



Modificación superficial asistida con energía ultrasónica de nanotubos de carbono con ácido maléico, ácido malónico y ácido tartárico

**Aidé Sáenz-Galindo¹, Karla Fabiola Rodríguez-Ramírez¹, Wendy Melisa Rubio-González¹,
Leticia Barajas-Bermúdez¹, Leticia A. Ramírez-Mendoza², Carlos A. Ávila-Orta², Rosa Martha Jiménez-Barrera²**

¹) Universidad Autónoma de Coahuila. Facultad de Ciencias Químicas. Cuerpo Académico de Química Orgánica.
Blvd. V. Carranza s/n, Col. República Oriente, Saltillo, Coahuila México, C.P.25280.

²) Centro de Investigación en Química Aplicada, Departamento de Materiales Avanzados
Blvd. Enrique Reyna Herosillo No. 140, Saltillo, Coahuila México. C.P.25294.

(*) aidesaenz@uadec.edu.mx

Recibido: 14/08/2015

Revisado: 30/12/2015

Aceptado: 15/04/2016

Resumen

Se realizó la modificación superficial de nanotubos de carbón de pared múltiple (NTCPM), empleando tres diferentes ácidos orgánicos como sustratos, asistiendo la modificación con energía ultrasónica, la cual ayudó a la dispersión de los NTCPM y a la modificación superficial de los mismos. Se emplearon soluciones acuosas saturadas de los ácidos orgánicos, a una temperatura de 50 °C, por 8 horas. Los NTCPM se caracterizaron mediante pruebas de dispersión empleando solventes polares y no polares, encontrando que en solventes polares se mantiene la dispersión por más de 24 horas. En las espectroscopias de FT-IR (ATR), se encontraron las bandas correspondientes del ácido carboxílico alrededor de 1725 cm⁻¹ y por microscopia electrónica de barrido, encontrando que los tres casos, se presenta una modificación superficial, además de determinar el % de modificación encontrando que el ácido malónico presentó un 3,83%.

Palabras claves: ácidos orgánicos; energía ultrasónica; nanotubos de carbono

Abstract

Surface modification of multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) was performed using three different organic acids as substrates. Modification was assisted with ultrasonic energy, which helped dispersion and surface modification of MWCNT. Aqueous solutions saturated of the organic acids were employed, at a temperature of 50 °C, by 8 hours. MWCNT are characterized by dispersion test at polar and non-polar solvents, finding that in polar solvent maintain dispersion by over 24 hours. FT-IR (ATR) carboxylic acid bands around 1725 cm⁻¹ were found and scanning electron microscopy reveals that all three cases showed surface modification, besides that malonic acid showed a 3.83 % of surface modification.

Keywords: Carbon nanotubes; Organic acid, Ultrasonic energy

Introducción

El uso de nanotubos de carbono (NTC) en la actualidad se ha convertido en una herramienta disponible para poder ser aplicada en diferentes áreas. Existen dos tipos de NTC, los de pared sencilla (NTCPS) y los de pared múltiple (NTCPM), sin embargo ambos presentan como inconveniente la formación de aglomerados, este comportamiento es debido a su naturaleza química, es decir en su mayoría está conformado por enlaces C-C, para abatir este inconveniente se cuenta con la modificación superficial, la cual puede ser de diferente naturaleza, covalente, no-covalente, absorción, etc.¹ Al modificar la superficie de los NTC, se aumenta la posibilidad de su manejo, y facilita la incorporación a diversas matrices poliméricas para la obtención de nano-materiales.

La modificación superficial de NTC proporciona una alternativa viable para su posible aplicación, específicamente

para la incorporación en matrices poliméricas y así poder obtener diferentes nanomateriales novedosos o mejorados, los cuales presentan importantes aplicaciones en diferentes áreas como: automotriz, médica, farmacia, entre otras. Sin embargo, para poder llevar a cabo este tipo de modificaciones, por lo general, se recurre a métodos agresivos como el uso de ácidos fuertes y altas temperatura que pueden dañar las nanoestructuras de carbonos²⁻⁵ empobreciendo así sus propiedades eléctricas y de conductividad⁶.

