
Alternativas para la Funcionalización de NTC's. Aplicación en nanomateriales poliméricos

¹Christian Javier Cabello Alvarado, ¹Aidé Sáenz Galindo, ¹Lluvia López López,

¹Catalina Pérez Berúmen, ²Carlos Ávila Orta, ²L.C.Q. Janeth A. Valdez Garza

¹Universidad Autónoma de Coahuila. Facultad de Ciencias Químicas. Dpto. de Química Orgánica. Blvd. V. Carranza s/n, Col. República Oriente, Saltillo, Coahuila México, C.P.25280. Centro de Investigación en Química Aplicada,

²Dpto. de Materiales Avanzados, Blvd. Enrique Reyna Hermosillo No.140, Saltillo, Coahuila México. C.P.25250

Alternatives for the functionalization of NTC's. Application in polymeric nanomaterials

Alternatives per a la Funcionalització de NTC's. Aplicació en nanomaterials polimèrics

Recibido: 14 de junio de 2011; revisado: 3 de julio de 2012; aceptado: 5 de julio de 2012

RESUMEN

En el presente documento se exponen diferentes alternativas de funcionalización de nanotubos de carbono (NTC's), empleando diferentes metodologías: mediante ultrasonido, microondas, calentamiento convencional entre otras, destacando que cada una de las diferentes metodologías presentan ventajas y desventajas, tomando en cuenta los diferentes tipos de NTC's así como las diferentes vías de síntesis para la obtención de estos. También se exponen diferentes aplicaciones de nanocompositos a base de diferentes polímeros comerciales que presentan cierto grado de conductividad y como se ven favorecidos al ser mezclados con NTC's, mejorando esta propiedad entre otras.

Palabras clave: funcionalización, nanotubos de carbono, ultrasonido, microondas, nanocompositos

SUMMARY

In this document we presents some alternatives for the functionalization of carbon nanotubes (NTC's), using different methodologies: ultrasound, microwave, conventional heating among others, each of the different methods have advantages and disadvantages, depending the types of NTC's and the differents synthetic routes for obtaining them. Also we expose various applications based in nanocomposites with differents commercial polymers that have good degree of conductivity, and are favored them when be mix with NTC's, improving this property.

Keywords: functionalization, carbon nanotubes, ultrasound, microwave, nanocomposites

RESUM

En aquest document s'exposen diferents alternatives de funcionalització de nanotubs de carboni (NTC's), emprant diferents metodologies: mitjançant ultrasò, microones, escalfament convencional entre altres, destacant que cadascuna de les diferents metodologies presenten avantatges i desavantatges, tenint en compte els diferents tipus de NTC's així com les diferents vies de síntesi per a l'obtenció d'aquests. També s'exposen diferents aplicacions de nanocompositos a base de diferents polímers comercials que presenten cert grau de conductivitat i com es veuen afavorits en ser barrejats amb NTC s, millorant aquesta propietat entre altres.

Paraules clau: funcionalització, nanotubs de carboni, ultrasò, microones, nanocompositos.

*Autor para la correspondencia:
christian_cabello@uadec.edu.mx

INTRODUCCIÓN

En los últimos años la nanotecnología ha revolucionado notablemente diferentes áreas como: medicina [1], industria metal-mecánica [2], polímeros [3,4], etc., por mencionar alguna se han visto beneficiadas de manera sorprendente. Actualmente la nanotecnología busca solucionar problemas reales encontrando alternativas vanguardistas, tomado en cuenta el medio ambiente y al hombre, prometiéndole con esto, beneficios de todo tipo. Los NTC's son parte fundamental del desarrollo de la nanotecnología, fueron descubiertos y desarrollados en 1991[5]. Las estructuras de carbono de este tipo tienen una gran importancia debido a su nanoestructura y a sus diferentes aplicaciones [6]. En la figura 1 se muestran las diferentes estructuras que pueden presentar los NTC's.

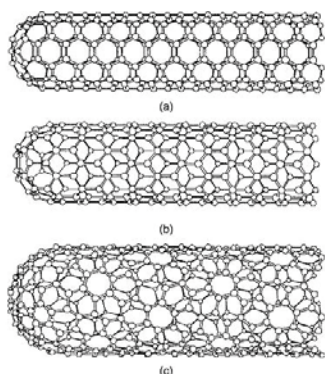


Figura 1. a) Estructura de brazo de silla, b) estructura de zigzag, c) estructura quiral.

