

## MODIFICACIÓN DE LA SUPERFICIE DEL PAPEL POR INCORPORACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO DOPADOS CON NITRÓGENO

Laura I. Orta S.<sup>1\*</sup>, Adalberto Zamudio O.<sup>2</sup>, Bruno Becerra A.<sup>1</sup>, Alma R. Saucedo C.<sup>1</sup>,  
Emilio Muñoz S.<sup>3</sup>, Francisco J. Fuentes T.<sup>1</sup>, José Turrado S.<sup>1</sup>

1) Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Departamento de Madera, Celulosa y Papel, “Ing. Karl Augustin Grellmann”, Universidad de Guadalajara (Guadalajara, Jalisco), México. Correo electrónico: [ortasalarlaura@yahoo.com.mx](mailto:ortasalarlaura@yahoo.com.mx).

2) Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Departamento de Física, Universidad de Guadalajara, Guadalajara/México

3) Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnología (IPICYT), División de Materiales Avanzados, San Luis Potosí/México

*Recibido: Abril 2013; Aceptado: Agosto 2013*

### RESUMEN

Se adicionaron nanotubos de carbono dopados con nitrógeno (CNxMWNTs) en la salsa de estucado para recubrir papel *Bond*. Para ésto se empleo papel *bond* comercial de 75 g·m<sup>-2</sup>. Se dispersaron los CNxMWNTs en un baño ultrasónico y se utilizó dodecilsulfato de sodio (SDS) como surfactante, para evitar la posterior aglomeración de éstos. Se realizó la caracterización de la muestra de papel con CNxMWNTs empleando microscopía electrónica de barrido (SEM). Además, se midió la resistencia a la tensión del papel estucado y prueba de ángulo de contacto.

**Palabras claves:** Nanotubos de carbono dopados con nitrógeno, papel estucado, resistencia a la tensión, SEM, ángulo de contacto.

### ABSTRACT

Carbon nanotubes doped with nitrogen (CNxMWNTs) were added in the coated sauce to coat bond paper. For this we use commercial bond paper of 75 g·m<sup>-2</sup>. The CNxMWNTs were dispersed in an ultrasonic bath and was used sodium dodecylsulfate (SDS) as surfactant, to prevent further agglomeration of these. In order to assure a good doping of the samples, these were characterized of paper samples with CNxMWNTs using by scanning electron microscopy (SEM). Beside, we measured the tensile strength of the coated paper and analysed the contact angle test.

**Keywords:** Carbon nanotubes doped with nitrogen, coated paper, Tensile, SEM, contact angle.

### INTRODUCCIÓN

La creciente demanda de material impreso se manifiesta en la evolución tecnológica de transferencia electrónica de datos, por lo cual se requieren nuevas características en los soportes de impresión: papel y otros materiales. En los nuevos procesos de impresión la receptividad de la tinta por el papel es fundamental, debido a que ésto permite preservar por más tiempo la información. Por lo cual, se requiere que los papeles de impresión reúnan propiedades: estructurales, físicas y química, que permitan cumplir con las exigencias de uso. En el diseño y estructuración del papel para impresión es común el empleo de cargas minerales que modifiquen sus propiedades superficiales y ópticas, así fue propuesto el papel estucado (recubierto) para mejorar la calidad de impresión [1]. El proceso de estucado consiste en depositar masa o pintura formada por pigmentos, adhesivos y aditivos [2], en éste la escala en micrómetros se ha manejado por años. Actualmente, con el surgimiento de la nanociencia se han comenzado a utilizar partículas con tamaños del orden de nanómetros, las cuales no únicamente recubren de manera más eficiente, sino que también

