



**INSTITUTO TECNOLÓGICO
DE CIUDAD MADERO**



DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



**MEMBRANAS DE POLIURETANO MODIFICADAS CON
NANOTUBOS DE CARBONO ACTIVADOS PARA LA REMOCIÓN
DE Pb^{+2} EN SOLUCIONES ACUOSAS.**

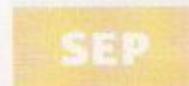
Para obtener el grado de:
MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

Presenta:
Ing. Eduardo Enrique Pérez Ramírez

Director de Tesis:
Dr. Hugo Eduardo de Alva Salazar

Co-Director de Tesis:
Dr. Carlos Velasco Santos

**"2010, Año de la Patria. Bicentenario del Inicio de la Independencia
y Centenario del Inicio de la Revolución"**



SUBSECRETARÍA DE EDUCACIÓN SUPERIOR
DIRECCIÓN GENERAL DE EDUCACIÓN SUPERIOR TECNOLÓGICA
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO

SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA

Cd. Madero, Tam., a **05 de Noviembre de 2010.**

OFICIO No.: U1.670/10
AREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

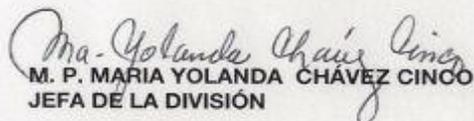
**C. ING. EDUARDO ENRIQUE PÉREZ RAMÍREZ
P R E S E N T E**

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su examen de grado de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

**"MEMBRANAS DE POLIURETANO MODIFICADAS CON NANOTUBOS DE CARBONO ACTIVADOS PARA LA
REMOCIÓN DE Pb⁺² EN SOLUCIONES ACUOSAS"**

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta.
Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE
"Por mi Patria y por mi Bien"


M. P. MARÍA YOLANDA CHÁVEZ CINCO
JEFA DE LA DIVISIÓN

c.c.p. - Archivo

MYCHC 'RCAC 'aygc'



S.E.P.
DIVISION DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E
INVESTIGACION
I T C M

DEDICATORIA

A mis papas, que indudablemente han sido parte fundamental en cada uno de mis logros, gracias por todo el apoyo que me han brindado a lo largo de estos años y por la confianza que han depositado en mí.

A mis hermanos (Juan Ignacio, Javier, Lizette, Izebel), a mi cuñada Griselda y a mis sobrinos Ayrton y Jazni con quienes he compartido muy agradables momentos y que de diferentes formas han colaborado para que allá podido llegar a cumplir cada una de mis metas hasta ahora.

A todos mis amigos con los que he compartido extraordinarios momentos y que han estado conmigo siempre.

AGRADECIMIENTOS

A la División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero por haberme permitido conseguir un logro más en mi carrera profesional.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología que a través de la beca No. 213751 otorgada me permitió culminar esta investigación.

A mi asesor, el Dr. Hugo Eduardo de Alva Salazar por permitirme ser parte de este proyecto y por la confianza y el apoyo brindado a lo largo de esta investigación.

Al Dr. Carlos Velasco Santos, co-director de esta tesis, por todo el apoyo y asesorías brindadas durante la realización de esta investigación.

A los profesores de la División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero que durante el periodo de la maestría compartieron sus conocimientos con cada uno de los estudiantes.

A la Dra. Ana Laura Martínez por colaborar con sus ideas y consejos en este proyecto.

Al Dr. Víctor Castaño Meneses por las facilidades brindadas para llevar a cabo algunas de las caracterizaciones empleadas en esta investigación.

A la Dra. Nancy y la Dra. Ana Beatriz por sus consejos, apoyo y facilidades brindadas a lo largo de este trabajo.

A mis amigos y compañeros, Cinthya, Edgar, Fabiola, Liliana, Luisa y Zamarripa que siempre estuvieron dispuestos a ayudarme cuando lo necesité.

A la M.C.I.Q. Verónica Saucedo Rivalcaba por la asesoría, consejos y la ayuda prestada para realizar las pruebas de remoción de Pb^{+2} .

A la IBQ María de Lourdes Palma Tirado por su colaboración en la realización de las pruebas de TEM.

A la M. en I. Q. Alicia del Real López, por su asistencia técnica en la realización de las pruebas de SEM.

Al Dr. José Luis Rivera Armenta, la Dra. M. Estefania Angeles San Martín y al Ing. José Miguel Lucas Rodríguez por la ayuda brindada para realizar las pruebas de IR y DMA.

Al Dr. Jaime Pérez Trevilla por las facilidades brindadas para la realización de las pruebas de Absorción Atómica.

RESUMEN

El proyecto consistió en la incorporación de nanotubos de carbono activados en membranas de poliuretano, con el fin de aprovechar las propiedades de adsorción de metales de los nanotubos de carbono. Las membranas de poliuretano-nanotubos fueron utilizadas con la finalidad de adsorber partículas metálicas de Pb^{+2} contenidas en aguas residuales.

Primero se realizó la oxidación de los nanotubos con HNO_3 y H_2SO_4 , manteniendo una temperatura constante de $80\text{ }^{\circ}C$ y variando el tiempo de oxidación para observar la influencia este parámetro en la formación de grupos activos en la superficie de los nanotubos. Además, se aplicó un proceso de silanización a los nanotubos de carbono con el fin de incorporar grupos mercapto (SH) a la superficie de estos nanomateriales para verificar su influencia en la remoción de los cationes metálicos. Posteriormente se llevó a cabo la síntesis de las membranas poliuretano-nanotubos de carbono en diferentes porcentajes de concentración. Las pruebas de remoción de Pb^{+2} utilizando los nanocompositos (membranas) se realizaron con soluciones de Pb^{+2} preparadas a 30 mg/l y $pH\ 5$. La espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) fue utilizada para determinar los grupos funcionales presentes en los nanotubos de carbono antes y después de su modificación. La Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) se utilizó con el fin de observar la superficie de los nanotubos de carbono después de su modificación. Las membranas Poliuretano-nanotubos fueron caracterizadas mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) para observar la morfología y el tamaño de las celdas mientras que el Análisis Dinámico Mecánico (DMA) se utilizó para el comportamiento viscoelástico de las membranas. La concentración de metales absorbidos en las membranas con nanotubos fue determinada mediante Espectroscopia de Absorción Atómica (AA).

La oxidación y silanización de los nanotubos de carbono produjeron los grupos activos esperados sobre la superficie de los nanotubos de carbono. Los resultados de AA sugieren que las membranas funcionalizadas son materiales capaces de remover Pb^{+2} y pueden tener un impacto importante en la protección ambiental, debido a su efectividad adsorbente.

ABSTRACT

The project involved the addition of activated carbon nanotubes in polyurethane membranes, in order to exploit the metal adsorption properties of carbon nanotubes. The polyurethane-nanotube membranes were used in order to adsorb Pb²⁺ metal particles contained in wastewater.

The oxidation of nanotubes with HNO₃ and H₂SO₄, was maintaining a constant temperature of 80 ° C and varying the oxidation time to see the influence this parameter in the formation of active groups on the surface of the nanotubes. In addition, we applied a silanization process to carbon nanotubes to incorporate mercapto groups (SH) to the surface of these nanomaterials to verify their influence on the removal of metal cations. Subsequently carried out the synthesis of polyurethane-carbon nanotubes membranes in different percentages of concentration. Removal tests of Pb²⁺ using nanocomposites (membranes) were performed with solutions of Pb²⁺ prepared at 30 mg/L and pH 5. Spectroscopy Fourier Transform Infrared (FTIR) was used to determine the functional groups present in carbon nanotubes before and after modification. Transmission electron microscopy (TEM) was used to observe the surface of carbon nanotubes after modification. Polyurethane-nanotube membranes were characterized by scanning electron microscopy (SEM) to observe the morphology and cell size while the Dynamic Mechanical Analysis (DMA) was used for the viscoelastic behavior of the membranes. The concentration of metals absorbed into the nanotube membranes was determined by Atomic Absorption Spectroscopy (AA).

Oxidation and silanization of carbon nanotubes produced the expected active groups on the surface of carbon nanotubes. AA results suggest that functionalized membranes are materials capable of removing Pb²⁺ and can have a significant impact on environmental protection, because of its effectiveness adsorbent.

ÍNDICE

DEDICATORIA.....	i
AGRADECIMIENTOS.....	ii
RESUMEN.....	iii
ABSTRACT.....	iv
ÍNDICE.....	v
INDICE DE FIGURAS.....	viii
INDICE DE TABLAS.....	xi
ACRÓNIMOS.....	xii
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO.....	4
1.1 Nanotecnología.....	4
1.1.1 Concepto de nanotecnología.....	4
1.1.2 Antecedentes de la nanotecnología.....	5
1.1.3 Posibles beneficios y aplicaciones de la nanotecnología.....	6
1.1.4 Aplicaciones comerciales de la nanotecnología.....	8
1.2 Nanotubos de carbono.....	8
1.2.1 Generalidades de los nanotubos de carbono.....	8
1.2.2 Síntesis de nanotubos de carbono.....	10
1.2.2.1 Proceso de descarga de arco eléctrico.....	10
1.2.2.2 La ablación con laser.....	11
1.2.2.3 Deposición química de vapor (CVD).....	12
1.2.2.4 Proceso HIPCO.....	14
1.2.3 Morfología y estructura de nanotubos de carbono.....	15
1.2.4 Propiedades físicas de los nanotubos de carbono.....	16
1.2.5 Aplicaciones de los nanotubos de carbono.....	17
1.2.6 Nanocompositos con nanotubos de carbono.....	19
1.2.7 Funcionalización de nanotubos de carbono.....	22
1.2.7.1 Adhesión de grupos ácidos.....	23
1.2.7.2 Oxidación de nanotubos de carbono.....	24
1.2.7.3 Silanización de nanotubos de carbono.....	26

1.3 Remoción de iones metálicos en agua	27
1.3.1 Generalidades	27
1.3.2 Mecanismo de adsorción de los CNTs sobre los iones metálicos	28
1.3.3 Remoción de iones Pb^{+2} con nanotubos de carbono.....	29
1.3.4 Remoción de otros iones metálicos con nanotubos de carbono.....	32
1.4 Poliuretano	33
1.4.1 Generalidades	33
1.4.2 Química del poliuretano	35
1.4.2.1 Isocianatos	36
1.4.2.2 Polioles (Polyurethane Handbook, 1993).....	37
1.4.3 Espumas flexibles	38
1.5 Plomo.....	39
1.5.1 Generalidades	39
1.5.2 Plomo en el medio ambiente.....	40
1.5.3 Efectos nocivos del plomo en los seres humanos	41
CAPITULO 2. METODOLOGÍA	43
2.1 Materiales.....	43
2.2 Funcionalización de los nanotubos de carbono.	43
2.2.1 Oxidación de los nanotubos de carbono.	43
2.2.2 Silanización de los nanotubos de carbono	44
2.3 Síntesis de membranas de poliuretano-nanotubos de carbono.	45
2.4 Aplicación de las membranas funcionalizadas	45
2.5 Membranas de poliuretano sintetizadas	46
2.6 Técnicas de caracterización	47
2.6.1 Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)	47
2.6.2 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	48
2.6.3 Análisis Dinámico Mecánico (DMA)	49
2.6.4 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)	50
2.6.5 Espectroscopia de Absorción Atómica (AA).....	51
CAPITULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	52
3.1 Apariencia de las membranas de PU sintetizadas.....	52
3.2 Caracterización de los materiales.....	54

3.2.1 Análisis de Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier de nanotubos modificados.	54
3.2.2 Microscopía Electrónica de Transmisión de los nanotubos de carbono modificados.	60
3.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido de las membranas de poliuretano-nanotubos de carbono.	64
3.2.4 Análisis Dinámico Mecánico de las membranas de poliuretano-nanotubos de carbono.	66
3.2.5 Espectroscopia de Absorción Atómica.	72
 CONCLUSIONES	 78
 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	 81

INDICE DE FIGURAS

Figura	Descripción	Página
1.1	(a) Representación esquemática de nanotubos de carbono de pared sencilla (SWCNTs), (b) Representación esquemática de nanotubos de carbono multipared (MWCNTs).....	9
1.2	Imagen de SEM de SWNTs, mostrando las aglomeraciones de nanotubos al ser producidos.....	22
1.3	Estructura de un SWCNT enlazado a grupos –COOH en sus extremidades.....	23
1.4	Esquema de la reacción de oxidación de los nanotubos de carbono.....	25
1.5	Representación esquemática de las reacciones de silanización sobre la superficie de los nanotubos de carbono.....	27
1.6	Esquema de los principales mecanismos de adsorción de iones metálicos divalentes sobre la superficie de CNTs.....	29
1.7	Diagrama esquemático del mayor mecanismo de adsorción de Pb^{+2} sobre la superficie de los MWCNTs.....	31
1.8	Estructura del grupo uretano, característico del poliuretano.....	34
1.9	Estructura química del poliuretano.....	34
1.10	Reacción básica en la síntesis de poliuretano, a partir de un diisocianato con un diol oligomérico (poliol).....	35
1.11	Reacción entre el isocianato y el agua.....	36
1.12	Estructura química del toluendiisocianato.....	37
2.1	Sistema de reacción empleado para la oxidación de los CNTs.....	44
2.2	Sistema empleado para la remoción de Pb^{+2} en soluciones acuosas.....	46

3.1	Membranas de PU sintetizadas: (a) solo con PU, (b) PU con 1% de MWCNTs crudos.....	52
3.2	Membranas de PU sintetizadas bajo diferentes condiciones: (a) PNO3H0.5%, (b) PNO3H1%, (c) PNS3H1%.....	53
3.3	(a) Espectro IR de MWCNTs, (b) Espectro IR de f ₃ -MWCNTs...	55
3.4	Esquema de reacción de oxidación de los nanotubos de carbono.....	56
3.5	Espectros IR: (a) MWCNTs, (b) f ₁ -MWCNTs, (b) f ₂ -MWCNTs, (c) f ₃ - MWCNTs.....	57
3.6	(a) Espectro IR de f ₃ -MWCNTs, (b) Espectro IR de f ₃ s-MWCNTs.....	59
3.7	Representación esquemática de las reacciones de silanización sobre la superficie de los nanotubos de carbono.....	60
3.8	Imágenes de TEM de MWCNT sin tratamiento a diferentes magnificaciones: a) 100 Kx, b) 200 Kx.....	61
3.9	Imágenes de TEM de f ₁ -MWCNT a una magnificación de 100000 x.....	62
3.10	Imágenes de TEM de f ₂ -MWCNT a diferentes magnificaciones: a) 100000 x, b) 200000 x.....	63
3.11	Imágenes de TEM de f ₃ -MWCNT a diferentes magnificaciones: a) 200 Kx, b) 300 Kx.....	63
3.12	Micrográficas obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de membranas de PU/MWCNT a una magnificación de 30x: (a) PN1%, (b) PNO3H0.5%, (c) PNO3H1%, (d) PNS3H1%.....	64
3.13	Micrográficas obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de membranas de PU/MWCNTs funcionalizados: (a) PNO3H1%, (b) PNO3H0.5%.....	66
3.14	Curvas de DMA Temperatura-Modulo de almacenamiento de las membranas sintetizadas para la remoción de Pb ⁺² en solución acuosa.	68

3.15	Curvas de DMA Temperatura-Modulo de almacenamiento de las membranas que contienen cargas de 1% de nanotubos de carbono oxidados (PNO1H1%, PNO2H1%, PNO3H1%), silanizados (PNS3H1%) y crudos (PN1%), ademas del blanco PU (PB).....	70
3.16	Curvas de DMA Temperatura-Modulo de almacenamiento de las membranas que contienen cargas de 0.5% de nanotubos de carbono oxidados (PNO1H0.5%,PNO2H0.5%, PNO3H0.5%) y el blanco de PU (PB).....	71
3.17	Curvas de cinética de adsorción de Pb^{+2} a pH 5 en las membranas de PU puras y modificadas con MWCNT funcionalizados.....	73
3.18	Curvas de cinética de adsorción de Pb^{+2} a pH 5 en las membranas de PU puras y modificadas con MWCNT funcionalizados.....	76

INDICE DE TABLAS

Tabla	Contenido	Página
1.1	Resumen de los tres métodos de mayor producción de CNTs y su eficiencia	14
2.1	Resumen de las membranas de poliuretano sintetizadas en el experimento.....	47

ACRÓNIMOS

AA	Espectroscopia de Absorción Atómica
CNTs	Nanotubos de Carbono
CVD	Deposición Química de Vapor
DMA	Análisis Dinámico Mecánico
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
DWCNTs	Nanotubos de Carbono de Doble Pared
FTIR	Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier
NFs	Nanofibras
MWCNTs	Nanotubos de Carbono de Pared Múltiple
PAC	Carbón Activado Pulverizado
PU	Poliuretano
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
SWCNTs	Nanotubos de Carbono de Pared Sencilla
TEM:	Microscopía Electrónica de Transmisión

INTRODUCCIÓN

En los últimos años la industria en la zona conurbada ha crecido de manera considerable y por consecuencia han aumentado los problemas ambientales en la región, los más importantes problemas son la pérdida de flora y fauna, la contaminación del aire y la contaminación del agua, este último es quizá el más grande, debido a que una gran parte de las industrias establecidas en la zona, principalmente las dedicadas a la manufacturación química descargan sus aguas residuales en las lagunas, ríos o incluso directamente al mar provocando con ello la contaminación de los sistemas acuíferos.

De acuerdo a estudios realizados y proporcionados por la Secretaría de Marina a través de la Dirección General de Oceanografía Naval en las lagunas, ríos y en la zona costera de la región, las partículas de Pb^{+2} se encuentran entre las especies más importantes de contaminantes metálicos. El Plomo (Pb) se ha llegado a encontrar en un rango de concentraciones que van desde 18.54 hasta 741.9 ppm, mientras que de acuerdo a la NORMA Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales, el límite máximo permisible de Pb^{+2} es de 1 ppm.

Las aguas residuales de la industria, antes de ser depositadas en los mantos acuíferos de acuerdo a las normatividades ambientales deben ser tratadas para eliminar o remover los materiales o sustancias que puedan ser dañinas para el hombre y la fauna acuática, entre estos materiales se encuentran las partículas de Pb^{+2} , las cuales son difíciles de remover, además de que la mayoría de los tratamientos para sanear el agua son procesos biológicos, en los cuales se remueven materiales orgánicos.

Estas partículas metálicas al llegar a los mantos acuíferos provocan la intoxicación de la fauna marina o bien son absorbidas por peces y mariscos y como esta especie no pueden metabolizar los metales, estos terminan pasando al hombre cuando los ingiere, pudiendo causar problemas de salud, ya que en concentraciones mayores a las requeridas por el organismo estos metales causan intoxicaciones.

La intoxicación por plomo causa daños en el cerebro y el sistema nervioso, anemia, problemas de audición, cambios de conducta, dolor de cabeza, presión sanguínea alta, problemas durante el embarazo, infertilidad, impotencia, anorexia entre otros efectos, además de que una vez en el torrente sanguíneo se une a los hematíes y se deposita sobre todo en el hígado, los riñones y los huesos (<http://www.dsalud.com/medicinaorto>).

A lo largo de los años se han aplicado diferentes métodos y materiales para remover las partículas metálicas contenidas en soluciones acuosas, mas sin embargo no se han obtenido muy buenas eficiencias en la remoción de estas impurezas.

Por otra parte, los materiales nanométricos han mostrado tener diferentes aplicaciones que pueden ir desde las aplicaciones medicas hasta la solución de problemas ambientales, todo ello gracias a su área superficial, a sus propiedades físicas y químicas, ya que el comportamiento de estas propiedades cambia a esta escala, pudiendo usarse para mejorar muchos otros materiales (Velasco y col., 2006).

De acuerdo a diversas investigaciones los nanotubos de carbono son mencionados como adsorbentes muy efectivos de metales pesados en soluciones acuosas y el tratamiento del agua es un problema medioambiental en el que prometen muy buenos resultados (Yan Hui y col., 2002).

El interés de la realización de este proyecto se debe a la importancia de tratar las aguas residuales de la industria, removiendo algunas de las partículas metálicas contenidas en ella, dando solución a la problemática que tiene la industria y además contribuyendo con el medio ambiente, evitando la contaminación de los sistemas acuíferos y con ello también evitando posibles problemas de salud en los seres humanos.

Por ello, la incorporación de nanotubos de carbono funcionalizados en una membrana polimérica es una nueva y atractiva alternativa para aprovechar la efectividad adsorbente de los mismos, ya que dicha membrana será el medio en el que se aproveche dicha propiedad de los nanotubos, debido a que estas

actuaran como un filtro a través del cual pasara la solución acuosa y se llevará a cabo la adsorción, siendo este proceso una simulación mas apegada a un proceso real, ya que la utilización de los nanotubos sin un soporte polimérico ofrece limitaciones para su uso en la remoción de contaminantes. Aunado a esto el trabajo pretende abordar el efecto que tiene la funcionalización de los nanotubos de carbono mediante oxidación en los procesos de quimisorción de los cationes contaminantes.

De esta manera el trabajo está dividido en las siguientes secciones; en el capítulo 1 se muestra información general así como antecedentes del área de la nanotecnología, materiales y procesos que fueron empleados en esta investigación. En el capítulo 2 se describen los procedimientos que fueron empleados para realizar la funcionalización de los nanotubos de carbono, la síntesis de las membranas de poliuretano-nanotubos de carbono y la aplicación de las membranas funcionalizadas así como una breve descripción de las técnicas de caracterización que fueron empleadas para analizar los materiales. Por su parte, el capítulo 3 presenta los resultados y discusiones de los análisis (FTIR, SEM, TEM, DMA y AA) hechos a los nanotubos de carbono, a las membranas funcionalizadas y a las soluciones de plomo usadas en las pruebas de remoción. Después son presentadas las conclusiones obtenidas una vez que fueron analizados y discutidos los resultados obtenidos en los análisis. Por último, se encuentra la bibliografía empleada para la realización de este trabajo.

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

1.1 Nanotecnología

1.1.1 Concepto de nanotecnología

La nanotecnología es el término usado para cubrir el diseño, la construcción y la utilización de estructuras funcionales con por lo menos una dimensión característica medida en nanómetros (Brydson and Hammond, 2005).

Otros autores definen la nanotecnología como el estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de materiales, aparatos y sistemas funcionales a través del control de la materia a nanoescala, y la explotación de fenómenos y propiedades de la materia a nanoescala. Cuando se manipula la materia a la escala tan minúscula de átomos y moléculas, demuestra fenómenos y propiedades totalmente nuevas. Por lo tanto, científicos utilizan la nanotecnología para crear materiales, aparatos y sistemas novedosos y poco costosos con propiedades únicas. (<http://www.euroresidentes.com>).

La nanotecnología abarca una serie de diferentes tecnologías basadas en la manipulación de la materia a escala atómica y molecular. La National Nanotechnology Initiative de los Estados Unidos define: "Nanotecnología es la manera en que los descubrimientos en la nanoescala son puestos a trabajar. La nanotecnología es más que juntar nanomateriales, requiere la habilidad de manipular y controlar esos materiales de forma útil". Además, la nanotecnología se está convirtiendo en la base de una revolución industrial de escala mundial y de alcance a muchas ramas de la actividad económica (Foladori y Noela, 2008).

El término nanotecnología es derivado de las palabras francesas nanos, que significa enano, y tecnología, que significa tratamiento sistemático de un arte de la artesanía. Una micra (o micrómetro) son 1000nm. Un nanómetro es una milmillonésima parte de un metro (10^{-9} m). La comparación de las dimensiones de algunos objetos comunes con algunos objetos en nanoescala pueden poner las cosas en perspectiva. El nanotubo de carbono es de 1 nm de diámetro, una molécula de ADN tiene entre 2 y 3 nm de diámetro y una casa es de 10 m de

ancha. Una gota de lluvia es de 2 a 3 mm de diámetro, una bacteria es de 2 micras de longitud, y un filamento de cabello es de 100 micras de diámetro (Renganathan, 2009).

1.1.2 Antecedentes de la nanotecnología

Aunque las investigaciones en nanotecnología se venían realizando desde hace varias décadas, es a comienzos de este siglo cuando los gobiernos de muchos países deciden invertir en la investigación y desarrollo de estas tecnologías. Al trabajar a escala tan diminuta la nanotecnología hace que los materiales manifiesten nuevas propiedades, desconocidas en la escala macro. Con ello, muchos productos que utilizan nanotecnología serán más durables, resistentes, livianos, limpios, multifuncionales, y podrán desplazar a sus viejos competidores (Foladori y Noela, 2008).

Para comprender el potencial de esta tecnología es clave saber que las propiedades físicas y químicas de la materia cambian a escala nanométrica, lo cual se debe a efectos cuánticos. El calor, la resistencia, la conductividad eléctrica, la elasticidad, la reactividad, entre otras propiedades, se comportan de manera diferente que en los mismos elementos a mayor escala (Velasco y col., 2006).

Existen cuatro aspectos que caracterizan la nanotecnología como una ruptura tecnológica. En primer lugar, se trata de construir desde abajo (átomos y moléculas) hacia arriba (producto final) — proceso *abajo - arriba* —, en lugar de comenzar por la materia física tal como está dada en la naturaleza, según sus estructuras propias de unión, y reducirla al tamaño de los objetos de uso, como se venía haciendo hasta ahora — proceso *arriba - abajo*. A pesar de que este camino ya se conocía en procesos químicos, la novedad es que ahora se pueden manipular directamente los átomos y moléculas para construir productos.

Esto constituye una novedad en la historia de la humanidad y una nueva forma de pensar el mundo; aunque valga anotar que la mayoría de los procesos de nanotecnología son aún de arriba-abajo.

En segundo lugar, en este nivel atómico no hay diferencia entre la materia biótica y abiótica, de modo que resulta potencialmente posible aplicar procedimientos biológicos a los procesos materiales, o interferir con materiales en los cuerpos vivos, adaptando estos últimos a determinados fines u ofreciendo ventajas particulares, o también crear vida artificial para desempeñar funciones específicas. Un ejemplo serían los dispositivos que permiten descansar el cuerpo sin dormir, lo que sería muy útil en la guerra y en otras actividades de gran intensidad física o mental (Foladori y Noela, 2008).

