

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

(UNAM)

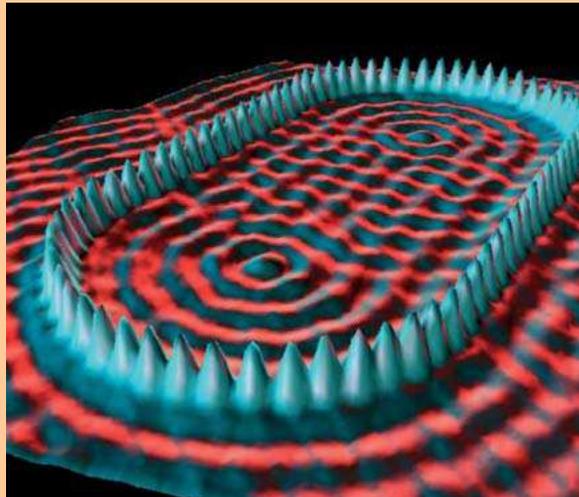
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA

LABORATORIO DE TECNOLOGÍA DE MATERIALES



LECTURAS DE INGENIERÍA 20

INTRODUCCIÓN A LOS NANOMATERIALES



M. en I. Felipe Díaz del Castillo Rodríguez.

CUAUTITLÁN IZCALLI 2012

ÍNDICE

Página.

INTRODUCCIÓN	1
---------------------------	---

CAPITULO 1

NANOTECNOLOGÍA

1.1. VENTAJAS COMPETITIVAS	4
1.2. APLICACIONES DE LA NANOTECNOLOGÍA	4
1.3. CLASIFICACIÓN Y CLASIFICACIÓN DE LOS NANOMATERIALES.....	5
1.4. ASPECTOS INNOVADORES	7

CAPÍTULO 2

NANOMATERIALES BASADOS EN CARBONO

2.1. FULLERENOS	10
2.1.1. Propiedades	11
2.1.2. Distintas variaciones de fullerenos	12
2.1.3. Aplicación actual	16
2.1.4. Posibles riesgos	18
2.2. NANOTUBOS	18
2.2.1. Descubrimiento	20
2.2.2. Métodos de producción	23
2.2.3. Tipos de nanotubos de carbono y estructuras relacionadas	29
2.2.4. Propiedades	30
2.2.5. Posibles Aplicaciones	33
2.3. GRAFENO, EL MATERIAL QUE VA A REVOLUCIONAR LA TECNOLOGÍA	36
2.3.1. Grafeno: entre metal y semiconductor	42
2.3.2. Aplicaciones	43
2.4. EL GRAFANO	46

CAPITULO 3

NANOMATERIALES METÁLICOS

3.1. PUNTOS CUÁNTICOS	48
3.1.1. Otras Aplicaciones	53
3.2. NANOPARTÍCULAS METÁLICAS	54
3.2.1. Método de síntesis	55
3.2.2. Aplicaciones.	58
3.2.3. Nanopartículas metálicas modificadas con ciclodextrinas.	59

CAPITULO 4

DENDRÍMEROS

4.1. PROPIEDADES	63
4.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN	64
4.3. APLICACIONES	66

CAPITULO 5

NANOCOMPOSITOS

5.1. NANOCOMPOSITOS DE MATRIZ CERÁMICA	69
5.2. NANOCOMPOSITOS DE MATRIZ METÁLICA	70
5.3. NANOCOMPOSITOS CON MATRIZ POLIMÉRICA	71
5.3.1. Estructura de los nanocompositos de matriz polimérica	72
5.3.2. Técnicas de preparación de nanocompositos	73
5.3.3 Propiedades de los nanocompositos de matriz polimérica	74
5.4. APLICACIONES DE LOS NANOCOMPOSITOS	76

BIBLIOGRAFÍA	79
---------------------------	-----------

INTRODUCCIÓN

El desarrollo de la Ciencia y Tecnología actuales implican la generación y aplicación del conocimiento en muchas áreas y consecuentemente el estudiante de Ingeniería debe estar al tanto de los mismos, sin embargo, debido a la actualización poco frecuente de los programas y planes de estudio y por las limitaciones propias de semestres de apenas cuatro meses de actividades académicas, es difícil la actualización del estudiante en dichos conocimientos, además, dejar trabajos de investigación no funciona de la manera deseada, ya que en muchas ocasiones se descargan de Internet y se imprimen sin leerlos siquiera, de ese modo, surge la idea de crear una serie de apuntes de temas básicos para el ingeniero actual como son: el endurecimiento superficial del acero, las fundiciones de hierro, la tribología y el desgaste, la superplasticidad, los avances en la industria siderúrgica, superaleaciones, etc.

En este trabajo se presenta una introducción a los nanomateriales que consideran aquellos materiales cuyos principales componentes tengan un tamaño de entre una y 100,000 millonésimas de metro, o lo que es lo mismo, de entre uno y 100 nanómetros. Los nanomateriales se usan actualmente en centenares de aplicaciones y productos de consumo, que van desde la pasta de dientes hasta las pilas, las pinturas o prendas de vestir

ATTE.

Mtro. Felipe Díaz del Castillo Rodríguez

CAPÍTULO 1

NANOTECNOLOGÍA

La palabra "**nanotecnología**" se usa extensivamente para definir las ciencias y técnicas que se aplican al nivel de nanoescala, esto es, medidas extremadamente pequeñas, "nanos" que permiten trabajar y manipular las estructuras moleculares y sus átomos. En síntesis conduciría a la posibilidad de fabricar materiales y máquinas a partir del reordenamiento de átomos y moléculas.

Nota: Recuérdese que un nanómetro equivale en escala a la billonésima parte de un metro ($1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$). En la tabla 1.1 se presentan algunas equivalencias del nanómetro.

Tabla 1.1. Otras equivalencias del nanómetro

• Milímetro: $1 \text{ mm} = 1\,000\,000 \text{ nm}$
• Micrómetro: $1 \text{ }\mu\text{m} = 1000 \text{ nm}$
• Angstrom: $1 \text{ \AA} = 1/10 \text{ nm}$
• Picómetro: $1 \text{ pm} = 1/1000 \text{ nm}$

El desarrollo de esta disciplina se produce a partir de las propuestas de Richard Feynman (Breve cronología - historia de la nanotecnología), Feynman (figura 1.1), quién es considerado el padre de la "nanociencia", premio Nóbel de Física, quién en 1959 propuso fabricar productos en base a un reordenamiento de átomos y moléculas. El gran físico escribió un artículo que analizaba cómo las computadoras trabajando con átomos individuales podrían consumir muy poca energía y conseguir velocidades asombrosas.



Figura 1.1. Richard Feynman, Premio Nobel de Física en 1959

La mejor definición de nanotecnología es esta: La **nanotecnología** es 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

La revolución **nanotecnológica**, se asocia, por una parte, a la "fabricación molecular" cuya viabilidad tendría un impacto enorme en nuestras vidas, en las economías, los países y en la sociedad en general en un futuro no lejano. Entre los efectos, destacan sus potenciales impactos en la medicina, la biología, el medioambiente, la informática, la construcción... En la actualidad los principales avances prácticos ya se dan en algunos campos: nanopartículas, nanotubos... Los progresos -más cuestionados- en materia de nanorobots y autoreproducción son objeto de polémica entre los expertos... Lo que no cabe duda es que la revolución ha comenzado. Y también el debate sobre sus beneficios y riesgos.

Cada año los sectores privados y público en todo el mundo invierten para la investigación básica en nanotecnología entre 4 y 5 mil millones de dólares. En Estados Unidos, la inversión del gobierno rebasa los 1,500 millones de dólares por año, Corea invierte casi 200 millones de dólares al año, Taiwán y China más de cien millones y se espera que para el 2015 la inversión alcance 1 billón (10^{12}) de dólares. Lo anterior convierte a la nanotecnología en el proyecto científico más grande financiado públicamente y se siguen promoviendo iniciativas en nanociencias para aumentar las inversiones. El número de artículos y patentes relacionados con la nanotecnología aumenta día con día

La nanotecnología es una de las áreas más prometedoras de la ciencia y tecnología moderna con un gran impacto económico y social. En ella se trabaja con elementos extremadamente pequeños como una millonésima parte de un milímetro y aún más. Para ello, el ser humano ha tenido que desarrollar técnicas que le permitan, incluso, manipular la materia átomo por átomo.

1.1. VENTAJAS COMPETITIVAS

El campo de la nanotecnología, y en particular el de los nanotubos de carbono (CNT's) es un campo reciente, (fueron descubiertos en 1991), que puede ofrecer soluciones en campos multisectoriales y multidisciplinarios y que tiene importantes implicaciones en Ciencia y Tecnología.

Sus extraordinarias propiedades aseguran una revolución en los modos en que los materiales y productos van a ser obtenidos, siendo la investigación a nanoescala de interés para industrias tales como: productoras de cerámicas, metalurgia, láminas delgadas, electrónica, materiales magnéticos, dispositivos ópticos, catalizadores, almacenamiento de energía y biomedicina.

1.2. APLICACIONES DE LA NANOTECNOLOGÍA

La tendencia va a la alza ya que en 1997 se invirtió a nivel mundial 430 millones de dólares y en el año 2006 ya eran 12.4 mil millones de dólares. Se estima que la venta de productos a base de nanotecnología lleguen a 2.6 billones de dólares en el 2015. En sólo una década, ya se cuentan con más de 3,000 productos reconocidos y son múltiples los que se están creando alrededor del mundo.

2.- Amplio campo de acción.- Debido a su naturaleza, la nanotecnología aplica en diferentes áreas con una gran versatilidad de aplicaciones. Lo anterior facilita encontrar una rama que pueda satisfacer a diferentes gustos e intereses de un emprendedor o inversionista.

3.- Incremento de la calidad de vida.- Gran cantidad de avances en nanotecnología basan sus estudios en el incremento de la calidad de vida y en cómo favorecer al medio ambiente. La manipulación de la materia a este nivel permite crear soluciones para los principales problemas ambientales, de salud, de construcción, energía, etc., colocando a la nanotecnología como la industria con mayor proyección en impacto social y económico.

4.- Inversión a futuro.- Las oportunidades que se abren a diario hablan de una constante innovación y evolución; por ello, las inversiones realizadas en la actualidad, son consideradas inversiones a futuro. La nanotecnología es una industria que día con día descubre nuevas formas de ser aplicada y por tanto de creación de nuevos productos.

5.- Productos innovadores y múltiples beneficios.- Gracias a la naturaleza de la nanotecnología, las recientes aplicaciones y productos creados a partir de ella suelen tener soluciones innovadoras a problemas no resueltos anteriormente, o bien, ofrecer mejores resultados con un nivel de precisión o duración mayor. Hablar de un producto a base de nanotecnología, es hablar de soluciones “inteligentes”.

Expertos en economía y negocios ya lo han declarado en fechas anteriores; las cifras alrededor del mundo en inversión por esta industria, los nuevos centros de investigación, planes de estudio, institutos, etc., son sólo una muestra del impulso que día a día crece. En la actualidad, ya son diversos los “nano-productos” tanto en tiendas especializadas como en canales más accesibles y la misma publicidad cotidiana

1.3. DEFINICIÓN Y CLASIFICACIÓN DE LOS NANOMATERIALES

Los **nanomateriales** son materiales con propiedades morfológicas más pequeñas que un micrómetro en al menos una dimensión. A pesar del hecho de que no hay consenso sobre el tamaño mínimo o máximo de un nanomaterial, algunos autores restringen su tamaño de 1 a 100 nm, una definición lógica situaría la nanoescala entre la microescala (1 micrómetro) y la escala atómica/molecular (alrededor de 0.2 nanómetros).

La idea es sencilla, muchas de las propiedades de los materiales dependen de cómo se comporten los electrones que se mueven en su seno o de cómo estén ordenados los átomos en la materia. En un material nanométrico, el movimiento de los electrones está muy limitado por las dimensiones del propio material. Además la proporción de átomos en la superficie con respecto al interior es con mucho, más alta que en materiales de tamaño más elevado. Por consiguiente, si se reducen las dimensiones de un material, se modifican sus propiedades y en consecuencia se pueden diseñar materiales con propiedades a la carta.

La Agencia del Medio Ambiente (EPA) de EUA ha clasificado los nanomateriales actuales en cuatro tipos, a saber:

Basados en carbono

Estos nanomateriales están compuestos mayoritariamente por carbono y suelen adoptar formas como esferas huecas, elipsoides o tubos. Los nanomateriales de carbono con forma elipsoidal o esférica se conocen como fullerenos, mientras que los cilíndricos reciben el nombre de nanotubos. Estas partículas tienen muchas aplicaciones posibles, incluido el desarrollo de recubrimientos y películas mejoradas, materiales más ligeros y resistentes y diversas aplicaciones en el campo de la electrónica.

Basados en metales.

Estos nanomateriales incluyen puntos cuánticos, nanopartículas de oro y plata y óxidos metálicos como el dióxido de titanio.

Dendrimeros

Estos nanomateriales son polímeros de tamaño nanométrico contruidos a partir de unidades ramificadas. La superficie de un dendrímoro tiene numerosos extremos de cadena, que se pueden adaptar para desempeñar funciones químicas específicas. Esta propiedad se podría utilizar también para la catálisis. Además, debido a que los dendrimeros tridimensionales contienen cavidades interiores en las que se pueden introducir otras moléculas, pueden ser útiles para la administración de fármacos.

Compuestos

Los compuestos combinan las nanopartículas con otras nanopartículas o con materiales de mayor tamaño. Las nanopartículas, como arcilla a nanoescala, ya se están añadiendo a numerosos productos, desde piezas de automóviles a materiales de empaquetado, para mejorar sus propiedades mecánicas, térmicas, protectoras, etc.

1.4. ASPECTOS INNOVADORES

El aspecto innovador de los materiales carbonosos de escala nanométrica, fullerenos y nanotubos, reside en que reúnen las siguientes propiedades:

1. Habilidad para trabajar a escala molecular, átomo a átomo. Esto permite crear grandes estructuras con fundamentalmente nueva organización molecular.
2. Son materiales de "base", utilizados para la síntesis de nanoestructuras vía autoensamblado.
3. Propiedades y simetría únicas que determinan sus potenciales aplicaciones en campos que van desde la electrónica, formación de composites, almacenamiento de energía, sensores o biomedicina

CAPÍTULO 2

NANOMATERIALES BASADOS EN CARBONO

El carbono es el elemento químico más estudiado. Resulta fundamental en biología y medicina, pero también en la producción de energía y la conservación del medio. A través de sus compuestos, forma parte de numerosos materiales de gran importancia en nuestra vida cotidiana.

La síntesis del carbono en las estrellas constituye una etapa básica del ciclo por el cual se forman muchos otros átomos. Durante largo tiempo se consideró que el carbono puro, a temperatura y presión ambiente, existía en forma de dos tipos de materiales: **el grafito**, que utilizamos en las minas de los lápices, constituido por láminas apiladas fáciles de separar, y el **diamante**, de estructura cúbica cristalina. Se sabe que el grafito es ligeramente más estable que el diamante. No es frecuente que existan materiales con características muy distintas formados por el mismo elemento químico. Resulta por ello bastante sorprendente que la investigación científica durante el último tercio del siglo XX y los años que llevamos del XXI haya descubierto aún más formas de carbono en la naturaleza. En los años setenta del siglo pasado se estudiaron los compuestos intercalares de grafito. Constan de láminas muy finas de grafito, que pueden ser superconductoras, entre capas de otros materiales. También en los setenta se estudiaron de forma intensiva polímeros como el poliacetileno, que puede considerarse una cadena muy larga de átomos de carbono, con algunos enlaces saturados con hidrógeno.

En los años ochenta se descubrió, en el espacio interestelar, el fullereno, una molécula de sesenta átomos de carbono (C_{60}) y con forma de balón de fútbol, figura 2.1. Se sintetizaron moléculas de carbono parecidas de mayor tamaño.

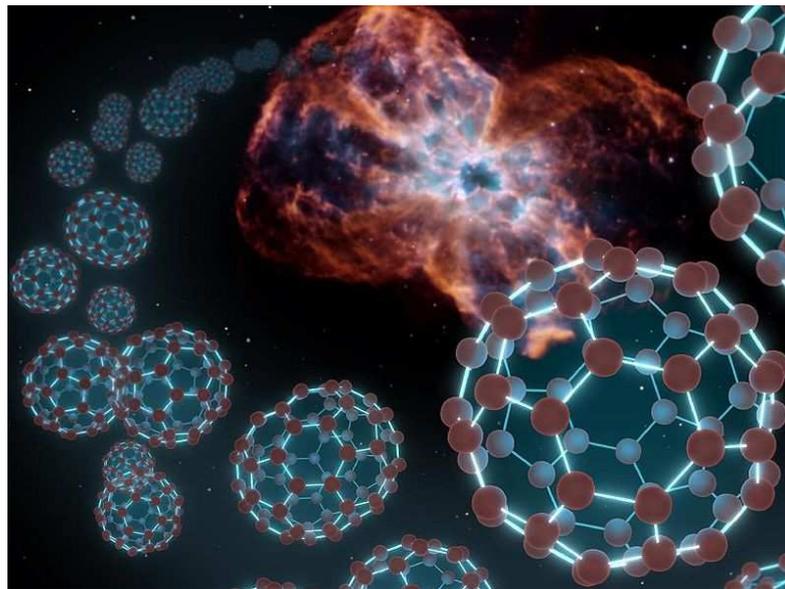


Figura 2.1. Fullerenos en el espacio exterior

En los noventa se descubrieron los nanotubos de carbono, láminas muy finas de grafito enrolladas en forma de tubo. Finalmente, a principios del presente siglo, se demostró que podían aislarse y manipularse láminas de grafito con un espesor de un solo átomo: el grafeno.

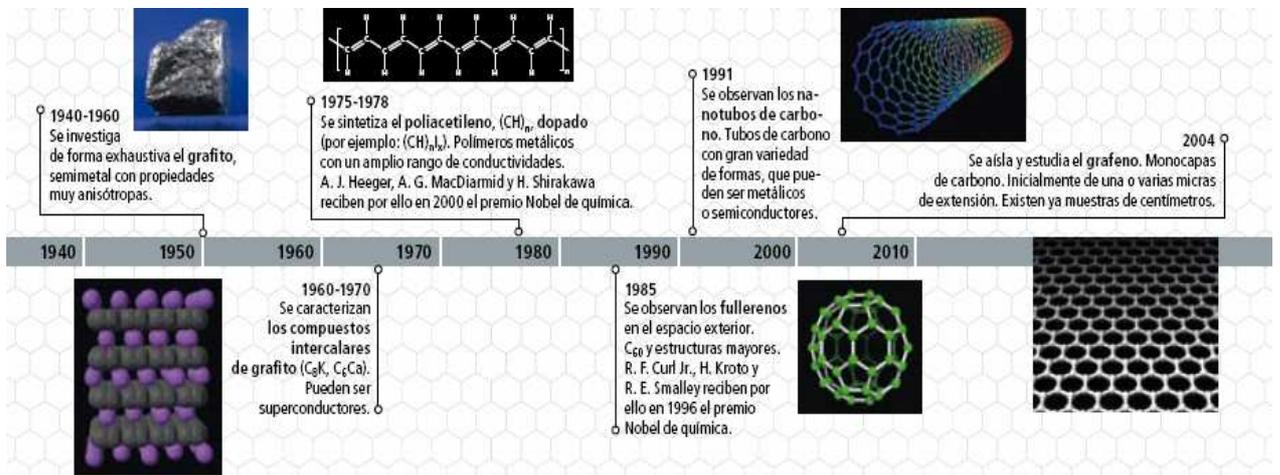


Figura 2.2. El versátil carbono

2.1. FULLERENOS

Los **fullerenos** (a veces escrito *fulerenos*) son la tercera forma más estable del carbono, tras el diamante y el grafito. El primer fullereno se descubrió en 1985 y se han vuelto populares entre los químicos, tanto por su belleza estructural como por su versatilidad para la síntesis de nuevos compuestos, ya que se presentan en forma de esferas, elipsoides o cilindros. Los fullerenos esféricos reciben a menudo el nombre de *buckyesferas* y los cilíndricos el de *buckytubos* o nanotubos. Reciben este nombre de Buckminster Fuller, que empleó con éxito la cúpula geodésica en la arquitectura.

El hallazgo casual del fullereno se produjo al irradiar un disco de grafito con un láser y mezclar el vapor de carbono resultante mediante una corriente de helio. Cuando se examinó el residuo cristalizado, se encontraron moléculas constituidas por 60 átomos de carbono. Intuyendo que estas moléculas tenían una forma semejante a la cúpula geodésica construida con motivo de una Exposición Universal en Montreal en 1967 por el arquitecto Buckminster Fuller, fueron nombradas como Buckminsterfullerenos o más comunmente como fullerenos

Hasta el siglo XX, el grafito y el diamante eran las únicas formas alotrópicas conocidas del carbono. En experimentos de espectroscopía molecular, se observaron picos que correspondían a moléculas con una masa molecular exacta de 60, 70 o más átomos de carbono. Harold Kroto, de la Universidad de Sussex, James Heath, Sean O'Brien, Robert Curl y Richard Smalley, de la Universidad de Rice, descubrieron el C₆₀ y otros fullerenos en 1985, en un experimento que consistió en hacer incidir un rayo láser sobre un trozo de grafito. Ellos esperaban efectivamente descubrir nuevos alótropos del carbono, pero suponían que serían moléculas largas, en lugar de las formas esféricas y cilíndricas que encontraron. A Kroto, Curl y a Smalley se le concedió el premio Nobel de Química en 1996, por su colaboración en el descubrimiento de esta clase de compuestos. El C₆₀ y otros fullerenos fueron más adelante observados fuera del laboratorio (ej. en el hollín de una vela). Hacia el año 1991, era relativamente fácil producir unos cuantos gramos de polvo de fullereno usando las técnicas de Donald Huffman y Wolfgang Krätschmer.

La purificación del fullereno era un desafío para los químicos hasta hace poco cuando un equipo de investigadores españoles desarrolló un nuevo proceso de obtención. Los fullerenos *endoédricos* han incorporado, entre los átomos de la red, iones u otras moléculas más pequeñas.

