

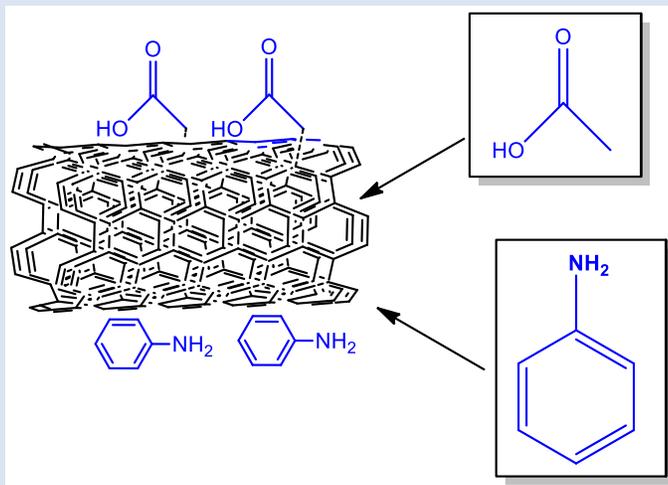
## MODIFICACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO DE PARED MÚLTIPLE (MWNTC'S) USANDO ÁCIDO ACÉTICO Y ANILINA MEDIANTE RADIACIÓN ULTRASÓNICA

Christian J. Cabello<sup>1</sup>, Aidé Sáenz<sup>1\*</sup>, Catalina Pérez<sup>1\*</sup>, Lluvia López<sup>1\*</sup>, Leticia Barajas<sup>1\*</sup>,  
Liliana Cantú Sifuentes<sup>1\*</sup>, Carlos Ávila<sup>2</sup>

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

2: Centro de Investigación en Química Aplicada, Depto. de Materiales Avanzados, Blvd. Enrique Reyna Herмосillo No.140, Saltillo, Coahuila México. C.P.25250.

\*e-mail: christian\_cabello@uadec.edu.mx



### RESUMEN

En este trabajo se presenta el estudio de la modificación superficial de MWNTC's (nanotubos de carbono de pared múltiple) usando ácido acético y anilina, asistido por ultrasonido. Los MWNTC's modificados se caracterizaron por espectroscopia FT-IR (ATR), donde apreciamos las señales características de los ácidos carboxílicos y de las aminas. Otra caracterización que se llevó a cabo fue la medición del ángulo de contacto de MWNTC's sin modificar y modificados. Se midió la turbidez de las diversas soluciones de los MWNTC's modificados en diferentes solventes, demostrando así la modificación superficial de los MWNTC's con ácido acético y anilina. Y por último se obtuvieron imágenes de SEM de las modificaciones llevadas a cabo.

*Palabras Claves:* MWNTC's, Ultrasonido, Dispersión, Modificación.

### MODIFICATION OF MULTI-WALL CARBON NANOTUBES (MWNTC'S) USING ACETIC ACID AND ANILINE BY ULTRASONIC RADIATION

#### ABSTRACT

This work shows the study of surface modification of MWNTC's (multi-walled carbon nanotubes) using acetic acid and aniline, assisted by ultrasound. The MWNTC's modified were characterized by FT-IR(ATR) spectroscopy, where we see the characteristic signs of carboxylic acids and amines. Another characterization was carried out measuring of the contact angle of unmodified and modified MWNTC's. We measured the turbidity of various solutions of MWNTC's modified in diverse solvents. Demonstrating the surface modification of the MWNTC's with acetic acid and aniline. And finally SEM images of the modifications made were obtained.

*Keywords:* MWNTC's, Ultrasound, Dispersion, Modification

## 1. INTRODUCCIÓN

Los NTC's (nanotubos de carbono) son una forma alotrópica del carbono, como el diamante, el grafito o los fullerenos. Su estructura puede considerarse procedente de una lámina de grafeno enrollada sobre sí misma. Dependiendo del grado de enrollamiento, y la manera como se conforma la lámina original, el resultado puede llevar al NTC's a mostrar distinto diámetro y geometría interna [1]. Desde el descubrimiento de los NTC's, estos han despertado un gran interés debido a sus excepcionales propiedades físicas como el módulo elástico comparable al del diamante, alta resistencia y excelentes propiedades térmicas y electrónicas [2]. Existen dos diferentes tipos de NTC's de pared sencilla (SWNTC's) y los de pared múltiple (MWNTC's), sin embargo el mayor problema que presenta este tipo de materiales a base de carbono es la pobre dispersión y solubilidad de los mismos. Gracias a la modificación superficial de los NTC's, se puede lograr cambiar propiedades físicas de la superficie esta nanopartícula, como lo son: la solubilidad y la dispersión entre otras [3].

