445, 3532  $\text{cm}^{-1}$ , encontrando prácticamente los mismos enlaces con algunas variantes que veremos a continuación. En el caso de los NTC-f con  $\text{H}_2\text{O}_2$  no se observan cambios en intensidad para las banda de 2340 $\text{cm}^{-1}$  y 2359 $\text{cm}^{-1}$  comparando con el espectro de NTC prístinos, este resultado muestra una diferencia muy notable entre los espectros de los NTC funcionalizados con  $\text{H}_2\text{O}$  y los NTC funcionalizados con  $\text{H}_2\text{O}_2$  para estas dos bandas. Otra característica es el ancho de la banda de 669 $\text{cm}^{-1}$  ya que es mas fina para los NTC tratados con

H<sub>2</sub>O, corroborando la presencia de una mayor cantidad de enlaces O<sub>2</sub> cedidos por las moléculas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Por último los NTC-f con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no exhiben la banda en la región de 3630-3900 cm<sup>-1</sup> relacionada con las moléculas de agua. Es conclusivo a partir del análisis de los espectros IR que la funcionalización con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O en fase de gas asistida por microondas permite un sustancial incremento en la cantidad de grupos carbonilos y grupos hidroxilos adheridos a los enlaces libres que se generan en los defectos y en las tapas de los NTC debido al proceso de funcionalización.

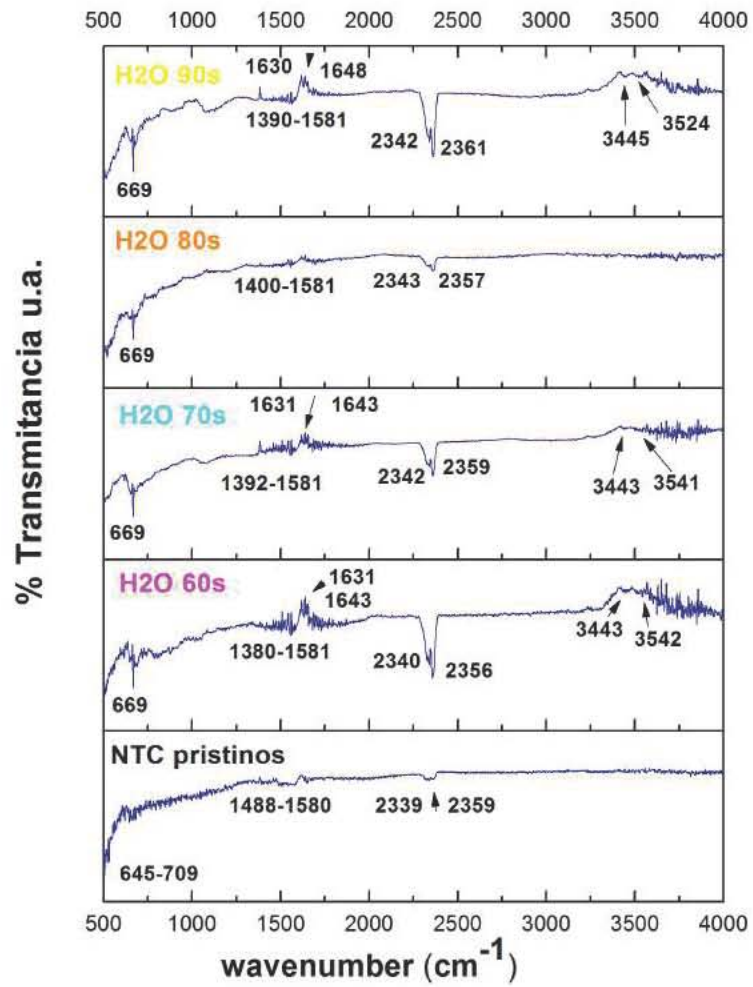
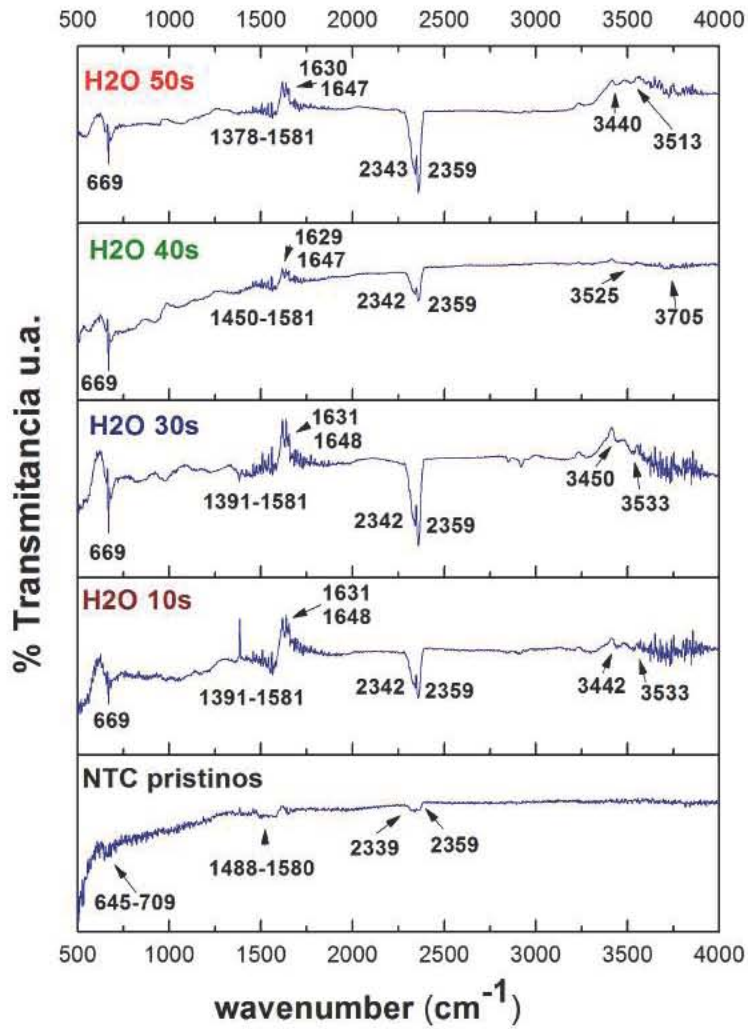


Figura 8-2: Espectros sin fluorescencia y normalizados de los nanotubos de Carbono funcionalizados con H<sub>2</sub>O para distintos tiempos de exposición (10s-90s) a la radiación de microondas.

