

FUNCIONALIZACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO DE PARED ÚNICA EMPLEANDO SALES DE DIAZONIO

Piccoli María Belén¹, Ferreyra Nancy Fabiana¹, Martínez María Teresa².

¹Dpto. Físicoquímica, Fc. Cs. Químicas, UNC-INFIQC (CONICET), Córdoba, Argentina, ²CSIC-Instituto de Carboquímica (ICB), Zaragoza.
belen.piccoli@mi.unc.edu.ar, nferreyra@unc.edu.ar

INTRODUCCIÓN

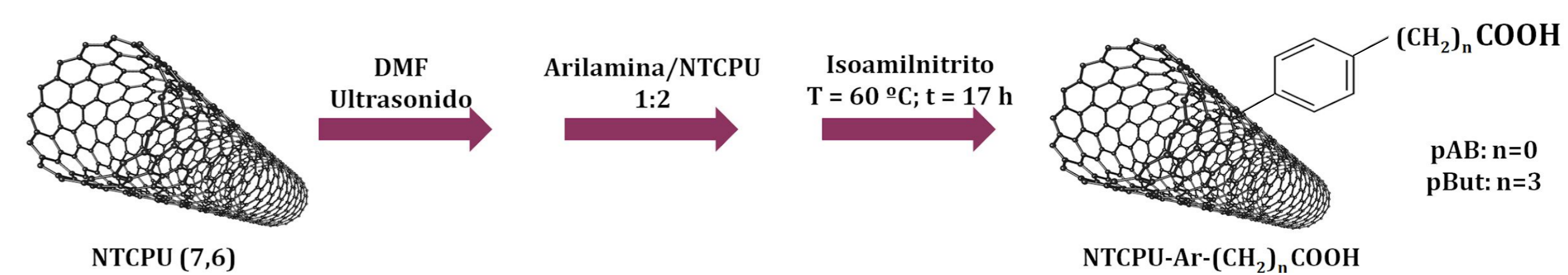
Los nanotubos de carbono (NTC) presentan propiedades electrónicas únicas que los hacen interesantes para diversas aplicaciones, entre ellas el desarrollo de biosensores electroquímicos. Su uso requiere de la obtención de dispersiones coloidales estables y reproducibles, sin embargo, debido a las interacciones de van der Waals, tienden a aglomerarse formando ramilletes [1]. La funcionalización superficial de los nanotubos con sales de diazonio (SD) es un método explotado para mejorar su dispersabilidad en diversos solventes y otorgar a la superficie grupos funcionales aptos para el anclaje de biomoléculas [2].

OBJETIVO

En este trabajo se funcionalizaron nanotubos de carbono de pared única (NTCPU) empleando SD derivadas de las aminas aromáticas de los ácidos **4-aminobenzoico (p-AB)** y **4,4-aminofenil butírico (p-But)** para generar funciones químicas que faciliten la separación de los ramilletes de nanotubos. Se caracterizaron los nanomateriales obtenidos y se evaluaron las condiciones para optimizar la dispersión de los nanotubos modificados en medio acuoso para su aplicación en la modificación de electrodos.

PARTE EXPERIMENTAL

Método de funcionalización de NTCPU empleando SD



Preparación de dispersiones de NTCPU/p-But en etanol/agua 50 % V/V

Se prepararon dispersiones de concentración 0,5 mg/mL o 1 mg/mL de NTCPU-Ar-(CH₂)₃-COOH (NTCPU/pBut) en una mezcla de etanol/agua 50% V/V, aplicando un tratamiento ultrasónico con sonda seguido de centrifugación a 15000 rpm durante 15 min. En el proceso de sonicación se modificaron el tiempo y la potencia de la sonda para evaluar su efecto en la eficiencia de la dispersión. La comparación entre los coloides obtenidos se llevó a cabo mediante el análisis por espectrofotometría UV-Vis.

