



Universidad
Zaragoza



**Escuela Politécnica
Superior - Huesca**
Universidad Zaragoza

Proyecto Fin de Carrera

Preparación y Caracterización de Dispersiones de Nanotubos de Carbono de Capa Única en Medios Acuosos

Autor

Ignacio Lafragüeta Latorre

Directores

Alejandro Ansón Casaos

Nieves Latorre Sierra



Ingeniería Técnica Industrial Esp. Química Industrial
Escuela Politécnica Superior de Huesca

Mayo 2013

RESUMEN

Las muestras de nanotubos de capa única (SWNT) que se pueden adquirir en el mercado a precios razonables contienen cantidades variables de impurezas: partículas metálicas, grafiticas o carbono amorfo procedentes de la síntesis de los nanotubos. La purificación de los nanotubos de carbono es un paso elemental antes de su utilización. La centrifugación a velocidad elevada (ultracentrifugación) como método de purificación ha sido aplicada con éxito para obtener dispersiones de SWNT de alta pureza en medios acuosos con surfactantes. Sin embargo, no se ha estudiado en profundidad la influencia del proceso de ultracentrifugación de dispersiones de SWNT que porten grupos químicos covalentemente anclados en su superficie, es decir, SWNT funcionalizados.

En el presente estudio, se prepararon dispersiones de SWNT producidos por el método de descarga de arco eléctrico sometidos a distintos tratamientos químicos de funcionalización y purificación. Los SWNT fueron dispersados en cuatro medios acuosos estabilizantes (SDBS, CTAB, Pluronic y goma arábica) y purificados mediante centrifugación a alta velocidad.

Se evaluó el grado de purificación de cada dispersión estudiando las características ópticas de los distintos tipos de SWNT y dispersiones de SWNT mediante técnicas de espectroscopia de absorción óptica. Estos resultados fueron corroborados posteriormente a través de técnicas de microscopía de transmisión electrónica y análisis elemental EDX. Para todos los casos se alcanzaron elevados grados de pureza por eliminación preferencial de las impurezas carbonosas y partículas metálicas.

Asimismo, se estudió la dispersabilidad de los cuatro medios acuosos para cada tipo de SWNT. El SDBS fue el surfactante que mejores resultados mostró a la hora de estabilizar mayor concentración de nanotubos en dispersión tras la ultracentrifugación.

También se llevó a cabo un estudio del efecto de los parámetros de ultracentrifugación, velocidad y tiempo, en dispersiones de SWNT para los cuatro medios acuosos elegidos. En general, las condiciones óptimas se lograron para la centrifugación a 120000xg y entre 1 y 2 horas.

ABSTRACT

Samples of single-wall carbon nanotubes (SWNT) which can be purchased in the market at reasonable prices contain varying amounts of impurities, metal particles, graphitic or amorphous carbon from the synthesis. The purification of carbon nanotubes is an elementary step before use. The high-speed centrifugation (ultracentrifugation) as a purification method has been successfully applied for SWNT high purity dispersions in aqueous media with surfactants. However, the influence of ultracentrifugation process in SWNT dispersions with chemical groups covalently attached to the sidewall, ie functionalized SWNT, has not been studied in depth.

In this study, dispersions of SWNT produced by the method of electric arc discharge treated under different chemical treatments of functionalization and purification were prepared. SWNT were dispersed in four stabilizing aqueous media (SDBS, CTAB, Pluronic and Arabic gum) and purified by high speed centrifugation.

The purification level was evaluated studying the optical properties of the different types of dispersions by techniques of optical absorption spectroscopy. The results were verified by transmission electron microscopy and EDX elemental analysis. For all dispersions, high levels of purity were achieved by preferential removal of carbonaceous impurities and metal particles.

Furthermore, a dispersibility study of the four aqueous media was carried out with each SWNT treated. The best results were obtained by the SDBS surfactant which showed the best result in stabilizing high concentration of nanotubes in dispersion after ultracentrifugation.

Besides, a parametric study was performed in order to analyze the effect of ultracentrifugation time and speed parameters in raw SWNT dispersions in aqueous solution of the four media. In general, optimal conditions were accomplished via centrifugation at 120000xg and for 1-2 hours

ÍNDICE GENERAL	i
ÍNDICE DE FIGURAS	iii
ÍNDICE DE TABLAS	viii
 1. INTRODUCCIÓN	 1
1.1. Descubrimiento de los nanotubos de carbono	1
1.2. Estructura y clasificación de los nanotubos de carbono	3
1.3. Propiedades de los nanotubos de carbono	6
1.4. Aplicaciones de los nanotubos de carbono	7
1.5. Síntesis de los nanotubos de carbono	9
1.6. Funcionalización de nanotubos de carbono	14
1.6.1. Funcionalización covalente	15
1.6.2. Funcionalización no covalente	15
1.7. Dispersiones de nanotubos de carbono	16
1.7.1. Empleo de surfactantes en la dispersión de nanotubos de carbono	17
1.7.2. Ultrasonidos para dispersar	18
1.8. Purificación de nanotubos de carbono	20
1.8.1. Métodos químicos	20
1.8.2. Métodos físicos	21
 2. OBJETIVOS	 22
 3. MATERIAL Y MÉTODOS	 24
3.1. Material y equipos	24
3.1.1. Material	24
3.1.2. Reactivos	24
3.1.3. SWNT funcionalizados químicamente	27
3.1.3.1. Tratamiento químico de los SWNT	27
3.1.3.2. Caracterización de los SWNT funcionalizados químicamente	30
3.1.4. Equipos	35
3.2. Técnicas de caracterización	39
3.2.1. Espectroscopia de absorción óptica	39
3.2.2. Microscopía electrónica	41
3.2.3. Fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDX)	42

3.3. Procedimiento experimental	44
3.3.1. Preparación de los medios acuosos	45
3.3.2. Preparación de dispersiones de SWNT	46
3.3.3. Cálculo de las rectas de calibrado, obtención de los coeficientes de extinción y medición de los espectros de absorbancia	47
3.3.4. Ultracentrifugación de las dispersiones	52
3.3.5. Caracterización de las dispersiones tras la centrifugación	52
3.3.6. Filtrado de las dispersiones	55
3.3.7. Caracterización de SWNT por microscopia y EDX	56
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	58
4.1. Rectas de calibrado y coeficientes de extinción	58
4.2. Rendimiento del proceso de ultracentrifugación	61
4.2.1. Concentración final y rendimientos para SWNT previamente sometidos a distintos tratamientos químicos	61
4.2.2. Concentración y rendimientos a distintos tiempos de centrifugación	63
4.2.3. Concentración y rendimientos a distintas velocidades de centrifugación	65
4.3. Espectros de absorbancia visible-NIR	67
4.3.1. Espectros de absorbancia de los SWNT previamente sometidos a diferentes tratamientos químicos	67
4.3.2. Espectros de absorbancia a distintos tiempos de centrifugación	78
4.3.3. Espectros de absorbancia a distintas velocidades	80
4.4. Índices de pureza	81
4.4.1. Índice de pureza de las dispersiones de SWNT sometidos a diferentes tratamientos químicos	81
4.4.2. Índices de pureza a distintos tiempos de centrifugación	90
4.4.3. Índices de pureza a distintas velocidades de centrifugación	91
4.5. Análisis por microscopía	92
4.6. Análisis elemental de contenido metálico mediante EDX	97
5. CONCLUSIONES	99
6. BIBLIOGRAFÍA	101

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Representación esquemática de las estructuras de una lámina de grafeno (a), un SWNT (b) y un MWNT (c) (Kreupl y col., 2002)	1
Figura 1.2: Estructuras del fullereno (a), grafito (b) y diamante (c) (Wilson, 2010, Sque, 2005).....	2
Figura 1.3: Estructura de un MWNT (a) y un SWNT (b) (Quesada, 2002).....	4
Figura 1.4: Tipos de SWNT: “Armchair” o “butacón” (a), “zig-zag” (b) y “quiral” (c) (H. Terrones y M. Terrones, 2003).....	4
Figura 1.5: Algunos valores concretos de los índices (n,m) para los tres tipos de nanotubos (López-Fernández, 2009)	9
Figura 1.6: Reactor de arco eléctrico para la síntesis de fullerenos o de MWNT (Ansón, 2005).....	10
Figura 1.7: Esquema del método de vaporización (ablación) láser de cilindros de grafito (Yakobson y Smalley, 1997)	11
Figura 1.8: Dispositivo para el crecimiento de nanotubos de carbono por CVD (Vivas, 2009).....	12
Figura 1.9: Tipos de funcionalización. (A) Funcionalización de grupo por defecto; (B) funcionalización exohédrica covalente; (C) funcionalización exohédrica no covalente con surfactantes; (D) funcionalización no covalente con polímeros; (E) uncionalización endohédrica con C ₆₀ (Hirsch, 2002)	14
Figura 1.10: Esquema de los tipos de surfactante (Izquierda) Estructura molecular del CTAB (catiónico) y SDBS (aniónico) (Derecha).....	17
Figura 1.11: Mecanismo de separación un nanotubo de los haces mediante ultrasonidos y la estabilización con surfactante (Vaisman y col., 2006)	19
Figura 3.1: Estructura molecular del SDBS (Sigma-Aldrich).....	25
Figura 3.2: Estructura molecular del CTAB (Sigma-Aldrich)	26
Figura 3.3: Estructura molecular del Pluronic F68 (Sigma-Aldrich).....	26
Figura 3.4: Esquema del procedimiento para la funcionalización con bencilamina (González-Domínguez y col., 2011)	28
Figura 3.5: Esquema del procedimiento para la funcionalización con hexadecafluorooctilanilina (Ansón-Casaos y col., 2012).....	29

Figura 3.6: Espectro MIR SWNT/AP	30
Figura 3.7: Espectro MIR SWNT/A (b) y SWNT/HCl (c)	31
Figura 3.8: Espectro MIR SWNT/SN (Izquierda) SWNT/N (Derecha)	32
Figura 3.9: Espectro MIR SWNT/NH ₂ (Izquierda) SWNT/PFO (Derecha).....	32
Figura 3.10: Punta de ultrasonidos “HIELSCHER, UP400S”	35
Figura 3.11: Centrifugadora “Beckman Coulter, L-100 XP Ultracentrifuge” (Beckman Coulter Inc.).....	36
Figura 3.12: Espectrofotómetro “SHIMADSZU, UV: 2401PC”	36
Figura 3.13: Espectrofotómetro “FT-NIR Spectrometer Vertex 70”	37
Figura 3.14: Microscopio de barrido electrónico “SEM EDX Hitachi S-3400” (ICB-CSIC).....	37
Figura 3.15: Microscopio de transmisión electrónica JEOL JEM: 2000FX (Servicio de Microscopía de Materiales, SAI, Universidad de Zaragoza).....	38
Figura 3.16: Estados permitidos en los nanotubos de carbono, singularidades de van Hove	39
Figura 3.17: Espectro UV-Vis-NIR de SWNT producidos por el método de arco mostrando los picos característicos de absorción. (Blanch y col., 2011)	40
Figura 3.18: Imágenes SEM (Izquierda) y TEM (Derecha) de nanotubos de carbono (Chengdou, Daenen, 2003).....	42
Figura 3.19: Espectro EDX de SWNT tratados con HCl tras ser dispersados (SDBS, 0.5%), centrifugados y filtrados	43
Figura 3.20: Esquema del procedimiento experimental seguido en este trabajo	44
Figura 3.21: Dispersión de nanotubos mediante ultrasonidos.....	47
Figura 3.22: Una serie de diluciones de una dispersión de SWNT preparadas para obtener la recta de calibrado	49
Figura 3.23: Espectro de una dispersión de SWNT/AP en SDBS sin centrifugar	50
Figura 3.24: Espectro de absorbancia de una dispersión de SWNT tras ser centrifugada	51
Figura 3.25: Espectros de absorbancia de una dispersión de SWNT antes y después de centrifugar.....	53
Figura 3.26: Banda espectral ES22 producida por los nanotubos smiconductores.....	54
Figura 3.27: Filtrado de una dispersión de nanotubos.....	55

Figura 3.28: Imágenes TEM de los SWNT filtrados tras haber sido centrifugados, a una magnificación de 2000, 30000 y 400000x (de izquierda a derecha)	56
Figura 4.1: Rectas de calibrado de SWNT/AP en los cuatro medios acuosos	58
Figura 4.2: Coeficientes de extinción ϵ ($\text{mL mg}^{-1} \text{cm}^{-1}$) para los SWNT previamente sometidos a los distintos tratamientos químicos	59
Figura 4.3: Gráfica comparativa de rendimientos obtenidos al centrifugar (120000xg, 1 hora) SWNT previamente sometidos a los distintos tratamientos químicos y dispersados en los cuatro medios líquidos diferentes.....	63
Figura 4.4: Rendimientos calculados para los procesos de centrifugación a 120000xg y distintos tiempos	64
Figura 4.5: Rendimientos de las dispersiones de SWNT a distintas velocidades de centrifugación	66
Figura 4.6: Espectros de absorbancia del material SWNT/AP antes (rojo) y después de centrifugar (azul)	68
Figura 4.7: Espectros de absorbancia del material SWNT/A antes (rojo) y después de centrifugar (azul)	69
Figura 4.8: Espectros de absorbancia del material SWNT/HCl antes (rojo) y después de centrifugar (azul).....	70
Figura 4.9: Espectros de absorbancia del material SWNT/SN antes (rojo) y después de centrifugar (azul)	71
Figura 4.10: Espectros de absorbancia del material SWNT/N antes (rojo) y después de centrifugar (azul)	72
Figura 4.11: Espectros de absorbancia del material SWNT/NH ₂ antes (rojo) y después de centrifugar (azul).....	73
Figura 4.12: Espectros de absorbancia del material SWNT/PFO antes (rojo) y después de centrifugar (azul).....	74
Figura 4.13: Gráfica comparativa de los espectros del material SWNT/A dispersado y centrifugado (120000xg, 1 hora) en los cuatro medios líquidos diferentes.....	76
Figura 4.14: Espectros de absorbancia de las dispersiones centrifugadas en SDBS (120000xg, 1 hora) de los materiales: a) SWNT, b) SWNT/A, c) SWNT/HCl, d) SWNT/SN, e) SWNT/N, f) SWNT/NH ₂ , y g) SWNT/PFO	77

Figura 4.15: Espectros de absorbancia de dispersiones de SWNT/AP centrifugados a una velocidad de 120000xg en los cuatro medios líquidos y a los tiempos que se indican (s.c.: sin centrifugar).....	78
Figura 4.16: Espectros de absorbancia de dispersiones de SWNT/AP centrifugadas en los cuatro medios durante a 1 hora a las velocidades que se indican (s.c.: sin centrifugar.)	80
Figura 4.17: Índices de pureza para la serie de dispersiones SWNT	82
Figura 4.18: Índices de pureza para la serie de dispersiones SWNT/A	83
Figura 4.19: Índices de pureza para la serie de dispersiones SWNT/HCl.....	84
Figura 4.20: Índices de pureza para la serie de dispersiones SWNT/SN	85
Figura 4.21: Índices de pureza para la serie de dispersiones SWNT/N	86
Figura 4.22: Índices de pureza para la serie de dispersiones SWNT/NH ₂	87
Figura 4.23: Índices de pureza para la serie de dispersiones SWNT/PFO	88
Figura 4.24: Índices de pureza visible (Izquierda) y NIR (Derecha) de los SWNT sometidos a los diferentes tratamientos químicos y después de ser centrifugados a 120000xg durante una hora	89
Figura 4.25: Índices de pureza visible (Izquierda) y NIR (derecha) de dispersiones de SWNT a distintos tiempos de centrifugación a 120000xg	90
Figura 4.26: Índices de pureza visible (Izquierda) y NIR (derecha) de dispersiones de SWNT a distintas velocidades de centrifugación durante 1 hora.....	91
Figura 4.27: Imágenes TEM con un aumento de 2000x de dispersiones de SWNT en SDBS: a) SWNT/AP, b) SWNT/A, c) SWNT/HCl, d) SWNT/SN, e) SWNT/N, f) SWNT/NH ₂ , y g) SWNT/PFO	94
Figura 4.28: Imágenes TEM con un aumento de 30000x de dispersiones de SWNT en SDBS: a) SWNT/AP, b) SWNT/A, c) SWNT/HCl, d) SWNT/SN, e) SWNT/N, f) SWNT/NH ₂ , y g) SWNT/PFO	95
Figura 4.29: Imágenes TEM con un aumento de 400000x de dispersiones de SWNT en SDBS: a) SWNT, b) SWNT/A, c) SWNT/HCl, d) SWNT/SN, e) SWNT/N, f) SWNT/NH ₂ , y g) SWNT/PFO	96
Figura 4.30: Contenido metálico de Ni e Y obtenido mediante EDX de los nanotubos de carbono antes y después de centrifugar a 1 hora y 120000xg	98

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 - Propiedades de nanotubos de carbono (Alcca, 2005).	7
Tabla 1.2: Comparación de métodos de síntesis para la producción de nanotubos de carbono (Vivas, 2009)	13
Tabla 3.1: Abreviaturas para los distintos tratamientos de funcionalización llevados a cabo sobre los SWNT	29
Tabla 3.2: Contenido metálico (EDX y TGA) y grado de funcionalización (TGA) de las distintas muestras de SWNT funcionalizados	33
Tabla 4.1: Absorbancia, concentración y rendimientos de las dispersiones tras centrifuga	62
Tabla 4.2: Absorbancia, concentración y rendimiento de las dispersiones centrifugadas a distintos tiempos de centrifugación y 120000xg	64
Tabla 4.3: Absorbancia, concentración y rendimiento de las dispersiones de SWNT/AP centrifugadas a distintas velocidades durante 1 hora.....	66
Tabla 4.4: Contenido metálico de los nanotubos antes de la centrifugación de las dispersiones	97
Tabla 4.5: Contenido metálico de los nanotubos después de la centrifugación y el filtrado de las dispersiones	97

1. INTRODUCCIÓN

Los nanotubos de carbono son una de las variedades alotrópicas del carbono. Estas estructuras tienen forma cilíndrica y su diámetro es del tamaño de uno o varios nanómetros. Poseen unas propiedades físicas y químicas especiales, las cuales los hacen valiosos por sus potenciales aplicaciones en campos como la nanotecnología, la electrónica, la óptica, la ciencia de materiales y otras áreas tecnológicas.

1.1. Descubrimiento de los nanotubos de carbono

El interés sobre este tipo de materiales comenzó a partir de su descubrimiento oficial por el japonés Sumio Iijima en 1991 (Iijima, 1991). Iijima observó con un microscopio electrónico una muestra recogida en un experimento de reactor de arco eléctrico, como los que normalmente se empleaban para la producción de fullerenos, y constató la existencia de moléculas tubulares en el hollín de grafito. Estas estructuras, formadas sólo por átomos de carbono, fueron bautizadas algo más tarde como “nanotubos de carbono de pared múltiple”, en inglés, “multi-wall nanotube (MWNT)” (Figura 1.1c). Se observó que estos nanotubos estaban formados por varias láminas de grafeno (Figura 1.1a) concéntricas con hibridación sp^2 , enrolladas sobre sí mismas y cerradas en los extremos debido a la aparición de estructuras pentagonales de átomos de carbono; es decir, que poseían semiestructuras de fullerenos en los extremos.

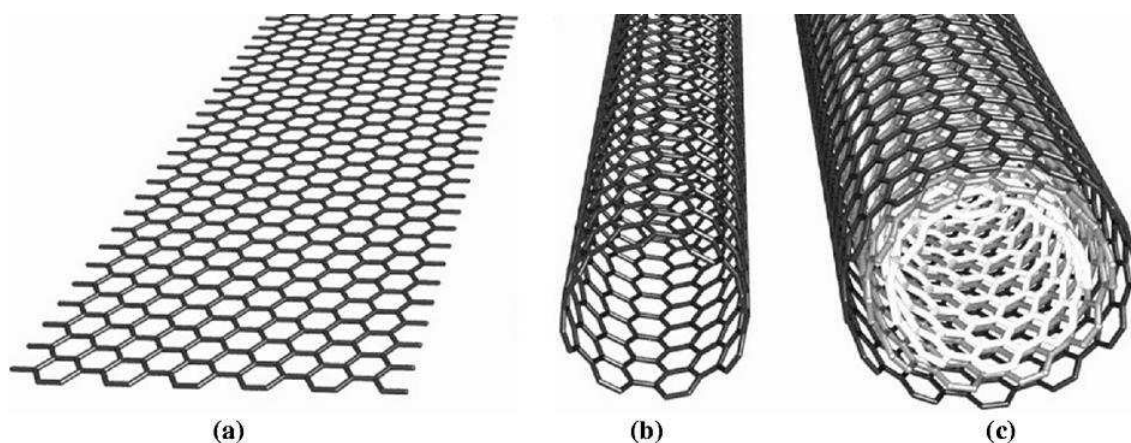


Figura 1.1 – Representación esquemática de las estructuras de una lámina de grafeno (a), un SWNT (b) y un MWNT (c) (Kreupl y col., 2002).

En 1993 se observaron los nanotubos de carbono de capa única, en inglés, “single-wall nanotube (SWNT)”, que son estructuras de una sola capa de grafeno enrollada formando un cilindro (Iijima, 1993, Bethune, 1993) (Figura 1.1b).

Los precursores de los nanotubos de carbono son los fullerenos, que fueron descubiertos accidentalmente por Smalley y Kroto en 1985. Los fullerenos son otra de las variedades alotrópicas del carbono en la cual los átomos presentan una hibridación intermedia entre la sp^2 y la sp^3 , lo que hace posible que puedan combinarse formando estructuras cerradas (Figura 1.2a) (Kroto y col., 1985). Los nanotubos de carbono, junto con los fullerenos, constituyen las nuevas formas alotrópicas del carbono, diferentes a las tradicionalmente conocidas, grafito (Figura 1.2b) y diamante (Figura 1.2c).