En tercer lugar, las nanopartículas presentan propiedades físicas y químicas (mecánicas, ópticas, reactivas, de conductividad eléctrica, etc.) distintas a las que presentan los mismos elementos en escala macroscópica. Al cambiar las propiedades físicas de la materia surgen posibilidades que sorprenden y entusiasman a los científicos y las empresas. Muchos de los nanomateriales que ya están a la venta aprovechan esta ventaja. Los nanotubos de carbono, por ejemplo, pueden ser más duros que el diamante y entre cincuenta y cien veces más fuertes que el acero, pero mucho más livianos.

Por último, la nanotecnología combina varias tecnologías y ciencias, como la informática, la biotecnología y la tecnología de materiales. Esta convergencia no es un elemento menor, si pensamos que un amplio desarrollo de la nanotecnología va a requerir una formación profesional totalmente nueva (Foladori y Noela, 2008).

1.1.3 Posibles beneficios y aplicaciones de la nanotecnología

La nanotecnología promete beneficios de todo tipo, desde aplicaciones médicas nuevas o más eficientes hasta la solución de problemas ambientales y muchos otros. Hace algunos años las aplicaciones de la nanotecnología parecían ser muy distantes. No obstante con el descubrimiento de nuevos nanomateriales con características impresionantes nunca antes vistas, las investigaciones de la nanociencia fueron aumentando notablemente y por lo tanto las aplicaciones y los productos de la nanotecnología comenzaron a aparecer recientemente. Sin

embargo son necesarias más investigaciones para alcanzar nuevos resultados y aplicaciones para esta clase de materiales (Velasco y col., 2006).

Los beneficios anunciados de la nanotecnología son muy amplios. Basta aquí realizar una rápida referencia a algunos de los más probables (Foladori y Noela, 2008).

En el área de la salud podría aumentar la calidad de vida y su duración. nanosensores incorporados al propio organismo, y viajando como si fueran virus por la sangre, podrán detectar enfermedades antes que se manifiesten, y combatirlas eficientemente. Las drogas no serán genéricas, sino específicas según las características genéticas individuales, el sexo, la edad, etc. Los mecanismos de envejecimiento podrán ser retardados, e inclusive revertidos. Con sensores artificiales, las personas podrán transformarse en seres biónicos, mejorando sus capacidades biológicas y desarrollando otras. El campo de las prótesis es también uno de los más prometedores.

En el área de los materiales, una novedad son las nanopartículas inteligentes. Una pieza de ropa, por ejemplo, podrá reaccionar a los cambios de temperatura, lluvia, nieve, sol, etc., manteniendo el cuerpo siempre a la temperatura programada. Además, será capaz de repeler el sudor y el polvo, por lo que no necesitará ser lavada; impedirá que bacterias penetren en ella, manteniéndola distante de posibles atentados bioterroristas. Lo que se aplica a la vestimenta podría aplicarse también a las viviendas y a los medios de transporte. Otra novedad son los nanotubos de carbono, entre cincuenta y cien veces más fuertes que el acero y con 1/6 de su peso, que además de poseer gran conductividad, no pierden energía en la transmisión. Tendrán impacto especial en la industria aeroespacial, en la construcción, en la industria automotriz, la electrónica y muchas otras.

El área de los nanocompositos es también una área de investigación que crece muy rápido, ya que se ha encontrado que con poca carga de nanorefuerzo pueden mejorarse significativamente diversas propiedades en matrices estructurales cuando un composito es desarrollado (Velasco y col., 2006).

1.1.4 Aplicaciones comerciales de la nanotecnología

Según Foladori y Noela 2008, entre los primeros productos con contenidos nanotecnológicos comercializados en 2004 se encuentran:

- Calzado térmico (Aspem Aeogels).
- Colchones que repelen el sudor y el polvo (Simmons Bedding Co.).
- Palos de golf más resistentes y flexibles (Maruman & Co.).
- Cosméticos personales (Bionova).
- Vestidos para heridos y quemados que evitan las infecciones (Westain Corporation) Desinfectantes y productos de limpieza para usar en aviones, barcos, y submarinos (EnviroSystems).
- Spray que repele el agua y la suciedad (BASF).
- Tratamiento a los vidrios para repeler el agua, la nieve, insectos, etc., (Nanofilm).
- Pomadas para el dolor muscular (CNBC).
- Adhesivos dentales que fijan mejor las coronas (3M ESPE).

Lux Research, una empresa dedicada al estudio de la nanotecnología y sus negocios, estima que la venta de artículos con nanopartículas superará la suma de los 500 mil millones de dólares en 2010.

1.2 Nanotubos de carbono

1.2.1 Generalidades de los nanotubos de carbono

Uno de los más importantes nanomateriales del campo de la nanotecnología son indudablemente los nanotubos de carbono (CNTs). Estos fueron descubiertos en 1991 por Sumio Iijima, un ingeniero japonés de la empresa NEC como un subproducto menor en la síntesis de fulerenos (Fischer, 2006).

Están constituidos por átomos de carbono dispuestos en una red hexagonal cilíndrica, de forma que su estructura es la misma que se obtendría si se enrollará

sobre sí misma una lámina de grafito, además pueden estar cerrados en los extremos por media esfera de fullereno o estar abiertos (Rivas y col., 2007).

Los CNTs son una categoría de nanoestructuras. Muestran interesantes propiedades físicas y térmicas. Los diámetros de los nanotubos de carbono se encuentran en el orden de magnitud de escala nanométrica y en el rango de 0.7 a 100 nm. Los CNTs son un poco alargados y sus longitudes son del orden de unas pocas micras. Las posiciones de los nanotubos de carbono son manipuladas y por ende, sus formas llegan a cambiar. Son excelentes conductores térmicos, conductores eléctricos, y buenos semiconductores. La quiralidad de la disposición de los anillos de grafito en las paredes de los nanotubos y el diámetro son parámetros sensibles que afectan a la propiedad de los semiconductores hechos de CNTs (Renganathan, 2009).

Los nanotubos de carbono pueden ser de pared sencilla (una sola lámina enrollada) o de pared múltiple (varias láminas concéntricas enrolladas) como se puede observar en la figura 1.1 (Rivas y col., 2007).

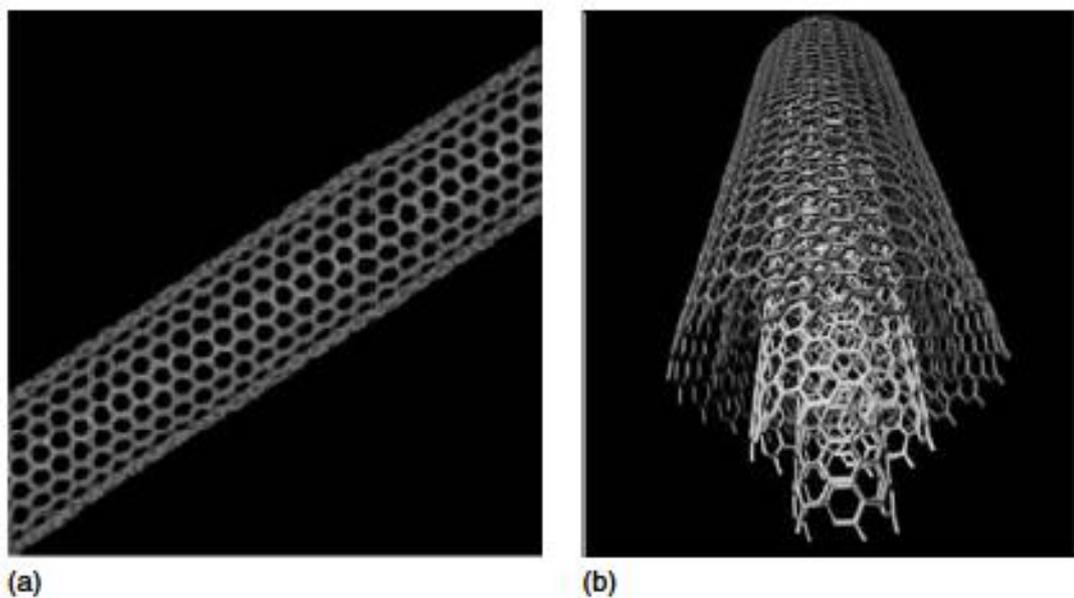


Figura 1.1 (a) Representación esquemática de nanotubos de carbono de pared sencilla (SWCNTs), (b) Representación esquemática de nanotubos de carbono multipared (MWCNTs).

Los CNTs con varios tamaños pueden ser concatenados y convertidos en nanocables. Los nanocables muestran excelentes propiedades eléctricas, magnéticas, no lineales, ópticas, térmicas y mecánicas. El comportamiento mecánico de los nanotubos es simulado mediante el cálculo de las fuerzas que actúan entre los nanotubos y otros objetos tales como un sustrato. Los CNTs cuentan con una amplia gama de aplicaciones. Nuevos productos son desarrollados y los productos ya existentes son mejorados mediante la combinación única de propiedades exhibidas por los CNTs. El módulo de Young de un nanotubo de pared sencilla o unicapa (SWCNT) se ha estimado en 1 TPa, y el rendimiento la fuerza llegar a ser tan alto como 120 GPa. La mayoría de los nanotubos se encuentran en forma recta (Renganathan, 2009).

1.2.2 Síntesis de nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono pueden ser producidos por diferentes técnicas tales como descarga de arco, deposición química de vapor, pirolisis de hidrocarburos sobre catalizadores, vaporización laser de grafito, electrolisis de sales de metales con electrodos de grafito, métodos hidrotérmicos y recientemente un tipo de nanotubos ha sido encontrado en la naturaleza (Velasco y col., 2006).

Actualmente los cuatro métodos más empleados para la síntesis de los nanotubos de carbono a nivel mundial son: descarga de arco, ablación laser y deposición química de vapor (CVD) (Gadupudi y col., 2007).

1.2.2.1 Proceso de descarga de arco eléctrico

La técnica de descarga de arco es un método popular. La principal desventaja de este método reside en la dificultad para organizar un proceso continuo, la concurrente formación de carbón amorfo, grupos de metales recubiertos con carbono y en algunos casos a lo largo de los fullerenos con CNTs. El rendimiento total de los SWCNTs, como regla general, no excede del 20 al 40%. (Rakov, 2006a).

El proceso de descarga de arco eléctrico funciona utilizando dos electrodos de grafito en un proceso tipo soldadura por arco. El soldador está activado y los extremos se mantienen uno contra otro en una atmósfera de argón para producir o hacer crecer los CNTs. El rendimiento de los CNTs por este proceso es bajo y el crecimiento de la orientación de los CNTs es aleatorio en la naturaleza (Renganathan, 2009).

Nanoestructuras de carbono como SWCNTs, nanotubos de doble pared (DWCNTs), nanotubos de pared múltiple (MWCNTs), fullereno, metalofullereno endohedral, y nanofibras de carbono pueden ser sintetizados usando descargas eléctricas entre un cátodo y un ánodo. Algunos catalizadores son mezclados en el ánodo/cátodo. El arco simple limita el control sobre la nanoestructura final formada. El hollín generado que se deposita en las paredes de las cámaras debe ser recogido. Algunos investigadores han encontrado riesgos para la salud en la colecta del hollín. Por lo tanto, la recolección de hollín se debe hacer con cuidado especialmente cuando se utilizan las cámaras de gran tamaño (Renganathan, 2009).

El aparato de síntesis consta de una cámara, primer electrodo, segundo electrodo y un mecanismo de ajuste. La cámara incluye paredes, que limitan el interior de la cámara. Las paredes están estructuradas para que un fluido de refrigeración fluya través de ellas. El fluido de refrigeración entra a través de un puerto de entrada de fluido de refrigeración y sale a través de puerto de salida del fluido de enfriamiento para enfriar el interior de la cámara. Una atmósfera de gas inerte puede ser producida en la cámara utilizando la entrada y la salida adecuada. La mezcla de gas inerte puede estar compuesta de hidrógeno y el argón. La presión en la cámara es sub-atmosférica y se espera que sea de 300 a 760 torr (Renganathan, 2009).

1.2.2.2 La ablación con laser

El segundo método de generación de CNTs es por ablación con láser. En este proceso, un catalizador de partículas de metal, tales como una aleación de níquel-cobalto se mezcla con polvo de grafito en una proporción prevista y la

mezcla se presiona para obtener un precipitado. Un rayo láser es irradiada en el sedimento. El carbono y la aleación de níquel-cobalto son evaporadas por el rayo láser. El vapor de carbono se condensa en la presencia de un catalizador metálico. Los SWCNTs se forman durante la condensación. Los primeros los investigadores encontraron que los SWCNTs no fueron de un diámetro constante (Renganathan, 2009).

Una posible razón de esto, es la variación de la relación entre el vapor de carbono y el vapor de catalizador metálico con el tiempo durante la absorción de la luz láser. El polvo de grafito negro tomó más de la luz en comparación con el catalizador metálico. Esto conduce a un calentamiento desigual y la temperatura del grafito aumentaría más en comparación con el catalizador metálico. El catalizador metálico se espera que se quede en la superficie. Esto puede conducir a la variación en el diámetro de los CNTs. La pureza no es uniforme (Renganathan, 2009).

Existen otras patentes como la de Lijima de NEC, Japón, que describe un proceso para producir SWCNTs de diámetro uniforme. En este, el carbono y el catalizador de metal que se evapora de forma independiente.

1.2.2.3 Deposición química de vapor (CVD)

La deposición química de vapor es una técnica que suele ser usada para el crecimiento de CNTs. Esta técnica es susceptible para el crecimiento de nanotubos de modelado de superficies adecuadas para la fabricación de dispositivos electrónicos, sensores, emisores de campo, y otras aplicaciones donde el crecimiento controlado en áreas cerradas es necesario para su posterior procesamiento.

El método CVD puede producir grandes cantidades de CNTs y se lleva al cabo a temperaturas en el rango de 500 a 1300°C. Según sea la composición química de la fuente de carbono, el método puede ser subdividido en la disproporción de CO, la pirólisis de hidrocarburos (CH_4 , C_2H_2 , C_6H_6 , etc., incluyendo polímeros), pirólisis de compuestos del tipo CH_xO_y (por ejemplo, alcoholes) y pirólisis de

compuestos heteroatómicos (A, B = N, O, S, Cl,..., por ejemplo, aminas) (Gogotsi, 2006a).

Una variedad de estructuras de CNTs son posibles de obtenerse por CVD. Un SWCNT es visto como un caparazón tubular enrollado de hoja de grafeno, el cual está compuesto de anillos hexagonales de átomos de carbono tipo benceno. Los MWCNTs son considerados como un montón de hojas de grafeno enrolladas en cilindros concéntricos.

Las paredes de cada capa de los MWCNTs son paralelas al eje central. Arreglos de conos apilados, también conocidos como estructuras de Chevron, son posibles de encontrarse. Esto es, una estructura de cono de helado o una estructura de cono de apilado. Como los mercados de CNTs no están tan desarrollados como la industria de equipos de semiconductores, el equipo para preparar CNTs es en gran medida de fabricación casera, reactores de proceso por lotes de bajo rendimiento (Renganathan, 2009).

El aparato CVD térmico para el crecimiento de los CNTs está compuesto de un tubo de cuarzo de 1 a 2 pulgadas de diámetro insertado en un horno tubular, capaz de controlar la temperatura en $\pm 1^\circ\text{C}$ en una zona de 25 cm. El crecimiento es promovido por el catalizador a temperaturas de 500 a 1000 ° C. Ya sea con una pared fría o caliente el sistema es eficaz para el crecimiento de los CNTs. El sustrato es menor que 1 pulgada y se coloca dentro del tubo de cuarzo. En el proceso de CVD térmico, monóxido de carbono o algunos de hidrocarburos tales como metano, etano, etileno, acetileno u otros hidrocarburos superiores se utilizan sin dilución. La materia prima se mide a través de un controlador de flujo de masa (Renganathan, 2009).

Un resumen de las principales características de los procesos de CVD, la ablación con láser y descarga de arco se presentan en la tabla 1.1.

Tabla 1.1 Resumen de los tres métodos de mayor producción de CNTs y su eficiencia.

Método	Método de descarga de arco	Deposición química de vapor	Ablación con láser (vaporización)
Inventado	NEC, Japón, 1992	Nagano, Japón, 1993	Smalley, Rice, 1995
Proceso	Conectar dos barras de grafito a una fuente de alimentación, colocarlos con unos pocos milímetros de separación y pulsar el interruptor. A 100 amperios, el carbono se vaporiza y forma plasma caliente.	Coloque un sustrato en el horno, caliente a 600 ° C, y agregue lentamente un gas de rodamiento de carbono como el metano. Como el gas se descompone este libera átomos de carbono, los cuales se recombinan como NTs.	El grafito explota con pulsos láser intensos, el uso los pulsos láser en lugar de electricidad generar el gas de carbono del cual se forman los NTs; prodigiosas cantidades de SWNTs.
Rendimiento típico	30 a 90 porciento	20 a 100 porciento	Hasta 70 porciento
SWNT	Tubos cortos con diámetros de 0.6 a 1.4 nm.	Tubos largos con diámetro en el rango de 0.6 a 4 nm.	Conjuntos largos de tubos (5 a 20 nm), con diámetro de 1 a 2 nm.
MWNT	Tubos cortos con diámetro interno (1 a 3 nm) y diámetro externo de (10 nm).	Tubos largos con diámetro el rango de 10 a 240 nm.	La síntesis de MWNT es posible.
Ventajas	Puede producir fácilmente SWNT y MWNT. Los SWNTs tienen pocos defectos estructurales; Es posible la síntesis al aire libre.	Es el más fácil de producir a escala industrial; larga duración, proceso simple, diámetro de SWNT controlable, bastante puro.	Principalmente SWNTs, con buen control del diámetro y pocos defectos. El producto de la reacción es bastante puro.
Desventajas	Tubos que tienden a ser cortos con tamaños y direcciones aleatorios; comúnmente necesitan mucha purificación.	Los nanotubos son usualmente MWNTs y comúnmente con defectos.	Técnica costosa debido a que requiere láseres caros y requerimientos de alta potencia, pero está mejorando.

1.2.2.4 Proceso HIPCO

En este proceso, un catalizador gaseoso precursor tal como el carbonilo de hierro es rápidamente mezclado con un flujo de monóxido de carbono (CO) gaseoso en una cámara a alta presión y alta temperatura. El catalizador precursor se descompone y partículas metálicas a nanoescala forman los productos de descomposición. Estas pequeñas partículas sirven como catalizador. En la superficie del catalizador, las moléculas de CO reaccionan para formar dióxido de

carbono (CO_2) y los átomos de carbono, que se unen para formar CNTs. Este proceso es selectivo y el 100 por ciento del producto son SWCNTs. Estos CNTs pueden encontrar aplicaciones en los electrodos de las pilas de combustible, la electrónica y aplicaciones biomédicas (Renganathan, 2009).

Los SWCNTs son producidos de forma selectiva en el proceso de HIPCO por nucleación en fase gaseosa y el crecimiento de CO a alta presión. El producto está libre de contaminantes y de productos derivados. El catalizador metálico de transición es un catalizador de fase gaseosa. La corriente de reactivo es mantenida por encima de la temperatura de iniciación de la reacción y la temperatura de descomposición del catalizador. La corriente del CO gaseosa y el precursor catalítico son bien mezclados. Grupos de átomos del catalizador metálico se forman rápidamente y son suficientes para promover la iniciación y el crecimiento de SWCNTs para formar una suspensión de los productos de SWCNTs en la corriente de gases (Renganathan, 2009).

En este proceso se emplea un recipiente de reacción de alta presión. Se ha encontrado que el diámetro de los nanotubos de carbono producidos por este proceso es de 0.6 a 0.8 nm. El CO a 30 atm de presión es precalentado a aproximadamente 1000°C , en donde el gas utilizado es el precursor catalítico $\text{Fe}(\text{CO})_5$. La zona de crecimiento e hibridación se mantiene a una temperatura elevada de 1000°C . Los tubos se unen a veces en las cuerdas, el nivel de pureza de SWCNTs es de 99 por ciento y el diámetro de los SWCNTs es controlado.

1.2.3 Morfología y estructura de nanotubos de carbono

Desde el descubrimiento de los CNTs han sido revelados docenas de diferentes variedades morfológicas de nanopartículas de carbono filamentosas en un periodo de tiempo extraordinariamente corto. Los CNTs pueden variar por el aspecto del radio, su diámetro, la estructura de la superficie, la densidad de defectos.

Los CNTs “clásicos” representan una partícula cilíndrica formada por grafeno – (una red plana de carbono) con los átomos situados en las esquinas de los hexágonos unidos. Pueden ser de una sola pared con un diámetro entre 0.3 y 5.0

nm (los SWCNTs típicos tienen un diámetro de 1.0 a 1.4 nm y una longitud de hasta 50 a 100 micras) o están constituidos de múltiples paredes. Los SWCNTs como regla, contienen menos defectos topológicos y poseen mejores propiedades mecánicas y electrofísicas. El área superficial específica de los SWCNTs es independiente de su diámetro y es igual a $1315 \text{ m}^2 / \text{g}$ (para la superficie exterior) (Rakov, 2006a).

Los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) están compuestos de varios (de 2 a decenas) tubos coaxiales, con un diámetro externo que oscila entre 1.4 y 100 nm. Su área superficial específica depende del número de paredes y en menor medida del diámetro interior del tubo. El área superficial teórica de los nanotubos de doble pared se encuentra entre 700 y $800 \text{ m}^2/\text{g}$, y la de los nanotubos de 10 paredes se encuentra alrededor del $200 \text{ m}^2/\text{g}$. Las nanofibras (NFs) tienen un diámetro de decenas a cientos de nanómetros. Algunos MWCNTs y NFs tienen conexiones internas transversales formadas por grafenos curvados. El ángulo de conicidad en las estructuras cónicas varía de 15° a 85° , las capas de grafeno en NFs se pueden localizar de forma perpendicular al eje de la fibra (Rakov, 2006b).

Los SWCNTs, MWCNTs, y NFs pueden formar de manera espontánea estructuras secundarias. Las partículas de carbono nanotubulares se clasifican en primarias, secundarias y terciarias. La forma secundaria más popular de los SWCNTs es un paquete (“cuerda”), el cual consiste de tubos en un enrejado triangular de 2-D con un enrejado constante de 1.7 nm. Los paquetes usualmente tienen longitudes más grandes a comparación con las NFs individuales (Rakov, 2006a).

1.2.4 Propiedades físicas de los nanotubos de carbono

Se ha encontrado que los CNTs poseen interesantes propiedades físicas. Estas se encuentran en el proceso de ser descubiertas y caracterizadas. Por mencionar algunas, la conductividad térmica observada en CNTs es del orden de $2000 \text{ W}/(\text{K}\cdot\text{m})$, la conductividad térmica varía con el diámetro, la quiralidad y la morfología de los CNTs, tienen propiedades electrónicas únicas y pueden ser

metálicos o de semiconductores en función de su quiralidad (es decir, la variación de conformación) (Renganathan, 2009).

Muchos de los experimentos e investigaciones teóricas se han centrado en las estructuras electrónicas de los CNTs con el fin de comprender el origen de este notable fenómeno. Además, se ha hecho un gran esfuerzo para caracterizar sus propiedades mecánicas, tales como el módulo de Young, energética, etc. Hasta la fecha, hay un pequeño progreso realizado para caracterizar y entender la conducción térmica en los materiales a nanoescala.

Algunos trabajos han permitido entender las propiedades de transporte térmico de la red de los CNTs. Trabajos de simulación dinámica molecular han sido reportados para predecir los valores más altos de la conductividad térmica en los CNTs. Es difícil medir la conducción térmica en nanoestructuras, sin embargo, ha sido encontrada al ir haciendo cambios en la temperatura. También se ha medido la conductancia eléctrica en los CNTs. Los investigadores reportan un efecto cuántico. Se puede esperar que los electrones fluyan sin obstáculos a través de los CNTs. Así, cuando los efectos de los obstáculos son altos, la teoría de los electrones libres puede ser usada para explicar un posible aumento en la conductividad eléctrica en los CNTs. La ley de resistividad eléctrica para materiales es mostrada para variarse inversamente con el área de sección transversal del resistor. Cuando el área es del orden de mm, la resistividad es redicha con un incremento. Sin embargo, el transporte confinado de electrones dentro de los tubos sugiere una disminución en la resistividad eléctrica. Se necesita una experimentación cuidadosa para medir las propiedades eléctricas de los CNTs (Renganathan, 2009).

1.2.5 Aplicaciones de los nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono tienen una amplia gama de aplicaciones, esto debido a sus muchas y únicas propiedades mecánicas, eléctricas y químicas. Estas propiedades incluyen la conductividad eléctrica, resistencia mecánica, y la conductividad térmica. Por ejemplo, los CNTs llegan a tener la resistencia mecánica de 10 a 100 veces la fuerza del acero, pero a una fracción del peso.

Además, los CNTs muestran un comportamiento eléctrico muy consistente. De hecho, presentan un comportamiento esencialmente metálico y conducen la electricidad encima de estados electrónicos bien separados sin dejar de ser coherentes sobre las distancias necesarias para interconectar distintos componentes moleculares de la computadora. Por lo tanto, un cable producido a partir de CNTs puede ser potencialmente empleado para conectar componentes moleculares electrónicos (Renganathan, 2009).

Las aplicaciones de los CNTs incluyen:

1. Emisores de electrones en el campo de las pantallas de panel
2. Transistores de una molécula simple.
3. Puntas para microscopio de sonda de barrido
4. Almacenamiento de gas y energía electroquímica
5. Catalizadores
6. Soportes de Proteína / ADN
7. Membranas de filtración molecular
8. Materiales absorción de energía
9. El almacenamiento de hidrógeno
10. Celdas de combustible
11. Súper capacitores
12. Superconductores
14. Nanosensores
15. Compuestos basados en nanotubos de carbono.

Se ha encontrado que el arreglo atómico en los CNTs y sus propiedades eléctricas llegan a variar drásticamente a lo largo del nanotubo. Tal variación en las propiedades eléctricas afecta negativamente a la eficiencia del transporte de electrones entre los nanodispositivos interconectados por los CNTs (Renganathan, 2009).