La química verde, también conocida como química ambientalmente benigna que involucra rutas sintéticas alternativas para la prevención de contaminación o bien química limpia, es una excelente alternativa para hacer frente al problema de contaminación ambiental generada por la industria química en general [4]. La química verde está basada en doce principios donde se involucran diferentes conceptos interesantes, el principio número seis aborda el tema de uso de energías alternas, el ultrasonido es una energía de este tipo la cual reduce los tiempos de reacción, disminuye el uso de reactivos, etc., [5]. El ultrasonido es considerado un excelente método para la dispersión de los MWNTC's y se utiliza también como energía de activación en la modificación superficial de MWNTC's [6].

Se han modificado químicamente MWNTC's empleando diferentes mezclas de ácidos orgánicos como  $H_2SO_4/HNO_3$  [6] entre otras rutas de funcionalización y/o modificación. Así también se han desarrollado diferentes metodologías para la alteración química de la superficie de los MWNTC's [7]. En la actualidad existen diversos reportes donde se han estudiados diversas modificaciones superficiales de NTC's empleando distintos ácidos como oxidantes: mezcla de ácido

sulfúrico y ácido nítrico utilizando ultrasonido y trabajando a elevadas temperaturas para desarrollar pruebas de dispersión [8-11], además se cuenta con información donde se han utilizado diferentes tipos de oxidantes como ácido esteárico [12], mezclas ácidas como del  $H_2SO_4$  y  $KMnO_4$  asistido por ultrasonido; [13,14] también se ha utilizado mezcla de  $KMnO_4$ -ácido acético [15] y modificaciones de MWNTC's utilizando algunos peróxidos [16], entre otras modificaciones. Recientemente, se ha propuesto el empleo de métodos menos severos para la incorporación de grupos funcionales en la superficie de MWNTC's, donde uno de los métodos más prometedores es la sonoquímica [17-19]. Para una buena dispersión de las partículas nanométricas se recurre a la sonoquímica, según lo reportado por numerosos autores, donde destacan que mediante ultrasonido la dispersión de los MWNTC's es uniforme, [20-22] aunándole que además de lograr una buena dispersión, ayuda a activar los enlaces químicos para promover una modificación superficial [23].

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

Para llevar a cabo la modificación superficial de los MWNTC's, se emplearon matraces bola de fondo redondo, donde se realizaron dos diferentes mezclas, la primera empleando 0.05 g de MWNTC's y 25 ml de ácido acético, mientras que para la segunda 25 ml de anilina, se utilizó la misma cantidad de MWNTC's. Una vez realizadas estas mezclas fueron llevadas a un baño de ultrasonido marca branson modelo 5510 con una frecuencia de 20-50 kHz y de intensidades comprendidas en el rango de 10-60 Kw/m<sup>2</sup>, trabajando a una temperatura de 60°C por 8 horas. Transcurrido este tiempo las mezclas de MWNTC's-ácido acético y MWNTC's-anilina fueron filtrados y lavados con agua destilada hasta pH de 7, para después ser secados en estufa de vacío a una temperatura de 40°C por 48 horas.

### 2.1 Caracterización espectroscópica

La caracterización se realizó mediante espectroscopia infrarroja en un espectrofotómetro marca Perkin-Elmer GX00, empleando un dispositivo de ATR (Reflectancia total Atenuada), con punta de diamante. Las muestras se corrieron con un rango de número de onda de 600 a 4000 cm<sup>-1</sup>.

## 2.2 Medición del ángulo de contacto.

Los MWNTC's fueron compactados en forma de pastilla con una prensa y así formar una superficie compacta de MWNTC's, luego se les añadió una gota de agua destilada gota de 100  $\mu$ L, y por medio de una escala con la que cuenta el aparato se midió el ángulo entre la pastilla de MWNTC's y la gota. Para estas pruebas se utilizó un medidor óptico de ángulo de contacto marca Dataphysics, modelo Oca-15.