Afortunadamente hoy en día se cuenta con la filosofía de la Química Verde⁷, la cual propone emplear metodologías alternas para obtener los mismos o mejorados resultados, esta filosofía se caracteriza por estar basada en 12 principios, donde se enfatiza el uso de energías de activación emergentes dentro de sus principios, destacando el uso de la energía ultrasónica⁸.

La energía ultrasónica está basada en el principio de la cavitación la cual consiste en la producción de altas temperaturas y presiones dentro de un líquido. Las temperaturas de cavitación oscilan entre 1,000 hasta 10,000 K, más frecuentemente en el rango de 4,500-5,500 K. Es importante mencionar que la radiación acústica es considerada energía mecánica que se transforma en energía térmica⁹, este tipo de energía ayuda a la dispersión de las partículas a nivel nano, además de activar los enlaces C-C, para fomentar el anclaje de los sustratos a la superficie de los NTCPM, que poseen en sus estructuras hibridaciones sp^3 y sp^2 presentando enlaces dobles y sencillos¹⁰, los cuales pueden ser vulnerables a experimentar diversas reacciones químicas y de esta manera propiciar la modificación superficial.

Kim y colaboradores reportan en el 2008¹¹ una mejoría de la propiedad de dispersión y el aumento de la capacidad eléctrica en NTCPM mediante un tratamiento con HNO_3 y vibración ultrasónica, tales condiciones drásticas conducen a la apertura de las nanoestructuras, así como la formación de agujeros en las paredes laterales, seguido por un grabado oxidativo a lo largo de las paredes¹², por lo tanto es imperativo tener el cuidado apropiado durante el proceso para minimizar efectos adversos.

En el 2014 Cabello y colaboradores¹³, reportan la modificación superficial de NTCPM con ácido acético, empleando radiación ultrasónica, demostrando que este tipo de energía coadyuva a la dispersión de los NTCPM y a su vez al anclaje del ácido sobre la superficie, observando mediante microscopia que los NTCPM no presentaba daño alguno en la superficie, este tipo de NTCPM modificados presentan importantes aplicaciones en la obtención de una vasta variedad de nanomateriales.

Tomando en cuenta lo anterior, el objetivo de este estudio, es llevar a cabo las modificaciones superficiales de los NTCPM asistidas con energía ultrasónica empleando diferentes tipos de ácidos orgánicos, ajustando las condiciones de trabajo a la filosofía de la Química Verde.

Sección experimental

Modificación superficial de NTCPM asistida con energía ultrasónica con ácidos orgánicos

Los NTCPM utilizados fueron de grado industrial, con longitud de 5 a 10 μm , presentando un 95 % de pureza, contando con un área superficial $> 200 m^2/g$, los NTCPM fueron sintetizados mediante la técnica de deposición química de vapor, proporcionados por el Centro de Investigación en Química Aplicada. Todos los reactivos empleados fueron marca Aldrich, los cuales no requirieron una purificación previa. En tres matraces de fondo redondo se colocaron 200 mg de NTCPM, mezclados con las soluciones acuosas saturadas de cada uno de los ácidos orgánicos empleados: maléico, malónico y tartárico por separado, empleando 25 mL de agua. Una vez realizadas las mezclas de los NTCPM con

las soluciones saturadas de cada uno de los ácidos, se colocaron en un baño de ultrasonido BRANSON 5500, por 8 horas a una temperatura de 50 °C; terminado el tiempo de sonicación, se filtraron y se lavaron repetidas veces, para después secarlos por 24 hora a 50 °C.

