

Síntesis de NTCPM por depósito químico pirolítico y estudio por Espectrofotometría IR de la funcionalización de NTCPM comerciales

N. Bartolo Herrera¹, E. Díaz Valdés¹, C. Mejía García¹

¹Departamento de Física, ESFM-IPN, México D.F., México
Teléfono (55) 5729-6000 Ext. 55374 E-mail: ediazva@ipn.mx

Resumen — Este trabajo tuvo por objetivo sintetizar nanotubos de carbono de pared múltiple (NTCPM) por la técnica de depósito químico pirolítico y caracterizarlos, así como estudiar la funcionalización de NTCPM comerciales realizando la funcionalización covalente con grupos carboxilo, asistida por microondas, sonicación y reflujo. Los NTCPM sintetizados se caracterizaron por espectroscopia Raman (ER), difracción de rayos-X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB). Los NTCPM comerciales con el tratamiento de funcionalización se caracterizaron por espectroscopia infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR). En la síntesis se obtuvieron NTCPM con diámetros entre 40 nm y 91 nm. Por FTIR se caracterizan las bandas de absorción del grupo funcional carboxilo en los NTCPM funcionalizados. Se obtuvo una mejor funcionalización con grupos carboxilo con agitación magnética por 24 h.

Palabras Clave – Depósito químico pirolítico, funcionalización, NTCPM, synthesis.

Abstract — The objective of this work was to synthesize multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) by the pyrolytic chemical deposition technique and to characterize them, as well as to study the functionalization of commercial MWCNT by performing covalent functionalization, with carboxyl groups, assisted by microwaves, sonication and reflux. The synthesized MWCNT were characterized by Raman spectroscopy (RS), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The commercial MWCNT with the functionalization treatment were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). In the synthesis, MWCNT with diameters between 40 nm and 91 nm were obtained. By FTIR, the absorption bands of the carboxyl functional group in the functionalized MWCNT are characterized. A better functionalization with carboxyl groups was obtained with magnetic stirring for 24 h.

Keywords — Functionalization, MWCNT, synthesis, spray pyrolysis.

I. INTRODUCCIÓN

Los NTC, en función del número de paredes, se clasifican en nanotubos de pared simple (NTCPS), de doble pared (NTCPD) y de pared múltiple (NTCPM).

Un NTC se obtiene cuando una lámina de grafeno se enrolla sin provocar enlaces libres entre los átomos de carbono. Puede resultar de pared simple o pared-múltiple. Un

NTCPS tiene una sola lámina de grafeno enrollada y puede estar o no cerrada en sus extremos. Por otro lado, los NTCPM se construyen a partir de dos o más láminas de grafeno que se enrollan sobre un mismo eje axial, figura 1.

Los NTCPS se obtienen con diámetros aproximados de 0.4 nm y hasta 1.2 nm. Por otro lado, los diámetros de los NTCPM se obtienen mayores de 30 nm [2-4].

Los NTC se pueden modificar químicamente insertando grupos funcionales en su superficie (funcionalización). Esto provoca que cambien algunas propiedades de los NTC, por ejemplo, su solubilidad, o para que adquieran otras propiedades químicas, tal como interactuar químicamente con algunos elementos. La funcionalización puede ser covalente o no covalente. La covalente consiste en establecer enlaces, en los extremos o en las paredes laterales de los NTC, de tipo covalente entre grupos funcionales y los átomos de carbono [5]. En ocasiones en los extremos de los NTC hay semiesferas, altamente reactivas, con estructuras pentagonales y hexagonales que tienen semejanza a la mitad de un fullereno y pueden cerrar el nanotubo [6]. Cuando los extremos están abiertos es ahí en donde puede llevarse a cabo el enlace covalente con los grupos funcionales. Por otro lado, en condiciones drásticas de reacción, en las paredes de los nanotubos se puede llegar a romper un enlace C-C del nanotubo dando lugar a la funcionalización o también se puede producir en defectos de diversos tipos [5, 6]. En la Fig. 2 se muestran los tipos de defectos que pueden existir en un NTC, como son (A) curvatura en la estructura debido a la

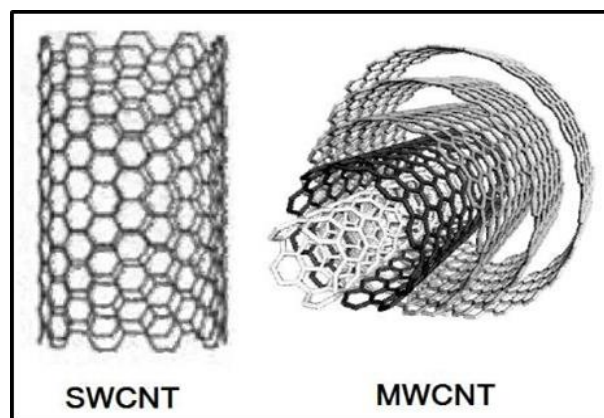


Fig. 1 Nanotubo de carbono de pared simple (NTCPS) y NTC de pared múltiple (NTCMP) [1].