Además de todas las aplicaciones antes descritas para los CTNs, una de las más mencionadas aplicaciones para estos materiales de carbono es su incorporación como refuerzo en matrices poliméricas en orden para producir nuevos

nanocompuestos, tomando ventaja de las extraordinarias propiedades estructurales, químicas, mecánicas, eléctricas y térmicas que poseen los nanotubos de carbono. La relevancia de entender el comportamiento en la interface entre los nanotubos y las matrices poliméricas es controlar y mejorar las diferentes propiedades que estos poseen con el propósito de obtener aplicaciones multifuncionales novedosas con estos materiales (Velasco y col., 2006).

Hace algunos años investigadores japoneses reportaron un termómetro a nanoescala. Ellos hicieron un nanotermómetro relleno de un nanotubo de carbono con galio líquido. Este nuevo dispositivo trabaja en aire, a diferencia de los anteriores que solo operaban en vacío. El termómetro es inferior a los 150 nm de diámetro, podría encontrar uso en una amplia gama de aplicaciones microambientales (Gao, 2003).

1.2.6 Nanocompositos con nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbón han sido propuestos para diversas aplicaciones interesantes de la nanotecnología y el desarrollo de nanocompuestos es uno de ellos (Velasco y col., 2006).

Los nanocompuestos son materiales formados por dos o más fases donde al menos una de estas fases tiene una de sus tres dimensiones en escala nanométrica. Los nanocompuestos a base de polímero y silicatos laminados han atraído la atención a causa de sus sorprendentes propiedades mecánicas y térmicas con respecto a polímeros puros y materiales compuestos con relleno convencional. Generalmente, se ha encontrado que los compuestos poliméricos dan origen a materiales cuyas propiedades físicas han demostrado ser muy superiores al compuesto convencional.

Una de las razones por las que los nanocompuestos a base de polímeros han llamado mucho la atención se debe a las propiedades únicas introducidas por los nanorellenos, que normalmente se refieren a los negros de humo, sílices, arcillas o a los nanotubos de carbono. La matriz polimérica actúa como un medio de

soporte y el mejoramiento en las propiedades de los nanocompuestos es originado por la naturaleza de estos nanorefuerzos. En comparación con otros nanorellenos, las estructuras únicas de los CNTs ofrecen potencialmente mejores propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas. Además, la estructura tipo fibra de los CNTs con una baja densidad los hace particularmente atractivos para el refuerzo de materiales compuestos (Gogotsi, 2006b).

Los nanotubos de carbono tienen características mecánicas excepcionales, tales como módulo de Young extremadamente alto, rigidez y flexibilidad, y las características electrónicas de nanotubos permiten ser aplicados como nanomateriales semiconductores y conductores metálicos. También estas nanoestructuras han demostrado tener alta estabilidad térmica (Velasco y col., 2006).

Todo lo antes mencionado, junto con su estructura casi perfecta, diámetro pequeño, gran área superficial y alta relación radio/longitud, ofrece una estructura asombrosa con propiedades únicas, útiles para reforzar matrices del polímero. Esto representa atractivas posibilidades de desarrollar nuevos materiales compuestos ultraligeros y fuertes, y además crea alternativas para ampliar las funciones de materiales orgánicos cuando un compuesto es desarrollado debido a sus propiedades térmicas y eléctricas. Así las propiedades de los nanotubos de carbono exceden la mayoría de los materiales comunes usados como refuerzo, y la diversidad de propiedades que presentan estas nanoformas proporcionan la posibilidad para desarrollar nuevos compuestos multifuncionales (Velasco y col., 2006).

Los compuestos que incorporan nanotubos de carbono en su composición tienen interesantes propiedades debido a que los nanotubos de carbono les transfieren en cierta medida sus extraordinarias características. Así, pueden desarrollarse compuestos que tengan las siguientes propiedades (Rivas y col., 2007):

Mecánicas. Los nanotubos de carbono poseen excelentes propiedades mecánicas: alta dureza, tenacidad, resistencia mecánica, flexibilidad y elasticidad, aunque hay que aplicar grandes fuerzas para deformarlos.

Químicas. Los nanotubos de carbono son polímeros de carbono puro, y como tales poseen la riqueza de la química del carbono. Permiten el acoplamiento de estructuras químicas tanto en sus paredes como en los extremos, lo que provoca un cambio en sus propiedades. El poder modificar de esta forma los nanotubos de carbono permite, entre otras cosas, conseguir que sean solubles en determinados tipos de solventes lo que facilita su dispersión en una matriz para formar compuestos.

Térmicas. Los nanotubos de carbono, además de ser muy estables a elevadas temperaturas, presentan una altísima conductividad térmica.

La adición de pequeños porcentajes de nanotubos de carbono a matrices poliméricas llevan a un aumento de cerca de 40% en la tensión elástica y un crecimiento de aproximadamente de un 25% de la resistencia a la tracción, en otras palabras la performance de los materiales compuestos de nanotubos de carbón es cerca de 10 veces mejor que el observado por el compuesto de fibras de carbono convencionales, para una misma carga (Alcca, 2005).

Los nanotubos de carbono y las nanofibras se caracterizan por tener una muy alta área superficial específica de más de 1000 m²/g, la cual es capaz de interactuar con el material de la matriz y formar una interface potencialmente fuerte para una buena transferencia de carga. A su vez, una alta área superficial específica significa que las fuerzas de interacción llegan a ser cada vez más importantes, resultando generalmente, mayores dificultades en la dispersión de estas nanopartículas (Schulte and Nolte, 2005).

A pesar de todos los avances que hay en este tipo de materiales, su potencial no ha sido explotado, muchos investigadores están dedicando su atención al desarrollo de los nanocompuestos de CNTs/polímero. Un reto importante es la obtención de la dispersión de nanotubos de manera uniforme dentro de la matriz polimérica. Los CNTs tienen diámetros en nanoescala y atracciones de Van Der Waals entre ellos, por lo que tienden a aglomerarse, como se muestra en la figura 1.2. Lamentablemente, las aglomeraciones de nanotubos proveen mucho menores propiedades mecánicas y eléctricas (debido al deslizamiento de los

nanotubos dentro de las aglomeraciones). Por lo tanto, la dispersión uniforme de los nanotubos dentro de las matrices de polímero juega un papel importante para el mejoramiento de las propiedades del nanocompuesto con un mínimo contenido de CNTs (Gogotsi, 2006b).

El procedimiento de oxidación es usado para la purificación de los SWCNTs y MWCNTs crudos que contienen carbón amorfo, catalizadores y nanopartículas gráficas. El reflujo de ácidos seguido por la oxidación térmica o el procedimiento recíproco son comunes (Gogotsi, 2006b).

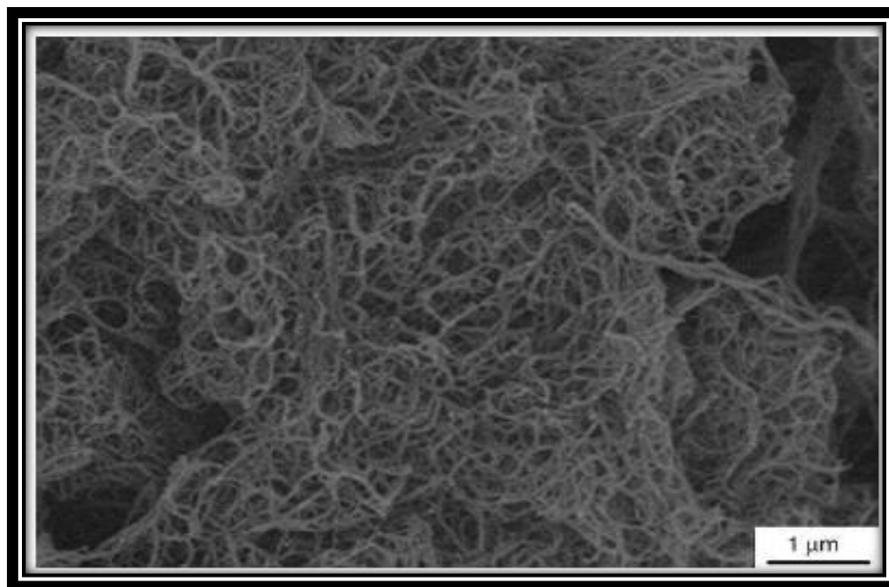


Figura 1.2 Imagen de SEM de SWCNTs, mostrando las aglomeraciones de nanotubos al ser producidos.

1.2.7 Funcionalización de nanotubos de carbono

La funcionalización permite la separación de los CNTs que se encuentran enredados o agrupados para su posterior empleo. Es muy ampliamente utilizada para la solubilización de los CNTs y para la purificación y la clasificación de estos en soluciones. La modificación de la superficie de los CNTs juega un papel muy importante en su uso en materiales compuestos (compositos), proporcionando una fuerte unión entre la fibra y la matriz, mejorando de esta forma las propiedades mecánicas del material (Gogotsi, 2006a).

La funcionalización química involucra la oxidación, fluorización, amidación, y algunas otras reacciones. Hay dos principales caminos para la funcionalización de los CNTs: adjuntando partes orgánicas a los grupos carboxílicos que se forman por oxidación de CNTs con ácidos fuertes, o por la unión directa a la superficie de los dobles enlaces (Gogotsi, 2006a).

1.2.7.1 Adhesión de grupos ácidos

Por analogía con otros materiales de carbono, el HNO_3 concentrado y las mezclas de H_2SO_4 con HNO_3 , H_2O_2 , o KMnO_4 han sido ampliamente usados en la adhesión de grupos funcionales ácidos a los CNTs. Primero, los grupos ácidos son adheridos a las extremidades abiertas de los SWCNTs como se observa en la siguiente figura (Gogotsi, 2006a).

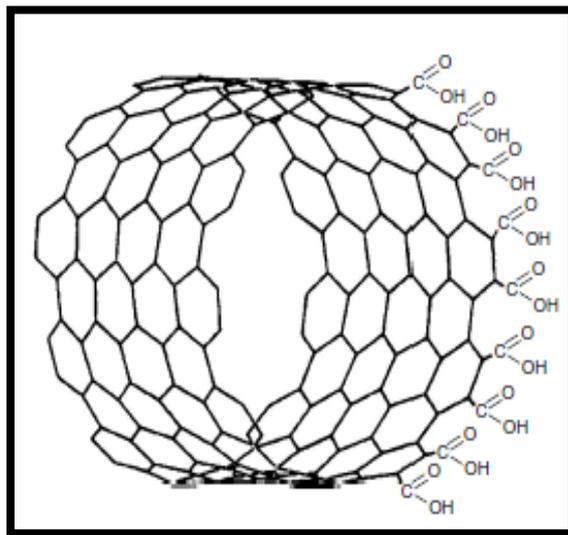


Figura 1.3 Estructura de un SWCNT enlazado a grupos $-\text{COOH}$ en sus extremidades.

Cuando los CNTs son llevados a reflujo en una mezcla de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ el resultado es una solución transparente e incolora, la cual al evaporarse el solvente y eliminarse el exceso de ácido, da un sólido blanco que contiene los CNTs funcionalizados. La neutralización de la solución acida por medio de una solución alcalina da como resultado un precipitado sólido café que contiene los CNTs. Los principales grupos funcionales incluyen a los grupos ácidos $-\text{COOH}$, $-\text{C}=\text{O}$ y $-\text{OH}$ aproximadamente en la proporción de 4:2:1. La concentración de

grupos ácidos en la superficie de los CNTs tratados por diferentes medios de oxidación varía en el rango de 2×10^{20} a 10×10^{20} sitios/g. La concentración de los grupos funcionales es dependiente del tiempo de oxidación (Gogotsi, 2006a).

1.2.7.2 Oxidación de nanotubos de carbono

Muchas diferentes técnicas de oxidación han sido propuestas a lo largo de los años para obtener nanotubos de carbón puros. No obstante, la oxidación también produce nanotubos de carbono funcionalizados, con lo cual se ha abierto una nueva puerta en este campo, en la medida en que esta ruta produce grupos carboxílico y carboxilo en los extremos y superficie de los nanotubos de carbono, estas fracciones han sido usadas para adjuntar diferentes cadenas a los CNTs que permiten diferentes posibles usos de estos materiales (Martínez y col., 2008).

Los métodos de oxidación en fase líquida han sido propuestos con diferentes objetivos a partir de la purificación para la apertura y el relleno de los CNTs. Estos métodos han aplicado ácidos fuertes tales como HNO_3 , mezcla de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$, oxidantes fuertes tales como KMnO_4 en solución ácida, y otros tales como la mezcla de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ y HClO_4 (Martínez y col., 2008).

La oxidación tiende a iniciar en las copas de las extremidades, proporcionando así un mecanismo para la apertura de los nanotubos. El tratamiento es acompañado por la funcionalización de los nanotubos con grupos que contienen oxígeno (Gogotsi, 2006a).

El reflujo de MWCNTs en HNO_3 no solo permite la apertura oxidativa, sino también la reducción de la longitud y diámetro de los nanotubos así como la ruptura de los MWCNTs que se encuentran enredados. Un tratamiento prolongado de los SWCNTs lleva a la amorfización y la destrucción completa de los tubos (Gogotsi, 2006b).

El atractivo punto de este tipo de purificación es la adicional funcionalización de los extremos y las paredes laterales de los nanotubos, la cual ha abierto una ruta en la modificación química de estos materiales hacia la diversificación de sus propiedades, en la medida en que las increíbles propiedades y la nueva estructura

de los nanotubos es ideal para formar un nuevo arreglo a nivel nanométrico con diferentes características y en esta forma utilizando estos materiales con una variedad de objetivos (Martínez y col., 2008).

El proceso del tratamiento químico y térmico podría tener gran impacto en la capacidad de adsorción de CNTs para la remoción de los iones metálicos, porque el funcionamiento de los materiales de carbono es determinado principalmente por la naturaleza y la concentración de los grupos funcionales superficiales. La Oxidación de CNTs con el ácido nítrico es un método eficaz para quitar el carbón amorfo, el negro de carbón y las partículas de carbón introducidos en su proceso de preparación (Stafiej y Pyrzynska, 2007).

Se sabe que la oxidación de la superficie del carbono puede ofrecer no sólo una estructura superficial más hidrofílica, sino también un número más grande de grupos funcionales que contienen oxígeno, los cuales aumentan la capacidad de intercambio iónico del material de carbono. El tratamiento con ácido nítrico reduce a estos grupos y crea además los nuevos grupos ácidos, que dominan la carga superficial de los nanotubos del carbono (Stafiej y Pyrzynska, 2007).

En la figura 1.4 se muestra el esquema de la reacción de oxidación de los nanotubos de carbono con HNO_3 , NaOCl y KMnO_4 y en donde después de dicha oxidación se forman los grupos ácidos sobre la superficie de los nanotubos.

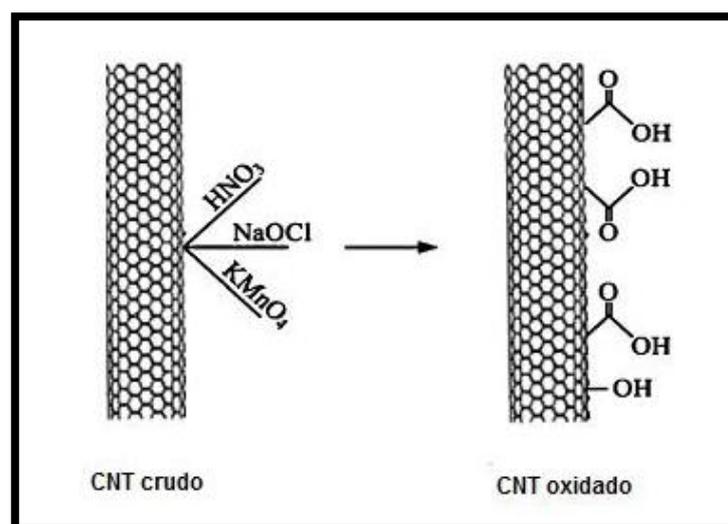


Figura 1.4 Esquema de la reacción de oxidación de los nanotubos de carbono.

Wang y col. 2007b oxidaron nanotubos de carbono multipared con HNO_3 concentrado y los llevaron a reflujo por diferentes tiempos (1, 2, 6 y 10 horas), encontrando que el área superficial específica de estos nanotubos incrementa con el tiempo de tratamiento y alcanza su máximo valor ($243.18 \text{ m}^2/\text{g}$) en las 6 horas de oxidación, esto es atribuido a la apertura de los extremos de los CNTs y a la remoción de impurezas. Este parámetro es de suma importancia debido a que de ello depende la capacidad de adsorción física de los CNTs. Además, encontraron que la máxima capacidad de adsorción de Pb (II) para los nanotubos oxidados por 6 horas fue de 91 mg/g , 10 veces mayor que la de los nanotubos crudos (7.2 mg/g).

1.2.7.3 Silanización de nanotubos de carbono

La silanización ha sido ampliamente usada para proveer compatibilidad entre diferentes refuerzos y matrices poliméricas. Este proceso se basa principalmente en el uso de grupos hidroxilo encontrados en la superficie de los refuerzos. Los agentes de acoplamiento silano organofuncional son sustancias que permiten unir químicamente dos materiales. Esta relación es lograda por enlaces químicos o interacciones físicas.

Los organosilanos son químicamente descritos como $\text{R-Si.R}'_3$, donde R es un grupo organofuncional agregado al silicio. El grupo R es preferido para ser reactivo dependiendo de la matriz orgánica existente a ser usada: el grupo R' reacciona a través de las fibras silicio-oxígeno enlazadas y generalmente es trimetoxi $3(\text{OCH}_3)$, el cual es fácilmente hidrolizado para formar un trisilanol. Este grupo reacciona fácilmente con los grupos hidroxilo (producidos por oxidación) sobre la superficie de los nanotubos (Velasco y col., 2002).

La secuencia esquemática de lo antes descrito se puede observar en la figura 1.5, donde se muestra la estructura química del organosilano (figura (a)), enseguida se muestra el esquema de reacción y sus productos (figura (b)) y la representación de cómo estos últimos son adheridos a la superficie de los nanotubos (figura (c)).

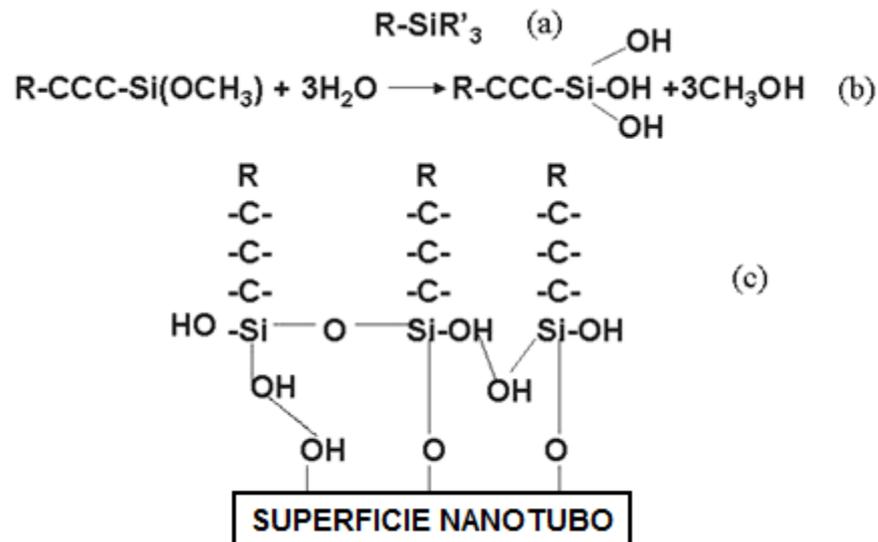


Figura 1.5. Representación esquemática de las reacciones de silanización sobre la superficie de los nanotubos de carbono.

1.3 Remoción de iones metálicos en agua

1.3.1 Generalidades

Varios procesos se han utilizado y se han desarrollado a través de los años para remover iones metálicos del agua, tales como precipitación química, ósmosis inversa, recuperación electrolítica, intercambio de iones y la adsorción (Stafiej y Pyrzynska, 2007). Este último proceso es el más prometedor para la remoción de iones metálicos en aguas y aguas residuales, debido a que el adsorbente empleado es regenerado mediante un adecuado proceso de desorción y este es altamente efectivo y económico (Gadupudi y col., 2007).

Entre los materiales adsorbentes que han sido estudiados en la adsorción de iones metálicos se encuentra el carbón activado, la turba, las cenizas volátiles, la zeolita, los biomateriales, lodo reciclado de alumbre, óxidos de manganeso, las cáscaras de cacahuate, la caolinita y resinas. Sin embargo, estos materiales han sufrido una baja capacidad de adsorción de iones metálicos, es por ello que se han continuado haciendo investigaciones con nuevos materiales adsorbente muy prometederos entre los que se encuentran los nanotubos de carbono (Gadupudi y col., 2007).

Los nanotubos de carbono presentan capacidad excepcional en la remoción de impurezas del medio acuoso. Esto, unido a su gran área superficial, los hace aptos para su uso en la filtración de líquidos y gases. En concreto sus aplicaciones en el filtrado de agua y aire hace de ellos un material prometedor para solucionar múltiples problemas medioambientales (Rivas y col., 2007).

Además de lo mencionado anteriormente, los nanotubos de carbono han demostrado poseer un gran potencial como adsorbentes en la remoción de algunos tipos de contaminantes orgánicos e inorgánicos tales como la dioxina, compuestos volátiles orgánicos, 1,-diclorobenceno, trihalometanos, materia orgánica del suelo y varios iones metálicos divalentes de soluciones acuosas (Gadupudi y col., 2007).

Long y Yang (2001) reportaron que los nanotubos del carbón tienen mejor capacidad de adsorción para la remoción de la dioxina que el carbón activado.

Según se ha mencionado, la adsorción de las impurezas en el medio acuoso es influenciada por el pH de la solución y también por la presencia o número de grupos funcionales en la superficie de los nanotubos de carbono, que puede ser controlada por tratamientos químicos y térmicos. Resultados publicados recientemente sugieren que los nanotubos de carbono son buenos absorbentes para el Pb^{2+} (Alcca, 2005).

1.3.2 Mecanismo de adsorción de los CNTs sobre los iones metálicos

Los mecanismos mediante los cuales los iones metálicos son adsorbidos en los nanotubos de carbono son muy complicados, sin embargo se atribuye esta interacción a la atracción electrostática, absorción-precipitación y la interacción química entre los iones metálicos y los grupos funcionales de la superficie de los nanotubos de carbono. Se cree comúnmente que el mejor mecanismo de adsorción es el que ocurre en la interacción química entre los iones metálicos y los grupos funcionales presentes en la superficie de los nanotubos (Gadupudi y col., 2007).

En el esquema de la figura 1.6 se muestra el proceso de adsorción de los iones metálicos sobre la superficie de los nanotubos de carbono. Primeramente se lleva a cabo la funcionalización de los nanotubos de carbono a través de diferentes compuestos los cuales producen grupos hidroxilos, carboxilos y carbonilos. Estos grupos funcionales aumentan la capacidad de intercambio iónico de los materiales de carbono. Después se lleva a cabo el proceso de adsorción mediante un intercambio iónico de los iones metálicos y los grupos funcionales presentes en la superficie de los nanotubos de carbono.

Los átomos de carbono oxidados pueden actuar como sitios específicos para la adsorción de iones metálicos. La reacción más simple que muestra lo anteriormente descrito puede ser representada por la siguiente ecuación:

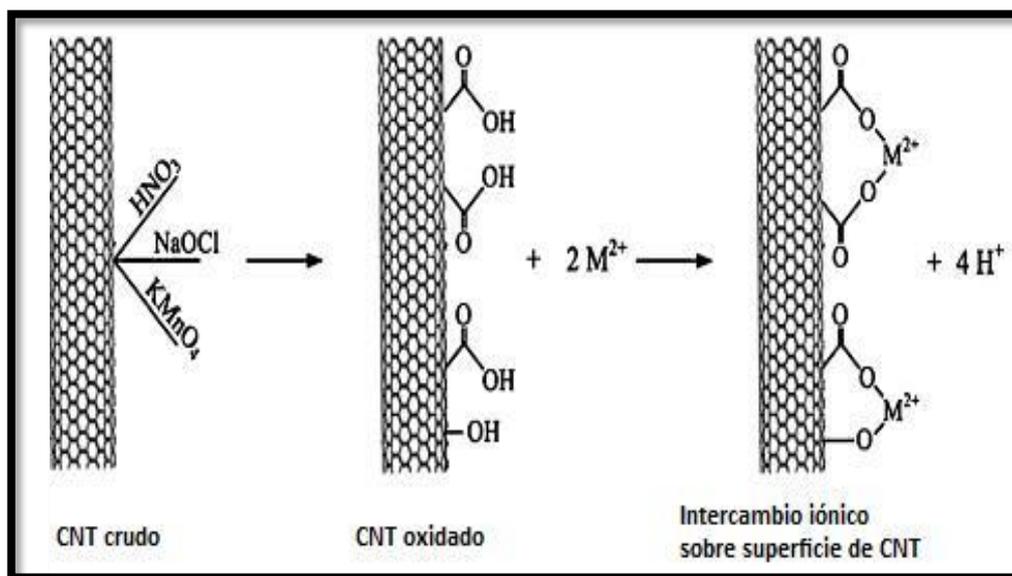


Figura 1.6. Esquema de los principales mecanismos de adsorción de iones metálicos divalentes sobre la superficie de CNTs.

1.3.3 Remoción de iones Pb^{+2} con nanotubos de carbono

Uno de los principales contaminantes del agua son los iones metálicos de Pb^{+2} , los cuales en niveles mayores a los permitidos por las normas pueden causar severos daños a los organismos que están en contacto directo con dichas

sustancias. Debido a esto, se han realizado diferentes investigaciones con el propósito de evitar dichos problemas medioambientales.

Wang y col. (2007) emplearon nanotubos de carbono multipared para estudiar las características de adsorción de Pb^{+2} en soluciones acuosas. Para ello, dichos nanotubos de carbono fueron oxidados con ácido nítrico concentrado y llevados a reflujo por 2 horas a $140^{\circ}C$. Además compararon la capacidad de adsorción estos nanotubos de carbono oxidados con el carbón activado, encontrando que para este último la máxima capacidad de adsorción de Pb^{+2} fue de $18mg/g$ en una solución de concentración de Pb^{+2} de $50 mg/L$, mientras que para los nanotubos de carbono oxidados en una solución de concentración similar de Pb^{+2} , la máxima capacidad de adsorción alcanzó los $59mg/g$.