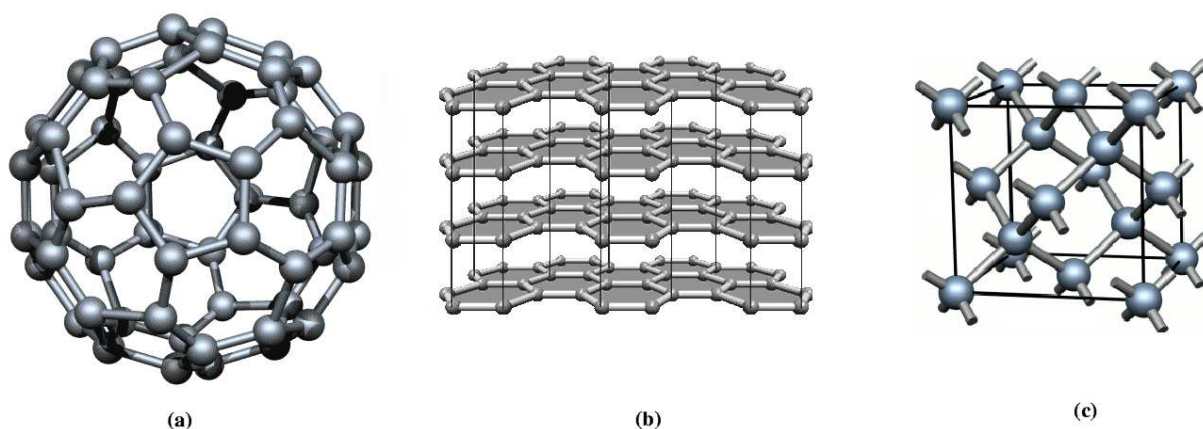


Figura 1.2 – Estructuras del fullereno (a), grafito (b) y diamante (c) (Wilson, 2010, Sque, 2005).

En los últimos veinte años ha habido una intensa actividad científica relacionada con la síntesis y propiedades de los nanotubos de carbono, así como con sus aplicaciones en diversas áreas de la ciencia. De hecho, representan una de los mejores ejemplos de nanoestructuras derivadas del progreso de la síntesis de nuevos materiales. Es importante destacar que aunque poseen una composición química y una configuración atómica sencillas, existe un gran número de tipos de nanotubos de carbono que presentan propiedades físicas diferentes. En este sentido, la síntesis controlada de este material abre interesantes oportunidades en el campo de la nanotecnología (Maubert y col., 2005). Sin embargo, a pesar del intenso esfuerzo realizado en la optimización del proceso de producción a gran escala de nanotubos de

carbono, continúan existiendo dificultades que evitan la utilización intensiva de estos materiales.

A continuación se presentan los principales parámetros estructurales que definen a los nanotubos de carbono, sus propiedades, aplicaciones actuales y potenciales, y las distintas formas de obtención.

1.2. Estructura y clasificación de los nanotubos de carbono

Se suele distinguir habitualmente entre dos tipos de nanotubos (Dresselhaus y *col.*, 2001, Harris y *col.*, 1993):

- **Nanotubos de pared o capa múltiple (MWNT)** (Figura 1.3a)

Son estructuras formadas por 2-50 capas concéntricas de grafeno de forma cilíndrica, con un diámetro interior de 2-10 nm y un diámetro exterior de 15-30 nm. La distancia entre capas es de 0.34 nm, una distancia similar a la distancia interplanar del grafito.

- **Nanotubos de pared o capa única (SWNT)** (Figura 1.3b)

Son estructuras formadas por una capa bidimensional de grafeno “enrollada” formando un cilindro sin costura de 0.7-3 nm de diámetro. Suelen aparecer agrupados longitudinalmente en haces y cerrados por estructuras de fullerenos en sus extremos.

A pesar de que los nanotubos de capa múltiple pueden considerarse en realidad como una serie de dos o más nanotubos de capa única distribuidos concéntricamente, por razones históricas, diferentes métodos de producción y propiedades, se sigue utilizando esta distinción.

En Figura 1.3 se muestra un esquema de ambos tipos de nanotubos, MWNT y SWNT.

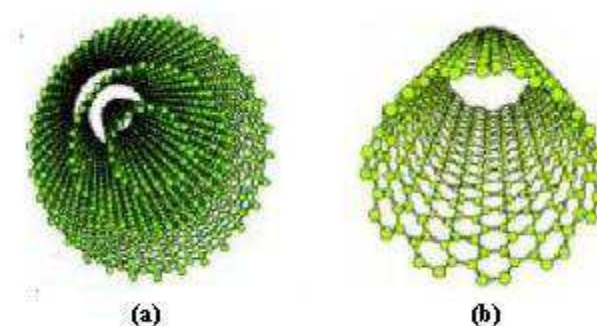


Figura 1.3 – Estructura de un MWNT (a) y un SWNT (b) (Quesada, 2002)

Desde el momento de su descubrimiento, se dedujo que las láminas de grafeno que forman los nanotubos pueden enrollarse según distintas orientaciones para dar nanotubos de diferente helicidad. En la Figura 1.4 se muestran los tipos de nanotubos de capa simple en función del enrollamiento de la capa de grafeno.

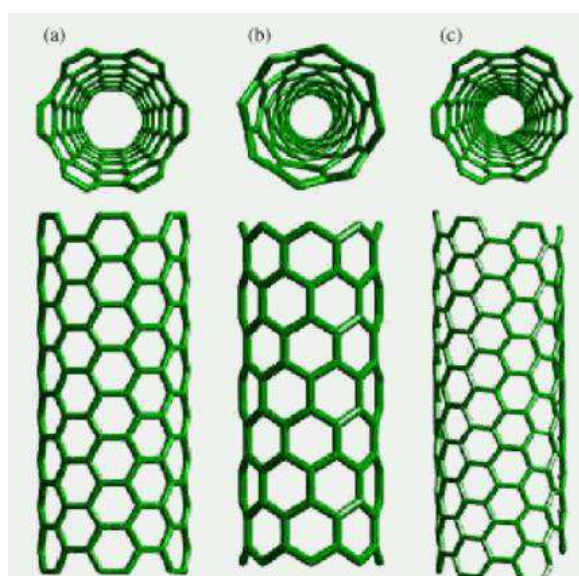


Figura 1.4 – Tipos de SWNT: “Armchair” o “butacón” (a), “zig-zag” (b) y “quiral” (c) (H. Terrones y M. Terrones, 2003)

Como se muestra en la Figura 1.5, la estructura de un SWNT puede describirse mediante dos números enteros, n y m . Estos dos números constituyen el denominado vector quiral, Ch , y determinan el número de hexágonos en la dirección de los vectores unitarios a_1 y a_2 que aparecen en la estructura de grafeno. Son los llamados índices de Hamada (n,m).

La capa de grafeno se enrolla de manera que el vector quiral determina el diámetro del nanotubo. Por tanto, los valores de m y n permiten calcular tanto el diámetro del nanotubo como la orientación de los hexágonos de la capa de grafeno respecto al eje longitudinal (Saito y *col.*, 1992, Mintmire y *col.*, 1992, Hamada y *col.*, 1992). Podemos diferenciar tres diferentes tipos de nanotubo según el enrollamiento de la capa de grafeno:

- Zig-zag: Son los nanotubos con índices $(m, 0)$ y reciben este nombre debido a la disposición de los átomos de carbono a lo largo del perímetro del nanotubo.
- Armchair: Son los nanotubos con índices iguales ($m=n$).
- Quirales: Se denominan quirales cuando el vector quiral no es ni paralelo ni perpendicular al eje longitudinal.

Un aspecto interesante es que las propiedades eléctricas de los SWNT dependen de su estructura, es decir, la conductividad eléctrica depende de los valores de los índices n y m . Así, los nanotubos de tipo armchair son metálicos, los de tipo “zig-zag” son semiconductores y los “quirales” pueden ser o bien metálicos o bien semiconductores, dependiendo de los valores de m y n .

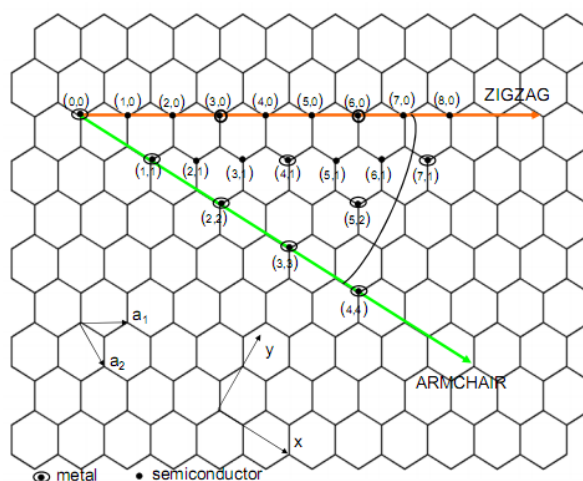


Figura 1.5 – Algunos valores concretos de los índices (n, m) para los tres tipos de nanotubos (López-Fernández, 2009).

1.3. Propiedades de los nanotubos de carbono

Propiedades mecánicas: Son uno de los materiales conocidos con mayor resistencia mecánica. La estabilidad y la robustez de los enlaces sp^2 los hace la fibra más resistente que se puede fabricar hoy en día. (Popov y *col.*, 2002).

Propiedades elásticas: Por su geometría cabría esperar que fueran extremadamente duros en la dirección del eje longitudinal. Sin embargo, también en deformaciones perpendiculares al eje resultan ser muy elásticos cuando se doblan, pudiendo volver a su estado anterior sin daño alguno (Poole y Owen, 2003).

Propiedades eléctricas: Los nanotubos de carbono presentan la interesante propiedad de que pueden ser metálicos o semiconductores según el diámetro y la quiralidad del tubo. La conductividad de los nanotubos metálicos es muy alta y se ha considerado que pueden conducir 10^9 A/cm² (Hong y Myung, 2007).

Propiedades térmicas: Los nanotubos presentan una alta conductividad térmica, casi dos veces más que la del diamante, lo que los hace muy buenos conductores de calor. También la estabilidad térmica es muy elevada en comparación con otros materiales, como pueden ser los conductores metálicos, lo cual los convierte en su sustituto perfecto, ya que pueden conducir a temperaturas más altas sin que el material se funda, como ocurriría en el caso de los conductores metálicos (Thostenson y *col.*, 2005).

Emisión de campo: Es el proceso por el cual un dispositivo emite electrones cuando un campo eléctrico o voltaje es aplicado en él. Los nanotubos de carbono emiten electrones con voltajes relativamente bajos, lo cual es fuente potencial de multitud de aplicaciones (Poole y Owens, 2003).

En la tabla 1.1 se comparan las propiedades de los nanotubos con algunos materiales empleados en la actualidad.

Tabla 1.1 - Propiedades de nanotubos de carbono (Alcca, 2005).

PROPIEDAD	NANOTUBOS	COMPARACIÓN
Densidad	1.33 a 1.44 g/cm ³	Aluminio: 2.7g/cm ³
Resistencia a la tracción	45x10 ⁹ Pa	Aleaciones de acero de alta resistencia: < 2x10 ⁹ Pa
Elasticidad	Se pueden doblar hasta grandes ángulos y recuperarse sin sufrir daños	Los metales y las fibras de carbono se rompen o no recuperan su forma original tan rápidamente
Capacidad de transporte de corriente	Estimada: 10 ⁹ A/cm ²	Los hilos de cobre se funden a 10 ⁶ A/cm ²
Emisión de campo	Pueden activar fósforos a un voltaje de 1 a 3V	Las puntas de molibdeno necesitan campos de 50 a 100 V por micra y tienen periodos de vida muy limitados
Transmisión de calor	6000 W/m K	El diamante casi puro transmite 3320 W/m K
Estabilidad térmica	Estables hasta 2800°C en vacío, 750°C a presión atmosférica	Los filamentos metálicos de los microchips funden de 600 a 1000 °C

1.4. Aplicaciones de los nanotubos de carbono

La gran variedad de aplicaciones posibles de los nanotubos los hacen un material muy interesante desde el punto de vista tecnológico. No obstante, el alto coste, la falta de control sobre la síntesis y las limitaciones del proceso de purificación constituyen serios obstáculos para la mayoría de las aplicaciones de los nanotubos de carbono.

Según el informe realizado por Rivas *y col.* (2007) las principales aplicaciones de los nanotubos son las siguientes:

Aplicaciones mecánicas: Estas aplicaciones son superiores a las de cualquier material conocido y desde el inicio marcaron una línea de investigación. La tendencia ha sido dispersar los nanotubos en matrices de otros materiales con el fin de transferir parte de las prestaciones mecánicas de los nanotubos a esos materiales. Podrían ser utilizados en la construcción de puentes de suspensión resistentes a impactos de terremotos, absorbentes de golpes o para el refuerzo estructural de materiales.

Aplicaciones electrónicas: El carácter metálico o semiconductor de los nanotubos de carbono los hace interesantes para su aplicación en nanocircuitos. Así los conductores pueden ser empleados como interconectores o nanocables y los semiconductores pueden utilizarse para desarrollar ciertos dispositivos como diodos y transistores.

Emisores de campo: La utilidad de los nanotubos como emisores de electrones para pantallas de televisión y monitores de ordenadores ultradelgados radica en que los nanotubos son capaces de emitir electrones a 0,11 eV de energía, a diferencia de los emisores de electrones utilizados actualmente, que emiten entre 0.3 y 0.6 eV.

Aplicaciones químicas y biotecnológicas: Los nanotubos pueden ser empleados como adsorbentes y absorbentes. Los nanotubos de carbono tienen una gran capacidad para adsorber ciertas sustancias, lo que unido a su gran área superficial, los hace aptos para su uso en filtración de líquidos y gases.

También son empleados en el área de la catálisis, ya que muchos catalizadores necesitan ir acompañados de un soporte, para inmovilizar el catalizador, para aumentar la superficie de contacto del catalizador con las sustancias reactivas, para estabilizar el catalizador y prevenir aglomeraciones, y para no tener que separar el catalizador de los productos cuando concluye la reacción. Dado que los soportes de los catalizadores suelen ser materiales porosos, para que la catálisis se realice en su interior, los nanotubos de carbono pueden ejercer este papel. Añaden además otras propiedades como su resistencia y estabilidad a elevadas temperaturas y la facilidad con la que se pueden funcionalizar.

Aplicaciones en medicina: Los efectos adversos de los nanotubos de carbono dependen de sus modificaciones físicas y de la manera en la que son obtenidos, ya que durante la síntesis se emplean catalizadores de níquel y hierro que pueden quedar retenidos, aumentando su toxicidad.

Debido a su capacidad de ser funcionalizados, permiten unir a su superficie ligandos de interés médico para su posterior uso. Pueden ser empleados para la liberación controlada de fármacos, ya que pueden ser portadores de fármacos sin dañar su integridad. Son suficientemente resistentes como para no ser alterados durante el tránsito por el interior del cuerpo. Al estar formados por carbono, sustancia básica del cuerpo humano, es de esperar que sean totalmente biocompatibles y que puedan excretarse después de liberar el fármaco.

Pueden ser empleados como trazadores, portadores de C-13 para la resonancia magnética o portadores de cámaras nanoscópicas, que permitan acceder a zonas del organismo difícilmente accesibles (Montes, 2009).

1.5. Síntesis de los nanotubos de carbono

Para la producción de nanotubos de carbono existen numerosos métodos. Sin embargo, los tres más estudiados y utilizados son el método de descarga de arco eléctrico, el de ablación láser y el de deposición química a partir de precursores de carbono en fase gas.

- Descarga de arco eléctrico

La síntesis de nanotubos en el reactor de arco eléctrico se basa en la evaporación de un ánodo de grafito al hacer circular a través de él una corriente eléctrica de elevada intensidad.

Una parte del material evaporado se deposita en el cátodo y fue en el interior de este depósito donde fueron detectados por primera vez los MWNT (Iijima, 1991). Si la barra de grafito del ánodo contiene catalizadores metálicos (Fe, Ni, Co, etc.), en el hollín que se forma sobre las paredes del reactor aparecen SWNT (Iijima, 1993, Bethune *y col.*, 1993).

El método del arco eléctrico es el primero que se utilizó para la síntesis de nanotubos y, en sus inicios, está relacionado con la producción masiva de fullerenos, que se obtienen del hollín depositado en las paredes internas del reactor tras la evaporación del grafito (Figura 1.6).

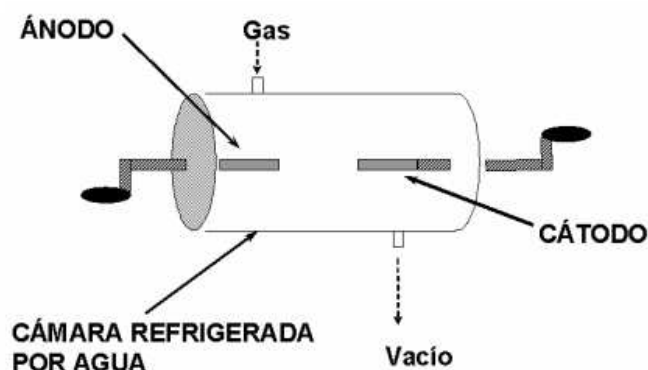


Figura 1.6 – Reactor de arco eléctrico para la síntesis de fullerenos o de MWNT (Ansón, 2005).

El rendimiento normal de este proceso suele alcanzar el 30% en peso. El principal problema que presentan los materiales sintetizados por éste método es que se trata de procesos no selectivos, por lo que los materiales vendrán acompañados de impurezas tales como carbono amorfo o fullerenos que deberán ser eliminadas (Alcca, 2005).

- Vaporización (ablación) láser de grafito

Este método consiste en evaporar grafito mediante la acción de un láser en una corriente de He o Ar para generar un gas caliente de carbono que se expanda rápidamente y que al enfriar promueva la formación de las nanoestructuras por la condensación de las moléculas y átomos de carbono (Guo y col., 1995). Como en el caso del método de descarga de arco eléctrico, el grafito puede ser puro o bien estar mezclado con un metal que actúa como catalizador para favorecer la producción de SWNT. Esta técnica se empleó históricamente para generar clúster de fullerenos en fase gaseosa (Kroto y col., 1985).

En la Figura 1.7 se muestra un esquema de este método de síntesis.

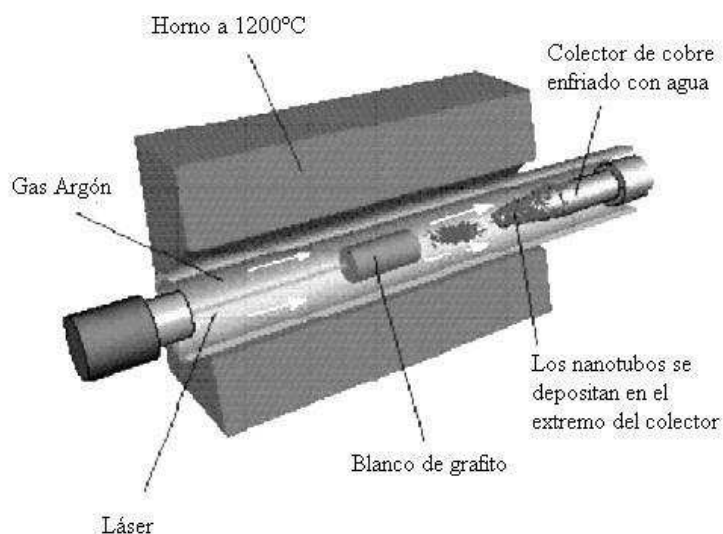


Figura 1.7 – Esquema del método de vaporización (ablación) láser de cilindros de grafito
(Yakobson y Smalley, 1997).

El rendimiento resulta ser en torno al 70%. Hasta el momento, esta técnica produce una cantidad muy pequeña de nanotubos.

- **Deposición química a partir de precursores de carbono en fase gas (CVD)**

La síntesis de nanotubos de carbono por esta técnica se lleva a cabo introduciendo un precursor de carbono en fase de gas al que se le transfiere energía, ya sea usando como fuente un plasma o un filamento resistivo caliente, para romper la molécula y generar carbono atómico reactivo.

Las fuentes del carbono gaseosas generalmente usadas incluyen metano, monóxido de carbono y acetileno. El carbono reactivo difunde al sustrato, el cual está a elevada temperatura y cubierto con catalizadores (comúnmente son metales como Ni, Fe, Co o bimetálicos). Si se mantienen los parámetros apropiados, se forman los nanotubos alineados y se puede mantener un control posicional a escala nanométrica (Figura 1.8).

La temperatura para la síntesis de nanotubos por CVD está generalmente en el rango de 650-900 °C (Vivas, 2009).

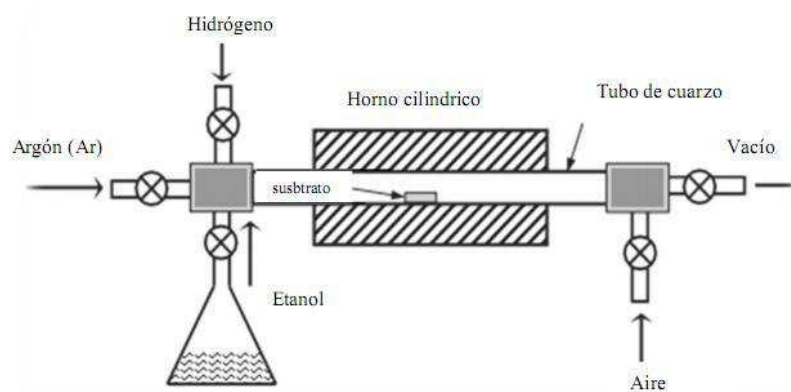


Figura 1.8 – Dispositivo para el crecimiento de nanotubos de carbono por CVD (Vivas, 2009).

En la Tabla 1.2 se comparan los tres tipos de métodos de síntesis explicados anteriormente.

Tabla 1.2 – Comparación de métodos de síntesis para la producción de nanotubos de carbono (Vivas, 2009).