## 2.3 Ensayo de turbidez.

Las pruebas de turbidez se llevaron a cabo empleando solventes polares agua, metanol, etanol, acetona, no polares cloroformo, cloruro de metileno y hexano; dichos solventes se seleccionaron en base a su polaridad para poder comprobar la funcionalización de los MWCNT lo cual debería modificar la polaridad de los mismos. Para llevar a cabo este tipo de caracterización se pesaron 0.001 g de MWCNT's modificados en 4 ml de solvente, se empleó un turbidímetro marca Hachmodel 2100P.

## 2.4 Microscopía electrónica.

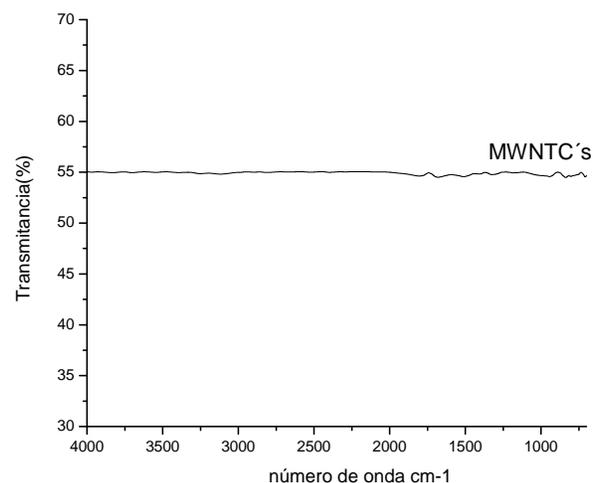
Las imágenes de la microscopía electrónica de barrido (SEM) se obtuvieron con un microscopio de alta resolución Titan, marca FEI, rango de 80 a 300 kv utilizando dispersiones de los MWNTC's.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

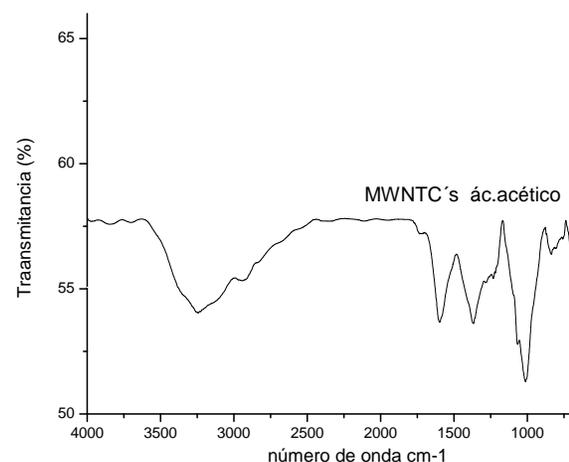
Para comprobar la existencia de la interacción entre los MWNTC's- y los diferentes grupos funcionales se obtuvieron los espectros de FT-IR (ATR) de los MWNTC's sin modificar y así como los MWNTC's modificados, en la figura 1 se muestra el espectro FT-IR (ATR) de los MWNTC's sin modificar donde no se aprecia ninguna señal característica de grupos funcionales en los MWNTC's, debido a que no hay ninguna modificación en los MWNTC's con algún grupo funcional y la estructura de los MWNTC's es muy compacta.

Se llevó a cabo la modificación empleando ácido acético, el cual es un ácido orgánico renovable, éste es considerado uno de los ácidos orgánicos más débiles [24]. Al emplear reactivos de esta naturaleza contribuimos de manera directa con el principio cuatro de la química verde, donde, se especifica el uso de materiales renovables. En la caracterización espectroscopia de FT-IR (ATR), figura 2 se

observan las bandas correspondientes.



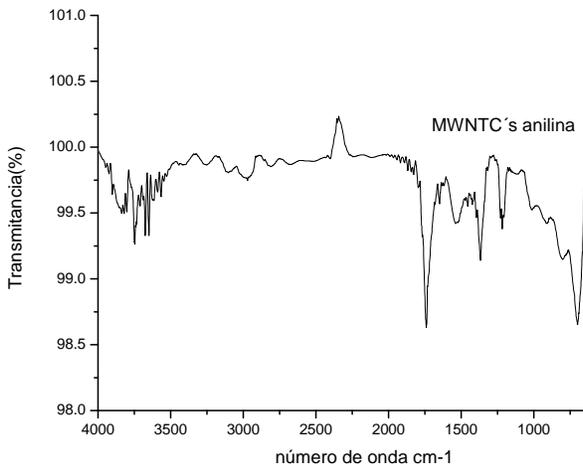
**Figura 1.** Espectro de FT-IR (ATR) de MWNTC's sin modificar.