Existen diferentes métodos sintéticos para la obtención de NTC's, como lo es por evaporación láser, mediante arco de carbono y por deposición química de vapor [7]. Los NTC's se forman enrollándose en un eje que presenta diferentes orientaciones en el plano del grafeno siempre y cuando no sean paralelas a los enlaces C-C. Presentan ambos extremos sellados, lo que implica la introducción de formas pentagonales en cada extremo, estructuras de mitad de un fullereno. En la figura 2 se muestra una lámina de grafeno y los vectores que forman los NTC's.

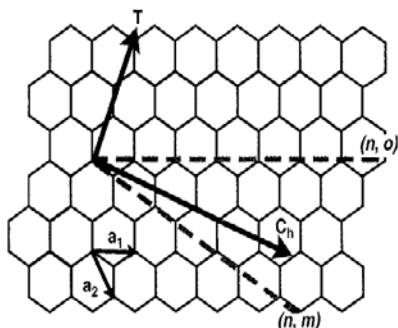


Figura 2. Lámina de grafeno donde están los vectores a_1 y a_2 , y el eje T alrededor del cual se enrolla el tubo, y el vector circunferencial C_n a 90° del eje T , todo esto es para una estructura de zigzag.

Existen nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT's) y nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT's).

Dependiendo del método de síntesis pueden o no quedar restos de partículas metálicas que en su mayoría se utilizan como catalizadores, es común que ocurra este suceso en los SWCNT's encontrándose pequeñas partículas metálicas en los extremos.

Desde el punto de vista de su comportamiento eléctrico, estas estructuras muestran un amplio margen de propiedades, comenzando por su característica como semiconductor hasta presentar, en algunos casos, superconductividad. Este amplio margen de conductividades viene dado por relaciones fundamentalmente geométricas, es decir, en función de su diámetro, torsión y el número de capas de su composición. En el estado metálico, la conductividad de los NTC's es muy alta. Se ha considerado que pueden conducir mil millones de amperios por centímetro cuadrado, en cambio los alambres de cobre fallan a un millón de amperios por centímetro cuadrado porque el calentamiento por resistividad funde el alambre. Los NTC's poseen muy pocos defectos para dispersar los electrones y por tanto, muy baja resistencia, también presentan una alta conductividad térmica, casi en un factor de dos más que la del diamante. La resistencia a la tensión de los NTC's es de aproximadamente de 45 mil millones de pascal. Las aleaciones de acero de alta resistencia se rompen a unos 2 mil millones de pascal. Por tanto, los NTC's son unas 20 veces más resistentes que el acero. Los MWCNT's presentan propiedades mecánicas mejoradas en relación a los de pared simple [8].

La aplicación y potencial biológico de los NTC's han sido escasamente probados debido a su reciente descubrimiento. La principal barrera a vencer en lo que se refiere a la aplicación biológica de los NTC's es su biocompatibilidad y la solubilidad en soluciones acuosas [9].

Mediante modificación química, se pueden introducir a los NTC's grupos funcionales específicos tales como grupos amino, epóxidos, ácidos carboxílicos o aldehídos que permiten reaccionar con otras moléculas [10]. Los ácidos carboxílicos son compuestos del tipo RCO_2H y son una de las clases de compuestos orgánicos que fácilmente se pueden convertir mediante simples reacciones químicas en otro tipo de compuestos orgánicos. Otros grupos importantes en la funcionalización de los NTC's son los aldehídos debido a que son compuestos orgánicos caracterizados por poseer el grupo funcional CHO, estos grupos en la actualidad son de gran interés debido a que existen pocos reportes al respecto. El grupo amino es considerado un grupo funcional muy atractivo debido a su naturaleza, derivado del amoníaco [11]. Derivado del grupo amino se encuentran las amidas, compuesto orgánico cuyo grupo funcionales del tipo $RCO-NR'R''$ [12], este tipo de compuestos son ampliamente usados en aplicaciones farmacéuticas [13]. Por lo que se ha despertado gran interés en el área de nanotecnología [14].

Los MWCNT's presentan como desventaja la pobre solubilidad en diferentes solvente polar y no polar, para tratar de solucionar tal problema se recurrió a la funcionalización química empleando diferentes mezclas de ácidos inorgánicos como H_2SO_4/HNO_3 [15] entre otras rutas de funcionalización. Así también se han desarrollado diferentes metodologías para la alteración química de la superficie de los MWCNT's [16]. En la tabla 1 se muestran algunas técnicas de funcionalización así como el grupo funcional que se une al NTC's de manera covalente, además algunos efectos y aplicaciones potenciales.