MÉTODO	DESCARGA DE ARCO	DESPÓSITO POR VAPOR QUÍMICO	ABLACIÓN LÁSER
¿Quién?	Ebbesen y Ajayan, NEC Japón , 1992	Endo, Shinshu Univ. Nagano, Japón	Smalley, Rice 1995
Producción	30 a 90%	20 a 100%	Hasta 70%
SWNT	Nanotubos cortos con diámetros de 0.6-1.4 nm	Nanotubos largos con diámetros de 0.6-4 nm	Manojos de nanotubos largos (5 a 2 μ m) con diámetros individuales de 1-2 nm
MWNT	Nanotubos cortos con diámetros internos de 1-3 nm y diámetros externos de 10 nm	Tubos largos con diámetros aprox. de 10 a 240 nm	No hay mucho interés en esta técnica debido a que es muy cara pero la síntesis de MWNT es posible
Pros	Se producen fácilmente SWNT y MWNT. Los SWNT tienen pocos defectos estructurales; MWNT sin catalizadores; No muy cara para la producción	Fácil de producir MWNT, el diámetro de SWNT es fácil de controlar, nanotubos bastante puros	Se obtienen SWNT con buen control de diámetro y pocos defectos, la reacción de producción es bastante pura
Contras	Nanotubos cortos y con tamaños y direcciones aleatorias; necesitan bastante purificación.	Los nanotubos son usualmente MWNT y con defectos	Técnica cara ya que requiere de un láser caro y alta potencia

1.6. Funcionalización de nanotubos de carbono

La funcionalización es la modificación de la estructura gráfica de los nanotubos de carbono mediante la introducción de átomos o grupos funcionales en su superficie. Esto abre una infinidad de posibilidades a la industria de los materiales y dispositivos de muy diversa índole. Por ejemplo, una funcionalización adecuada del nanotubo aumenta notablemente su solubilidad en diversos disolventes, incluido el agua. Incrementando su solubilidad se propicia una mejor interacción con otras especies moleculares como polímeros, partículas metálicas, semiconductoras, etc. (Jeon y col., 2011).

En la Figura 1.9 podemos ver algunos de los posibles tipos de funcionalizaciones.

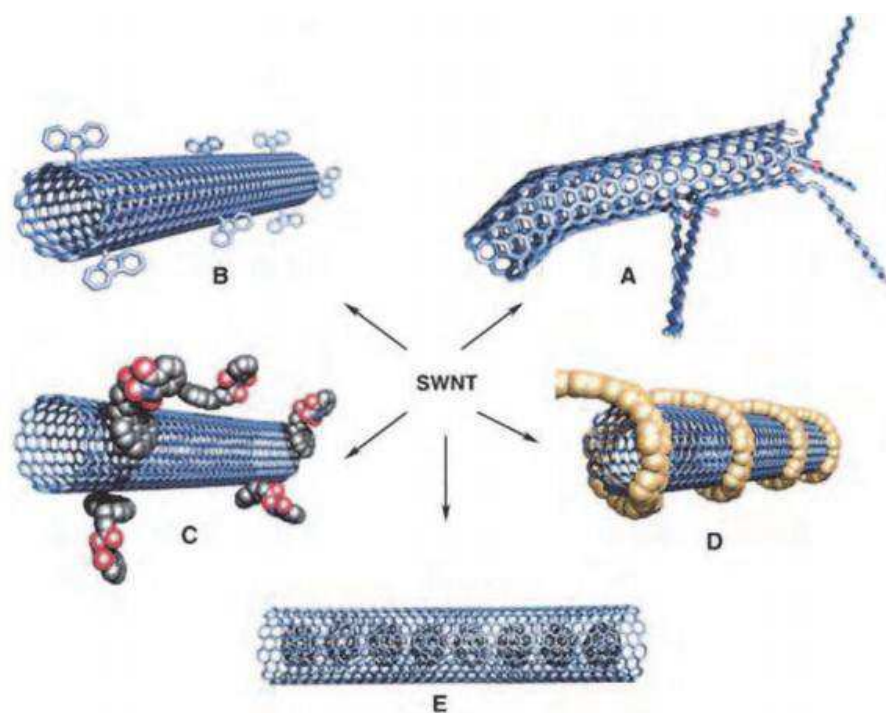


Figura 1.9 – Tipos de funcionalización. (A) Funcionalización de grupo por defecto; (B) funcionalización exohédrica covalente; (C) funcionalización exohédrica no covalente con surfactantes; (D) funcionalización no covalente con polímeros; (E) funcionalización endohédrica con C_{60} (Hirsch, 2002).

1.6.1. Funcionalización covalente

La funcionalización covalente se basa en el enlace covalente de grupos funcionales con las paredes o los extremos del nanotubo. Los extremos del nanotubo, al tener forma de semi-fullereno, son altamente reactivos. En las paredes también pueden existir defectos en la red cristalina, como vacantes, pares pentágono-heptágono (llamados defectos Stone-Wales) o defectos sp^3 -híbridos que favorecen el enlace covalente con los grupos funcionales (Figura 1.9B).

La funcionalización covalente de las paredes laterales está asociada a un cambio de hibridación sp^2 a sp^3 y la simultánea pérdida de la conjugación- π de la capa de grafeno. Este proceso se puede llevar a cabo mediante la reacción de varias moléculas con alta reactividad química. El tratamiento del nanotubo con especies derivadas del cloro, flúor y bromo (halogenación) ha mostrado ser un procedimiento útil para la funcionalización del nanotubo.

Otro método es la funcionalización por defectos de la estructura del nanotubo. Los defectos son causados por la oxidación de la estructura producida por ácidos oxidantes (HNO_3 , H_2SO_4) o por oxidantes fuertes ($KMnO_4$, O_3), que dejan en la superficie del nanotubo agujeros rodeados de grupos funcionales oxigenados. Se generan así grupos superficiales como ácidos carboxílicos, alcoholes, cetonas y grupos éster, que pueden servir como precursores de otras reacciones químicas.

El mayor inconveniente es que al dañar la estructura cristalina y electrónica del nanotubo, se pierden parte de las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas que tendría el nanotubo por sí mismo.

1.6.2. Funcionalización no covalente

Se trata de un método no destructivo para las paredes laterales de los nanotubos de carbono (Figura 1.9C). No sólo no afecta a la integridad estructural y electrónica haciendo que las propiedades intrínsecas de los nanotubos permanezcan, sino que también se mejora la solubilidad considerablemente.

Los nanotubos de carbono pueden ser funcionalizados de forma no covalente con compuestos aromáticos, surfactantes y polímeros, empleando interacciones de apilamiento o interacciones hidrófobas en su mayor parte.

Los polímeros conjugados sirven como excelentes materiales de envoltura de nanotubos como resultado de interacciones de apilamiento e interacciones de Van der Waals entre las cadenas de polímeros conjugados que tienen anillos aromáticos y la superficie del nanotubo.

Respecto a los surfactantes, su adsorción física sobre la superficie del nanotubo rebaja la tensión superficial, que de manera eficiente impide la formación de más agregados de nanotubos, es decir, la formación de manojos o haces de nanotubos que interaccionan entre ellos. El tratamiento con surfactantes supera las fuerzas de Van der Waals entre nanotubos mediante fuerzas repulsivas electroestáticas/estéricas. Así, el empleo de surfactantes es una manera eficiente para aumentar la solubilidad de los nanotubos.

1.7. Dispersiones de nanotubos de carbono

Las dimensiones a nano-escala de los nanotubos de carbono han convertido su dispersión en un desafío. A medida que incrementa la superficie de una partícula lo hacen las fuerzas atractivas entre agregados. La baja dispersabilidad de los nanotubos de carbono deriva de su tendencia a agruparse formando haces. Estos haces contienen cientos de nanotubos empaquetados fuertemente unidos por la energía de atracción de las fuerzas de van der Waals. Por lo tanto para obtener dispersiones de nanotubos, hay que vencer estas fuerzas de agregación para separar los nanotubos de sus haces (Vaisman *y col.*, 2006).

Hay varios enfoques para dispersar nanotubos: mediante métodos mecánicos, adsorción física (funcionalización no covalente) y métodos químicos (funcionalización covalente).

Los métodos mecánicos como el tratamiento con ultrasonidos permiten separar los nanotubos de sus haces generando fuerzas de cizalla que conducen a la exfoliación (Strano *y col.*, 2003).

El enfoque no covalente es de particular interés, ya que la estructura y las propiedades de los nanotubos se conservan. En los últimos años, la estabilización no covalente por surfactantes o polímeros ha sido ampliamente utilizada en la preparación de dispersiones acuosas. Ambos, surfactantes y polímeros, quedan absorbidos en las paredes del nanotubo haciéndolos más solubles en disoluciones acuosas u orgánicas (Vaisman *y col.*, 2006).

El enfoque químico covalente deriva en la funcionalización de la superficie del nanotubo. A través de la oxidación con ácidos fuertes, que introducen grupos funcionales en la superficie se mejora significativamente la solubilidad de los nanotubos de carbono en medios acuosos u orgánicos (Rinzler *y col.*, 1998).

1.7.1. Empleo de surfactantes en la dispersión de nanotubos de carbono

Los surfactantes son compuestos orgánicos anfífilicos, es decir, son moléculas que poseen un extremo hidrofílico que es soluble en agua y otro hidrofóbico que rechaza el agua. En suspensiones acuosas migran hacia las interfases, de manera que su componente hidrosoluble permanece en la fase acuosa y el hidrófobo queda fuera. La cabeza del anfífilo es la parte hidrófila y define el tipo de surfactante. Si la cabeza es no iónica (sin carga) son surfactantes no iónicos, si tiene carga positiva o negativa son surfactantes catiónicos o aniónicos respectivamente y si tiene carga tanto positiva como negativa son surfactantes zwitteriónicos o anfóteros. La cola de los surfactantes es la parte hidrófoba y normalmente consiste en cadenas hidrocarbonadas (Carrero y Herráez, s.f.) (Figura 1.10).

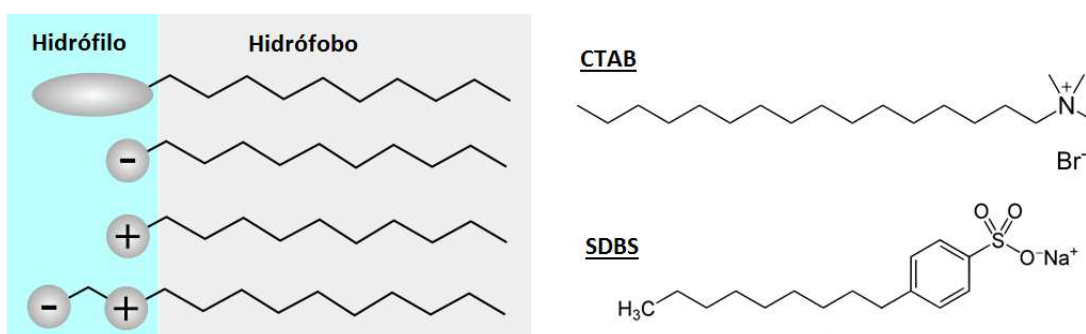


Figura 1.10 – Esquema de los tipos de surfactante (Izquierda)
Estructura molecular del CTAB (catiónico) y SDBS (aniónico) (Derecha).

Los nanotubos pueden ser dispersados en agua cuando son recubiertos por el surfactante que queda adsorbido a la superficie del nanotubo. Dependiendo de la naturaleza del surfactante se tendrán unas interacciones u otras con la superficie del nanotubo. La fuerza impulsora para la adsorción de surfactantes iónicos sobre superficies cargadas son las atracciones de Coulomb, que se forman, por ejemplo, entre el grupo de cabeza cargado positivamente del surfactante y la superficie sólida cargada negativamente. El mecanismo por el cual los surfactantes no iónicos se adsorben sobre una superficie hidrófoba se basa en una fuerte atracción hidrofóbica entre la superficie sólida y la cola hidrófoba del surfactante.

El mecanismo de adsorción de los surfactante iónicos promovido por interacciones electrostáticas con la superficie está fuertemente controlado por el proceso de purificación y la funcionalización de la pared del nanotubo, que a su vez determina la carga de la superficie del nanotubo. Conocer la carga de la superficie de los nanotubos en diferentes medios es esencial para entender el mecanismo de adsorción de los surfactantes iónicos y predecir la estabilidad coloidal de los nanotubos de carbono.

Se ha investigado una gran variedad de surfactantes para la dispersión de los nanotubos de carbono, tales como el dodecilmecenosulfonato de sodio (SDB), bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTAB), bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB), octil fenol etoxilado (Triton X-100), y dodecilsulfato de sodio (SDS). En vista de la gran cantidad de surfactantes disponibles para la dispersión, se hace necesario llevar a cabo un estudio sistemático de diferentes parámetros tales como la concentración, la naturaleza, la estabilidad, etc. con el fin de elegir el agente surfactante adecuado para cada aplicación particular (Rastogi y *col.*, 2008).

1.7.2. Ultrasonidos para dispersar

Los nanotubos aparecen agrupados en forma de haces debido a las fuerzas de Van der Waals que hay entre ellos. Para dispersar nanotubos, un procedimiento típico para romper estos manojos y conseguir una buena dispersión mediante la aplicación de ultrasonidos durante minutos u horas mientras que el surfactante es absorbido por las paredes del nanotubo.

El surfactante ayuda a la separación de los nanotubos de sus haces ya que la agitación producida por los ultrasonidos produce fisuras entre los nanotubos permitiendo a la molécula de surfactante penetrar entre la fisura y propagarla rompiendo el haz y dejando al nanotubo individual (Moore *y col.*, 2003). En la Figura 1.11 se muestra un esquema del mecanismo de separación de un nanotubo.

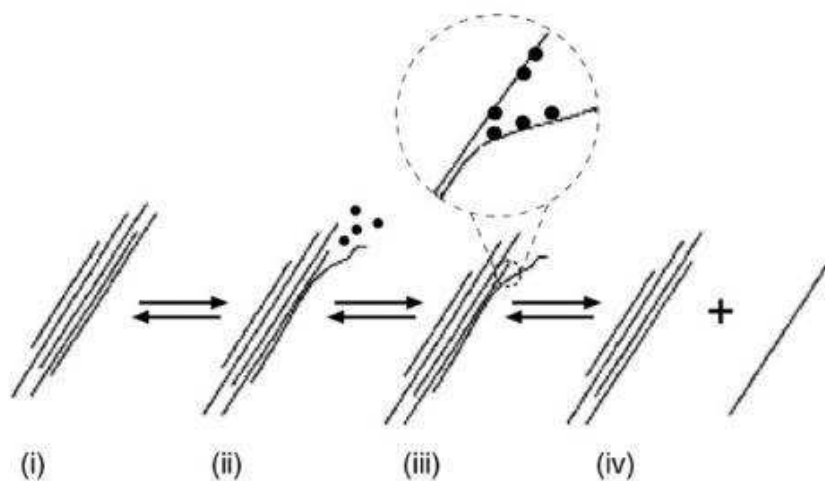


Figura 1.11 – Mecanismo de separación un nanotubo de los haces mediante ultrasonidos y la estabilización con surfactante (Vaisman *y col.*, 2006).

Un problema ocasionado por los ultrasonidos es que el nanotubo también se corta en fragmentos más cortos, aunque se cree que el manojo es el primero en romperse antes de la fragmentación. Se cree que esto se debe a la cavitación producida por el tratamiento de ultrasonidos, que depende de la intensidad y la frecuencia de ultrasonidos. El rápido colapso de las burbujas de cavitación provoca una alta velocidad local del disolvente, que puede producir una fuerza de cizalla que exceda a las fuerzas de tensión del nanotubo causando su fragmentación. También afectarán parámetros como la energía del tratamiento de ultrasonidos liberada, la frecuencia, el tiempo, diámetro de los nanotubos, etc. (Lu *y col.*, 1996).

Para dispersar nanotubos se puede emplear desde la punta de ultrasonidos que típicamente opera a frecuencias bajas o los baños de ultrasonidos. Con la punta de ultrasonidos se libera más energía a los nanotubos de carbono, aunque se incrementa el ratio de desfragmentación. Se ha encontrado que la concentración de nanotubos individualmente dispersados se incrementa aplicando mayor energía de ultrasonidos, aunque con la correspondiente reducción de la media de longitud de los nanotubos (Strano *y col.*, 2003).

1.8. Purificación de nanotubos de carbono

La purificación de los nanotubos de carbono es un paso elemental antes de su utilización. Es por eso que se están realizando muchos esfuerzos en desarrollar las técnicas adecuadas para la purificación de los nanotubos de carbono.

Durante la síntesis de los nanotubos, es inevitable que el material obtenido, el material de nanotubos “crudo”, contenga impurezas carbonosas y partículas metálicas del catalizador. En las impurezas carbonosas podemos encontrar carbono amorfo, restos grafiticos, fullerenos y nanopartículas de carbono. Las impurezas metálicas, las constituyen los restos del catalizador empleados: Y, Ni, Co, Fe, etc.

Los métodos de purificación de nanotubos de carbono empleados se pueden dividir en métodos químicos, físicos y una combinación de ambos. Hou y *col.* (2008) recogen algunos métodos de purificación que se muestran a continuación.

1.8.1. Métodos químicos

Están basados en la idea de la oxidación selectiva. Se puede llevar a cabo la oxidación en fase gas, en fase líquida o electroquímica.

- Oxidación en fase gas: Suele emplearse aire, vapor, mezclas de Cl_2 y agua, Ar y O_2 entre otros. Las impurezas carbonosas pueden ser eliminadas, al poseer mayor número de enlaces dañados y estructuras defectuosas que los nanotubos, porque tienen una actividad mayor y son oxidadas antes que los nanotubos.

- Oxidación en fase líquida: La oxidación química en fase líquida permite eliminar gran parte de las partículas de metal empleando un reflujo con ácidos inorgánicos (nitríco, clorhídrico, sulfúrico y otras mezclas).

- Oxidación electroquímica: La oxidación electroquímica facilita la eliminación de metales. Como ocurre con la oxidación química tanto en fase gas como en fase líquida, los nanotubos con pocos defectos estructurales presentarán mayor resistencia a la corrosión que el resto de materiales carbonosos.

Todos estos métodos tienen el inconveniente de que destruyen la estructura hasta cierto grado, cambian las propiedades naturales de la superficie, o producen que la superficie del nanotubo de carbono se funcionalice.

1.8.2. Métodos físicos

La morfología y las propiedades físicas de los nanotubos de carbono como el tamaño, la solubilidad, gravedad y magnetismo son diferentes de las impurezas. Por lo tanto, a través de métodos físicos podemos obtener un alto grado de purificación. Algunos de estos métodos son la filtración, centrifugación, la solubilización de nanotubos funcionalizados, entre otros métodos. Se trata de métodos no destructivos y no oxidantes, que en ocasiones pueden combinar varias etapas para lograr la purificación. La purificación se lleva a cabo en disoluciones, lo cual requiere la preparación previa de las muestras y tener una buena dispersión, empleando ultrasonidos y surfactantes.

- Filtración: La separación por filtración está basada en las diferencias de tamaño, longitud y solubilidad de las distintas partículas que comprenden una dispersión de nanotubos de carbono. Mediante la filtración permite separar las partículas de un tamaño más pequeño de los nanotubos. Las impurezas carbonosas pueden ser eliminadas teniendo en cuenta que son solubles en algunos disolventes orgánicos.

- Centrifugación: La centrifugación como método de purificación se basa en el efecto de la gravedad. El método funciona de forma que dos partículas de distinta masa se establecen en diferentes posiciones en la dispersión. La centrifugación a alta velocidad permite sedimentar las partículas carbonosas y metálicas dejando los nanotubos dispersos en la disolución acuosa.

- Solubilización de nanotubos de carbono funcionalizados: El objetivo de esta etapa es solubilizar los nanotubos introduciendo grupos funcionales en la superficie. Esta solubilización permite emplear otras técnicas de purificación como la filtración o la cromatografía.

2. OBJETIVOS

La presencia de impurezas es uno de los problemas más incómodos en el trabajo con muestras de nanotubos de carbono, particularmente en el caso de los SWNT. Aunque los métodos de producción han mejorado, todas las muestras de SWNT que se pueden adquirir en el mercado a precios razonables contienen cantidades variables de partículas metálicas, gráficas o carbono amorfo. Por otra parte, las estrategias de purificación también han evolucionado en los últimos años, por lo que se puede llegar a tener muestras de SWNT de alta pureza y aptas para determinadas aplicaciones.

El método de centrifugación a velocidad elevada (ultracentrifugación) ha sido aplicado con éxito para obtener dispersiones de SWNT de alta pureza en medios acuosos con surfactantes. En un estudio reciente, Blanch *y col.* (2011) estudiaron sistemáticamente los parámetros de tiempo, velocidad y temperatura de centrifugación para la obtención de dispersiones óptimas de SWNT en disoluciones acuosas del surfactante aniónico SDBS. Blanch *y col.* partieron de SWNT sintetizados por el método del reactor de arco eléctrico y estudiaron adicionalmente las condiciones del tratamiento de ultrasonidos que se utiliza antes de la centrifugación.

Sin embargo, la influencia de la química superficial del SWNT durante la centrifugación no ha sido estudiada en profundidad. Así, en los trabajos publicados hasta la fecha no queda claro si es posible purificar mediante centrifugación SWNT que porten grupos químicos covalentemente anclados en su superficie, o si los resultados del proceso son los mismos que cuando se efectúa con los nanotubos originales.

Este aspecto es enormemente importante porque hay múltiples aplicaciones de los SWNT para las que se requiere que estos sean portadores de ciertas moléculas o grupos químicos anclados covalentemente. Además, existen determinadas aplicaciones, por ejemplo en el campo de la biomedicina para las que los nanotubos funcionalizados deben estar suspendidos en medios líquidos controlados. Por eso es interesante investigar sobre la posibilidad de centrifugar SWNT funcionalizados en medios líquidos de diferente naturaleza. Por otra parte, todos los aspectos anteriores nos llevan a estudiar detenidamente las características ópticas de los distintos tipos de SWNT y dispersiones de SWNT, dado que la medición de los espectros de absorción es una técnica directa para analizar los cambios que ocurren durante el procesado de los SWNT.