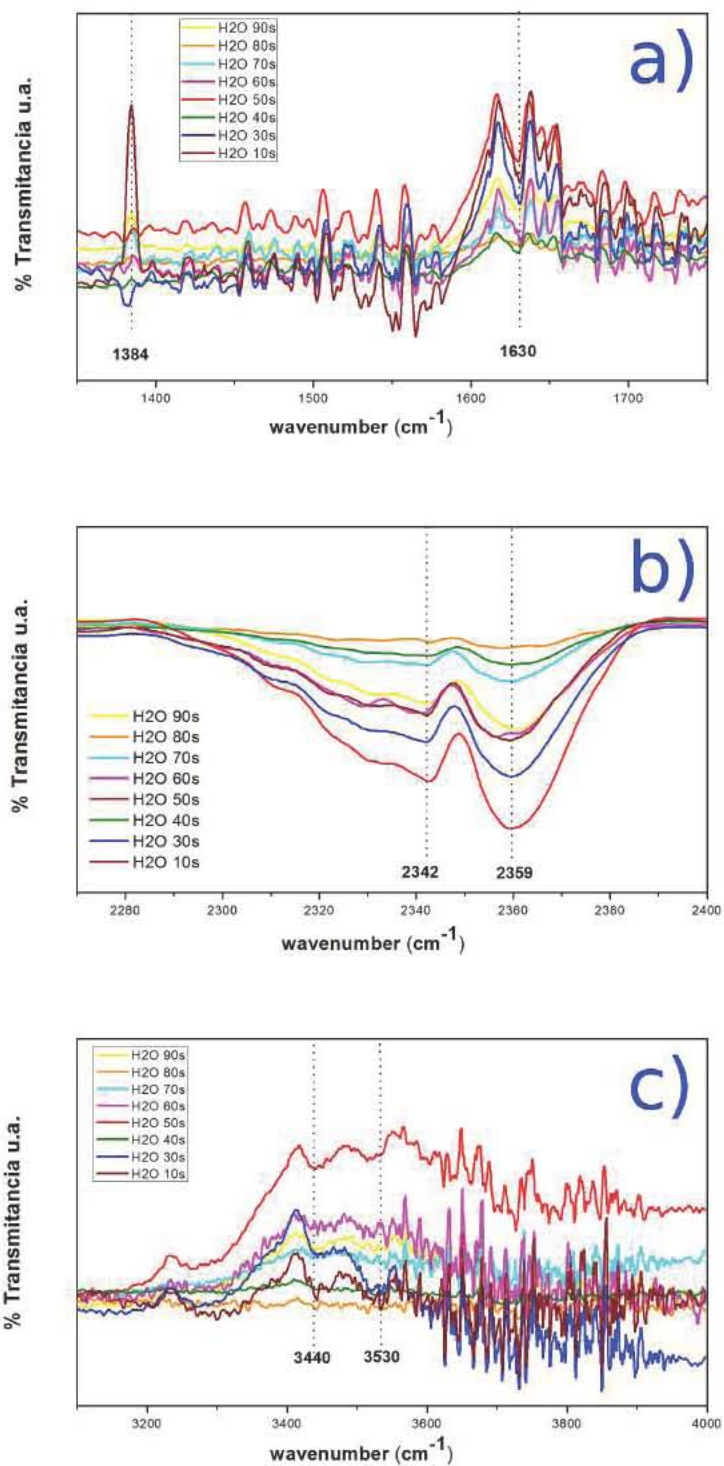


Figura 8-3: Espectros IR detallados con las bandas mas representativas de los NTC oxidados con H<sub>2</sub>O. a) región 1300-1800 $cm^{-1}$ , b) región 2250-2400 $cm^{-1}$  y c) región 3100-4000 $cm^{-1}$ .

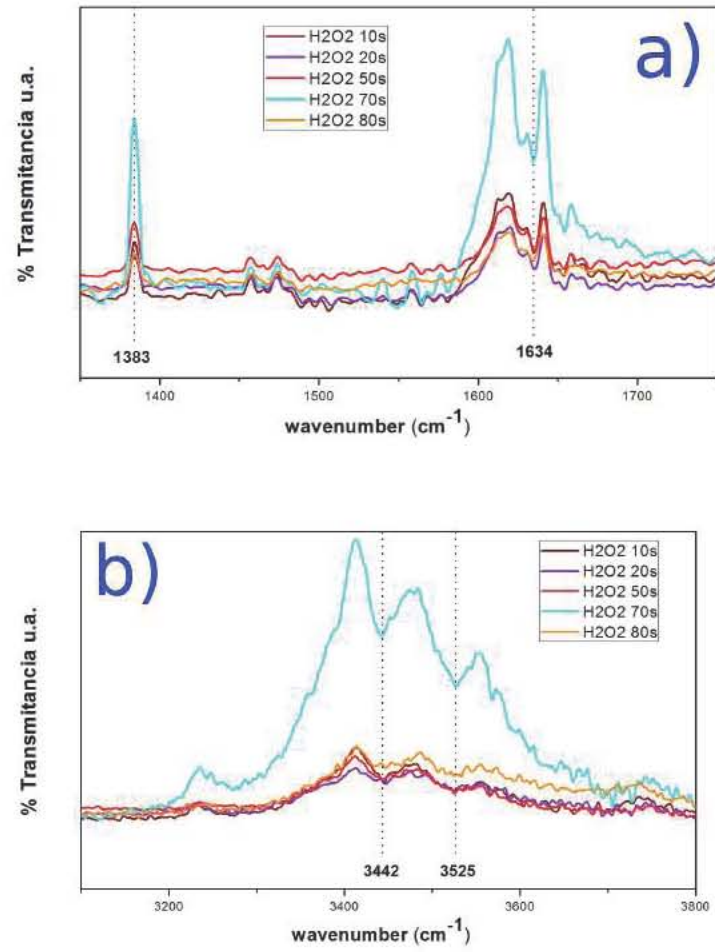
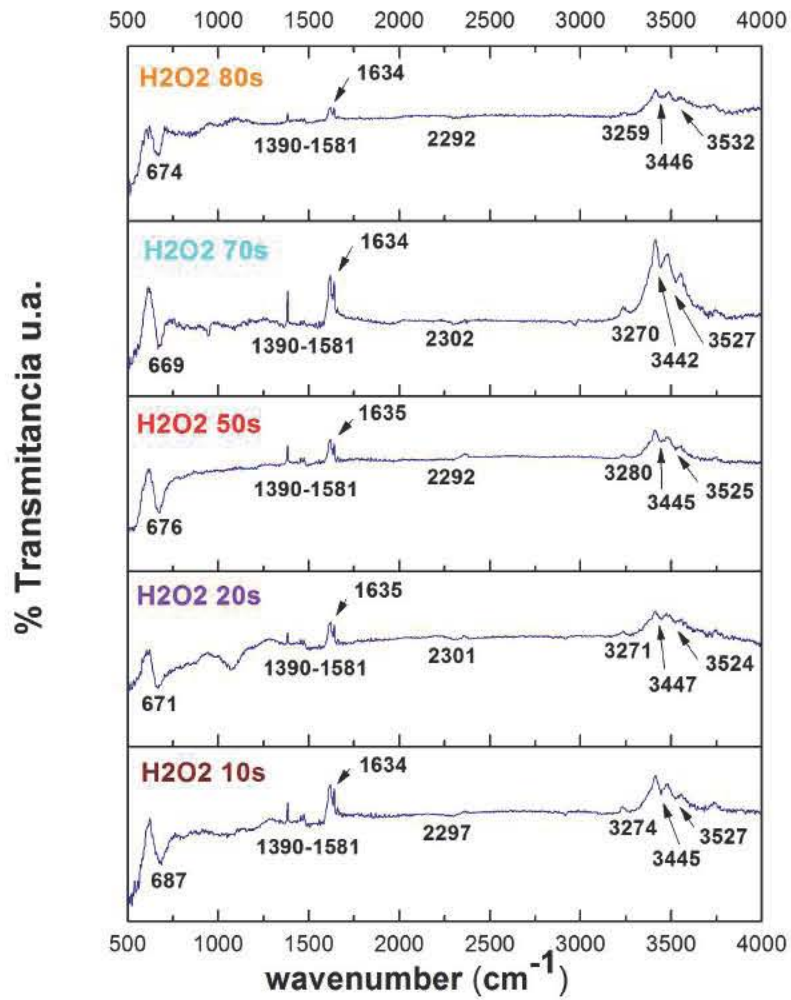


Figura 8-4: Espectros sin fluorescencia y normalizados de los nanotubos de Carbono funcionalizados con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para distintos tiempos de exposición a la radiación de microondas; a) región 1300-1800 $cm^{-1}$  y b) región 3100-3800 $cm^{-1}$ .

# Capítulo 9

## Raman

En todos los espectros Raman están presentes tres bandas muy marcadas que tienen el mismo rango de intensidades (ver figuras 9-1a y 9-2a). La banda que tiene su máximo alrededor de  $1300\text{cm}^{-1}$  es común para los materiales de carbono que contienen estructura desordenada  $\text{sp}^3$  y es llamada banda D, la banda situada alrededor de  $1590\text{cm}^{-1}$  es observada en los espectros de grafito bien ordenado y es la llamada banda G y por último notamos la presencia de una banda alrededor de  $2700\text{cm}^{-1}$  asignada al primer armónico de la banda D. La intensidad de la banda D y el ancho y corrimiento de la banda G nos dan información de la integridad estructural de los NTC y de la funcionalización en la superficie. Todos los espectros se normalizaron respecto a la intensidad de la banda D para poder hacer un análisis comparativo de intensidades y anchos de banda relativos. En la tabla 9-1 se muestran las relaciones de intensidad relativas a la banda D. La relación  $(I_G/I_D)_p$  para los NTC prístinos es de .89 y para los NTCPM modificados la relación  $(I_G/I_D)$  se encuentra en un rango de .85–.97 lo cual representa un ligero cambio respecto a los NTC prístinos, como resultado tenemos que los NTCPM modificados no sufrieron cambios estructurales significativos.