El fullereno es un reactivo habitual en muchas reacciones orgánicas como por ejemplo en la reacción de Bingel, descubierta en 1993.

2.1.1. Propiedades

A comienzos del siglo XXI, las propiedades químicas y físicas de fullerenos todavía están bajo intenso estudio, en laboratorios de investigación pura y aplicada. En abril de 2003, se estaba estudiando el potencial uso medicinal de los fullerenos, fijando antibióticos específicos en su estructura para atacar bacterias resistentes y ciertas células cancerígenas, tales como el melanoma.

Los fullerenos no son muy reactivos debido a la estabilidad de los enlaces tipo grafito, y son también muy poco solubles en la mayoría de disolventes. Entre los disolventes comunes para los fullerenos se incluyen el tolueno y el disulfuro de carbono. Las disoluciones de buckminsterfullereno puro tienen un color púrpura intenso. El fullereno es la única forma alotrópica del carbono que puede ser disuelta. Los investigadores han podido aumentar su reactividad uniendo grupos activos a las superficies de los fullerenos. El buckminsterfullereno no presenta "superaromaticidad", es decir, los electrones de los anillos hexagonales no pueden deslocalizar en la molécula entera.

Se pueden atrapar otros átomos dentro de los fullerenos; de hecho existen evidencias de ello gracias al análisis del gas noble conservado en estas condiciones tras el impacto de un meteorito a finales del periodo Pérmico. En el campo de la nanotecnología, la resistencia térmica y la superconductividad son algunas de las características más profundamente estudiadas.

2.1.2. Distintas variaciones de fullerenos

Desde el descubrimiento de los fullerenos en 1985, las variaciones estructurales de los fullerenos han evolucionado mucho más allá de los distintos grupos de ellos mismos (CXX).

Ejemplos de fullerenos incluye:

- **Buckyball fullerenos:** El miembro más pequeño es el C₂₀. Otros ejemplos incluyen C₂₆, C₃₆, C₅₀, C₇₀, C₇₂, C₇₆, C₈₀, C₈₂, C₈₄ y C₆₀; este último siendo el más común del grupo y también conocido como Buckminsterfullerene C₆₀. El número arraigado a la letra C constituye el número de átomos de carbono presente.
- **Nanotubos**
- **Megatubos**
- **Polímeros**
- **Nano "Cebollas"**
- **Vinculados "bola y cadena" dímeros**
- **Anillos fullerenos**
- **Grafeno**

El Buckminsterfullereno o fullereno de C₆₀

El fullereno más conocido es el *buckminsterfullereno*. Se trata de un fullereno formado por 60 átomos de carbono (C₆₀), en el que ninguno de los pentágonos que lo componen comparten un borde; si los pentágonos tienen una arista en común, la estructura estará desestabilizada (véase pentaleno). La estructura de C₆₀ es la de una figura geométrica truncada y se asemeja a un balón de fútbol (domo geodésico), constituido por 20 hexágonos y 12 pentágonos, con un átomo de carbono en cada una de las esquinas de los hexágonos y un enlace a lo largo de cada arista, figura 2.3.

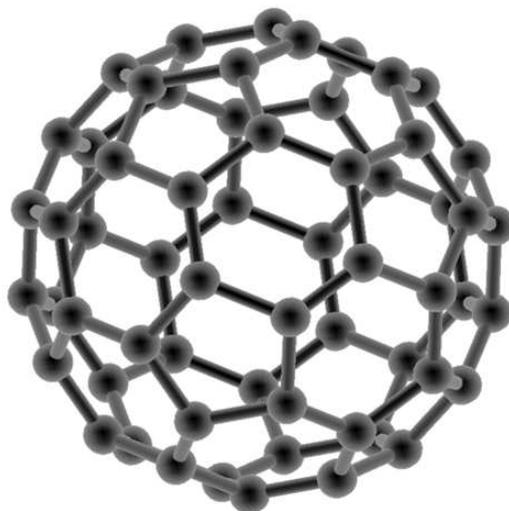


Figura 2.3. Fullerenos C₆₀

Molécula C₃₆ “Stickyball”

Los físicos Charles Piskoti y Alex Zettl, junto con el químico Jeff Yarger de la Universidad de California, Berkeley; reportaron en la edición Naturaleza de junio 25, 1998 que pudieron aislar una esfera de fullereno con sólo 36 átomos de carbono, figura 2.4. Este descubrimiento fue examinado por Robert F. Service en la publicación CIENCIA del 26 de junio de 1998 (VOL . 280), el cual escribió un artículo titulado "Nuevos fullerenos redondos de la Familia"

Curt Supplee del diario Washington Post del lunes 29 de junio de 1998 (Pág. A03), escribió sobre "36 átomos adhesivos que podrían dar un futuro muy brillante al carbono". El reporte de R.F. Service observa que pruebas desarrolladas al nuevo fullereno demostraron que es mucho más reactivo químicamente que su primo grande C₆₀, lo que podría hacerlo transformarse en todo, desde superconductores de alta temperatura hasta materiales de alta resistencia.

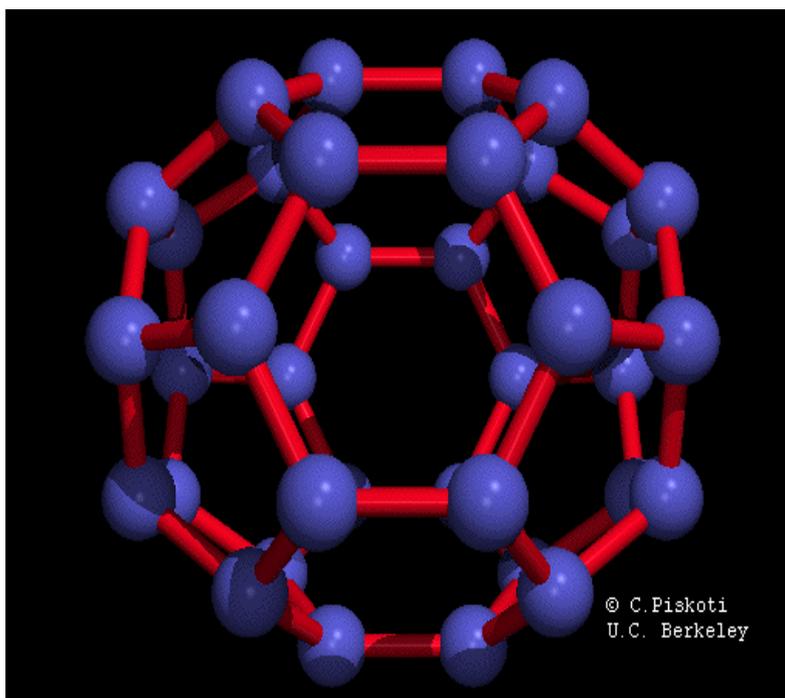


Figura 2.4. Fullerenos C_{36}

El C_{36} es inestable para empezar, de ahí su apodo de "stickyball". Debido a su capacidad para enlazarse con otros átomos, la molécula C_{36} podría producir nuevas sustancias estables por medio de su inusual estructura, resultando en útiles propiedades ópticas y electrónicas. Entre las propiedades alcanzables puede ser la superconductividad. Zettl opino que en contraste con la molécula C_{60} la C_{36} en teoría sugiere que la molécula más pequeña ", debe ser aún mejor en un superconductor de temperatura." Zettl también especuló que C_{36} podría "ser interesante por razones médicas." Por ejemplo, podría ser capaz de extraer toxinas del torrente sanguíneo. Los Buckyballs son buenos en robo de compuestos llamados "radicales libres" que impiden la capacidad de auto-regeneración en células. Pero el problema es, Zettl señaló, "usted no puede extraerlas del cuerpo" una vez que se ha llenado el buckyball de cosas desagradables. Sin embargo, el tamaño más pequeño de C_{36} "podría ser una ventaja real."

Resumen publicado por el laboratorio Berkeley en relación a la molécula C_{36}

Investigadores del laboratorio Berkeley, Alex Zettl, Steven Louie, Marvin Cohen y colegas, han sintetizado y aislado fullerenos C_{36} para el diseño de nuevos materiales. C_{36} es químicamente más reactivo que C_{60} debido a su mayor porcentaje de miembros de 5 anillos, por lo que forma

una gran variedad de compuestos estables. Por ejemplo, los fullerenos C_{36} pueden ser recubiertos con otros elementos, tales como F o Cl, para desarrollar buckyballs con propiedades similares al teflón.

Los investigadores también han producido un fullereno sólido C_{36} ; la primera vez que ha sido sintetizado un fullereno más pequeño al C_{60} . Las moléculas en estado sólido que pueden formarse en diferentes estructuras, se unen por enlace covalente formando un sólido polimerizado. Estos sólidos, (fulleritas de puro carbono C_{36}), se espera posean altas temperaturas de transición de superconductividad. Además cuando algunos de los átomos de carbono se sustituyen por otros elementos como el nitrógeno, fusiones selectas se acortaran y la temperaturas de transición de superconductividad se espera que aumentará aún más.

Las numerosas posibilidades para los materiales diseñados a partir de fullerenos C_{36} incluyen: Moléculas C_{36} halogenadas para lubricantes; materiales C_{36} para captura de marcadores radioactivos en imágenes médicas; películas de moléculas C_{36} con enlace covalente para catalizar reacciones químicas; átomos magnéticos atrapados dentro de fullerenos C_{36} en enlace covalente, para dispositivos de grabación. Materiales basados en C_{36} pueden ser usados también para los detectores de infrarrojos, otros medios ópticos y aplicaciones electrónicas.

Aplicaciones tecnológicas

- Lubricantes
- Superconductores
- Imágenes Médicas
- Catálisis química
- Dispositivos de Grabación

Ventajas de la molécula C_{36}

- Mayor reactividad química que la molécula C_{60} . Esto significa más compuestos útiles.
- Altas temperaturas de transición de superconductividad

Otros fullerenos

El fullereno C_{20} es el más pequeño de todos, no tiene hexágonos, sólo 12 pentágonos, mientras que el C_{70} , tiene 12 pentágonos al igual que el buckminsterfullereno, pero tiene más hexágonos, y su forma en este caso se asemeja un balón de rugby. Un nanotubo es una sustancia integrada por fullerenos polimerizados, en los que los átomos de carbono a partir de un determinado punto enlazan con los átomos de carbono de otro fullereno.

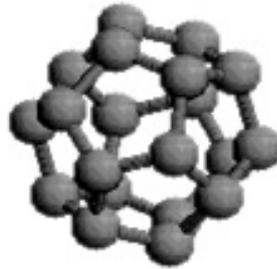


Figura 2.5. Fullereno C_{20}

2.1.3. Aplicación actual

Una aplicación actual es el uso del fullereno C_{60} en la fabricación del aceite TECHNOS C60 5W40 (En Europa, precio por unidad: €10.56 Impuesto incluido)

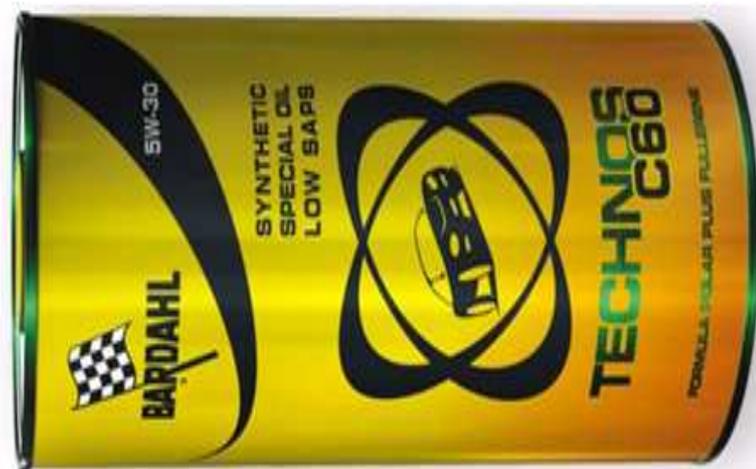


Figura 2.6. Aceite Bardahl Technos C60 con partículas de fullereno C_{60}

La fórmula exclusiva antifricción BARDAHL POLAR PLUS - FULLERENE proporciona una capa triple de protección:

Una película de lubricante, una zona de **moléculas polares** más las moléculas fullereno C60 como mecanismo de protección final, figura 2.7.

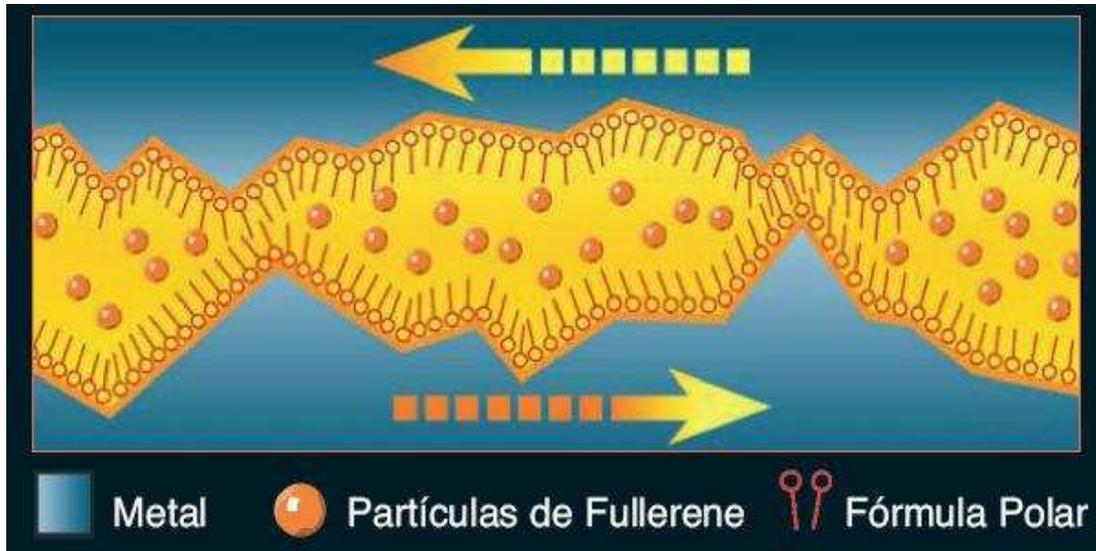


Figura 2.7. Capa triple de protección sobre el metal

Y actúa de la manera siguiente:

- La fórmula POLAR PLUS forma una película molecular lubricante que, fijándose químicamente sobre el metal, crea una barrera de protección permanente reduciendo drásticamente la fricción sobre las partes del motor.
- La molécula FULLERENE C60 actúa como nanorodamientos, interponiéndose entre las partes metálicas, reduciendo la fricción y aumentando la potencia del motor.
- El FULLERENE C60 adicionado a la FORMULA POLAR PLUS asegura prestaciones netamente superiores respecto a los lubricantes convencionales.

Sus principales propiedades son:

Lubricante de rendimiento superior para motores diesel y gasolina de última generación equipados con sistemas post tratamiento de los gases, que requieran lubricante LOW ASH (bajo contenido en cenizas)

Gracias a su exclusiva tecnología, BARD AHL presenta un lubricante FUEL ECONOMY y alta viscosidad HTHS.

Este producto garantiza prestaciones excepcionales en términos de protección anti-fricción y anti-desgaste, una alta fluidez del lubricante incluso en condiciones de muy baja temperatura así como una excepcional estabilidad de la viscosidad con variaciones de temperatura.

Tecnología LOW ASH por su bajo contenido de cenizas sulfatadas, fósforo y sulfuro.

Idóneo para aplicaciones deportivas, gracias a la FORMULA BARDAHL POLAR PLUS – FULLERENE, que incrementa el rendimiento del motor preservándolo del desgaste y la corrosión. TECHNOS C60 garantiza una mayor longevidad y una máxima protección a todos los órganos mecánicos del motor.

2.1.4. Posibles riesgos

Considerando la reactividad de los fullerenos, éstos se tornan potencialmente tóxicos sobre todo si se toma en cuenta que son materiales lipofílicos que tienden a ser almacenados por los organismos en zonas de tejidos grasos. De ahí que Eva Oberdorster (2004) haya corroborado que los fullerenos como el C₆₀ pueden inducir un estrés oxidante en los cerebros de los peces róbalo. Más aun, Lovern y Klaper (2006) sugieren un considerable grado de mortalidad del Daphnia Magna (un diminuto crustáceo, popular alimento para peces de acuario, y usualmente utilizado por su sensibilidad en estudios de ecotoxicológicos) cuando son expuestos a nanopartículas de dióxido de titanio (TiO₂) y al fullereno C₆₀.

Otros estudios han señalado que, además de que ciertos nanomateriales podrían ser efectivos como agentes bactericidas tanto para bacterias positivas como negativas en un cultivo dado, en particular los fullerenos del tipo C₆₀ podrían potencialmente inhibir de modo importante el crecimiento y la respiración de los microbios (EPA 2005).

2.2. NANOTUBOS

En química, se denominan nanotubos a estructuras tubulares cuyo diámetro es del orden del nanómetro (nm). Existen nanotubos de muchos materiales, tales como silicio o nitruro de boro, pero generalmente el término se aplica a los nanotubos de carbono o CNTs (Carbon Nanotubes), figura 2.8.

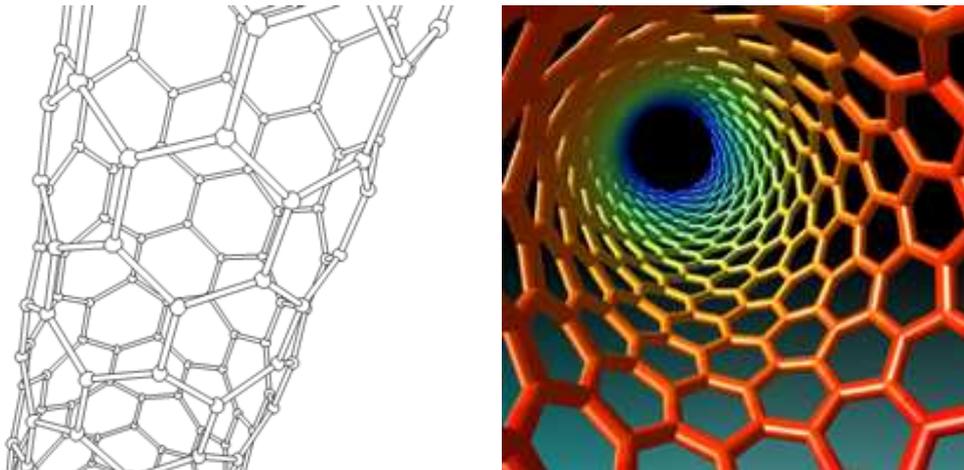


Figura 2.8. Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono son una forma alotrópica del carbono, como el diamante, el grafito o los fullerenos. Su estructura puede considerarse procedente de una lámina de grafito enrollada sobre sí misma. Dependiendo del grado de enrollamiento y la manera como se conforma la lámina original, el resultado puede llevar a nanotubos de distinto diámetro y geometría interna.

Los nanotubos conformados como si las esquinas de un folio se uniesen por sus extremos formando un canuto, se denominan nanotubos monocapa, o SWNTs (Single-Walled Nanotubes) Existen también nanotubos cuya estructura se asemeja a la de una serie de tubos concéntricos, incluidos unos dentro de otros a modo de "muñecas matriuska" y lógicamente de grosores crecientes desde el centro a la periferia. Estos últimos son los nanotubos multicapa o MWNTs (Multi-walled Nanotubes). Se conocen derivados en los que el tubo está cerrado por media esfera de fullereno, y otros que no están cerrados.

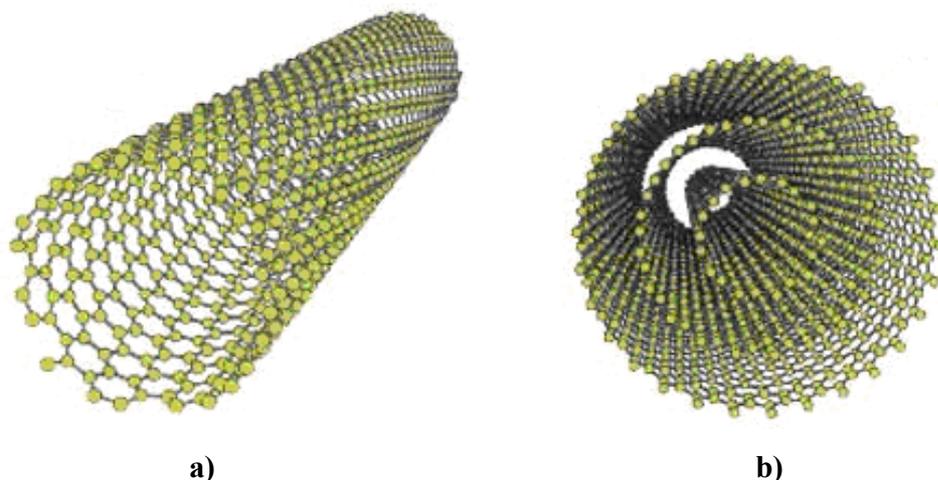


Figura 2.9. a) nanotubos monocapa b) Nanotubos multicapa

Los nanotubos están siendo estudiados activamente, como los fullerenos por su interés fundamental para la química y por sus aplicaciones tecnológicas. Es, por ejemplo, la primera sustancia conocida por la humanidad capaz de sustentar indefinidamente su propio peso, una condición necesaria para la construcción de un ascensor espacial.

2.2.1. Descubrimiento

1889. El primer antecedente descrito sobre la producción de filamentos carbonosos a partir de vapor se debe a Hugues y Chambers, que patentaron en EE.UU un procedimiento para la fabricación de filamentos de carbono utilizando como gases precursores hidrógeno y metano en un crisol de hierro.

En 1952 y L. V. Radushkevich y V. M. Lukyanovich, publicaron imágenes claras de 50 tubos de carbono de diámetro nanométrico en el diario oficial de química física en la Unión Soviética. Este descubrimiento fue en gran medida inadvertido, ya que el artículo fue publicado en idioma ruso, los científicos occidentales y el acceso a la prensa soviética, fue hecho casi imposible durante la guerra fría. Es probable que los nanotubos de carbono se produjeran antes de esta fecha, pero fue la invención del microscopio de transmisión de electrones o TEM (Transmission electron microscopy), quien permitió la visualización directa de estas estructuras.