Tabla 1. Algunos métodos de funcionalización de NTC's con interés en aplicaciones biológicas [1]

Método de Funcionalización	Grupo(s) funcional(es) unido(s)	Efecto y/o aplicación potencial
Halogenación	Flúor elemental. Reacciones posteriores de sustitución con grupos alquilo, diaminas y dioles.	Se genera un material aislante con solubilidad moderada en soluciones alcohólicas. Solubilización en solventes orgánicos, ácidos diluidos y agua: formación de sitios de unión a biomoléculas.
Cicloadición	Diclorocarbenos, radicales, fluoroalquilo y grupos amino.	Inmovilización covalente de moléculas como aminoácidos péptidos y ácidos nucleicos con interés particular en química medicinal.
Adición radicállica	Formación de enlaces C-C y acoplamiento oxidativo de aminas aromáticas con formación de enlaces C-N.	Generación de sitios para el injerto de ácidos nucleicos.
Adición electrofílica	Adición electrofílica de CHCl_3 , seguida de hidrólisis alcalina y posterior esterificación a los grupos OH formados.	Resulta en mayor solubilidad de los nanotubos, lo que permite la caracterización espectroscópica del material.
Ozonólisis	Grupos carboxilo, éster, cetona, aldehído y alcohol.	Mediante este proceso se pueden unir moléculas activas a las paredes y los extremos de los NTC's. Ampliando el espectro de reactividad química.
Funcionalización Mecano-química	La molienda en atmósferas reactivas producen NTC's cortos con grupos amino, amida, tioles y mercaptanos, o si es con KOH, en el caso de NTC's, en una superficie cubierta de grupos OH	Generación de sitios de unión para otras moléculas y mayor solubilidad en agua para el caso de la molienda con KOH.
Activación por plasma	Cadenas de aminodextrano	Superficie altamente hidrofílica debido a la presencia de moléculas tipo polisacárido.
Injerto de polímeros	Carbaniones poliméricos, poliuretano y poliestireno.	Las cadenas largas de polímeros ayudan a disolver los nanotubos en un amplio rango de solventes.

En la activación de nanoestructuras de carbono, se ha visto la necesidad de generar nuevos procesos de síntesis de dichos materiales. Recientemente se han producido varios estudios dedicados al efecto del tratamiento en la superficie de los NTC's [17]. La funcionalización de los MWNTC's, abre una gran ventana de aplicaciones ya que aunado a sus propiedades derivadas de su estructura "original" se suman las producidas por su funcionalización o bien la modificación superficial.

Existen diferentes metodologías de funcionalización empleando diferentes fuentes de energía alterna como lo son: microondas, ultrasonido, plasma, electroquímica, etc., los cuales son algunos de los métodos de funcionalización aplicados hasta ahora. Sin embargo siguen destacando principalmente los métodos químicos a base de agentes oxidantes como ácidos minerales, fluoruros y sales de diazónio. Mediante este tipo de métodos se logran obtener grupos carboxilato o bien se llega a modificar superficialmente los MWCNT's con grupos funcionales de este tipo: CO_2 , $-\text{SH}$, Ar - etc., los cuales ayudan a facilitar su procesabilidad, debido a que mejoran en gran medida la solubilidad frente a solventes polares y no polares, según su naturaleza. Poco se ha investigado sobre métodos físicos como radiaciones UV, formadora de radicales libres y ozonólisis [18].

Existen otros métodos de funcionalización de NTC's como es la depositación de vapor químico (CVD), someténdolo a un tratamiento por plasma [19-20], adición electrofílica y funcionalización mecanoquímica [21], etc., entre otros, algunos de estos necesitan largos tiempos de reacción y una cantidad considerable de energía para que se puedan llevar a cabo.

Los métodos de funcionalización como la oxidación, amidación y aminación para NTC's pueden crear sitios de unión más activos en la superficie de éstos. Por medio de estos métodos se pueden unir moléculas biológicas, tales como lípidos, proteínas, etc., compuestos muy interesantes por sus posibles aplicaciones en el área de la salud. Un primer aspecto que la funcionalización modifica, es la solubilidad. La solubilidad de los MWCNT's, ya sea en solventes polares o no polares, permite la interacción molecular de los MWCNT's con cualquier otra molécula o nanoestructura tomando en cuenta su naturaleza química. Esta situación permite que de manera covalente, o no covalente la pared del MWCNT's interaccione con moléculas o partículas metálicas, semiconductoras, poliméricas, etc. [22].