RESULTADOS

CARACTERIZACIÓN

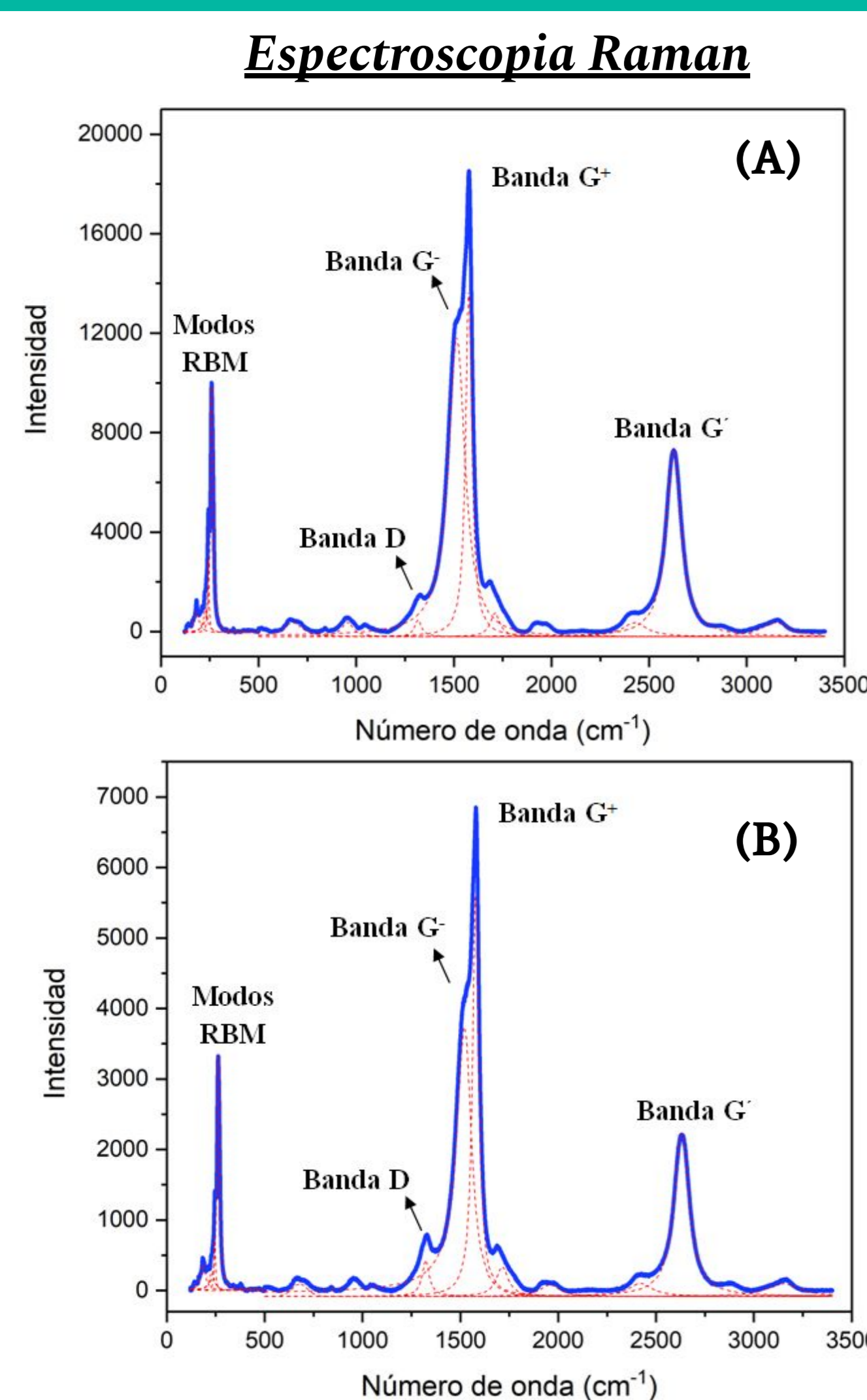


Figura 1. Espectro Raman de (A) NTCPU (B) NTCPU/p-But obtenidos con un láser de 532 nm. En líneas azules se observa el espectro global y en líneas rojas punteadas las contribuciones de cada señal determinadas por ajuste.