1953. Con el desarrollo del microscopio electrónico, Davis, Slawson y Rugby describen la producción unos filamentos entre 100 y 200 nm, de forma helicoidal, a partir de la desproporción de CO catalizada por hierro a 450°C, permaneciendo éste en la punta de los filamentos. A la vez que los filamentos, se producían también carbono amorfo y carburos de hierro.

1958. Hillert y Lange realizan una exhaustiva caracterización estructural de estos filamentos, corroborando la presencia de una partícula metálica en la punta. Los diámetros de estos filamentos oscilaban entre 10 y 100 nm y poseían una estructura altamente grafitica.

1970s. En esta década comienza a estudiarse de forma exhaustiva la generación de filamentos de carbono por procesos catalíticos, a partir de distintos precursores (hidrocarburos o CO) y usando como catalizadores diversos metales (Fe, Co, Ni, etc.). Caben destacar dos grupos principales de trabajo:

El grupo de RTK Baker, del Departamento de Energía Atómica Británico, que siempre trabajó a escala de laboratorio. Principalmente utilizaron mezclas de acetileno e hidrógeno y catalizadores de diferentes metales (Ni, Co, Fe, Cr). Inicialmente trabajaron con nanopartículas de Ni soportadas, las cuales debían estar en estado elemental para ser activas, y propusieron un modelo de crecimiento, en el que el hidrocarburo difundía a través de la partícula metálica debido a un gradiente de temperatura, condensando carbono en la parte posterior. Este grupo definió estos materiales como filamentos de carbono (para diferenciarlos de las fibras).

Los nanotubos de carbono se han producido y observado bajo una variedad de condiciones desde antes de 1991. Un documento de Oberlin, Endo, y Koyama publicado en 1976, muestra claramente las fibras huecas de carbono a escala nanométrica, utilizando una técnica de crecimiento por vapor o CVD (Chemical Vapor Deposition). Además, los autores mostraron una imagen TEM de un compuesto de nanotubos de una sola pared de grafito. Posteriormente, Endo se refirió a esta imagen como un nanotubo de pared simple o monocapa (SWNT).

Además, en 1979, John Abrahamson presentó pruebas de nanotubos de carbono en la 14 conferencia bienal de carbono en la universidad estatal de Pennsylvania. El documento de la conferencia, describe los nanotubos de carbono como las fibras de carbono que se producen de

ánodos del mismo compuesto, durante una descarga por arco. Se planteó la caracterización de estas fibras, tanto como la hipótesis para su crecimiento en una atmósfera de nitrógeno a baja presión.

En 1981 un grupo de científicos soviéticos publicó los resultados de la estructura química y caracterización de las nanopartículas de carbono, producido por una desproporción termocatalítica de monóxido de carbono. Usando imágenes TEM y patrones de XRD, los autores sugirieron que sus "cristales tubulares de carbono multicapa", fueron formados mediante el enrollamiento de capas de grafito en forma de cilindros. Además, ellos especularon que durante el proceso de enrollamiento de capas de carbono en un cilindro, son posibles muchos arreglos diferentes de grafito en forma de redes hexagonales. Se plantearon dos posibilidades de estas distribuciones: En forma circular (nanotubo sillón) y en forma espiral, helicoidal (tubo quiral).

En 1987, le fue entregada una patente de los EE.UU. a Howard G. Tennent de Hyperion Catálisis, por la producción de "fibrillas discretas cilíndricas de carbono", con un diámetro de entre 3.5 y alrededor de 70 nanómetros..., longitud 10^2 el diámetro, un orden exterior de la región de múltiples capas esencialmente continuas de átomos de carbono ordenados, y un distinto núcleo interno...

En el año 2006 un artículo escrito por Marc Monthioux y Vladimir Kuznetsov en el "Carbon Journal", describe el interesante y a menudo erróneo origen de los nanotubos de carbono. Un elevado porcentaje de universitarios y de literatura popular, atribuye el descubrimiento de tubos huecos de carbono compuestos de grafito a Sumio Iijima de NEC en 1991.

El descubrimiento de Iijima de los nanotubos de carbono en el material insoluble de varillas de grafito quemadas por método de arco, creó la "revolución investigativa" que está ahora asociada con nanotubos de carbono. Los estudios de nanotubos de carbono, se aceleraron enormemente después de los descubrimientos independientes hechos por Bethune de IBM y Iijima de NEC; en nanotubos de carbono de pared simple y métodos específicamente para la producción de estos, mediante la adición de catálisis por transición metálica al carbono en una descarga por arco. La técnica de descarga por arco era bien conocida, por producir el afamado Buckminster fullereno a escala preparativa. Esos resultados parecieron ampliar la carrera de descubrimientos accidentales de fullerenos.

2.2.2. Métodos de producción

Deposición química en fase de vapor (CVD) Método del sustrato

Desarrollada por Morinubo Endo, de la Universidad de Shinshu en Nagano.

Se coloca un sustrato en un horno, se calienta a 600 °C y lentamente se añade metano, gas, liberando átomos de carbono, que se pueden recombinar en forma de nanotubos, figura 2.10.

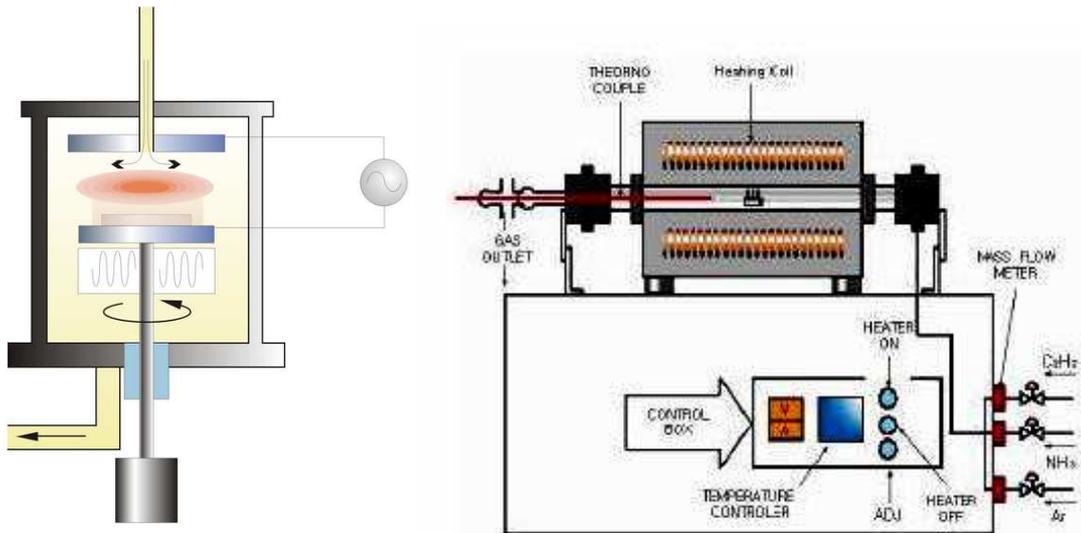


Figura 2.10. Esquema de un reactor CVD para la síntesis de nanotubos

Fase primera.- Preparación de los catalizadores:

Se dispersan nanopartículas de un metal de transición sobre un sustrato. Dado que el elemento activo es el metal en estado elemental, es necesario un tratamiento de reducción con hidrógeno para inducir la nucleación de partículas catalíticas en el sustrato. A partir de este momento el catalizador ha de estar ya en todo momento en atmósfera controlada libre de aire

Fase segunda: Crecimiento de los nanotubos:

Se introduce en el sistema la fuente de carbono para producir el crecimiento de los nanotubos. Las temperaturas utilizadas para la síntesis de nanotubos por CVD se hallan generalmente comprendidas entre 650 y 900°C. Suele emplearse un reactor tubular, introducido en un horno eléctrico, para llevar a cabo ambas etapas, pasando de una a otra mediante los flujos de gases y las temperaturas. Durante la etapa de crecimiento de nanotubos, suele seguir utilizándose hidrógeno como gas portador ya que este inhibe la formación de carbono amorfo.

Cuando se desea producir VGCF engordadas, suele realizarse una **tercera etapa** de engrosamiento, donde se disminuye la relación de hidrógeno y se incrementa la temperatura para favorecer el craqueo.

El método del sustrato es versátil y permite obtener los distintos tipos de filamentos con alta selectividad. Sin embargo, al ser un proceso discontinuo que requiere de unos tiempos de residencia elevadísimos, las cantidades a producir son muy pequeñas, por lo que los costes son elevadísimos.

De los métodos desarrollados para la síntesis de nanotubos, la técnica CVD se muestra la más prometedora para la escala industrial en términos de relación precio/unidad. Hay ventajas adicionales para la síntesis de nanotubos por CVD. De los diferentes métodos de obtención de nanotubos, CVD es la única técnica capaz de lograr un crecimiento directamente sobre un sustrato determinado. Sin embargo, en las demás técnicas, los nanotubos deben ser recopilados posteriormente. Los lugares de crecimiento son controlables por deposición cuidadosa de un catalizador. Además no hay otros métodos de crecimiento, por ahora, que se hayan desarrollado para producir nanotubos alineados verticalmente.

Sus características son:

- Rendimiento normal: de 20 a casi 100 por cien.
- Ventajas: la técnica de CVD es el más sencillo de los tres métodos para su aplicación a escala industrial. Podría emplearse para fabricar nanotubos largos, necesarios en las fibras empleadas en materiales compuestos.
- Limitaciones: Los nanotubos fabricados así suelen ser de pared múltiple y a veces están plagados de defectos. De ahí que los tubos tengan sólo una décima de la resistencia a la tracción respecto a los fabricados por la descarga de arco.

Método del Catalizador Flotante.

Este método fue desarrollado en la década de 1980 por los grupos de Endo y Tibbetts para la producción de VGCF. Hoy en día, es una forma válida de la obtención de nanotubos, nanofibras o VGCF, aunque el control de lo que ocurre es bastante más complicado que en el método del sustrato. La idea de este método es producir de forma continua, en un único proceso continuo,

los nanofilamentos catalíticos, introduciendo en el reactor sus reactivos. Por lo tanto, todas las etapas descritas en el método del sustrato (preparación del catalizador, generación de nanopartículas de metal elemental, crecimiento de nanofilamentos (y engrosamiento) debe tener lugar en un único reactor.

Como fuente de catalizador suele utilizarse Fe principalmente, y en concreto órgano metálicos de Fe para que la generación de las nanopartículas metálicas activas sea más factible. Se utilizan tanto $\text{Fe}(\text{CO})_5$ como ferroceno. No se han encontrado en la bibliografía ningún trabajo en el que se obtengan nanofilamentos en catalizador flotante alimentando sales el reactor.

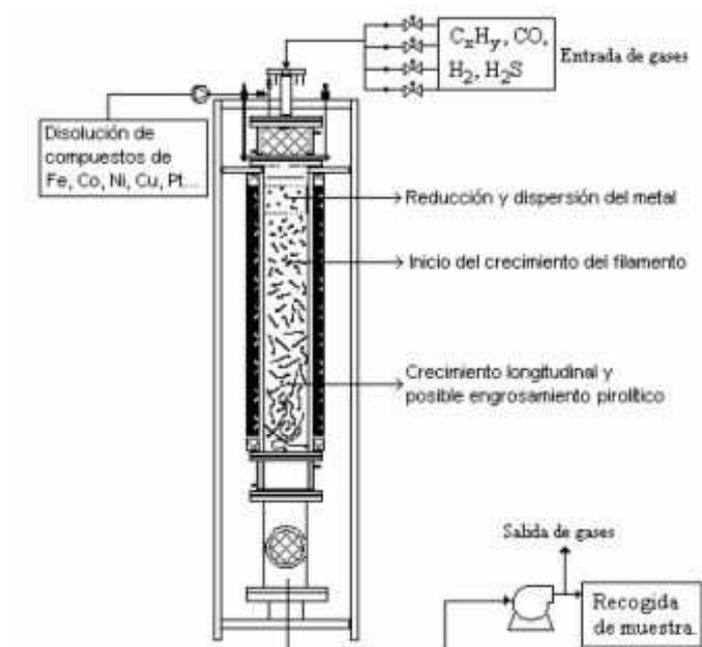


Figura 2.11. Método del catalizador flotante

Para que los volúmenes del reactor no sean muy grandes y su diseño sea factible, la reacción debe tener una cinética razonable, muy superior a la del método del sustrato. Para ello hay que incrementar mucho la temperatura, con la inevitable formación de hollín por craqueo de la fuente de carbono. Para minimizar la formación de hollín, el tiempo de residencia ha de ser muy pequeño, del orden de segundos. Este gran incremento de la cinética se consigue añadiendo una fuente de S (H_2S , tiofeno), en cantidades aproximadamente equimolares con el metal. La

función del S no está clara, aunque parece que tiene que ver con la generación de partícula fundida.

Ablación Láser

La "ablación láser" es un proceso que consiste en vaporizar un blanco de grafito mediante la radiación de un pulso láser, en un reactor de alta temperatura y en presencia de un gas inerte, figura 2.12. Los nanotubos se forman cuando el grafito vaporizado entra en contacto con la superficie fría, condensando sobre las paredes del reactor.

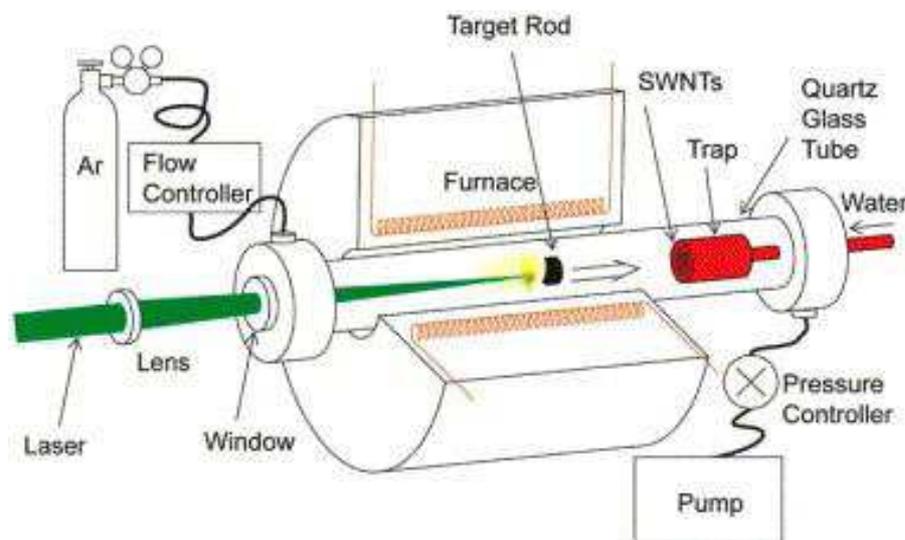


Figura 2.12. Esquema del montaje horno-láser

Este procedimiento suele presentar un rendimiento típico del 70% en peso y produce nanotubos monocapa, con un diámetro que puede controlarse variando la temperatura en el interior del reactor.

- Rendimiento normal: Hasta un 70 por ciento.
- Ventajas: Producen nanotubos de pared única con una gama de diámetros que se pueden controlar variando la temperatura de reacción.
- Limitaciones: Este método necesita láseres muy costosos.

Descarga de arco

Desde 1991, la presencia de nanotubos se ha podido observar en el hollín producido al provocar un arco eléctrico entre dos electrodos de grafito, figura 2.13. La corriente típica para producir dicho arco era de unos 100 A, y paradójicamente lo que se pretendía era producir fullerenos. La primera vez que se produjeron nanotubos de carbono, de forma masiva, fue usando un método similar al anterior, por dos investigadores del Laboratorio de Investigación Básica de la compañía NEC.

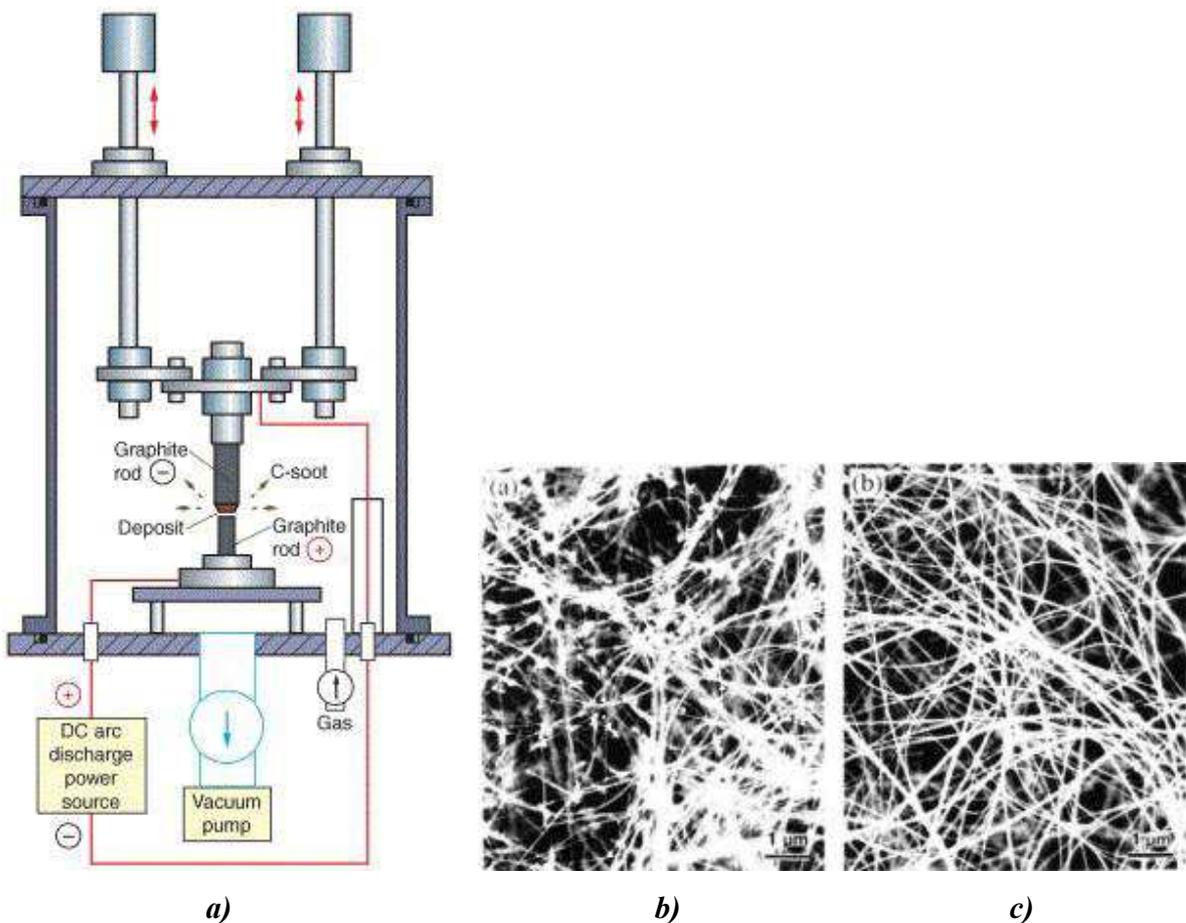


Figura 2.13. (a) Esquema del aparato para formar CNT por método de arco de descarga) b) Imagenes SEM de H2arc MWNTs como se recogen c) purificado por radiación IR

En dicho proceso se observó que el carbono contenido en el electrodo negativo sublimaba debido a las altísimas temperaturas producidas por la descarga que provocaban el arco voltaico. Esta técnica es el método más importante usado en la síntesis de nanotubos, puesto que fue la primera en la que la producción de esta forma alotrópica era apreciable.

La descarga de arco es un tipo de descarga eléctrica continua que genera luz y calor muy intensos. Se produce entre dos electrodos enfrentados dentro de una atmósfera de gas inerte a baja presión. Por los electrodos de grafito, se hace pasar una corriente intensa, (cientos de amperes) la cual hace sublimar los átomos de carbono de la superficie de los electrodos, formando un plasma alrededor de estos. En un arco abierto al aire y a presión normal, (una atmósfera) el electrodo positivo alcanza una temperatura de unos 3.000 °C.

El rendimiento típico usando esta técnica, es del orden del 30% en peso y los productos obtenidos son tanto nanotubos monocapa, como multicapa de una longitud típica de unas 50 micras.

Se puede combinar con el método de purificación por oxidación, desarrollado por Ebbesen en 1994, que consiste en el calentamiento de la fullerita extraída después de la descarga a 1000 K, en una atmósfera de oxígeno durante 30 minutos. Este procedimiento permite evaporar las diferentes clases de fullerenos y dejar los nanotubos aislados. También se emplea para evaporar las paredes más externas de los nanotubos de tipo multicapa, y también para abrir los extremos de los mismos.

- Rendimiento normal: Hasta un 30 por ciento en peso.
- Ventaja: las altas temperaturas y los catalizadores metálicos añadidos a las barras puede producir nanotubos de pared única y múltiple con pocos defectos estructurales..
- Limitaciones: Los tubos tienden a ser cortos (50 micras o menos) y depositarse en formas y tamaños aleatorios.

Electrolisis

- Es el método menos empleado
- Los MWNT se forman cuando una corriente pasa entre dos electrodos de grafitos inmersos en sales iónicas fundidas Por ejemplo: LiCl a 600 °C
- El material obtenido se compone de MWNTs, partículas metálicas encapsuladas en carbono, carbono amorfo y filamentos de carbono
- Sólo produce MWNTs, con diámetros de 10-20nm, longitud >500nm y sólo unas pocas paredes.