Yan-Hui y col. (2002) después de haber experimentado con nanotubos de carbono (CNTs) en la adsorción de Pb^{+2} afirman que estos mostraron tener una capacidad excepcional y alta eficacia en la adsorción de este metal después de ser oxidados con ácido nítrico. La adsorción fue influenciada significativamente por el valor de pH de la solución y del estado de la superficie del nanotubo, el cual se puede controlar por su proceso de tratamiento. Además, los resultados de su investigación sugieren que los CNTs pueden ser buenos adsorbentes de Pb^{2+} y tener grandes aplicaciones potenciales en la protección del medio ambiente. En la figura 1.7 se muestra el diagrama esquemático del mayor mecanismo de adsorción de Pb^{+2} sobre la superficie de los MWCNTs.

Stafiej y Pyrzynska (2007) emplearon nanotubos de carbono como adsorbente para estudiar las características de adsorción de algunos iones metálicos divalentes (Cu, Co, Cd, Zn, Mn, Pb). Investigaron además el efecto de las condiciones de la solución tales como pH y concentración de los iones del metal, encontrando que en pH 9 el orden de la afinidad de los iones metálicos hacia los CNTs fue $Cu (II) > Pb (II) > Co (II) > Zn (II) > Mn (II)$. El modelo de la adsorción de Freundlich concordó bien con sus datos experimentales. Sus resultados sugieren que los CNTs tienen buen uso potencial en la protección del medio ambiente.

que la adsorción de Pb^{+2} es principalmente dominada por la complejación de la superficie más que por el intercambio iónico.

1.3.4 Remoción de otros iones metálicos con nanotubos de carbono

Lu y Chiu (2006) estudiaron las características de adsorción del zinc en agua con nanotubos de carbono de pared sencilla y multipared, siendo estos purificados con soluciones de hipoclorito de sodio. Las características de CNTs, tales como pureza, estructura y naturaleza de la superficie fueron mejoradas enormemente después de la purificación, la cual hizo que los CNTs fueran más hidrofílicos y adecuados para la adsorción de Zn^{2+} . La máxima capacidad de adsorción de Zn^{2+} se alcanzó el rango de pH de 8-11. Además hicieron un estudio comparativo sobre la adsorción de Zn^{2+} entre CNTs y el carbón activado pulverizado comercial (PAC). Las capacidades máximas de adsorción de Zn^{2+} calculado por el modelo de Langmuir fue de 43.66, 32.68, y 13.04 mg/g con SWCNTs, MWCNTs y PAC, respectivamente, en una rango de concentración inicial de Zn^{2+} de 10-80 mg/L. El corto tiempo de contacto necesario alcanzar equilibrio así como la alta capacidad de la adsorción sugiere que SWCNTs y MWCNTs poseen un elevado potencial en la aplicación para la remoción de Zn^{2+} del agua.

Hu y col. 2009 estudiaron la remoción de cromo hexavalente en soluciones acuosas a condiciones ambientales empleando nanotubos de carbono multipared oxidados con HNO_3 y agitándolos ultrasónicamente por 24 horas. En su estudio encontraron que el pH de las soluciones de cromo tuvo gran influencia en la adsorción de Cr (VI) sobre la superficie de MWCNTs, alcanzando el máximo nivel de adsorción en un medio ácido (pH 2). La adsorción de Cr (VI) sobre los nanotubos de carbono puede ser atribuida a la complejación de la superficie más que al intercambio iónico. El porcentaje de remoción de Cr (VI) disminuye con el incremento en la concentración inicial de este, debido a la competencia entre los iones de Cr (VI) y por ende a la repulsión electrónica. El tiempo de eliminación de Cr (VI) de las aguas residuales empleando como absorbente los MWCNTs es lento.

1.4 Poliuretano

1.4.1 Generalidades

El descubrimiento de los poliuretanos se remonta al año de 1937, fecha en la que el químico Otto Bayer (1902-1982), director del laboratorio central científico Bayer AG en Leverkusen, Alemania obtuvo el poliuretano (PU) por poliadición de componentes de isocianato líquido y resinas del polioliol, el cual era una masa consistente y pegajosa que servía para obtener hilos, los cuales no eran suficientemente largos para destinarlos a las aplicaciones textiles a que aspiraban los investigadores. No obstante, se logró la elaboración de cerdas de alta resistencia para toda clase de cepillos.

La falta de látex de hule natural durante la segunda guerra mundial facilitó el desarrollo comercial de los materiales de PU para un gran número de aplicaciones, incluyendo fibras, adhesivos, recubrimientos para superficies, elastómeros y espumas. Posteriormente a la guerra, la tecnología del PU desarrollada por los alemanes estuvo disponible a todo el mundo lo que permitió el desarrollo de este material.

El poliuretano es uno de los polímeros más versátiles de la actualidad. Debido a esto, los poliuretanos se presentan en diferentes formas que van desde espumas rígidas de peso ligero usadas para empaques, espumas flexibles muy suaves hasta moldes elastoméricos usados para partes automotrices exteriores (Zavala, 2003).

Debido a su gran versatilidad el PU es empleado en diferentes aplicaciones que van desde aislantes, calzados, alfombras, adhesivos, partes moldeadas resistentes al impacto, recubrimientos, elastómeros para aplicaciones de sellado y diseños creativos para su uso en medicina, en la industria automotriz y mobiliario; sus posibilidades de uso resultan hoy innumerables. También se emplea mucho para hacer espumas flexibles para acojinamientos o aplicaciones para empaques. La fabricación de espumas ocupa el segundo lugar en importancia entre los usos del poliuretano. Es justamente la flexibilidad de la

síntesis la que define esta enorme gama de aplicaciones (Abraham y Marcos, 2000).

El nombre “poliuretano” se refiere a una extensa familia de polímeros que poseen un elemento estructural característico del grupo uretano que se muestra en la figura 1.8.

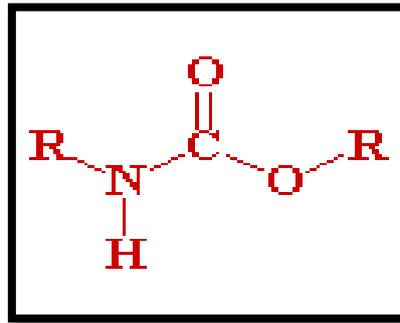


Figura 1.8. Estructura del grupo uretano, característico del poliuretano.

El número de grupos uretano en un polímero es relativamente pequeño en comparación con otros grupos de la cadena (por ejemplo, grupos ésteres o éter en elastómeros), pero el polímero todavía pertenecen al grupo de poliuretano (Zoran, 2005).

Los PU's se producen como termoplásticos y termofijos. Los termoplásticos se comercializan en forma de pellets para alimentar las máquinas de inyección, extrusión o soplado. Por su parte, los PUs termofijos son reticulados y se polimerizan en el momento de su uso o transformación mediante la mezcla y agitación de sus materias primas que son isocianatos y polioles, así como agentes reticulantes en presencia de catalizadores (Zavala, 2003). En la siguiente figura se observa la estructura de la unidad repetitiva del poliuretano.

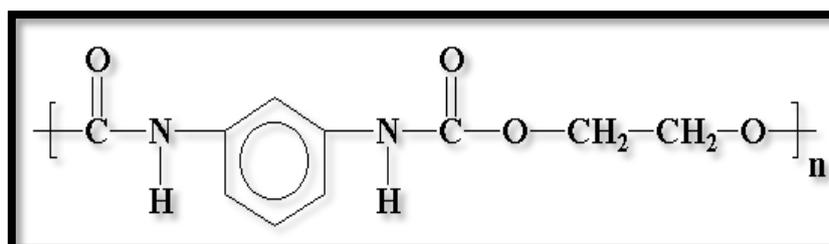


Figura 1.9 Estructura química del poliuretano.

La fabricación de espumas ocupa el segundo lugar en importancia entre los usos del poliuretano. Los poliuretanos son consumidos principalmente en forma de espumas flexibles, espumas semi-flexibles, adhesivos, resinas y elastómeros.

1.4.2 Química del poliuretano

El PU se obtiene a partir de dos materias primas o un sistema bicomponente, el A y el B en una relación estequiométrica bien definida por el químico que la diseña, mediante una condensación, la cual además de producir el PU forma otros compuestos secundarios.

El componente A es una mezcla cuidadosamente formulada y balanceada de glicoles (alcoholes de elevado peso molecular). Se encuentran en mezcla con agentes espumantes y otros aditivos tales como aminas, siliconas, agua, propelentes y catalizadores organometálicos; condicionan la reacción y dan las características a la espuma final. La apariencia es como miel viscosa y puede tener un fuerte olor amoniacal.

Por su parte el componente B es una mezcla de isocianatos, a veces prepolimerizados (pre-iniciado), con un contenido de grupos NCO que puede variar desde el 18 al 35% en funcionalidad. Algunos son color café, muy viscosos y otros son casi transparentes y fluidos. En ocasiones son mantenidos en atmósfera seca de nitrógeno. Tienen además propiedades adhesivas muy apreciadas, por lo que también sirven de aglomerantes para fabricar bloques poli-material (www.scribd.com, 2001). En la figura 1.10 se observa la reacción entre el isocianato y el alcohol (glicol) de donde se obtiene el uretano.

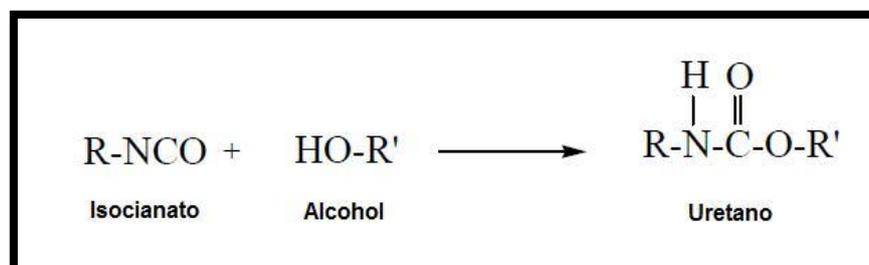


Figura 1.10 Reacción básica en la síntesis de poliuretano, a partir de un diisocianato con un diol oligomérico (poliol).

La adición de cantidades variables de agua provoca la generación de más o menos cantidad de dióxido de carbono, el cual aumenta el volumen del producto en forma de burbujas. A diferencia de las esponjas naturales, se suele tratar de materiales con poro algo más cerrado. Esto anteriormente descrito se observa en la figura 1.11 donde hace reaccionar el isocianato y el agua.

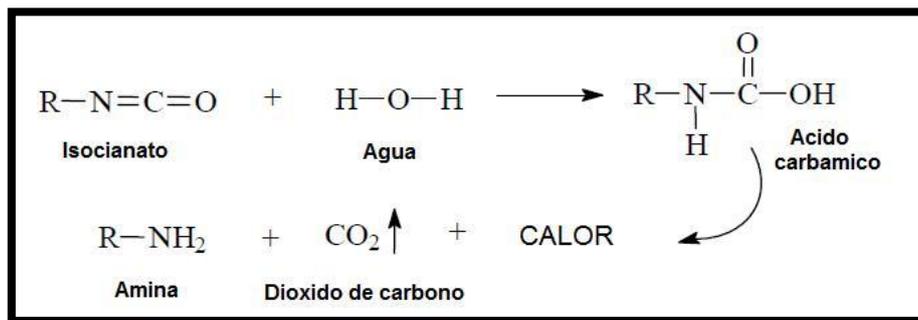


Figura 1.11 Reacción entre el isocianato y el agua.

1.4.2.1 Isocianatos

Los isocianatos son compuestos cuya característica común es su elevada reactividad frente a compuestos que disponen de hidrógenos activos. La reacción química entre los grupos hidroxilo de los polialcoholes (polioles) y los isocianatos da lugar a los poliuretanos. Todos ellos poseen la característica de contener en su estructura química al grupo uretano, el cual constituye el grupo activo de acción tóxica (Zavala, 2002).

En la reacción con el agua forma dióxido de carbono como subproducto, por lo que la formación de gases es deseable en las espumas. Los isocianatos más usados en la industria son diisocianatos, de los cuales los más comunes son: toluendiisocianato (TDI), difenilmetil diisocianato (MDI), hexametilen diisocianato (HDI), naftalen diisocianato (NDI), Isoforona diisocianato (IPDI).

Varios isocianatos aromáticos y alifáticos están disponibles comercialmente, sin embargo el 95% de los isocianatos son consumidos a base de toluen diisocianato y del difenimetildiisocianato. En la siguiente figura se muestra la estructura química del TDI.

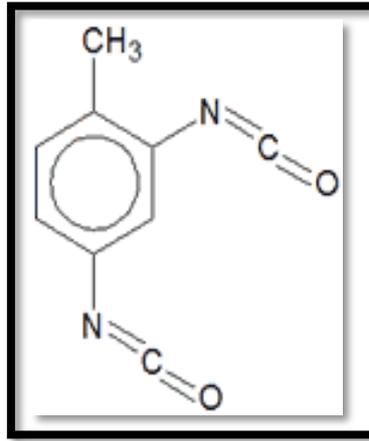


Figura 1.12 Estructura química del toluendiisocianato (TDI).

1.4.2.2 Polioles (Polyurethane Handbook, 1993)

Los polioles son compuestos con diferentes grados de polimerización no homogéneos no definidos que tienen compuestos hidroxilos (de dos a ocho grupos OH funcionales) que se emplean en la formulación de poliuretano.

Para elaborar un poliol se lleva a cabo una reacción polimérica, producto de un óxido orgánico y un compuesto que contiene 2 o más hidrógenos. Bajo ciertas condiciones específicas y un catalizador adecuado, el hidrógeno activo que puede estar presente en el glicol, agua, ácido, o amina inicia la polimerización, hasta que reacciona totalmente el compuesto y se obtiene el peso equivalente del hidroxilo deseado. El número de hidroxilos es uno de los parámetros más importantes del poliol.

El iniciador determina la funcionalidad del poliol. Por ejemplo, se obtiene un poliol hidroxilo también llamado diol cuando el óxido orgánico es polimerizado con un iniciador que tiene dos hidrógenos activos. La glicerina, el trimetilol propano son iniciadores trifuncionales donde la cadena crece en tres direcciones y resulta un poliol trihidroxilo o triol de alta funcionalidad. Estas reacciones son exotérmicas.

La funcionalidad del poliol depende del compuesto iniciador. Los diferentes tipos de óxidos usados para hacer el poliol y otras variaciones de la cadena, así como el peso molecular logrado, son propiedades determinantes de un poliol y pueden variar en cuanto a peso molecular, naturaleza química y funcionalidad.

Normalmente los polioles con peso molecular entre 1000 a 6000 y funcionalidades entre 1.8 a 3.0 dan origen a espumas flexibles y elastómeros. Los polioles de cadena corta con peso molecular de 250 a 1000 y altas funcionalidades de 3-12 producen espumas rígidas y pinturas de alto desempeño. Una gran variedad de polioles es utilizada como materia prima en la fabricación de espumas de poliuretano, ejemplos de estos polioles utilizados son: polioliol-poliéster, polioliol-poliéster, poliolefinas, aceite vegetales (aceite de ricino), polibutadieno líquido con terminación hidroxílica etc.

1.4.3 Espumas flexibles

Con el término espumas, se conocen los materiales que contienen huecos o celdas, a la estructura del polímero, así como la geometría de la celda, estas se forman por una combinación de procesos físicos y químicos, durante el espumado.

Las espumas de poliuretano flexibles están fabricadas principalmente de los siguientes productos: Polioliol en un 55% a 70 % aproximadamente, tolueno diisocianato en un 25% a 35%, agua, catalizador metálico (octoato estañoso), catalizador amínico, surfactante o estabilizador, agente espumante, colorantes, aditivos (retardantes a la flama, antiestáticos, antioxidantes, etc.)

Los isocianatos reaccionan con los polioles para formar una matriz poliuretánica. Simultáneamente el gas carbónico formado por la reacción de agua con el isocianato expande la matriz polimérica. El volumen de CO₂ es controlado por la cantidad de agua utilizada en la formulación, siendo la forma más usual de controlar la densidad de la espuma. Sin la dispersión de agua, la espuma no puede hacerse, porque las burbujas forman el dióxido de carbono y son energéticamente desfavorables.

Después de la apertura de las celdas la expansión de la espuma cesa, sin embargo las reacciones químicas continúan, la temperatura sube y el módulo aumenta debido a la reticulación polimérica de la cadena.

1.5 Plomo

1.5.1 Generalidades

El plomo es un elemento químico de la tabla periódica, cuyo símbolo es **Pb** (del latín *Plumbum*) y su número atómico es 82. Es un metal pesado de densidad relativa o gravedad específica 11,4 a 16 °C, de color plateado con tono azulado, que se empaña para adquirir un color gris mate. Es flexible, inelástico y se funde con facilidad. Su fusión se produce a 327,4 °C y hierve a 1725 °C. Las valencias químicas normales son 2 y 4. Es relativamente resistente al ataque de ácido sulfúrico y ácido clorhídrico, aunque se disuelve con lentitud en ácido nítrico y ante la presencia de bases nitrogenadas.

El plomo es anfótero, ya que forma sales de plomo de los ácidos, así como sales metálicas del ácido plúmbico. Tiene la capacidad de formar muchas sales, óxidos y compuestos organometálicos. Al contacto con agua aireada se cubre con una capa de sulfato de plomo. Todas sus sales son venenosas y sus vapores provocan indisposición.

Los compuestos de plomo más utilizados en la industria son los óxidos de plomo, el tetraetilo de plomo y los silicatos de plomo. El plomo forma aleaciones con muchos metales, y, en general, se emplea en esta forma en la mayor parte de sus aplicaciones. Todas las aleaciones formadas con estaño, cobre, arsénico, antimonio, bismuto, cloro, cloroformo, ésteres, cadmio y sodio tienen importancia industrial.

Es un metal pesado tóxico y puede provocar envenenamiento por su uso inadecuado y mala manipulación, y por una exposición excesiva a los mismos. Sin embargo, en la actualidad el envenenamiento por plomo es raro en virtud a la aplicación industrial de controles modernos, tanto de higiene como relacionados con la ingeniería. El mayor peligro proviene de la inhalación de vapor o de polvo. En el caso de los compuestos organoplúmbicos, la absorción a través de la piel puede llegar a ser desde significativa hasta muy importante.

1.5.2 Plomo en el medio ambiente

Con respecto a su incidencia en el medio ambiente, el plomo se encuentra de forma natural en el ambiente, pero las mayores concentraciones encontradas en el ambiente son el resultado de las actividades humanas.

Las sales de plomo entran en el medio ambiente a través de los tubos de escape (principalmente los defectuosos) de los coches, camiones, motos, aviones, barcos y aerodeslizadores y casi todos los tipos de vehículos motorizados que utilicen derivados del petróleo como combustible, siendo las partículas de mayor tamaño las que quedarán retenidas en el suelo y en las aguas superficiales, provocando su acumulación en organismos acuáticos y terrestres, y con la posibilidad de llegar hasta el hombre a través de la cadena alimenticia. Las pequeñas partículas quedan suspendidas en la atmósfera, pudiendo llegar al suelo y al agua a través de la lluvia ácida.

El plomo se introduce en el agua potable a través de la corrosión de las tuberías. Esto es más común que ocurra cuando el agua es ligeramente ácida o cuando posee azufre. Esta es la razón por la que a los sistemas de tratamiento de aguas públicas ahora se les requiere llevar a cabo un ajuste de pH en agua que sirve para el uso del agua potable por el medio del agregado de cloratos y nitritos.

La acumulación de plomo en los animales, puede causar graves efectos en su salud por envenenamiento, e incluso la muerte por paro cardio-respiratorio. Algunos organismos, como los crustáceos e otros invertebrados, son muy sensibles al plomo (dado que el plomo cuando se encuentra en exceso se deposita en los huesos y al no poseerlos queda retenido en su organismo), y en muy pequeñas concentraciones les causan graves mutaciones. Se registraron casos en donde las crías de crustáceos con saturnismo crónico, presentaban extremidades más largas, deformidades en otras y un comportamiento agresivo y poco coordinado llegando a producirse automutilaciones y autolaceraciones múltiples, atribuido a alteraciones genéticas generadas por la contaminación por plomo.

El plomo también es tóxico para las plantas. Los iones de plomo (Pb^{+2}) libres se acumulan principalmente en las paredes celulares y espacios intercelulares, causando la disminución en el crecimiento de las raíces y la pérdida de la dominancia apical de las plantas, incluso en concentraciones muy bajas (Hiroaki, 2009).

Otro efecto significativo del plomo en las aguas superficiales, es que provoca perturbaciones en el fitoplancton, que es una fuente importante de producción de oxígeno en los océanos y de alimento para algunos organismos acuáticos de variado tamaño (desde ballenas hasta pequeños peces).

1.5.3 Efectos nocivos del plomo en los seres humanos

Debido a su toxicidad el plomo puede causar diversos efectos nocivos en cierto tipo de individuos, como son los siguientes:

- En niños puede provocar pérdida de peso, debilidad, anemia. También puede causar daño cerebral permanente. (Gaballah y Kilbertus, 1998).
- Afecta la síntesis de hemoglobina y puede causar daños sobre todo en el hígado y los riñones, así como causar trastornos neurológicos (col y Hiroaki., 2009).
- La intoxicación por plomo se asocia con alteraciones gastrointestinales, estreñimiento, dolor abdominal, y el sistema nervioso central (col y Ruparelia., 2009).

Otra serie de daños que son provocados por este metal pesado son:

- Puede provocar incremento de la presión sanguínea y taquicardia, estreñimiento, constipación pertinaz, formación de bolos fecales y problemas digestivos derivados, abortos y abortos sutiles o leves.
- Daña al cerebro, cerebelo, tallo encefálico, aparato digestivo, aparato urinario, aparato reproductor y aparato respiratorio inferior.

- Disminuye la fertilidad del hombre a través del daño en el esperma y en la capacidad de mantener una erección y frigidez.
- Disminuye las habilidades de aprendizaje de los niños, jóvenes y adultos.
- Perturbación en el comportamiento de los niños, como es agresión, psicosis, comportamiento impulsivo e hipersensibilidad como también euforia, alucinaciones leves, delirios de grandeza, hiperactividad y estados sedativos similares al del coma.
- En niños de corta edad produce daños en la coordinación y en la comprensión de información, hasta llegar a un retardo mental muy serio.
- En fetos puede producir mutaciones leves y mutaciones severas.
- Problemas de sangrado incontrolable con anticoagulación sanguínea.
- Sangrado duodenal y anal, vómitos, diarreas y evacuaciones incontrolables.
- Problemas en la audición y el equilibrio, causando una casi total desorientación.
- Debilitamiento del tejido óseo por la deposición de las partículas plúmbicas no degradables en huesos.

CAPITULO 2. METODOLOGÍA

2.1 Materiales

Los nanotubos de carbono multipared (producidos por deposición química de vapor) fueron proporcionados por la compañía Sunnano, con un diámetro de 10 a 30 nm, una longitud de 1 a 10 μm y una pureza alrededor de 80%. Las soluciones fueron preparadas a partir de una solución estándar de plomo de 1000 ppm. El ácido nítrico (HNO_3) de 70 % de pureza y el 3-Mercaptopropil-trimetosilano ($\text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_3\text{SSi}$) de 95% de pureza fueron marca Sigma Aldrich. Además fueron empleados: ácido sulfúrico (H_2SO_4) con 97.9% pureza (Baker), acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) (Fisher Chemical) y alcohol etílico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) con 99.9% de pureza (Fermont). El polioxipropilenglicol (solución A) y toluendiisocianato (TDI, solución B) fueron adquiridos en la compañía Poliformas Plásticas S.A de C.V.

2.2 Funcionalización de los nanotubos de carbono.

2.2.1 Oxidación de los nanotubos de carbono.

El primer proceso de funcionalización de los nanotubos de carbono fue el de oxidación. El procedimiento que se empleó para la oxidación de los nanotubos de carbono fue el siguiente:

Primeramente se pesaron los nanotubos de carbono crudos y se depositaron en un matraz de 3 bocas, posteriormente se vertieron los ácidos (HNO_3 y H_2SO_4) en el mismo matraz, primero se vertió el ácido nítrico y después el ácido sulfúrico, ambos fueron concentrados y las cantidades que se agregaron fueron de 27.45 ml de HNO_3 y 7.4 ml H_2SO_4 por gramo de nanotubos crudos. Después dicha solución se llevó a reflujo, con agitación constante y un rango de temperatura de 80 a 85°C (Ver la figura 2.1). Las reacciones fueron controladas durante 1, 2 y 3 horas de oxidación. Una vez transcurrido el tiempo de oxidación, la solución se depositó en un embudo de cama de porcelana y poro fino, se lavó y filtró a vacío con agua destilada y desionizada hasta que el agua de lavado llegó a pH neutro y

entonces la solución lavada se llevó a secar a la estufa a 80 °C durante 24 horas. Por último los nanotubos de carbono secos se almacenaron para su uso posterior.



Figura 2.1 Sistema de reacción empleado para la oxidación de los CNTs.

2.2.2 Silanización de los nanotubos de carbono

Una vez realizada la oxidación de los nanotubos de carbono se procedió a hacer un segundo proceso de funcionalización de este material mediante un organosilano. El proceso se describe a continuación:

Para llevar a cabo esta funcionalización se pesaron los nanotubos de carbono que fueron oxidados por un tiempo de 3h y se depositaron en un matraz de 3 bocas, después el 3-mercaptopropil trimetoxisilano (3-MPT) en forma líquida fue diluido en etanol a fin de hacer una solución alcohólica. La cantidad de 3-MPT empleada es 1:1 en peso con respecto a los nanotubos de carbono empleados. La solución alcohólica fue añadida de manera lenta sobre los nanotubos de carbono oxidados para garantizar una distribución uniforme. Dicha mezcla fue llevada a reflujo durante un periodo de 3 horas manteniendo la temperatura entre 65-70 °C y en constante agitación. Después de cumplido el tiempo de silanización, la mezcla se llevó a secar a la estufa a 100 °C por un periodo de 12 horas a fin de evaporar completamente el etanol, posteriormente se hizo un

lavado con agua caliente y acetona para eliminar el 3-MPT que no reaccionó. Por último, los nanotubos de carbono se llevaron a secar a la estufa a 80 °C hasta eliminar los solventes y se almacenaron para su posterior uso. El sistema de reacción empleado en la silanización fue el mismo de la figura 2.1.