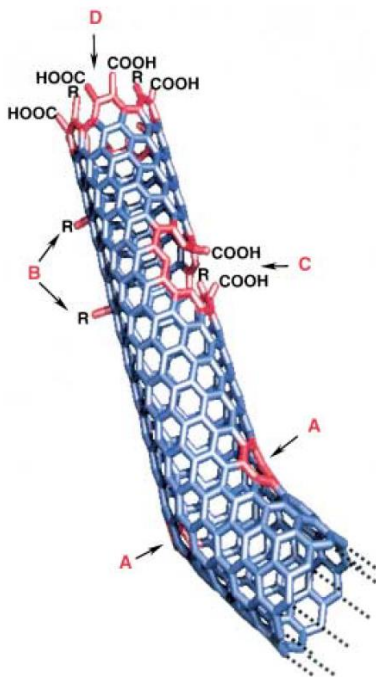


Fig. 2 Defectos típicos encontrados en un nanotubo de carbono [10].

presencia de anillos pentagonales o heptagonales en lugar de hexagonales en las paredes; (B) existencia de átomos de carbono con hibridación sp^3 donde $R = H$ y OH ; (C) huecos en la estructura debido al daño provocado por condiciones oxidativas, que es resanado con grupos carboxilo ($COOH$); (D) extremos abiertos en las nanoestructuras en donde se pueden introducir grupos carboxilo, grupos carbonilo ($C=O$), hidroxilo (OH) y nitro ($-NO_2$) [5, 7].

Existen varias reacciones químicas para adherir grupos funcionales a los NTC con enlaces tipo covalente, que son halogenación, adición de radicales, ozonólisis y carboxilación.

La halogenación consiste en introducir un no metal perteneciente al grupo 7A de la tabla periódica. Uno de los elementos más reactivos y estudiados es el F, que puede insertar aniones halogenuro de flúor (F^-) en las paredes de los NTC a una temperatura de $600^\circ C$. A este proceso se le conoce como fluorizar. Esta reacción es muy utilizada ya que el flúor puede ser sustituido por otros grupos funcionales en posteriores reacciones, por ejemplo, grupos amino, alquilo o hidroxilo [6-8].

La adición de radicales consiste en atacar la superficie del NTC con un radical para adherirse. Un radical, llamado comúnmente radical libre, es “un fragmento molecular que tiene uno o más electrones desapareados, los cuales casi siempre tienen una vida corta” [8]. Esta especie de molécula contiene un átomo que suele ser “muy reactivo ya que al adquirir un electrón completará su octeto” [9]. Un ejemplo de este tipo de funcionalización es la que se realiza con sales de diazonio [6, 7, 9].

La ozonólisis es una reacción de oxidación que se lleva a cabo entre los alquenos y el ozono (O_3), que es un electrófilo

poderoso, que provoca que se rompa el doble enlace C-C para formar como producto al ozónido [9, 11, 12]. El ozónido en presencia de un agente reductor como el zinc o sulfuro de dimetilo, produce cetonas, aldehídos o ambos productos. Si el ozónido se rompe en presencia de un agente oxidante como peróxido de hidrógeno (H_2O_2), los productos serán cetonas, ácidos carboxílicos o ambos [9]. En el caso de los NTC, el oxígeno se une a cada uno de los dos átomos que forman el doble enlace original formando aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, hidroxilos o ésteres [5, 6, 13].

En general el proceso de carboxilación consiste en la ruptura de enlaces carbono-carbono en las paredes o extremos de los NTC para la adición de grupos carboxilo. Este tipo de rupturas en los enlaces se debe principalmente a métodos oxidativos aplicados en el tratamiento con ácidos fuertes para la remoción de partículas metálicas y carbón amorfo, que también atacan a los NTC resultando en el acortamiento de estas nanoestructuras dejando carbonos terminales en los extremos de los tubos donde los grupos carboxilo pueden interactuar. Esto se logra comúnmente con el H_2SO_4 y HNO_3 concentrados o con una mezcla de ambos [5-7, 13, 14]. La funcionalización no covalente no destruye el sistema conjugado de las paredes externas de los NTC, dicho de otra manera, no provoca perturbación en la estructura electrónica de las paredes, lo que preserva algunas propiedades de estas nanoestructuras. La funcionalización no covalente se basa en las fuerzas de Van der Waals, en interacciones hidrofóbicas o interacciones p-p [5, 14]. Compuestos aromáticos, surfactantes, aminas y enrollamientos helicoidales de polímeros, al ponerse en contacto con los NTC dan como resultado una funcionalización no covalente [6, 14].

La funcionalización de NTCPM permite utilizarlos en diversas aplicaciones, un ejemplo es la purificación de aguas, sustituyendo el hidrógeno del grupo carboxilo por cationes de metales pesados eliminándolos del agua.

II. METODOLOGÍA

Para el estudio de funcionalización de NTCPM se utilizaron NTCPM comerciales marca Sigma-Aldrich de 50-90 nm de diámetro y NTCPM sintetizados por el método de depósito químico pirolítico (Spray Pyrolysis). Se exploraron tres procedimientos para funcionalizar a los NTCPM, poniéndolos en contacto con una mezcla 6 M de H_2SO_4 y HNO_3 en una relación 3:1. La funcionalización fue asistida por 3 técnicas distintas: microondas, agitación magnética y reflujo ácido.