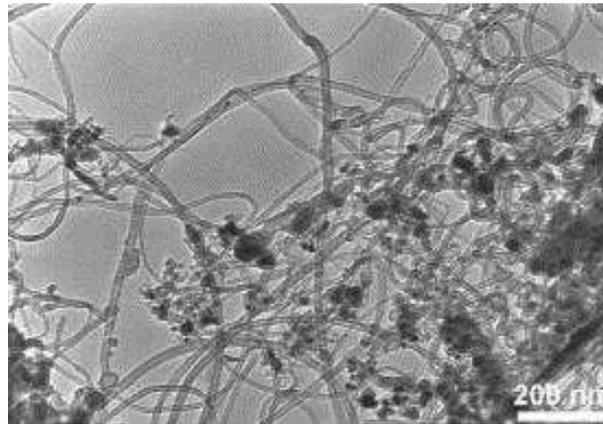


Figura 2.14. Imagen TEM característica de MWNTs obtenidos electroquímicamente

2.2.3. Tipos de nanotubos de carbono y estructuras relacionadas

Nanotubos Monocapa

La mayoría de nanotubos de una sola pared (SWNT) tienen un diámetro de cerca de 1 nanómetro, con una longitud del tubo que pueden ser muchos miles de veces más. La estructura de un SWNT, puede ser conceptualizado por un envoltorio de un átomo de espesor de la capa de grafito llamado grafeno sin fisuras en un cilindro. La forma en que la hoja de grafeno envuelve, está representado por un par de índices (n, m) , llamado el vector quirál. Los números enteros m y n indican el número de vectores unitarios a lo largo de dos direcciones, en el panel de cristal enrejado de grafeno. Si $m = 0$, los nanotubos se llaman "zigzag". Si $n = m$, los nanotubos son llamados "sillón". En caso contrario, se les llama "quirales".

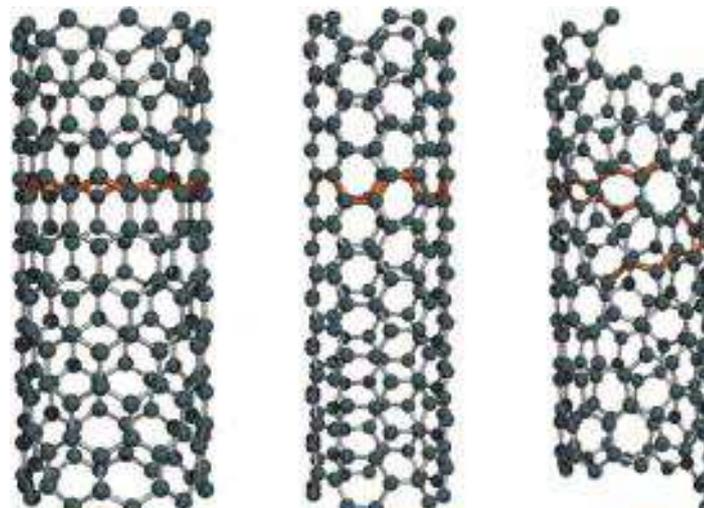


Figura 2.15. Nanotubos monocapa a) Tipo Zig-zag b) Tipo Sillón c) Tipo quirál

Los nanotubos de pared simple son una muy importante variedad de nanotubos de carbono, ya que presentan importantes propiedades eléctricas que no se muestran en las diversas variaciones de tubos multicapa de carbono o (MWNT). Los nanotubos de pared simple son los más probables candidatos para miniaturización de electrónicos más allá de la escala micro-electromecánica; la base actual de la electrónica moderna. El bloque de construcción más básico de estos sistemas es el cable eléctrico, y los SWNTs pueden ser excelentes conductores. Una útil aplicación de SWNTs es en el desarrollo de los primeros transistores intramoleculares de efecto de campo (FETS). La producción de la primera puerta lógica utilizando SWNT FETS, ha pasado recientemente a ser posible también. Para crear una puerta lógica se debe tener ambos, un p-FET y un n-FET; porque los SWNTs son p-FETS cuando se exponen al oxígeno y n-FETS cuando no expuestos al oxígeno, es posible proteger la mitad de SWNTs a una exposición de oxígeno, mientras se expone la otra mitad al oxígeno. Esto resulta en un único SWNT que actúa como una puerta NO lógica con ambos p y n-tipo de FETS dentro de la misma molécula.

Los nanotubos de pared simple o monocapa son todavía muy caros de producir, alrededor de 1,500 dólares por gramo al año 2000, y el desarrollo de técnicas más asequibles de síntesis es vital para el futuro de la nanotecnología de tubos de carbono. Si los medios más baratos de síntesis no pueden ser descubiertos, sería financieramente imposible aplicar esta tecnología a escala comercial. Varios proveedores ofrecen SWNTs producidos por descarga por arco por entre 50-100 dólares por gramo al año 2007.

2.2.4. Propiedades:

1. Elevada relación radio/longitud que permite un mejor control de las propiedades unidireccionales de los materiales resultantes;
2. Electrónicamente pueden comportarse como metálico, semimetálico o aislante dependiendo de su diámetro y helicidad. Se ha demostrado su comportamiento electrónico-cuántico monodimensional. Recientes estudios sugieren que podrían ser utilizados en pantallas planas por su buena capacidad como emisores de electrones.
3. Elevada fuerza mecánica. Se ha comprobado que tienen mayor resistencia mecánica y mayor flexibilidad que las fibras de carbono.

4. Sus propiedades pueden modificarse encapsulando metales en su interior llegándose a obtener nanocables eléctricos o magnéticos, o bien gases, pudiendo ser utilizados para el almacenamiento de hidrógeno o como sistema de separación de gases.

Tenacidad:

Los nanotubos son ahora mismo los elementos con mayor resistencia física encontrados sobre la tierra, en términos de elasticidad, consecuencia del tipo de enlaces covalentes entre los carbonos del nanotubo

Los nanotubos de carbono son las fibras más fuertes que se conocen. Un solo nanotubo perfecto es de 10 a 100 veces más fuerte que el acero.

Por encima de una tensión muy elevada, los nanotubos sufren una deformación plástica, lo que quiere decir que es una deformación permanente

Cinética:

Los nanotubos multicapa, si se encuentran anidados de forma precisa, pueden desplazarse unos dentro de otros sin apenas fricción. Esta propiedad tiene grandes aplicaciones en la nanotecnología molecular (colocar en el sitio justo cada átomo)

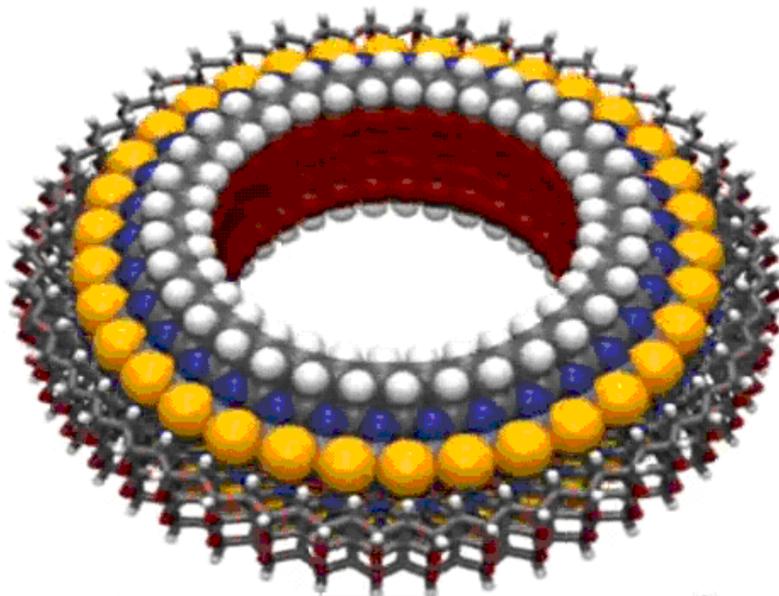


Figura 2.16. Nanotubos multicapa

Eléctricas:

Se puede determinar la naturaleza eléctrica de los nanotubos fijándose en sus valores (n,m)

- Carácter metálico: Aparte de todo nanotubo del tipo armchair ($n=m$), Si $n - m$ es un múltiplo de 3, entonces es un nanotubo metálico
- Carácter de semiconductor: Todos los demás.

En teoría los nanotubos metálicos pueden tener una capacidad eléctrica 1000 veces mayor que la de metales como la plata o el cobre.

Térmicas:

Todos los nanotubos son buenos conductores térmicos, poseyendo una propiedad especial llamada "conducción balística". Se predice que los nanotubos podrán transmitir alrededor de 20 veces más calor que metales como el cobre.

Transporte unidimensional

Debido a sus nanodimensiones, el transporte de los electrones en un nanotubo de carbono se producirá de forma cuántica y los electrones sólo se podrán propagar a través del eje del nanotubo. Debido a esta propiedad de transporte especial se suele referirse a los nanotubos de carbono como unidimensionales.

Defectos:

Como cualquier material, los nanotubos de carbono pueden tener defectos en su composición que pueden variar en mayor o medida sus propiedades. Por ejemplo:

- Vacíos atómicos (vacancias). La inexistencia de átomos en lugares que debían ocupar puede generar un gran descenso en la tenacidad de los nanotubos.
- Piedra de Gales: (*Stone Wales*) Se crea una disposición especial de átomos de carbono en forma de par heptágono-pentágono (en vez de los habituales hexágonos). Este aparente pequeño cambio puede producir grandes cambios en la tensión de los nanotubos, debido a que su estructura es muy pequeña y un pequeño cambio en la cadena de átomos tiene como consecuencia grandes efectos en toda la cadena.

Las propiedades eléctricas también se pueden ver afectadas por la presencia de defectos que suelen producir una disminución de la conductividad del nanotubo aunque también se pueden encontrar efectos de tipo magnético.

Las propiedades térmicas se ven fuertemente afectadas por los defectos.

En la tabla 2.1 se muestra un resumen de las propiedades más importantes de los nanotubos.

Tabla 2.1. Se muestra un resumen de las propiedades de los nanotubos

Propiedad	Nanotubos de pared única	Por comparación con otras sustancias o elementos
Tamaño	0.6 a 1.8 nanómetros de diámetro	La litografía de haz electrónico puede crear líneas de 50 nm de ancho.
Densidad	1.33 a 1.40 g/cm ³	El aluminio tiene una densidad de 2.7 g/cm ³
Resistencia a la tracción	45 mil MPa	Las aleaciones de acero de alta resistencia se rompen a alrededor de 2 mil MPa
Elasticidad	Pueden doblarse a grandes ángulos y vuelven a su estado original sin daño.	Los metales y las fibras de carbón se fracturan ante similares esfuerzos.
Capacidad de transporte de corriente	Estimada en mil millones de amperes por centímetro cuadrado	Los alambres de cobre se funden a un millón de amperes por centímetro cuadrado aproximadamente.
Emisión de campo	Pueden activar fósforos con 1 a 3 volts si los electrodos están espaciados una micra	Las puntas de molibdeno requieren campos de 50 a 100 V/m y tienen tiempos de vida muy limitados.
Transmisión de Calor	Se predice que es tan alta como 6,000 W por metro por kelvin, a temperatura ambiente.	El diamante casi puro transmite 3,320 W/mK
Estabilidad térmica	Estable aún a 2,800 °C en el vacío, y 750 °C en aire.	Los alambres metálicos en microchips funden entre 600 y 1000°C.

2.2.5. Posibles Aplicaciones

Debido al reciente descubrimiento y desarrollo de los nanotubos, cada día se desarrollan nuevas e interesantísimas aplicaciones que podrían tener estos compuestos en toda clase de variadas áreas de la ciencia y ramas industriales, figura 2.17. Sin embargo, la mayoría de estas aplicaciones se encuentran en un estado muy primitivo, incluso en fase de gestación, debido justamente a su corta edad, ver tabla 2.2

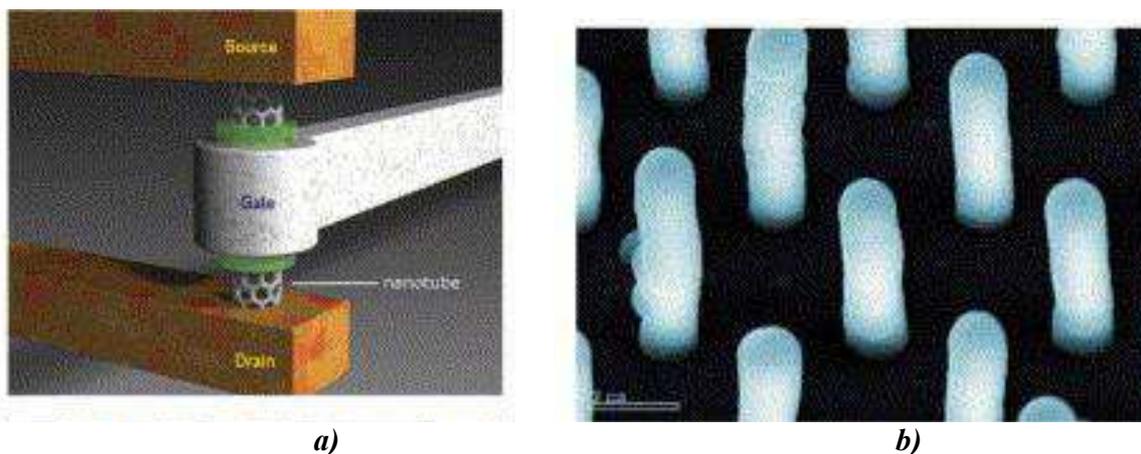


Figura 2.17. a) Modelo de transistor CNT vertical. b) Fibras de carbono crecidas por CVD, 1μm de diámetro, utilizadas como conectores

Tabla2.2. Posibles aplicaciones y la idea que las ha generado.

	LA IDEA
Sondas químicas y genéticas. "Hebra de ADN"	Un microscopio con punta de nanotubo puede localizar una hebra de ADN e identificar los marcadores químicos que revelan cual de las variables posibles de un gen presenta la hebra
Memoria mecánica "RAM no volátil"	Se ha ensayado una pantalla de nanotubos depositada sobre unos bloques de soporte como función de dispositivo de memoria binaria, con voltajes que fuerzan el contacto entre tubos (estado "encendido") o su separación (estado "apagado").
Nanopinzas	Dos nanotubos, unidos a los electrodos en una barra de vidrio, se abren y cierran a través de un cambio de voltaje. Estas pinzas se emplean para aprisionar y mover objetos de 500 nanómetros de tamaño.
Sensores supersensibles	Los nanotubos semiconductores cambian su resistencia de un modo drástico cuando se exponen a álcalis, halógenos y otros gases a temperatura ambiente. Da ahí la esperanza en lograr mejores sensores químicos.
Almacenamiento de hidrógeno y iones	Los nanotubos podrían almacenar hidrógeno en su interior hueco y liberarlo gradualmente en pilas de combustible baratas y eficientes. Albergan también iones de litio, que podrían llevarnos a pilas de mayor duración
Materiales de máxima resistencia	Incrustados en un material compuesto, los nanotubos disfrutan de enorme elasticidad y resistencia a la tracción. Podrían emplearse en coches que reboten en un accidente o edificios que oscilen en caso de terremoto en lugar de agrietarse.
Microscopio de barrido de mayor resolución. "Esta aplicación esta lista para comercializarse"	Unidos a la punta de un microscopio de sonda de barrido, los nanotubos pueden amplificar la resolución lateral del instrumento en factor de diez o más, permitiendo representaciones claras de las proteínas y otras moléculas.

La posibilidad de introducir metales, carburos u óxidos metálicos dentro de nanotubos de carbono de multicapas, puede alterar significativamente sus propiedades mecánicas y electrónicas. Algunas de las aplicaciones que tendrían lugar al sintetizar nanotubos llenos con ciertos metales serían:

1) Producir dispositivos de **alta densidad de almacenamiento de datos** utilizando nanotubos llenos con materiales magnéticos en su interior, formando así nanoalambres .

2) **El uso** de nanotubos de carbono como emisores de electrones para **pantallas de TV y monitores de computadoras ultra delgados**. Sin embargo, para poder emplear de forma comercial los nanotubos de carbono vacíos o llenos, es necesario controlar su crecimiento, longitud, diámetro y cristalinidad, así como reducir sus costos de producción.

Aplicaciones Estructurales

Debido a las excelentes propiedades mecánicas de los tubos de carbono, se han propuesto interesantes aplicaciones tan variadas como:

- **Ropa.**
- **Chaquetas militares:** que sean muy resistentes y a la vez informen del estado del individuo que las lleva.
- **Hormigón:** Para incrementar la resistencia a la tensión.
- **Polietileno:** Para aumentar su elasticidad.
- **Equipamiento deportivo:** Para aumentar su fuerza y disminuir su peso.
- **Volantes de inercia**
- **Puentes**

Se han descrito algunos otros usos que casi parecen pertenecer más a la ciencia ficción, que al mundo de la materia. como se puede apreciar con el **Ascensor Espacial de la figura 2.18**

Diagrama de un ascensor espacial: 1. Órbita geostacionaria, 2. Centro de masas, 3. Contrapeso, 4. Cable, 5. Cabina, 6. Tierra (dibujo sin escala).

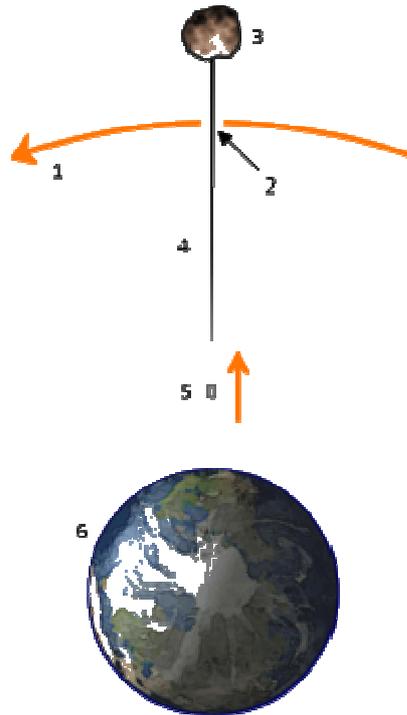


Figura 2.18. Los científicos se proponen lanzar un satélite estático al espacio a 36,000 kilómetros sobre el ecuador de la Tierra y desde el satélite estático baja un cable de nanomaterial. Aprovechando este cable, se instalará un ascensor para subir y bajar, de manera que esté hecha una nave espacial tipo ascensor.

2.3. GRAFENO, EL MATERIAL QUE VA A REVOLUCIONAR LA TECNOLOGÍA

Es el material de moda, uno de esos descubrimientos que pocas veces suceden en la ciencia, dicen algunos. Sus vastas propiedades prometen dejar una nueva generación de dispositivos electrónicos decenas de veces más rápidos, pequeños o incluso plegables. Un mercado de millones se abre para quien apueste fuerte; mientras Asia y EUA se posicionan, Europa estudia la posibilidad de explotar este recurso descubierto en sus fronteras



Figura 2.19. Las posibilidades del grafeno

En el año 2004 se descubrió el grafeno. Mejor dicho, hace ocho años se aisló por primera vez. Del grafito, el mismo de las minas del lápiz de su mesa, salió casi por casualidad una fina lámina (tan delgada que tiene un átomo de espesor) con la ayuda de una vulgar cinta aislante. Sin embargo, la ciencia no entiende de casualidades, así que el material se caracterizó, se vieron sus propiedades y aplicaciones. Fibra óptica y computadoras decenas de veces más rápidas, paneles solares o sensores de todo tipo son algunas de las posibilidades que ofrece de este material fino, resistente, flexible, transparente y superconductor por citar algunos de sus prodigios. Sus padres, Andre Geim y Kostya Novoselov, ganaron el premio Nobel en Física en el año 2010, (figura 2.20) y el público, ya desde 2012, empezará a disfrutar de este material.



Figura 2.20. Los creadores del grafeno

El nombre proviene de **grafito** + **eno**. En realidad, la estructura del grafito puede considerarse como una pila de un gran número de láminas de grafeno superpuestas. Los enlaces entre las distintas capas de grafeno apiladas se debe a fuerzas de Van der Waals e interacciones entre los orbitales π de los átomos de carbono.

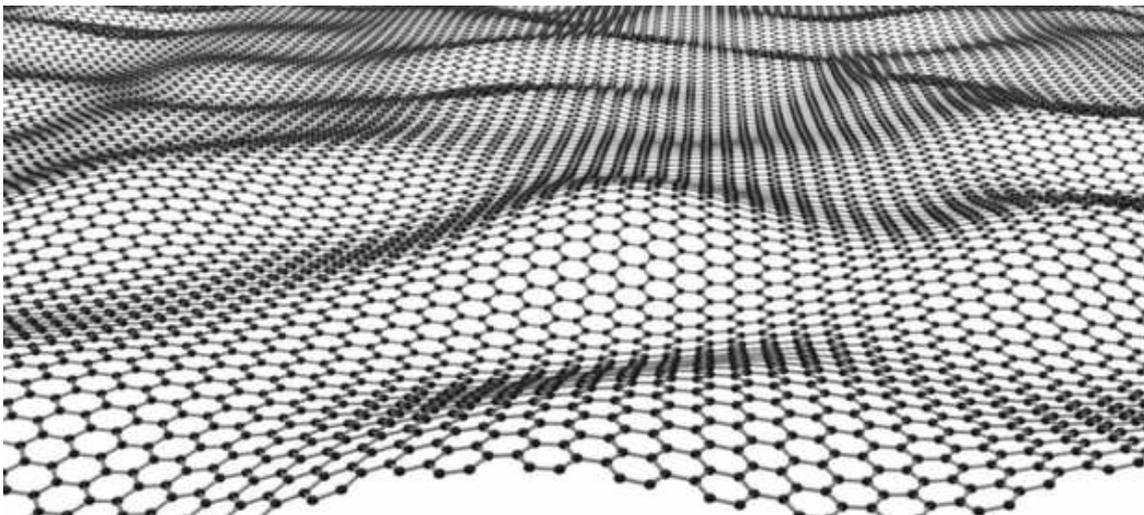


Figura 2.21. Estructura de una membrana de grafeno desarrollada por la Universidad de Berkeley

En el grafeno, la longitud de los enlaces carbono-carbono es de aproximadamente 1.42 Å. Es el componente estructural básico de todos los demás elementos grafiticos incluyendo el grafito, los nanotubos de carbono y los fullerenos. Esta estructura también se puede considerar como una molécula aromática extremadamente extensa en las dos direcciones del espacio, es decir, sería el caso límite de una familia de moléculas planas de hidrocarburos aromáticos policíclicos llamada grafenos.