**Figura 2.** Espectro de FT-IR (ATR) MWNTC's con ácido acético asistido por ultrasonido.

De los resultados de FT-IR(ATR) podemos observar que las señales que se obtuvieron corresponden a las señales características de los ácidos carboxílicos a 2900 cm<sup>-1</sup> una señal O-H, En 1750cm<sup>-1</sup> la señal correspondiente al grupo carbonilo, el enlace O-C-H aparece en 1390 cm<sup>-1</sup> y por último en 1200cm<sup>-1</sup> aparece el enlace C-O, con esto se puede suponer que se tiene presencia de grupos COOH, en los MWNTC's. Hasta el momento no se tienen reporte en la literatura de la modificación de MWNTC's con ácido acético mediante ultrasonido, lo que abre una vertiente importante por explorar. Resultados similares han sido reportados en la literatura al modificar MWNTC's mediante ácido nítrico a

reflujo por 4 horas pero debido a la gran agresividad de este tipo de ácidos son dañinos para la salud de los seres vivos, Vesali et al. [25]. Otra de las modificaciones que se llevó a cabo fue empleando anilina, su caracterización por FT-IR(ATR) se muestra en la figura 3, donde se observan las bandas correspondientes al grupo amino.



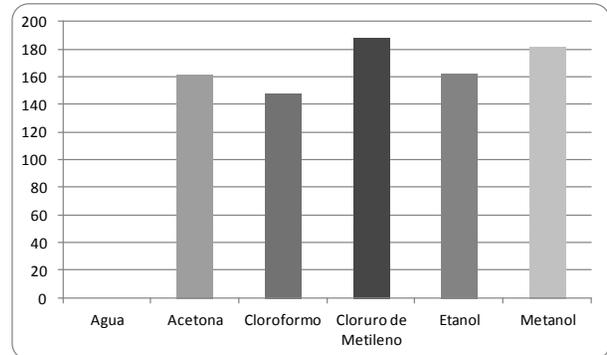
**Figura 3.** Espectro de FT-IR(ATR) de MWNTC's-anilina, asistido por ultrasonido.

En el espectro de FT-IR, figura 3 aparecen las señales características de las aminas como lo son:  $3350\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a un N-H, en  $2780\text{ cm}^{-1}$  un C-H,  $1200$  y  $1400\text{ cm}^{-1}$  señales de C-N, también pudiéramos decir que en  $1650\text{ cm}^{-1}$  hay una señal C=C, si comparamos esta figura con el espectro de MWNTC's sin modificar, el cual no muestra señales, aquí aparecen señales que corroboran un grupo amino. Resultados similares se han reportado funcionalizando MWNTC's mediante una reacción a reflujo destacando señales en FT-IR de los enlaces N-H y C-N Sreejarani et al. [26].

### 3.1 Comportamiento de MWNTC's-Ácido Acético y MWNTC's-Anilina, frente a diferentes solventes.

En la figura 4 se muestra la gráfica donde se exponen el comportamiento que presentan los MWNTC's-ácido acético modificados por ultrasonido. Estas indican que en agua no hay medida de turbidez para los MWNTC's-ácido acético y al estar en presencia de solventes polares y no polares como: acetona, cloroformo, cloruro de metileno, metanol y etanol la medida de turbidez aumenta dando entre 140 a 180 NTU. Existen muy pocos reportes de pruebas de turbidez, solo se

encontró un reporte de turbidez de funcionalización de MWNTC's pero modificándolos con ácido sulfúrico Chang y Cheong [27], siendo este ácido muy agresivo al medio ambiente debido a esto nosotros propusimos la prueba de turbidez para el ácido acético que es un ácido débil y para la anilina una amina primaria.