FUNCIONALIZACIÓN DE MWCNT'S ASISTIDO POR ULTRASONIDO

Se sabe que la radiación ultrasónica, representa una herramienta útil, ya que además de lograr una buena dispersión homogénea, ayuda a activar los enlaces para promover una funcionalización más rápida [23-25].

Para una buena dispersión de MWCNT's se ha usado la sonoquímica de la cual se encontró que los MWCNT's tratados mediante este tipo de radiación da lugar a una dispersión uniforme [26]. Actualmente existen diversos reportes de NTC's funcionalizado mediante la técnica de ultrasonido para aplicaciones en pilas de combustible como soportes de catalizadores ya que admiten una den-

sidad de potencia muy elevada en comparación que los electrodos comunes [27].

El uso del ultrasonido en la síntesis química ha sido ampliamente usado como fuente energética no convencional, empleándolo en investigaciones relacionadas con la activación de metales, así como la síntesis de compuestos organometálicos y de coordinación, en catálisis, en electroquímica [23], así también es útil en la preparación de recubrimientos a base de diferentes metales y diversas reacciones de sustituciones nucleofílicas [29-31].

FUNCIONALIZACIÓN DE MWCNT'S ASISTIDO POR MICROONDAS

Las microondas representa una gran alternativa para la funcionalización de MWCNT's ya que gracias a este tipo de radiación se presentan tiempos de reacción más cortos en relación a la radiación ultrasónica [32].

La radiación por microondas además de ser otra opción para la modificación de MWNTC's se utiliza como un método para la producción de NTC's alineados y en multicapas, los cuales se aplican específicamente en el diseño de biosensores, sistemas de purificación, nanosistemas de emisión catódica, electrodos, etc., [33,34].

La alta energía utilizada en este procedimiento reduce los tiempos de reacción al orden de minutos en comparación con los procesos convencionales de funcionalización [35]. Existen interacciones entre MWNTC's y la irradiación de microondas que se utiliza para la oxidación, purificación y modificación de los NTC's, pero debido a daños en la estructura (incluso de baja irradiación de energía de microondas) la mayoría de las investigaciones hasta la fecha se han hecho en solución acuosa [36]. El calentamiento por microondas se ha convertido en una herramienta importante debido a la ejecución eficiente de las reacciones orgánicas [37] excelentes rendimientos suelen ser obtenidos dentro de los tiempos de reacción considerablemente bajos que los obtenidos mediante calentamiento convencional.

En el ámbito de la funcionalización MWNTC's asistida por microondas, se han reportado para diferentes ácidos como lo son HNO_3 y H_2SO_4 [38], para amoníaco [39], empleando ácidos de Lewis como el 3-cloropropeno [40], entre otros. Existen pocos reportes empleando microondas focalizadas [41].

Actualmente las microondas son utilizadas en la química superficial para la funcionalización de SWCNT que da como resultados un incremento en la solubilidad frente a diferentes solventes polares y no polares [42], al utilizar microondas para la síntesis de NTC's la energía suministrada por el campo magnético de la onda es depositada al material a través de interacciones de tipo molecular, las ventajas en este método es el de un calentamiento selectivo, uniforme y volumétrico, además de una gran rapidez en la velocidad de reacción [43-48].

Sin embargo existen otras metodologías, recientemente se ha propuesto el empleo de métodos menos severos para la incorporación de grupos funcionales en la superficie de MWCNT's, donde uno de los métodos más prometedores es el empleo de plasma [49]. Este procedimiento ha demostrado ser efectivo para modificar superficialmente diversas nanoestructuras, además de ser una técnica versátil, ya que se puede tener control del grupo funcional que se enlazará en la superficie de los MWCNT's.

NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS

Los diferentes polímeros comerciales como lo son: poliácridatos, poliestirenos, polipirroles y poliácridamidas se están empleando como matrices poliméricas para la obtención de nanomateriales al mezclarlos con MWCNT's y MWCNT's-funcionalizados, esto para mejorar sus propiedades y así tener distintas aplicaciones en el área eléctrica como aislantes; en medicina como biosensores y sensores; en biotecnología para la liberación de algunos fármacos, en química como catalizadores, por mencionar algunos ejemplos [50-51].