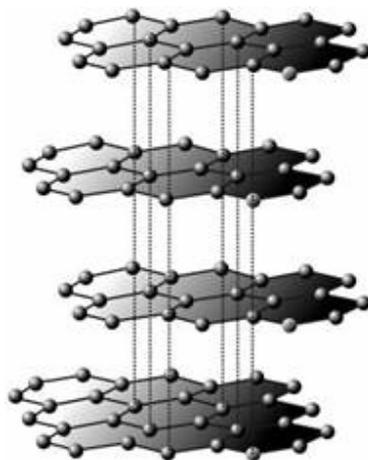


Figura 2.22. Grafito, formado por capas de grafeno que interaccionan débilmente entre si.

El grafeno es un material bidimensional que cuenta con sólo un átomo de grosor. Su estructura laminar plana de grafito está compuesta de átomos de carbono que forman una red hexagonal.

Su apariencia puede parecer frágil y delicada ya que a simple vista el grafeno es como una tela transparente y flexible. Sin embargo, se trata de un material extremadamente resistente que además sirve de conductor de la electricidad.

Cada una de esas capas de carbono, esté o no integrada al grafito, es una capa de grafeno y su espesor es tal que un solo gramo bastaría para cubrir totalmente un campo de fútbol.

El hallazgo del grafeno fue, sin lugar a dudas, algo sorprendente. Hasta ese momento, tanto la teoría como el experimento indicaban que no era posible la existencia de estructuras cristalinas bidimensionales desligadas del cristal volumétrico. Los cálculos indicaban que tal estructura sería inestable, y que tendría que colapsar para formar una estructura tridimensional normal.

A partir del descubrimiento comenzó una intensa investigación acerca de las propiedades del grafeno. Su alta transparencia óptica y gran conductividad eléctrica lo hacen un buen candidato para la confección de electrodos transparentes, aplicables a dispositivos tales como pantallas de cristal líquido, celdas fotoeléctricas orgánicas y diodos orgánicos emisores de luz. Su flexibilidad y alta resistencia mecánica también resultan ventajosas en comparación con las de otros materiales que se utilizan en la microelectrónica. Otra posible aplicación podría ser la confección de ultracondensadores, con una capacidad de almacenar carga eléctrica y energía mucho mayores que las de los existentes hasta el momento.

Propiedades

Entre las propiedades más destacadas de este material se incluyen:

- Algunos científicos de la Universidad de Illinois en Michigan aseguran que el grafeno tiene propiedades de autoenfriamiento.
- Alta conductividad térmica y eléctrica.
- Alta elasticidad y dureza.
- Resistencia (200 veces mayor que la del acero).
- El grafeno puede reaccionar químicamente con otras sustancias para formar compuestos con diferentes propiedades, lo que dota a este material de gran potencial de desarrollo.
- Soporta la radiación ionizante.
- Es muy ligero, como la fibra de carbono, pero más flexible.
- Menor efecto Joule; se calienta menos al conducir los electrones.
- Consume menos electricidad para una misma tarea que el silicio.
- Genera electricidad al ser alcanzado por la luz.

Un sólido futuro

Las pruebas han sido llevadas a cabo por Jaffrey Kysar y James Hone, profesores de ingeniería mecánica de la Universidad de Columbia, y consistieron en la medición de la fuerza que se necesita para romper el grafeno. Para ello tuvieron que utilizar –como no podía ser de otro modo– diamante, asimismo otra forma alotrópica del carbono y mineral natural de extrema dureza, con un 10 asignado en la clásica escala de dureza de Mohs.

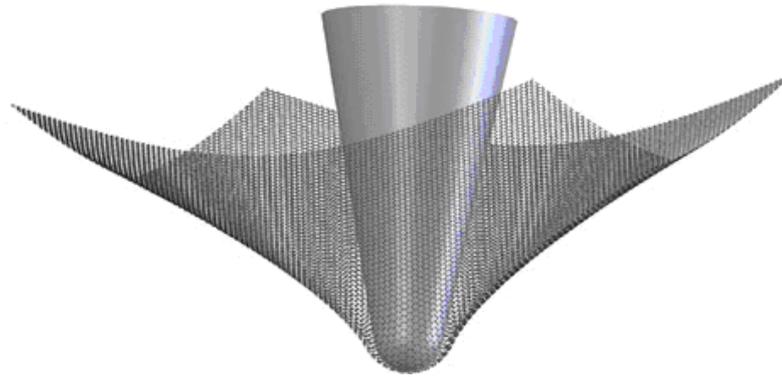


Figura 2.23. Una malla de grafeno de un átomo de espesor demuestra su resistencia soportando la presión de un punzón de diamante.

Para medir la resistencia del grafeno se hicieron agujeros de un micrómetro de ancho sobre una lámina de silicio y se puso en cada uno de estos una muestra perfecta de grafeno; a continuación rompió el grafeno con un instrumento puntiagudo hecho de diamante. La tensión que alcanzó el grafeno antes de romperse fue de 130 GPa esto es 264 veces mayor a la que soporta la tela de araña. Para darnos una mejor idea de la magnitud de estas propiedades imaginemos que si se tuviera un hilo de tela de araña del grueso de un lápiz se podría detener un avión Boeing 747 en pleno vuelo. Esto coloca al grafeno como el material más fuerte del mundo.

Sobre esta misma idea, Hone propuso a Technology Review una curiosa analogía. Comparó las pruebas realizadas por él y Kysar con poner una cubierta de plástico sobre una taza de café y medir la fuerza que requeriría pinchar esa cubierta con un lapicero.

Pues bien, según explicó Hone, si en lugar de plástico lo que se pusiera sobre la taza de café fuera una lámina de grafeno, después situáramos encima el lápiz, y en lo alto de éste colocáramos un automóvil que se sostuviera en equilibrio sobre él, la lámina de grafeno ni se inmutaría.

Claro que esto sería muy difícil, no sólo por la dificultad de poner un automóvil sobre un lapicero, sino porque es extremadamente difícil conseguir una muestra de grafeno perfecto al nivel macroscópico de los lapiceros y las tazas de café (“Sólo una muestra minúscula puede ser

perfecta y super-resistente”, aseguró Hone); pero la comparación es perfectamente válida porque ésa es proporcionalmente la resistencia del grafeno a nivel microscópico.

2.3.1. Grafeno: entre metal y semiconductor

Propiedades electrónicas

Los materiales se clasifican en metálicos y aislantes, según los electrones en su interior puedan desplazarse mediante campos eléctricos o no. Esta clasificación constituyó uno de los primeros éxitos de la aplicación de la mecánica cuántica al estudio de los sólidos.

La naturaleza ondulatoria de los electrones induce su difracción por la red cristalina; ello genera regiones prohibidas de energía (brechas), en las que los electrones no se pueden propagar. Sólo cuando la brecha de energía no es excesivamente grande (del orden de 1 electronvolt), ésta puede superarse bajo condiciones, lo que caracteriza a los materiales semiconductores (*véase el recuadro “Grafeno, entre metal y semiconductor”*). El grafeno es un material fuera de lo común. Sus propiedades electrónicas lo sitúan a caballo entre el conjunto de los metales y el de los semiconductores. ¿Puede existir una situación intermedia entre tener o no el nivel de Fermi (nivel energético más alto ocupado) en la brecha que separa las bandas de energía?

La respuesta a esta pregunta se encuentra en la sorprendente forma de las bandas del grafeno: en las proximidades del nivel de Fermi, el valle de la banda desocupada de menor energía (banda de conducción) se halla pegado en un solo punto a la cima de la banda ocupada de mayor energía (banda de valencia).

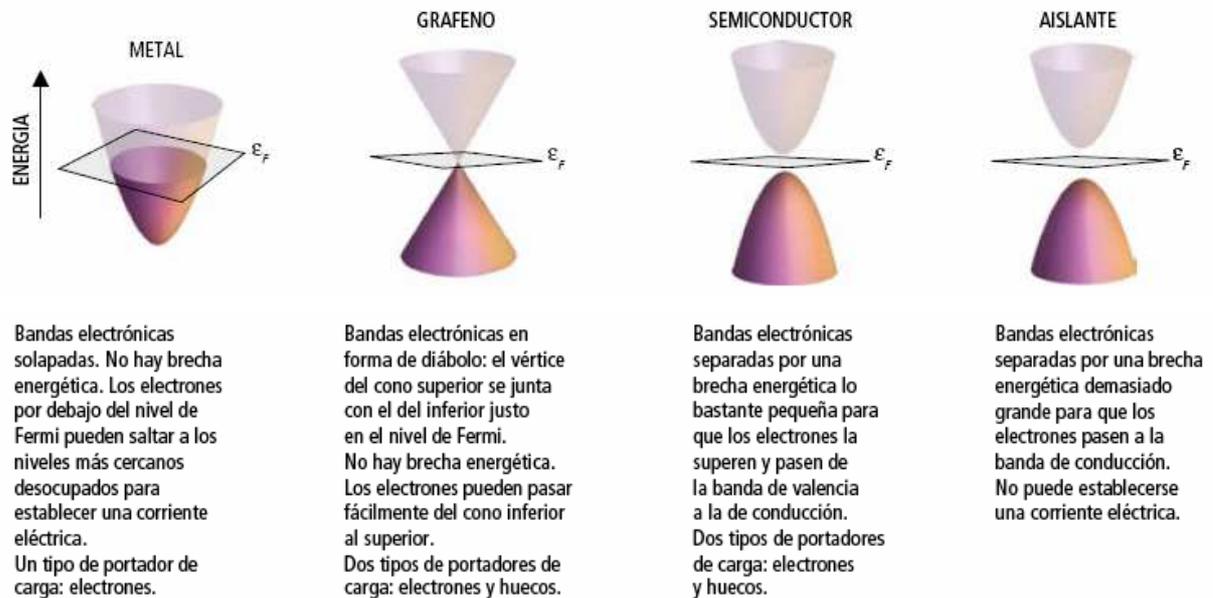


Figura 2.24. Las propiedades metálicas o aislantes de un material vienen determinadas por la posición del nivel de Fermi (eF) y su estructura de bandas electrónicas. El nivel de Fermi corresponde al nivel energético más alto ocupado. Los niveles energéticos desocupados más bajos conforman la banda de conducción (lila); los niveles ocupados de mayor energía, la banda de valencia (fucsia). En los metales, la banda de conducción y la de valencia se solapan. En los no metales, en cambio, aparece una brecha energética que dificulta el paso de los electrones de una banda a otra. El grafeno es un material fuera de lo común. Sus propiedades electrónicas lo sitúan a caballo entre los metales y los semiconductores.

2.3.2. Aplicaciones

El grafeno conduce la electricidad mejor que muchos materiales metálicos, porque los electrones pueden viajar en línea recta entre los átomos sin dispersarse. Esto podría significar que unos componentes electrónicos basados en este material serían más eficientes y consumirían menos electricidad. Un hipotético chip confeccionado con este tipo de transistores sería más rápido y permitiría crear computadoras más veloces.

El primer transistor de grafeno fue presentado en 2004, pero no funcionaba muy bien al tener pérdidas de corriente y no poder pasar a un estado bajo convenientemente. Esto se debía precisamente a que los electrones se movían demasiado bien entre los átomos.

En marzo de 2007 el profesor Andre Geim y sus colaboradores de la University of Manchester presentaron un transistor hecho con grafeno. El transistor, era más de cuatro veces más pequeño que el más pequeño confeccionado en silicio, además de más eficiente. Para su confección se utilizó una lámina de grafeno de una décima de nanometro de espesor, es decir, el espesor de un sólo átomo. A diferencia de otros transistores de ese tamaño, éste no requería temperaturas criogénicas o complejos sistemas de producción.

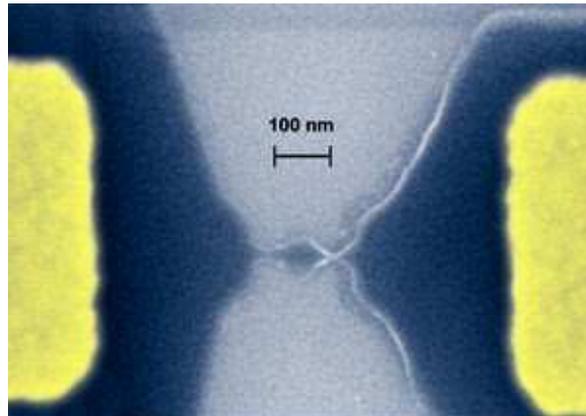


Figura 2.25. El transistor monoatómico estaba confeccionado enteramente en una lámina de grafeno. Los elementos centrales son puntos cuánticos que permiten a los electrones fluir de uno a uno. Los puntos cuánticos están conectados a una región más ancha que funciona como la barrera de los transistores de efecto túnel. Foto: University of Manchester.

En diciembre de 2008, IBM hizo público que habían logrado fabricar transistores de grafeno operando a frecuencias del orden de GHz. Anteriormente, en ese mismo año, se había reportado la construcción de un transistor ultrapequeño (1 átomo de espesor, 10 átomos de ancho). Los transistores son la base de los circuitos integrados y de toda la electrónica moderna.

A lo largo de los años, los transistores de silicio han ido reduciendo su tamaño hasta los 45 nanómetros (nm), tecnología de fabricación en la que se basa actualmente Intel y AMD, ésta última para los chipsets gráficos. Esto ha permitido que la Ley de Moore se haya cumplido hasta el momento y que, cada 2 años, el número de transistores en un circuito integrado se haya podido duplicar. De hecho, si se consulta el roadmap de Intel, ya existen previsiones para los 32 nanómetros a corto plazo, e incluso para los 10 nanómetros. Sin embargo, la utilización de

transistores de silicio tiene el límite máximo en esta cantidad, 10 (nm), tamaño a partir del cual el material deja de comportarse de forma estable.

Los nuevos transistores de grafeno trabajarán a temperatura ambiente, condición imprescindible para poder formar parte de los dispositivos electrónicos modernos. Ahora es necesario descubrir un método práctico de fabricación, antes de que pueda utilizarse para aplicaciones comerciales. Ahora bien, la tecnología podrá aplicarse a transistores ultra rápidos, dispositivos micromecánicos y sensores de tamaño microscópico. Actualmente el proceso de fabricación de transistores incluye cierto elemento de suerte, lo que provoca que la mitad de los intentos realizados terminen en procesos defectuosos. No obstante, Novoselov destaca que pronto serán capaces de descubrir una metodología mucho más eficaz. Según lo indicado, parece que los chipsets fabricados a partir de grafeno será de vital importancia durante los próximos años para la industria tecnológica.

Sobre la posibilidad de que Silicon Valley se transforme un día en Grafeno Valley o, lo que es lo mismo, que el silicio desaparezca de la producción de dispositivos electrónicos, los expertos lo tienen claro. 2024 es el horizonte para un posible fin de la nanoelectrónica basada en silicio, cuando el límite de los siete nanómetros (un nanómetro es una millonésima parte de un metro) de distancia para 10,000 millones de transistores en cada chip se alcanzará (el recalentamiento impedirá meter más). Más allá, uno de los sustitutos es el grafeno «El problema del silicio será la disipación del calor, pero cuidado, el 99 por ciento de los aparatos se seguirán haciendo en silicio», explica Emilio Lora Tamayo, experto en transistores del Centro Nacional de Microelectrónica.

Uno de los problemas de la monocapa de grafeno es la «ausencia de banda prohibida». Es muy buen conductor pero, a diferencia de otros materiales, no tiene banda prohibida, que es la que permite interrumpir del todo el flujo de corriente. Con los transistores monocapa, el apagado no era una operación cien por cien eficiente. Hasta que se dio con el grafeno bicapa. Los investigadores de la Universidad de Manchester acaban de anunciar nuevos resultados en el estudio del material de dos capas, aunque «el problema es que todavía no hay un método bueno para crecer este grafeno en grandes proporciones».

2.4. EL GRAFANO

En enero del año 2010 la revista Science reportó el descubrimiento del **grafano**, también en la Universidad de Manchester. El **grafano** posee una estructura monocapa similar a la del grafeno, con la diferencia de que los átomos de carbono, además de estar enlazados entre sí, lo están también a átomos de hidrógeno ubicados a ambos lados de la capa. A diferencia del grafeno, el **grafano** no conduce la corriente eléctrica. Los enlaces con el hidrógeno ‘amarran’ los electrones responsables de la buena conductividad eléctrica del grafeno, convirtiéndolo en un aislante. No obstante, el **grafano** mantiene las buenas propiedades mecánicas de su antecesor: muy buena resistencia mecánica, alta densidad y flexibilidad. Al calentar a una temperatura suficientemente alta el hidrógeno se elimina, y el **grafano** se convierte de nuevo en grafeno.

En principio, controlando la ubicación de los átomos de hidrógeno en la malla del grafeno sería posible construir materiales aislantes con regiones intermedias conductoras –principio de operación de infinidad de dispositivos **grafano** electrónicas-. Pero quizás lo más importante sea que el descubrimiento del **grafano** abre las puertas a muchas otras modificaciones. Con el grafeno conductor en un extremo, y el aislante **grafano** en el otro, no es difícil vislumbrar una gran familia de nuevos materiales que aparecerán al sustituir el hidrógeno por átomos de otro tipo. Por ejemplo, en principio parece posible sustituir el hidrógeno, o parte de él, con flúor, cuyas posibilidades de enlace con el carbono son similares a las del hidrógeno. Así se obtendría un nuevo material con propiedades diferentes al grafeno y al grafano.

André Geim y Kostya Novoselov, quienes dirigen el grupo de investigaciones de la Universidad de Manchester, han expresado: “La industria moderna de semiconductores utiliza todos los elementos de la tabla periódica, aislantes, semiconductores y metales. Pero ¿Qué tal si un solo material pudiera ser modificado para cubrir el espectro completo necesario en todas las aplicaciones electrónicas?” Dada la gran cantidad de investigadores trabajando actualmente en este sentido, es muy posible que tales materiales aparezcan mucho antes de lo que se pudiera imaginar.

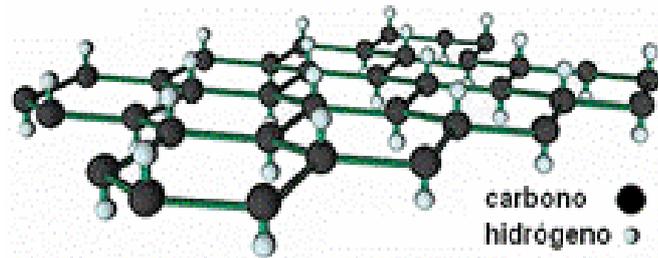


Figura 2.26. Estructura del grafano

Los científicos observaron que, en el óxido de grafeno obtenido mediante la oxidación de grafito, al ser superpuesto en delgadas láminas permite distribuir el peso que soportan a través de toda su estructura. Esta característica le confiere una dureza mayor a la de otra famosa estructura basada en el carbono: el diamante. Todas estas características lo hacen ideal para la construcción de elementos de protección del cuerpo humano frente a ataques externos.

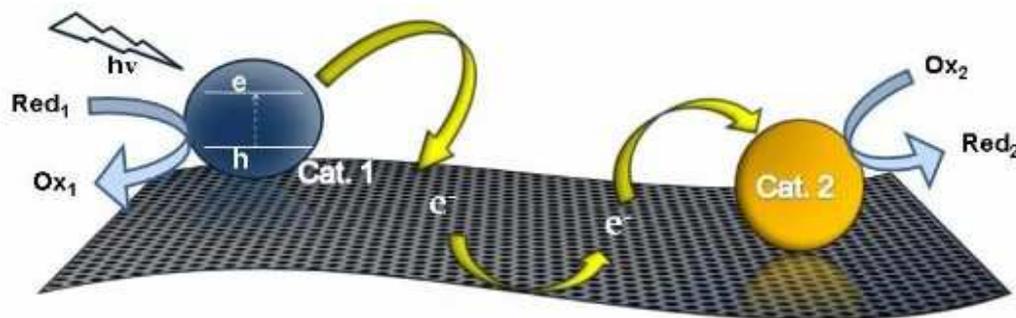


Figura 2.27. . Con el óxido de grafeno es posible crear láminas tan resistentes como el acero.

CAPITULO 3

NANOMATERIALES METÁLICOS

3.1. PUNTOS CUÁNTICOS

La visión futurista de robots de tamaño microscópico que patrullan por el torrente sanguíneo — llevando moléculas de fármacos o detectando virus y células cancerosas— se acerca a la realidad con los puntos cuánticos o 'átomos artificiales'. Son nanoestructuras creadas en el laboratorio que ahora empiezan a llegar al mercado y lo hacen por la puerta grande.



Figura 3.1. Visión futurista de los puntos cuánticos en la medicina

Los puntos cuánticos (qdots o quantum dots en inglés) o átomos artificiales son nanoestructuras creadas en el laboratorio que miden millonésimas de milímetro —nanómetros—. Inventadas hace casi dos décadas, tienen un sinfín de aplicaciones en áreas tan variadas como las telecomunicaciones, la computación cuántica, la seguridad o la biomedicina.

En el mundo macroscópico, los puntos cuánticos pueden tener el aspecto de una simple pastilla plana, o estar disueltos en un líquido. Nadie sospecharía que esa sustancia ha sido construida en el laboratorio partiendo de unos pocos átomos, con técnicas que manipulan la materia a escalas de nanómetros. A esas dimensiones el material se convierte en una matriz sobre la que han

crecido estructuras, como pirámides o montañas, formadas por unos pocos cientos o miles de átomos. Esas estructuras son los puntos cuánticos.

Lo especial es que, en ellos, los electrones están obligados a permanecer atrapados, confinados en las tres dimensiones, y eso genera curiosos fenómenos cuánticos. En concreto, los electrones se disponen en el punto como en un único átomo, de ahí el apodo átomos artificiales. Y de ahí, también, el que la materia estructurada en puntos cuánticos tenga propiedades que pueden ser controladas a voluntad.

Una de ellas es que, al ser iluminados, los puntos cuánticos reemiten luz en una longitud de onda muy específica y que depende del tamaño del punto cuántico. Cuanto más pequeños sean los puntos, menor es la longitud de onda y más acusadas las propiedades cuánticas de la luz que emiten. El resultado es que se puede diseñar de antemano un punto cuántico para la longitud de onda que se desee, figura 3.2.