- A partir de las posiciones de los modos RBM se calculó un diámetro promedio de (1,1±0,2) nm para NTCPU y NTCPU/p-But.
- La relación entre las bandas D y G es una medida de la densidad de defectos que se atribuye a la funcionalización química.
 - I_D/I_G (NTCPU) = (0,043±0,004)
 - I_D/I_G (NTCPU/p-But) = (0,07±0,02)
 - I_D/I_G (NTCPU/p-AB) = (0,09±0,04)

El aumento de la relación I_D/I_G verifica que se produjo la funcionalización.

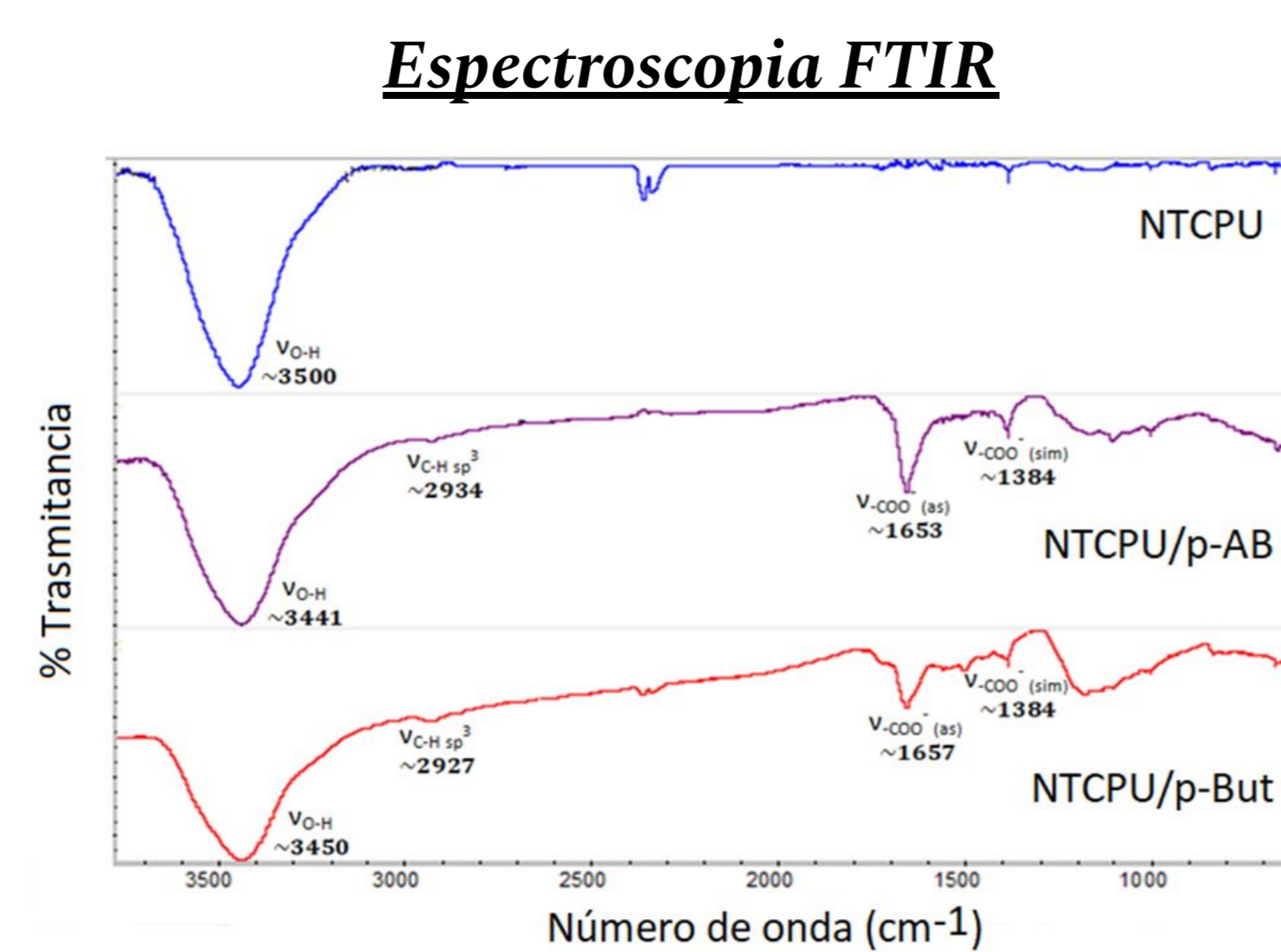


Figura 2. Espectros FTIR de NTCPU sin funcionalizar, NTCPU/p-AB y NTCPU/p-But.

- Las señales identificadas por FTIR, permiten verificar la incorporación de las moléculas de interés en los NTCPU.
- El espectro UV-Vis de los NTCPU dispersos presenta contribuciones de transiciones que corresponden a nanotubos de diversos índices quirales.
- La modificación con SD produjo la supresión de las bandas de absorción verificando la funcionalización de los NTCPU.

Termogravimetría (TGA)