A. Síntesis de NTCPM por depósito químico pirolítico

Para la síntesis se utilizó el sistema que se muestra en la Fig. 3. La solución fuente para la síntesis se preparó con los porcentajes en peso siguientes: 5 % de ferroceno, 2.5% de etanol y 92.5% de tolueno [15]. Las condiciones de síntesis fueron: 20 mL de solución fuente, temperatura de $850^\circ C$, 1380 mL/min de argón y 20 min de síntesis. El procedimiento en la síntesis fue el siguiente: Se monta el sistema experimental, se calienta el horno a la temperatura de síntesis,

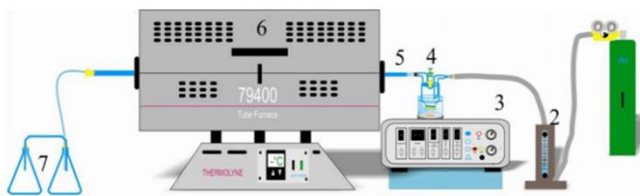


Fig. 3 Sistema de síntesis química pirolítica. (1) tanque de argón, (2) medidor de flujo, (3) nebulizador ultrasónico, (4) cámara de nebulización, (5) tubo de cuarzo, (6) horno tubular, y (7) trampas de vapor.

se deja fluir Ar durante 15 min, se inyecta 1 mL de solución fuente en la cámara de nebulización cada minuto, se inicia la nebulización ultrasónica y el conteo del tiempo de síntesis. Terminada la síntesis se deja fluir Ar por 30 min para posteriormente bajar la temperatura del horno con enfriamiento natural hasta temperatura ambiente. El material sintetizado se recupera del tubo, se identifica y guarda.

B. Funcionalización de NTCPM, asistido por microondas.

En la Fig. 4 se describen, de manera general, los pasos a seguir para la funcionalización de los nanotubos de carbono, por medio de la técnica de microondas. Se pesan 0.1 g de NTCPM y se colocaron en un matraz erlenmeyer de 1 L. Se agregaron 30 mL de dicloroetano y se sometieron a un baño ultrasónico por 60 min para dispersarlos. Posteriormente la suspensión se sometió a calentamiento dentro de una campana de extracción hasta evaporación completa del dicloroetano y se deja enfriar. Se agregan 20 mL de la solución de H_2SO_4 y HNO_3 al matraz, se coloca la taparosca y se sella con parafilm. Se ajusta la potencia del horno al 40% (640 W) y se enciende dejando actuar la funcionalización por 20 s y permitiendo enfriar 10 min. Esto se repite para tener un tiempo acumulado de 20 min de funcionalización. Se permite enfriar y enseguida se filtra a vacío con una membrana de polipropileno hidrofílico. Los NTCPM se lavan varias veces con agua desionizada en la filtración a vacío hasta obtener pH = 7 en el agua obtenida después de la filtración. Se realiza un último enjuague con 50 mL de acetona en la filtración a vacío. La membrana con los NTCPM se retira del equipo de filtración y se coloca en un vidrio de reloj que se cubre con

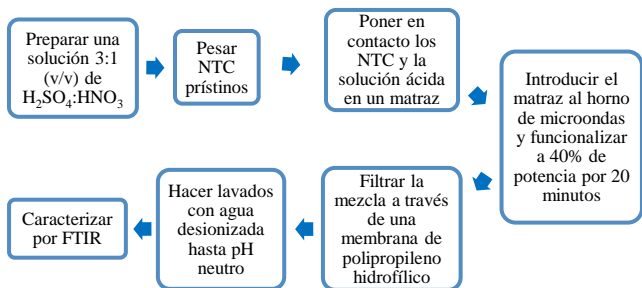


Fig. 4 Procedimiento a seguir para la funcionalización de NTC asistido por microondas.

un plato petri y se calienta en una estufa de laboratorio a $50^\circ C$ por 1 h. Se coloca en un desecador a vacío por 24 h y posteriormente se guarda en un vial de vidrio.

C. Funcionalización de NTCPM por agitación magnética

En la Fig. 5 se describen, de manera general, los pasos a seguir para la funcionalización de los NTC, por agitación magnética de 24 y 18 h.



Fig. 5 Procedimiento para la funcionalización de NTC por la técnica de agitación magnética.

Se pesaron 0.1552 g de NTCPM comerciales y se dispersaron de la misma manera descrita en la funcionalización por microondas. Los NTCPM se colocan en un matraz erlenmeyer de 50 mL y se agregan 30 mL de solución de H_2SO_4 y HNO_3 3:1 de concentraciones 10 M y 4 M respectivamente. Se introduce un agitador magnético en forma de cruz, se coloca el taparosca y se asegura con parafilm. El matraz se coloca en el agitador magnético y la solución con los NTCPM se agita durante 24 h. Posteriormente los NTCPM se filtran y lavan a vacío, y se secan en vacío siguiendo el mismo procedimiento descrito en la funcionalización por microondas.

El mismo procedimiento se aplica para otra muestra de NTCPM con la diferencia de un tiempo de agitación de 18 h.