H <sub>2</sub> O			H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		
Tiempos	Banda G	Banda G*	Tiempos	Banda G	Banda G*
NTC prístinos	.89	.76	NTC prístinos	.89	.76
10s	.96	.97	10s	.89	.75
30s	.89	.72	20s	.97	.86
40s	.90	.78			
50s	.93	.80	50s	.92	.78
70s	.95	.86	70s	.95	.82
80s	.85	.69	80s	.97	.94
90s	.94	.82			

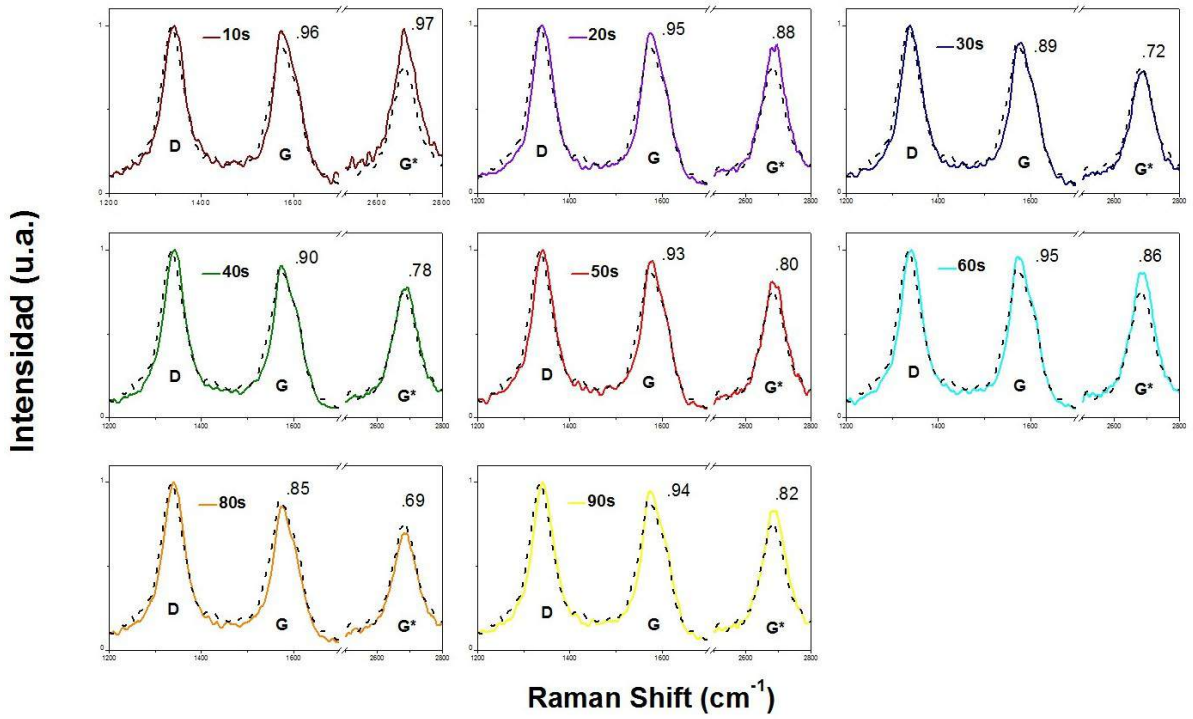
Tabla 9-1: Intensidades relativas de las bandas Raman para los NTC sometidos a distintos tiempos de radiación

## 9.1. NTCPM oxidados con H<sub>2</sub>O

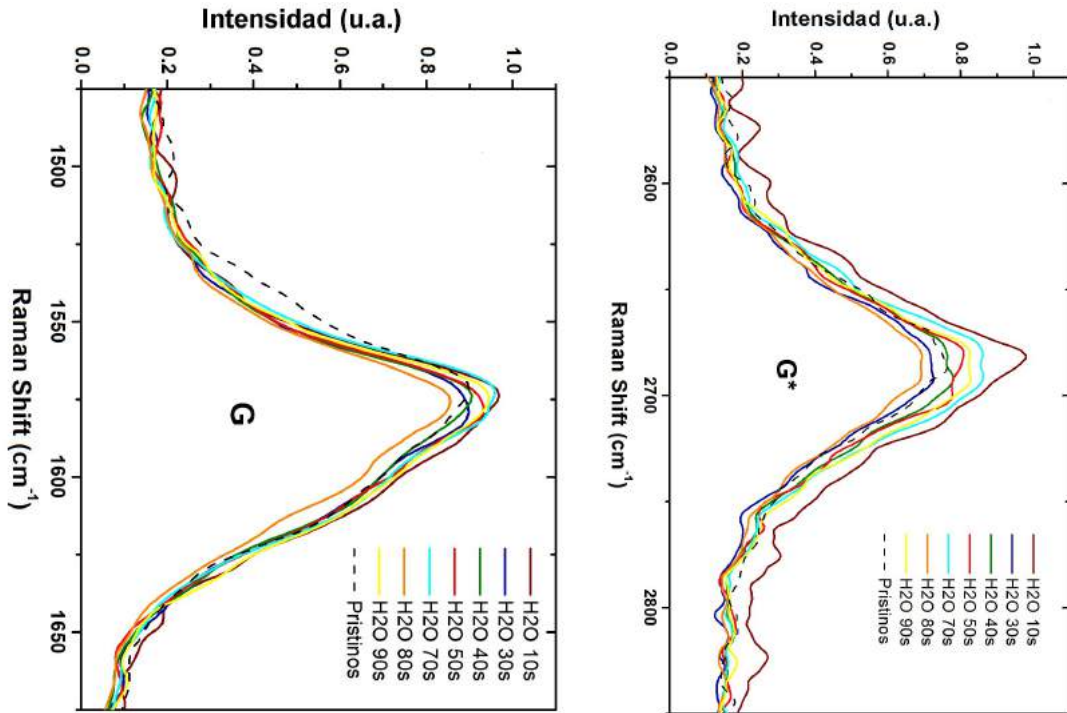
En los NTCPM oxidados con H<sub>2</sub>O la banda G (figura 9-1b) presenta un ligero corrimiento hacia números de onda mayores (cm<sup>-1</sup>), este corrimiento es probablemente asociado con los grupos funcionales -OH químicamente enlazados a las paredes de los NTCPM [Un Jeong Kim, 2005]. Esta propuesta es consistente con los resultados IR para las bandas encontradas en la región 3200-3600cm<sup>-1</sup> (ver figura 8-3c). Por otra parte, en algunos casos los NTCPM oxidados muestran un desdoblamiento de la banda G\* (ver figura 9-1c), particularmente la muestra de 50s para H<sub>2</sub>O exhibe claramente dos máximos en lugar de uno como los NTC prístinos, esta muestra presentó mayor intensidad en las bandas IR relacionadas con un mayor número de grupos funcionales en las paredes de los NTCPM, por lo tanto posiblemente estos desdoblamientos son provocados por tensiones moleculares acarreadas por nuevos enlaces químicos que modifican los modos de vibración molecular Raman.