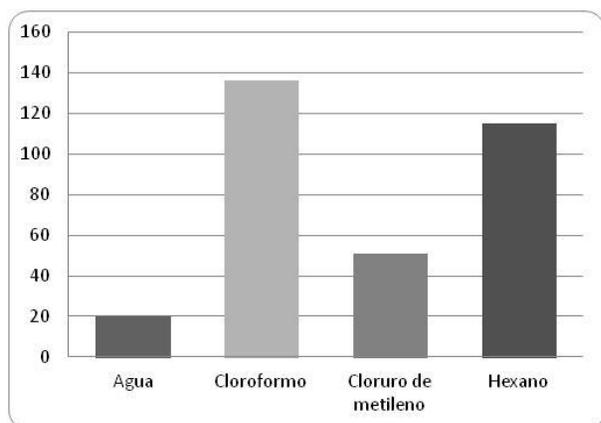
**Figura 4.** Gráfica de resultados de mediciones de pruebas de turbidez a los MWNTC's- ácido acético tratados por ultrasonido.

Analizando los resultados de las pruebas de turbidez de los MWNTC's-anilina los cuales se muestran en la figura 5, se observa el siguiente comportamiento, en la mayoría de los solventes no se pudo medir la turbidez de la mezcla debido a que los MWNTC's-anilina tienen una dispersión elevada. En algunos solventes como cloroformo, hexano, agua y cloruro de metileno, solo se pudieron medir valores de turbidez. No existen reportes sobre medidas de turbidez a MWNTC's-anilina solamente al modificar SWNTC's con politirosina se ha determinado la dispersión mediante turbidez en agua Kojima et al. [28]. Por lo tanto esta medición indica que los MWNTC's modificados con anilina tienen una excelente dispersión debido a los enlaces de puente de hidrógeno que se pueden dar entre los nitrógenos de la estructura del grupo amino y los diferentes solventes.

### 3.2 Caracterización Mediante ángulo de Contacto, de los MWNTC's Modificados con ácido acético y anilina

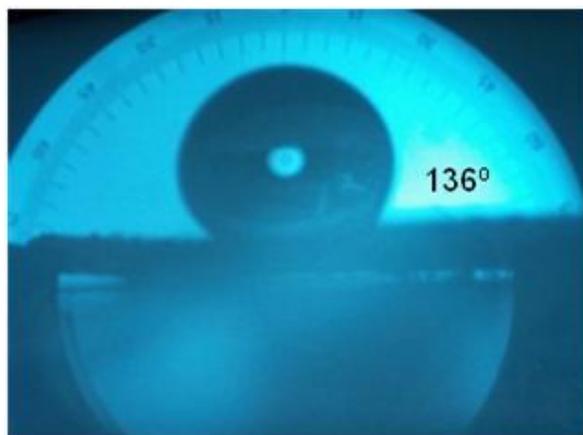
Otra técnica de caracterización importante que se llevo a cabo fue la medición de ángulo de contacto la cual fue realizada a los MWNTC's modificados con ácido acético y anilina mediante ultrasonido, también se llevó a cabo la medición empleando MWNTC's sin modificar, esto con el fin de poder

realizar una comparación.



**Figura 5.** Grafica de resultados de mediciones de pruebas de turbidez de MWNTC's- anilina tratados por ultrasonido.

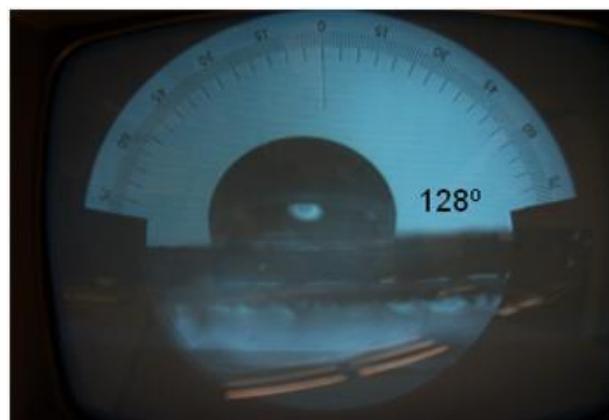
En los resultados obtenidos de los MWNTC's sin modificar, se puede apreciar en la figura 6, que la gota de agua casi no se adsorbe en la superficie dando un ángulo de contacto de 136°, esto quiere decir que no hay interacción de los MWNTC's y la imagen muestra la gota casi completa en la superficie, esto indica que estos MWNTC's no están modificados y no son hidrofílicos esto conjunto con las pruebas de dispersión y con los resultados de FT-IR(ATR) revelan que no hay modificación alguna.