Así, los objetivos generales de este trabajo son los siguientes:

- Estudiar la utilización de distintos surfactantes para dispersar en medios acuosos SWNT tratados químicamente.
- Evaluar el grado de purificación para cada tipo de SWNT en función del tratamiento químico al que se hayan sometido (sin funcionalizar, químicamente funcionalizados y tratados con distintos métodos de purificación química) y según el surfactante con el que hayan sido dispersados, tras el proceso de ultracentrifugación.
- Estudiar la respuesta óptica de los SWNT funcionalizados cuando se someten a procesos de dispersión en medios diferentes y centrifugación a alta velocidad.
- Contrastar y completar las conclusiones a partir de las medidas de absorción óptica con otras técnicas que aportan información sobre la pureza de las muestras de SWNT, tales como la microscopía electrónica de transmisión y el análisis elemental EDX.
- Evaluar en qué grado afectan los parámetros de ultracentrifugación (velocidad y tiempo) en la purificación de las dispersiones de SWNT en los distintos medios acuosos.

3. MATERIAL Y MÉTODOS

3.1. Material y equipos

A continuación se describe el material, los reactivos (nanotubos y medios de dispersión) y los equipos que se emplearon en este trabajo.

3.1.1. Material

- Material de laboratorio estándar:

Viales de vidrio (3.5, 5 y 16mL), vasos de precipitados, kitsato, matraces aforados de 250 ml, pipetas graduadas, micropipetas de volumen variable de 20-200 μ L, pipetas Pasteur de 3mL, puntas de micropipetas, probetas, vidrios de reloj, placa Petri, espátulas, escobillas, frascos lavadores, agitador magnético, guantes de látex, mascarillas.

- Otro tipo de material

- Equipo de microfiltración
- Filtros de teflón: Millipore–Omnipore Membrane Filters. Tamaño de Poro: 0.1 μ m.
- Rejillas de microscopía Lacey
- Cubetas de cuarzo para espectroscopia (Camino óptico 10 mm)

3.1.2. Reactivos

- **Nanotubos de carbono**

En este estudio se ha trabajado con nanotubos de carbono de capa única producidos por el método de descarga de arco y suministrados por la empresa estadounidense Carbon Solutions Inc. (Riverside, California). Se trata del producto comercializado con la referencia AP-SWNT, que posee un 30% en contenido metálico (obtenido con TGA en aire) y un grado de pureza en carbono entre 60% y 70% (Carbon Solution, Inc.).

Estos nanotubos han sido obtenidos con catalizadores de níquel e itrio. Según los datos del fabricante, la densidad del producto AP-SWNT es de 1.2 a 1.5 g/cm³, la longitud de los haces de nanotubos está entre 1 y 5 µm, y el diámetro de los haces es de 2 a 10 nm.

- Surfactantes

Se eligieron tres tipos de surfactantes y la goma arábica, que es un polisacárido. Cada medio da un tipo de estabilización diferente: SDBS es un surfactante aniónico, CTAB es un surfactante catiónico, Pluronic es neutro y la goma arábica es un producto natural.

Se realizaron dispersiones con otros polisacáridos (Gellam Gum y Agar-Agar) a parte de la goma arábica, y fue la ésta la que mejores resultados mostró en la dispersabilidad. Todos los surfactantes fueron suministrados por el fabricante Sigma Aldrich.

A continuación se describen brevemente las características de los surfactantes empleados en este trabajo.

- SDBS

Dodecylbencenosulfonato de sodio es una serie de compuestos orgánicos con la fórmula C₁₂H₂₅C₆H₄SO₃Na (Figura 3.1). Se le conoce por las siglas SDBS en inglés. Es un surfactante aniónico (Referencia: Sigma-Aldrich, 289957).

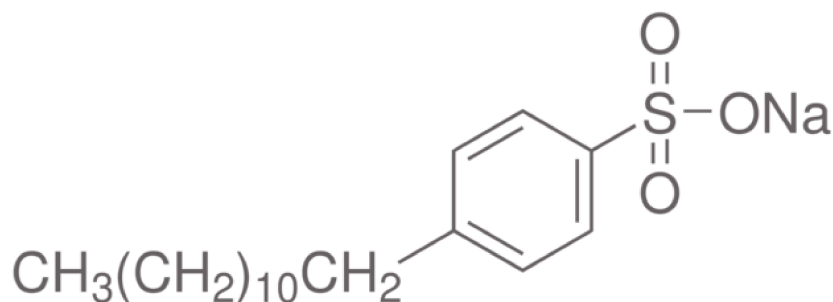


Figura 3.1 – Estructura molecular del SDBS (Sigma-Aldrich).

- CTAB

El bromuro de hexadeciltrimetilamonio o bromuro de cetiltrimetilamonio ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$) (Figura 3.2) es una sal de amonio cuaternario, uno de cuyos grupos alquilo es de gran longitud, con actividad detergente. Se le conoce por las siglas CTAB en inglés. Es un surfactante catiónico (Referencia: Sigma-Aldrich, H9151).

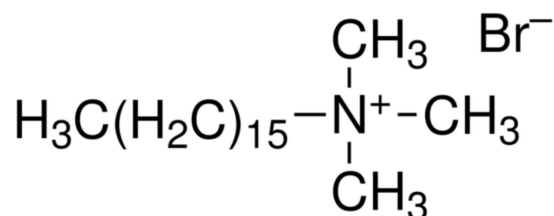


Figura 3.2 – Estructura molecular del CTAB (Sigma-Aldrich).

- Pluronic F68

Pluronic F68 es el nombre comercial de los denominados "poloxámeros". Los poloxámeros son copolímeros de tres bloques no iónicos compuestos por una cadena central hidrófoba de polioxipropileno flanqueado por dos cadenas hidrofílicas de polioxietileno (Figura 3.3). El Pluronic F68 tiene una masa molecular $M_w \sim 8400$ g/mol, con aproximadamente 80% de polioxietileno (Referencia: Sigma-Aldrich, P1300).

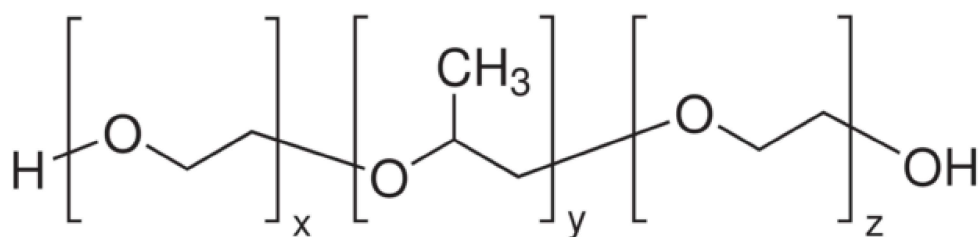


Figura 3.3 – Estructura molecular del Pluronic F68 (Sigma-Aldrich).

- Goma Árábica

La goma arábica es un polisacárido de origen natural que se extrae de la resina de la acacia. Debido a su excelente anfifilia, se usa como agente estabilizante y agente suspensor. La goma arábica puede hacer que los nanotubos de carbono, hidrofóbicos, tengan una buena dispersabilidad y estabilidad (Wang y col., 2012) (Referencia: Sigma-Aldrich, G9752).

3.1.3. SWNT funcionalizados químicamente

3.1.3.1. Tratamientos químicos de los SWNT

El tratamiento químico de los SWNT se llevó a cabo previamente en el Instituto de Carboquímica. Los distintos procesos efectuados fueron los siguientes:

- Oxidación con aire a 388°C durante 2 horas.

Los SWNT se oxidaron en un horno a 388°C en atmósfera de aire siguiendo un procedimiento semejante al descrito en el estudio de Ansón-Casaos *y col.* (2011).

La oxidación en fase gas es una técnica de purificación suave para los SWNT. Esta purificación se basa en que los SWNT son más resistentes a la oxidación que el carbono amorfo. Por lo tanto, estas impurezas se pueden eliminar en parte a una temperatura por debajo de la temperatura de oxidación del SWNT, sin destruir o dañar considerablemente el nanotubo aunque la superficie del nanotubo queda funcionalizada con numerosos grupos $-CO$ (Dementev *y col.*, 2009).

- Oxidación con aire a 350°C durante 2 horas seguida de un tratamiento a reflujo en HCl 3 M.

Este tratamiento elimina restos metálicos procedentes del catalizador y retira los grupos funcionales oxigenados introducidos en el proceso de oxidación para posteriormente mejorar la reactividad de la superficie del nanotubo.

- Oxidación con aire a 350°C durante 2 horas y tratamiento en HCl 3 M, seguidos de reflujo en una mezcla de los ácidos $HNO_3:H_2SO_4$ 1:3 (3M cada uno).

Utilizando la mezcla sulfonítrica se trató de mejorar aún más la eliminación de partículas metálicas catalíticas y se pretendió añadir grupos funcionales carboxílicos a la superficie del nanotubo. La presencia de estos grupos funcionales oxigenados incrementa la hidrofilia de los nanotubos y su solubilidad en disolventes polares. En términos genéricos, la importancia de estas modificaciones superficiales se debe

también a que los grupos funcionales sencillos pueden servir como anclaje de otras moléculas de interés a la superficie del nanotubo (Rinzler *y col.*, 1998).

- Tratamiento con HNO_3 , 1.5 M, durante 2 horas.

Es uno de los tratamientos más empleados como paso previo de purificación. La principal función de este tratamiento en ácido nítrico es eliminar el metal procedente del catalizador y una parte del carbono amorfo. Asimismo, el tratamiento introduce grupos funcionales oxigenados del tipo $-\text{COOH}$ sobre la superficie del nanotubo. El ácido nítrico puede oxidar los átomos de carbono de los extremos y de los defectos de sitio de los SWNT. El tratamiento con ácido nítrico puede causar daño en la estructura del SWNT y producir impurezas carbonosas (Vaccarini *y col.*, 1999).

- Funcionalización con bencilamina.

En la Figura 3.4 se detalla el esquema del procedimiento llevado a cabo para la funcionalización con bencilamina, según se ha publicado en el artículo de González-Domínguez *y col.* (2011).

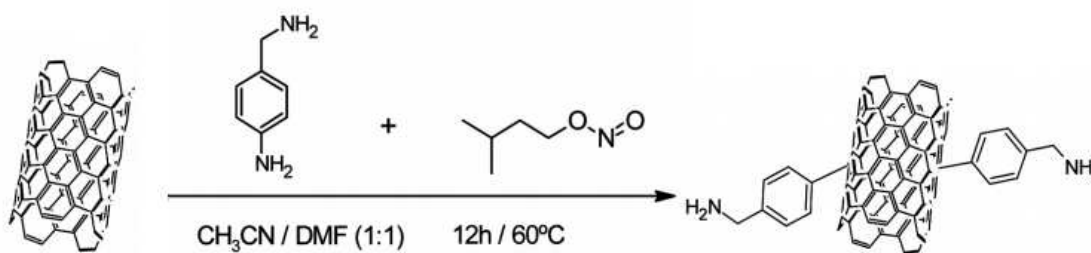


Figura 3.4 – Esquema del procedimiento para la funcionalización con bencilamina.

(González-Domínguez *y col.*, 2011)

3.1.3.2. Caracterización de los SWNT funcionalizados químicamente

Se empleó espectroscopia de infrarrojo (IR) medio, análisis termogravimétrico (TGA), y análisis elemental EDX para caracterizar los nanotubos tratados químicamente. Para el cálculo del contenido metálico mediante TGA, se realizó un análisis en atmósfera de aire. Tras la combustión del material carbonoso queda en el residuo el contenido metálico oxidado, a partir del cual se obtiene el peso correspondiente al metal. Para el cálculo del grado de funcionalización se realizó un TGA en atmósfera inerte con una rampa de 5°C/min. Cuando la muestra alcanza una determinada temperatura los grupos funcionales se descomponen térmicamente.

- Caracterización por espectroscopia infrarroja

En el espectro de los nanotubos SWNT/AP predomina una banda a 1628 cm^{-1} debida al agua asociada a la humedad. Los otros picos son debidos al esqueleto carbonoso o a la presencia de diferentes grupos oxigenados en superficie, excepto los picos a 1390 y 667 cm^{-1} , los cuales son artefactos que se deben al método de medición (Figura 3.6a).

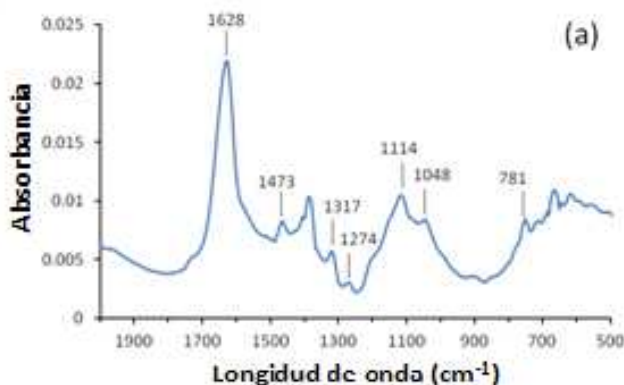


Figura 3.6 – Espectro MIR SWNT/AP

No se observaron cambios sustanciales en el espectro de IR en los nanotubos SWNT/A (Figura 3.7b). Sin embargo, los cambios fueron visibles después del tratamiento con HCl (Figura 3.7c).

Las nuevas bandas a 1166 y 1710 cm^{-1} que aparecen en el espectro de SWNT/HCl, deben corresponder a los ácidos carboxílicos (Zielke y *col.*, 1996). Estos grupos ácidos se pueden formar a través de la acidificación de grupos preexistentes de lactona o anhídrido carboxílico (Otake y Jenkins, 1993). Una señal en 1581 cm^{-1} aparece claramente visible en el espectro de SWNT/HCl. Sin embargo, no está claro porqué la intensidad de esta banda en 1581 cm^{-1} aumenta después de los tratamientos con ácidos en medios líquidos. Por otra parte, se produce un aumento en el número de grupos alcohol/fenólicos como indican los cambios en la absorbancia entre 1000 y 1300 cm^{-1} (Figueiredo y *col.*, 1999).

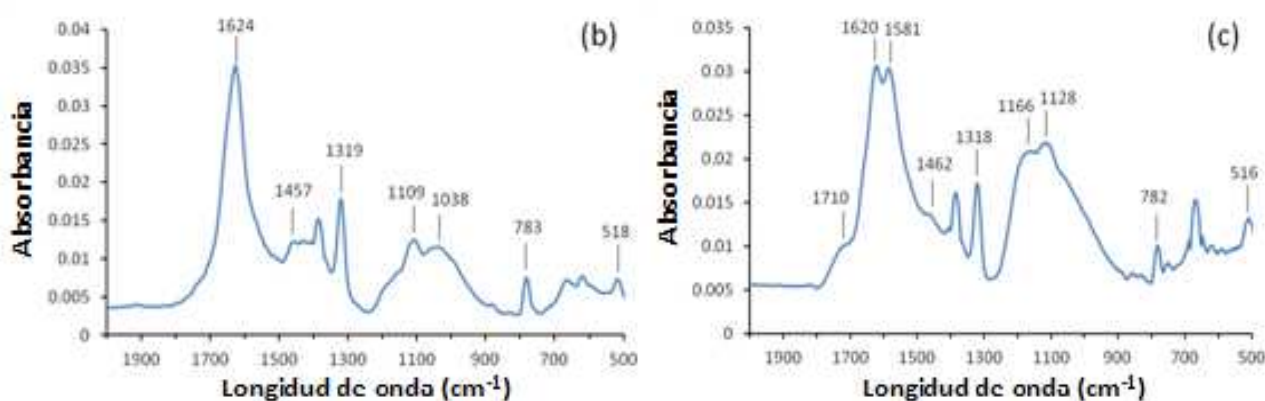


Figura 3.7 – Espectro MIR SWNT/A (b) y SWNT/HCl (c)

Tras el tratamiento del material de SWNT/HCl con H_2SO_4 y HNO_3 (SWNT/SN) y para el tratamiento nítrico (SWNT/N) se obtienen espectros similares (Figura 3.8). Sin embargo, la intensidad relativa de las bandas de ácido carboxílico en 1724 y 1180 cm^{-1} es menor para el caso SWNT/N (Figura 3.8e). Este hecho está de acuerdo con datos anteriormente publicados que indican que los tratamientos mixtos con ácido sulfúrico y ácido nítrico muestran mayor especificidad que los tratamientos nítricos hacia la producción de ácidos carboxílicos sobre la superficie (Cañete-Rosales y *col.*, 2012).

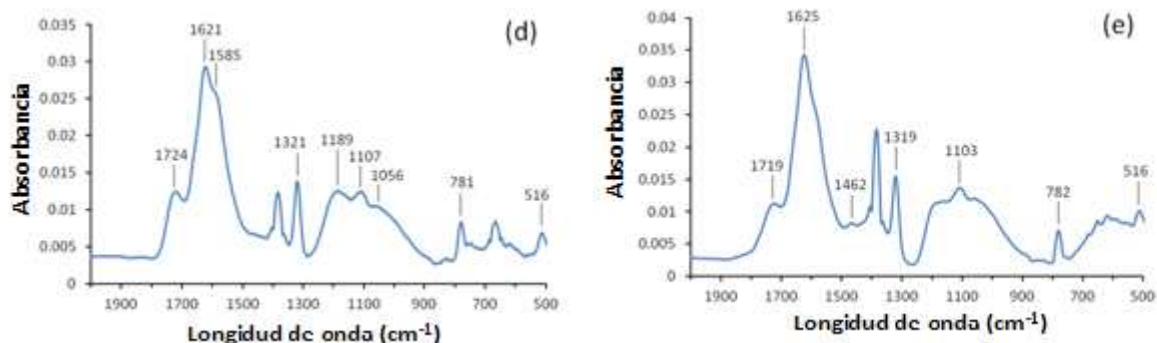


Figura 3.8 – Espectro MIR SWNT/SN (Izquierda) SWNT/N (Derecha)

Para los SWNT/NH₂ y SWNT/PFO se observaron algunas señales nuevas. La muestra de SWNT/NH₂ presenta bandas a 1510 y 827 cm⁻¹, que podrían estar asociadas respectivamente a stretching de C=C-C y C-H en anillos de benceno para-disustituidos (Coates, 2000). La banda a 1654 cm⁻¹ puede asignarse al stretching de N-H en las aminas primarias. En el material SWNT/PFO aparecen otros picos a 1240 y 1211 cm⁻¹, mientras que también aparecen señales con una intensidad débil a 1517 y 863 cm⁻¹. Este hecho parece indicar que el grado de funcionalización para SWNT/PFO es más bajo que para SWNT/NH₂ (Figura 3.9).

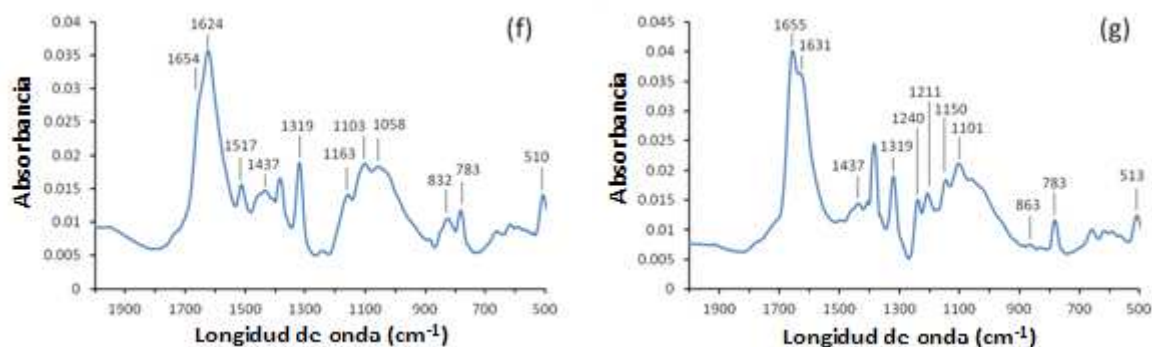


Figura 3.9 – Espectro MIR SWNT/NH₂ (Izquierda) SWNT/PFO (Derecha)

- Caracterización por TGA

En la Tabla 3.2 se recogen los datos obtenidos en los análisis de TGA de los nanotubos tratados y sin tratar empleados para las dispersiones.

3. MATERIAL Y MÉTODOS

Tabla 3.2 – Contenido metálico (EDX y TGA) y grado de funcionalización (TGA) de las distintas muestras de SWNT funcionalizados.

Tratamiento	Ni [% masa] (EDX)	Y [% masa] (EDX)	Residuo TGA aire [% masa]	Metal total [% masa] reconvertido TGA	Residuo TGA inerte [% masa] a 800°C	Pérdida de peso TGA [% masa] en 120-800°C	Grupo funcional mayoritario desorbido	Grado de funcionalización TGA (1 grupo por cada X átomos de C)
SWNT	22.6	5.9	33.2	24.9	96.5	3.0	---	---
SWNT/A	32.2	9.5	56.8	42.6	80.2	15.5	C=O (28 g/mol)	1/25
SWNT/HCl	9.3	1.4	10.2	7.7	94.5	4.3		1/183
SWNT/SN	6.5	1.1	3.4	2.6	68.9	29.2	COOH (45 g/mol)	1/10
SWNT/N	7.9	2.5	9.9	7.4	76.3	13.5		1/29
SWNT/NH₂	21.9	5.3	29.7	22.1	89.9	9.1	C ₆ H ₅ -CH ₂ -NH ₂ (107 g/mol)	1/88
SWNT/PFO	14.4	4.1	20.3	13.9	82.9	15.3	C ₆ H ₅ -C ₈ F ₁₇ (524 g/mol)	1/342

Los resultados que se observan en la Tabla 3.2 indican que los tratamientos de purificación con tratamiento ácido (SWNT/HCl, SWNT/SN y SWNT/N) resultaron efectivos a la hora de eliminar el contenido metálico.