## 9.2. NTCPM oxidados con $\text{H}_2\text{O}_2$

El corrimiento de la banda G (ver figura 9-2b) es hacia menor número de onda marcando una diferencia con los NTCPM oxidados con  $\text{H}_2\text{O}$ , relacionando dicha diferencia con las bandas de los grupos funcionales  $-\text{OH}$ , ya que se aprecia un mayor número de bandas en en la región  $3200\text{-}3600\text{cm}^{-1}$  del espectro IR para los NTC oxidados con  $\text{H}_2\text{O}$ . La banda  $\text{G}^*$  muestra desdoblamiento relacionados con tensiones tensiones moleculares acarreadas por nuevos enlaces químicos que modifican los modos de vibración molecular Raman. La banda  $\text{G}^*$  (ver figura 9-2c) que presenta claramente un desdoblamiento es la de 70s para  $\text{H}_2\text{O}_2$  conincidiendo nuevamente con la mayor funcionalización observada en el espectro IR al igual que en el caso de los NTCPM oxidados con  $\text{H}_2\text{O}$  fue la muestra de 50s.



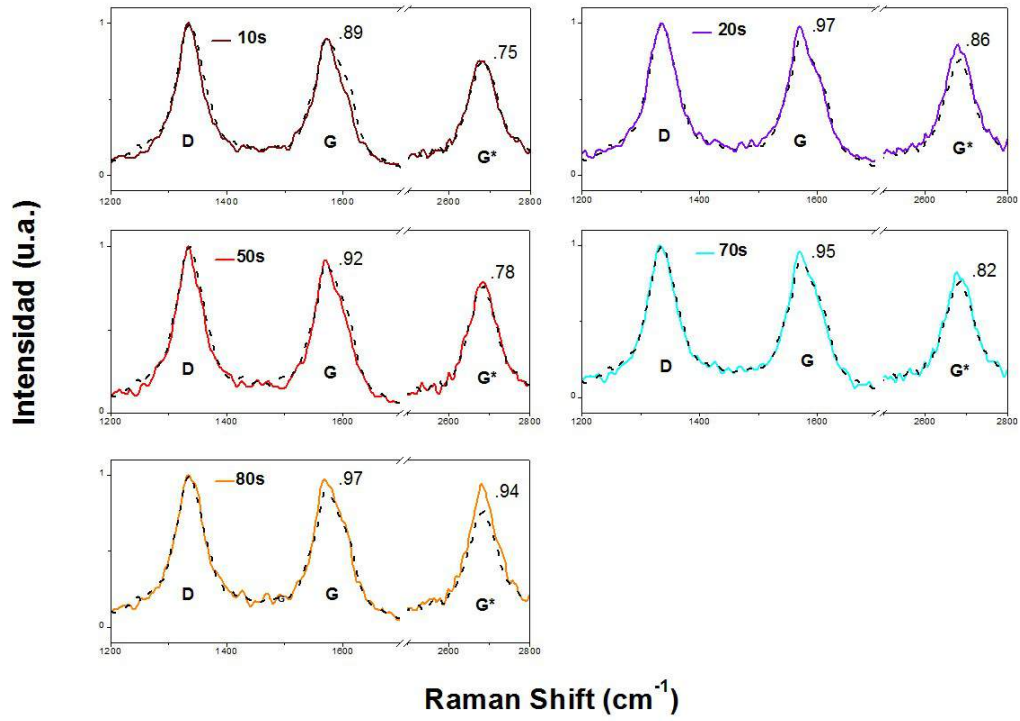
(a) Espectros completo



(b) Banda G

(c) Banda G\*

Figura 9-1: Espectros detallados de los NTC oxidados con H<sub>2</sub>O; la línea punteada es la referencia de los NTCPM prístinos.



(a) Espectros completo

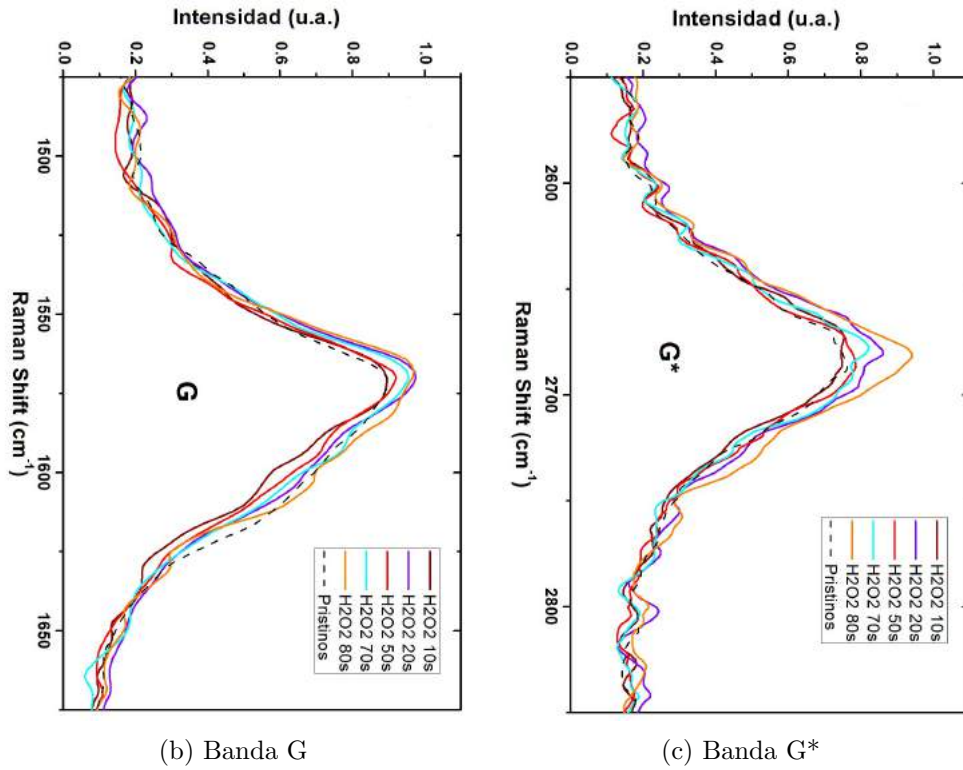


Figura 9-2: Espectros Raman detallados de los NTC oxidados con  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; la línea punteada es la referencia de los NTCPM prístinos.

# Capítulo 10

## Análisis termogravimétrico (TGA)

La tasa de calentamiento para todas las muestras fué de 5K/min con un aumento de temperatura lineal, la atmósfera dentro del horno estaba compuesta por aire extraseco (50ml/min) y nitrógeno con un flujo controlado (20ml/min). En la figura 10-1 se muestra la gráfica de pérdida de masa vs temperatura para los NTC prístinos, observando una gran estabilidad térmica del material ya que la pérdida de masa comienza a una temperatura (T1) de 288.5°C y la temperatura de combustión a presión atmosférica (T2) se da a 605.0°C como lo indica la derivada. La figura 12-2 muestra la pérdida de masa vs temperatura para los NTC oxidados. De manera directa se observa que nuestro tratamiento de oxidación no afecta notablemente la estabilidad térmica de los NTC (ver tabla 10-1) ya que todas las muestras mantienen el mismo rango de temperatura de combustión sin cambios significativos respecto a los NTCPM prístinos. Sin embargo, las gráficas indican que la temperatura de inicio de pérdida de masa (T1) cambia considerablemente para los nanotubos funcionalizados. Esta pérdida de masa para los nanotubos funcionalizados se debe a la desorción a temperaturas del orden de 200°C de los enlaces no covalentes en la superficie y a la pérdida de enlaces covalentes que alcanzan la energía de activación a temperaturas del orden de 200-400°C; dichas pérdidas de masa representan alrededor del 1 al 3% de la masa inicial total de NTC. En el caso particular de los nanotubos funcionalizados con agua la muestra que exhibe mayor pérdida de enlaces es