Caracterización

Pruebas de dispersión a temperatura ambiente: se pesaron 0,5 mg de los NTCPM sin modificar y modificados, se colocaron en recipientes que contenían 5 mL de diferentes solventes, tanto polares como no polares, como agua, metanol, acetato de etilo y hexano, se sonicaron por 5 minutos a temperatura ambiente y se dejaron en reposo por un tiempo determinado.

Espectroscopia infrarroja FT-IR (ATR): para caracterizar por FT-IR (ATR) se empleó un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo GX-00 con aditamento de tipo ATR punta de diamante, las muestras no fueron sometidas a ningún tipo de tratamiento previo, se emplearon 32 barridos.

Microscopia electrónica de barrido: se empleó un microscopio de alta resolución Titan, Marca FEI rango de 80 a 300 kv. Las muestras fueron dispersadas previamente en acetona mediante energía ultrasónica por un tiempo de 2 horas.

Cuantificación de grupos ácidos: los NTCPM's modificados cuentan con la presencia de grupos carboxílicos sobre su superficie, los cuales es posible determinar cuantitativa-mente mediante su titulación ácido-base, conociendo así la cantidad porcentual de grupos carboxílicos presentes en la estructura del nanotubo. La metodología utilizada para la titulación fue basada en el Método de Bohem¹⁴.

Método de Bohem: colocar 5 mL de una solución de 0,01 N de NaOH en NaCl 0,01 N en un matraz que contiene 10 mg de NTCPM's oxidados. El matraz se cerró herméticamente y se colocó en una parrilla de agitación a temperatura ambiente por 24 horas. La muestra se filtró y se tituló con HCl 0,01 N en solución de NaCl¹⁴.

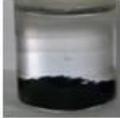
Resultados

Los NTCPM modificados se caracterizaron mediante diferentes técnicas con la finalidad de comprobar la modificación superficial de los NTCPM.

Pruebas de dispersión a temperatura ambiente

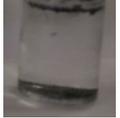
En la tabla 1 se presentan los resultados de la dispersión de los NTCPM con ácido maléico (NTCPM-Maléico), mostrando la mejor dispersión en metanol en comparación de los demás solventes (agua, acetato y hexano), esta dispersión se mantuvo por más de dos meses; por el contrario, se observa la menor dispersión en acetato de etilo, presentando precipitación de los NTCPM al paso de 48 horas, los NTCPM-Maléico alcanzaron una dispersión estable en agua, por 24 horas, al usar hexano la dispersión es casi nula recién modificado, demostrando así el carácter hidrofílico de los NTCPM una vez modificados.

Tabla 1: Pruebas de dispersión a temperatura ambiente de NTCPM-Maléico.

Tiempo	Agua	Acetato de etilo	Metanol	Hexano
Recién modificados				
48 h reposo				
1 mes				
2 meses				

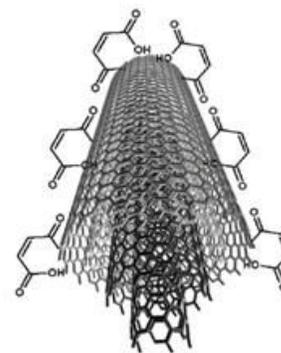
En la tabla 2, se presenta el comportamiento de los NTCPM sin modificar, el cual se denominó blanco, donde se observa en general que los NTCPM tienen a precipitar, al usar agua como solvente altamente polar los NTCPM tienen a presentar la mayor repulsión, esto debido a su naturaleza química.

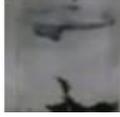
Tabla 2: Pruebas de dispersión a temperatura ambiente de NTCPM sin modificar "blanco".