D. Funcionalización de NTCPM por reflujo

En la Fig. 6 se presentan, de manera general, los pasos a seguir para la funcionalización de los NTC, por reflujo ácido durante 22 horas. Se pesaron 0.2073 g de NTCPM comerciales y se dispersaron de la misma manera descrita en la funcionalización por microondas. Los NTCPM se colocan en un matraz de fondo redondo de 100 mL y se agregan 40 mL y después se conecta a un tubo condensador enfriado con agua. Se inicia el calentamiento que alcanza una temperatura de $92^\circ C$, y en cuanto se forma el vapor se inicia el conteo del tiempo de reflujo. Después de las 22 h de reflujo se elimina el calentamiento, se permite que el enfriamiento en el condensador continúe por 30 min. En cuanto el matraz se

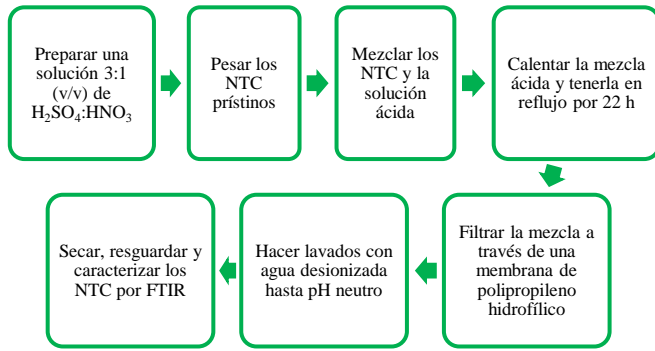


Fig. 6 Procedimiento para la funcionalización de NTC por la técnica de reflujo ácido.

encuentra a temperatura ambiente, los NTCPM se filtran y lavan a vacío, y se secan en vacío siguiendo el mismo procedimiento descrito en la funcionalización por microondas.

III. RESULTADOS, ANÁLISIS Y DISCUSIÓN

En la tabla 1 se presenta la explicación de la identificación y las condiciones de preparación de las muestras que se discuten en este trabajo.

TABLA I.
DEFINICIÓN DE LA IDENTIFICACIÓN DE LAS MUESTRAS DE NTC OBTENIDAS POR DEPÓSITO QUÍMICO PIROLÍTICO

Identificación de la muestra	Definición de la identificación
^a S63-10S	Muestra de la serie 6, síntesis 3, obtenida sobre un sustrato de cuarzo colocado a 10 cm a la izquierda del centro del tubo del horno.
^a S63±P	Muestra de la serie 6, síntesis 3, obtenida en polvo, recolectado del tubo del horno.
NTC25GDF420	NTC marca Sigma-Aldrich de pared múltiple de 50-90 nm de diámetro, dispersados ultrasónicamente y funcionalizados con asistencia por microondas al 40% de la potencia (640 W) del horno.
NTC25GDFA18	NTC marca Sigma-Aldrich de pared múltiple de 50-90 nm de diámetro, dispersados ultrasónicamente y funcionalizados con asistencia de agitación magnética por 18 h.
NTC25GFA24	NTC marca Sigma-Aldrich de pared múltiple de 50-90 nm de diámetro, dispersados ultrasónicamente y funcionalizados con asistencia de agitación magnética por 24 h.
NTC25GDR	NTC marca Sigma-Aldrich de pared múltiple de 50-90 nm de diámetro, dispersados ultrasónicamente y funcionalizados con asistencia de reflujo con ácidos, por 22 h.

^aT de síntesis = 850°C, t de síntesis = 20 min, V de solución fuente = 19.8 mL, flujo de argón = 1.380 L/min

A. Caracterización de NTCPM sintetizados

a) Espectroscopia Raman

En la Fig. 7 se presentan los espectros Raman obtenidos con las dos fuentes de excitación, de una muestra típica del material obtenido en la síntesis, muestra S63-10S. En la figura se observan las bandas D, G y G' características de los NTC y un cambio de intensidades de las bandas al cambiar de láser de excitación. Sin embargo, un cambio evidente es la aparición de la denominada banda D' en el espectro realizado con la fuente de 785 nm. Al comparar ambos espectros, es evidente que la relación de la intensidad de la banda G con respecto a la banda D tiene un cambio significativo al cambio de láser, pues con un láser de 785 nm la banda D es más intensa que la banda G, caso contrario con el láser de 532 nm donde ahora la banda G es más intensa que la D. Otro de los cambios evidentes en esta muestra es la intensidad de la banda G' ya que con la fuente de excitación de 785 nm es apenas perceptible y con el láser de 532 nm hay un aumento significativo en la intensidad de dicha banda. También es importante notar la sobreposición de las bandas D y G en ambos espectros, lo que nuevamente indica la presencia de carbono amorfo. Sin embargo, esto se ve contrastado con la