2.3 Síntesis de membranas de poliuretano-nanotubos de carbono.

Para la síntesis del poliuretano, primeramente se pesaron los nanotubos de carbono a emplear, después, en vasos de poliestireno se agregaron 3.24 g de polioxipropilenglicol (solución A) de manera bien distribuida sobre la base del vaso, posteriormente se agregaron con cuidado los nanotubos de carbono funcionalizados en dos concentraciones diferentes (0.5% y 1%) en peso respecto a la membrana y se mezclaron con el polioxipropilenglicol hasta que dicha mezcla tuviera una apariencia homogénea, enseguida se agregaron 0.1 ml de H₂O y se volvió a agitar manualmente la mezcla por unos segundos hasta que la consistencia de toda la mezcla fuera la misma. Enseguida se agregaron 1.76 g del toluendiisocianato (TDI, solución B) y se vuelve a agitar la mezcla. Esta última agitación debe ser rápida debido a que el TDI inicia rápidamente la polimerización. Por último, se seca a temperatura ambiente la membrana por 24 horas.

2.4 Aplicación de las membranas funcionalizadas

Para la preparación de las soluciones de plomo se usó una solución estándar de 1000 ppm que se diluyó en agua para alcanzar una concentración de 30 ppm que fue la empleada en todas las pruebas. El pH de la solución fue ajustado a pH 5. Las pruebas de remoción de plomo se llevaron a cabo en una celda con agitación resistente a disolventes para membranas de 47 mm de diámetro, marca Millipore. La membrana a emplear debe tener aproximadamente 47 mm de diámetro y un grosor de 4 mm para poder ser colocada en la parte inferior de la celda. Una vez montada la membrana se estabilizó el sistema con agua destilada y cuando éste se estabilizó se dejó vaciar la celda para posteriormente emplear las soluciones de plomo.

El volumen del reactor empleado fue de 50 ml y el tiempo de remoción fue de 4.5 horas, se tomaron 4 alícuotas, una de la concentración inicial y después cada 1.5 horas. Las soluciones fueron medidas por Absorción Atómica para determinar la cantidad de plomo removido. En la siguiente figura se muestra el sistema empleado en las pruebas de remoción de Pb^{+2} con las membranas funcionalizadas.

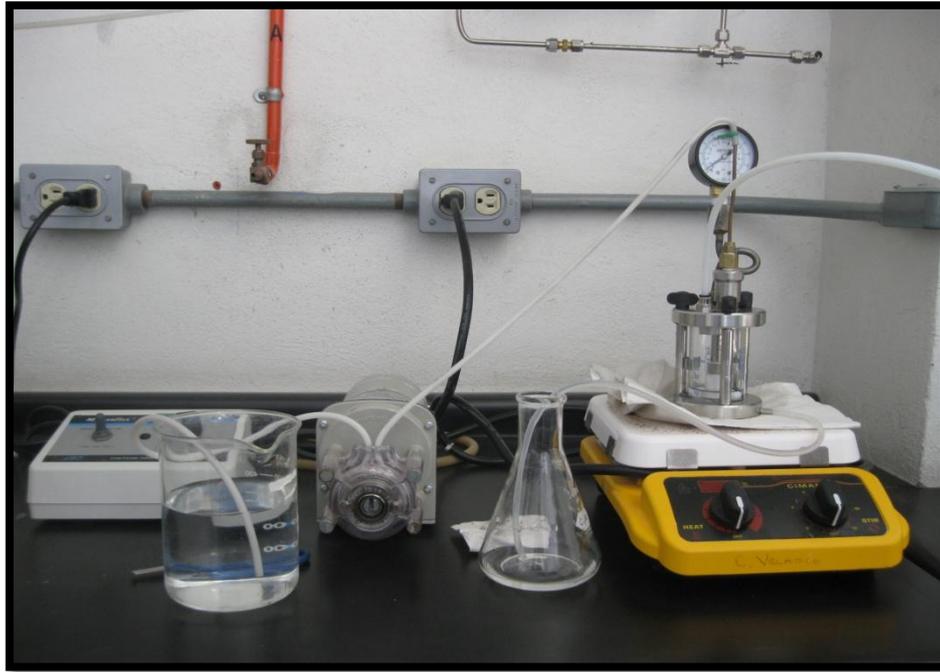


Figura 2.2 Sistema empleado para la remoción de Pb^{+2} en soluciones acuosas.

2.5 Membranas de poliuretano sintetizadas

En la tabla 2.1 se presentan las membranas que fueron sintetizadas con los nanotubos de carbono oxidados en los 3 diferentes tiempos (1, 2 y 3 horas) y los nanotubos de carbono silanizados, además de las membranas que sirvieron como blancos.

Tabla 2.1 Resumen de las membranas de poliuretano sintetizadas en el experimento.

Membranas de PU/CNTs	Clave
PU (blanco)	PB
PU - 1% CNTs crudos (blanco)	PN1%
PU - 0.5 % CNTs 1h oxidación	PNO1H.5%
PU - 1 % CNTs 1h oxidación	PNO1H1%
PU - 0.5 % CNTs 2h oxidación	PNO2H.5%
PU - 1 % CNTs 2h oxidación	PNO2H1%
PU - 0.5 % CNTs 3h oxidación	PNO3H.5%
PU - 1 % CNTs 3h oxidación	PNO3H1%
PU - 1 % CTNs 3h silanizacion	PNS3H1%

Donde:

P = Poliuretano, N = Nanotubos de carbono, O = Oxidación, S = Silanizacion, H = Tiempo de oxidación y silanizacion, 0.5% y 1% = Porcentaje en peso de los nanotubos de carbono respecto a las membranas.

2.6 Técnicas de caracterización

2.6.1 Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica se basa en la absorción de luz de ciertas frecuencias debidas a los movimientos de rotación, flexión, acortamiento y alargamiento de los grupos funcionales, respecto a un eje de simetría. El método consiste en incidir una irradiación sobre las moléculas que experimentan vibraciones y oscilaciones de modo similar a dos pelotas unidas por un resorte. La energía adquirida causa un aumento en la amplitud de las vibraciones de los átomos enlazados, es decir, la molécula se sitúa en un estado vibracional excitado (Morrison, 1990).

La radiación infrarroja altera únicamente la energía vibracional de las moléculas, los grupos funcionales que tienen dipolos intensos originan absorciones fuertes en el IR y la energía absorbida se manifiesta dando una banda en el espectro infrarrojo. La espectroscopia es muy útil en el análisis químico de polímeros,

debido a que la mayoría de ellos absorben a diferentes longitudes de onda con diferente intensidad dependiendo de los enlaces y grupos funcionales que los constituyen.

El equipo que se empleó para determinar los grupos funcionales presentes (hidroxilo, carboxílicos, carboxilo y mercapto) en los nanotubos de carbono funcionalizados fue un espectrómetro infrarrojo por Transformada de Fourier modelo Perkin Elmer modelo Spectrum One.

Se realizó la prueba del FTIR en un rango de $4000 - 450 \text{ cm}^{-1}$ y mediante pastillas de KBr, en donde se identificaron los grupos funcionales de interés.

2.6.2 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

El Microscopio electrónico de barrido (SEM), es una de las técnicas más ampliamente usadas en la caracterización de nanomateriales y nanoestructuras. La resolución del SEM se aproxima a unos pocos nanómetros, y los instrumentos pueden operar a diferentes aumentos que se ajustan fácilmente desde 10 a más de 300.000. El SEM no sólo produce información topográfica como lo hacen los microscopios ópticos, sino también proporciona información de la composición química, cerca de la superficie (Cao, 2004).

En un SEM típico, una fuente de electrones es concentrada en un haz, con un tamaño de punta muy fino de aproximadamente 5 nm y con una energía que va desde unos pocos cientos de eV hasta 50KeV, que es tramada sobre la superficie de la muestra por las bobinas de deflexión. Como los electrones golpean y penetran en la superficie, ocurren un número de interacciones que producen como resultado la emisión de electrones y fotones de la muestra, y las imágenes de SEM se producen mediante la recopilación de los electrones emitidos en un tubo de rayos catódicos (Cao, 2004).

Esta técnica tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación. La preparación de las

muestras es relativamente fácil pues la mayoría de los SEMs sólo requieren que estas sean conductoras para lo que son recubiertas con una capa de carbón o una capa delgada de un metal.

El equipo empleado para observar la distribución y tamaño de las celdas de las membranas de poliuretano modificadas con nanotubos de carbono fue un JEOL JSM 6060LV que se operó con un voltaje de aceleración de 20 Kv a alto vacío y diferentes magnificaciones. Las muestras fueron recubiertas con un baño de oro en un equipo Electron Microscopy Sciences modelo EMS 550, a una presión de vacío de 7×10^{-2} mB y 40 mA, en atmósfera de argón.

2.6.3 Análisis Dinámico Mecánico (DMA)

El análisis mecánico dinámico conocido por sus siglas en inglés como DMA, es un análisis utilizado en estudios de procesos de relajación y en reología, para estudiar y caracterizar el comportamiento de materiales viscoelásticos como polímeros y sus respuestas ante impulsos, estrés, deformación en tiempo y frecuencia.

Este estudio es importante para la comprensión de la mecánica de materiales poliméricos utilizados como hules, fibras textiles, empaques, plásticos, espumas y diferentes compuestos. El DMA utiliza el principio de estímulo-respuesta, para ello una fuerza oscilante es aplicada a la muestra y el desplazamiento resultante es medido, la rigidez de la muestra puede ser determinada y el módulo de la muestra puede ser calculado. Por medio de la medición del lapso entre el desplazamiento y la fuerza aplicada es posible determinar las propiedades de deformación del material.

Los materiales viscoelásticos como los polímeros existen típicamente "en dos estados", es decir, muestran propiedades vítreas con un módulo considerablemente alto a bajas temperaturas y un estado ahulado, con un módulo relativamente bajo a temperaturas altas. Por medio de un barrido de temperaturas durante un estudio de DMA, se obtiene este cambio de estado entre vítreo y ahulado, se obtiene la transición vítrea dinámica y transición α . La temperatura de

transición vítrea o T_g es obtenida en cambio, por medio de estudios de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). La transición vítrea dinámica, análoga a la transición vítrea térmica (T_g) provee de datos más útiles para el estudio de los polímeros, puede ser utilizada para investigar la frecuencia (y con las transformaciones matemáticas adecuadas, también el tiempo) en dependencia de la transición. Relajaciones secundarias como la transición β también pueden ser obtenidas para muchos materiales viscoelásticos mientras que por DSC no es posible.

Para este análisis se empleó un DMA modelo 2980 TA instruments. El tamaño de las muestras analizadas fue de 4 cm de largo, 1 cm de ancho y 0.5 cm de espesor. Las muestras se analizaron en un rango de temperatura de 30 a 200 °C con una rampa de 3°C/min y una frecuencia de 1Hz.

2.6.4 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

Un microscopio electrónico de transmisión (TEM) es un microscopio que utiliza un haz de electrones para visualizar un objeto, debido a que la potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible.

En el TEM, los electrones son acelerados a 100 keV o a más energía (hasta 1 MeV), proyectados sobre una muestra delgada (menor de 200 nm) por medio del sistema de lentes del condensador y penetra en el espesor de la muestra sin desviarse. Los electrones que se desvían en ángulos pequeños por los átomos en una muestra y que pasan a través de la muestra entran en un sistema de lentes magnéticas para formar una imagen de campo brillante de la estructura interna de la muestra en una pantalla y una película (Sergeev, 2006).

Las principales ventajas que ofrece TEM son los grandes rangos de aumentos que van desde 50 hasta 10^6 y su capacidad para proporcionar tanto a la imagen e información de la difracción de una sola muestra. La resolución depende de la naturaleza de la muestra y del método de preparación de esta. (Cao, 2004).

El equipo empleado en los análisis por esta técnica fue un JEOL – TEM 1010 que fue operado a un voltaje de aceleración de 80 kv y diferentes magnificaciones. Para el análisis de los nanotubos de carbono oxidados se realizó una preparación previa, para lo cual se diluyó una pequeña cantidad de nanotubos en acetona y se colocó una mínima cantidad en un portamuestras.

2.6.5 Espectroscopia de Absorción Atómica (AA).

Es un método instrumental que está basado en la atomización del analito en matriz líquida y que utiliza comúnmente un nebulizador pre-quemador (o cámara de nebulización) para crear una niebla de la muestra y un quemador con forma de ranura que da una llama con una longitud de trayecto más larga. La niebla atómica es desolvatada y expuesta a una energía a una determinada longitud de onda emitida ya sea por una lámpara de cátodo hueco construida con el mismo analito a determinar o una lámpara de descarga de electrones (EDL).

La temperatura de la llama es lo bastante baja para que la llama de por sí no excite los átomos de la muestra de su estado fundamental. El nebulizador y la llama se usan para desolvatar y atomizar la muestra, pero la excitación de los átomos del analito es hecha por el uso de lámparas que brillan a través de la llama a diversas longitudes de onda para cada tipo de analito.

En AA la cantidad de luz absorbida después de pasar a través de la llama determina la cantidad de analito existente en la muestra.

Este equipo se empleó para la determinación de la concentración del Pb^{+2} en las soluciones antes y después de haberse sometido a las pruebas de remoción del metal. El equipo empleado en este análisis fue un espectrofotómetro de Absorción Atómica GBC modelo Avata PM y se empleó el método de flama.

Para el análisis se preparó una curva de calibración a partir del estándar de plomo de 1000 ppm.

CAPITULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Apariencia de las membranas de PU sintetizadas.

En la figura 3.1 se aprecia la apariencia de algunas de las membranas sintetizadas en el experimento. La figura 3.1 (a) representa las membranas de PU a las que no se les agregó ningún porcentaje de carga del nanomaterial (PB), estas membranas tienen un color blanco amarillento y su consistencia es un poco más flexible que las que contienen nanotubos de carbono, tanto crudos como oxidados. La figura 3.1 (b) corresponde a las membranas de PU a las que se les agregó una carga de 1% de nanotubos de carbono crudos (PN1%), su consistencia es mucho más rígida que las membranas PB y su color es negro intenso, color que es provisto por los nanotubos de carbono crudos (MWCNT).

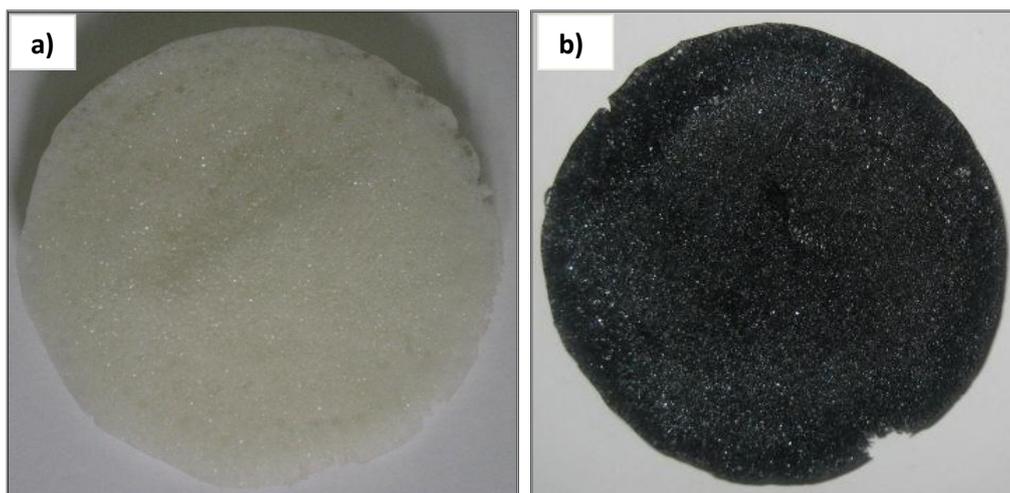


Figura 3.1 Membranas de PU sintetizadas: (a) solo con PU, (b) PU con 1% de MWCNTs crudos.

En las figuras 3.2 (a) y 3.2 (b) se observa la apariencia de las membranas que fueron sintetizadas con cargas de nanotubos de carbono oxidados por 3 horas de 0.5% (PNO3H0.5%) y 1% (PNO3H1%) respectivamente. La consistencia de estas membranas es muy similar entre ellas, son ligeramente menos flexibles que las membranas PB, su coloración no es negro intenso como las de las membranas PN1%, más bien son color grisáceo y su intensidad varía de acuerdo a la cantidad de nanotubos contenidos, siendo las más oscuras las que contienen 1% de carga de nanomaterial. Las mismas características de las membranas PNO3H0.5% y

PNO3H1% se aprecia en las membranas sintetizadas con los nanotubos de carbono oxidados por 1 y 2 horas y en las dos concentraciones correspondientes para cada tiempo.

Por último, en la figura 3.2 (c) se observa el aspecto de las membranas de PU sintetizadas con 1% de nanotubos de carbono silanizados (PNS3H1%). Estas membranas tienen una consistencia muy parecida a las membranas PNO3H0.5% y PNO3H1% y su coloración es gris claro, muy similares a las membranas que tienen nanotubos de carbono con cargas de 0.5 %. En las membranas que contienen nanotubos oxidados y silanizados se observa una buena distribución de los nanotubos de carbono, aunque en algunos casos se observa pequeñas aglomeraciones de nanotubos en la superficie de las mismas.

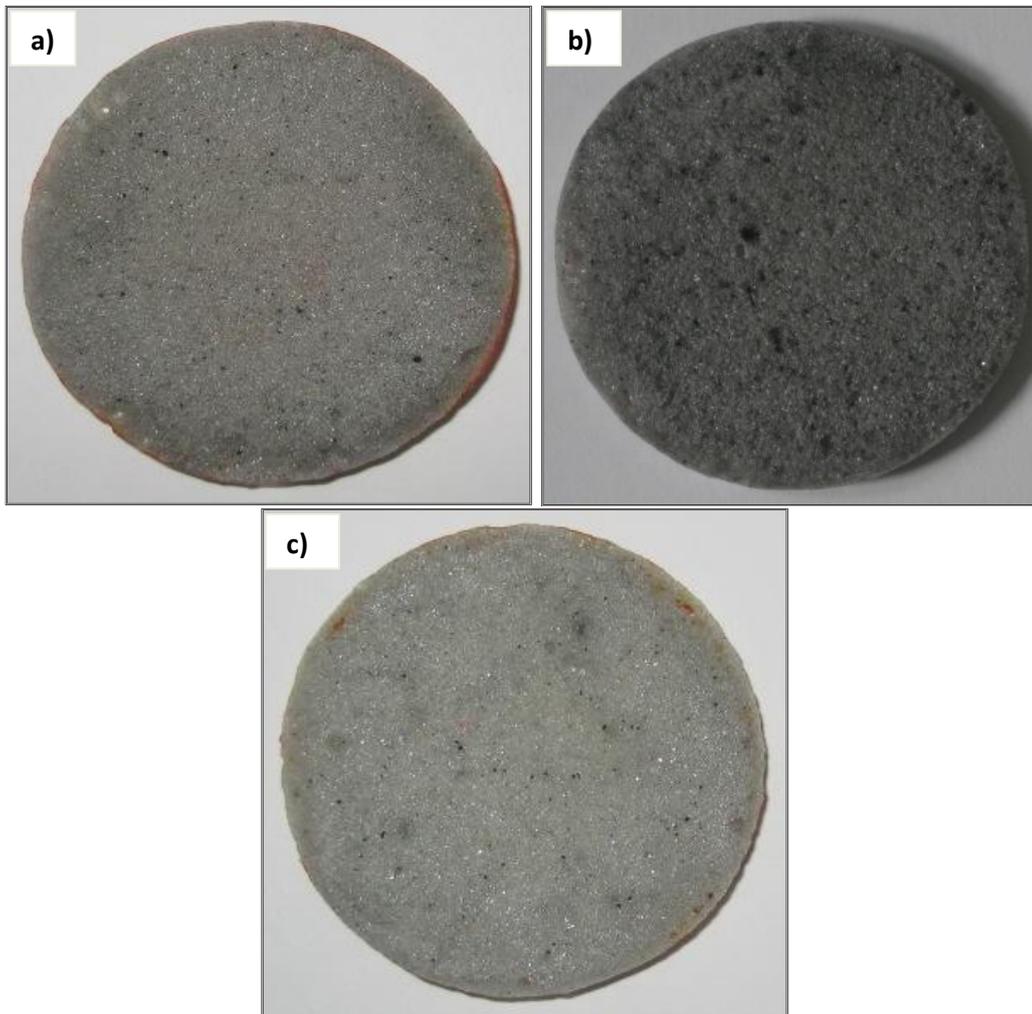


Figura 3.2 Membranas de PU sintetizadas bajo diferentes condiciones: (a) PNO3H0.5%, (b) PNO3H1%, (c) PNS3H1%.

3.2 Caracterización de los materiales.

Una vez que se llevaron a cabo los procesos de funcionalización de los nanotubos de carbono (oxidación y silanización) y la síntesis de las membranas de poliuretano modificadas con nanotubos de carbono funcionalizados, se procedió a la caracterización fisicoquímica con la finalidad de observar los efectos derivados de la funcionalización química de los nanotubos de carbono a diferentes tiempos, el efecto de la concentración de los nanotubos de carbono funcionalizados en las membranas sintetizadas, así como el desempeño de estas en la remoción de Pb^{+2} .

A continuación se presentan los análisis realizados mediante las técnicas de espectroscopia de IR, análisis dinámico mecánico, microscopia electrónica de barrido, microscopia electrónica de transmisión y espectroscopia de absorción atómica. Todas estas técnicas fueron empleadas para evaluar las propiedades y funcionalidad de los materiales empleados y sintetizados.

3.2.1 Análisis de Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier de nanotubos modificados.

A través de la espectroscopia de infrarrojo se pudieron identificar los grupos funcionales de interés que se formaron durante la oxidación y la silanización de los nanotubos de carbono.

En la figura 3.3 se muestra una comparación entre los espectros IR correspondientes (a) los nanotubos de carbono crudos (MWCNTs) y (b) los nanotubos de carbono que fueron oxidados por un periodo de tiempo de 3 horas (f_3 -MWCNTs). Se observa una diferencia muy marcada entre dichos espectros, esto atribuido al proceso de oxidación al que fueron sometidos los nanotubos de carbono. En el espectro de los f_3 -MWCNTs se encuentran nuevas bandas de absorción que son de mucho interés y que no son observadas en el espectro de los nanotubos de carbono crudos, una de ellas se encuentra a 1641 cm^{-1} correspondiente a los enlaces carbonilo (C=O) presente en grupos quinonas. Las bandas a 1569 cm^{-1} y 1447 cm^{-1} corresponden al grupo carboxilato (COO⁻).

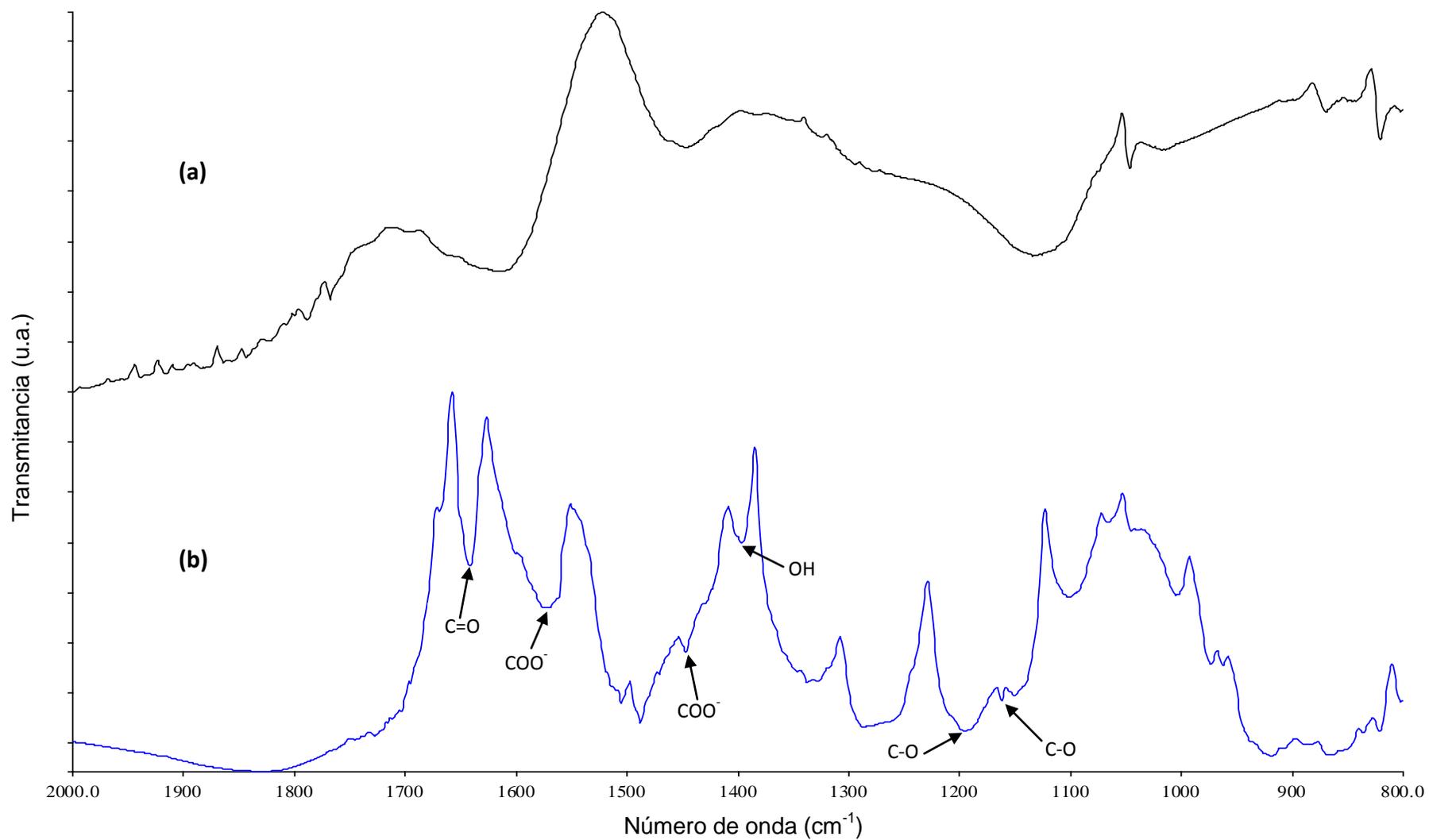


Figura 3.3 (a) Espectro IR de MWCNTs, (b) Espectro IR de f₃-MWCNTs.