Tiempo	Agua	Metanol	Hexano
Recién modificados			
48 h reposo			

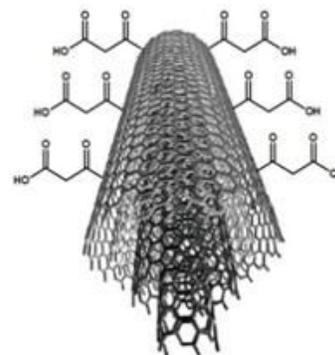
Mediante esta prueba de caracterización simple, confirmamos una modificación en la superficie de los NTCPM, teniendo como hipótesis la estructura mostrada en la figura 1, destacando la presencia de interacciones del tipo π - π . Es importante destacar que después de una exhaustiva revisión bibliográfica no existen reportes de modificaciones de este tipo.

En la tabla 3, se presentan los resultados de las pruebas de dispersión de los NTCPM-Malónico en los diferentes solventes, estos presentan una dispersión mayor en metanol, sin embargo, la estabilidad disminuye en un mes, la dispersión de los NTCPM-Malónico en acetato de etilo fue pobre, disminuyendo su estabilidad a las 48 horas, al igual que en agua, mientras que en hexano la dispersión fue nula.

**Fig. 1:** Posible interacción entre el NTCPM y el ácido maléico.**Tabla 3:** Pruebas de dispersión a temperatura ambiente de los NTCPM-Malónico.

Tiempo	Agua	Acetato de etilo	Metanol	Hexano
Recien modificados				
48 h reposo				
1 mes				
2 meses				

Se propone como hipótesis la modificación del NTCPM con el ácido malónico, mediante la estructura mostrada en la figura 2.

**Fig. 2:** Posible interacción entre el NTCPM y el ácido malónico.

El comportamiento de los NTCPM-Tartárico, se presenta en la tabla 4, donde se observa una mayor dispersión en metanol, alcanzando una estabilidad mayor a un mes, seguido de los NTCPM modificados en acetato de etilo, los

cuales mostraron una elevada dispersión durante 1 mes, mientras que en agua y hexano la estabilidad fue casi nula, tendiendo los NTCPM a precipitar, con mayor rapidez en el solvente no polar, esto debido al carácter hidrofílico que presentan los NTCPM después de la modificación.

Tabla 4: Pruebas de dispersión a temperatura ambiente de los NTCPM-Tartárico.

Tiempo	Agua	Acetato de etilo	Metanol	Hexano
Recién modificados				
48 h reposo				
1 mes				
2 meses				

Para la modificación de los NTCPM se tiene como hipótesis la estructura mostrada en la figura 3, destacando las interacciones de puente de hidrogeno, van der Waals e inclusive interacciones π - π debido a los dos grupos carbonilo presente en la molécula. La modificación que presentó el ácido tartárico fue mayor en metanol, por lo cual podría presentar interacciones con el solvente mediante los grupos -OH.

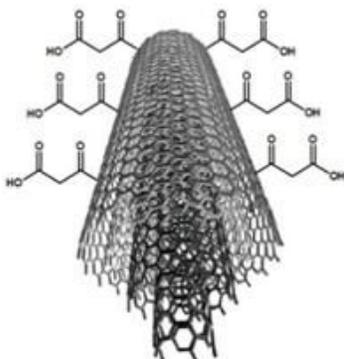


Fig. 3: Posible interacción entre el NTCPM y el ácido tartárico.

En el espectro de FT-IR(ATR) de los NTCPM modificados con el ácido maléico, mostrado en la figura 4, se observan las bandas características del ácido, teniendo una señal alrededor de 2900 cm^{-1} debido al estiramiento del enlace

O-H perteneciente al grupo COOH, así como también se observan vibraciones de estiramiento del grupo C=O en 1700 cm^{-1} y el estiramiento C=C, en 1563 cm^{-1} .