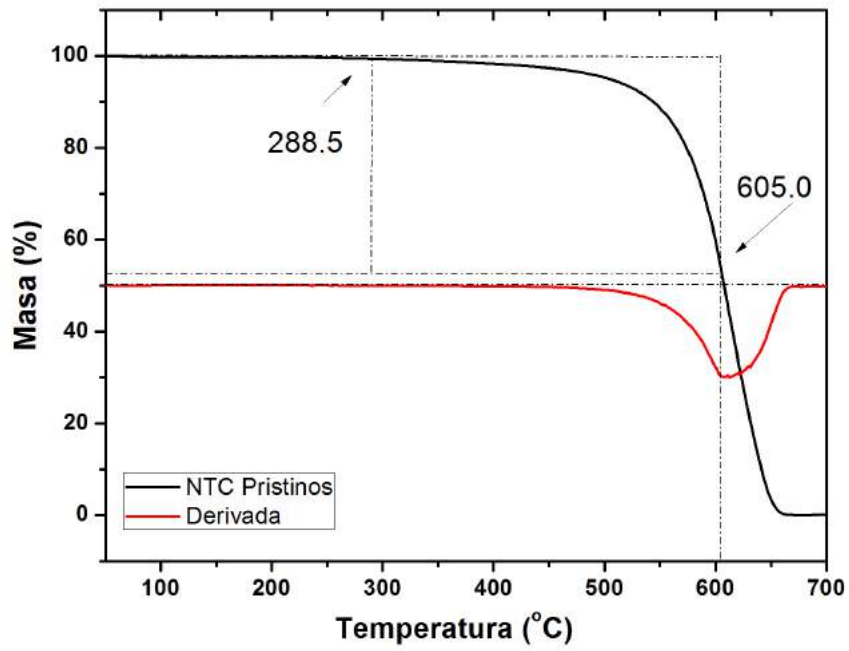
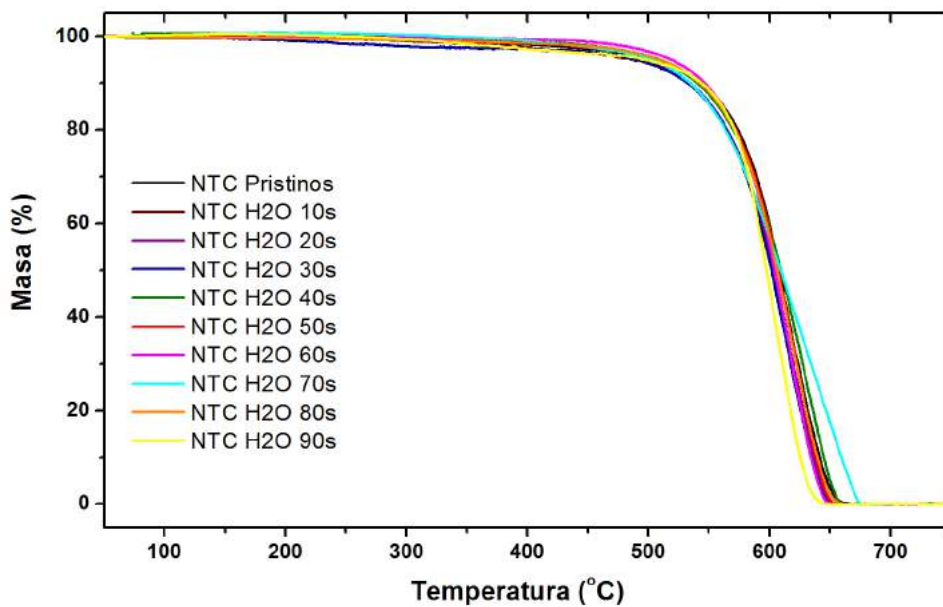


Figura 10-1: Análisis TGA de pérdida de masa vs temperatura para los NTC prístinos con su derivada

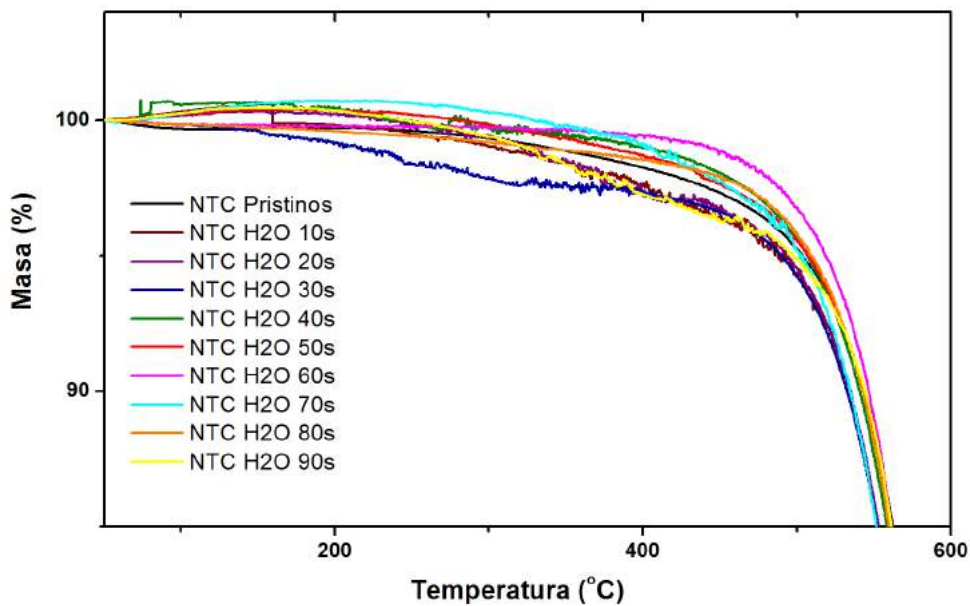
la de 30s, y para el caso de agua oxigenada es la muestra de 80s.

<b>H<sub>2</sub>O</b>		<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	
<b>Tiempos</b>	<b>T2</b>	<b>Tiempos</b>	<b>T2</b>
NTC prístinos	605.0	NTC prístinos	605.0
10s	615.7	10s	612.3
20s	616.7	20s	617.9
30s	613.7	30s	619.2
40s	622.9	40s	630.1
50s	616.5	50s	629.9
60s	613.1	60s	618.5
70s	627.5	70s	621.6
80s	618.7	80s	622.5
90s	601.4	90s	620.7

Tabla 10-1: Análisis termogravimétrico. T2 temperatura de combustión a presión atmosférica