En 1397 cm^{-1} se observa una nueva banda debida a la vibración de flexión de los OH encontrados en grupos carboxílicos. Por último, las bandas a 1194 cm^{-1} y 1162 cm^{-1} son atribuidas a las vibraciones de estiramiento C–O de los grupos carboxílicos (-COOH).

Yan-Hui Li, 2002 y Peng-Xiang, 2008 afirman que la oxidación de nanotubos de carbono con ácidos introduce algunos grupos funcionales, tales como grupos hidroxilo (-OH), carboxilo (-COOH) y carbonilo (-C=O) sobre la superficie de los nanotubos de carbono. Esto concuerda con lo observado en la figura 3.3 de nanotubos de carbono. La figura 3.4 representa el esquema de la reacción de oxidación de los nanotubos de carbono. Los grupos funcionales ya mencionados que se encuentran unidos a la superficie de los nanotubos mejoran su capacidad de adsorción de Pb^{+2} en solución.

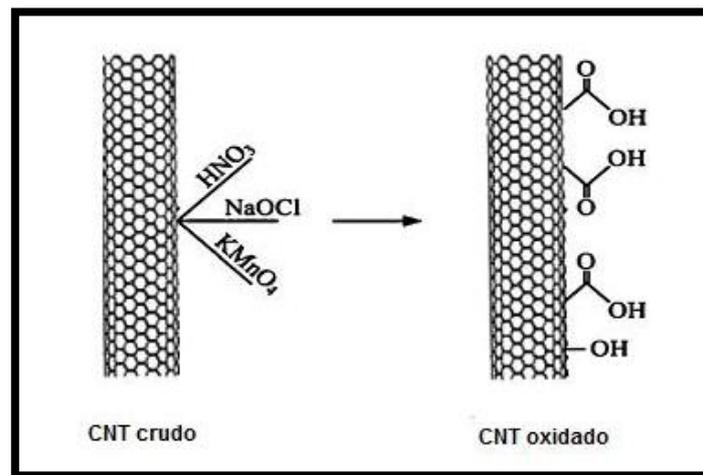


Figura 3.4 Esquema de reacción de oxidación de los nanotubos de carbono.

La Figura 3.5 muestra los espectros de los nanotubos crudos y oxidados durante 1 hora (f_1 -MWCNTs), 2 horas (f_2 -MWCNTs) y 3 horas (f_3 -MWCNTs). En el espectro de los f_1 -MWCNTs (Ver figura 3.5 (b)) se ve claramente como aparecen nuevas bandas con respecto a los nanotubos crudos, las cuales corresponden a grupos oxigenados formados en la superficie de los nanotubos de carbono.

En la figura 3.5 (c) correspondiente al espectro de los f_2 -MWCNTs se observa un aumento en la intensidad de las bandas de los grupos oxigenados (grupos carboxilato (COO^-), carbonilo (C=O) e hidroxilo (OH)) con respecto a los

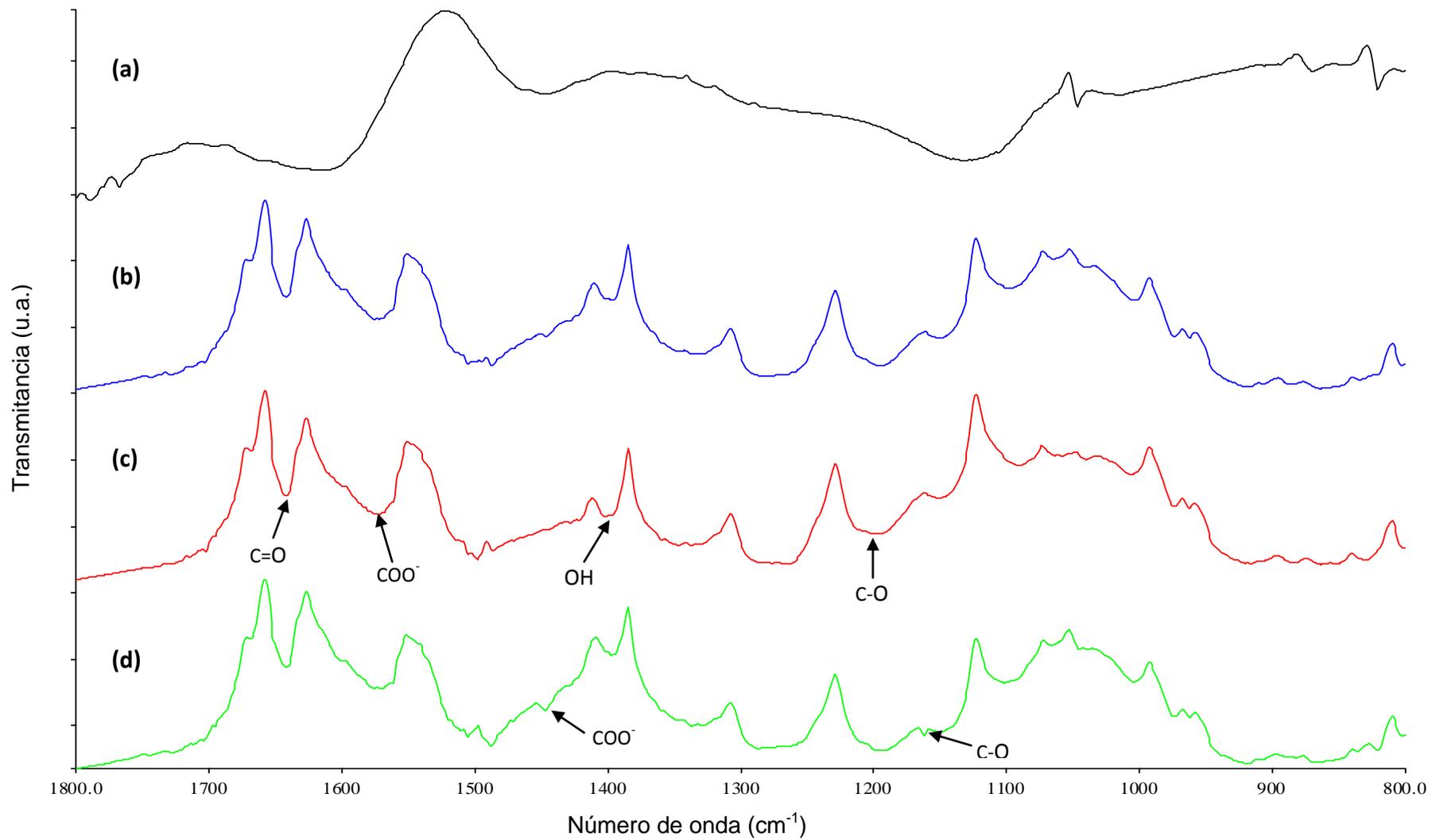


Figura 3.5 Espectros IR: (a) MWCNTs, (b) f₁-MWCNTs, (b) f₂-MWCNTs, (c) f₃-MWCNTs.

f_1 -MWCNTs. Sin embargo, en el espectro de los f_3 -MWCNTs (ver figura 3.5 (d)) se observa una disminución en la intensidad de las bandas correspondientes a los grupos OH (1397 cm^{-1}) y C=O (1641 cm^{-1}), mientras que la banda a 1447 cm^{-1} correspondiente al grupo carboxilato (COO^-) registra una mayor intensidad, así como también aparece en estos mismos nanotubos una banda a 1162 cm^{-1} que es atribuida a las vibraciones de estiramiento C–O de los grupos carboxílicos y que no aparece en los nanotubos f_1 -MWCNTs y f_2 -MWCNTs.

De acuerdo a Wang y col., 2007 el cambio en la cantidad de los diferentes grupos oxigenados con el tiempo de tratamiento es debido al hecho de que los sitios defectuosos existentes en los nanotubos de carbono son fáciles de ser oxidados a grupos carbonilo e hidroxilo y estos grupos después pueden ser oxidados a ácidos carboxílicos. Además, concluyeron que con el incremento de tiempo de tratamiento con ácidos, la cantidad de grupos hidroxilo y carbonilo cambia irregularmente debido a su diferente capacidad de ser oxidados. Esto concuerda con el comportamiento observado en los espectros de los nanotubos de carbono oxidados en diferentes tiempos que se emplearon en esta investigación.

En la figura 3.6 se muestra la comparación entre: (a) los espectros de los f_3 -MWCNTs y (b) los nanotubos que además de haberse oxidado por 3 horas fueron silanizados con el 3-MPT (f_{3s} -MWCNTs). Este último espectro muestra nuevas bandas con respecto a los f_3 -MWCNTs. La banda que se observa a 987 cm^{-1} es típica del grupo Si-OH y aparece cuando los grupos trimetoxi se rompen en orden para formar los grupos silanol.

Velasco y col., 2002 reportaron en su proceso de silanización con el 3-MPT, que no aparece la banda a 815 cm^{-1} característica del grupo Si-OCH₃ lo que indica el rompimiento de los grupos trimetoxi y el enlace entre los grupos OH y Si sobre los extremos y paredes superficiales de los nanotubos de carbono. Esto mismo se puede observar en el espectro de los f_{3s} -MWCNTs. Sin embargo en este mismo espectro aparece un pequeño pico a 2864 cm^{-1} característico del grupo metoxi, lo que indica que existen residuos de este grupo en los f_{3s} -MWCNTs y que la reacción de silanización no se llevo a cabo completamente.

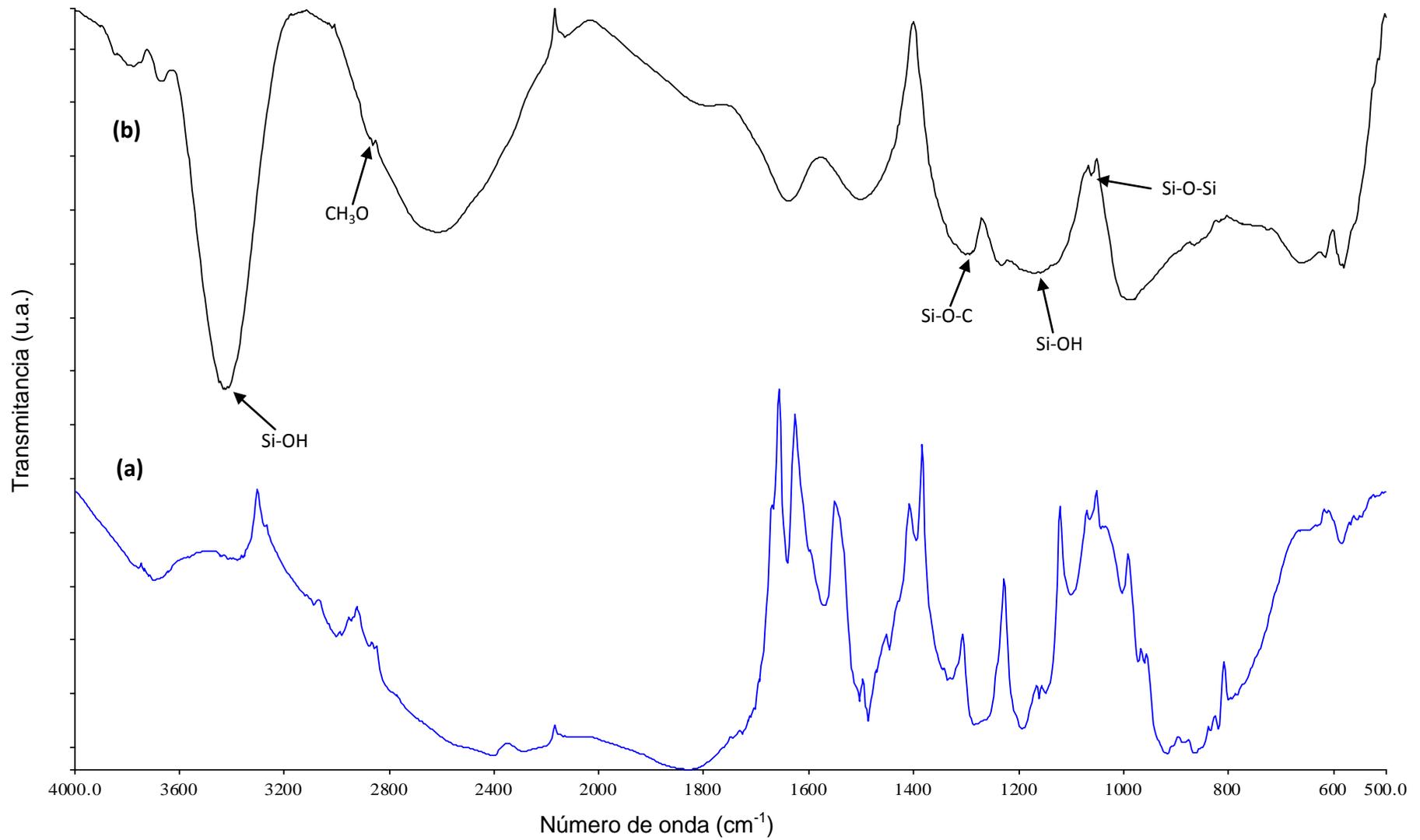


Figura 3.6 (a) Espectro IR de f_3 -MWCNTs, (b) Espectro IR de f_{3s} -MWCNTs.

eliminación de impurezas. Las principales impurezas carbonosas encontradas en los nanotubos de carbono son el carbón amorfo y las nanopartículas de carbono. Además también se encuentran residuos de catalizadores metálicos.

En la figura 3.8 se observan las imágenes a diferente magnificación de los nanotubos de carbono antes de ser sometidos al tratamiento químico con la mezcla de ácidos. En estas imágenes se pueden observar claramente zonas muy oscuras (negro intenso) que es donde hay gran cantidad de carbón amorfo presente en la superficie de los nanotubos de carbono. Además, también se puede observar que las paredes de los nanotubos de carbono se encuentran enteras (sin zonas degradadas) y las puntas se encuentran cerradas.

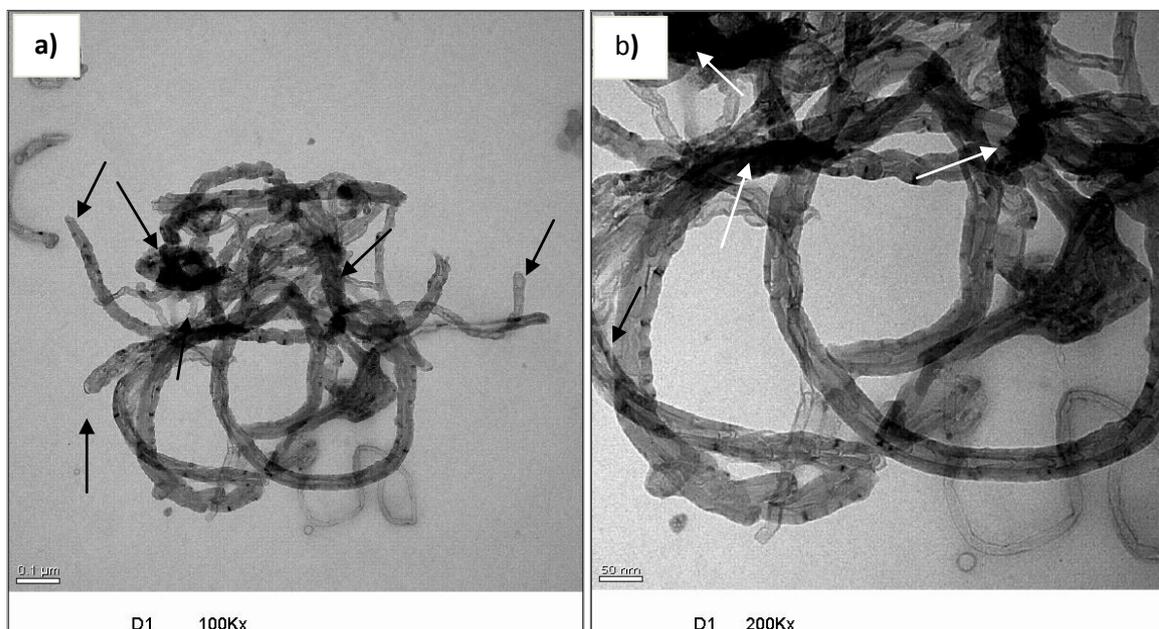


Figura 3.8 Imágenes de TEM de MWCNT sin tratamiento a diferentes magnificaciones: a) 100 Kx, b) 200 Kx.

Los cambios en los nanotubos de carbono, provocados por la oxidación química se observan en las figuras 3.9, 3.10 y 3.11 que corresponden a los nanotubos de carbono oxidados por 1, 2 y 3 horas respectivamente. La figura 3.9 muestra los nanotubos oxidados por una hora. En ambas imágenes se observa que hay carbón amorfo en la superficie de los nanotubos de carbono. Se comienza a ver una pequeña degradación de las paredes en algunas zonas de los nanotubos

como se ver en la figura 3.9 (a) y algunas puntas comienzan a abrirse como se observa en la figura 3.9 (b).

En comparación con los nanotubos de carbono, el carbón amorfo tiene una más alta actividad oxidativa debida a la presencia de más enlaces colgantes y defectos estructurales los cuales tienden a ser fácilmente oxidados. Mientras que en las nanoparticulas de carbono su alta reactividad oxidativa se puede atribuir a su gran curvatura y a sus anillos de carbono pentagonales (Peng-Xiang y col., 2008).

En la figura 3.10 se muestran las imágenes de los nanotubos oxidados por dos horas. En 3.10(a) se observan aglomeraciones de nanotubos de carbono en las que hay todavía mucho carbón amorfo en la superficie de estos. Mientras que en 3.10 (b) se observa también un poco de carbón amorfo y algunos daños en las paredes de los nanotubos que son provocados por el tratamiento químico que se les llevo a cabo.

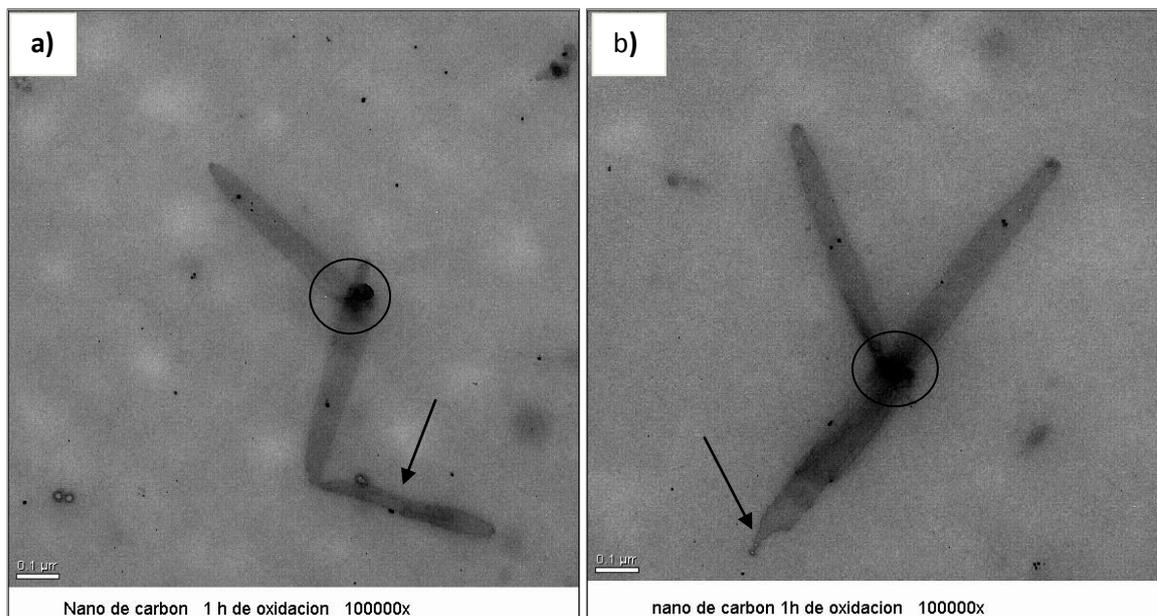


Figura 3.9 Imágenes de TEM de f_1 -MWCNT a una magnificación de 100000 x.

Las imágenes de los nanotubos oxidados durante tres horas se muestran en la figura 3.11. Después de este tiempo de oxidación es más común ver las puntas de los nanotubos de carbono completamente abiertas (ver figura 3.11(a)). Esta apertura de las puntas de los nanotubos de carbonos es atribuida a la acción de los ácidos (Shui-Hsiang, 2008). La acción de los ácidos sobre la superficie de los

nanotubos de carbono también se observa en la figura 3.11 (b), en donde se llegan a ver daños en la estructura de los nanotubos, lo cual es característico cuando los nanotubos de carbono son sometidos a la oxidación química y térmica. Los daños en la estructura son más evidentes conforme el tiempo de oxidación aumenta.

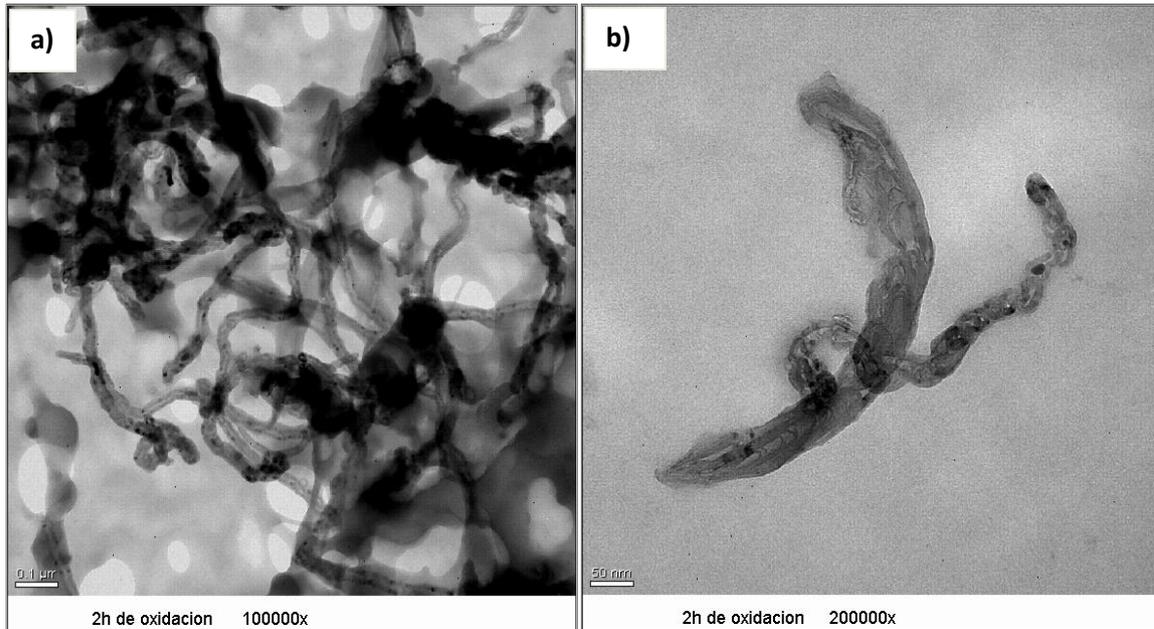


Figura 3.10 Imágenes de TEM de f₂-MWCNT a diferentes magnificaciones: a) 100000 x, b) 200000 x.

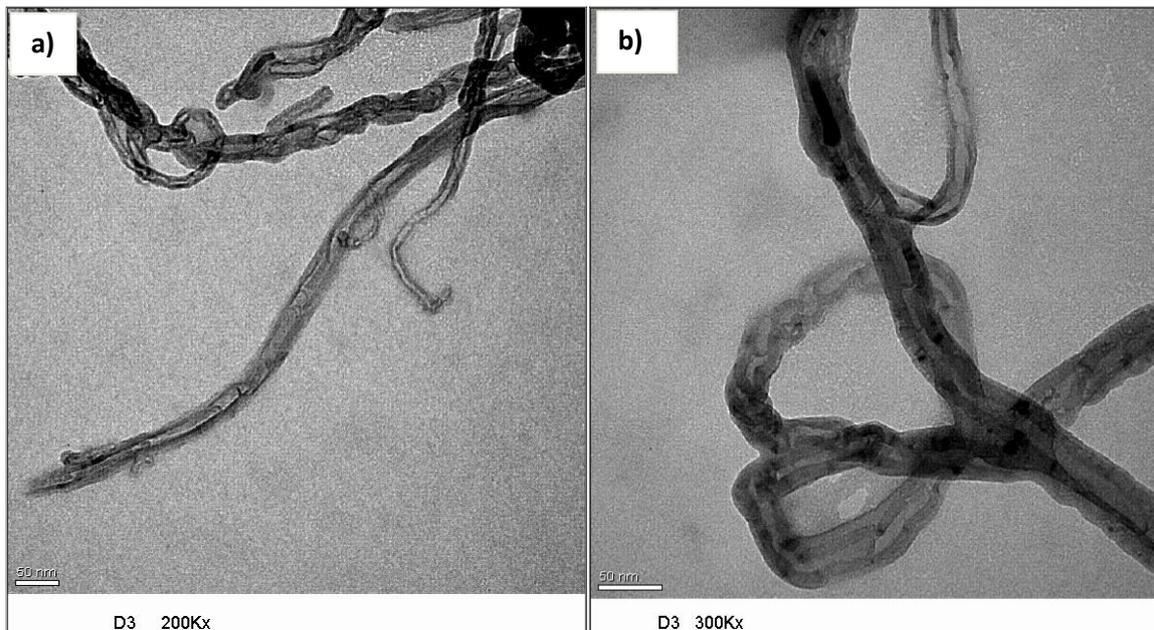


Figura 3.11 Imágenes de TEM de f₃-MWCNT a diferentes magnificaciones: a) 200 Kx, b) 300 Kx.

3.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido de las membranas de poliuretano-nanotubos de carbono.

En la figura 3.12 se muestran las micrografías de algunas de las membranas de poliuretano sintetizadas con los nanotubos de carbono crudos y funcionalizados en diferentes concentraciones a una magnificación de 30x. La figura 3.12(a) corresponde a la membrana que tienen una carga 1% de nanotubos de carbono crudos, las figuras 3.12 (b y c) son las membranas que contienen 0.5% y 1% de nanotubos oxidados por 3 horas respectivamente, mientras que la figura 3.12 (d) es la membrana que tiene una carga de 1% de nanotubos silanizados. En estas micrografías se observa que el tamaño de celda de las diferentes membranas es muy similar, es decir, no existe una mucha diferencia entre los tamaños de celda de cada una. De acuerdo a las micrografías de SEM, en promedio, el tamaño de celda de estas membranas es de 600 μm .