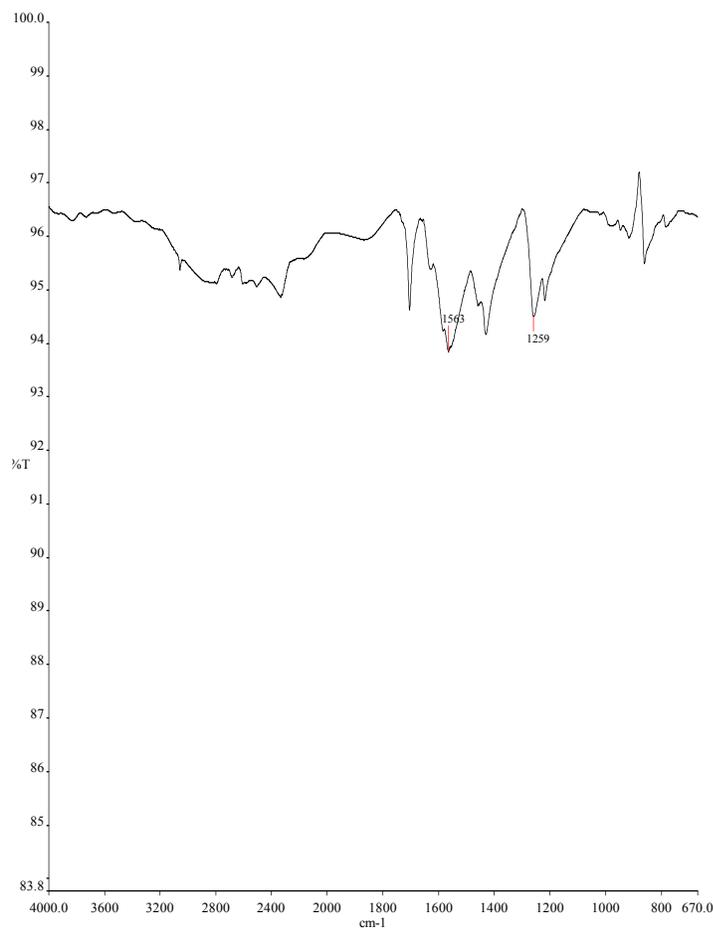


Fig. 4: Espectro de FT-IR (ATR) de NTCPM-Maléico modificados mediante energía ultrasónica.

En el espectro de NTCPM modificados con el ácido maléico (figura 5), se presenta las señales de 3162 cm^{-1} correspondientes al estiramiento del enlace O-H, en 2917 cm^{-1} la banda del estiramiento C-H, y en 1687 y 1719 cm^{-1} la banda de los estiramiento del C=O, es importante destacar que se presentan dos bandas en esta región debido a la estructura del ácido maléico.

En el espectro de FT-IR (ATR) de NTCPM modificados con el ácido tartárico, mostrado en la figura 6, se observa la señal en 1707 cm^{-1} debida a las bandas de tensión del enlace carbonilo (C=O), la banda alrededor de 3300 cm^{-1} aproximadamente del estiramiento del enlace O-H, y en 1080 cm^{-1} debido a la tensión del enlace C-O. Boyer y colaboradores¹⁵ reportaron la funcionalización del NTCPM con un tratamiento de mezcla ácida observando los picos en 3443 y 1405 cm^{-1} asociados a los enlaces hidroxilos (-OH) que pueden estar formando parte de los grupos carboxílicos incorporados durante el tratamiento, sin embargo, el método de modificación es muy agresivo y tóxico.