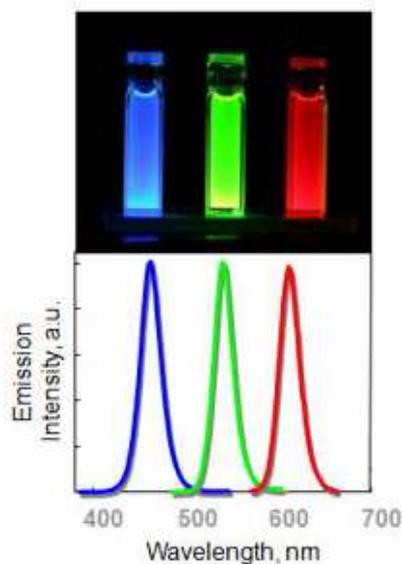


Figura 3.2. Diferentes longitudes de onda producidos por los puntos cuánticos

De ese modo, un punto cuántico es una estructura cristalina a nanoescala que puede transformar la luz. El punto cuántico se considera que tiene una mayor flexibilidad que otros materiales fluorescentes, lo que lo hace apropiado para utilizarlo en construcciones a nanoescala de aplicaciones computacionales donde la luz es utilizada para procesar la información.

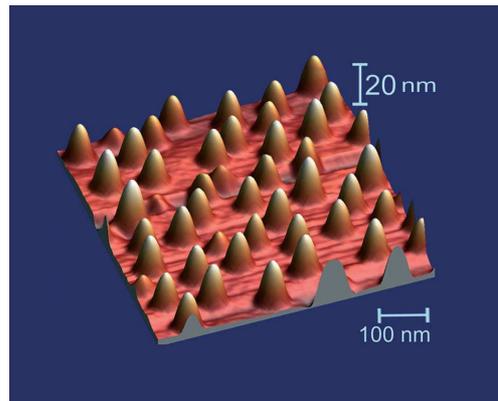


Figura 3.3. Imagen AFM de nanoislas de Ge autoorganizadas, crecidas sobre Si a 700°C.
Fuente: Pascual, J.; Mestres,

Esta es una propiedad que los laboratorios llevan queriendo aprovechar desde principios de los noventa, "pero sólo ahora la tecnología de fabricación ha alcanzado un grado de calidad aceptable para las aplicaciones comerciales", señala Tejedor. "Ahora, el campo está en pleno auge". Fernando Briones, del Centro Nacional de Microelectrónica (CNM), del CSIC, lo corrobora: "Sí, últimamente hay ya una variada fauna de puntos cuánticos. Los hay de muchos tipos, para aplicaciones muy diferentes".

Los puntos cuánticos están hechos de una variedad de diferentes componentes, tales como cadmio selenio (cadmium selenide). La firma Quantum Dots Corp controla un número de patentes para la producción de puntos cuánticos (quantum dots).

El punto cuántico (Quantum dot) es llamado en ocasiones transistor de un solo electrón (single-electron-transistor), bit cuántico (quantum bit), o "qubit"; se podría definir como una partícula de materia tan pequeña que la adición de un único electrón produce cambios en sus propiedades.

El atributo cuántico sirve para recordar que el comportamiento del electrón en tales estructuras debe ser descrito en términos de la teoría cuántica. Los átomos son ejemplos de puntos cuánticos. Estructuras hechas de unos pocos cientos de átomos también son puntos cuánticos (cadmium selenideo, nanocristales de gallium arsenide, clusters), por sus características se trabaja a escala nanométrica. La presencia de un único electrón en tales estructuras puede ser utilizada para almacenar información (esta es la explicación de unos de los nombres alternativos: qubits).

Un informe de este año de la compañía Business Communications Company aseguraba que para el 2009, el mercado global de puntos cuánticos, contando todas las aplicaciones, superaría los 500 millones de dólares (unos 400,64 millones de euros). Hay una aplicación obvia: la optoelectrónica. Con los puntos cuánticos de materiales semiconductores, como arseniuro de indio y fosfuro de indio, se fabrican diodos láser emisores de luz más eficientes que los usados hoy en lectores de CD, de códigos de barras y demás. Así que se espera que acaben sustituyéndolos a corto o medio plazo.

Pero además se abren muchas más posibilidades: en células fotovoltaicas, en telecomunicaciones, en seguridad —en billetes o documentos, en los que se embeben puntos cuánticos invisibles a simple vista—, en criptografía cuántica, o en computación cuántica, en la que los puntos cuánticos proporcionarían las unidades de información, los qubits, de las aún hipotéticas computadoras cuánticas de enorme capacidad de cálculo. El año pasado, dos grupos consiguieron demostrar independientemente que es posible crear un vínculo cuántico —un entrelazamiento— entre dos puntos cuánticos, de forma que lo que le ocurra al uno afecte al otro y viceversa, un principio básico de las computadoras cuánticas.

Sin embargo, las aplicaciones que parecen llevar la delantera en cuanto a comercialización son las de biomedicina. En este caso, los puntos cuánticos no están embebidos en una matriz, sino que son cristales independientes, pero su fundamento y sus propiedades físicas son las mismas. Xavier Michelet, de la Universidad de California, coautor de una revisión sobre usos de puntos cuánticos en biología publicada en Science, explica por correo electrónico: "Los puntos cuánticos emiten luz brillante y muy estable. Con ellos se obtienen imágenes de mucho contraste usando láseres menos potentes, y no existe el temor de que se apaguen". Además, la longitud de onda tan específica a la que brillan evita las superposiciones, y permite teñir a la vez muchas más estructuras que con los métodos de tinción tradicionales.

El primer uso de los puntos cuánticos en biología fue en un embrión de rana, hace pocos años. Los investigadores envolvieron los puntos cuánticos en micelas —moléculas que forman esferas solubles en agua— para poderlos sumergir en un medio húmedo, e inyectaron miles de millones de ellos en embriones de rana; después, con técnicas de imagen en vivo pudieron seguir a las células fluorescentes y a sus descendientes a medida que se iban diferenciando, durante varios

días. En 2003, otro grupo obtuvo imágenes de los capilares de un ratón vivo al que se le habían inyectado los puntos cuánticos bajo la piel. Las imágenes tenían mil veces más resolución que las obtenidas con técnicas convencionales, hasta el punto de que se detectaba la vibración de los capilares al ritmo de los latidos cardiacos.

Pero, además, a los puntos cuánticos, que tienen más o menos el tamaño de las proteínas, se les puede pegar anticuerpos capaces de reconocer compuestos, células o virus. Muchos investigadores planean usarlos como marcadores de células cancerosas, a las que se podría seguir a medida que se multiplican o migran. Varios grupos han logrado ya que se adhieran a proteínas que flotan en la membrana de la célula —receptores—. Por ejemplo, el año pasado un grupo los usó para señalar la localización de nódulos linfáticos durante la propia operación para eliminarlos —en cerdos y ratones—. Y en abril de este año se publicó el uso de puntos cuánticos para detectar el virus respiratorio sincitial apenas una hora después de que infectara a células. También han sido usados en plantas, adheridos a una proteína que a su vez se pega al polen.

¿Se podrían, además, usar los puntos cuánticos como transportadores de fármacos hasta células específicas, por ejemplo? Responde Michelet: "La idea de los nanorrobots patrullando por la sangre es seductora (o temible, según el punto de vista), pero aún está lejos del estado actual del arte en nanotecnología. Sin embargo, hace tiempo que se piensa en una sonda molecular multimodal y los puntos cuánticos sí que pueden ser equipados con funciones suplementarias. Nosotros ya estamos haciendo algo así, poniendo en cada punto cuántico unos pocos péptidos con propiedades de solubilización; otros, para evitar que el punto cuántico se adhiere con otros tejidos; otros, para llegar al objetivo deseado... La lista de posibles añadidos al punto cuántico es interminable, y se les podría añadir moléculas con acción terapéutica".

Otra posibilidad ante la que los biólogos se frotan las manos es la de usar los puntos cuánticos como sondas moleculares que penetren dentro de la célula. Sería un campo del todo nuevo. En la tinción de células en vivo ya hay métodos muy buenos y, por tanto, los puntos cuánticos son una mejora o un método complementario, pero nunca antes se ha aspirado a "marcar unas pocas proteínas, cada una con su punto cuántico, y observarlas en el microscopio mientras realizan sus tareas en la célula", señala Michelet. "Sería como tener una cámara en miniatura dentro de la célula, un gran paso para la biología celular". Hasta ahora, sin embargo, los intentos en esta

dirección no han dado buenos resultados porque la mayoría de las veces los puntos cuánticos acaban "en la maquinaria de reciclado de la célula", pero Michelet cree que es cuestión de tiempo.

Pero antes hay que resolver una cuestión clave: la toxicidad. Los puntos cuánticos usados en biología se hacen con cadmio y otros elementos tóxicos, pero eso no implica necesariamente que los puntos cuánticos deban serlo. "No hay datos aún para estimar la toxicidad de los nanocristales", publicaron en Nature Biotechnology los autores del marcaje de los nódulos linfáticos. Recabar estos datos no es nada fácil debido a la gran diversidad de puntos cuánticos sintetizados por laboratorios que usan métodos y materiales distintos. Los institutos nacionales de salud estadounidenses han creado un Laboratorio de Caracterización en Nanotecnología que probará las muestras que envíen los grupos y decidirá si cumplen las normas de toxicidad establecidas por la Food and Drug Administration (FDA) de los Estados Unidos.

3.1.1. Otras Aplicaciones

- **Optoelectrónica.** Con los puntos cuánticos de materiales semiconductores, como arseniuro de indio y fosfuro de indio, se fabrican diodos láser emisores de luz más eficientes que los usados hoy en lectores de CD, de códigos de barras y demás. Así que se espera que acaben sustituyéndolos a corto o medio plazo.
- **Biomedicina.** En este caso, los puntos cuánticos no están integrados en una matriz, sino que son cristales independientes, pero su fundamento y sus propiedades físicas son las mismas. Los puntos cuánticos emiten luz brillante y muy estable. Con ellos se obtienen imágenes de mucho contraste usando láseres menos potentes, y no existe el temor de que se apaguen. Además, la longitud de onda tan específica a la que brillan evita las superposiciones, y permite teñir a la vez muchas más estructuras que con los métodos de tinción tradicionales.
- **Paneles solares experimentales.** La tercera generación de células fotovoltaicas usa entre otras posibilidades las superficies con puntos cuánticos. El rendimiento es mayor

que las células de primera y segunda generación y su fabricación es más barata. Los puntos cuánticos son de manufacturación barata, y pueden hacer su trabajo en combinación con materiales como conductores polímeros, que también son de producción barata. Un punto polímero cuántico funcionando podría colocar, eventualmente, a la electricidad solar en una posición económica igual a la electricidad del carbón. Si esto pudiera hacerse, sería revolucionario. Una célula comercial de punto cuántico solar está aún años de distancia, asumiendo que sea posible. Pero si lo es, ayudaría a superar el presente de combustibles fósiles.

- Nuevos sistemas de iluminación con un rendimiento más eficiente.

3.2. NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

Las nanopartículas son entidades, generalmente de forma esférica, con dimensiones entre 1 y 100 nm. La obtención de nanopartículas metálicas estables en solución ha sido un área muy activa de investigación. Las más comúnmente sintetizadas y estudiadas son las de metales nobles: oro, plata, platino y paladio fundamentalmente.

Las nanopartículas de metales nobles y, más específicamente, las nanopartículas de oro (AuNPs), exhiben unas excelentes propiedades físicas, químicas y biológicas, que son intrínsecas a su «tamaño nanométrico». Destacan especialmente sus peculiares e inesperadas propiedades fototérmicas, por las que al ser activadas en presencia de luz láser, desprenden calor, actuando como auténticos «nano-calefactores».

La preparación de nanopartículas metálicas cobró recientemente gran interés debido a las particularidades de sus propiedades ópticas, magnéticas, eléctricas y catalíticas. Muchas de estas propiedades y sus posibles aplicaciones son fuertemente influenciadas por el tamaño y la forma de las mismas: esferas, barras, discos, prismas, etc. Es por eso que en los últimos tiempos se desarrollaron distintas técnicas de preparación de nanopartículas tendientes a controlar las características morfológicas del producto obtenido; estas incluyen métodos físicos y químicos:

“nanosphere lithography” (NSL) preparación en fase vapor, evolución fotoinducida, reducción electroquímica , reducción química en medio continuo y micelar, etc.

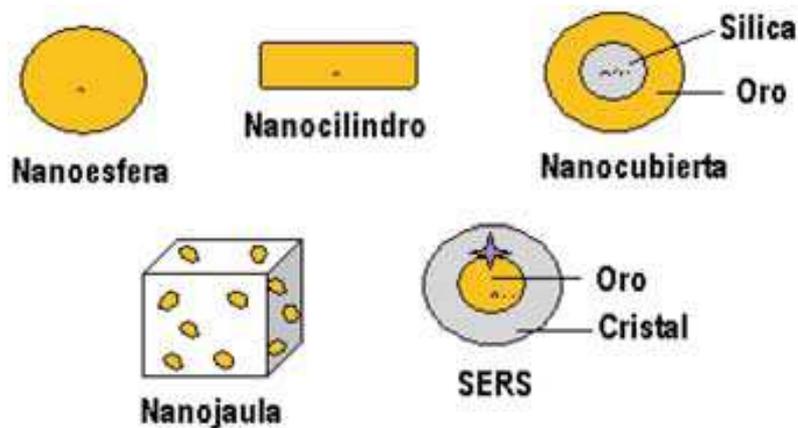


Figura 3.4. Diversas nanoestructuras conteniendo oro.

3.2.1. Método de síntesis

La muestra en forma de disco del material se pega sobre un soporte giratorio, para luego bombardearse con iones de argón, los cuales son disparados desde los cañones, por lo que una parte del material es removida de la superficie. Las partículas de metal se dispersan en todas direcciones dentro de la cámara de trabajo del adelgazador por lo que es posible recolectarlas en prácticamente cualquier lugar de la cámara. En la figura 3.5a) se muestra la vista frontal del equipo, en la figura 3.5b) la vista superior de los cañones de iones en la cámara de bombardeo iónico y en la figura 3.5c) se aprecia el arreglo al interior de la cámara

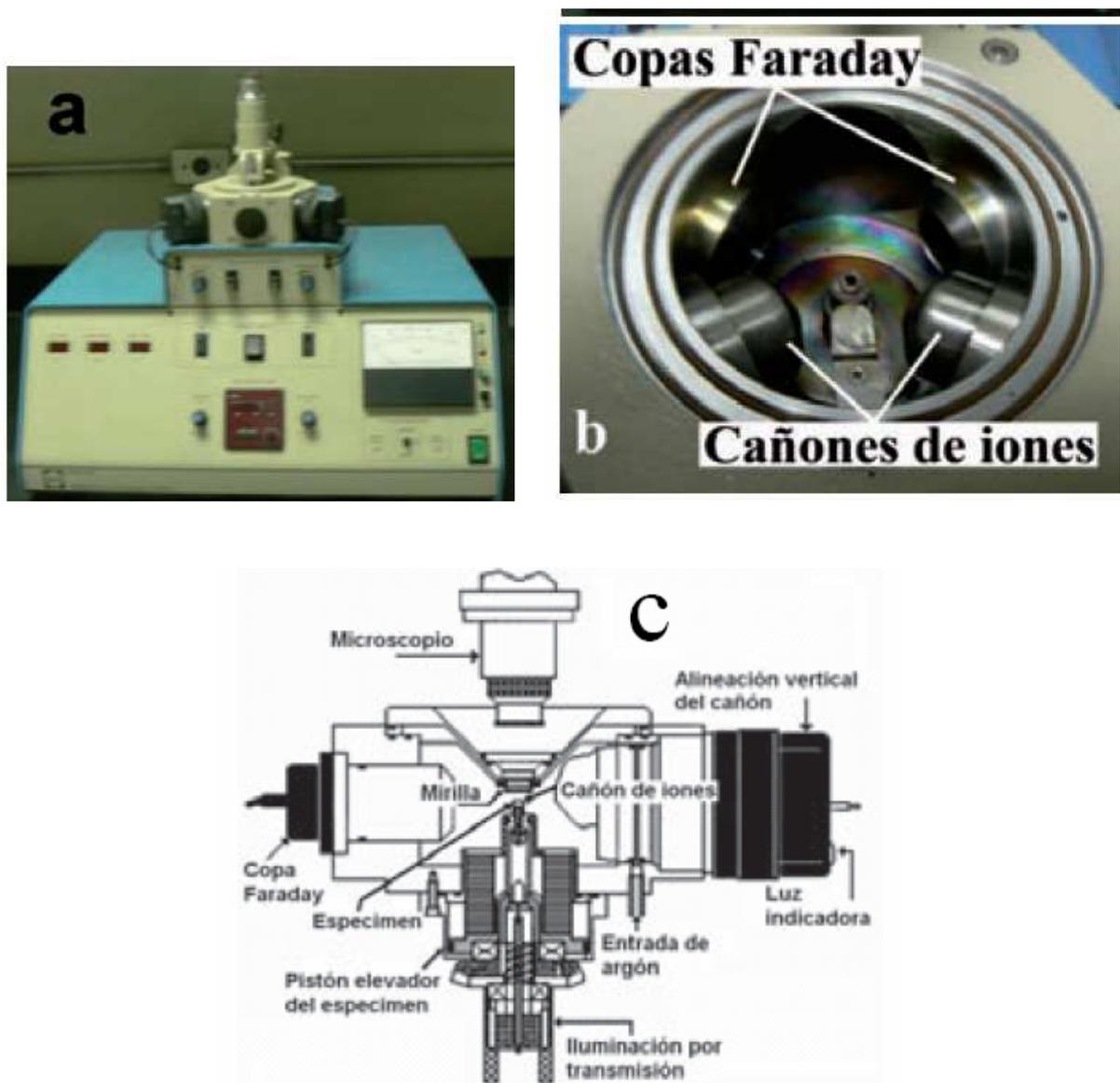


Figura 3.5. Desbastador iónico. a) Vista frontal del equipo. b) Arreglo del dispositivo en el interior de la cámara de trabajo. c) Vista del dispositivo de bombardeo iónico al interior de la cámara

La vía más frecuente de síntesis en disolución es la reducción al estado elemental de un ión del metal dado en determinadas condiciones. Al comenzar a producirse átomos del metal, se inicia un proceso de aglutinación progresiva que provocaría la precipitación de macropartículas. Para evitarlo, la reducción se lleva a cabo en presencia de un agente estabilizador, que al adsorberse químicamente en la superficie de los "clusters" incipientes, evita su excesivo crecimiento, obteniéndose una suspensión estable de partículas coloidales.

Como estabilizadores se emplean generalmente moléculas orgánicas con grupos tioles (-SH), dada la gran afinidad química de este grupo (base blanda de Pearson) por los metales nobles (ácidos blandos). Se han empleado una gran variedad de alcanotioles para derivatizar nanopartículas en disolución. La posibilidad de obtener suspensiones coloidales estables de partículas metálicas resulta muy prometedora en el campo de la catálisis, pues el área de contacto aumenta enormemente. Además, resulta interesante la posibilidad de emplear tioles con grupos funcionales en el otro extremo de la cadena carbonada, con el fin de obtener nanopartículas con propiedades útiles. Con este objetivo se han empleado dendrímeros, oligonucleótidos y moléculas receptoras capaces de establecer interacciones con sustratos adecuados, entre otras.

Las primeras nanopartículas de oro estables en disolución fueron reportadas por Brust y colaboradores en 1994. Para ello diseñaron una reacción redox bifásica, empleando $[\text{AuCl}_4]^-$ como precursor de átomos metálicos y n-dodecanotiol como estabilizador. En este caso, el $[\text{AuCl}_4]^-$ fue transferido de una disolución acuosa a tolueno empleando bromuro de tetrabutilamonio como agente de transferencia de fase, y reducido con NaBH_4 en presencia del tiol. Las nanopartículas obtenidas se caracterizaron mediante Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución y espectroscopia IR.

La cinética de esta reacción es muy compleja. Son varios los factores de alta incidencia en el resultado final:

- Concentración del precursor metálico.
- Concentración del agente estabilizador.
- Concentración del agente reductor.
- Velocidad de adición de los reactivos.
- Temperatura.

Esta variante de síntesis en dos fases fue utilizada por Kimmoon y colaboradores, empleando como estabilizadores dendrímeros con grupos tioles terminales. La topología y distribución de tamaño de las nanopartículas resultantes fueron examinadas mediante HR-TEM y

espectroscopia UV-Vis, obteniéndose una considerable homogeneidad. Encontraron además que las nanopartículas eran estables a 50°C en disolución y 160°C en fase sólida.

3.2.2. Aplicaciones.

Un ejemplo de aplicación de nanopartículas fue el reportado por Astruc y colaboradores, quienes diseñaron un sensor para iones H_2PO_4^- y HSO_4^- en disolución. Para ello derivatizaron nanopartículas de oro con una mezcla de alcanotioles y amidoferrocenilalcanotiol (AFAT) (figura 3.4). Encontraron que el potencial redox del grupo ferrocenilo es lo suficientemente perturbado mediante el sinergismo entre interacciones electrostáticas, puentes de hidrógeno y topología, propios de la nanopartícula modificada, para reconocer la presencia de dichos iones en disolución.

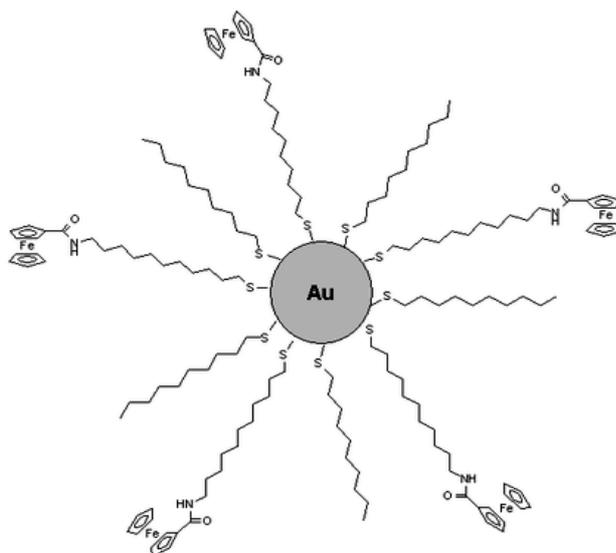


Figura 3.4. Sensor electroquímico de aniones basado en nanopartículas de oro modificadas con un derivado del ferroceno.