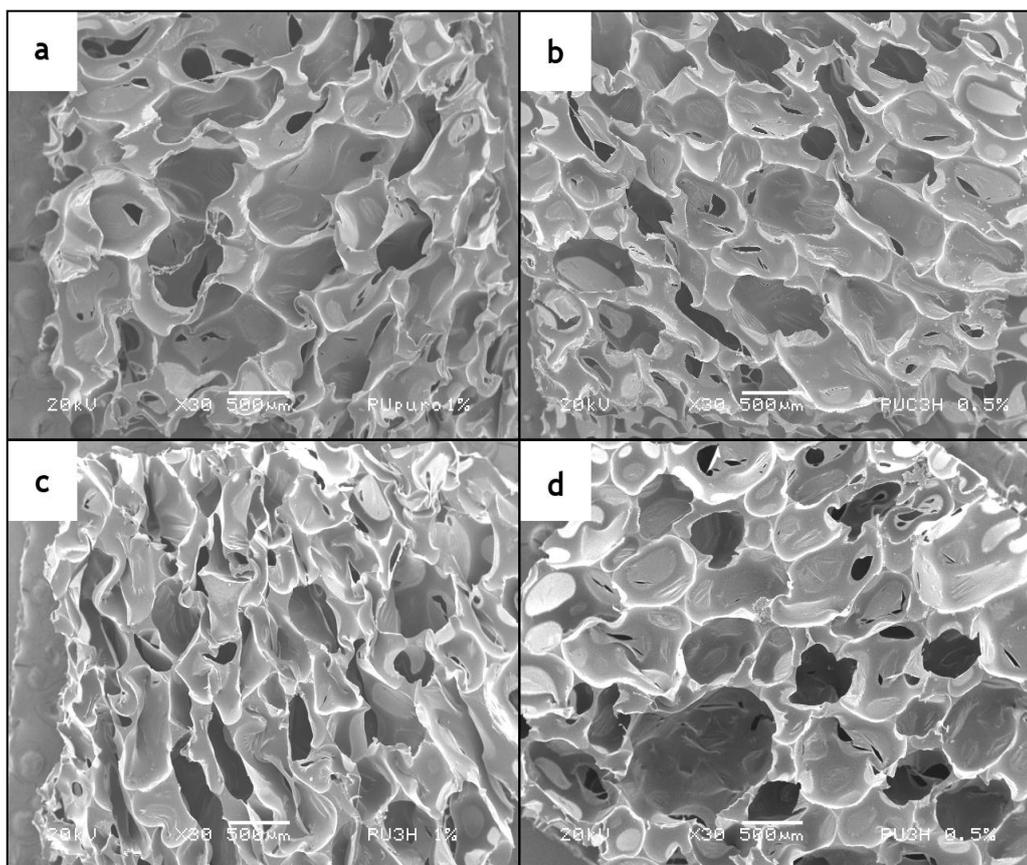


Figura 3.12 Micrografías obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido de membranas de PU/MWCNT a una magnificación de 30x: (a) PN1%, (b) PNO3H0.5%, (c) PNO3H1%, (d) PNS3H1%.

La no variación del tamaño de la celda en las diferentes membranas sintetizadas y analizadas, es un indicativo de que los grupos funcionales formados en la superficie de los nanotubos de carbono oxidados por diferentes tiempos y los nanotubos de carbono silanizados, así como las diferentes cargas de nanotubos agregadas a las membranas de poliuretano, no tienen una influencia significativa en este parámetro y que las relaciones que se efectuaron son por incidencia propia de la superficie de los nanomateriales y no por un cambio en la estructura de las celdas de la membrana.

Hiroaki y col., 2009 sintetizaron espumas flexibles compuestas de alginato/poliuretano (ALG/PUCF) para la remoción de Pb^{+2} en soluciones acuosas, mezclando el prepolímero de poliuretano NB-9000B con una solución acuosa de alginato de sodio (ALG) y un copolímero tribloque denominado Pluronic L-62. Este último permitió controlar el tamaño de poro de la espuma, mientras que el tamaño de celda fue en promedio de 300 μm . El alginato quedó distribuido en las paredes celulares.

Por otra parte, en las micrografías a baja magnificación de la figura 3.13 se muestran algunas zonas donde se observa los nanotubos de carbono. En estas imágenes los nanotubos de carbono se observan como pequeños puntos blancos y en algunos casos se encuentran en forma aglomerada sobre las paredes celulares.

Las imágenes de SEM obtenidas de las espumas de ALG/PUCF son muy similares a las obtenidas en el experimento que se llevó a cabo en esta investigación, solo que el tamaño de celda de las membranas de PU/MWCNT fue del doble.

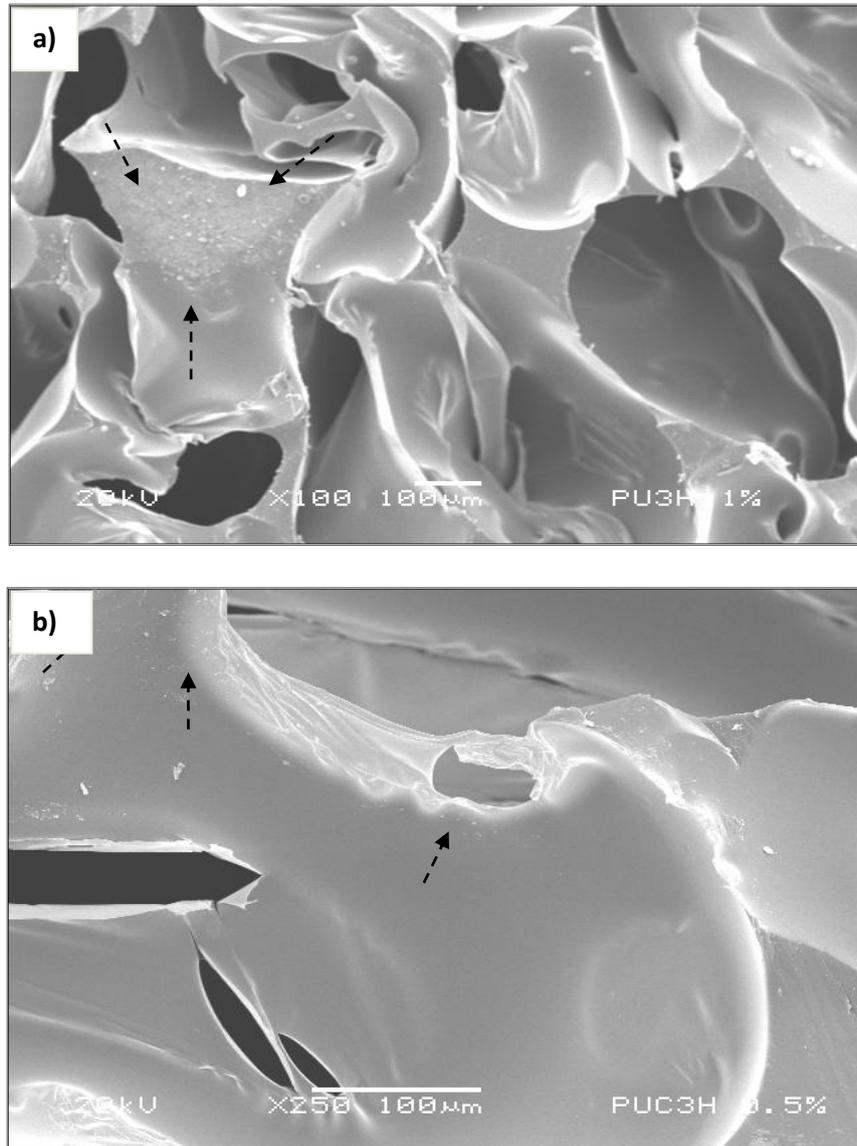


Figura 3.13 Micrografías obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido de membranas de PU/MWCNTs funcionalizados: (a) PNO3H1%, (b) PNO3H0.5%.

3.2.4 Análisis Dinámico Mecánico de las membranas de poliuretano-nanotubos de carbono.

A través de este análisis se midió el módulo de almacenamiento de todas las membranas de poliuretano sintetizadas y se observó la influencia que tienen los nanotubos de carbono funcionalizados a diferentes tiempos y en diferentes concentraciones en dichas membranas.

En la figura 3.14 se observa las curvas que representan el comportamiento del módulo de almacenamiento de todas las membranas sintetizadas en la investigación cuando fueron sometidas a un cambio gradual de temperatura. Las curvas muestran un comportamiento típico de un polímero amorfo.

Se observa claramente que todas las membranas a las que se les agregaron nanotubos de carbono oxidados y silanizados en porcentajes de 0.5% y 1% tienen un módulo de almacenamiento ligeramente más bajos con respecto a las membranas de poliuretano pura (PB) y con nanotubos de carbono crudos (PN1%), esto puede deberse a algún tipo de interacción entre el poliuretano y los nanotubos de carbono.

Cabe mencionar, que por lo regular, cuando se agregan nanotubos de carbono a una matriz polimérica, estos actúan como reforzantes, provocando con ello un cambio positivo en el módulo de almacenamiento, contrario a lo que pasa en este caso, lo que se atribuye a que la matriz polimérica que se empleó aquí es una espuma y su comportamiento ante estos materiales es muy diferente. Este proceso ha podido constatarse con poliuretano reforzado con nanotubos donde estos nanomateriales sí cambian el comportamiento mecánico de este polímero cuando los nanotubos son funcionalizados, sin embargo en este tipo de espumas, el polímero no presenta siempre un mayor módulo, sino que es modificada su tenacidad cuando son agregados nanotubos crudos y oxidados, lo cual está relacionado con las curvas de DMA que aquí se presentan, donde se muestra un comportamiento menos rígido de la espuma con nanomateriales.

La muestra que contiene 1% de nanotubos de carbono crudos (PN1%) es la única que aumenta considerablemente el módulo de almacenamiento con respecto a la muestra PB. En este caso, el aumento del módulo de almacenamiento de esta membrana, más que deberse a una posible interacción entre los nanotubos y el poliuretano, se atribuye a algunos problemas en el momento de su síntesis, específicamente en el proceso de espumado, donde después de pocos minutos de haber espumado la membrana se colapsó, provocando con ello que la membrana se compactara y fuera más rígida que las obtenidas con los nanotubos de carbono oxidados. La masa de nanotubos de carbono crudos usada en esta

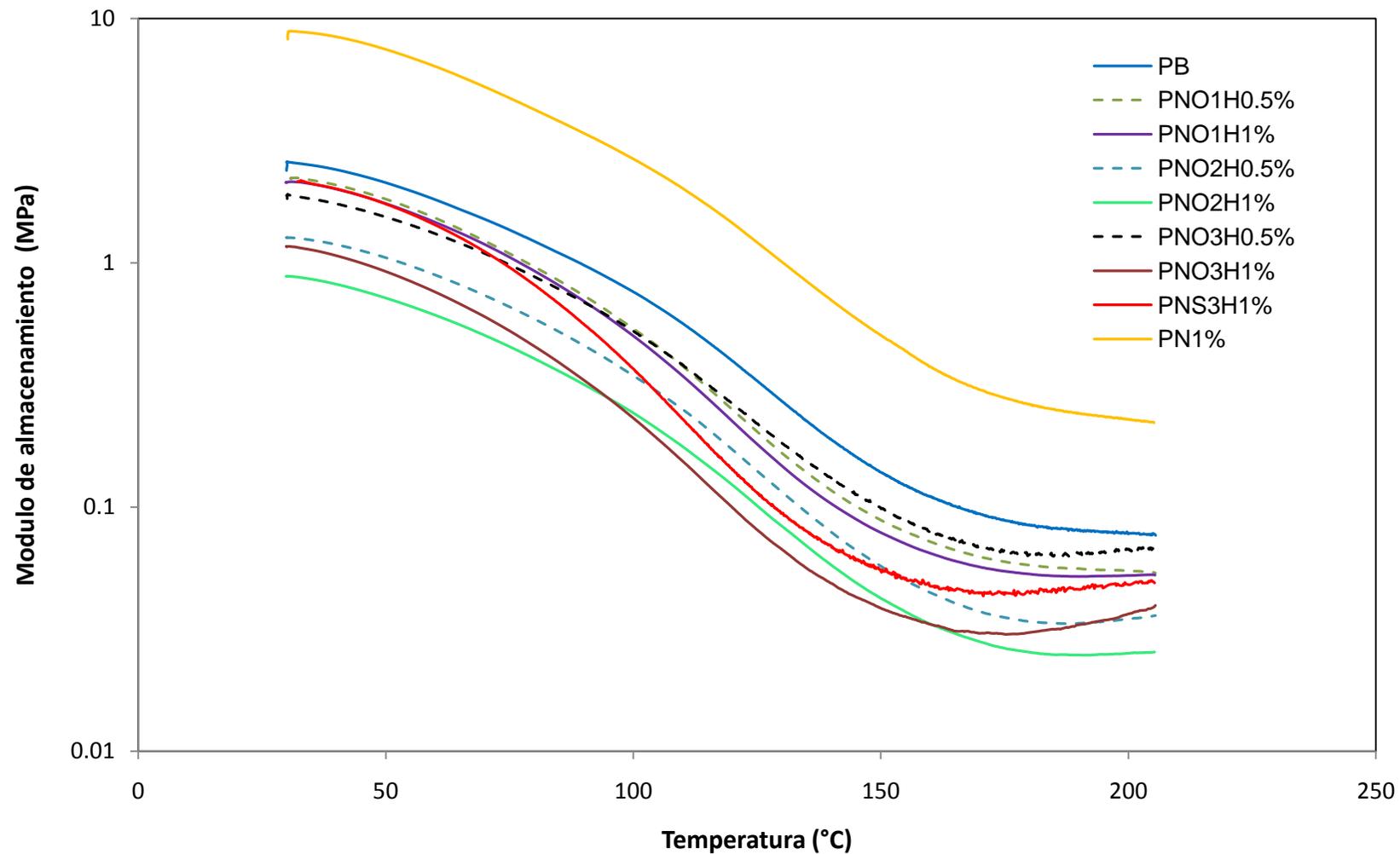


Figura 3.14 Cruvas de DMA Temperatura-Modulo de almacenamiento de las membranas sintetizadas para la remocion de Pb^{+2} en solucion acuosa.

membrana fue la misma que se uso en las membranas con nanotubos oxidados, sin embargo el volumen es diferente, indicando que los nanotubos en esta membrana específicamente pueden haber tenido una fuerte influencia en el espumado, interviniendo en la absorcion de alguno de los componentes polimericos.

La figura 3.15 muestra las curvas del modulo de almacenamiento de la membrana que sirvio como blanco (PB) y las membranas que contienen cargas de 1% de nanotubos de carbono: oxidados por 1, 2 y 3 horas, silanizados y crudos. Como ya se describio en la anterior figura, las membranas con cargas de nanotubos de carbono oxidados tienen un menor modulo de almacenamiento que el poliuretano puro, sin embargo, el tiempo de oxidacion de los nanotubos de carbono no tiene una misma tendencia en cuanto al módulo de almacenamiento ya que la muestra con nanotubos de 1 hora de oxidacion tienen un mayor módulo que las muestras con 2 y 3 horas, pero la muestra con nanotubos de 2 horas de oxidación tiene un modulo mas bajo que la de 3 horas. Este mismo comportamiento de las membranas que contienen nanotubos de carbono oxidados en 1, 2 y 3 horas tambien se puede observar en la figura 3.16 donde las cargas de nanotubos de carbono oxidados fueron de 0.5%.

El comportamiento del modulo de almacenamiento de las membranas con nanotubos oxidados por diferentes tiempos puede estar asociado a los diferentes grupos funcionales que se formaron en la superficie de los nanotubos en los diferentes tiempos de oxidación empleados, indicando de este modo que las interacciones disminuyen la rigidez en este tipo de espumas aunque no exista una tendencia. Cabe mencionar que aun cuando la espuma de Poliuretano que fue utilizada por Morales-Vasquez (2008) es la misma que la que aquí se utiliza, en ese trabajo no existio un proceso de espumado tan grande, ya que el objetivo era diferente y no era el de formar una membrana con celdas como la que aquí se presenta. No obstante lo anterior, los resultados obtenidos en ese trabajo no dan la pauta para relacionar que los grupos causados en la oxidación ocasionan el decremento de rigidez del Poliuretano.

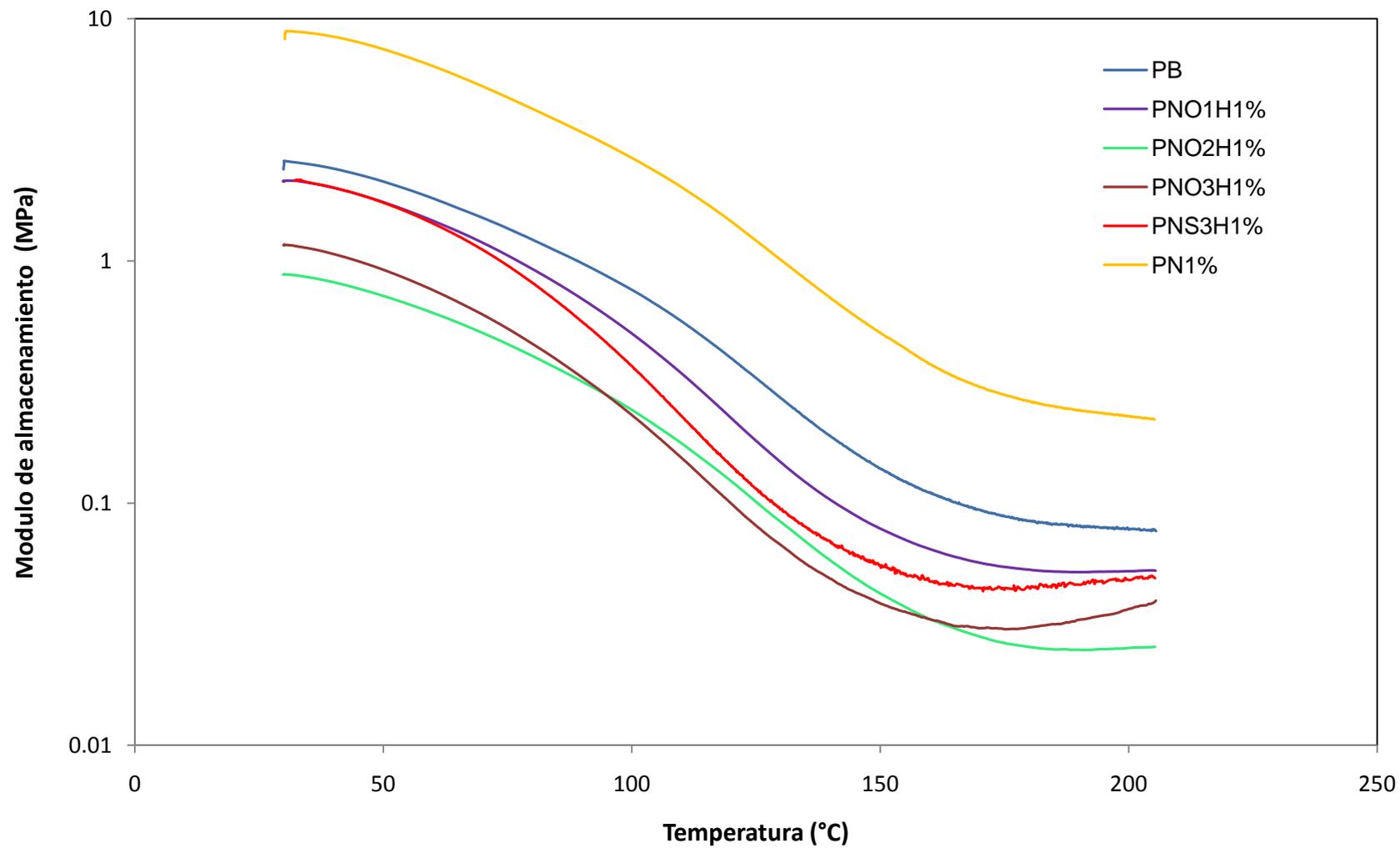


Figura 3.15 Curvas de DMA Temperatura-Modulo de almacenamiento de las membranas que contienen cargas de 1% de nanotubos de carbono oxidados (PNO1H1%, PNO2H1%, PNO3H1%), silanizados (PNS3H1%) y crudos (PN1%), ademas del blanco PU (PB).

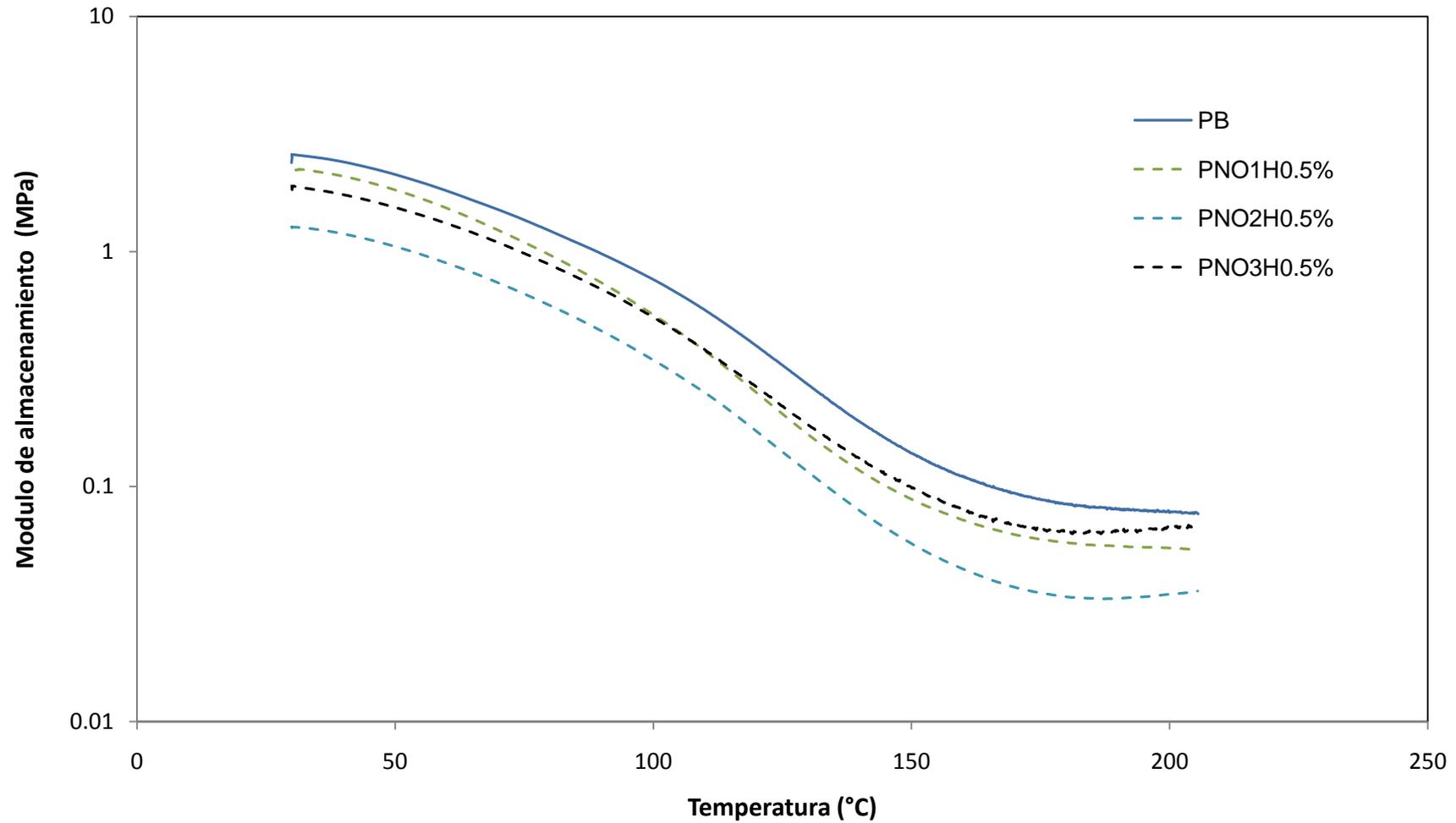


Figura 3.16 Curvas de DMA Temperatura-Modulo de almacenamiento de las membranas que contienen cargas de 0.5% de nanotubos de carbono oxidados (PNO1H0.5%, PNO2H0.5%, PNO3H0.5%) y el blanco de PU (PB).

3.2.5 Espectroscopia de Absorción Atómica.

Después de haberse tomado las alícuotas de Pb^{+2} durante las pruebas de remoción, con este análisis se cuantificó el Pb^{+2} removido de las soluciones acuosas preparadas por las membranas de poliuretano puras y modificadas con nanotubos de carbono funcionalizados.

En la figura 3.17 se muestran las curvas de cinética de adsorción de Pb^{+2} en las membranas de PU sintetizadas. Las curvas mostradas corresponden solamente a las membranas en las que se cuantificó una mayor remoción de Pb^{+2} , las demás muestras fueron descartadas debido a que en los tiempos en los que se tomaran las alícuotas no se cuantificaron cambios considerables.

De acuerdo a las curvas de cinética de Pb^{+2} en las que se emplearon las membranas de PU con nanotubos de carbono: oxidados por 1, 2 y 3 horas, silanizados y crudos, se observa que el mayor registro de remoción de iones de Pb^{+2} se dio a los 90 minutos mediante un proceso de adsorción y después las membranas comenzaron gradualmente el proceso de desorción debido a la saturación de las mismas, en algunas membranas esta desorción de los iones de Pb^{+2} se llevo a cabo casi completamente.

Las dos membranas de PU con nanotubos de carbono que registraron una mayor remoción de iones de Pb^{+2} fueron la que contiene 0.5 % peso de nanotubos de carbono oxidados por 2 horas (PNO2H0.5%) y la que contiene 1% peso de nanotubos de carbono oxidados por 3 horas (PNO3H1%), en ese orden respectivamente. Después de estas membranas, con una remoción mucho más baja, siguieron las membranas que contienen 0.5% de nanotubos de carbono oxidados por 1 hora (PNO1H0.5%) y la que contiene 1% de nanotubos de carbono oxidados por 2 horas (PNO2H1%), ambas con una remoción muy similar. Esto demuestra que la carga del nanotubo oxidado (aniónica) remueve por adsorción a la especie catiónica.