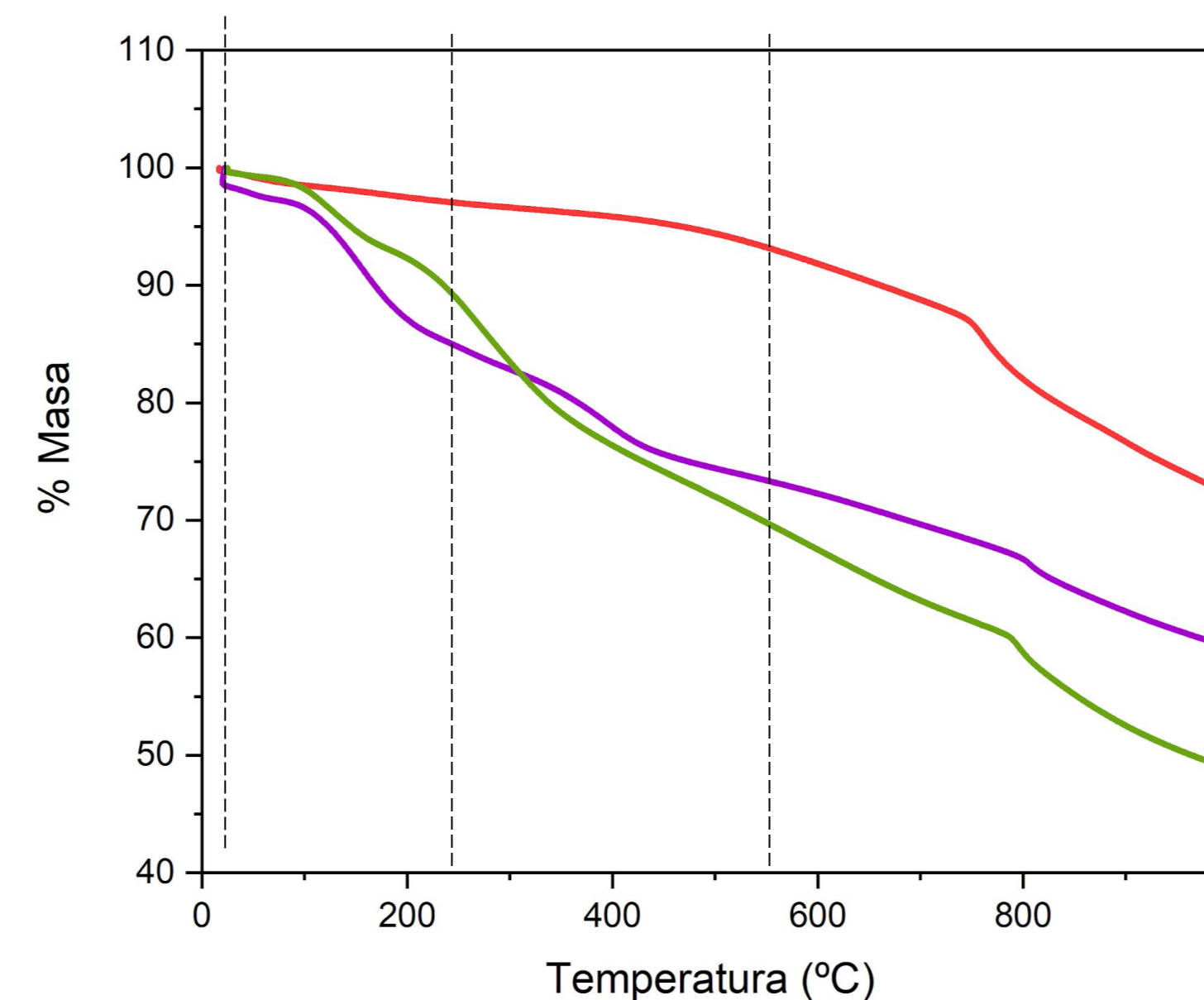


Figura 4. Termogramas de NTCPU (—), NTCPU/p-AB (—) y NTCPU/p-But (—).

- La disminución de masa en el intervalo entre 120-450 °C se atribuye a la descomposición de los grupos incorporados durante la modificación química.
- El porcentaje de funcionalización obtenido es:
 - 21,3 % para NTCPU/p-AB
 - 25,6 % para NTCPU/p-But