**Figura 6.** Imagen de la prueba de ángulo de contacto de los MWNTC's sin modificar.

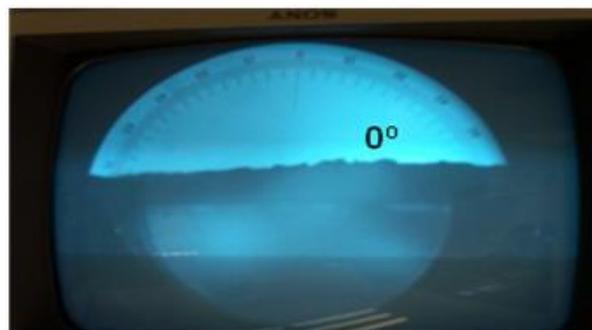
Los MWNTC's-ácido acético se pueden observar en la figura 7, los cuales dieron como medida del ángulo de contacto 128°, medida menor que los MWNTC's sin modificación, esto nos puede dar una evidencia de el cambio en la superficie de los

MWNTC's tratados con ácido acético mediante ultrasonido.



**Figura 7.** Imagen de la prueba de ángulo de contacto de los MWNTC's- ácido acético tratados por ultrasonido.

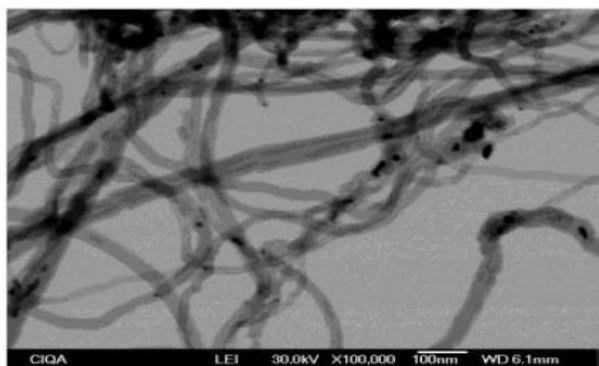
En seguida se muestran los resultados de ángulo de contacto de MWNTC's- anilina, figura 8 los cuales fueron satisfactorios ya que la gota se adsorbió por completo en la superficie de los MWNTC's-anilina dando una medida de 0°, esto nos indica son hidrofílicos debido a que las fuerzas adhesivas son mayores a las fuerzas cohesivas físicamente. Se ha reportado la absorción de la anilina en MWNTC's en solución acuosa, encontrando que la gran área superficial de los MWNTC's ayuda a la adsorción de la anilina en solución dependiendo de diferentes factores como la temperatura, tiempo de contacto, concentración de la anilina y pH de la solución, ocurriendo la adsorción por un lento proceso de difusión entre las moléculas de la anilina a los MWNTC's y demostrando con varios parámetros termodinámicos que esta reacción se lleva a cabo espontáneamente debido a que la reacción es exotérmica Hind et al. [29].



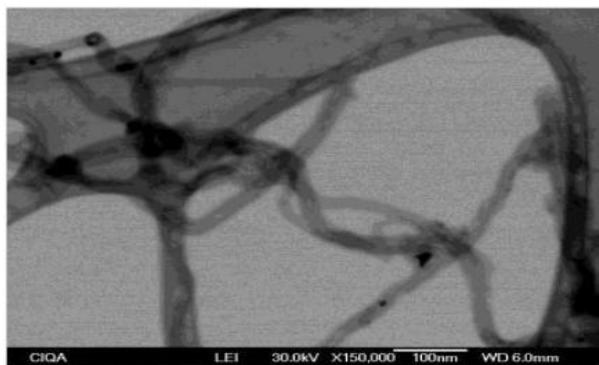
**Figura 8.** Imagen de la prueba de ángulo de contacto de los MWNTC's- anilina tratados por ultrasonido.