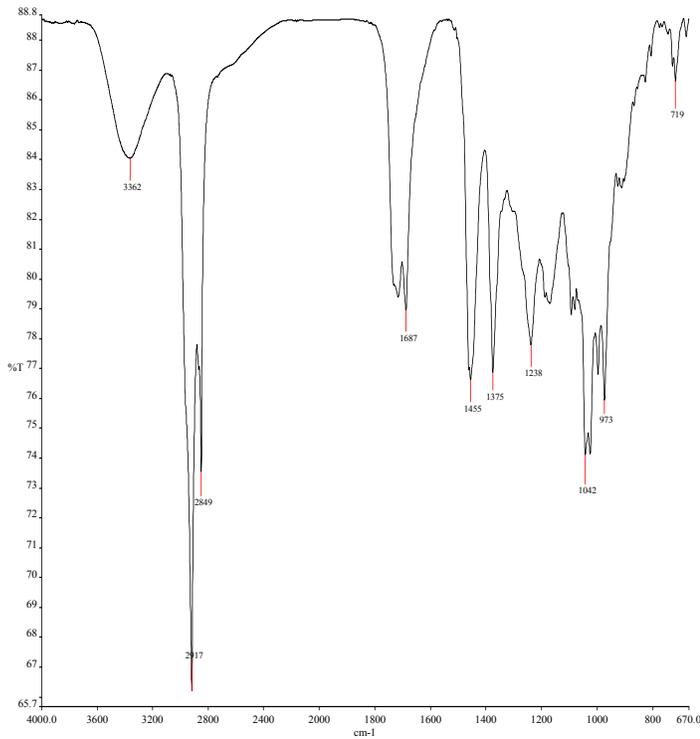


Fig. 5: Espectro de FT-IR (ATR) de los NTCPM-Malónico modificados mediante energía ultrasónica.

Los NTCPM modificados superficialmente con los diferentes ácidos orgánicos se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido. En la figura 7 se muestran las imágenes de los NTCPM modificados, demostrando que las superficies de los NTCPM presentan rugosidad, lo que adjudicamos que los tres diferentes ácidos orgánicos se anclaron a la superficie de los NTCPM, en las imágenes se destaca la presencia de NTCPM sin modificar, donde se pueden observar la superficie lisa de los NTCPM.

Mediante la titulación ácido-base fue posible detectar cuantitativamente la cantidad porcentual de grupos carboxílicos presentes en la estructura del NTCPM. En la tabla 5, se muestran los diferentes porcentajes obtenidos,

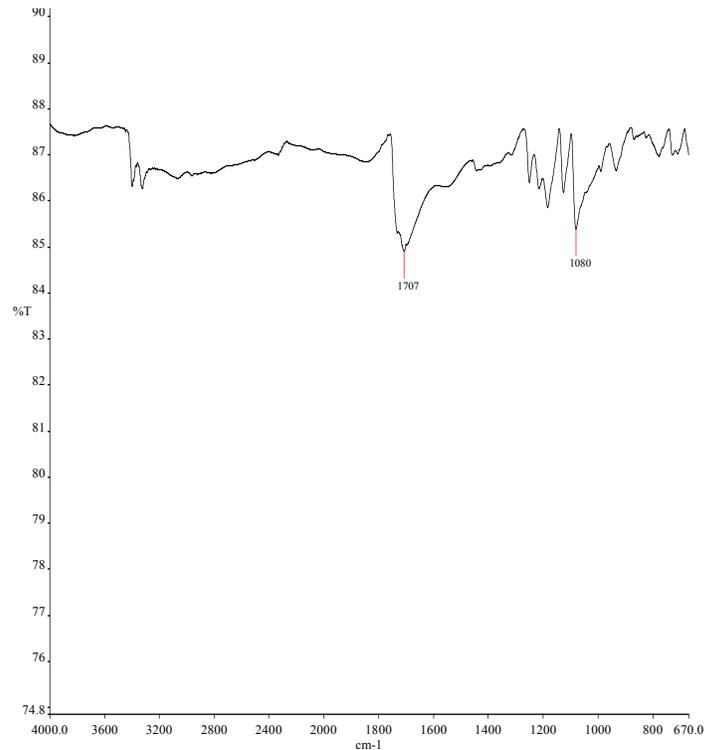


Fig. 6: Espectro de FT-IR (ATR) de los NTCPM-Tartárico, modificados mediante energía ultrasónica.

destacando que para el caso de los NTCPM con ácido malónico fue el 3,83 % siendo este el de mayor modificación respecto a los demás ácidos.