Los SWNT sin tratar obtuvieron un valor de contenido metálico que está acorde con lo que afirma el distribuidor de que los nanotubos tienen aproximadamente una pureza carbonosa del 70% y un contenido metálico del 30%.

En el caso de los SWNT/HCl se aprecia notablemente el descenso en contenido metálico, por lo que el tratamiento de purificación química fue efectivo y en lo que a funcionalización se refiere, el HCl eliminó gran parte de los grupos C=O.

Con el tratamiento de la mezcla de ácido sulfonítrico (SWNT/SN) se consiguió eliminar todavía más el contenido metálico. Resulta significativamente elevado el grado de funcionalización, 1 grupo funcional por cada 10 átomos de carbono, lo cual implica que la estructura del nanotubo tras los procesos de oxidación está bastante alterada.

El contenido metálico del material SWNT/N es mayor que el del material SWNT/SN, ya que sólo se utilizó una única etapa de tratamiento con ácido nítrico. En cambio, funcionó ligeramente mejor que el tratamiento de los SWNT/HCl. El grado de funcionalización es bastante elevado, en comparación con los nanotubos SWNT/HCl. Como cabría esperar, en los materiales SWNT/NH₂ y SWNT/PFO el contenido metálico es mayor, ya que no se realizó la purificación química.

3.1.4. Equipos

- Placa calefactora con agitación
- Balanza: ADAM-PW254 (Max: 250 g, d = 0.0001 g)
- Estufa: Vaccum Oven – Gallenkamp
- Bomba de vacío
- Punta de ultrasonidos: HIELSCHER, UP400S – Ultrasonic Processor

La punta de ultrasonidos genera ondas en la disolución que ayudan a que los nanotubos de carbono se dispersen en la disolución. La frecuencia de ultrasonido es de 24kHz, la amplitud ajustable de 20 a 100%, el tiempo de pulso es regulable de 0 a 100%. (Figura 3.10).



Figura 3.10 – Punta de ultrasonidos “HIELSCHER, UP400S”

- Ultracentrifugadora: BeckmanCoulter, L-100 XP Ultracentrifuge

Esta ultracentrífuga permite ajustar las condiciones de velocidad, tiempo de centrifugación y temperatura. Puede generar fuerzas de 802400xg, con una velocidad máxima de 100000 rpm (Figura 3.11).

El rotor (SW 55 Ti 3671, Beckman Coulter) tiene una capacidad para 6 tubos. Cada tubo cuenta con un volumen de 5.2 mL aproximadamente, es decir, se puede centrifugar hasta un volumen máximo de 31.2 mL.



Figura 3.11 – Centrifugadora “Beckman Coulter, L-100 XP Ultracentrifuge” (Beckman Coulter Inc.)

- Espectrofotómetro UV-Vis: SHIMADSZU UV – 2401 PC

Este espectrofotómetro mide la absorbancia en el rango de longitudes de onda de 190 a 900 nm. Cuenta con dos depósitos para las cubetas, una para la de medición y otra para la cubeta de referencia (Figura 3.12).

El espectrofotómetro funciona con el software UV-Probe 2,21 y proporciona el espectro de absorbancia de la muestra en un archivo “.txt”. Previamente, antes de realizar la primera medición se debe calibrar el rango de longitudes de onda de nuestro interés y realizar un blanco.



Figura 3.12 – Espectrofotómetro “SHIMADSZU, UV – 2401PC”

- Espectrofotómetro Infrarrojo cercano: FT-NIR Spectrometer Vertex 70

Se trata de un espectrofotómetro capaz de medir en el rango del infrarrojo cercano. Permite el registro de espectros FT-IR de muestras sólidas, líquidas y gaseosas en el infrarrojo medio y cercano. No cuenta con portacubetas de referencia sino que los espectros de referencia y problema se miden consecutivamente (Figura 3.13).



Figura 3.13 – Espectrofotómetro “FT-NIR Spectrometer Vertex 70”

- Microscopio electrónico de barrido: SEM EDX Hitachi S-3400

Este microscopio de barrido (SEM) pertenece al servicio de análisis del Instituto de Carboquímica. Permite tomar imágenes con nivel de magnificación de 5 a 300000x. Asimismo, cuenta con un con analizador EDX “Röntec X Flash de Si (Li)” que permite realizar el análisis elemental de las muestras (Figura 3.14).



Figura 3.14 – Microscopio de barrido electrónico “SEM EDX Hitachi S-3400” (ICB-CSIC)

- Microscopio electrónico de transmisión: JEOL JEM – 2000 FX II

Este microscopio de transmisión electrónica (TEM) pertenece al “Servicio de Microscopía Electrónica de Materiales” de la Universidad de Zaragoza. (Figura 3.15).

Permite observaciones de hasta 0.28 nm de resolución. Puede focalizar el haz de electrones hasta 2 nm de diámetro y trabaja con voltajes de aceleración variables de 20 a 200 kV.

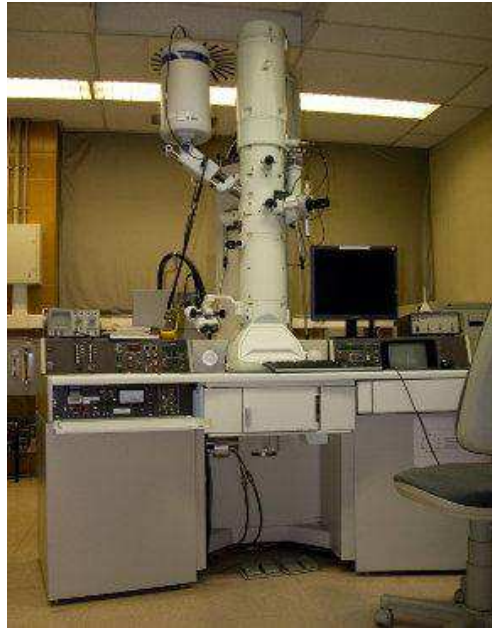


Figura 3.15 – Microscopio de transmisión electrónica JEOL JEM – 2000FX II
(Servicio de Microscopía de Materiales, SAI, Universidad de Zaragoza)

3.2. Técnicas de caracterización

Existen diversas técnicas analíticas para estudiar las propiedades fisicoquímicas de los nanotubos. A continuación se explican brevemente las técnicas empleadas en este trabajo: Espectroscopia de absorción óptica (U-Vis, NIR y MIR), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y espectroscopia por rayos X (EDX).

3.2.1. Espectroscopia de absorción óptica

Esta espectroscopia se basa en la medición de la cantidad de energía radiante que absorbe un sistema químico en función de la longitud de onda de la radiación. Mediante técnicas de absorción óptica se puede realizar una caracterización rápida de los SWNT.

Las propiedades ópticas de los nanotubos de carbono derivan de transiciones electrónicas especiales. Una característica típica de los materiales unidimensionales como los SWNT es que su densidad de estados (DOS) no es una función continua de energía como ocurre en sistemas tridimensionales, sino que desciende gradualmente y luego aumenta en un salto discontinuo. Los picos asintóticos en la DOS de materiales de una dimensión se llaman “singularidades de van Hove” (Figura 3.16).

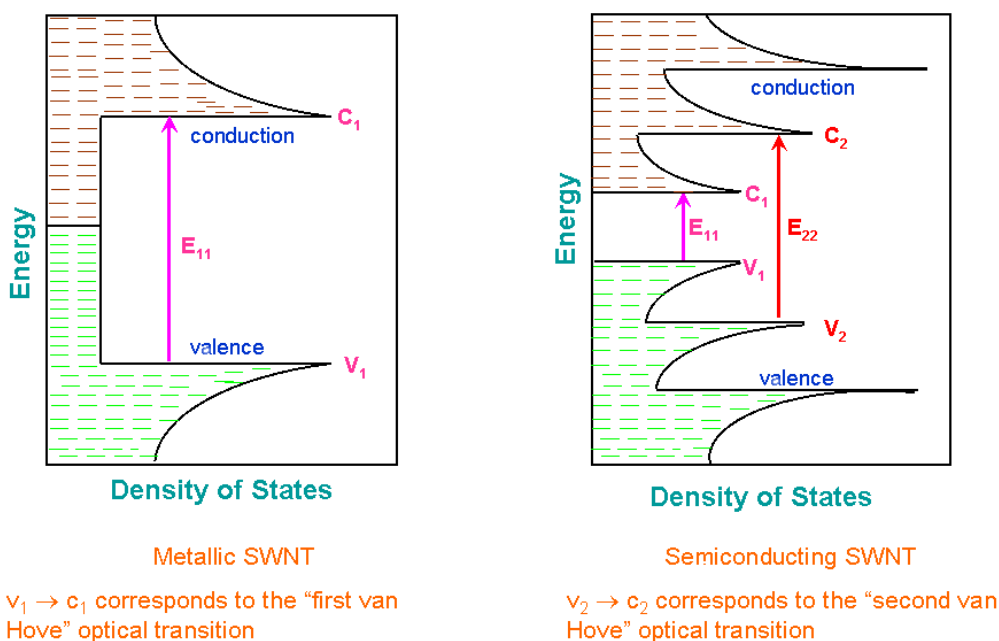


Figura 3.16 – Estados permitidos en los nanotubos de carbono, singularidades de van Hove.

Los SWNT exhiben unos picos característicos en su espectro UV-Vis-NIR. El origen de estos picos de absorción puede ser descrito en términos de transiciones entre las singularidades de van Hove entre las bandas de valencia y conducción.

Cada especie individual de SWNT posee unas transiciones electrónicas a una energía asociada con su diámetro. Cuando los SWNT se encuentran en una dispersión que contiene una mezcla de nanotubos, se obtienen las bandas espectrales de la Figura 3.17. La forma de las bandas es indicativa de la composición estadística de la población de SWNT.

Las bandas espectrales agrupan transiciones del mismo tipo para SWNT de diferentes diámetros. La banda espectral E_{11}^S pertenece a las transiciones electrónicas que tienen lugar en $v_1 - c_1$ para SWNT semiconductores. La banda espectral E_{22}^S incluyen los saltos que se producen de $v_2 - c_2$ y la banda E_{33}^S corresponde a la transición de $v_3 - c_3$. La banda espectral E_{11}^M corresponde a transiciones $v_1 - c_1$ en SWNT metálicos (Tabakman *y col.*, 2010).

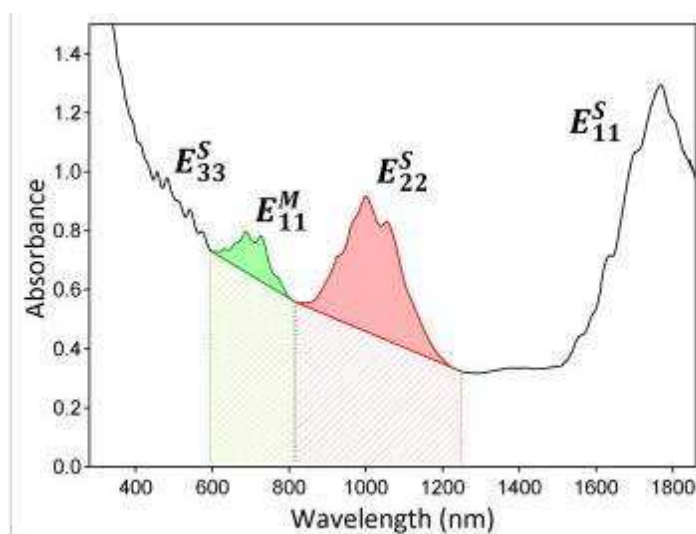


Figura 3.17 – Espectro UV-Vis-NIR de SWNT producidos por el método de arco mostrando los picos característicos de absorción. (Blanch *y col.*, 2011).

Cuando los SWNT están dispersos en agua la banda E_{11}^S aparece a unas longitudes de onda donde la señal de absorción del disolvente lo enmascara. Por esta razón, el análisis del espectro de absorbancia se centró principalmente en los picos E_{11}^M y E_{22}^S , que aparecen en el rango del visible y el infrarrojo cercano respectivamente.

Dispersiones altamente purificadas exhiben bandas de absorción más intensas en comparación con el fondo, mientras que estos picos se vuelven más definidos a medida que se obtienen cantidades mayores de nanotubos individuales en la dispersión. Los picos muestran un ensanchamiento para dispersiones donde los nanotubos están más agrupados. (O'Connell *y col.*, 2002).

3.2.2. Microscopía electrónica

La microscopía electrónica utiliza electrones en lugar de fotones o luz visible para formar imágenes de objetos diminutos. Los microscopios electrónicos permiten alcanzar ampliaciones hasta 5000 veces más potentes que los mejores microscopios ópticos, debido a que la longitud de onda de los electrones es mucho menor que la de los fotones "visibles".

Un microscopio electrónico, funciona con un haz de electrones generados por un cañón electrónico, acelerados por un alto voltaje y focalizados por medio de lentes magnéticas (todo ello a alto vacío, ya que los electrones son absorbidos por el aire). Un rayo de electrones alcanza la muestra (debidamente deshidratada y en algunos casos recubierta de una fina capa metálica para resaltar su textura) y la amplificación se produce por un conjunto de lentes magnéticas que forman una imagen sobre una placa fotográfica o sobre una pantalla sensible al impacto de los electrones que transfiere la imagen formada a la pantalla de un ordenador. Los microscopios electrónicos producen imágenes sin ninguna clase de información de color, puesto que este es una propiedad de la luz y no hay una forma posible de reproducir este fenómeno mediante los electrones (Erni *y col.*, 2009).

- **Microscopio electrónico de transmisión:** El microscopio electrónico de transmisión trabaja de manera similar al microscopio de luz, excepto porque usa electrones en lugar de haces luminosos. Necesita una muestra cortada en porciones de grosor minúsculo para que al ser atravesada por los electrones se forme una imagen con ellos en una pantalla sensible colocada del otro lado de la muestra.

- **Microscopio electrónico de barrido:** El microscopio electrónico de barrido se basa en arrojar electrones sobre la muestra con la diferencia de que dicha muestra se cubre antes de una minúscula capa de metal, normalmente de oro, que permite que dichos electrones se reflejen y se dirijan a un detector que mide la intensidad y la dirección de éstos. Gracias a esto la muestra no tiene que ser tan delgada y la imagen que resulta, a pesar de no tener tanta resolución como en el microscopio de transmisión, permite apreciar mejor las muestras en las tres dimensiones.

En la Figura 3.18 se presentan dos imágenes de SWNT, una de TEM y una de SEM, para mostrar una comparativa entre ambas.

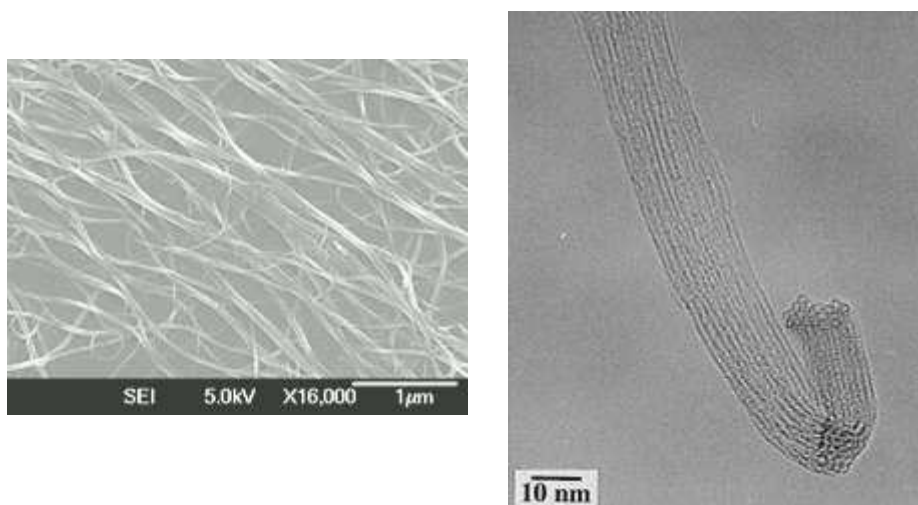


Figura 3.18 – Imágenes SEM (Izquierda) y TEM (Derecha) de nanotubos de carbono (Chengdou, Daenen, 2003)

3.2.4. Fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDX)

Es una técnica analítica utilizada para el análisis elemental o caracterización química de una muestra. Sus capacidades de caracterización son debidas al principio fundamental de que cada elemento tiene una estructura atómica única que define conjunto de picos propios en su espectro de rayos X.

La técnica EDX utiliza la emisión secundaria o fluorescente de rayos X que se genera al excitar una muestra con una fuente emisora de electrones. El haz incidente expulsa electrones de capas interiores del átomo. Entonces, los electrones de las capas más externas ocupan los lugares vacantes, y el exceso energético resultante de esta

transición se disipa en forma de fotones: la llamada radiación X fluorescente o secundaria.

El número y la energía de los rayos X emitidos desde una muestra pueden ser medidos por un espectrómetro de energía dispersiva. Como la energía de los rayos X es característica de la diferencia de energía entre las dos capas y de la estructura atómica del elemento de la que fueron emitidos, esto permite que la composición elemental de la muestra a medir (Beckhof *y col.*, 2006). El resultado de un análisis EDX es un espectro que muestra la intensidad de radiación en función de la energía. En la Figura 3.19 se muestra el espectro EDX donde se observan las señales obtenidas del análisis elemental de una muestra de SWNT.

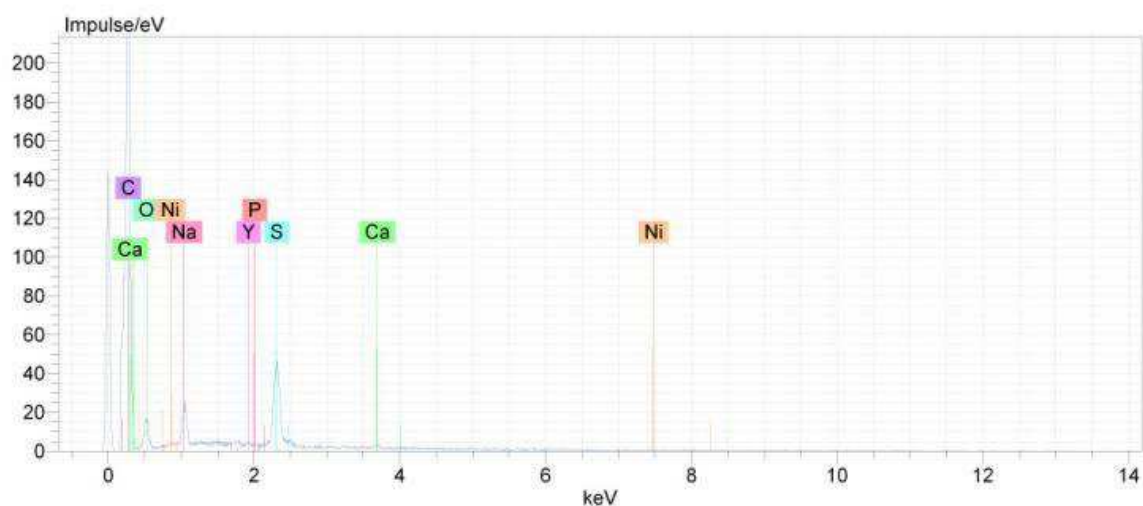


Figura 3.19 – Espectro EDX de SWNT tratados con HCl tras ser dispersados (SDBS, 0.5%), centrifugados y filtrados.

3.3. Procedimiento experimental

El procedimiento experimental seguido en este trabajo se resume en el siguiente esquema (Figura 3.20):

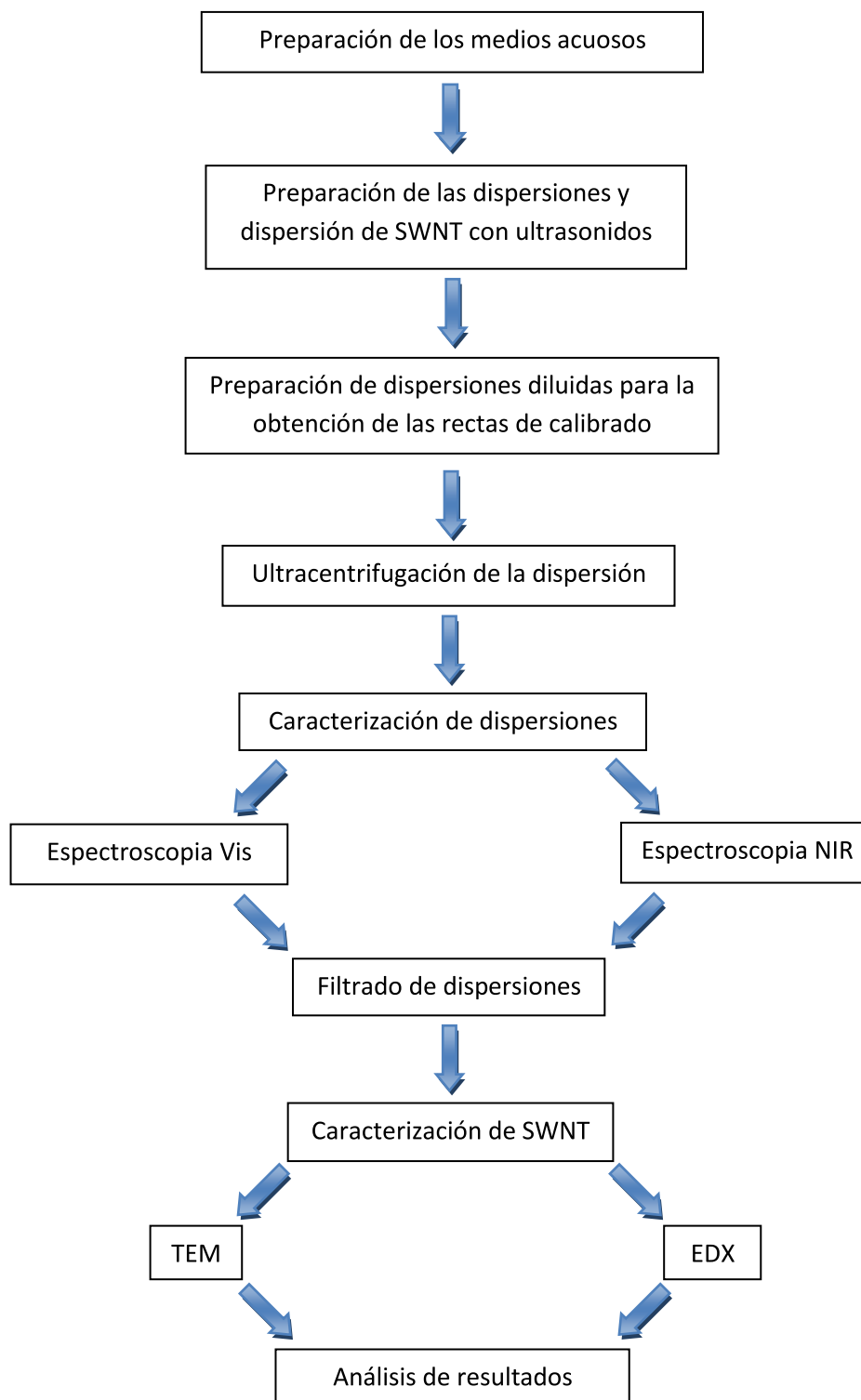


Figura 3.20 – Esquema del procedimiento experimental seguido en este trabajo.