OPTIMIZACIÓN DE LAS DISPERSIONES DE NTCPU/p-But

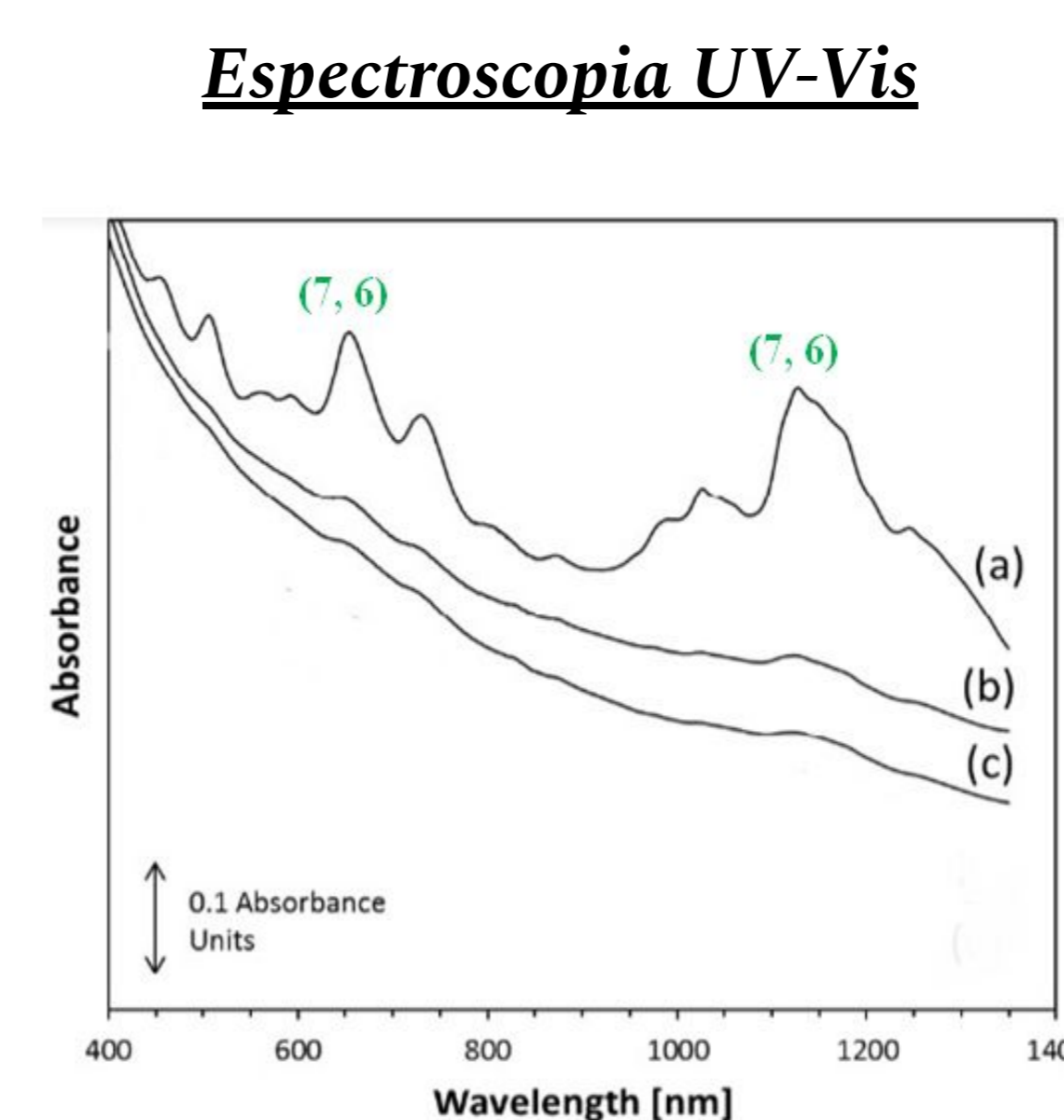


Figura 3. Espectros experimentales obtenidos para dispersiones en dodecibenceno sulfonato de sodio de (a) NTCPU, (b) NTCPU/p-AB y (c) NTCPU/p-But.