### 3.3 Caracterización mediante SEM a los MWNTC's modificados.

Se logró obtener imágenes de SEM a los MWNTC's sin modificar y a los modificados con-ácido acético, las cuales se muestran en la figura 9 y 10, donde se puede apreciar que los MWNTC's modificados tienen un recubrimiento de los grupos ácido, comparándolos con los MWNTC's sin tratamiento observamos que éstos últimos están muy aglomerados y sin recubrimiento. Por lo tanto se puede decir que la modificación ayuda a disminuir la aglomeración y aumenta la dispersión, este tipo de recubrimiento se ha reportado mediante microondas con una mezcla de ácido sulfúrico y ácido nítrico Talemi y Cervinir [30].



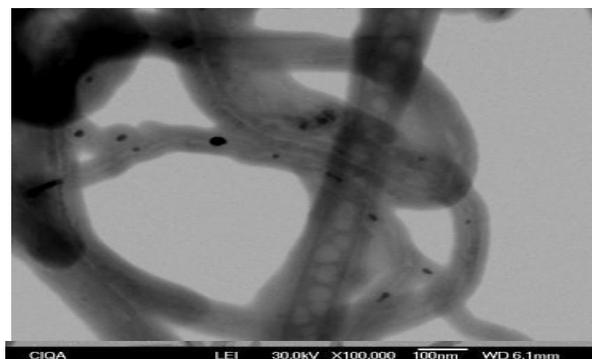
**Figura 9.** Microscopia por SEM de los MWNTC's tomada a 100 nm.



**Figura 10.** Microscopia por SEM de los MWNTC's-ácido acético, tomada a 100 nm.

En seguida en la figura 11, se muestran las imágenes de SEM de los MWNTC's modificados con anilina, en la cual se puede observar que existe un recubrimiento, lo cual nos indica que con esta amina y con la energía de ultrasonido tenemos un buen resultado en cuanto a la modificación superficial de los mismos, lo que concuerda con los resultados

obtenidos por las técnicas de ángulo de contacto, FT-IR y dispersión. Se han reportado resultados similares sintetizando SWNTC's mediante depositación de vapor química (CVD) utilizando mezclas de ferroceno y anilina donde se observan varias capas recubriendo los SWNTC's Nxumalo et al. [31].



**Figura 11.** Microscopia por SEM de los MWNTC's-anilina, tomada a 100 nm.

## 4. CONCLUSIONES

Con el presente trabajo de investigación podemos concluir que se logró la modificación de los MWNTC's, ésto lo evidencia el análisis de FT-IR (ATR), los MWNTC'S sin modificar no muestran señales características, los MWNTC's-ácido acético y los MWNTC's-anilina, muestran señales de ácidos carboxílicos y de la amina.

Para las pruebas de dispersión se encontró que los MWNTC's no se dispersan en ninguno de los solventes que se usaron, en cambio los MWNTC's modificados con ácido acético se dispersaron en cloroformo y etanol, por otro lado los MWNTC's modificados con anilina tienden a dispersar en solventes como lo son cloroformo, hexano y cloruro de metileno, los cuales son solventes polares y tienden a formar enlaces de puentes de hidrogeno y así ayuda a la dispersión y los solventes no polares tienen un elemento halógeno el cual tiene una alta electronegatividad y esto ayuda a tener una interacción con la modificación superficial de los MWNTC's modificados.

Los resultados de turbidez nos indican que los MWNTC's no se dispersan en los solventes utilizados, en cambio los MWNTC's tratados se dispersan en algunos solventes.

Del estudio de ángulo se concluyó que: los MWNTC's sin modificar tuvieron un ángulo de

contacto mayor que los MWNTC's-ácido acético y los MWNTC's-anilina dieron un ángulo de 0° esto nos indica que son hidrofílicos habiendo una marcada modificación.

Se obtuvieron imágenes por SEM de los MWNTC's sin modificar que se encuentran aglomerados y sin ningún recubrimiento y los MWNTC's modificados por ultrasonido y tratados con ácido acético y anilina los cuales presentan una mayor dispersión con respecto a los MWNTC's y en la superficie de estas nanopartículas se aprecia un recubrimiento lo cual indica que existe una modificación superficial.

## 5. AGRADECIMIENTOS

Se agradece a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Coahuila, así como el Programa de Ciencia y Tecnología de Materiales y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca de doctorado otorgada No.29095.