3.3.1. Preparación de los medios acuosos

Las dispersiones de SWNT se realizaron en disoluciones de surfactante en medio acuoso. Como se comenta en la introducción, el empleo de surfactantes mejora la solubilidad y dispersabilidad del SWNT. El surfactante tiene una parte hidrofóbica que se adhiere al nanotubo dejando la parte hidrofílica en contacto con el agua.

Se prepararon 4 tipos de disoluciones, cada una con un tipo de surfactante:

- Disolución de SBDS con un 0.5% en masa/volumen.
- Disolución de CTAB con un 0.5 % en masa/volumen.
- Disolución de Pluronic F68 con un 1% en masa/volumen.
- Disolución de Goma Arábica con un 0.5% en masa/volumen.

Las concentraciones de surfactante se eligieron en base a pruebas de dispersabilidad realizadas previamente.

Procedimiento:

Se pesaron en la balanza de precisión 1.25 g de SBDS y se depositaron en un vaso de precipitados con unos 100 mL de agua destilada. Posteriormente, el vaso se colocó sobre una placa calefactora a una temperatura de 60°C aproximadamente con agitación magnética para ayudar a la solubilización del surfactante. Una vez que se apreció la total disolución del SBDS, se dejó enfriar y se diluyó la disolución hasta los 250 mL en un matraz aforado.

Para el resto de disoluciones el procedimiento fue similar, salvo en la disolución de Pluronic F68 para la que se pesaron 2.5 g de producto

3.3.2. Preparación de dispersiones de SWNT

El tratamiento de ultrasonidos se ha convertido en un procedimiento estándar para dispersar nanotubos de carbono. Los SWNT, tal y como son producidos, se agrupan en haces o manojos. Por lo tanto, para obtener una buena dispersión de SWNT se hace necesario separarlos. El tratamiento de ultrasonidos produce cavitación en la dispersión (creación, crecimiento y colapso de burbujas) cuyas fuerzas de corte pueden exfoliar los haces de SWNT.

Se hace necesaria una dispersión estable para que el proceso posterior de centrifugación sea eficaz a la hora de separar las impurezas y obtener un sobrenadante con la mayor concentración de SWNT posible.

Se prepararon dispersiones de 1 mg de SWNT por mL de disolución con los distintos tipos de SWNT funcionalizados y en los cuatro medios acuosos. La concentración de partida de 1 mg/mL mostró buenos resultados de dispersabilidad y rendimiento en ultracentrifugación. Además permite un buen filtrado posterior, ya que concentraciones más bajas presentan problemas a la hora de recoger el filtrado.

Procedimiento:

Para la preparación de las dispersiones de nanotubos, es aconsejable el uso de mascarilla para evitar su inhalación. En un vial de vidrio de 16 mL se pesaron 11 mg de nanotubos. Después, se cogió un volumen de 11 mL con una probeta, y se añadieron al vial con los nanotubos. Así pues obtendremos una dispersión de 1mg/mL de concentración.

El vial se puso en la punta de ultrasonidos en un baño de hielo para evitar que la dispersión de nanotubos alcance temperaturas elevadas durante la aplicación de ultrasonidos y que se puedan alterar las cadenas del surfactante (Figura 3.21). El tiempo de aplicación de ultrasonidos fue de 1 hora y las condiciones fueron: Ciclo: 0.5; Amplitud: 60.



Figura 3.21 –Dispersión de nanotubos mediante ultrasonidos

3.3.3. Cálculo de las rectas de calibrado, obtención de los coeficientes de extinción y medición de los espectros de absorbancia

Las rectas de calibrado se calcularon con el fin de estimar posteriormente la concentración de nanotubos en dispersión tras la centrifugación. Para ello hemos de suponer que las propiedades de extinción de la dispersión sin centrifugar, de concentración conocida (1 mg/mL), son las mismas que la de la dispersión centrifugada.

Asimismo, se midieron los espectros de absorbancia característicos de cada dispersión para poder tener posteriormente una comparativa entre el espectro que se obtuvo antes y después de centrifugar.

Con cada recta de calibrado se obtuvo un coeficiente de extinción empleando la ley de Beer-Lambert ($A = \epsilon \cdot l \cdot C$, siendo A la absorbancia, l el camino óptico de la cubeta, C la concentración de nanotubos y ϵ es el coeficiente de extinción). El coeficiente de extinción se mide en $\text{mL} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ y da una idea de cuan fuertemente una sustancia absorbe la luz a una longitud de onda por unidad de masa. Esto puede dar

también idea de si se ha realizado una buena dispersión, ya que la absorbancia de la dispersión aumenta conforme progresa el tratamiento de disgregación en ultrasonidos.

Se calcularon en total 28 rectas de calibrado: 7 tipos de nanotubos con los 4 tipos de surfactante. Para obtener las rectas de calibrado se eligieron 7 diluciones: 0.1, 0.05, 0.025, 0.0125, 0.0063, 0.0031 y 0.0016 mg de nanotubo por mL de disolución. El procedimiento seguido se detalla a continuación.

- Preparación de las diluciones

Con cada dispersión inicial (1 mg/mL) se preparó una dilución de 0.1 mg/mL a partir de la cual se fueron obteniendo las 6 restantes en pasos de dilución a la mitad. Se tomaron con una micropipeta 300 μ L de la dispersión inicial de nanotubos, se vertieron en un vial y se añadieron 2.7 mL del surfactante correspondiente, de manera que se obtuvo una disolución de 3 mL con una concentración de 0.1 mg/mL. En la Figura 3.22 se muestra una imagen de una serie de diluciones preparadas para obtener una recta de calibrado.

El motivo preparar una disolución de 3 mL es debido a que es una cantidad aceptable para poder realizar medidas con las cubetas en el espectrofotómetro. Una vez realizada la dilución, se midió su espectro de absorbancia y posteriormente se procedió a preparar la dilución de 0.5 mg/mL partiendo de la de 1 mg/mL. Se cogieron de ésta 1.5 mL, se diluyeron hasta 3 mL con el surfactante respectivo y finalmente se midió el espectro de absorbancia. Se realizó el mismo paso para el resto de diluciones.



Figura 3.22 –Una serie de diluciones de una dispersión de SWNT preparadas para obtener la recta de calibrado.

- Obtención de los espectros de absorbancia tras la dispersión

Para la obtención de los espectros se preparó una dilución de la dispersión de aproximadamente 0.4 unidades de absorbancia a 850 nm. Posteriormente se utilizó el espectrofotómetro de UV-Vis para medir la absorbancia en el rango de longitud de onda de 400 a 900 nm, donde se encuentran las zonas E_{33}^S y E_{11}^M procedentes de las señales características de los nanotubos semiconductores y metálicos respectivamente.

Para el infrarrojo cercano se utilizó el espectrofotómetro de NIR. La metodología es la misma que con el espectrofotómetro UV-Vis, salvo que no tiene una cubeta paralela de referencia y hay que realizar el blanco en primer lugar. Para obtener los espectros de absorbancia de las disoluciones en infrarrojo cercano, se midió la absorbancia en el rango que va desde 900 a 1300 nm, donde se encuentra la señal emitida por los nanotubos semiconductores E_{22}^S .

Finalmente, se unieron los espectros para cada muestra proporcionados por el equipo de UV-Vis y el de NIR mediante una hoja de cálculo.

En la Figura 3.25 se muestra un ejemplo de un espectro de absorbancia de una dispersión antes de ser centrifugada. Los picos característicos están etiquetados pero

muestran una señal débil al tratarse de una dispersión sin centrifugar con mucha impureza.

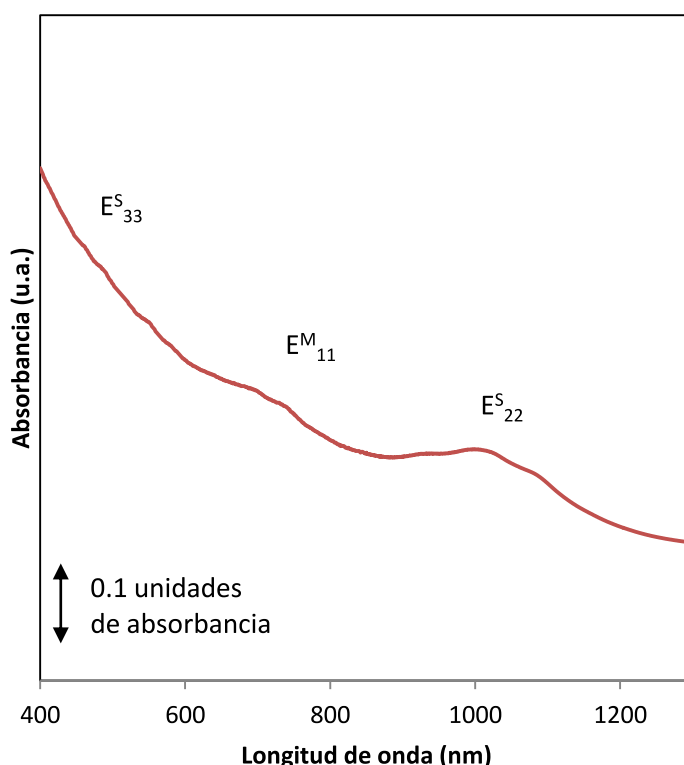


Figura 3.23 – Espectro de una dispersión de SWNT/AP en SDBS sin centrifugar.

-Obtención de los puntos de la recta de calibrado y coeficiente de extinción

Los puntos de las rectas de calibrado se hallaron tomando el valor de la absorbancia del espectro a 850 nm de cada una de las 7 diluciones de distinta concentración preparadas.

Se eligió 850 nm de longitud de onda debido a que esa longitud de onda se encuentra en un “valle” que pertenece al fondo o “background” en el espectro de absorbancia de los SWNT. El “background” sería el espectro de absorbancia que se obtendría si apenas hubiese señal de SWNT. La absorbancia a 850 nm no se ve alterada considerablemente por la señal de SWNT.

En la Figura 3.24 se muestra un espectro de absorbancia de una dispersión de SWNT y se indica con una flecha la longitud de onda de 850 nm. La línea de trazos

rojos sería el background, mientras que la línea azul es el espectro de absorbancia de una dispersión de SWNT.

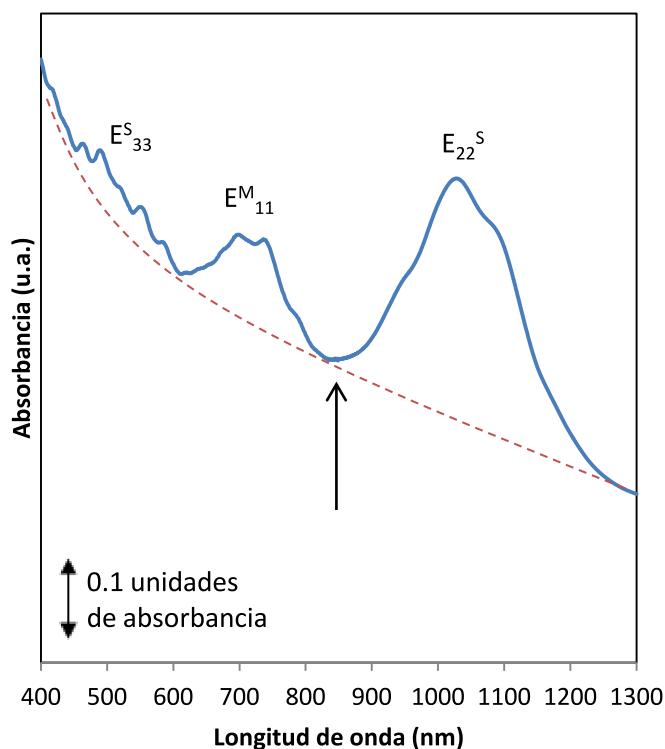


Figura 3.24 – Espectro de absorbancia de una dispersión de SWNT tras ser centrifugada.

Para obtener la absorbancia se emplearon cubetas de cuarzo con una camino óptico de 10 mm y de 3.5 mL de volumen. En primer lugar, se realizó la línea base con las cubetas llenas con surfactante para contrarrestar las posibles señales procedentes de la cubeta y del surfactante, así como para ajustar a cero la absorbancia. Tras la obtención de la línea base se procedió a analizar las diluciones dejando la cubeta de referencia llena con el surfactante y llenando la otra con la dilución.

Finalmente se tomó la absorbancia de cada dilución a 850 nm de longitud de onda y se representaron los datos de absorbancia frente a concentración. La pendiente de la recta que se obtuvo da el coeficiente de extinción.

3.3.4. Ultracentrifugación de las dispersiones

El proceso de ultra-centrifugación o centrifugación a alta velocidad ayuda a la eliminación de partículas metálicas procedentes del catalizador empleado en la síntesis de SWNT, restos de partículas grafiticas y carbono amorfo. La ultra-centrifugación no destruye las propiedades de los SWNT. Sin embargo, la variación de las condiciones de centrifugación puede variar el grado de pureza obtenido tras el proceso.

Tras la realización del tratamiento de ultrasonidos, se centrifugaron las dispersiones. Cada dispersión tenía un volumen de 11 mL, por lo que se pudo centrifugar hasta un máximo de 3 muestras en cada centrifugación, según la capacidad de la centrifugadora (31.2 mL), desechando el sobrante.

Procedimiento:

Se llenaron 2 tubos por muestra con 5 mL aproximadamente hasta completar los 6 tubos del rotor con las 3 muestras. Se colocó el rotor en la ultracentrífuga y se seleccionaron los parámetros de temperatura (25°C), tiempo y velocidad correspondientes. Una vez transcurrido el tiempo de centrifugación, se extrajo el rotor y se sacaron los tubos de centrifugación, se decantó el sobrenadante con precaución de que no se arrastrara parte del sedimento.

3.3.5. Caracterización de las dispersiones tras la centrifugación

Finalizado el proceso, se obtuvieron los espectros de absorbancia en el ultravioleta visible (UV-Vis) y en el Infrarrojo Cercano (NIR) y se calculó el índice de pureza y la concentración de las dispersiones tras ser centrifugadas.

- Cálculo de la concentración

Se estimó la concentración de SWNT que quedaron en las dispersiones tras ser centrifugadas. En primer lugar, se halló la absorbancia con el espectrofotómetro UV-Vis a 850 nm de cada dispersión centrifugada para calcular la concentración de material nanotubo disperso, es decir, nanotubos e impurezas que todavía permanecían.

La concentración se calculó con la ley de Beer-Lambert, $A = \varepsilon \cdot l \cdot C$, teniendo la absorbancia a 850 nm, la longitud del camino óptico, 10 mm, y los coeficientes de extinción ε calculados anteriormente con las rectas de calibrado.

- Cálculo del rendimiento de concentración

El rendimiento de concentración es porcentaje de cantidad de material que ha quedado en la dispersión tras haber sido centrifugada respecto a la cantidad inicial de material empleada (1 mg/mL). Se calculó de la siguiente manera:

$$\% \text{ rendimiento} = \frac{\text{Concentración final}}{\text{Concentración inicial}} \times 100$$

- Obtención de los espectros de absorbancia de las dispersiones centrifugadas

Para la obtención de los espectros de absorbancia tras la centrifugación se tomó de cada dispersión el volumen de muestra necesario para preparar una dilución hasta aproximadamente 0.4 unidades de absorbancia a 850 nm de longitud de onda.

Con esa disolución se hallaron los espectros de absorbancia de la misma manera en la que se hallaron en las dispersiones antes de centrifugar (Figura 3.25).

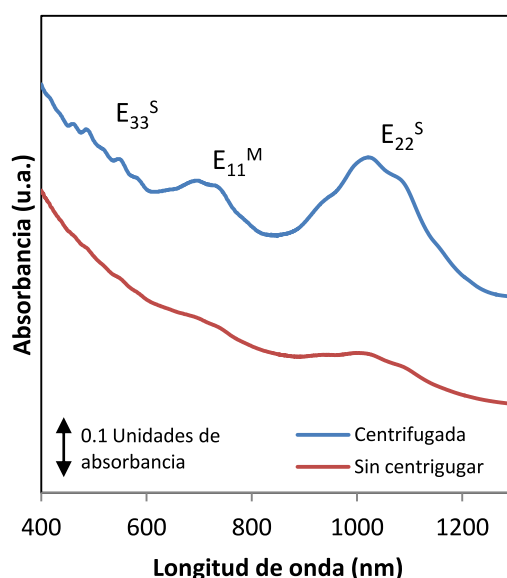


Figura 3.25 – Espectros de absorbancia de una dispersión de SWNT antes y después de centrifugar

- Cálculo del índice de pureza

El índice de pureza da una idea del grado de purificación de la dispersión, es una cuantificación a escala no lineal de la pureza de las dispersiones. Cuanta mayor cantidad de SWNT y menos impurezas de origen carbonoso haya en la dispersión se obtendrá una intensidad relativa de las bandas de absorción E_{11}^M y E_{22}^S más elevada. Por lo tanto, serán preferibles dispersiones con índices de pureza mayores.

Como se muestra en la Figura 3.26, el índice de pureza se calculó como el cociente entre el área del pico que resulta de la señal producida en la banda espectral E_{22}^S , y el área bajo la curva. Es decir, según la Figura 3.26, el índice de pureza será el área A dividido por el área B.

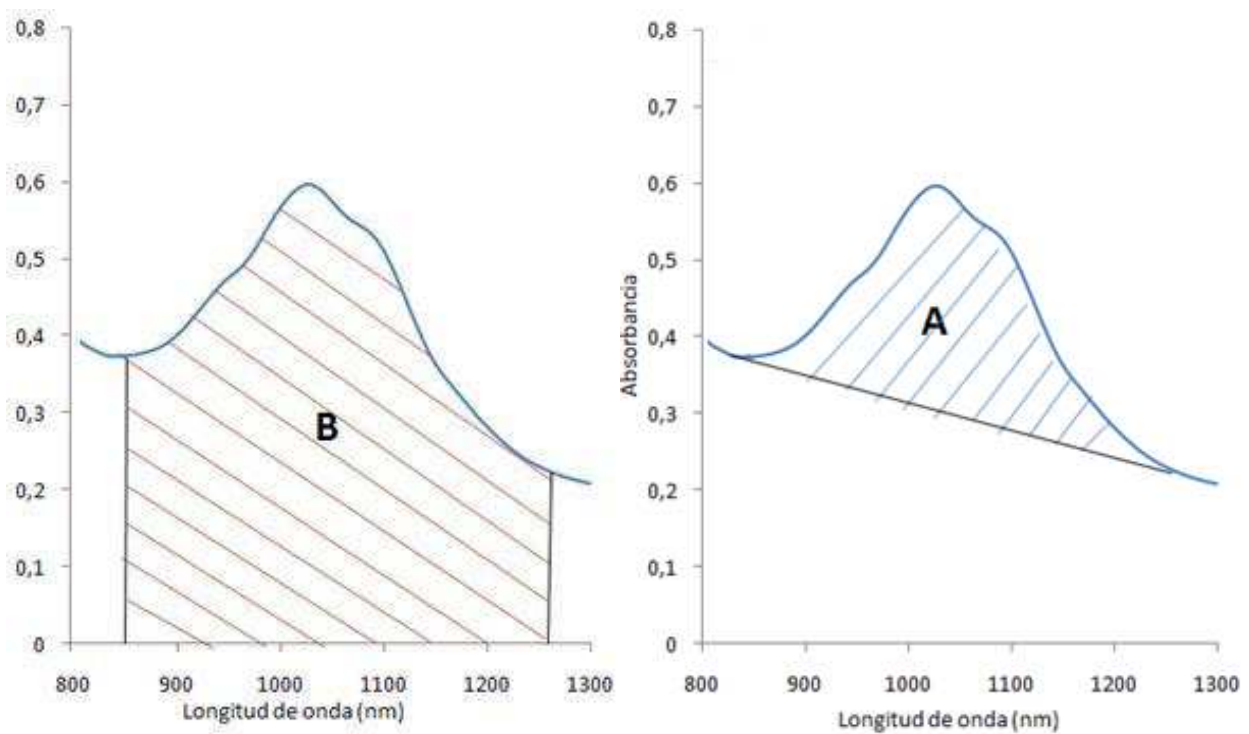


Figura 3.26 –Banda espectral E_{22}^S producida por los nanotubos semiconductores.