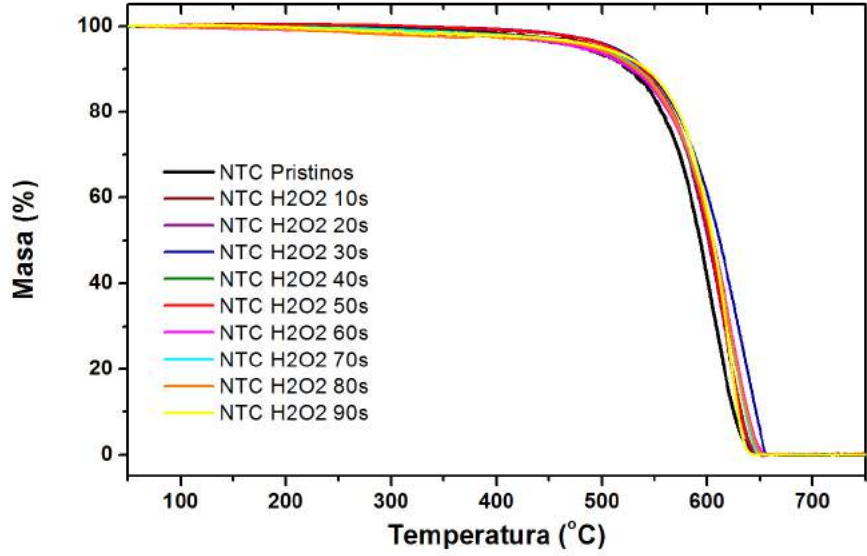
(a) Espectro completo



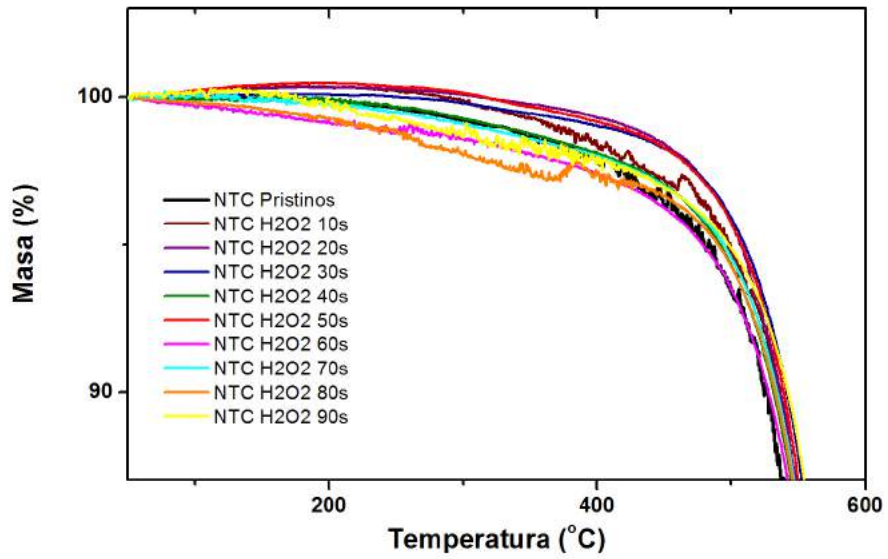
(b) Acercamiento superior

Figura 10-2: Análisis TGA de pérdida de masa vs temperatura para nanotubos oxidados con  $H_2O$ .





(a) Espectro completo



(b) Acercamiento superior

Figura 10-3: Análisis TGA de pérdida de masa vs temperatura para nanotubos oxidados  $H_2O_2$ .

# Capítulo 11

## Pruebas de solubilidad

Los nanotubos de carbono prometen aplicaciones en muy diversas áreas de biotecnología. Sin embargo, uno de los principales problemas intrínsecos de los NTC es su hidrofobicidad y muy poca solubilidad en la mayoría de los solventes comunes debido a su superficie lisa sin enlaces sobresalientes. Aunque diversos enfoques han sido introducidos para mejorar la dispersión de los NTC en diferentes solventes incluyendo agua, los retos actuales son encontrar procesos fáciles, simples y verdes; así como desarrollar estrategias para una producción a gran escala de dispersiones de NTC.

Primero que nada hay que aclarar voy dos conceptos básicos que involucran este análisis. Dispersión: un sistema en el cual partículas de algún tipo (ej. sólidos, gases, líquidos) son dispersadas en una sustancia de fase continua donde generalmente se forman coloides o suspensiones. Solubilidad: Esta relacionada con moléculas o iones y es la capacidad de disolverse de una sustancia en otra. La diferencia entre un coloide y una solución es que la solución es homogénea, permanece estable, no se separaba con el tiempo y no puede separarse por métodos de centrifugación o filtración. Para las pruebas de solubilidad se colocó en viales de vidrio una solución de dos mililitros del respectivo solvente ( $H_2O$ , propanol) con una concentración de 3gr/L de nanotubos de carbono. Una vez listos y sellados los viales se sonicaron por 15 minutos en un baño de ultrasonido para finalmente colocarlos en una superficie plana y fija de manera que permanecieran sin moverse para

tomar las fotografías a través del tiempo. Se eligió esta concentración ya que es común en experimentos de nanotoxicidad de NTC. La figura 11-1 muestra las fotografías de la solubilidad (a 0, 24 y 500 horas) de los NTC modificados para distintos tiempos de radiación.

Observación general: Es notable que todas las muestras en el tiempo 0 exhiben una muy buena dispersión de NTC y no aparecen agregados. Después de 24 horas todas las muestras presentan agregados en el fondo del vial, la solubilidad en agua presenta mayor estabilidad y en propanol al parecer todos los NTC se fueron al fondo del vial. A las 500 horas se mantiene la estabilidad para la solubilidad en agua y la solubilidad en propanol aparece igual a las 24 horas. Observaciones particulares: A las 0 horas al observar detalladamente los viales se notan pequeños agregados de NTC en las muestras b), c) y d) de la figura 11-1, entonces la mejor solubilidad se obtiene para los NTC oxidados con  $H_2O$ . A las 24 horas aparecen NTC en el fondo de todos los viales y además aparecen pocos agregados en el menisco de las muestras a) y b) para la solubilidad en  $H_2O$ . En el caso de la solubilidad en propanol se pierde la estabilidad pero se observan agregados en las paredes del vial, notando la mayor cantidad de agregados en las paredes para la muestra de 50s en la figura c) y para la muestra de 70s para la figura d), estas dos muestras coinciden con las muestras que presentaron la mayor intensidad en el espectro IR y el mas notable desdoblamiento de la banda  $G^*$  en el espectro Raman. Finalmente, a las 500 horas se mantiene la estabilidad en agua figura a) y b) encontrando que las soluciones de los NTC oxidados con  $H_2O$  son mas estables en  $H_2O$ .