Tabla 5: % de cuantificación de grupos ácidos de los NTCPM modificados mediante energía ultrasónica

NTCPM	Grado de modificación (%)
NTCPM	ND*
NTCPM-Maléico	2,75
NTCPM-Malónico	3,83
NTCPM-Tartárico	2,69

* No detectable

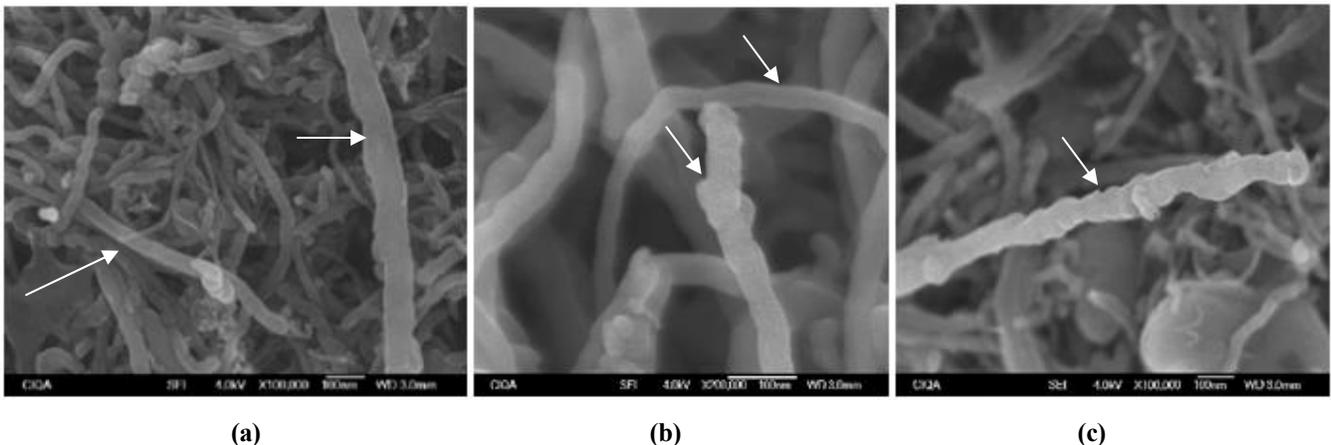


Fig. 7: Imágenes de microscopía electrónica de barrido de los NTCPM: a) NTCPM-Maléico, b) NTCPM-Malónico y c) NTCPM-Tartárico.

Conclusiones

Se logró llevar a cabo las modificaciones superficiales amigables de los NTCPM con los tres ácidos orgánicos, destacando la modificación mayor con el ácido malónico, seguida de la modificación con ácido maléico y, por último, la modificación con ácido tartárico; sin embargo, los NTCPM-Malónico resultaron los de mayor estabilidad en cuanto a la dispersión en solventes como el metanol, por más tiempo. Se destaca que este tipo de modificación se llevó a cabo bajo la filosofía de la Química Verde, donde se aborda el uso de energías de activación alternas como es el caso de la energía de ultrasonido, así como el uso de sustratos o reactivos renovables, y en este caso se trabajó con sustratos de bajatoxicidad como lo fueron los ácidos orgánicos, además los solventes que se emplearon para llevar a cabo las modificaciones fueron a base de agua.

Con este tipo de estudios sobre la modificación de NTCPM, sujeto a la filosofía de la Química Verde, consideramos que apoyamos al desarrollo de una alternativa más amigable con el medio ambiente.