pueden proporcionar al papel otras propiedades: una mejor opacidad, superficie con mejor lisura, entre otras [3]. Éstos nuevos materiales están siendo utilizados en sectores industriales como: medicina, alimentos, biotecnología, electrónica, etc. Dichas partículas están formadas por los mismos materiales que pueden encontrarse en la tabla periódica, no obstante debido al confinamiento cuántico de los electrones sus propiedades difieren de su contraparte macroscópica. Además, éstas no solo depende de las dimensiones de las nanoestructuras, sino que también son dependientes del arreglo de sus átomos [4]. La nanotecnología se caracteriza por ser un campo multidisciplinar unificado por la escala de la materia con la que trabaja, es una herramienta que permite cambiar los procesos, en la industria de la producción de papel y en tratamientos para madera se están comenzado a aplicar [3]. Así que la incorporación de algunas herramientas generadas por dicha tecnología, son de interés potencial para coadyuvar en la solución a problemas que existen en la fabricación del papel, como también ha permitido el desarrollo de otras áreas, como fibras, minerales y otros aditivos [3]. En este trabajo se utilizaron nanotubos de carbono (CNT), los cuales desde el reporte realizado por Iijima [5], han llamado la atención de los investigadores a nivel mundial debido a las inusuales propiedades con las que cuentan y han demostrado que son importantes en el desarrollo de nuevas tecnologías. Los CNT son un alótropo de carbono puro, sus átomos se ordenan en forma tubular, se pueden visualizar como redes de laminados de carbono hexagonales [6]. Las longitudes de éstos pueden llegar a ser del orden de micras, sin embargo, sus propiedades dependen del confinamiento cuántico de los electrones a los largo de sus diámetros. De acuerdo a diversos reportes, éstos pueden comportarse como metales o semimetales, dependiendo del arreglo de sus átomos a los largo de su estructura. Por estar formados por átomos de carbono son estructuras altamente resistentes a esfuerzos, las cuales han demostrado tener valores altos en su módulo de Young [7]. Hay dos tipos de nanotubos de carbono: de pared simple (SWCNT) describiéndose como una lamina de grafeno enrollada formando un cilindro y de pared múltiple (MWCNT) formadas por capas concéntricas, las cuales están separadas aproximadamente una distancia de  $3,4 \text{ \AA}$  similar a la distancia interplanar del grafito[6].

La técnica de deposición química de vapores permite obtener nanotubos de carbono, ya sea de pared sencilla, múltiples paredes y dopados. Sin embargo, un gran reto que se ha encontrado, es que no existe método alguno para sintetizar éstos nanotubos de carbono con un ordenamiento determinado de sus átomos. A pesar de que pueden llegar a tener un sinfín de aplicaciones, los nanotubos presentan un gran impedimento para ser utilizados como materiales dopantes y es el hecho de su baja reactividad. Por lo que, se ha optado por activar la superficie de los nanotubos mediante diferentes métodos uno de ellos es mediante el uso de tratamientos ácidos, ésto genera una superficie con grupos carboxilos ( $-\text{COOH}$ ), carbonilos ( $-\text{C}=\text{O}$ ) e hidroxilos ( $-\text{OH}$ ), los cuales actúan como centros de nucleación [8]. Desafortunadamente, los tratamientos ácidos afectan