Otra aplicación analítica fue desarrollada por Hupp y colaboradores, quienes desarrollaron una técnica colorimétrica para la detección de bajas concentraciones de iones de metales pesados en medio acuoso, transparentes en UV-Vis.³³ Se incluyen entre ellos metales tóxicos como mercurio, plomo y cadmio. El método se basa en la adición de nanopartículas metálicas,

funcionalizadas con un receptor selectivo a estos iones, a una disolución acuosa de sus cationes divalentes.

De este modo, mediante un proceso de quelación, representado en la figura 3.5, se provocan cambios en el espectro de absorción de las nanopartículas, que son fácilmente detectables. Como cromóforos emplearon nanopartículas de oro derivatizadas con ácido 11-mercaptoundecanoico (13.6 ± 0.4 nm de diámetro, determinado por HR-TEM). El espectro de absorbancia de la disolución acuosa de estas partículas muestra una intensa banda ($\lambda = 256$ nm, $\epsilon = 6 \cdot 10^8$ M⁻¹ cm⁻¹), observándose una coloración roja. Al adicionar una disolución de iones Pb²⁺ (0.19 nM), se observó un corrimiento batocrómico de la banda de absorción, tomando la disolución resultante una coloración azul.

Esta disminución de la energía de la transición electrónica fue explicada por la agregación inducida por la coordinación de los grupos carboxilato y los iones metálicos. El proceso se revierte adicionando un buen extrayente como el EDTA. Igual resultado se obtuvo para disoluciones de Hg²⁺ y Cd²⁺, no así para el caso del Zn²⁺, lo que puede explicarse por la menor afinidad del grupo carboxílico por estos iones.

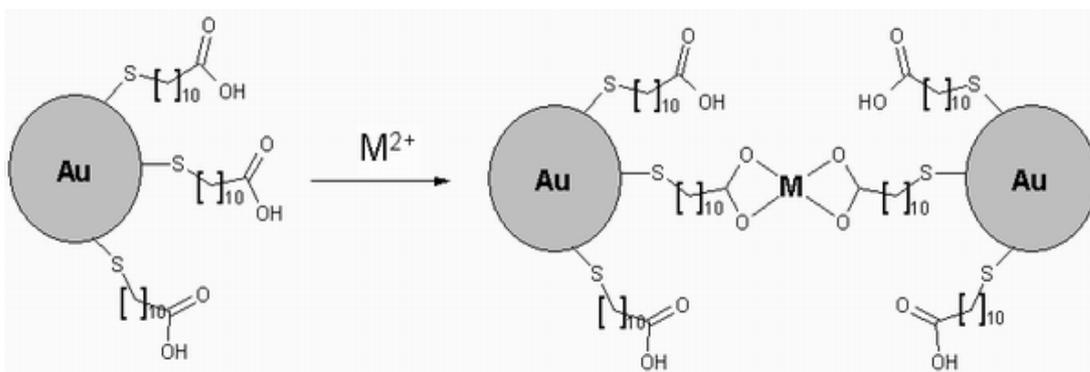


Figura 3.5. Sensor colorimétrico de metales pesados divalentes basado en nanopartículas de oro modificadas con ácido 11-mercaptoundecanoico.³⁴

3.2.3. Nanopartículas metálicas modificadas con ciclodextrinas.

El empleo de receptores moleculares para modificar nanopartículas de oro fue introducido por Kaifer y colaboradores. Los receptores empleados fueron las ciclodextrinas que, como ya se ha dicho, constituyen una familia de oligosacáridos cíclicos caracterizados por poseer una cavidad

interior hidrofóbica y un exterior hidrofílico, por lo que pueden formar complejos de inclusión estables con sustratos adecuados en medio acuoso.

Las ciclodextrinas son modificables químicamente con relativa facilidad, por lo que la obtención de sus derivados tiolados no constituye un obstáculo práctico. Para la síntesis se siguió el método de Natan, derivatizando las nanopartículas, previamente preparadas, con el derivado pertiolado de la b CD. Se verificó la quimiadsorción del derivado de la b CD mediante los espectros FT-IR y UV-Vis, observándose en este último una banda a 526 nm. Resulta importante destacar que el carácter hidrofílico de las moléculas del receptor inmovilizado permite la estabilización de las nanopartículas en medio acuoso.

También investigaron el efecto de las CDs inmovilizadas sobre las propiedades del coloide de oro. Para ello estudiaron la interacción de las nanopartículas obtenidas con un derivado del ferroceno, aprovechando que el par sustrato-receptor formado por esta molécula y la b CD ha sido ampliamente estudiado por este y otros grupos.

Concretamente, estudiaron la interacción con un dímero con dos unidades de ferroceno en los extremos opuestos de la cadena. Observaron que la adición del dímero a una disolución acuosa de nanopartículas, provocó un corrimiento batocrómico en la banda de su espectro UV-Vis, seguido de una precipitación lenta y una disminución de la absorbancia. Este precipitado fue aislado y analizado, encontrándose que el oro era el componente mayoritario, como era de esperar, y una pequeña cantidad de hierro, de residuos de ferroceno.

Esto puede ser explicado satisfactoriamente, teniendo en cuenta que los grupos ferroceno situados en los extremos del dímero pueden ser reconocidos molecularmente por ciclodextrinas de partículas vecinas, formándose complejos de inclusión nanopartícula-dímero (2:1), representado en la figura 3.6. De este modo el dímero actúa como conector entre clusters vecinos, provocando la agregación y precipitación de estos.

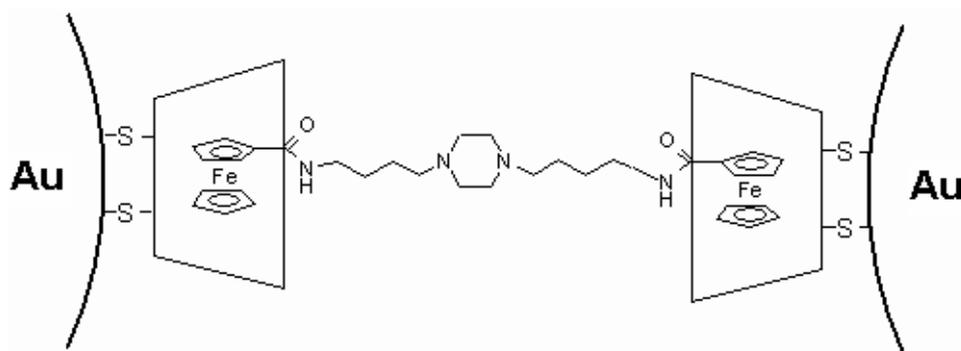


Figura 3.6. Reconocimiento molecular de dímeros de ferroceno por nanopartículas de oro modificadas con □ CD.38

Esta experiencia aporta dos ideas importantes: i) demostró que las CDs inmovilizadas en nanopartículas conservan la propiedad de reconocimiento molecular, y ii) sugiere el empleo de estas partículas como matriz para la construcción de agregados supramoleculares, mediante autoensamblaje.

CAPITULO 4

DENDRÍMEROS

Las macromoléculas sintéticas tienen gran versatilidad y bajo costo, por lo que la industria produce más de 10,000 diferentes materiales para ser usados en diversos productos. Esto gracias al avance científico puesto que se ha llegado al punto donde es factible diseñar una macromolécula con propiedades químicas y físicas específicas para una determinada aplicación. En la actualidad se reconocen básicamente cuatro grandes clases de arquitecturas macromoleculares: lineal, entrecruzada, ramificada y dendrímica (Figura 4.1). Dentro de la arquitectura dendrímica se encuentran entre otros los polímeros hiper-ramificados y los dendrímeros

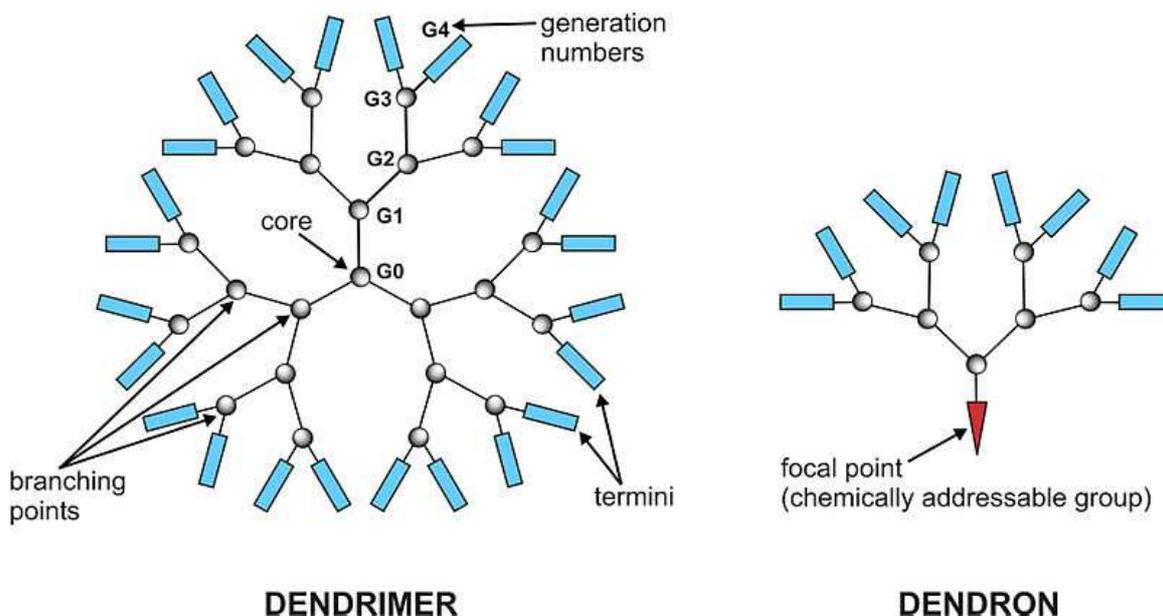


Figura 4.1. . Dendrímery su unidad elemental el Dendróny.

Un dendrímero es una macromolécula tridimensional de construcción arborescente. Los dendrímeros forman parte de los polímeros, pero su diferencia radica en que la distribución de las moléculas que constituyen a los polímeros lineales es probabilística, en tanto que en el caso de los dendrímeros, se tiene una estructura química precisa, donde los enlaces químicos entre los átomos pueden ser descritos con exactitud. Las macromoléculas dendríméricas presentan una forma de crecimiento generacional, G0, G1, G2.

La introducción de ramificaciones a materiales poliméricos se ha convertido en un tema de interés y actividad en años recientes (Fréchet, 1994). Este interés se debe al deseo de manipular la estructura básica para descubrir nuevas propiedades físicas, químicas y mecánicas. Los polímeros hiper-ramificados y los dendrímeros representan una nueva clase de moléculas con propiedades diferentes a las lineales, y ocupan un campo aparte en el área de la química de los polímeros. Los polímeros hiper-ramificados y los dendrímeros se caracterizan por tener un gran número de puntos de ramificación con numerosos grupos terminales, sin embargo un polímero hiper-ramificado presenta una distribución aleatoria en el tamaño de las moléculas y en su grado de ramificación, mientras que el dendrímero es una macromolécula bien definida con una ramificación perfecta. Esta diferencia estructural tiene su origen en el hecho de que los polímeros hiper-ramificados se preparan por una polimerización de un monómero AB₂ en un solo paso mientras que la macromolécula dendrímica se prepara por métodos laboriosos empleando la síntesis orgánica convencional (Tomalia, 1990).

4.1. PROPIEDADES

Entre las propiedades más importantes de los dendrímeros, junto con su polidispersidad cercana a 1, se encuentran las siguientes: a) Baja temperatura de transición vítrea. b) Baja viscosidad intrínseca. c) Alta solubilidad. d) Capacidad de formar sistemas tipo huésped-anfitrión. Los dendrímeros tienen la propiedad de formar complejos huésped-anfitrión, donde la macromolécula dendrímica es capaz de actuar como un sistema anfitrión que puede dar cabida a diferentes moléculas en número y tamaño (Cruz-Morales and Guadarrama, 2005).

Los sistemas huésped-anfitrión se basan en el proceso llamado reconocimiento molecular (Figura 4.2) que se define como sigue: “Es un proceso que se define por la energía y la información involucrada en el enlace y selección de sustratos por un receptor dado”. (Soto-Castro and Guadarrama, 2004).

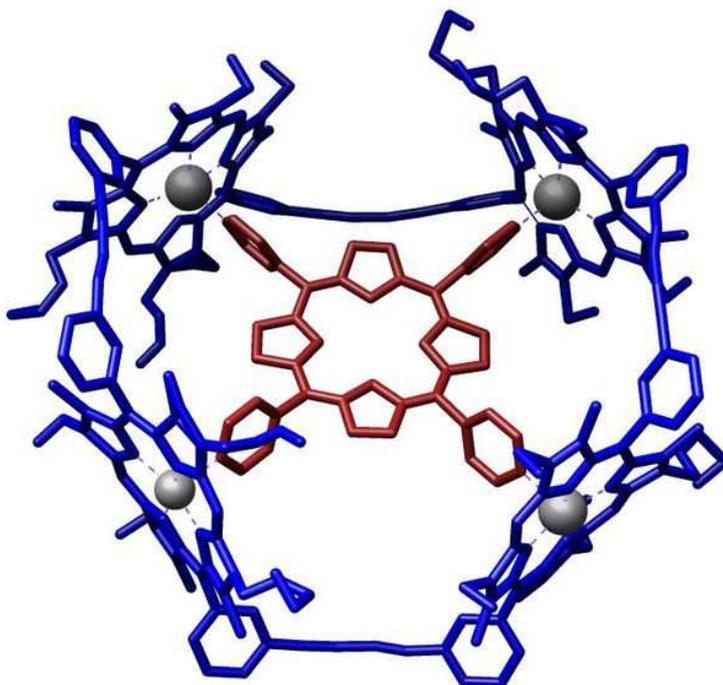


Figura 4.2. Huésped-anfitrión. Porphirina (Anderson, 1995).

4.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

Los métodos sintéticos para la preparación de dendrímeros se conocen como métodos iterativos de síntesis. Existen dos rutas sintéticas: convergente (Hawker, 1990) y divergente (Tomalia and Newcome, 1995).

En el método convergente el dendrímero se construye acoplando entidades dendriméricas en un núcleo multifuncional (hacia dentro).

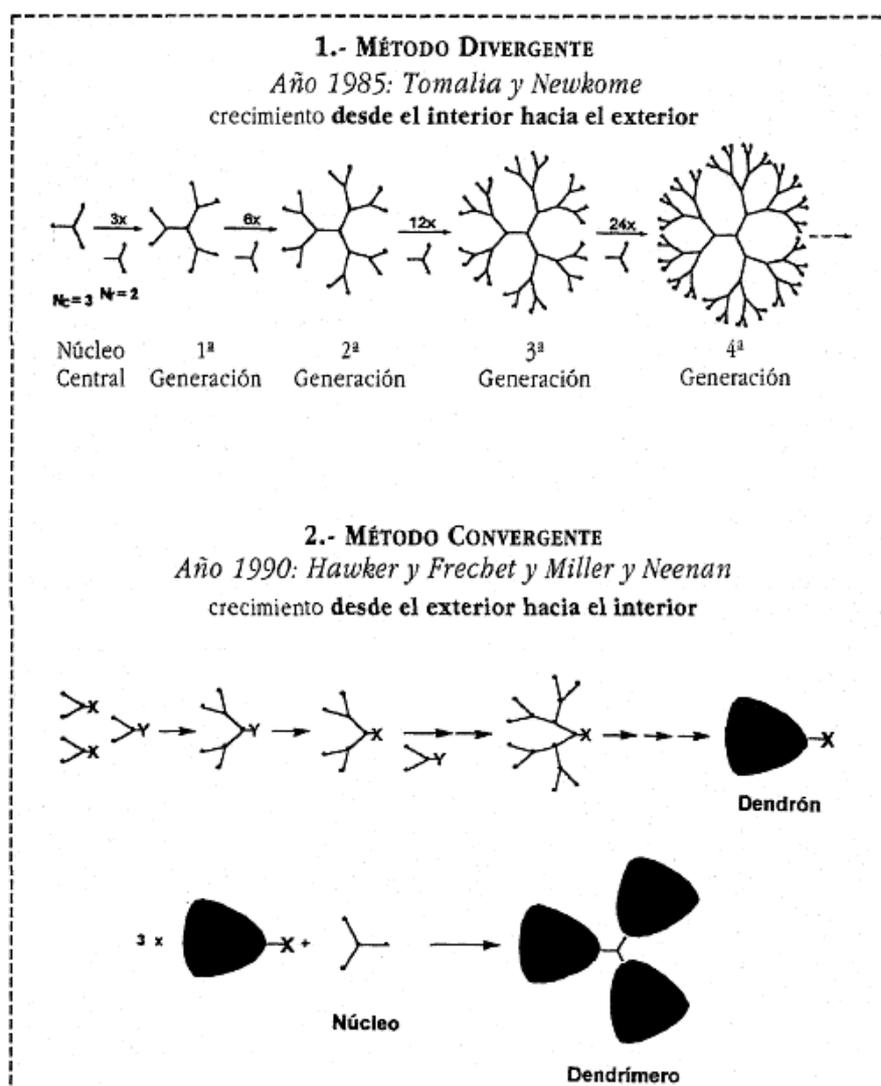


Figura 4.3. Crecimiento del dendrímero

En el método divergente, el dendrímero se construye del núcleo hacia la periferia partiendo de un núcleo multifuncional. (Cruz and Guadarrama, 2004). En este método el crecimiento está restringido a cierto límite de generaciones ya que, conforme aumenta el peso molecular, aumenta la funcionalidad en la periferia y por lo tanto la probabilidad de que se den imperfecciones en la estructura.

Existe una gran cantidad de dendrímeros sintetizados a partir de ambos métodos: poliamidas (PAMAM), polipropil-1-amina (DAB-dendr-NH₂), poliéteres, poliésteres, polialcanos, polifenilenos, polifenilacetilenos, polisilanos, etc. (Tomalia, 1990).

La caracterización de estas macromoléculas va a encaminada a obtener información como: estructura química, peso molecular, distribución de pesos moleculares, tamaño de la macromolécula y forma entre otros datos.

Las técnicas más comunes que se emplean en la caracterización de macromoléculas dendriméricas son las siguientes:

Técnicas comunes

a) Técnicas espectroscópicas como: RMN, FT-IR, UV visible, etc.

Técnicas sofisticadas

a) Técnicas de espectroscopía de masas: Electro Spray Ionization Mass Spectroscopy (ESI-MS y Matrix Assisted Laser Desolvation Ionization - Time of Flight Mass Spectroscopy (MALDI-TOF-MS).

b) Métodos de dispersión de luz: Small Angle X-Ray Scattering (SAXS) and Small Angle Neutron Scattering (SANS).

4.3. APLICACIONES

En el año 2005 ya contaban más de 1000 publicaciones y 150 patentes anuales. Muy rápidamente han pasado los dendrímeros de ser meras curiosidades científicas a destacar por sus aplicaciones en materiales, nanotecnologías y biociencias.

Las principales aplicaciones y usos potenciales de los dendrímeros son: revestimiento, agente activador de superficies, catalizadores, modificador de viscosidad, sensor al responder a estímulos (disolventes químicos y luz), termoplástico, nuevos materiales eléctricos, aplicación en medicina farmacia y agente descontaminante.

Aplicaciones médicas

Los dendrímeros pueden tener aplicación en diferentes campos de la biomedicina, entre los que cabe destacar su utilización como agentes terapéuticos, antivirales, antibacterianos o antipriónicos. Además de su actividad microbicida, también tienen actividad antiinflamatoria,

haciendo que mejore sus propiedades profilácticas puesto que la probabilidad de infección frente al VIH aumentan significativamente en presencia de procesos inflamatorios. Está claro que un buen microbicida tópico vaginal debe prevenir de la infección por el VIH y mantener íntegra la barrera vaginal epitelial.

Otro aspecto de la invención se refiere a los dendrímeros como medicamento per se. Siendo este medicamento preferiblemente para la prevención y/o el tratamiento de enfermedades causadas por virus, bacterias u hongos. Y más preferiblemente cuando la enfermedad es causada por cepas del VIH.

Como antiviral, el dendrímero de la invención, de tamaño nanoscópico, impide el correcto proceso de adhesión a la célula diana, así como la infección de esta y su correspondiente producción de nuevas partículas virales.

Además de esta aplicación profiláctica, debido a los resultados obtenidos en los experimentos, también los dendrímeros de la invención tienen efecto terapéutico, ya que en pacientes infectados por el VIH esta nanopartícula podría impedir la infección de células aún no infectadas, sobre todo tienen efecto terapéutico para las enfermedades de transmisión sexual (ETS) (antiviral, antibacteriano o antifúngico).

CAPITULO 5

NANOCOMPOSITOS

Los materiales compuestos se forman básicamente por la unión de dos o más materiales, con el fin de conseguir con la combinación propiedades mecánicas y de conducción ideales (por ejemplo mayor rigidez o dureza, resistencia mecánica, resistencia a la corrosión, menor peso, alto poder abrasivo, ser un buen conductor térmico, lumínico o acústico), que no es posible obtener con los materiales originales. Sin embargo, los materiales compuestos tradicionales presentan algunas limitaciones como por ejemplo, baja ductilidad. En la actualidad, se están desarrollando nanocompositos que permiten superar las limitaciones de los materiales compuestos tradicionales. Los nanocompositos son materiales compuestos en los que al menos una dimensión de las partículas dispersadas en la matriz polimérica tiene dimensiones del orden del nanómetro (10^{-9} m). Las dimensiones tan pequeñas de las partículas conducen a una elevada superficie interfacial.

Los nanocompositos: son materiales formados por nanofases; o sea, con una microestructura compuesta por granos/cristalitos o partículas con dimensiones nanométricas. Su definición puede ser ampliada para abarcar la larga variedad de sistemas

1D (unidimensional),

2D (bidimensional),

3D (tridimensional)

Y materiales amorfos, que integran componentes distintos mezclados a escala nanométrica.