## 6. REFERENCIAS

- [1]. Iijima, Nature. 1991; 354:56-58.
- [2]. Bokobza L, Polymer. 2007;48: 4907-4920
- [3]. Wang C, Zhang J, Koungmin R, Badmaev A, Gomez De Arco L. Nano Lett. 2009;12(9):4285-4291.
- [4]. Harutyunyan A.R. Pradhan B.K. Sumanasekera G.U. Korobko Y. E. Kuznetsov A.A. Eur Cells Mater. 2002; 2(3):84-87.
- [5]. Kidwai M. R. Mohan R. Found Chem. 2005; 7:269-287.
- [6]. Li Q, Puma G, Bono A, Krishnaiah D. Ultrason Sonochem. 2009;16:752-757.
- [7]. Cabello, C. J., Sáenz Galindo, A., López López, Ll., Ávila Orta, C. Afinidad LXVIII. 2011;555:370-374.
- [8]. Fajara A, Tahar L, Mamdouh A, Muataz A. Arab J Sci Eng. 2010; 38(35):1C,37-48.
- [9]. Aziahbuang N, Fadil F, Abdul Majid Z, Shahir S. Dig J Nanomater Bios. 2012;7(1):33 - 39.
- [10]. Friddle R.W. Lemieux M.C. Cicero G. Artyukhin A.B. Tsukruk V.V. Grossman J.C. Galli G. Noy, A. Nat Nanotechnol. 2007; 2: 692 -697.
- [11]. Koval A. A. Shchegolikhin A. N. Shevchenko V. G. Nedorezova P. M. Klyamkina A. N. Aladyshev A. M. Macromolecules. 2008;41:7536-7542.
- [12]. Tasis D, Tagmatarchis N, Bianco A, Prato M, Chem. Rev. 2006; 106: 1105-1136.
- [13]. Chang W. H. Cheong I. W. Macromol Res. 2006; 14(5):545-551.
- [14]. Zhongqing J, Zhong-Jie J. Langmuir. 2005; 21:4185-4190.
- [15]. Liu Y, Sun J, Wang Y. J Ceram Process Res. 2010; 11(1):120-122.
- [16]. Kim T, Kim H., J Rheol. 2010;22(3): 205-210.
- [17]. Halimeh R, Daneshgar P, Tazikeh E, Zafar R. J Chem. 2012; 9(4):2540-2549.
- [18]. Okada A, Kawasum M. Polym Chem. 2005; 28:447-448.
- [19]. Ran Shin Y, Jeon I. Y. Baek J. B. Carbon 2012;50:1465-1476.
- [20]. Wang Z, Kulkarni A, Deshpande S, Nakamura T. J Solid State Electrochem. 2012;13:371-376.
- [21]. Yan Huang Y, Terentjev E. M. Polymers. 2012; 275-295.
- [22]. Roll Frømy T, Knut Hansen F, Olsen T. J Nanotechnol. 2012;10:1-14.
- [23]. Piret J. P. Detriche S, Vigneron R, Vankoningsloo S, Rolin S, Mejia Mendoza J. H. Masereel B, Lucas S, Delhalle J, Luizi, F. J Nanopart Res. 2010;12:75-82.
- [24]. Yoneda N, Kusano S, Yasui M, Pujado P, Wilcher, S. Appl Catal. 2001; 4:253-265.
- [25]. Vesali M, Khodadadi A. A. Mortazavi Y, Alizadeh Sahraei O, Pourfayaz F, Mosadegh Sedghi S. WASET.2009;27:567-569.
- [26]. Sreejarani K, Mathur S, Suprakas S.R. Sujanto W, Dileep S. Am Ceram Soc. 2011;1-16.
- [27]. Chang W. H. Cheong I. W. Macromol Res. 2006;14:545-551.
- [28]. Kojima M, Tomoka C, Junichiro N, Toshiaki H, Takahiro F, Yoshikata N, Shunji K, Tatsuro H, Koji I, Toru M, Akira I. Nanoscal Res Lett. 2011;6:128.
- [29]. Hind A, Abdel Salam M. J Colloid Interf Sci. 2011;360:760-767
- [30]. Talemi P. H. Simon G. P. J Nanopart Res. 2010;12:393-403.
- [31]. Nxumalo E. N. Vincent O. N. Neil J. J Organomet Chem. 2008; 693:2942-2948.