El polipirrol (PPY) es un polímero conductor el cual presenta un alto potencial para sus aplicaciones tanto a nivel científico como tecnológico. La conductividad de este material es del orden de 10^{-5} S/cm, pero al doparlo la conductividad puede aumentar considerablemente, hasta el orden de 100 veces [52].

El poliestireno (PS) considerado un polímero termoplástico se obtiene de la polimerización del estireno. Existen cuatro tipos principales: el PS cristal, que es transparente, rígido y quebradizo; el PS de alto impacto resistente y opaco, el PS expandido considerado muy ligero, y el PS extruido, similar al expandido pero más denso e impermeable. Las ventajas principales del PS son su facilidad de uso y su costo relativamente bajo. Estas ventajas determinan las aplicaciones de los distintos tipos de PS. El PS se utiliza principalmente en la fabricación de objetos mediante moldeo por inyección. Algunos ejemplos: carcasas de televisores, impresoras, puertas e interiores de frigoríficos, maquinas de afeitar desechables, juguetes. Según las aplicaciones se le pueden añadir aditivos como por ejemplo sustancias ignífugas o colorantes [53-54].

En la tabla 2 se muestran las conductividades de algunos de los polímeros comerciales de interés.

Tabla 2. Conductividad de los polímeros a utilizarse como superficies conductoras en el área de medicina.

Polímero	Conductividad (S-cm ⁻¹)
Poliestireno	10^{-15} – 10^{-20}
Poliamida	10^{-10} – 10^{-15}
Polipirrol	10^{-5}
Poliácridato	Esencialmente no conductor
Polimetilmetacrilato	Esencialmente no conductor

Los compuestos NTC's con polímeros llamados nanomateriales poliméricos o bien nanocompuestos poliméricos, han atraído la atención recientemente, estos materiales se caracterizan por una alta resistencia mecánica, y de conductividad eléctrica y térmica, en comparación a la fibra de carbono convencional o de fibra de vidrio, los compuestos NTC's-polímero son fácilmente moldeables. Sin embargo, el desafío al obtener estos nanomateriales es: la dispersión de los NTC's en la matriz de polímero sin agresión y mejorar la adherencia de los NTC's con la interfase de la resina. Una forma de resolver estos problemas es mediante modificaciones en las propiedades superficiales con la introducción de algunos grupos funcionales, tales como OH, -COOH, NH_2 , HNCOO, entre otros. Actualmente se ha reportado la obtención de películas de poliácridato con MWCNT's donde se ven favorecidas ciertas propiedades como: aumento en las propiedades mecánicas, utilizando ultrasonido como técnica de síntesis de los nanomateriales [55].

Así mismo se tiene evidencia del estudio realizado en la evaluación de diferentes nanomateriales compuestos por

SWCNT's y PS donde se estudió la influencia de la síntesis de los SWCNT's obtenidos mediante tres diferentes vías: HiPco (obtenidos mediante alta presión), CoMoCat (método catalítico por descomposición de CO), y sintetizados por vaporización con láser (PLV).

Los NTC's se incorporaron a la matriz de PS mediante solubilidad en cloroformo, obteniéndose como resultado respecto a conductividad eléctrica que los materiales compuestos con SWCNT's presentan los más altos valores de conductividad al ser comparados con los polímeros originales [56].

Los polímeros conductores, tales como PPY, con conductividad eléctrica estable al ambiente, presentan procesamientos por polimerización electroquímica fácil y controlada. Sin embargo han emergido como materiales promisorios en el desarrollo de planos del tipo de biosensores electroquímicos [57,58].

Modificando la superficie de este tipo de polímeros se pueden incorporar en un solo paso NTC's o nanoalambres funcionalizándolos con diferentes grupos funcionales orgánicos [59], aumentando así ciertas propiedades como la conductividad eléctrica.

Durante la última década, las aplicaciones de potencial biológico con los SWNT's y MWNT's especialmente las interacciones con proteínas han sido estudiadas en el desarrollo de geles que contienen poliacrilamida, además se ha reportado la gran utilidad de los NTC's para ser detectado en el suero humano, esto para apoyar diferentes tratamientos en pacientes con enfermedades hepáticas [60] esto es alguna de las tantas aplicaciones que los NTC's pueden presentar [61].