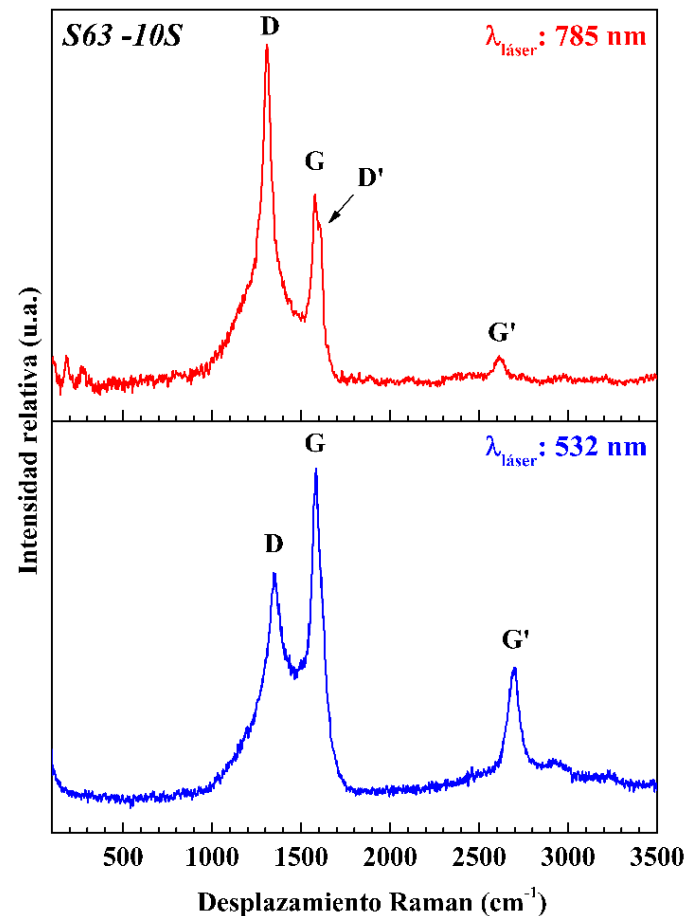


Fig. 7 Comparación de los espectros Raman de la muestra S63-10S, obtenidos con líneas de excitación distintas.

forma alargada y estrecha de las bandas D y G en ambos espectros, que puede darnos la información que los nanotubos en la muestra analizada no están acompañados de una cantidad apreciable de material amorfo. Ya que, si existiera una cantidad considerable de este contaminante, las bandas se volverían menos intensas y comenzarían a ensancharse.

La banda G corresponde a la vibración fundamental de primer orden de elongación tangencial carbono-carbono, donde los átomos de carbono vecinos a otro átomo de carbono se mueven en direcciones opuestas. Este fenómeno ocurre a lo largo de toda la superficie del NTC [16-18]. Además, de esta banda puede deducirse si la muestra de NTC analizada tiene un carácter semiconductor o metálico [16]. Esta banda es independiente del diámetro del nanotubo y aparece alrededor de 1580 cm^{-1} , sin embargo, este valor está relacionado con el tipo de nanotubo y el láser de excitación utilizado en el análisis. En NTCPM la banda G aparece más ancha y la banda D se presenta más intensa y más ancha que en los nanotubos de carbono de pared simple (NTCPS).

La banda D está asociada con el carbono desordenado, grafito cristalino y con NTCPM [19] y corresponde a modos de segundo orden. Lo que origina esta banda es una doble resonancia que acopla fonones y electrones. La banda D (Disorder induced) aparece cerca de los 1300 cm^{-1} .

La banda G' tiene el mismo origen que la banda G, por tal motivo se le reconoce como un sobretono de esta banda. Sin embargo, la banda G' no requiere un proceso de dispersión relacionado con defectos elásticos y es observable para carbonos del tipo sp^2 libres de defectos [16-18, 20]. Esta banda regularmente suele ser de menor intensidad que las bandas mencionadas anteriormente y aparece alrededor de 2700 cm^{-1} para el caso específico de NTCPS [16]. Sin embargo, esta banda también se encuentra en otros compuestos de carbono como el grafito policristalino y el grafito pirolítico altamente orientado (HOPG), alrededor de 2650 cm^{-1} , también la forma de la banda y la intensidad en cada uno de los casos se diferencia fácilmente.

b) Difracción de Rayos-X

En la Fig. 8, se presentan los difractogramas de dos muestras típicas identificadas como $S63\pm P$ y $S63-10S$, donde se identifican los NTC sintetizados en ambas muestras, carbono en forma de grafito denominado como grafito 2H que es un mineral inorgánico con una celda tipo hexagonal identificado en la muestra $S63-10S$, y en la muestra $S63\pm P$ se identifica carbón de tipo hexagonal perteneciente a la familia del grafito 2H.

c) Microscopía electrónica de barrido

Las imágenes en la Fig. 9 presentan las micrografías obtenidas de la muestra $S63-10S$. A bajas ampliaciones se observan estructuras crecidas en forma de capas y alineadas. En ampliaciones mayores (micrografías *c* y *d*) confirmamos la presencia de estructuras alargadas, presumiblemente cilíndricas, que tienen diámetros que