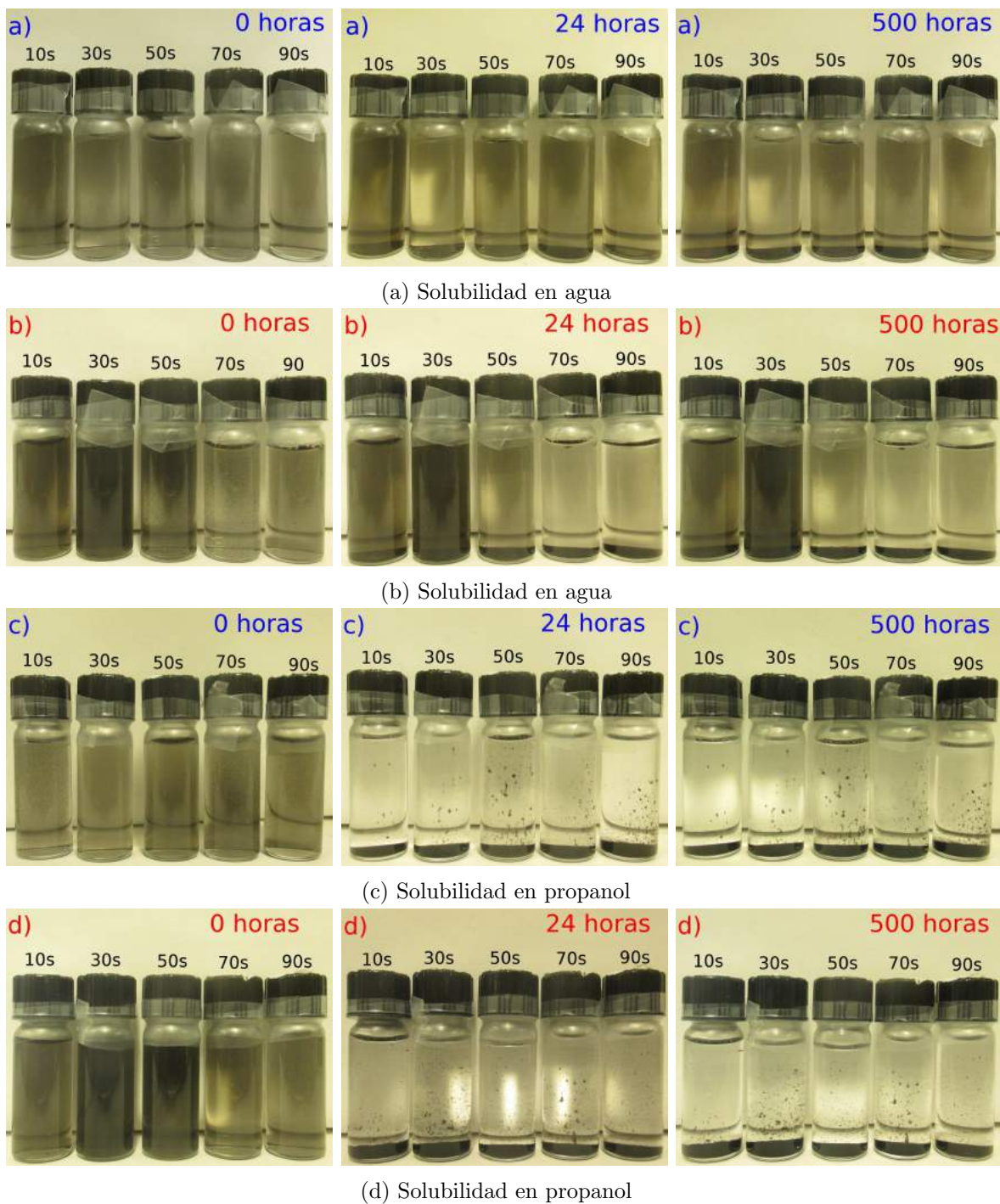


Figura 11-1: ►Solubilidad en agua de los NTC. a) muestras oxidadas con  $\text{H}_2\text{O}$ , b) muestras oxidadas con  $\text{H}_2\text{O}_2$ . ►Solubilidad en propanol de los NTC. c) muestras oxidadas con  $\text{H}_2\text{O}$ , d) muestras oxidadas con  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

# Capítulo 12

## Conjugado NTCPM-PTFE

### 12.1. Proceso para generar el conjugado NTCPM-PTFE

Se utilizaron tiras rectangulares de PTFE de 15mm de largo y 6mm de ancho que fueron recortadas de una lámina delgada de PTFE de uso comercial, ver figura 12-1a. En una de las caras de las tiras se distribuían superficialmente los NTCPM en distintas concentraciones o densidades superficiales (leve, moderada y saturada), después de colocar los nanotubos de carbono se enrollan dichas tiras tomando el eje de rotación paralelo al lado de 6mm de ancho, ver figura 12-1c. Se obtienen una especie de rollos con forma cilíndrica de 6mm de altura y aproximadamente  $3.6(\pm 1)$ mm de diámetro a partir de un corte transversal al cilindro, este diámetro depende de la concentración de nanotubos. Una vez listos los cilindros se colocan en el fondo del *tubo de ensayo* con ayuda de una espátula y entonces agregamos el reactivo  $30\mu\text{l}$  de  $\text{H}_2\text{O}$ , sellamos con parafilm y congelamos. Por último se procede a sellar las ampollitas al vacío utilizando el mismo sistema que en el caso anterior para la funcionalización de los NTCPM, ver figura 12-1b.

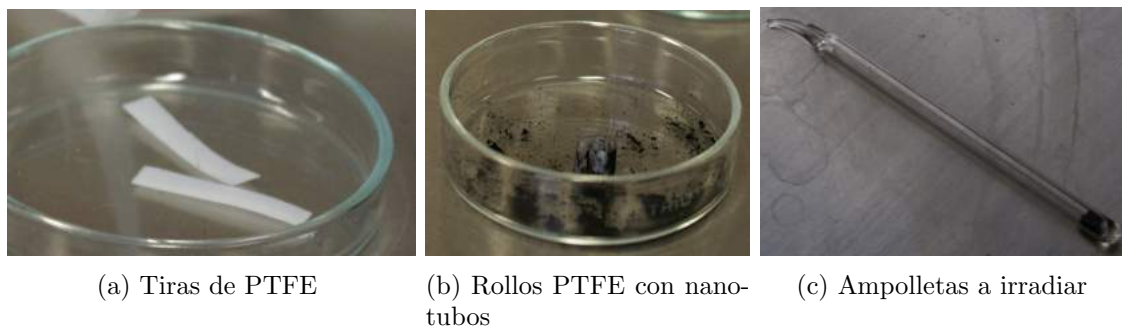


Figura 12-1: Preparación de las ampolletas para generar el nuevo material.

## 12.2. Radiación de las muestras

La radiación de microondas no solo coadyuva en el proceso de funcionalización de los NTCPM, además genera condiciones de temperatura y presión que permiten incrustar los NTCPM en la superficie del PTFE sin dañar la estructura y propiedades de los dos materiales. Las muestras que exhibieron una incrustación más homogénea de NTCPM en la superficie del PTFE, fueron las irradiadas con microondas por 90 s. Después de someter el nuevo material conjugado a la radiación se procedió a lavarlo en un baño de ultrasonido con propanol y agua para eliminar los residuos de NTCPM, ver figura 12-2b. Una vez limpio el material, se planchó en una prensa para obtener las láminas de 5x5 cm que fueron utilizadas para las pruebas de biocompatibilidad, ver figura 12-2c.

## 12.3. Pruebas de biocompatibilidad

- Los estudios indicaron que el PTFE con los NTCPM incrustados puede enlazar las proteínas NGF a diferencia de el PTFE sin nanotubos. Las pruebas in vitro con células PC12 se realizaron con ayuda de Ma. del Carmen Sánchez Soto del Instituto de Fisiología Celular de la UNAM, los resultados indicaron que las células PC12 se mantuvieron vivas en presencia del sustrato PTFE-NTCPM que previamente estuvo en contacto con NGF. Por lo tanto, el nuevo material conjugado es capaz



(a) Ampolleta dentro de la fuente de microondas

(b) Rollos irradiados

(c) Láminas para las pruebas de biocompatibilidad

Figura 12-2: Nuevo material conjugado.

de enlazar las proteínas y luego desorberlas en el medio de cultivo.

- Los estudios de biocompatibilidad realizados bajo la tutela del Dr. Marco Antonio Alvarez del Posgrado de odontología de la UNAM, arrojan excelentes resultados ya que muestran que los sustratos híbridos NTC-PTFE permiten la adhesión y proliferación de células troncales derivadas de médula ósea (BMMSC). Por lo tanto, podrían ser utilizados para mimetizar la matriz extracelular y permitir la regeneración de tejidos.

# Capítulo 13

## Discusión y conclusiones

- El análisis de espectroscopia IR muestra que se logró el proceso de funcionalización por medio de la técnica en fase de gas asistida por microondas y que dicha técnica es una alternativa sustentable que permite enlazar grupos funcionales a la superficie de los NTCPM. Todas las muestras presentan una variedad de enlaces del tipo OH en la región de  $3200\text{-}3600\text{cm}^{-1}$ , además un conjunto de bandas localizadas en la región  $1380\text{-}1590\text{cm}^{-1}$  y dos bandas muy marcadas en  $1630$  y  $1650\text{cm}^{-1}$  que indican la presencia de enlaces C–O en los NTCPM oxidados. A partir del análisis del espectro IR es conclusivo que la oxidación de los NTCPM con  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  permite un sustancial incremento en la cantidad de grupos carbonilos y grupos hidroxilos presentes en su superficie.
- El análisis Raman indicó que la radiación de microondas resulta útil para llevar a cabo procesos físicos no invasivos y no destructivos, ya que los NTCPM preservan su estructura principal después del tratamiento de oxidación asistido por microondas. La relación de intensidades Raman  $I_D/I_G$  para las bandas D y G no presenta cambios significativos respecto a los NTC prístinos. Por otro lado, la banda  $G^*$  presenta desdoblamiento asociados con nuevas moléculas presentes en los NTC. Los tiempos óptimos de radiación con los cuales se obtiene una mayor funcionalización son 50s para las muestras oxidadas con agua y 70s para las muestras oxidadas con



agua oxigenada.