El tipo general de materiales orgánicos / inorgánicos de nanocompositos es una área de investigación de rápido crecimiento. Esfuerzos significativos se centran en la habilidad de obtener el control de las estructuras a nanoescala vía aproximaciones sintéticas innovadoras. Las propiedades de los materiales nanocompositos dependen no solo de las propiedades de sus patrones individuales sino también de su morfología y de sus características interfaciales.

La rápida expansión de este campo está generando muchos materiales interesantes nuevos con nuevas propiedades. Lo último puede derivarse de la combinación de propiedades a partir de las

materias constituyentes en un solo material. Hay también la posibilidad de nuevas propiedades las cuales son desconocidas en los materiales constituyentes.

Existen más de 150 opciones de nanopartículas en curso de I+D+i, unas puras, otras combinadas con óxidos tales como las nanopartículas de aluminio, carbono, cerio, cobalto, cobre, zinc, hierro, disprosio, erbio, europio, gadolinio, oro, grafito, hafnio, indio, lantano, manganeso, litio, titanio, vanadio, magnesio, molibdeno, neodimio, níquel, niobio, paladio, platino, praseodimio, rutenio, samario, estroncio, silicio, plata, terbio, estaño, titanio tungsteno y acero inoxidable entre otros.

Los nanocompositos de pueden clasificar de la siguiente manera:

1. Nanocompositos de matriz cerámica
2. Nanocompositos de matriz metálica
3. Nanocompositos de matriz polímero

5.1. NANOCOMPOSITOS DE MATRIZ CERÁMICA

En este grupo de compuestos, la mayor parte del volumen está ocupado por una cerámico, es decir, un compuesto del grupo de los óxidos, nitruros, boruros y siliciuros etc. En la mayoría de los casos, los nanocompositos de matriz cerámica incluyen un metal como el segundo componente. Idealmente ambos componentes, el metálico y la cerámica, finamente están mutuamente dispersos a fin de obtener las propiedades nanoscópicas particulares. los nanocompositos obtenidos a partir de estas combinaciones demostraron una mejora de sus propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas, así como tribológicas, resistencia a la corrosión y otras propiedades protectoras.

El diagrama de fase binario de la mezcla metal cerámica debe ser considerado en el diseño de nanocompositos y deben tomarse medidas para evitar una reacción química entre ambos componentes. También debe considerarse que el componente metálico puede reaccionar fácilmente con la cerámica y con ello perder su carácter metálico. Esto no es una restricción fácilmente observable, ya que la preparación del componente cerámico generalmente requiere temperaturas elevadas de proceso. Por lo tanto, la medida más segura es elegir cuidadosamente las fases no miscibles de metales y cerámicas. Un buen ejemplo de esa combinación está

representado por el compuesto de metal cerámica de TiO_2 y Cu, ya que las mezclas de los cuales son inmiscibles sobre grandes áreas en el triángulo de Gibbs en el diagrama Cu- O- Ti..

También se aplica el concepto de nanocompositos de matriz-cerámica a películas delgadas que son capas sólidas de unos pocos nm a algunas decenas de μm de espesor depositadas sobre un sustrato subyacente y que desempeñan un papel importante en la funcionalización de superficies técnicas. El proceso de pulverización Caudal de gas (sputtering) mediante la técnica de cátodo hueco resultó ser una técnica bastante efectiva para la preparación de capas de nanocomposito. El proceso funciona como una técnica basada en el depósito en vacío del y se asocia con altas velocidades de deposición de hasta algunos $\mu\text{m/s}$ y el crecimiento de las nanopartículas en la fase gaseosa.

5.2. NANOCOMPOSITOS DE MATRIZ METÁLICA

Los nanocompositos de matriz metálica también se pueden definir como compuestos reforzados de matriz metálica. Este tipo de compuestos se puede clasificar como materiales reforzados continuo y no continuo. Uno de los nanocompositos más importante son los compositos de matriz metálica reforzados con nanotubos de carbono de donde están surgiendo nuevos materiales que se están desarrollando para tomar ventaja de la alta resistencia y alta conductividad eléctrica de los nanotubos de carbono. Es fundamental para la realización de CNT-MMC con propiedades óptimas son el desarrollo de técnicas sintéticas que sean:

(a) económicamente producible, (b) proporcionen una dispersión homogénea de nanotubos en la matriz metálica y (c) Den lugar a una fuerte adhesión interfacial entre la matriz metálica y los nanotubos de carbono. Adicionalmente, a los compuestos de matriz metálica con nanotubos de carbono, los materiales compuestos de matriz metálica reforzados con nitruro de boro o nitruro de carbono son nuevas áreas de investigación de nanocompositos de matriz metálica.

Otro tipo de nanocomposito es el nanocomposito **energético**, generalmente híbridos sólidos-gel con una base de sílice, que, cuando se combina con óxidos metálicos o polvo de aluminio a nano-escala, pueden formar materiales explosivos supertermita.

5.3. NANOCOMPOSITOS CON MATRIZ POLIMÉRICA

Este tema se centrará en los nanocompositos de matriz polimérica y partículas inorgánicas. Dentro de este grupo existen varios tipos de nanocompositos, dependiendo de cuantas dimensiones de las partículas se encuentran en el rango nanométrico:

- a) Si las tres dimensiones son del orden del nanómetro, se tienen nanopartículas.
- b) Dos dimensiones en la escala nanométrica y la tercera mayor: nanotubos.
- c) Una sola dimensión en el rango nanométrico: nanoláminas.

Nanopartículas

Las nanopartículas más utilizadas son los silicatos laminares también denominados arcillas. Su estructura consiste en dos capas formadas por tetraedros de óxido de aluminio y una capa de octaedros de óxido de silicio. Estas capas forman apilamientos, con un espaciado regular entre ellas denominado galería. El silicato más utilizado es la montmorillonita. Algunos átomos de aluminio (Al^{+3}) son sustituidos por Mg^{+2} , por lo que estas arcillas tienen una carga negativa superficial denominada capacidad de intercambio catiónico que se expresa en meq/100g (miliequivalentes/100gramos). Para conseguir la neutralidad eléctrica, las galerías contienen cationes Na^{+} y K^{+} .

Estas arcillas no se dispersan fácilmente en la mayoría de los polímeros porque tienen tendencia a aglomerarse. Por ello, se utilizan agentes de acoplamiento, que son moléculas con un grupo hidrofílico (con afinidad por el agua) y un grupo hidrofóbico (con afinidad por el polímero).

Existen diferentes tipos de agentes de acoplamiento y los más utilizados son las sales de alquilamonio ($CH_3-(CH_2)_n-NH^{3+}$). Estas moléculas se intercambian por los iones Na^{+} o K^{+} y se obtienen órganosilicatos. Estos órganosilicatos dan lugar a dos efectos:

- Aumentan la compatibilidad entre polímero y arcilla ya que aumentan la hidrofobicidad del silicato
- Aumenta la separación entre láminas.

Ambos efectos aumentan la compatibilidad con el polímero orgánico, facilitando la penetración del polímero

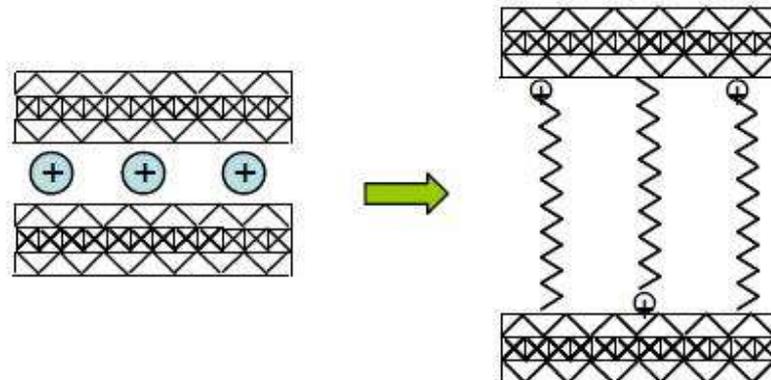


Figura 5.1. Diferentes tipos de acoplamientos

5.3.1. Estructura de los nanocompositos de matriz polimérica

Se pueden obtener tres tipos de estructuras de composites:

1) **Microcomposito**

El polímero no entra en la galería y se obtiene un composito de fases separadas también llamado microcomposito o composito tradicional.

2) **Nanocomposito intercalado**

Las cadenas poliméricas se insertan en las galerías entre las láminas de silicatos, dando lugar a una morfología multicapa muy ordenada en la que se alternan láminas poliméricas e inorgánicas.

3) **Nanocompuesto exfoliado**

Las láminas de silicatos de 1 nm (nanómetro) de espesor se encuentran uniformemente dispersas en la matriz polimérica. El gran aumento del área superficial polímero-arcilla, facilita la transferencia de carga de la matriz al nanorefuerzo, mejorando las propiedades mecánicas.

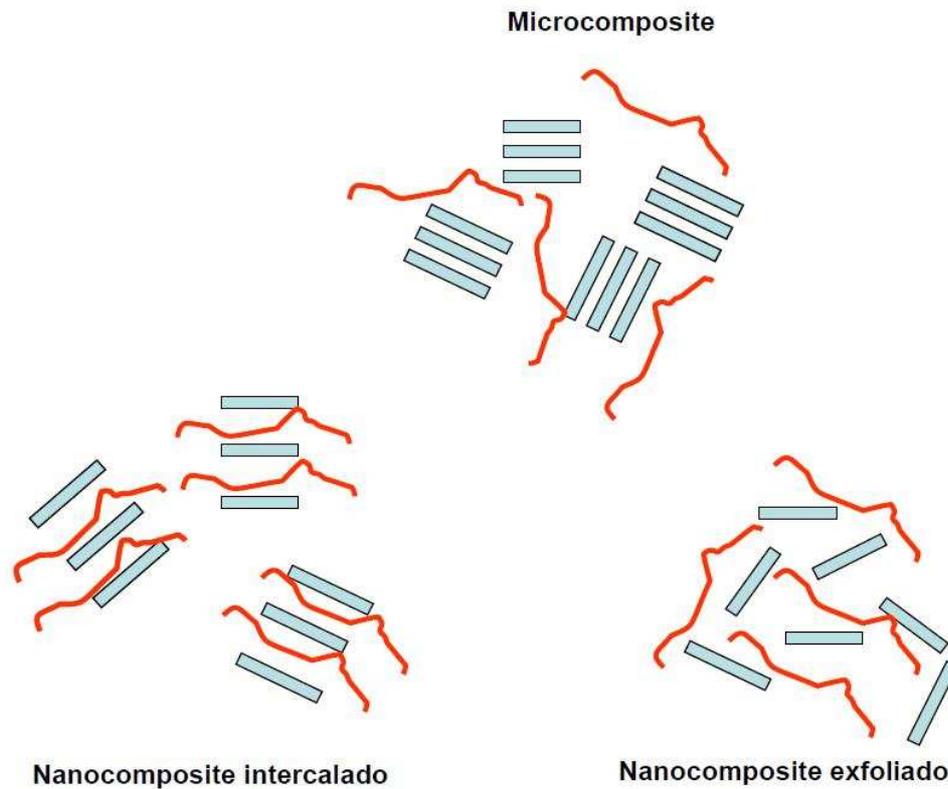


Figura 5.2. Estructura de los nanocompositos de base polimérica.

5.3.2. Técnicas de preparación de nanocompositos

1) Polimerización in-situ

Fue el primer método empleado y en la actualidad es el proceso más utilizado.

En esta técnica el silicato se incorpora a una solución de monómero y se inicia la polimerización.

2) En solución

El silicato órganomodificado se suspende en un disolvente orgánico polar y se le añade el polímero disuelto. Una vez que se consigue que las cadenas de polímero se intercalen entre las capas de silicatos. En una última etapa, se elimina el disolvente por evaporación bajo vacío, obteniéndose el nanocompuesto.

La desventaja de esta técnica es que es difícil de aplicar a nivel industrial, debido al problema de usar grandes cantidades de disolvente.

3) Intercalación en fundido

Consiste en fundir el polímero y mezclarlo con el silicato modificado.

Las ventajas de esta técnica son que no requiere disolventes y que los materiales se pueden procesar por técnicas sencillas como inyección o extrusión.

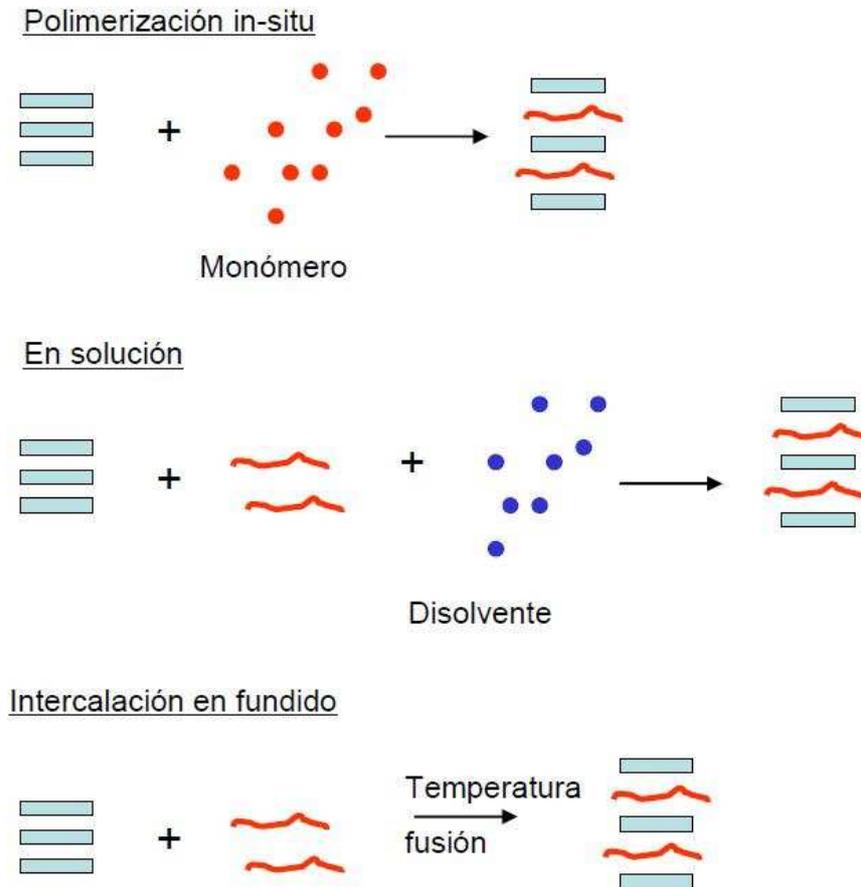


Figura 5.3. Preparación de nanocompositos

5.3.3 Propiedades de los nanocompositos de matriz polimérica

a) Propiedades mecánicas

Los nanocompositos producen un significativo incremento de las propiedades mecánicas con una pequeña proporción de refuerzo. Sus buenas propiedades mecánicas y estabilidad dimensional permiten su utilización en la construcción.

Además, su densidad es menor que la de los compositos convencionales y por lo tanto son menos dañinos con el medioambiente.

b) Propiedades barrera

La incorporación de nanoláminas disminuye la permeabilidad de los materiales porque restringe la movilidad de las cadenas poliméricas. Además, la disposición en zig-zag de las láminas de arcilla, suponen un camino tortuoso, lo que se refleja en un considerable incremento de las propiedades barrera. Esta disminución de la permeabilidad permite la utilización de los nanocompositos poliméricos en envasado y embalaje.

c) Propiedades térmicas

- Estabilidad térmica: el nanocompuesto tiene mayor estabilidad térmica que los microcompositos debido a que las cadenas de polímero están confinadas entre las láminas.
- Temperatura de reblandecimiento bajo carga: Los nanocompositos permiten conseguir aumentos de hasta 100°C en la temperatura de deformación bajo carga, ampliando así las posibilidades de aplicación de los composites a mayores temperaturas ambientales (ejemplo: capó de automóviles).
- Inflamabilidad: los nanocompositos dan lugar a la formación de una capa carbonácea que mejora el comportamiento frente al fuego.

d) Propiedades ópticas

Se consiguen materiales reforzados transparentes ya que las partículas son tan pequeñas que no pueden dispersar la luz.

Limitaciones:

- Necesidad de un control riguroso de la fabricación ya que las propiedades del material dependen del método empleado
- Elevados precios de las matrices y fibras
- Reducción de la ductilidad de los materiales

5.4. APLICACIONES DE LOS NANOCOMPOSITOS

Naturalnano, en Rochester, N.Y, se encuentra en el proceso de comercializar sus masterbatches de nanotubos Pleximer, empleados para incrementar la resistencia y flexibilidad de aplicaciones de nylon y polipropileno, a la vez que reducen el peso y los costos necesarios de capital. Son nanotubos de arcilla del tipo halloisita, funcionalizados, concentrados, y mezclados con varios materiales poliméricos, empleando un proceso propietario de la compañía. Con el uso de este material se eliminarían los problemas tradicionales de exfoliación asociados a los nanocompositos. Cathy Fleicher, presidente y directora de tecnología de la empresa, afirma: "aunque hay un mercado de rápido crecimiento, hay restricciones por la complejidad, calidad e inversión necesarias para manufacturar nanocompositos. Pleximer cambia esta ecuación y reduce las complicaciones y los problemas de control de calidad, con un aditivo que puede ponerse directamente en las extrusoras o líneas de producción, disminuyendo los problemas normalmente asociados con otros nanocompositos".

Solviv, joint venture en Europa entre **BASF** y **Solvay**, lanzó el nanocompuesto NanoVin, que combina PVC y nanopartículas de arcilla para mejorar las propiedades de viscosidad, flujo y plasticidad del material. De acuerdo con la empresa el NanoVin es un "material inteligente", pues su viscosidad se reduce cuando se aplica un esfuerzo cortante e incrementa cuando el esfuerzo se remueve. Estas propiedades son interesantes para aplicaciones en contacto con el cuerpo humano en cojinería o tapicería de la industria automotriz, o en aplicaciones de imitación de cuero. El material viene listo para usar.

Nanocor, uno de los pioneros en suministro de nanocompuestos, presentó sus masterbatches de poliolefina conteniendo de 40% a 60% de las nanoarcillas montmorillonitas Nanomer, desarrolladas por la empresa. La empresa asegura que los masterbatches pueden mejorar las propiedades mecánicas entre 8 y 12%, al igual que la resistencia a la llama. Pueden emplearse en PP, TPO, PEBD y EVA.

PolyOne comercializó recientemente Nanoblends, un compuesto basado en nylon 6 que se fabrica por la polimerización "in-situ" de caprolactama y nanoarcillas funcionalizadas, afines al nylon. Esta tecnología de aleación, que ha sido licenciada de Toyota, evita la re-aglomeración posterior del compuesto durante el procesamiento y reduce a la mitad el uso de nanoarcilla.

Las nanopartículas están cobrando también importancia en la catálisis de los procesos de polimerización. Empresas como **Dow Química**, Mitsubishi Chemical y **Univation Technologies** han llevado a cabo catálisis metalocénica y de sitio simple con partículas de arcilla y otros materiales de tamaño nanométrico, obteniendo resinas más eficientes y de mejor desempeño a un costo de producción menor. El uso de nanopartículas como catalizadores incrementa la actividad de catálisis notablemente, con lo que se requieren menos cargas de catalizadores, e incluso puede eliminarse la necesidad de activadores. Los polímeros resultantes son en sí nanocompuestos listos para ser usados en películas, aplicaciones de moldeo por inyección o productos extruidos.

Toyota ha sido una de las automotrices más adelantadas en la experimentación con nanotecnología. Hace más de una década introdujo en la industria automotriz un compuesto de nylon con nanoarcillas en las bandas del engranaje de distribución, logrando mayor estabilidad y resistencia al calor.

Por su parte, la automotriz estadounidense, General Motors (GM) también ha introducido nanomateriales en diversos componentes de algunos de sus modelos. Concretamente en 2002, utilizó 3% de nanoarcillas y termoplásticos (*Thermo Plastic Olefin*, TPO) en las camionetas Safari y Chevrolet Astro, con lo que obtuvo una reducción de 3 a 21% del peso de esos componentes. En 2005, decidió aplicar siete libras de nanocompositos en el puente central del techo, los *sail panels* y el protector del *box-rail*.

Volkswagen, la alemana, no se queda atrás, pues su equipo de investigación en materiales – persiguiendo el sueño de tener superficies libres de polvo al interior y exterior de los autos– ha iniciado proyectos para lograr superficies antipolvo e impermeables; además, está aplicando nanocompositos a parabrisas, ventanas y espejos para evitar que se empañen bajo ciertas condiciones climatológicas y busca crear un cristal que automáticamente elimine ‘el efecto de horno’ que ocurre cuando el coche se estaciona bajo el sol.

Pero más allá de los avances estéticos y de desempeño que está aportando la nanotecnología a las industrias automotriz y aeroespacial, están los beneficios de la seguridad, pues al contar con materiales más resistentes e inteligentes será posible evitar accidentes. Significa entonces que la adopción de esta tecnología irá acompañada no sólo de menores costos de producción y precios

al público, sino de confort y, sobre todo, seguridad, ya que además sus componentes serán más amigables con el medio ambiente.

BIBLIOGRAFÍA

1. Alonso, J.A.. y Rubio, A (2001). Nanotubos de carbono. Nuevos sensores químicos. *Revista Investigación y Ciencia*:295 Abril 2001
2. Nanomaterials. Edited by: Mohammed Muzibur Rahman. Intech. EUA.2011
3. Graphene - Synthesis, Characterization, Properties and Applications. Edited by: Jian Ru Gong. EUA. 2011
4. <http://es.wikipedia.org/wiki/Nanomateriales>
5. https://docs.google.com/Doc?id=dcjmtmqm_25cvvxk7dw
6. <http://www.dicat.csic.es/rdesic/rdesicesp/rdma11esp.htm>
7. <http://www.portalciencia.net/nanotecno/nanotubos.html>
8. <http://www.rediris.es/list/info/nanotubos.es.html>
9. <http://es.wikipedia.org/wiki/Nanotubo>
10. <http://www.oviedo.es/personales/carbon/nanotubos/nanotubos.htm>
11. <http://www.monografias.com/trabajos13/nanotub/nanotub.shtml>
12. http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_nanotube

Programa de computadora modelador de nanotubos

1. <http://www.jcrystal.com/>