Por su parte, la muestra solo de PU mostró tener una capacidad de remoción de iones Pb^{+2} considerablemente buena, además, el comportamiento de la curva de

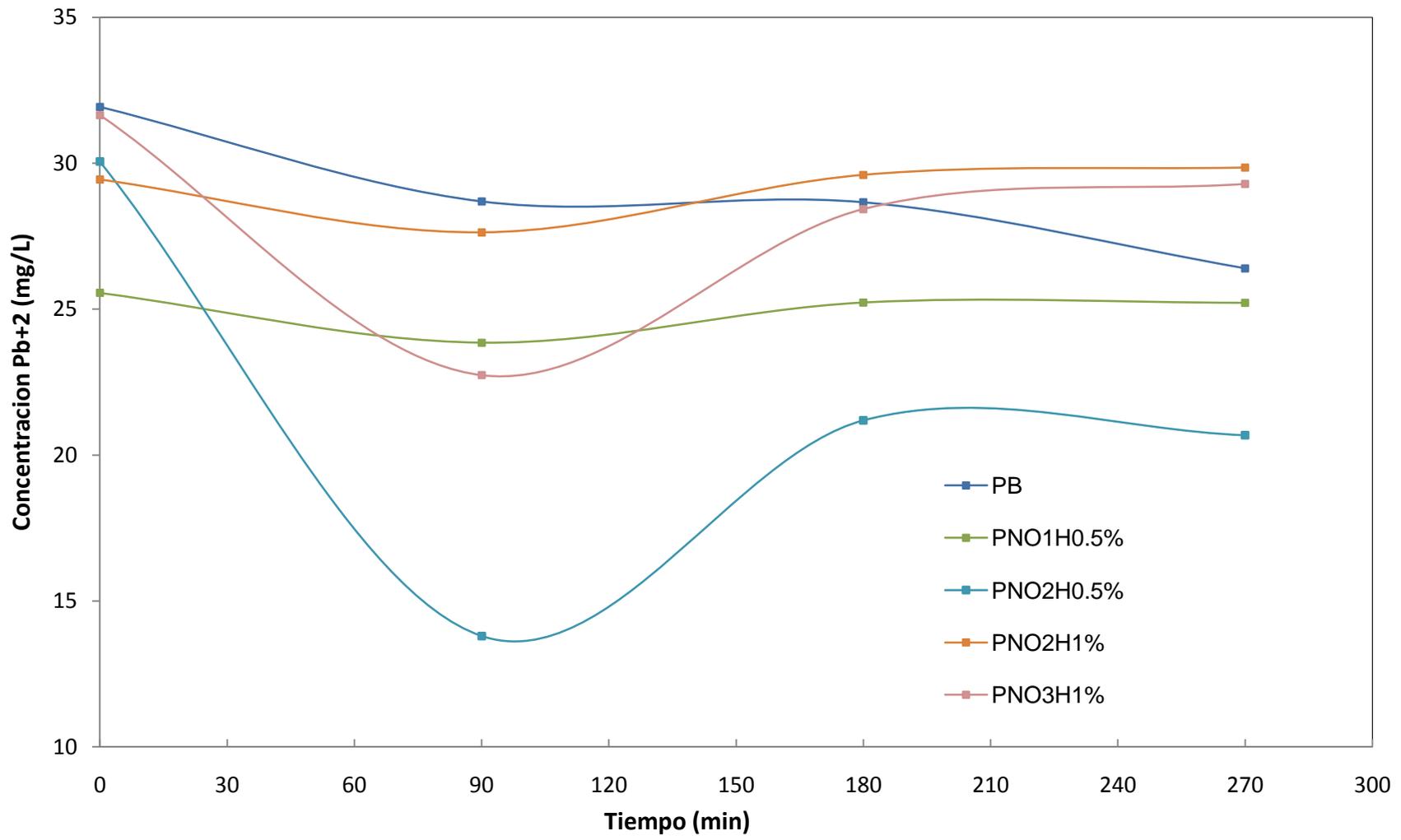


Figura 3.17 Curvas de cinética de adsorción de Pb⁺² a pH 5 en las membranas de PU puras y modificadas con MWCNTs funcionalizados.

remoción de iones de Pb^{+2} con esta membrana fue diferente a las remociones con las membranas que contienen nanotubos de carbono, por lo que se considera que este proceso de remoción se llevo a cabo por absorción y no adsorción como en todas las demás membranas que removieron la especie catiónica, indicando también que la remoción en este caso es dependiente en forma directa de la síntesis de la membrana y el tamaño de celda y poro de esta.

Cabe mencionar que la adsorción es un proceso por el cual átomos, iones o moléculas son atrapados o retenidos en la superficie de un metal, en contraposición a la absorción, que es un fenómeno de volumen.

Los porcentajes de remoción de iones de Pb^{+2} que fueron registrados al emplear las membranas de PU con y sin nanotubos de carbono en la celda a través de la cual se hizo pasar la solución preparada del metal se muestran en la figura 3.18. Al igual que en la figura anterior, se omitieron las curvas de las membranas en las que no hubo cambios considerables. El mayor porcentaje de adsorción lo presenta la membrana PNO2H0.5% con un 54.09%, seguido por la membrana PNO3H1% con 28.15%, mientras que las membranas PNO1H0.5% y PNO2H1% mostraron un porcentaje de adsorción alrededor del 6 % solamente. Como se había mencionado, la membrana de PU solo tuvo una buena respuesta en la adsorción de iones Pb^{+2} y registro un porcentaje de adsorción del 17%.

El hecho de que la membrana que contiene nanotubos de carbono crudos haya presentado una remoción casi nula, se puede deber a que esta membrana probablemente este cargada a nivel superficial debido a que las nubes de electrones π en este tipo de muestra están presentes y pueden llegar a producir grandes nubes electrónicas. Por su parte la oxidación además de ocasionar grupos funcionales logra romper varias de las conjugaciones de estas nubes y pudiera ser la causa de que no exista una tendencia específica en el proceso de remoción.

Además de lo mencionado anteriormente, la baja o casi nula remoción de la especie catiónica de plomo de algunas de las membranas que contienen nanotubos de carbono oxidados se atribuye a alguna interacción entre los grupos

del polímero y los nanotubos de carbono, lo que provocó que los sitios activos disponibles para la adsorción de la especie catiónica de plomo en los nanotubos de carbono hayan sido ocupados y con ello provocado que no haya interacción entre las especies catiónicas y aniónicas. Todo esto se corroboró con el análisis de DMA, donde la mayoría de las membranas que tuvieron una pobre o nula remoción, tienen ligeramente mejores propiedades mecánicas que las que sí tuvieron una mejor remoción.

No se han encontrado reportes sobre adsorbentes que contengan juntos los materiales empleados en esta investigación para la remoción de Pb^{+2} . Sin embargo, si existen diversas investigaciones donde se han aplicado composites de espumas de poliuretano con algún material, así como también los nanotubos de carbono crudos o funcionalizados como adsorbentes de este metal.

Hiroaki y col., 2009 sintetizaron una espuma compuesta de alginato/poliuretano (ALG/PUCF) para la adsorción de iones Pb^{+2} . En su experimento, sumergieron un pedazo de espuma de aproximadamente 0.5 g (peso seco) en un tubo de ensayo que contenía 100 ml de la solución del metal pesado con una concentración inicial de 100 μM y lo agitaron por 120 minutos. La concentración final de la solución del metal fue de aproximadamente 20 μM , lo que indica un porcentaje de adsorción del 80%. En el caso del puro poliuretano se hizo el mismo experimento y se encontró un porcentaje de adsorción de aproximadamente el 5%.

Yan Hui y col., 2002, oxidaron nanotubos de carbono con HNO_3 a 140°C por 2h y emplearon 0.05 g de estos para la adsorción de iones Pb^{+2} en 100 ml de solución de concentración de 10 mg/L durante 6 horas a temperatura ambiente y con agitación constante. Después de 40 minutos se alcanzó el equilibrio y la remoción de los iones de Pb^{+2} fue de 17.5 mg/g (87.8%).

De acuerdo a lo anteriormente descrito, la remoción de los iones Pb^{+2} que se llega a alcanzar con nanotubos de carbono funcionalizados y con las espumas compuestas (ALG/PUCF) es mayor que en las membranas de poliuretano-nanotubos de carbono que se emplearon en esta investigación, sin embargo los

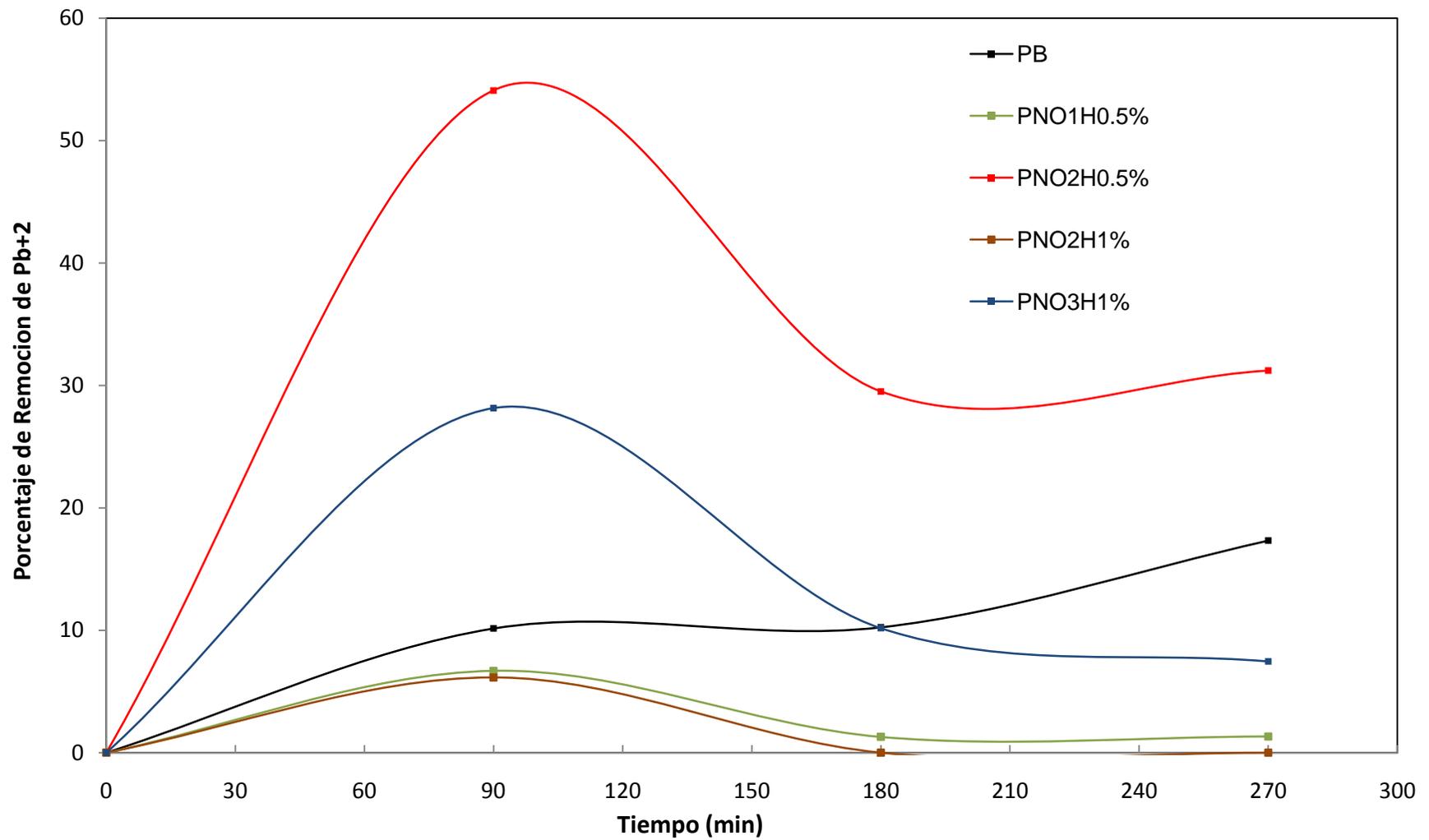


Figura 3.18 Curvas que representan el porcentaje de remoción de Pb^{+2} a pH 5 en las membranas de PU puras y modificadas con MWCNT funcionalizados.

experimentos fueron llevados a cabo de diferente manera, ya que el proceso empleado en esta investigación fue un proceso continuo mientras que los otros dos fueron procesos discontinuos, donde el tiempo de contacto del material con la solución de Pb^{+2} fue mucho mayor.

Es importante mencionar que los procesos en los que son empleados los nanotubos de carbono con el propósito de remover partículas metálicas disueltas en agua son procesos con concentraciones de metales bajas.

CONCLUSIONES

Una vez interpretados los resultados de las caracterizaciones realizadas al material y de las pruebas de funcionalidad del mismo, se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- Las mejores condiciones que permitieron la síntesis de las membranas de poliuretano fueron empleando: 3.24 g de polioxipropilenglicol, 0.1 ml de H₂O de agua, 1.76 g del toluendiisocianato y nanotubos de carbono en concentraciones de 0.5% y 1% en peso.
- La cantidad de agua agregada en la síntesis de las membranas tiene una gran influencia sobre el tamaño de celda de estas. El tamaño de celda se incrementa cuando se aumenta la cantidad de agua.
- El tamaño de celda de las membranas sintetizadas no se vio influido por los grupos funcionales formados en la superficie de los nanotubos de carbono oxidados y silanizados.
- De acuerdo a las micrografías de SEM, en promedio, el tamaño de celda de las membranas sintetizadas es de 600 μm .
- De acuerdo al análisis de IR, el método de oxidación empleado en los nanotubos de carbono fue efectivo para la producción de grupos funcionales que contienen oxígeno sobre las paredes de los nanotubos de carbono.
- Los tiempos de oxidación a los que fueron sometidos los nanotubos de carbono se vieron reflejados en los grupos funcionales que fueron producidos en cada tiempo y en la intensidad de sus picos.
- Los grupos funcionales encontrados en la oxidación fueron: enlaces carbonilo (C=O) presente en grupos quinonas, grupos carboxilato (COO⁻), grupos carbonilo (C=O) e hidroxilo (OH), lo cual concuerda con lo reportado en la bibliografía.

- En el IR de los nanotubos silanizados se encontraron las bandas que caracterizan este proceso, sin embargo también se encontró una banda característica del grupo metoxi, lo que indica que existen residuos de este grupo en los f₃s-MWCNTs y que la reacción de silanización no se llevó a cabo completamente.
- En las imágenes de TEM se observa que en el primer tiempo de oxidación de los nanotubos de carbono, se logró una ligera apertura de las puntas de estos y la remoción de carbón amorfo y conforme aumento el tiempo de oxidación, la apertura de las puntas, la remoción de carbón amorfo y la degradación de las paredes de los nanotubos fue más evidente. Todo esto indica que los daños en la estructura de los nanotubos de carbono son más evidentes conforme aumenta el tiempo de oxidación.
- Todas las membranas sintetizadas que contienen nanotubos de carbono, a excepción de la que contiene nanotubos crudos tienen un módulo de elasticidad más bajo que la membrana de poliuretano sola, esto debido a una posible interacción entre los nanotubos y el poliuretano.
- La membrana sintetizada con nanotubos de carbono crudos mejoró el módulo de almacenamiento con respecto a la membrana de PU puro, lo cual es atribuido a que dicha membrana se colapsó poco después de comenzar a espumar debido a una posible interacción entre los nanotubos
- Las membranas de PU con nanotubos de carbono que registraron una mayor remoción de iones de Pb⁺² fueron la que contiene 0.5 % peso de nanotubos de carbono oxidados por 2 horas (PNO2H0.5%) y la que contiene 1% peso de nanotubos de carbono oxidados por 3 horas (PNO3H1%).
- El mayor registro de remoción de iones de Pb⁺² se dio a los 90 minutos mediante un proceso de adsorción, donde la carga del nanotubo oxidado (aniónica) remueve por este proceso a la especie catiónica.
- La muestra solo de PU mostró tener una capacidad de remoción de iones Pb⁺² considerablemente buena y por el comportamiento de su curva de

remoción de iones de Pb^{+2} se considera que su proceso de remoción fue por absorción y no adsorción como en las demás, indicando también que la remoción en este caso es dependiente en forma directa de la síntesis de la membrana y el tamaño de celda y poro de esta.

- De acuerdo con los resultados obtenidos en esta investigación, la incorporación de nanotubos de carbono funcionalizados en membranas de poliuretano para la remoción de partículas metálicas de Pb^{+2} en soluciones acuosas es una alternativa que puede tener un impacto importante en la remediación de este problema donde las concentraciones de metales sean bajas, debido a su efectividad adsorbente.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abraham Gustavo A., Marcos Ángel. Revista de plásticos modernos. Vol. 528, (2000), pág. 688-689.
- Alcca Quispe Fernando. Estructura y Síntesis de Nanotubos de Carbono. Tesis digitales UNMSM. Capítulo 5, (2005).
- Aneja Ashish. Tesis de doctorado de Filosofía en Ingeniería Química. "Structure-Property Relationships of Flexible Polyurethane Foams". (2002), pág. 10.
- Cao Guozhong. Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications. Ed. Imperial College Press. (2004), pág. 336-338.
- Fischer J. E., in "Carbon nanomaterials", Gogotsi Yury. Ed. and Francis Group, LLC. (2006). Pag. 41.
- Foladori Guillermo y Invernizzi Noela. Nanotecnologías en la alimentación y agricultura. Universidad de la República Montevideo, (2008), pág. 12-15.
- Gaballah I., Kilbertus G. Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks. Journal of Geochemical Exploration. Ed. Elsevier. Vol. 62, (1998), pág. 243.
- Gadupudi Purnachadra Rao, Chungssying Lu, Fensheng Su. Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes: A review. Separation and Purification Technology. Ed. Elsevier. Vol. 58, (2007), pág. 224-231.
- Grágeda Zegarra M. y Montesinos Susana. Aplicaciones de microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis de fractura de una aleación de Cu-10 Al, Facultad de ciencias físicas y matemáticas, Universidad de Chile.
- Gao Y et al., in Nanotechnology Modeling Applications: Nanomaterials. Nanotechnology Applications Guide. Ed. Accelrys. (2004), pág. 5.

- Hiroaki Sone, Bunshi Fugetsu, Shunitz Tanaka. Selective elimination of lead (II) ions by alginate/polyurethane composite foams. *Journal of Hazardous Materials*. Ed. Elsevier. Vol. 62, (2009), pág. 423.
- Hong Chang-Eui, Lee Joong-Hee, Kalappa Prashantha, Advani Suresh G. Effects of oxidative conditions on properties of multi-walled carbon nanotubes in polymer nanocomposites. *Composites Science and Technology*. Ed. Elsevier. Vol. 67, (2007), pág. 1027–1034.
- Hu Jun, Chen Changlun, Zhu Xiaoxiang, Wang Xiangke. Removal of chromium from aqueous solution by using oxidized multiwalled carbon nanotubes. *Journal of Hazardous Materials*. Ed. Elsevier. Vol. 162, (2009), pág. 1542–1550.
- Long R.Q., Yang R.T., *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 2058–2059.
- Lu Chungsyng and Chiu Huantsung. Adsorption of zinc (II) from water with purified carbon nanotubes. *Chemical Engineering Science*. Ed. Elsevier. Vol. 61, (2006), pág. 1138 – 1145.
- Martínez Hernández Ana L., Velasco Santos Carlos and Castaño V.M. Advanced Carbon Nanotubes-Based Nanocomposites: Principles, Synthesis, and Chemical Modification. *Chemistry of Carbon Nanotubes*. (2008), pág. 161-190.
- Mc Brayer, R.L., en *advances in Polyurethane Foams Formulation*, Technomic Publishing Co., Inc., Lancaster, Pennsylvania, (1994).
- Morales Vasquez K. Desarrollo y caracterización químico-estructural de espumas de poliuretano reforzadas con nanotubos de carbono funcionalizados químicamente Tesis de Licenciatura Instituto Tecnológico de Orizaba, Octubre 2008.
- Morrison, R. T., Boyd, R. N.; En “Química orgánica”, Ed. Addison Wesley Longman, (1990), pág. 564.

- Muthukrishnan M. and Guha B.K.. Effect of pH on rejection of hexavalent chromium by nanofiltration. *Desalination*. Ed. Elsevier. Vol. 219, (2008), pág. 171-178.
- Peng-Xiang Hou, Chang Liu, Hui-Ming Cheng. Purification of carbon nanotubes. *Carbon*. Ed. Elsevier. Vol. 46, (2008), pág.2007
- Rakov G. Eduard, in "Carbon nanomaterials," Gogotsi Yury. Ed. Taylor and Francis Group, LLC. (2006a), pág. 79-83.
- Rakov G. Eduard, in "Nanotubes and nanofibers". Gogotsi Yury Ed. Taylor and Francis Group, LLC. (2006b), pág. 38-43.
- Renganathan Sharma Kal. Nanostructuring operations in nanoscale science and engineering. Ed. Mc Graw Hill. (2009), pág. 2, 49-58.
- Rivas Martínez Ma. Jesús, Román Ganzer José y Cosme Huertas María Luisa. Informe de vigilancia tecnológica "Nanotubos de carbono: aplicaciones". Circulo de innovación en materiales, tecnología aeroespacial y nanotecnología. (2007), pág. 8, 33-39.
- Brydson Rik M. and Hammond Chris. Generic methodologies for nanotechnology: classification and fabrication in Nanoscale Science and Technology. Robert W. Kelsall, Ian W. Hamley and Mark Geoghegan. (2005), pág. 1.
- Ruparelia J.P., Duttagupta S.P., Chatterjee A.K., Mukherji S. Potential of carbon nanomaterials for removal of heavy metals from water. *Desalination*. Ed. Elsevier. Vol. 232, (2008), pág.146.
- Sergev G.B.. *Nanochemistry*. Ed. Elsevier. (2006), pág. 38.
- Schulte K. and Nolte M.C.M. in "Mechanical Properties of Polymers Based on Nanostructure and Morphology". Michler G. H. and Baltá-Calleja F. J.. Ed. Taylor and Francis Group, (2005), pág. 625.

- Shui-Hsiang Su, Wang-Ta Chiang, Chun-Chang Lin, Meiso Yokoyama. Multi-wall carbon nanotubes: Purification, morphology and field emission performance. *Physica E*. Ed. Elsevier. Vol. 40, (2008), pág. 2324.
- Stafiej Anna and Pyrzynska Krystyna. Adsorption of heavy metal ions with carbon nanotubes. *Separation and Purification Technology*. Ed. Elsevier. Vol. 58, (2007), pág. 49-52.
- Velasco Santos Carlos, Martínez Hernández Ana L. and Castaño V.M. Carbon Nanotubes-Polymer Nanocomposites: Principles and Applications. Focus on Nanotube Research. (2006), pág. 97-126.
- Velasco Santos Carlos, Martínez Hernández Ana L., Lozada Cassou M., Álvarez Castillo A. and Castaño V.M. Chemical functionalization of carbon nanotubes through an organosilane. *Nanotechnology*. Ed. Institute of physics publishing. Vol. 13, (2002), pág. 495-498.
- Wang H.J. , Zhou A.L. , Peng F., Yu H. and Chen L.F. Adsorption characteristics of acidified carbon nanotubes for heavy metal Pb (II) in aqueous solution. *Material Science and Engineering*. Ed. Elsevier. Vol. 446, (2007), pág. 201-206.
- Xu Di, Tan Xiaoli, Chen Changlun, Wang Xiangke. Removal of Pb (II) from aqueous solution by oxidized multiwalled carbon nanotubes. *Journal of Hazardous Materials*. Ed. Elsevier. Vol. 154, (2008), pág. 407–416.
- Wang Hongjuan, Zhou Ailin, Peng Feng, Yu Hao, Yang Jian. Mechanism study on adsorption of acidified multiwalled carbon nanotubes to Pb(II). *Journal of Colloid and Interface Science*. Ed. Elsevier. Vol. 316, (2007), pág. 277–283.
- Yan-Hui Li, Jun Ding, Zhaokun Luan. Competitive adsorption of Pb²⁺, Cu²⁺ and Cd²⁺ ions from aqueous solutions by multiwalled carbon nanotubes. *Carbon*. Ed. Pergamon. Vol. 61, (2003), pág. 2787–2792.

- Yan-Hui Li, Shuguang Wang, Jinqun Wei. Lead adsorption on carbon nanotubes. Chemical Physics Letters. Ed. Elsevier. Vol. 357, (2002), pág. 263–266.
- Zavala Arce Rosa Elvira. Tesis de doctorado en Ciencias en Ingeniería Química, “Síntesis de espumas de Poliuretano a partir de polioles de fuentes naturales”. (2003), pág. 53.
- Zavala Alejo Sandra Josefa. Tesis de doctorado en Ciencias en Ingeniería Química, “Síntesis de polioles poliésteres aromáticos y el estudio de su solubilidad en pentano y sus isómeros para la elaboración de espumas rígidas de poliuretano”. (2002), pág. 10-14, 30-39.
- Zoran S. Petrovic, in “Handbook of Polymer Synthesis”. Donald E. Hudgin Ed. Marcel Dekker. (2005), cap. 8.
- http://hiq.aga.com.co/International/Web/LG/CO/likeIgsPgco.nsf/DocByAlias/anal_abs, Espectrometría de absorción atómica, (2007).
- <http://www.scribd.com/doc/12780352/EI-Poliuretano>, (2001).
- http://www.euroresidentes.com/futuro/nanotecnologia/nanotecnologia_que_es.htm. Concepto de nanotecnología, (2000).
- http://www.dsalud.com/medicinaorto_numero104.htm. Medicina ortomolecular, (2006).
- [http://es.wikipedia.org/wiki/Espectroscopia_de_absorcion_atomica_\(AA\)](http://es.wikipedia.org/wiki/Espectroscopia_de_absorcion_atomica_(AA)), (2010).
- http://es.wikipedia.org/wiki/Microscopio_electronico_de_barrido, (2010).
- http://es.wikipedia.org/wiki/Microscopio_electronico_de_transmision, (2010).