3.3.6. Filtrado de las dispersiones

Este procedimiento se realizó para separar el material purificado de la disolución acuosa de surfactante y lavar lo máximo posible los SWNT del surfactante que se haya podido quedar pegado a la superficie. De esta manera, el filtrado de SWNT recogido se caracterizó por microscopía y EDX.

Se filtraron las dispersiones en SDBS de los distintos tipos de SWNT funcionalizados. Para filtrar las dispersiones se utilizó un equipo de microfiltración. Los filtros empleados son de teflón con un tamaño de poro de $0.1\mu\text{m}$. También se utilizó un kitasato, una bomba de vacío, y frascos lavadores. En la Figura 3.27 se muestra la filtración de una dispersión de nanotubos.



Figura 3.27 –Filtrado de una dispersión de nanotubos

Durante el proceso de filtrado, se fue adicionando agua destilada para lavar el material nanotubo hasta que el filtrado cayera incoloro y sin espuma. Llegados a este punto, se procedió a desmontar el equipo y se colocó el filtro en una placa Petri para separar los nanotubos del filtro rascando con una espátula y tratando de obtener la mayor cantidad posible de material. El material se depositó en un vial y se dejó en la estufa el tiempo necesario para eliminar los restos de agua y así proceder a su posterior caracterización en el microscopio.

3.3.7. Caracterización de SWNT por microscopia y EDX

Una vez filtradas las dispersiones, se procedió a la caracterización del material purificado. Se emplearon dos tipos de microscopio: el microscopio electrónico de transmisión (TEM) y el microscopio electrónico de barrido (SEM), el cual tiene un equipo accesorio de análisis elemental (EDX).

El objetivo de la caracterización con el microscopio TEM fue comprobar si todavía quedaban impurezas de tipo metálico o carbonoso en las muestras filtradas. Se empleó EDX para realizar un análisis elemental y cuantificar la cantidad de Ni e Y que permanecía con los SWNT tras la centrifugación.

- Microscopio electrónico de transmisión

El microscopio electrónico de transmisión permite llegar a ver los haces de SWNT, e incluso ver SWNT aislados. Otra característica es que podemos estimar las longitudes y diámetros de nanotubos. En la Figura 3.28 se muestran 3 imágenes de TEM del material obtenido después del filtrado a distintos resoluciones.

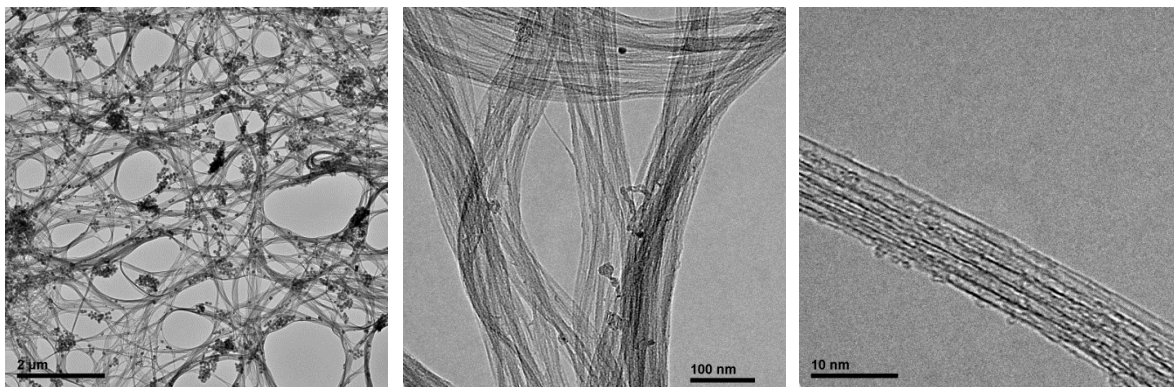


Figura 3.28 – Imágenes TEM de los SWNT filtrados tras haber sido centrifugados, a una magnificación de 2000, 30000 y 400000x (de izquierda a derecha)

Para la caracterización de las muestras en este microscopio TEM se prepararon 7 rejillas Lacey, una para cada muestra filtrada pertenecientes a las 7 dispersiones filtradas de SDBS.

Procedimiento:

Se tomó pequeña cantidad de muestra (como un grano) y se dispersó en etanol con la punta de ultrasonidos durante 3 minutos. Posteriormente, con una pipeta Pasteur se vertió sobre la cara más clara de la rejilla una o varias gotas hasta que ésta quedara totalmente bañada por dispersión. Finalmente, se almacenaron para su posterior análisis.

- **Microscopio electrónico de barrido y EDX**

El análisis elemental con EDX proporcionó el porcentaje en masa de cada elemento químico del filtrado obtenido de las dispersiones. De esta manera se pudo obtener el contenido metálico final tras todo el proceso de purificación y compararlo con el inicial. Las imágenes TEM se adecuaron más a las necesidades de este trabajo.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Rectas de calibrado y coeficientes de extinción

Las rectas de calibrado se midieron a partir de dispersiones de nanotubos sin centrifugar y, por tanto, de concentración conocida. La finalidad práctica de obtener las rectas de calibrado consiste en poder estimar la concentración de las dispersiones de nanotubos después de centrifugar. No obstante, también nos permitirán sacar algunas conclusiones sobre la variación de la respuesta óptica de los SWNT al ser sometidos a tratamientos químicos. Las rectas de calibrado se construyeron a partir de los valores de absorbancia a 850 nm, tratando así de evitar el efecto de la variación de la pureza en la determinación de la concentración.

En la Figura 4.1. se muestran a modo de ejemplo, las rectas de calibrado a una longitud de onda de 850 nm de las dispersiones de la serie SWNT/AP en los cuatro medios acuosos utilizados.

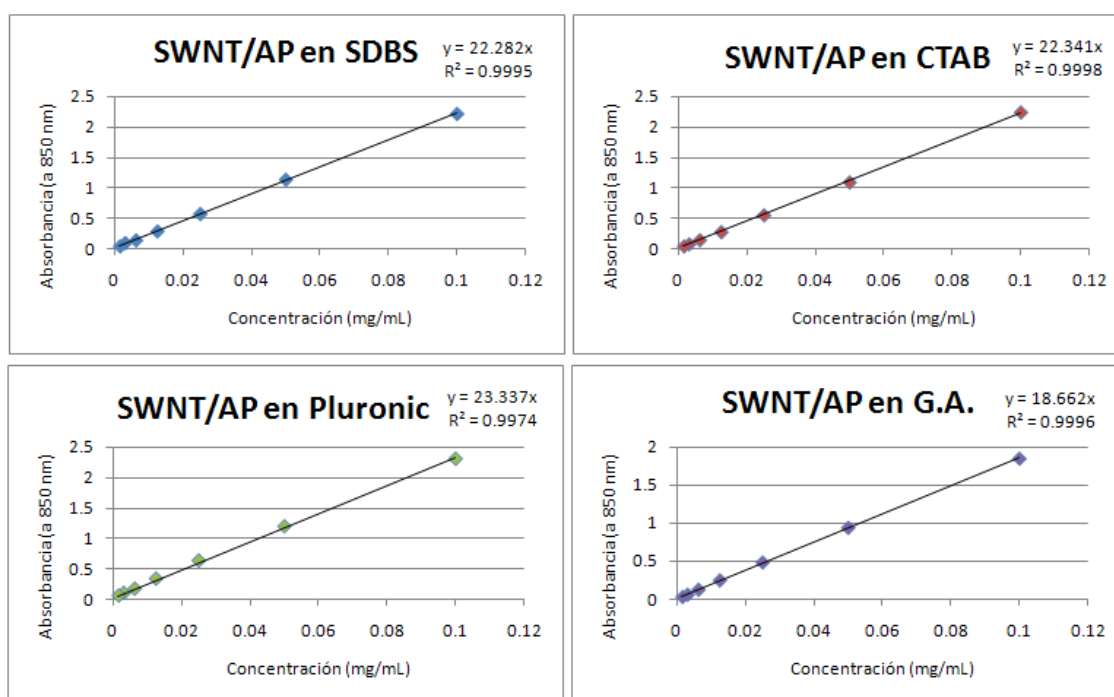


Figura 4.1 – Rectas de calibrado de SWNT/AP en los cuatro medios acuosos utilizados

Los coeficientes de extinción obtenidos fueron: para el SDBS, 22.3, para el CTAB, 22.3, para el Pluronic, 23.3 y para la Goma Arábica, 18.7 mL mg⁻¹cm⁻¹. Los coeficientes de extinción muestran valores relativamente parecidos para los cuatro

medios. Para la goma arábica, el valor es ligeramente más bajo, dando cuenta de la dificultad algo mayor con que los SWNT se dispersaron en este medio.

Para SWNT obtenidos por el método de arco y dispersados en SDBS bajo unas condiciones similares a las de este proyecto Blanch *y col.* (2011) obtuvieron un coeficiente de extinción de $30.0 \text{ mL mg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ y Vichchulada *y col.* (2010) obtuvieron $33.4 \text{ mL mg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, ambos a una longitud de onda de 600 nm. Para hacer posible la comparación, se calculó el coeficiente de extinción a 600 nm para la dispersión de SDBS con los datos obtenidos en el presente trabajo. El valor que se calculó fue de $31.6 \text{ mL mg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, que es un valor similar a los dados por los otros autores. En la Figura 4.2 se representan los datos de los coeficientes de extinción obtenidos para los distintos SWNT tratados químicamente.

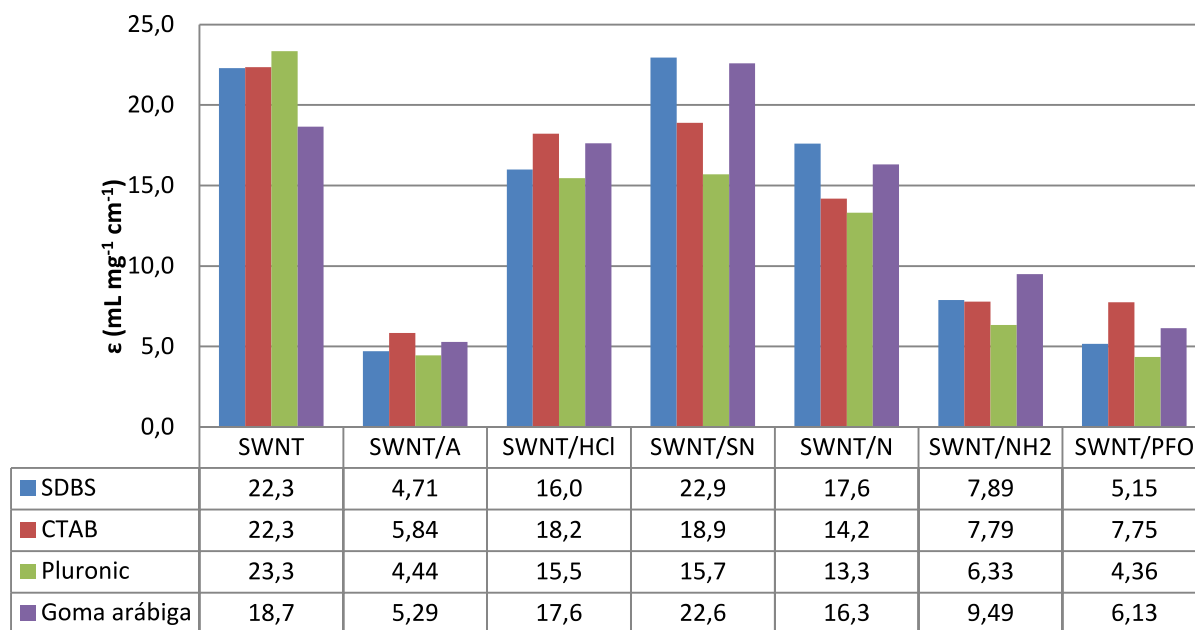


Figura 4.2 – Coeficientes de extinción $\epsilon \text{ (mL mg}^{-1} \text{ cm}^{-1})$ para los SWNT previamente sometidos a los distintos tratamientos químicos.

De manera general se observa que el coeficiente de extinción depende más del tipo de tratamiento y funcionalización del nanotubo que del surfactante empleado, ya que, para el mismo tipo de SWNT, los datos que se obtuvieron apenas presentan diferencias significativas entre surfactantes.

Para la interpretación de los coeficientes de extinción que se presentan en la Figura 4.2 hay que tener presente que el contenido metálico en cada una de las muestras de SWNT es diferente. Esto podría tener una influencia muy significativa debido a que los coeficientes de extinción se determinan en relación a la masa inicial del sólido en la dispersión ($[\epsilon] = \text{mL mg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Así la muestra SWNT/A tenía un contenido metálico ($\sim 43\%$ masa) significativamente mayor que el material original de SWNT ($\sim 25\%$). Este hecho influye con toda seguridad en que su coeficiente de extinción másico sea menor, aunque no resulta posible precisar si es la única causa de la disminución que se observa. No hay que descartar que la introducción de grupos oxigenados superficiales durante el tratamiento con aire ocasione también una disminución de la capacidad de absorción óptica intrínseca al propio material de carbono. Otra causa del descenso del coeficiente de extinción del material SWNT/A con respecto al material de partida SWNT/AP podría ser un aumento en el estado de agregación macroscópica, es decir, una disminución de la dispersabilidad del sólido en el medio líquido.

Los materiales SWNT/HCl, SWNT/SN y SWNT/N, que tenían contenidos metálicos similares ($\sim 8\%$, 3% y 7% respectivamente), también presentaron coeficientes de extinción similares, de en torno a $15\text{-}20 \text{ mL mg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Sin embargo, estos coeficientes de extinción son en general algo menores que los observados para el material SWNT/AP, que tenía un contenido metálico bastante mayor ($\sim 25\%$). Los tres materiales que han sido sometidos a tratamientos oxidantes y ácidos (SWNT/HCl, SWNT/SN y SWNT/N) tienen en común una disminución del grado de integridad estructural de los nanotubos con respecto al material de partida, que afecta a las propiedades electrónicas, haciendo disminuir el coeficiente de extinción. En este sentido, no parece demasiado influyente la presencia o ausencia de los grupos oxigenados superficiales que, en última instancia han sido los responsables de la degradación de la estructura electrónica de los nanotubos. En efecto, en el caso de la muestra SWNT/HCl, muchos de los grupos oxigenados han sido eliminados durante el tratamiento con HCl. Mientras que las muestras SWNT/SN y SWNT/N tienen mucho mayor su grado de funcionalización o contenido en grupos oxigenados.

Los materiales SWNT/AP, SWNT/NH₂ y SWNT/PFO tenían valores de contenido metálico similares. Sin embargo, los materiales SWNT/NH₂ y SWNT/PFO mostraron coeficientes de extinción significativamente menores que los SWNT/AP. Este hecho podría ser debido a que no sólo el contenido metálico afecta al coeficiente de

extinción, sino que la funcionalización del nanotubo también podría afectar. Otra posibilidad sería que el tipo de funcionalización influyera en la dispersabilidad de los nanotubos dando coeficientes de extinción bajos.

Se podría concluir que el coeficiente de extinción de los materiales de SWNT está determinado por la integridad estructural de los nanotubos, el grado y tipo de funcionalización, la dispersabilidad del sólido en el medio y el contenido metálico.

4.2. Rendimiento del proceso de ultracentrifugación

Se ha expuesto con anterioridad que el objetivo principal del presente estudio consiste en evaluar la posibilidad de aplicar procesos de ultracentrifugación para la purificación de SWNT funcionalizados con diferentes grupos químicos y dispersados en diferentes medios. El parámetro más importante en este estudio es por tanto el grado de pureza que se alcanza después de la centrifugación. Sin embargo, el rendimiento del proceso de centrifugación es también un parámetro de interés práctico. Por ello, se ha evaluado en todos los casos mediante medidas de absorbancia a 850 nm y aplicando los coeficientes de extinción correspondientes. En este apartado se discuten primero los rendimientos y más adelante los índices de pureza obtenidos.

4.2.1. Concentración final y rendimientos para SWNT previamente sometidos a los distintos tratamientos químicos

En la Tabla 4.1 se muestran los resultados que se obtuvieron de concentración y rendimiento de las dispersiones de SWNT funcionalizados covalentemente tras ser centrifugadas durante 1 hora y a 120000xg. En la Figura 4.3 se representan de forma gráfica los mismos datos. El cálculo del rendimiento se ha hecho tomando como base la concentración del sólido en la dispersión antes de centrifugar que fue en todos los casos de 1 mg/mL.

Tabla 4.1 – Absorbancia, concentración y rendimientos de las dispersiones tras centrifugar

Nanotubo	Surfactante	Coef. Extinción (mL mg ⁻¹ cm ⁻¹)	Absorbancia (850 nm)	Conc. (mg/mL)	Rendimiento (%)
SWNT/AP	SDBS	22.3	4.11	0.184	18.4
	CTAB	22.3	2.12	0.095	9.5
	Pluronic	23.3	1.24	0.053	5.3
	G.A.	18.7	0.43	0.023	2.3
SWNT/A	SDBS	4.7	1.47	0.311	31.1
	CTAB	5.8	1.65	0.282	28.2
	Pluronic	4.4	0.64	0.144	14.4
	G.A.	5.3	0.88	0.166	16.6
SWNT/HCl	SDBS	16.0	5.27	0.330	33.0
	CTAB	18.2	2.56	0.141	14.1
	Pluronic	15.5	0.70	0.045	4.5
	G.A.	17.6	3.96	0.225	22.5
SWNT/SN	SDBS	22.9	7.45	0.325	32.5
	CTAB	18.9	3.78	0.200	20.0
	Pluronic	13.6	3.29	0.242	24.2
	G.A.	22.6	3.60	0.159	15.9
SWNT/N	SDBS	17.6	3.78	0.215	21.5
	CTAB	14.2	1.21	0.085	8.5
	Pluronic	15.7	2.07	0.132	13.2
	G.A.	16.3	2.13	0.130	13.0
SWNT/NH ₂	SDBS	7.89	0.51	0.065	6.5
	CTAB	7.79	0.35	0.045	4.5
	Pluronic	6.33	0.03	0.004	0.4
	G.A.	9.49	0.06	0.007	0.7
SWNT/PFO	SDBS	5.15	0.67	0.129	12.9
	CTAB	7.75	0.22	0.028	2.8
	Pluronic	4.36	0.20	0.046	4.6
	G.A.	6.13	0.29	0.047	4.7

En general, el SDBS fue el surfactante que mayores rendimientos dio. El resto de surfactantes mostraron mejores comportamientos en unos casos que en otros. Los tratamientos de funcionalización SWNT/NH₂ y SWNT/PFO mostraron los rendimientos más bajos. Esto podría deberse a que el nanotubo con este tipo de funcionalización es menos estable en dispersión que con las otras funcionalizaciones.

Se puede concluir que el surfactante SDBS estabilizó mejor el material en dispersión que los otros surfactantes elegidos. Por otra parte, queda demostrado que es posible centrifugar nanotubos covalentemente funcionalizados en medios acuosos de distinta naturaleza, aunque sea a costa de disminuir considerablemente los rendimientos.

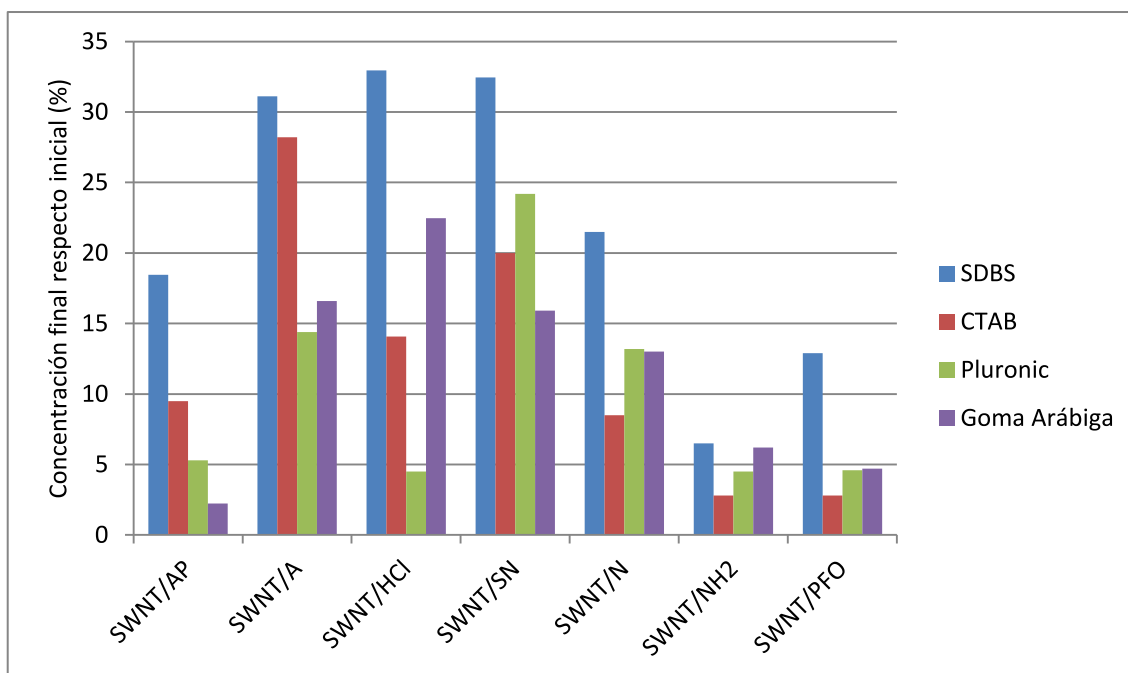


Figura 4.3 – Gráfica comparativa de rendimientos obtenidos al centrifugar (120000xg, 1 hora) SWNT previamente sometidos a los distintos tratamientos químicos y dispersados en los cuatro medios líquidos diferentes.

4.2.2. Concentración y rendimientos a distintos tiempos de centrifugación

El tiempo de centrifugación es un parámetro que ha sido estudiado anteriormente para el caso del material SWNT/AP dispersado en SDBS (Blanch y col., 2011). Sin embargo, en el presente estudio se han llevado a cabo algunos experimentos a diferentes tiempos de centrifugación con el fin de corroborar que el comportamiento esperado para el SDBS se cumpliera en los otros tres medios empleados.