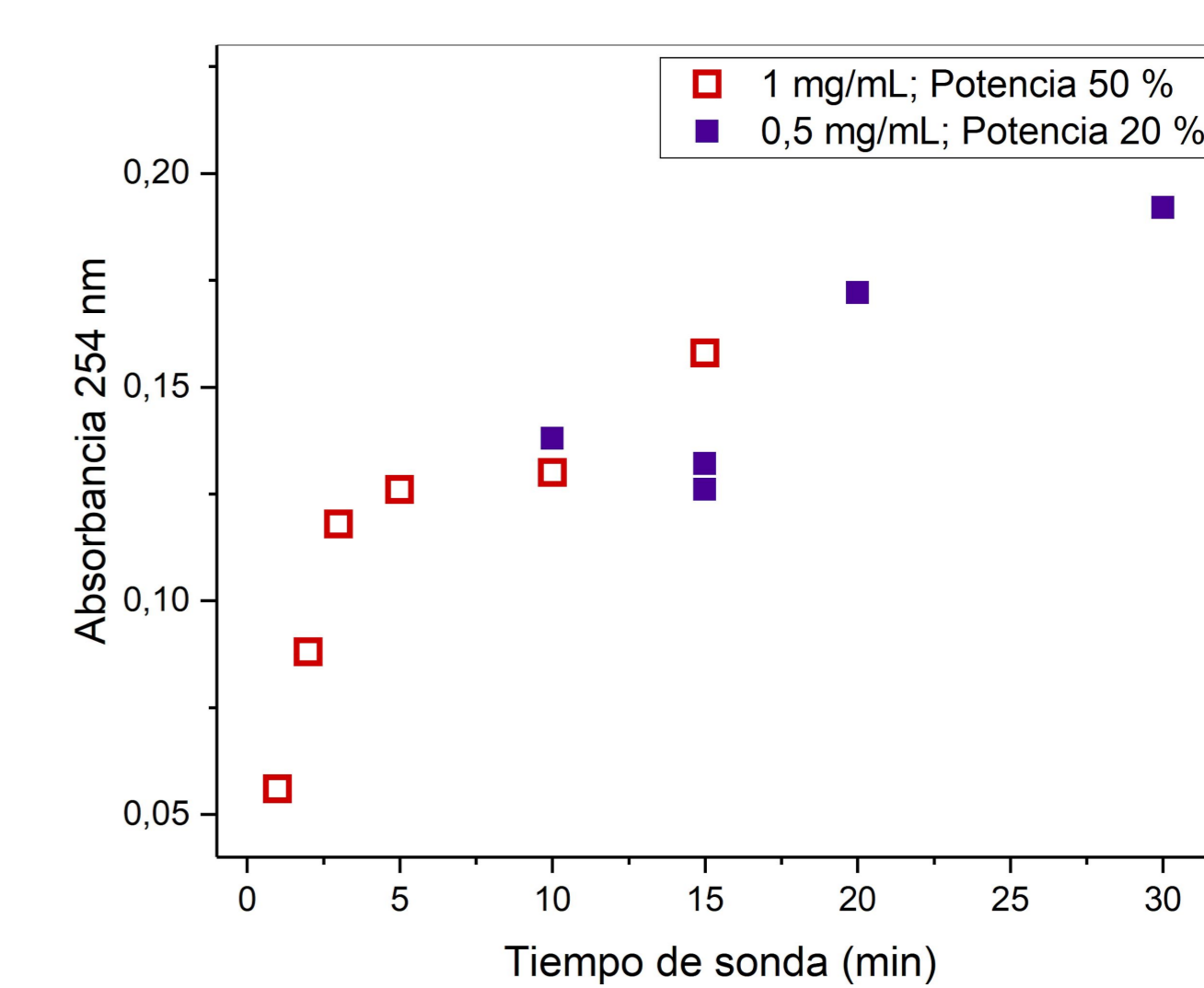


Figura 5. Efecto del tiempo de aplicación de la sonda en la eficiencia de la dispersión de NTCPU/p-But en etanol/agua 50/50 V/V.

- Al aumentar el tiempo de tratamiento ultrasónico aumenta la absorbancia y, por lo tanto, la cantidad de nanotubos individuales en la dispersión.
- El proceso de exfoliación empleando una potencia del 20 % de la sonda ultrasónica sería más eficiente teniendo en cuenta que la concentración de nanotubos en esas muestras es menor.
- Se deben complementar estos estudios analizando la estabilidad coloidal en el tiempo y obteniendo imágenes de microscopía SEM o TEM para evaluar el daño estructural ocasionado por el tratamiento ultrasónico.

CONCLUSIONES

- Mediante espectroscopia UV-Vis, FTIR, Raman y por termogravimetría se verificó la funcionalización de los nanotubos e incorporación de los grupos -COO⁻ sobre las superficies nanoestructuradas.
- El porcentaje de funcionalización calculado mediante TGA fue mayor para los NTCPU/p-But (25,6 %) respecto a los NTCPU/p-AB (21,3 %).
- Las condiciones de trabajo a futuro para la modificación de electrodos serían una concentración de nanotubos de 0,5 mg/mL y 20 % de potencia de la sonda ultrasónica.
- Los grupos carboxílicos expuestos a la superficie permitirían el anclaje de lectinas o boronolactinas mediante uniones amida para la aplicación de estos nanomateriales en el desarrollo de glicobiosensores.

REFERENCIAS

- [1] M. S. Hasnain and A. K. Nayak, SpringerBriefs Appl. Sci. Technol., 2019, 21–28.
[2] Schirowski M., Frank H., Hirsch A., Chem. Eur. J. 2019, 25, 1-9

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el soporte financiero de CONICET, Secyt- UNC, ANPCyT. M. B. Piccoli agradece la beca EVC-CIN otorgada.