considerablemente las propiedades mecánicas y electrónicas de los CNTs. Un método alternativo es el dopaje con nitrógeno a los nanotubos, éstos han registrado gran eficiencia para enlazarse con diversos materiales, tales como matrices polimérica las cuales les incrementa sus propiedades mecánicas y eléctricas [9]. Algunas investigaciones se han realizado dirigidas a la inclusión de nanotubos en papel. *Kordás et al.* utilizaron MWCNT para preparar tinta de impresión *Inkjet*, depositándola sobre papel de oficina ( $80 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ ). Realizaron impresiones sobre papel con la tinta preparada con MWCNT, reportando valores de resistividad en la superficie utilizando el método de cuatro puntas ( $0,07 - 1,4 \text{ M}\Omega/\text{square}$ ), donde la resistividad de la hoja con mayor número de repeticiones de impresión es menor. Concluyendo que la impresión de nanotubos es posible en sustratos plástico y papel, teniendo con esto un futuro en la fabricación de dispositivos electrónicos flexibles [10]. *Fisher et al.* utilizaron CNTs como tinta impresos sobre sustrato papel estucado ( $90 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ ) y sustrato textil ( $130 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ ), obteniendo valores de potencia eléctrica de  $0,13 - 0,3 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$  para el papel y en el mismo número de líneas impresas para el plástico los valores de potencia eléctrica de  $0 - 0,1 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Ellos reportaron valores altos de potencia eléctrica del papel, atribuyendo esto a las propiedades de la superficie como la aspereza y la capacidad de absorción [11]. La investigación en torno al papel ha ampliado sus aplicaciones más allá de la impresión para información, teniendo nuevas aplicaciones como son dispositivos de micro fluidos, dispositivos electrónicos, sustratos de fotodiodos orgánicos, películas orgánicas delgadas para transistores, los circuitos y como matriz activa [12]. Así la mejora en las propiedades del papel es un motivo para ser adaptado y funcionalizado con los nuevos usos a los cuales se está enfrentando, de aquí la importancia de hacerlo durante la fabricación del mismo para el uso específico que se le requiere. El presente trabajo se enfoca en la integración de Nanotubos de Carbono dopados con nitrógeno (CNxMWNTs) en la capa de estucado, con la finalidad de aprovechar sus características metálicas y propiedades mecánicas mejoran la resistencia a la tensión del papel.

## PARTE EXPERIMENTAL

**Materiales.** Se prepararon soluciones de ferroceno ( $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}$ ) *Sigma-Aldrich*, 99,97% en solución en bencilamina ( $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$ ) *Sigma-Aldrich*, 98% al 2,5% en peso. Posteriormente ésta se transfirió al reservatorio de un generador de aerosol, similar al reportado por *Mayne et al.* [13], con un flujo de gas argón a  $2,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ , utilizando tubos de cuarzo como sustrato. El papel base fue Papel *Bond* de  $75 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$  (*FACIA BOND*, multifuncional, 96% blancura). Para la preparación del estucado se utilizaron los siguientes materiales: carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) *Hydrocarb 90-SJ*, *Omya México, S.A de C.V.*, dióxido de Titanio ( $\text{TiO}_2$ ) *TI-PURE R-706*, *Dupont Ligante DC-PG55* y dispersante *DS-A2340*, *Grupo Industrial del Parque, S.A. de C.V.*, antiespumante, RC + CE

1945, RC + químicos. Para la dispersión de los CNxMWNTs se utilizó como tensioactivo dodecilsulfato sódico (SDS) ( $C_{12}H_{25}NaO_4S$ ) al *Caledon* al 10%.

**Equipo.** La dispersión de los CNxMWNTs en agua y SDS se hizo mediante el baño ultrasónico marca *Branson* 1510, ésto para tener una buena dispersión de los CNxMWNTs. Para la preparación de la salsa de estucado se utilizó un equipo *Ultra-Turrax T-10 básico IKA*. La aplicación del estucado en el papel fue de forma manual con el equipo *K Hand Coater*, con la varilla No 2 (diámetro de alambre 0,15 mm, película 12  $\mu$ m). La superficie del papel se caracterizó utilizando los siguientes equipos: microscopio electrónico de barrido (SEM) (UHR SEM XL30 SFEG, ultra alta resolución, resolución nominal 1,9 nm, analizador EDAX), resistencia a la tensión *Lorentzent & Wettre*, ángulo de contacto (*Contact Angle System OCA Dataphysics*).

### Metodología

**Diseño de formulación.** Para la realización de los experimentos se utilizó el Diseño Multifactorial de 2 factores, los CNxMWNTs (0,05, 0,1, y 0,15%) y el SDS (5, 9, y 13%) con tres niveles y 2 replicas. Se utilizó el programa *Statgraphics* para el análisis estadístico de los resultados, realizando también la aleatorización para la realización de los experimentos.