Algunos nanocompuestos a base de MWNTC's-polímero, por ejemplo, óxido de polietileno y poliacrilamida utilizados como películas, han sido investigados en relación a sus propiedades estructurales, eléctricas y mecánicas. Empleando diferentes relaciones en porcentos en peso entre 0 y 5% en peso de MWNT's y estos han sido preparados por técnicas en solución. Con mayor concentración de MWNTC's 5% en peso mostraron un aumento de ocho órdenes de magnitud en la conductividad. Con respecto a la poliacrilamida pura, la conductividad de la película compuesta por poliacrilamida-MWNTC's (3% en peso) aumenta seis órdenes de magnitud [62].

Desde que se conoció la existencia de los NTC's se han ido descubriendo sus interesantes propiedades y éstas han abierto un mundo de posibles aplicaciones en las que continuamente se consiguen importantes progresos.

Los NTC's se plantean como una promesa revolucionaria en medicina, el esfuerzo de investigadores en esta área es muy grande dado el enorme potencial que poseen para realizar diferentes funciones como son la liberación de fármacos, en resonancia magnética, estructuras para regeneración ósea, neuroprótesis visuales, músculos artificiales además podrían utilizarse como sensores para desarrollar material quirúrgico inteligente. En química pueden participar en procesos como adsorción y absorción, catalizadores y electrosíntesis [63-65].

Actualmente, a los NTC se les ha involucrado en varias investigaciones debido a su capacidad de ser funcionalizados, uniendo a su superficie ligandos de interés médico para utilizarlos como biosensores, marcadores fluorescentes a escala molecular, sondas y acarreadores. Además, por su tamaño pueden transitar libremente a través de la circulación sanguínea y atravesar la barrera encefálica, el epitelio estomacal y pueden ser filtrados por el bazo y el

riñón, convirtiéndose en una gran alternativa para el área terapéutica. A continuación se mencionarán algunas de las aplicaciones donde se han obtenido resultados prometedores en el área médica [66]. Actualmente algunos biomateriales con NTC's funcionalizados demuestran claramente excelente biocompatibilidad y se espera que se puedan implementar sus propiedades que pueden ser explotadas en el área biomédica mediante dispositivos de seguridad [67].

Actualmente existe un enorme interés de la comunidad científica por el área de nanotecnología. Numerosas empresas también observan con atención los avances científicos que se producen por las ventajas competitivas y económicas que tendría la incorporación de NTC's en el desarrollo de sus productos.

CONCLUSION

En este trabajo se resumen algunos métodos para la funcionalización de MWCNT's y SWCNT's, como son el ultrasonido y el microondas así como algunas aplicaciones actuales que se estudian.

Estas tecnologías mencionadas anteriormente además de ser técnicas amigables con el medio ambiente abren grandes vertientes para la exploración de la funcionalización de MWCNT's y SWCNT's, empleando grupos funcionales específicos.

Al crear nanocompuestos a base de polímero y NTC's del tipo de SWCNT's y MWCNT's se ha demostrado que se mejoran muchas propiedades dependiendo de las características de los polímeros utilizados. Como lo son las propiedades mecánicas, conductividad, entre otras.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Coahuila, así como al Programa de Ciencia y Tecnología de los Materiales y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca de doctorado otorgada No. 290952.

BIBLIOGRAFÍA

1. Pastrana H. F., Ávila A., *Revista de Ingenierías.*, 25, 60-69, (2007).
2. Uchida T., Kumar S., *J. Appl. Polym. Sci.*, 98, 985-989, (2005).
3. Kim K.H., Jo W. H. *Macromolecules*, 40, 3708-3713, (2007).
4. Hu X., An H., Li Z M, Geng Y., Li L., *Macromolecules*, 42, 3215-3218, (2009).
5. Iijima, S. *Nature*, 354, 56-58, (1991).
6. Wiley J., *Introduction to Nanotechnology*, Reverte, New Jersey. U.S.A., (2007).
7. Hernandez Y., Holguna G., Baqueroa M., Gomez Baquero F., *Revista Colombiana de Física*, 36, 2, (2004).
8. Hafner, J.H., Cheung, C. L., Lieber C. M., *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 9750, (1999).
9. Balandrán Quintana R. R., Romero Rillegas G. I., Mendoza-Wilson A. M., Rogerio R., *Revista de Ciencia y tecnología das Américas*, 331-336, (2008).