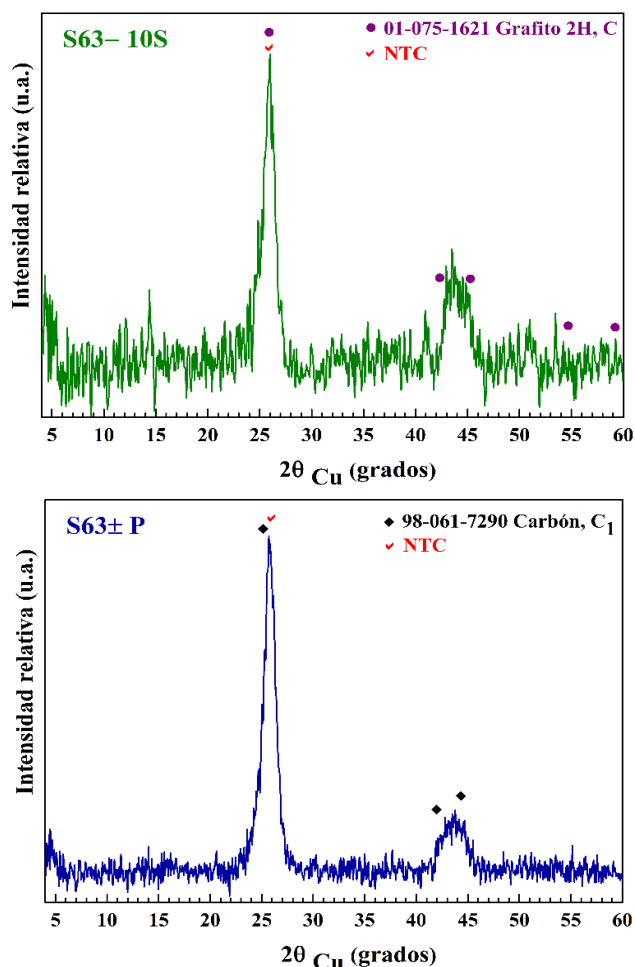


Fig. 8 Difractogramas de las muestras $S63-10S$ y $S63\pm P$.

oscilan entre 40 nm y 91 nm aproximadamente. Lo que también se observa en estas dos imágenes es que las estructuras tubulares parecen estar recubiertas por una capa de un componente que puede ser el Fe utilizado como catalizador que se presenta como nanopartícula en uno de sus extremos, mostrando un contraste brillante, Fig. 9d.

A. Caracterización por FTIR de NTCPM funcionalizados

En la Fig. 10, se presentan los espectros IR de las muestras funcionalizadas por las diferentes técnicas. Es evidente la funcionalización de las muestras, ya que una de las bandas de más relevancia y que aparece en todas las muestras es la que se sitúa alrededor de 1730 cm^{-1} que corresponde a vibraciones de estiramiento del grupo carbonilo carboxílico (C=O) [21-23]. Otra de las bandas que se originan por vibraciones del grupo carboxilo es la banda alrededor de 3400 cm^{-1} , es originada por vibraciones de estiramiento O-H en la terminación del grupo carboxilo [21, 24]. Esta banda a diferencia de los NTC sin funcionalizar, es más ancha y menos intensa. Las bandas alrededor de 1630 cm^{-1} originadas por el doblamiento del grupo O-H en los

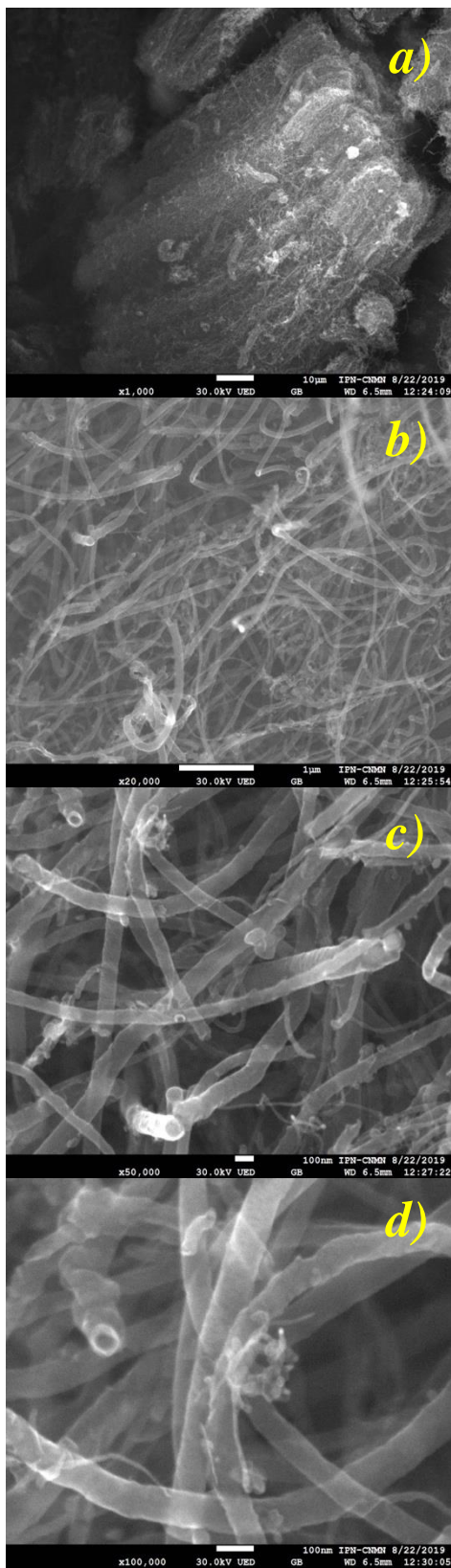


Fig. 9 Imágenes obtenidas por MEB de la muestra S63-10S a distintas ampliaciones: a)1000 b)20 000 c)50 000 d)100 000.