**Preparación del estucado y aplicación.** Se realizó la preparación de dos diferentes salsas de estucado. La primera sin CNxMWNTs y la segunda si los contenía. En la capa 1 se preparó la masa de estucado con un porcentaje de sólidos del 65%, los porcentajes de adición de los pigmentos y aditivos se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Porcentajes de adición a la masa de estucado en la capa 1.

Capa 1	
<i>Materiales</i>	<i>Porcentaje de adición</i>
Dispersante	0,3
Ligante	12,5
Antiespumante	1,5
CaCO <sub>3</sub>	32,8
TiO <sub>2</sub>	52,9

En la segunda salsa de estucado se añadieron los CNxMWNTs, el porcentaje en peso de los pigmentos y aditivos se disminuyó, y la parte correspondiente se compensó con la adición de los CNxMWNTs. El estucado se preparó con un porcentaje de sólidos del 40%, los porcentajes de adición de los pigmentos y aditivos se indican en la Tabla 2.

Tabla 2. Porcentajes de adición a la masa de estucado en la capa 2, donde la adición de CNxMWNTs y SDS se varía de acuerdo al diseño de experimentos.

Capa 2	
<i>Materiales</i>	<i>Porcentaje de adición</i>
Dispersante	0,3
Ligante	12,5
Antiespumante	1,5
TiO <sub>2</sub>	55,0
CNxMWNTs	variable
SDS	variable

Para la preparación de la segunda masa de estucado se utilizó la siguiente metodología: se pusieron primero los CNxMWNTs, después el SDS y finalmente el agua. Se realizó el proceso de sonicado a la solución acuosa por un periodo de 15 minutos, posteriormente se adicionaron los pigmentos y aditivos de acuerdo a los cálculos en peso de cada experimento. A continuación se dispersó la mezcla en el *ultra turrax* durante 5 minutos. Terminado el tiempo de dispersión, se aplicó la masa de estucado en ambos casos tanto la primera capa de estucado sin CNxMWNTs y la segunda capa con CNxMWNTs, colocando la pintura sobre el papel en el *K Hand Coater*. Después las muestras se dejaron secar bajo condiciones ambientales, para finalmente ser calandreado, pasando la hoja de papel por un par de rodillos a los cuales se les aplica presión, esto con el fin de mejorar el acabado mejorando lisura de la superficie haciendo el papel estucado más brillante.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**SEM.** Se realizó microscopia electrónica de barrido con la finalidad de observar los CNxMWNTs. En la Figura 1, muestra imágenes de SEM a 100  $\mu\text{m}$  los nanotubos están aglomerados con formación de tapetes alineados y a 1  $\mu\text{m}$  donde los nanotubos están alineados.

Para observar la interacción de los CNxMWNTs y el estucado se realizó SEM, donde se pudo observar la topología del papel estucado. Para poder analizar la muestra fue necesario realizar cortes en diversas zonas de ésta, además, para obtener las imágenes se recubrieron las muestras con oro ya que la resolución sin el recubrimiento no era la deseada, por la naturaleza del recubrimiento del papel que no es metálico. En su superficie se observan los pigmentos, en este caso de TiO<sub>2</sub> y una cantidad pequeña de los CNxMWNTs, por lo que fue necesario realizar cortes en diversas zonas de ésta, para así poder encontrar las zonas de los nanotubos y observar si no se encontraban formación de agregados. Las micrografías permitieron ver a los CNxMWNTs están inmersos dentro de la capa

de pigmentos. En la Figura 2, la superficie agrietada de forma clara se evidencia los CNxMWNTs presentes entre los pigmentos.