10. Zammattéo N. y Col., *J. Analyt. Biochem.*, 283, 143-150, (2000).
11. Friddle R. W., Lemieux M. C., Cicero G., Artyukhin A. B., Tsukruk V. V., Grossman J. C., Galli G., Noy A., *Nature Nanotechnology*, 2, 692 – 697, (2007).
12. Odian G., *Principles of Polymerization*, 4a Edición, (2004).
13. Abbate E. H., Palmero D. J., Cufre M., Doval A., Esteban R., Kuriger A., Lomondi L., Morafía E., Musilla R., Pibida C., Putruele A. M., Tanco S., Vescovo M., *Especial Medicina*, Buenos Aires , 67, 295-305. (2007).
14. González E., Gil E., De Castro C., Téllez N., *Scientia et Technica* Año XIV, No 40, 0122- 1701, (2008).
15. Koval' A. A., Shevchenko V. G., Shchegolinkhin A. N., Nedorezova P.M., Klymakina A. N., Ladyshev, A. M., *Macromolecules*, 41, 7536-7542, (2008).
16. Tasis D., Tagmatarchis N., Bianco A., Prato M., *Chem. Rev.* 106, 1105-1136, (2006).
17. Zhandos N., Utegulovaland D., Mast B., *Journal of Applied Physics*, 97, 104324, (2005).
18. Gonzáles G., *Acta Microscopica*, Vol. 19, No. 2, 196 – 201, (2010). De Jonge, N., Lamy, Y., Kaiser, M., *Nanolett.*, 3, 1621, (2003).
19. Bubert H., Haiber S., Brandl W., Marginean G., Heintze M., Bruser V. *Diamond and Related Materials*, 12, 811–815, (2003).
20. Vesali Naseh M., Khodadadi A. A., Mortazavi Y., Alizadeh Sahraei O., Pourfayaz F., Mosadegh Sedghi S., *Engineering and Technology*, 49, 177-179, (2009).
21. Jia G., Wang H., Yan L., Wang X., Pei R., Yan T., Zhao Y., Guo X., *Environ. Sci. Technol.*, 39, 1378, (2005).
22. Ajayan P. M., Ebbesen, T. W., *Rep. Prog. Phys.* 60, 1025, (1997),
23. Zaragoza Contreras E.A., Lozano-Rodríguez E.D., Roma Aguirre M., Antunez Flores W., Hernandez Escobar C.A., Flores Gallardo S. G., Aguilar Elguezabal A., *Micron*, 40, 621–627, (2009).
24. Li Q., Ma Y., Mao C., Wu C., *Ultrasonics Sonochemistry*, 16, 752–757, (2009).
25. Anoop A., Agarwal U.S., Anuya N., Rani J., *European Polymer Journal*, 43, 2279–2285, (2007)
26. Xing, Y., *J. Phys. Chem. B*, 108, 19255, (2004),
27. Wu G., Chen Y.S., Xu B.Q., *Electrochem. Commun.*, 7, 1237–1243, (2005).
28. Maikel M., *Sensible Sonochemistry*, Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, ISBN: 978-90-386-1438-0, (2008).
29. Ovalle Rodríguez J.O., “Estudio de Reacciones de Sustitución Nucleofílicas para la Obtención de Amidas y Éteres Mediante Fuentes de Activación No Convencionales”, Tesis de Licenciatura, U.A. de C., Depto. de Química Orgánica, (2009).
30. Sánchez Eguía B.N., “Obtención de Amida derivadas de la Anilina con Posibles Aplicaciones Farmacéuticas”, Tesis de Licenciatura U.A. de C., Depto. de Química Orgánica U.A. de C., (2010).
31. [Wang Z. C., Zhao D. D., Zhao G. Y., Li H. L., *J Solid State Electrochem*, 13, 371–376, (2009).
32. Wang Y., Iqbal Z., Mitra S., *Science Carbon*, 43, 1015–1020, (2005)
33. González E., González F., *Centro de Ciencia y Tecnología Nanoescalar*, (2009).
34. Bonduel D., Alexandre M., Monteverde F., Dubois P., *Chem Comm*, 181-183, (2005).
35. Bethune D.S., Kinag C.H., Devrics M.S., Gorman G., Savoy R., Vascuez J., *Nature*, 363, 605–7, (1993).
36. Raghuveer M., Agrawal S., Bishop N., Ramanath G., *Chem Mater*, 18(6), 1390–1393. (2006)
37. Yubing W., Zafar I., Somenath M., *Department of Chemistry and Environmental Science*, 138, (2005).
38. Wu Z. et al, *Talanta*, 72, ,1336–1341, (2007).
39. Rajamohan R., Poondra J. Turner, *Org. Lett*, 7, 863–866, (2005).