Agradecimientos

Se agradece al apoyo otorgado a través del proyecto Ciencia Básica SEP-CONACyT SEP-CB-2011-01-167903, al igual que a la Universidad Autónoma de Coahuila, Facultad de Ciencias Químicas, y al Departamento de Materiales Avanzados del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Referencias

1. CA Ávila-Orta, P González-Morones, CJ Espinoza-González, JG Martínez-Colunga, MG Neira-Velázquez, A Sáenz-Galindo, LI López-López. Toward Greener Chemistry Methods for Preparation of Hybrid Polymer Materials Based on Carbon Nanotubes. En: Syntheses and Applications of Carbon Nanotubes and Their Composites. INTECH, Satoru Suzuki, pags. 167-192 (2013).
2. AK Mohammad, K Kerman, M Petryk, HB Kraatz. Non-covalent Modification of Carbon Nanotubes with Ferrocene-Amino Acid Conjugates for Electrochemical Sensing of Chemical Warfare Agent Mimics. **Anal. Chem.**, **80**, 2574-2582 (2008).
3. R Krishnamoorthy, M Lalitha, JK Radhakrishna, L Senthilkumar, RTR Kumar. Multiwalled Carbon Nanotube Oxygen Sensor: Enhanced Oxygen Sensitivity at Room Temperature and Mechanism of Sensing. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, **7**, 23857-23865 (2015).
4. M Shen, SH Wang, X Shi, X Chen, Q Huang, EJ Petersen, RA Pinto, JR Baker, W Weber. Poly-ethyleneimine-Mediated Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotubes: Synthesis, Characterization, and In Vitro Toxicity Assay. **J. Phys. Chem. C.**, **113**, 3150-3156 (2009).
5. J Zhu, W Cao, M Yue, Y Hou, J Han, M Yang. Strong and Stiff Aramid Nanofiber/Carbon Nanotube Nanocomposites. **ASC Nano.**, **9**, 2489-2501 (2015).
6. G Liu, L Feng, P Tong, Z Zhain. The Properties of MWCNT/Polyurethane Conductive Composite Coating Prepared by Electrostatic Spraying. **Progress in Organic Coatings**, **90**, 284-290 (2016).
7. P Anastas, N Eghbali. Green Chemistry: Principles and practice. **Chemical Society Reviews**, **39**, 301-312 (2010).
8. C Cabello-Alvarado, A Sáenz-Galindo, C Pérez-Berumen, L López-López, C Ávila-Orta, J Valdés-Garza, L Morán-Donías. Modificación Superficial de MWCNTs Asistida por Ultrasonido con Ácido Acético y Ácido Cítrico. **Afinidad**, **566**, 139-145 (2014).
9. BI Kharisov, U Ortiz Méndez. Uso del Ultrasonido en Procesos Químicos. **Ingenierías**, **II(5)**, 13- 21 (1999).
10. PA Ajayan. Nanotubes from Carbon. **Chem. Rev.**, **99**, 1787-1799 (1999).
11. Y Kim, W Zhang, H Lee, J Kim. Surface Modification of Multiwalled Carbon Nanotubes for Enhancement of Dispersion and Electrochemical Properties, **Kor. Inst. Surf. Eng.**, **41**, 194-198 (2008).
12. E Rogel-Hernández, G Alonso-Nuñez, JP Camarena, H Espinoza-Gómez, G Aguirre, F Paraguay-Delgado, R Somanthan. Side-Wall Functionalization of Multi-Walled Carbon Nanotubes with t-Butyl Diazoacetate. **Journal of the Mexican Chemical Society**, **55**, 7-10 (2011).
13. C Cabello-Alvarado, A Sáenz-Galindo, C Pérez-Berumen, L López-López, L Barajas-Bermudez, L Cantú-Sifuentes, C Ávila-Orta. Modificación de Nanotubos de Carbono de Pared Múltiple (MWCNT's) Usando Ácido Acético y Anilina Mediante Radiación Ultrasónica. **Rev. LatinAm. Metal. Mat.**, **35**, 27-33 (2014).
14. H Boehm. *Advances in Catalysis*. Academic Press, 16, 192-203 New York (1996).
15. I Boyer, A Karam, C Albano, W Garcia, C Urbina de Navarro, G Gonzales. Caracterización de nanotubos de carbono recubiertos con nanohidroxiapatita. **Acta Microscópica.**, **19**, 196-201 (2010).