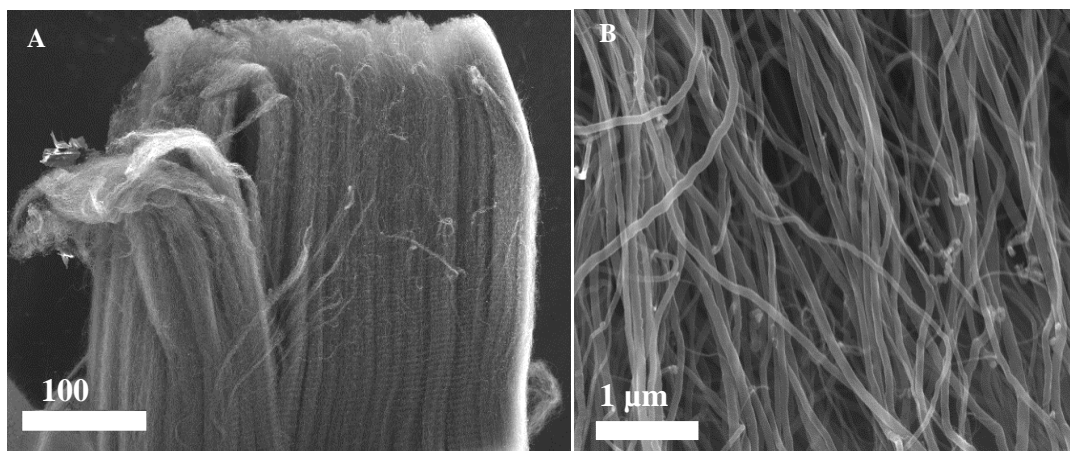


Figura 1. A. Imagen de SEM de CNTs, los cuales se encuentran aglomerados con formación de tapetes alineados B. Imágenes de SEM a mayor magnificación de nanotubos alineados.

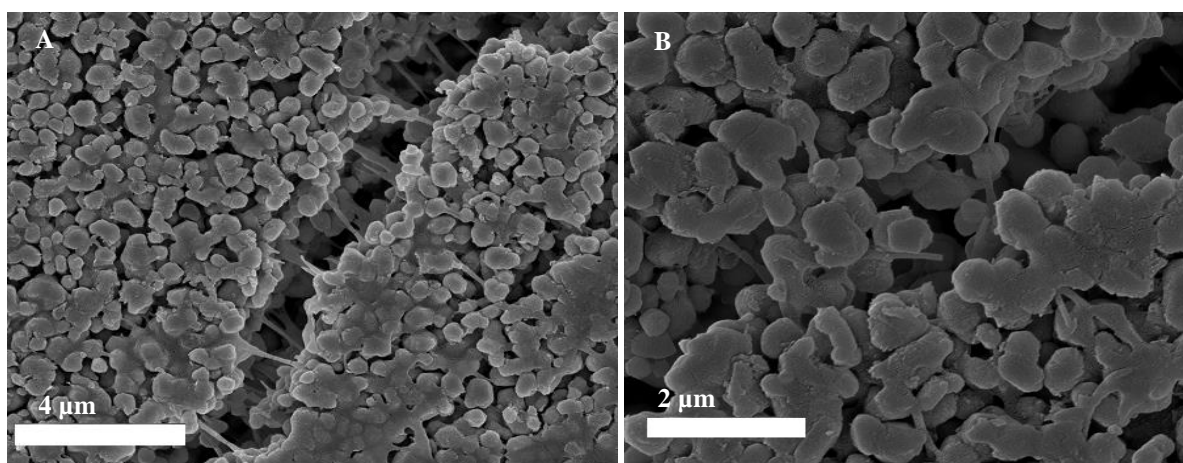


Figura 2. A. Grieta en la superficie de estucado donde se observan los CNxMWNTs en la matriz del estucado. B. Grietas donde se observa CNxMWNTs inmerso en el estucado.