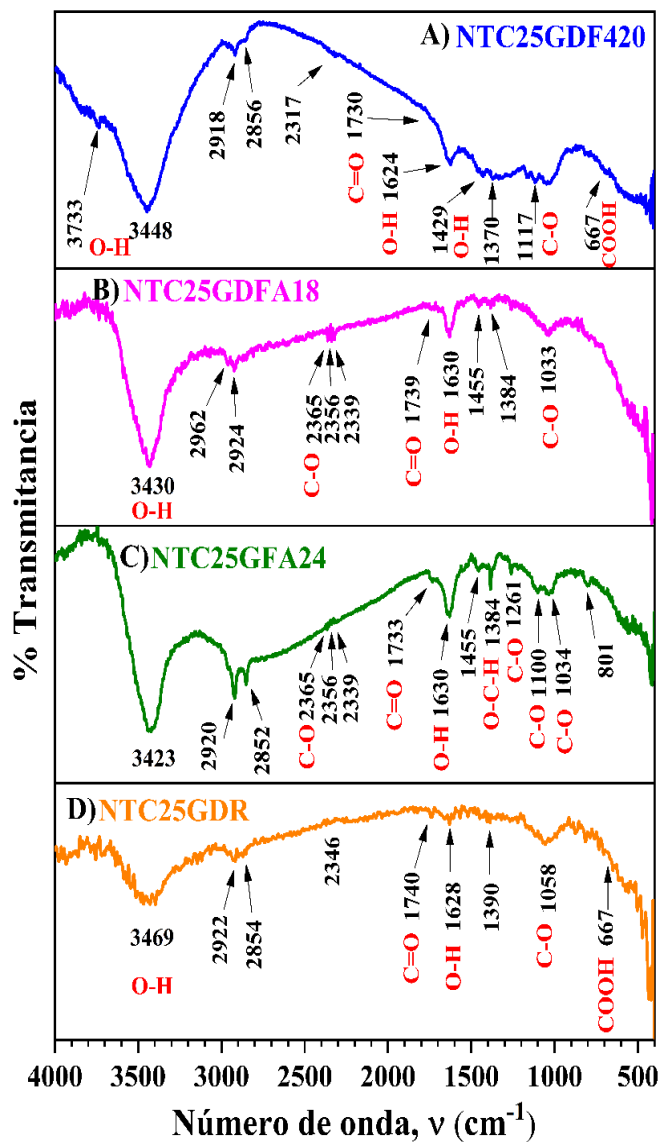


Fig. 10 Espectros Infrarrojos de muestras funcionalizadas por A) microondas, B) agitación magnética por 18 h, C) agitación magnética por 24 h y D) Reflujo.

carboxilos. La banda ubicada en 1429 cm^{-1} , en el espectro A, corresponde a vibraciones de estiramiento provenientes de los enlaces hidroxilos de ácido carboxílico [22, 25]. La banda a 2365 cm^{-1} corresponde a enlaces C-O [26] y esta banda solo puede identificarse en muestras funcionalizadas por agitación magnética.

Las dos bandas ubicadas alrededor de 2900 cm^{-1} y 2800 cm^{-1} son consistentes con la presencia de grupos metilos y/o metilenos (R-CH_3 , $\text{R-CH}_2\text{-R}$), esto junto con las bandas alrededor de 1455 cm^{-1} en los espectros B y C, son también frecuencias originadas por vibraciones de flexión en la molécula C-H [5, 24, 27]. Las bandas situadas entre 2317 cm^{-1} y 2356 cm^{-1} corresponden a vibraciones originadas por el estiramiento entre átomos de carbono que están unidos a

través de un doble enlace [28] y se identifican como sobretonos de los NTC.

IV. CONCLUSIONES

Con la técnica de depósito químico pirolítico (Spray Pyrolysis) se sintetizaron nanotubos de carbono. Por DRX se identificó la presencia de NTC y por espectroscopía Raman se identificaron como de pared múltiple (NTCPM). Por microscopía electrónica de barrido se observaron NTC de diámetros entre 40 nm y 91 nm.

De las técnicas de microondas, agitación magnética y reflujo aplicadas para la funcionalización de los NTCPM, la técnica de agitación magnética por 24 h produjo la mejor funcionalización observada por bandas más intensas del grupo funcional carboxilo en el espectro infrarrojo. Estas bandas se ubican en: 1733 cm^{-1} asignadas al enlace C=O; en 3424 y 1630 cm^{-1} que corresponden al enlace O-H; en 1384 cm^{-1} debida al enlace O-C en el entorno O-C-H; finalmente en 1261, 1100, 1034 cm^{-1} asignadas al enlace C-O.

AGRADECIMIENTOS

Se reconoce el apoyo experimental del CNMN-IPN en la realización de las mediciones MEB y de DRX. Al Dr. Jorge Ricardo Aguilar Hernández por su apoyo en las mediciones de espectroscopía Raman.