40. Ramanathan, T., Fisher, T., Ruoff, S., Brinson, L.C. *Chem. Mater.*, 17, 1290-1295, (2005)
41. Cabello Alvarado C.J., “Obtención de Nanomateriales Poliméricos con Aplicaciones Industriales Empleando Nanotubos de Carbono de Pared Múltiple Funcionalizados Mediante Metodologías Verdes”, Tesis de Doctorado en proceso, U.A. de C., Facultad de Ciencias Químicas Depto. de Química Orgánica (2011).
42. Della F., Meneghetti M., Menna E., *Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruct*, 11-25. (2003).
43. González E., Gonzales F., *Universitas Scientiarum*, Vol. 13, No. 3, 258-266,(2008).
44. García Yeverino L. A., “Síntesis de Nuevas Arquitecturas Macromoleculares Termorreversible”, Tesis de Licenciatura, U.A. de C., Depto. de Química Orgánica, (2006).
45. Talemi P. H., Cervini R., Simon G. P., *J Nanopart Res*, 12,393–403, (2010).
46. Nigrovski, Scholz P. Krech, T., Qui N.V., Pollok K., Keller T., *Catalysis Communications*, 10, 1473–1477, (2009).
47. Liu J., Rodríguez M., Zubiri I, Vígolo B., Dossot M., Fort Y., Ehrhardt J. J., McRae, E., *Carbon*, 45, 885–891, (2007).
48. Tian R., Wang X., Li M., Hu H., Chen R., Liu F., Zheng H., Wan L., *Applied Surface Science*, 255, 3294–3299, (2008).
49. Cruz Delgado V. J., Esparza-Juárez M. E., España-Sánchez B. L., Rodríguez-Hernández M. T., Ávila-Orta C. A., *Sociedad Mexicana de Superficies y Vacío*, 20, 6-11, (2007).
50. Bagrodia S.; Germinario L. T.; Layne P. R., Wesley J., Jr. No. de Patente ES 2 183 520 T3, (2000).
51. Montoya y J, Calderon, *Scientia et técnica* año XIII, No 36 (2007).
52. Méndez Y., Zúñiga C., Gómez Baquero F., Duarte Ruiz Á., *Revista de ingeniería*, 29, 41-51, (2009).
53. Mejias Sánchez Y., Cabrera Cruz N., Toledo Fernández A. M., Duany Machado O. J. IV, *Revista Cubana de Salud Pública*, 35, 1-9, (2009).
54. Joseph J.P., *Potential and Challenges*, 2a edición, Cap. 4. 8194-5297-1, (2004).
55. Duane J. P., *Modern Styrenic Polymers*, 471, 49752-5, (2003).
56. Tchoul M. N., Ford W. T., Ha M. P., Chavez I. , Grady B. P, Lolli G., Resasco D. E., Arepalli S., *Chem. Mater.*, 20, 3120–3126 (2008).
57. White H. S., Kittleson G. P., Wrighton M. S., *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 5375-5377, (1984).
58. Olivas Armendáriz I., García Casillas P., Martel Estrada A., Martínez Sánchez R., Martínez Villafañe A., Martínez Pérez C.A., *Rev. Mex. Ing. Quím*, 8, 2, 205-211, (2009).
59. Ramanathan K., Bangar M. A., Yun M., Chen W., Myung N. V., Mulchandani A., *J. Am. Chem. Soc.* 127, 496-497, (2005).

-
60. Guo Y., Huang L.Baeyens., W. R. G., Delanghe J. R., Ouyang D. He, J.. *Nano Lett.*, Vol. 9, No. 4, 1320-1324, (2009).
 61. Cabello Alvarado C. J., Sáenz Galindo A. Pérez Berúmen C., *CienciAcierta*, 24, 27-19, (2010).
 62. Awasthi K., Yadav T. P., Mishra P. R., Awasthi S., Srivastava O. N., *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 31, No. 3, 313-318, (2008).
 63. Harutyunyan A.R., Pradhan B.K., Sumanasekera G.U., Yu E., Korobko. Kuznetsov A.A., *European Cells and Materials*, Vol. 3 , No. 2., 84-87, (2002).
 64. Hurd R. E., No. de patente: PCT/1JS2006/027735, (2008).
 65. Hui Hu B. Z., Mandal S. K., Haddo R. C., *Chem. Mater.* 17, 3235 3241, (2005).
 66. Bianco A., Kostarelos K.; Partidos C.D., Prato M., *ChemComm.*, pp. 571-577, (2004).
 67. Smart et al, *Carbon*, 44, 1034-1047. (2006).