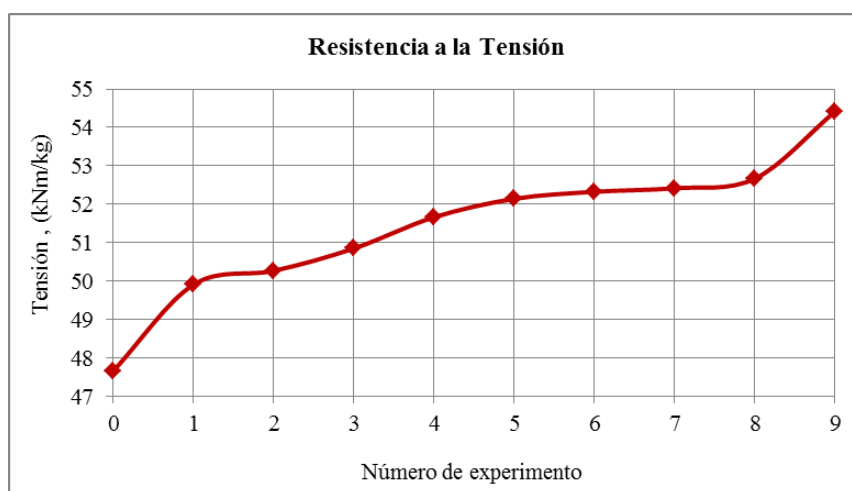


Figura 3. Resistencia a la tensión con respecto a los diferentes porcentajes en peso de CNxMWNTs y SDS.

**Resistencia a la tensión.** En la Figura 3 se observan los resultados de la resistencia a la tensión, los cuales están en función de adición de porcentaje en peso de CNxMWNTs y SDS. Los resultados obtenidos muestran que la resistencia es afectada de forma positiva, al incrementar la concentración de CNxMWNTs (0, 0,05, y 0,15% en peso) la resistencia a la tensión aumenta de 47,67 – 54,4 kNm·kg<sup>-1</sup>. El comportamiento no es lineal debido a que los resultados se pueden ver afectados por una dispersión no homogénea, donde el surfactante SDS tiene un efecto importante, ya que al tener mayor porcentaje en peso el valor de la resistencia a la tensión es mayor a pesar de que sea la misma cantidad de CNxMWNTs.

**Ángulo de contacto.** El ángulo de contacto es una determinación de la propiedad de humedecimiento entre un fluido y una superficie sólida o semisólida. La calidad de impresión puede ser evaluada mediante éste método, analizando las interacciones entre la tinta y la superficie impresa durante los primeros segundos de contacto [14]. En la Tabla 3 se observa como el ángulo de contacto se ve disminuido con la mayor cantidad de CNxMWNTs.

Tabla 3. Ángulo de contacto de muestra sin CNxMWNTs y SDS al igual de las muestras de 0,05 y 0,15% respetivamente de CNxMWNTs y con 13% de SDS.

CNxMWNTs %	SDS %	Ángulo grados	
		Izquierda	Derecha
0	0	74,17	73,7
0,05	13	40,05	41,25
0,15	13	32,15	33,5

En la Figura 4 las imágenes del ángulo de contacto muestran el primer segundo al ser colocada la gota sobre el papel estucado, en el caso de las muestras que contiene CNxMWNTs la gota se adsorbe rápidamente a diferencia de la muestra sin tratamiento. Este comportamiento indica que existe una fuerte adhesión entre el agua y los CNxMWNTs. Lo cual puede deberse a que la energía libre entre el papel y el agua se ve aumentada, siendo una ventaja en la impresión base agua, ya que la penetración es rápida y así la velocidad de impresión lo sería también.



Figura 4. Imagen del ángulo de contacto en el papel. A) Papel estucado sin tratamiento, B) Papel estucado con 0,05 % CNxMWNTs y 13% SDS, y C) Papel estucado con 0,15 % CNxMWNTs y 13% SDS.