- El análisis termogravimétrico (TGA) comprobó que los NTCPM oxidados preservan la estabilidad térmica que caracteriza a los NTCPM prístinos, ya que la temperatura de combustión a presión atmosférica T2 de los NTCPM oxidados no cambia significativamente respecto a la temperatura de combustión de los NTCPM prístinos. Adicionalmente, la temperatura de combustión T1 se modificó para los NTCPM oxidados, ya que los nuevos enlaces no covalentes se desorben a temperaturas del orden de 200°C y los nuevos enlaces covalentes se separan al alcanzar la energía de activación a temperaturas del orden de 200-400°C.
- Las pruebas de solubilidad indican que los nanotubos funcionalizados se dispersan fácilmente en agua y propanol, sin embargo, solo se logra la solubilidad en agua ya que los NTCPM oxidados se mantuvieron dispersos y con pocos agregados en agua después de 500 horas.
- Las pruebas con el material conjugado PTFE-NTCPM indicaron que la radiación de microondas genera las condiciones físicas para la funcionalización y la generación de nuevos materiales. Los estudios de biocompatibilidad arrojan excelentes resultados ya que muestran que nuestro material permite la adhesión de células troncales derivadas de médula ósea (BMMSC) y de proteínas de factor de crecimiento nervioso NGF, por lo tanto es viable para utilizarse como matriz de sistemas biológicos que podrían utilizarse para transportar cargos dentro del cuerpo humano o como matrices para regeneración de tejidos, entre otras aplicaciones. Actualmente, se tienen colaboraciones con distintos institutos e investigadores de manera interdisciplinaria, ya que estamos conscientes de que se necesita mucho mayor trabajo de investigación para evaluar la nanotoxicidad y los posibles riesgos al ambiente de los materiales nanométricos, utilizando entre otras estrategias diversos estudios in vitro e in vivo.

# Bibliografía

- AL FARAJ, A., C.K.L.G.E.A. In vivo imaging of carbon nanotube biodistribution using magnetic resonance imaging. *Nano Lett.* **9(3)**:1023–1027 (2009)
- BAUGHMAN RH, ZAKHIDOV AA, D.H. *Science* **297**:787–792 (2002)
- BERBER S, KWON YK, T. *Phys Rev Lett* **84**:4613–4616 (2000)
- C.D. SCOTT, S. AREPALLI, P.N..R.S. Growth mechanisms for single-wall carbon nanotubes in a laser-ablation process. *Appl. Phys. A* **72**:573–580 (2001)
- CHENG C, MLLER KH, K.K.E.A. Toxicity and imaging of multi-walled carbon nanotubes in human macrophage cells. *Biomaterials* **30**:4152–4160 (2009)
- COLLINS, P.G., B.K.I.M.E.A. Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes. *Science* **287**:1801–1804 (2000)
- COLLINS, P.G., Z.A.B.H.E.A. Nanotube nanodevice. *Science* **278**:100–103 (1997)
- DAI, H., W.E.L.C. Probing electrical transport in nanomaterials: conductivity of individual carbon nanotubes. *Science* **272**:523–526 (1996)
- E. ÁLVAREZ ZAUCO, V. A. BASIUK, D.A.N.Y.O. *Carbon* **10**:448 (2010)
- EBBESEN, T.W., L.H.H.H. Electrical conductivity of individual carbon nanotubes. *Nature* **382**:54–56 (1996)
- EBBESEN, T.W. Large-scale synthesis of carbon nanotubes. *Nature* **358**:220–222 (1992)

- ENDO, M. The production and structure of pyrolytic carbon nanotubes. *Phys. Chem. solids* **54**:1841–1848 (1993)
- HAGGENMUELLER R, RAHATEKAR SS, F.J.E.A. Comparison of the quality of aqueous dispersions of single wall carbon nanotubes using surfactants and biomolecules. *Langmuir* **24**:5070–5078 (2008)
- HARRIS, P.J.F. *Carbon nanotubes and related structures*. 4<sup>a</sup> edición. Cambridge university press (2004)
- HOU. Purification of carbon nanotubes. *Carbon* **46**:2003–2025 (2008)
- HUITLE, U.A.M. *FABRICACIÓN Y PURIFICACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO PARA EL DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE CONDUCTORES ELÉCTRICOS TRANSPARENTES*. INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL (2011)
- IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **354**:56–58 (1991)
- J. A. SÁNCHEZ-MÁRQUEZ, R.F.R.Y.O. Análisis de la modificación superficial de los nanotubos de carbono sometidos a distintos tratamientos de oxidación. *Universidad de Guanajuato* **23**:17–22 (2013)
- JAIN S, THAKARE VS, D.M.E.A. Toxicity of multiwalled carbon nanotubes with end defects critically depends on their functionalization density. *Chem Res Toxicol* **24**:2028–2039 (2011)
- KONG, J., F.N.Z.C.E.A. Nanotube molecular wires as chemical sensors. *Science* **287**:622–625 (2000)
- KONIG, K. Multiphoton microscopy in life sciences. *J. Microsc.* **200**:83–104 (2000)
- LIAO X, Z.X. Preparation, characterization and cytotoxicity of carbon nanotube-chitosan-phycoerythrin complex. *Nanotechnology* **23**:1–13 (2012)

- MANN M, ZHANG Y, T.K.W.T.E.G.M.M. *Microelectron Eng* **87**:1491–1493 (2010)
- NAKANISHI, T., A.T. Conductivity in carbon nanotubes with AharonovBohm flux. *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**:3027 (2005)
- NISH A, HWANG JY, D.J.N.R. Highly selective dispersion of single-walled carbon nanotubes using aromatic polymers. *Nat Nanotechnol* **2**:640–646 (2002)
- PENSABENE, V., V.O.R.V.E.A. Neuroblastoma cells displacement by magnetic carbon nanotubes. *IEEE Trans. Nanobiosci.* **7(2)**:105–110 (2008)
- PORTER AE, GASS M, B.J.E.A. Uptake of noncytotoxic acid- treated single-walled carbon nanotubes into the cytoplasm of human macrophage cells. *ACS Nano* **3**:1485–1492 (2009)
- SHI KAM, N.W., D.H. Carbon nanotubes as intracellular protein transporters: generality and biological functionality. *J. Am. Chem. Soc.* **127**:6021–6026 (2005a)
- SHI KAM, N.W., J.T.W.P.D.H. Nanotube molecular transporters: internalization of carbon nanotube-protein conjugates into mammalian cells. *J. Am. Chem. Soc.* **126**:6850–6851 (2004)
- SHI KAM, N.W., O.M.W.J.D.H. Carbon nanotubes as multifunctional biological transporters and near-infrared agents for selective cancer cell destruction. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102**:11600–11605 (2005b)
- SINGH, R., P.D.E.A. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **103**:3357–3362 (2006)
- SMALLEY, T.G.. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. *Chemical physics letters* **253**:49–54 (1995)
- TANS, S.J., D.M.D.H.E.A. Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires. *Nature* **386**:474–477 (1997)

- TANS, S.J., V.A.D.C. Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube. *Nature* **393**:49 (1998)
- TERRONES, M., H.W.H.J.E.A. Graphitic structures: from planar to spheres, toroids and helices. *Phil. Trans. R. Soc. A* **354**:2025–2054 (1996)
- TERRONES, H., T.M.H.E.E.A. New metallic allotropes of planar and tubular carbon. *Rev. Lett.* **84**:1716–1719 (2000)
- UN JEONG KIM, CLASCIDIA A. FURTADO, X.L..G.C. Raman and IR Spectroscopy of Chemically Processed Single-Walled Carbon Nanotubes. *JACS* **127**:15437–15445 (2005)
- W. KRATSCHEMER, LOWELL D. LAMB, K.F..D.R.H. Solid C<sub>60</sub>: a new form of carbon. *Nature* **347**:354–358 (1990)
- WEISSELDER, R. A clearer vision for in vivo imaging. *Nat. Biotechnol.* **19**:316–317 (2001)
- WU HC, CHANG X, L.L.Z.F.Z.Y. Chemistry of carbon nanotubes in biomedical applications. *J Mater Chem.* **20**:1036–1052 (2010)
- YAN L, ZHAO F, L.S.H.Z.Z.Y. Low-toxic and safe nanomaterials by surface-chemical design, carbon nanotubes, fullerenes, metallofullerenes, and graphenes. *Carbon* **3**:362–382 (2011)
- YU MF, LOURIE O, D.M.M.K.K.T.R. *Science* **287**:637–640 (2000)