REFERENCIAS

- [1] R. Ramos Hernández, "Modificación de electrodos grafito-epoxi (GE) con nanotubos de carbono (GE/MWCNTs), nanopartículas de oro (GE/Au-Np) y nanotubos de carbono decorados con nanopartículas de oro (GE/MWCNTs/Au-Np) para su uso potencial en biosensores", 2016. 10.13140/RG.2.2.31496.11524
- [2] P. Holister, T. E. Harper, "Nanotubes", *CMP Científica*, pp. 1-13, 2003.
- [3] Y. Gogotsi, "Carbon nanotubes: Structure and properties", *Carbon Nanomaterials*, Ed. Taylor & Francis Group, 1ra., U.S.A., pp. 41-71, 2006.
- [4] B. K. Kaushik, M. K. Majumder, "Carbon Nanotube: properties and applications", *Springer Briefs in Applied Sciences and Technology*, pp. 17-37, 2015.
- [5] C. Ber, "Funcionalización de nanotubos de carbono para aplicaciones médicas", Tesis de maestría, CIMAV, Nuevo León, México, 2013.
- [6] J. In-Yup, C. Dong, K. Nanjundan, and B. Jong-Beom, "Functionalization of Carbon Nanotubes", in *Carbon Nanotubes - Polymer Nanocomposites*, Siva Yellampalli (Ed.), ISBN: 978-953-307-498-6, 2011.
- [7] H. Wu, X. Chang, L. Liu, F. Zhao, and Y. Zhao, "Chemistry of carbon nanotubes in biomedical applications", *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 6, pp. 1036-1052, 2010.
- [8] R. Chang, M. C. R. Medeles, and R. Z. Herranz, *Química* (6ª ed.). ISBN: 970-10-1946-6, México, México: McGraw-Hill, 1999.
- [9] P. Y. Bruice, *Química orgánica* (5ª ed.), ISBN: 978-970-26-0791-5, Estado de México, México: Pearson Educación, 2008.
- [10] A. Hirsch, Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 41, no. 11, pp. 1853-1859, 2002.
- [11] F. A. Carey, and R. M. Giuliano, *Química orgánica* (9ª ed.). ISBN: 978-607-15-1210-9, México, México: McGraw-Hill education, 2014.
- [12] J. McMurry, *Química Orgánica* (7ª ed.), ISBN: 978-970-686-823-7. Estado de México, México: CENGAGE Learning, 2008.
- [13] A. Hirsch, Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 41, no. 11, pp. 1853-1859, 2002.
- [14] P. Pérez, Nanotubos de carbono funcionalizados para el desarrollo de nanocompuestos poliméricos, in *Tesis de especialización en química aplicada*, Centro de investigación en Química aplicada. Saltillo, Coahuila, México, 2012.
- [15] A. Botello-Méndez, J. Campos-Delgado, A. Morelos-Gómez, J. M. Romo-Herrera, Á. G. Rodríguez, H. Navarro, M. Terrones, Controlling the dimensions, reactivity and crystallinity of multiwalled carbon nanotubes using low ethanol concentrations, *Chemical Physics Letters*, vol. 453, no. 1-3, pp. 55-61, 2008.
- [16] C. Domingo, and G. Santoro, Espectroscopía Raman de nanotubos de carbono, *Óptica pura y aplicada*, vol. 40, no. 2, pp. 175-186, 2007.
- [17] L. Bokobza, and J. Zhang, Raman spectroscopic characterization of multiwall carbon nanotubes and of composites, *Express Polymer Letters*, vol. 6, no. 7, pp. 601-608, 2012.
- [18] S. Costa, E. Borowiak-Palen, M. Kruszynska, A. Bachmatiuk, and R. J. Kalenczuk, Characterization of carbon nanotubes by Raman spectroscopy, *Materials Science-Poland*, vol. 26, no. 2, pp. 433-441, 2008.
- [19] R. Jansen, and P. Wallis, Fabricación, caracterización y uso de nanotubos de carbono de pared simple, *Material Matters*, vol. 4.1, no. 23, 2009.
- [20] H. Kuzmany, M. Hulman, R. Pfeiffer, & F. Simon, Raman scattering of carbon nanotubes, *Carbon Nanotubes*, vol. 222, pp. 89-120, 2006.
- [21] M. Theodore, M. Hosur, J. Thomas, and S. Jeelani, Influence of functionalization on properties of MWCNT-epoxy nanocomposites. *Materials Science and Engineering: A*, vol. 528, no. 3, pp. 1192-1200, 2011.
- [22] S. Osswald, M. Havel, and Y. Gogotsi, Monitoring oxidation of multiwalled carbon nanotubes by Raman spectroscopy, *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 38, no. 6, pp. 728-736, 2007.
- [23] N. Kouklin, M. Tzolov, D. Straus, A. Yin, and J. M. Xu, Infrared absorption properties of carbon nanotubes synthesized by chemical vapor deposition, *Applied Physics Letters*, vol. 85, no.19, pp. 4463-4465, 2004.
- [24] L. A. Benavides, Nanotubos de carbono aplicados al electrodo negativo de una batería de Ni/MH, (Tesis de Maestría) IB-Universidad Nacional del Cuyo, Argentina, 2013.
- [25] J.E. Berrio, Funcionalización de nanotubos de carbono para la modificación de la interacción con las lipoproteínas LDL, (Tesis de Maestría) Universidad Pontificia Bolivariana, Medellín, Colombia, 2017.
- [26] A. Misra, P. Tyagi, P. Rai, and D. S. Misra, FTIR Spectroscopy of Multiwalled Carbon Nanotubes: A Simple Approach to Study the Nitrogen Doping, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 7, no.6, pp. 1820-1823, 2007.
- [27] E. Ayala, Y. G. Peña, O. Barbosa, R. Torres, and F. Martínez, Evaluación del Efecto Térmico de Nanotubos de Carbono de Pared Simple Funcionalizados con Ácido Fólico, *Revista de Investigaciones Universidad de Quindío*, vol. 24, no. 1, pp. 107-111, 2013.
- [28] N. Quirós, Funcionalización de nanotubos de carbono para la remoción de plaguicidas en agua de consumo humano: el caso del Bromacil, (Proyecto-Programa de Nanotecnología), Tecnológico de Costa Rica, Costa Rica, 2016.