## CONCLUSIONES

Se desarrolló una metodología para la incorporación de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno en la masa de estucado tradicional. La masa de estucado no requiere ninguna modificación en la formulación clásica con la inclusión de los CN<sub>x</sub>MWNTs, en función de una buena dispersión. Se encontró que la resistencia a la tensión se ve favorecida en función del porcentaje en peso de los CN<sub>x</sub>MWNTs y SDS. El ángulo de contacto muestra un comportamiento donde al tener mayor cantidad de CN<sub>x</sub>MWNTs el ángulo disminuye. Teniendo un potencial como papel estucado para usos especiales en impresión de tinta base agua, además de papel estucado con mayor resistencia.

**Agradecimientos.** A la Universidad de Guadalajara, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Departamento de Madera Celulosa y Papel “Ing. Karl Augustin Grellmann”, al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) con el número de beca 387909, por el apoyo durante la Maestría, al Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnología (IPICYT) por el apoyo prestado durante el desarrollo del trabajo, y a Gladys Labrada por el apoyo en las imágenes de microscopía.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Keim K “El papel y la impresión”, Madrid (España). Asociación de Investigación Técnica de la Industria Papelera Española 1967
- [2] Becerra AB, Ramírez CR “Tecnología del recubrimiento del papel”, Zapopan, Jalisco (México), 2010
- [3] Patel M, *Micro and nano technology in paper manufacture*, Sambalpur, India, 2009
- [4] Kang H–Y “A Review of the Emerging Nanotechnology Industry: Materials, Fabrications, and Applications”, en Department of Toxic Substances Control Pollution Prevention and Green Technology, 2010
- [5] Iijima S “Helical microtubules of graphitic carbon” *Letters to nature*, **354**, 56 (1991)
- [6] Terrones M “Science and Technology of the Twenty–First Century: Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes”, *Annu.Rev.Mater.Res.*, **33**, 419 (2003)
- [7] Fragneaud B, *Síntesis y caracterización de materiales compuestos de polystyrene–based nanocomposites*, Tesis Doctoral, San Luis Potosí, México. Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnología (IPICYT), 2007.
- [10] Kordás K, Mustonen T, Tóth G, Jantunen H, Lajunen M, Soldano *polímero/nanotubo de carbono: Impacto del injerto de polímero a la superficie de los CN<sub>x</sub> MWNTs sobre las propiedades eléctricas y mecánicas de los nano–compuestos*, Tesis Doctoral, San Luis Potosí, México. Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, AC, 2006.
- [8] Zamudio A, Elías A, Rodríguez–Manzo JA, López–Urrías F, Rodríguez–Gattorno G, Lupo F, Rühle M, Smith DJ, Terrones H, Díaz D, Terrones M “Efficient Anchoring of Silver Nanoparticles on N–Doped Carbon Nanotubes” *Small*, **2** (3), 346 (2006)
- [9] Gómez MD “Polystyrene grafting of CN<sub>x</sub> nanotubes for the elaboration”
- [10] Talapatra S, Kar S, Vajtai R, Ajayan PM “Inkjet Printing of Electrically Conductive Patterns of Carbon Nanotubes” *Small*, **2** (8–9), 1021 (2006)
- [11] Fisher T, Wetzold N, Elsner H, Kroll L, Hübler AC “Carbon nanotubes areas–printed on textile and paper substrates”, *Nanomater. nanotechnol*, **1** (1), 18 (2011)
- [12] Hu L, Choi JW, Yang Y, Jeongb S, Mantia FL, Cui L–F, Cui Y “Highly conductive paper for energy–storage devices” *PNAS Early Edition*, 1 (2009)
- [13] Mayne M, Grobert N, Terrones M, Kamalakaran R, Rühle M, Kroto HW, Walton DRM “Pyrolytic production of aligned carbon nanotube from homogeneously dispersed benzene–based aerosol” *Chemical Physics Letters*, **338**(2–3), 101 (2001)
- [14] Saucedo CAR “Estudio del mecanismo de unión tinta–papel durante el proceso de impresión offset”, Tesis Maestría, Guadalajara, Jalisco. Universidad de Guadalajara, 1998