En la Tabla 4.2 se muestran los datos de concentración y rendimiento obtenidos variando el tiempo de centrifugación para los distintos surfactantes. En este estudio se emplearon nanotubos sin tratar SWNT/AP. Los tiempos de centrifugación fueron 0.5, 1, 2, 3 o 5 horas y la velocidad fue siempre de 120000xg. Asimismo en la Figura 4.4 se representan gráficamente los resultados obtenidos.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 4.2 – Absorbancia, concentración y rendimiento de las dispersiones centrifugadas a distintos tiempos de centrifugación y 120000xg.

Tiempo (horas)	Surfactante	Coef. Extinción (mL mg ⁻¹ cm ⁻¹)	Absorbancia (850 nm)	Conc. (mg/mL)	Rendimiento (%)
0.5	SDBS	22.3	4.72	0.212	21.2
	CTAB	22.3	4.53	0.203	20.3
	Pluronic	23.3	5.01	0.144	14.4
1	SDBS	22.3	4.11	0.184	18.4
	CTAB	22.3	2.12	0.095	9.5
	Pluronic	23.3	1.24	0.053	5.3
	G.A.	18.7	0.43	0.023	2.3
2	SDBS	22.3	2.24	0.101	10.1
	CTAB	22.3	3.06	0.137	13.7
	Pluronic	23.3	0.46	0.02	2.0
	G.A.	18.7	0.14	0.007	0.7
3	SDBS	22.3	1.19	0.053	5.3
	CTAB	22.3	1.29	0.058	5.8
	G.A.	18.7	0.12	0.007	0.7
5	SDBS	22.3	0.87	0.039	3.9
	Pluronic	23.3	0.40	0.017	1.7

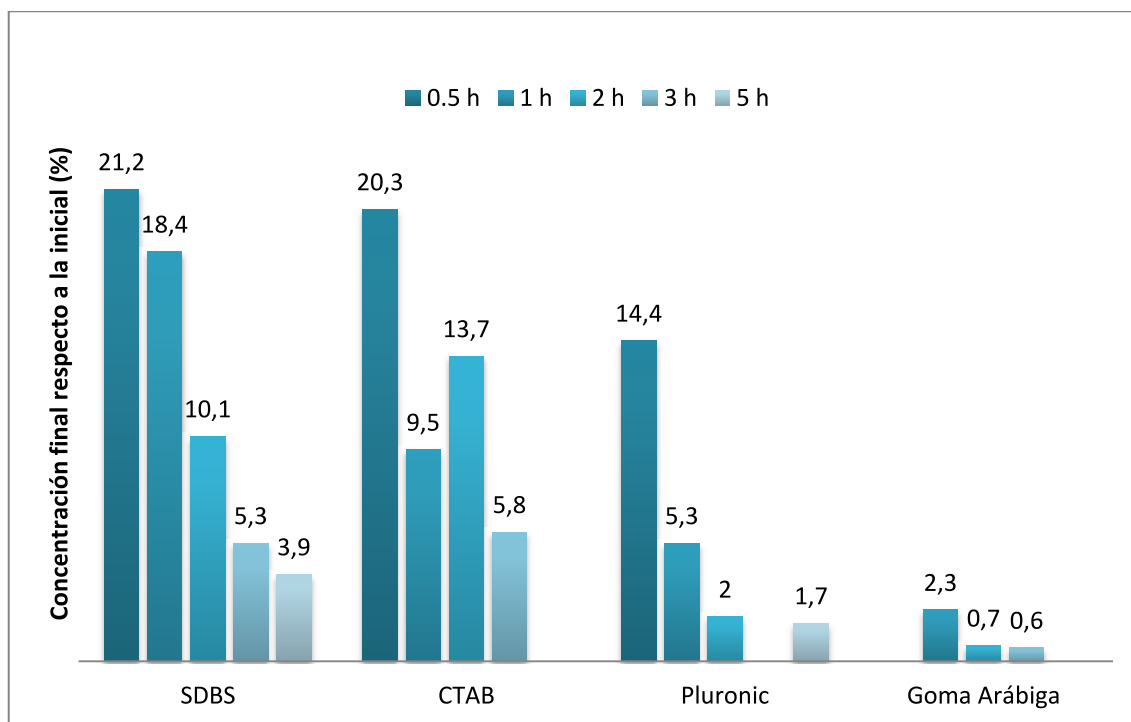


Figura 4.4 – Rendimientos calculados para los procesos de centrifugación a 120000xg y distintos tiempos.

Como es esperable el rendimiento tiende a disminuir a medida que se incrementa el tiempo de centrifugación. Sólo el valor obtenido para el CTAB en la centrifugación a 1 hora es anómalo, siendo considerablemente menor que el valor a 2 horas y ligeramente mayor que el de 3 horas. Este dato resultó fuera de lo esperado y probablemente proviene del error experimental en el proceso de decantación del sobrenadante. La goma arábica mostró rendimientos muy bajos en comparación con los otros tres surfactantes.

En conclusión según los datos que se obtuvieron, al aumentar el tiempo de centrifugación se produjo una disminución de la concentración de material en dispersión. El SDBS fue el surfactante que mejor estabilizó las dispersiones en media y una hora mientras que el CTAB estabilizó mejor las dispersiones dos y a tres horas.

4.2.3. Concentración y rendimientos a distintas velocidades de centrifugación

Al igual que el tiempo de centrifugación, la velocidad fue un parámetro estudiado anteriormente para el material SWNT/AP dispersado en SDBS (Blanch *y col.*, 2011). El objetivo aquí es estudiar brevemente el comportamiento frente a la velocidad de centrifugación para los otros medios de dispersión utilizados.

En la Tabla 4.3 se muestran los datos obtenidos de concentración y rendimiento utilizando diferentes velocidades de centrifugación en los distintos medios de dispersión. Se emplearon nanotubos sin tratar SWNT/AP, las velocidades de centrifugación que se ensayaron fueron 120000, 240000 y 320000xg, con un tiempo de centrifugación constante de 1 hora. En la Figura 4.5 se comparan los valores de rendimientos obtenidos a distintas velocidades de centrifugación.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 4.3 – Absorbancia, concentración y rendimiento de las dispersiones de SWNT/AP centrifugadas a distintas velocidades durante 1 hora.

Velocidad (g)	Surfactante	Coef. Extinción (mL mg ⁻¹ cm ⁻¹)	Absorbancia (850 nm)	Conc. (mg/mL)	Rendimiento (%)
120000	SDBS	22.3	4.11	0.184	18.4
	CTAB	22.3	2.12	0.095	9.5
	Pluronic	23.3	1.24	0.053	5.3
	G.A.	18.7	0.43	0.023	2.3
240000	SDBS	22.3	3.34	0.150	15.0
	Pluronic	23.3	2.85	0.121	12.1
320000	SDBS	22.3	2.10	0.094	9.4
	CTAB	22.3	1.39	0.062	6.2
	G.A.	18.7	0.09	0.005	0.5

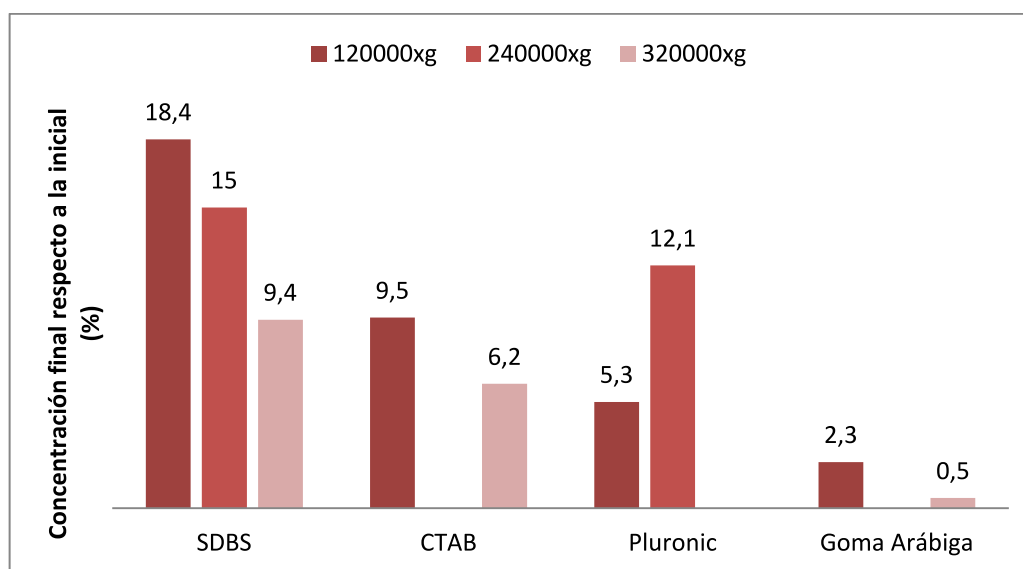


Figura 4.5 – Rendimientos de las dispersiones de SWNT a distintas velocidades de centrifugación.

En general, al aumentar de velocidad de centrifugación se produjo una disminución de la concentración del material en dispersión. Se tuvo la excepción del Pluronic, para el que aumentó su rendimiento al variar la velocidad desde 120000xg a 240000xg. Esto probablemente se trata de un dato anómalo ocasionado por la baja reproducibilidad del proceso de decantación.

En lo referente a los distintos surfactantes, el SDBS mostró el mejor comportamiento a la hora de estabilizar el material en dispersión para todas las velocidades de centrifugación.

4.3. Espectros de absorbanza visible-NIR

4.3.1. Espectros de absorbanza de los SWNT previamente sometidos a diferentes tratamientos químicos

En este apartado se muestran los espectros de absorbanza de todas las dispersiones antes y después de centrifugar a 120000xg y 1 hora. Se han tomado unidades arbitrarias (u.a.) de absorbanza. La línea roja pertenece a las dispersiones sin centrifugar y la azul a las centrifugadas.

Se puede apreciar cómo en todos los casos hay un aumento considerable de la intensidad relativa de las bandas características de SWNT. Esta variación se debe fundamentalmente al aumento de la pureza relativa de la dispersión de SWNT.

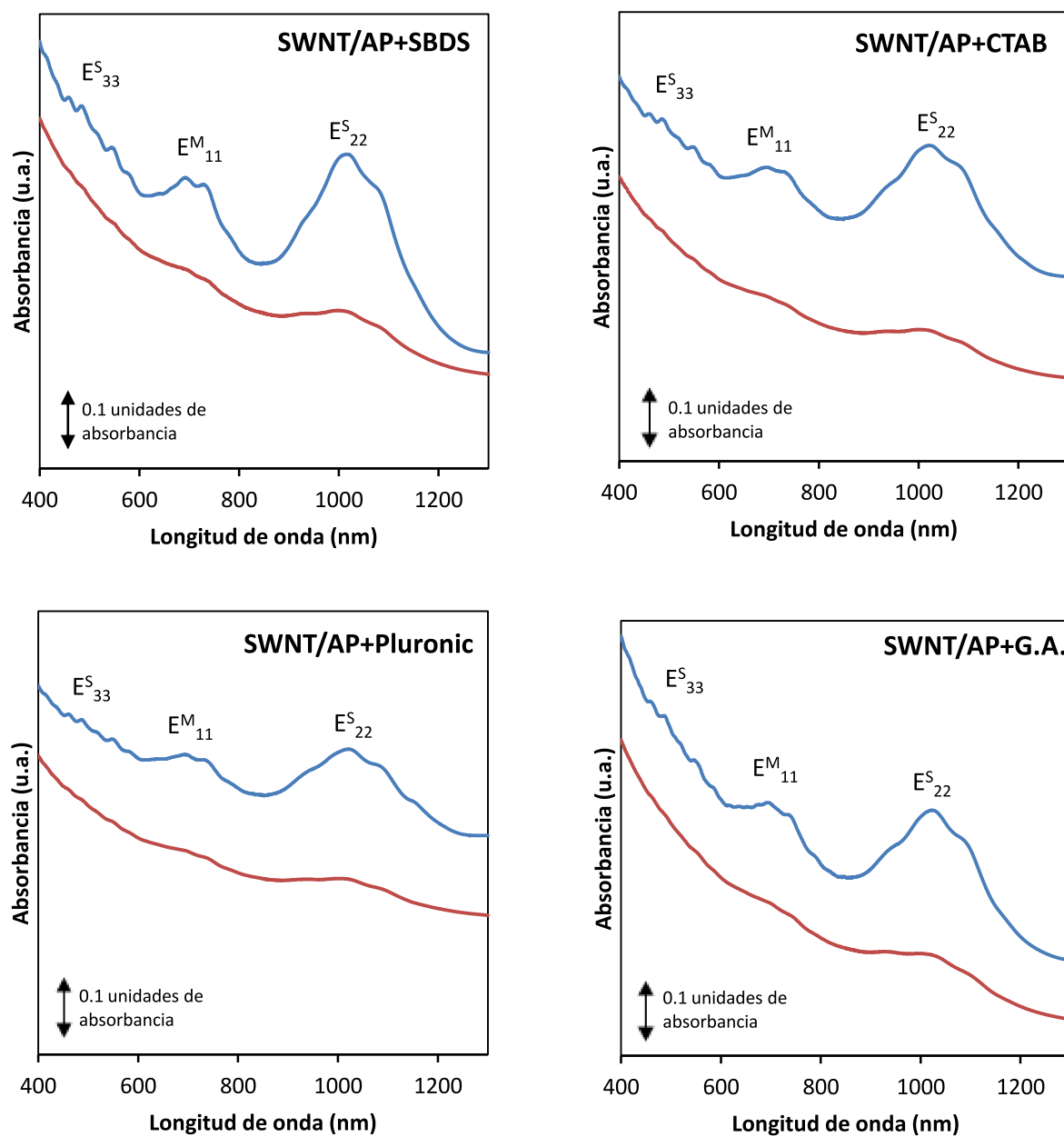
- SWNT/AP

Figura 4.6 – Espectros de absorbancia del material SWNT/AP antes (rojo) y después de centrifugar (azul).

- SWNT/A

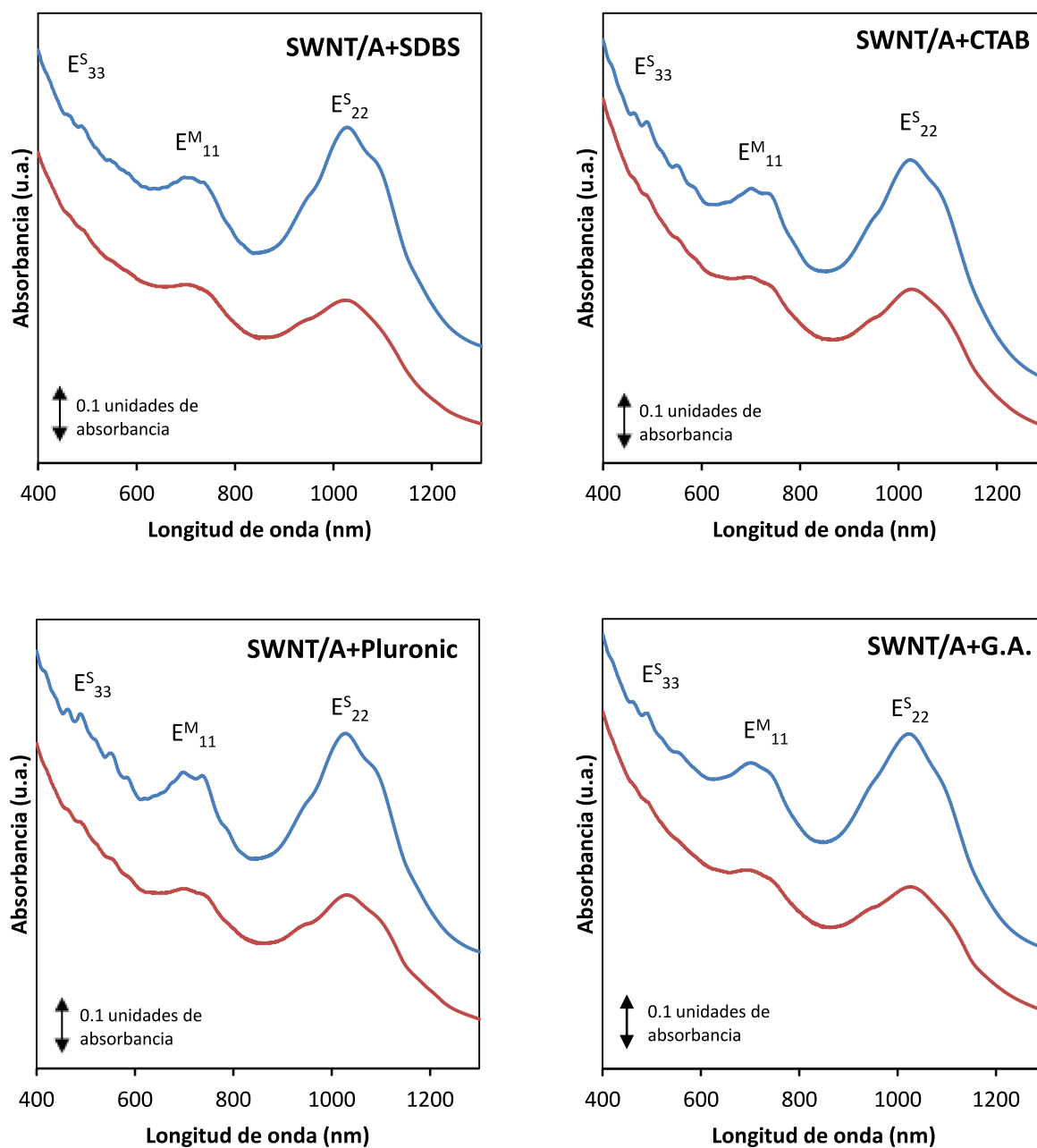


Figura 4.7 – Espectros de absorbancia del material SWNT/A antes (rojo) y después de centrifugar (azul).

- SWNT/HCl

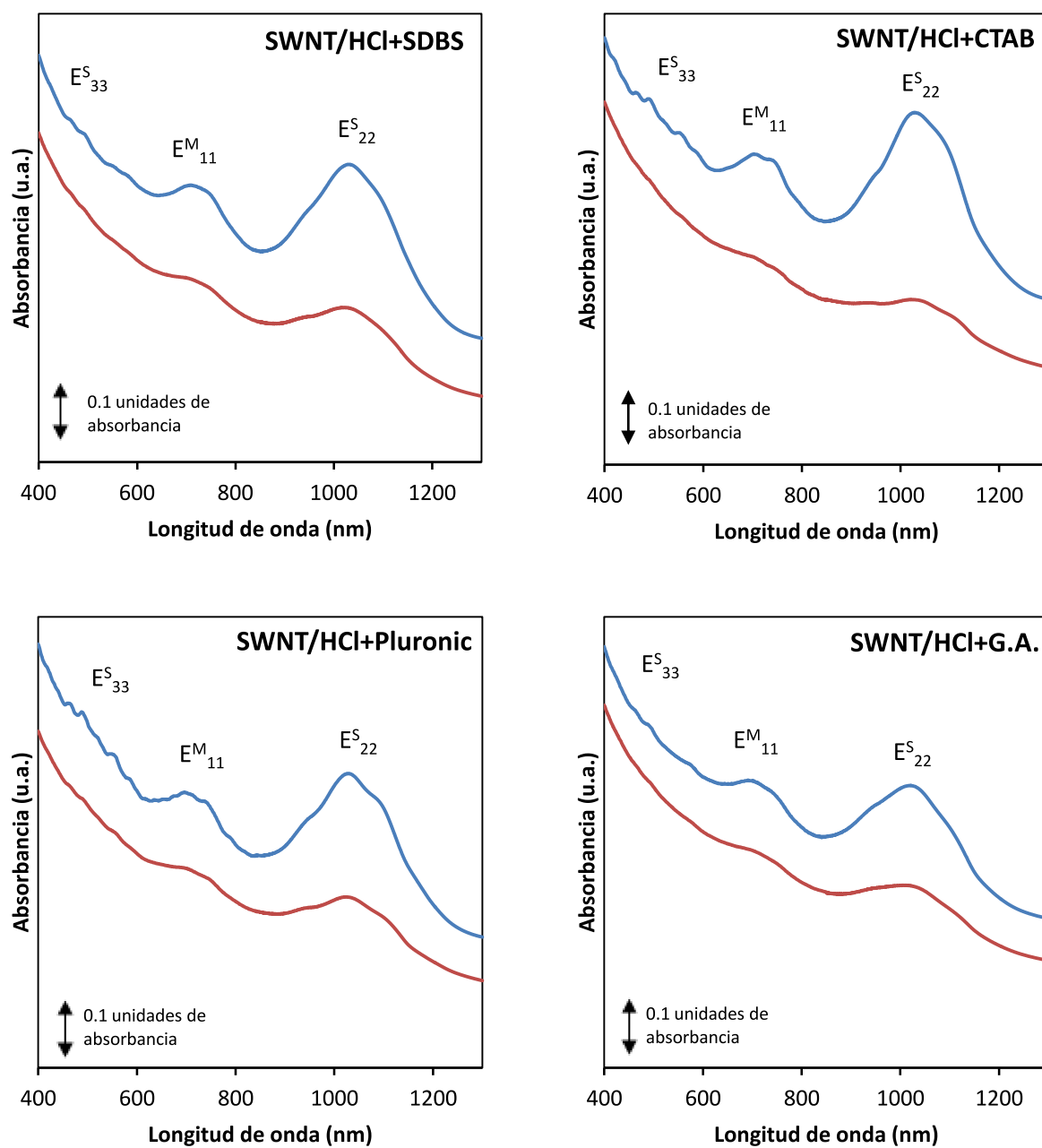


Figura 4.8 – Espectros de absorbancia del material SWNT/HCl antes (rojo) y después de centrifugar (azul).

- SWNT/SN

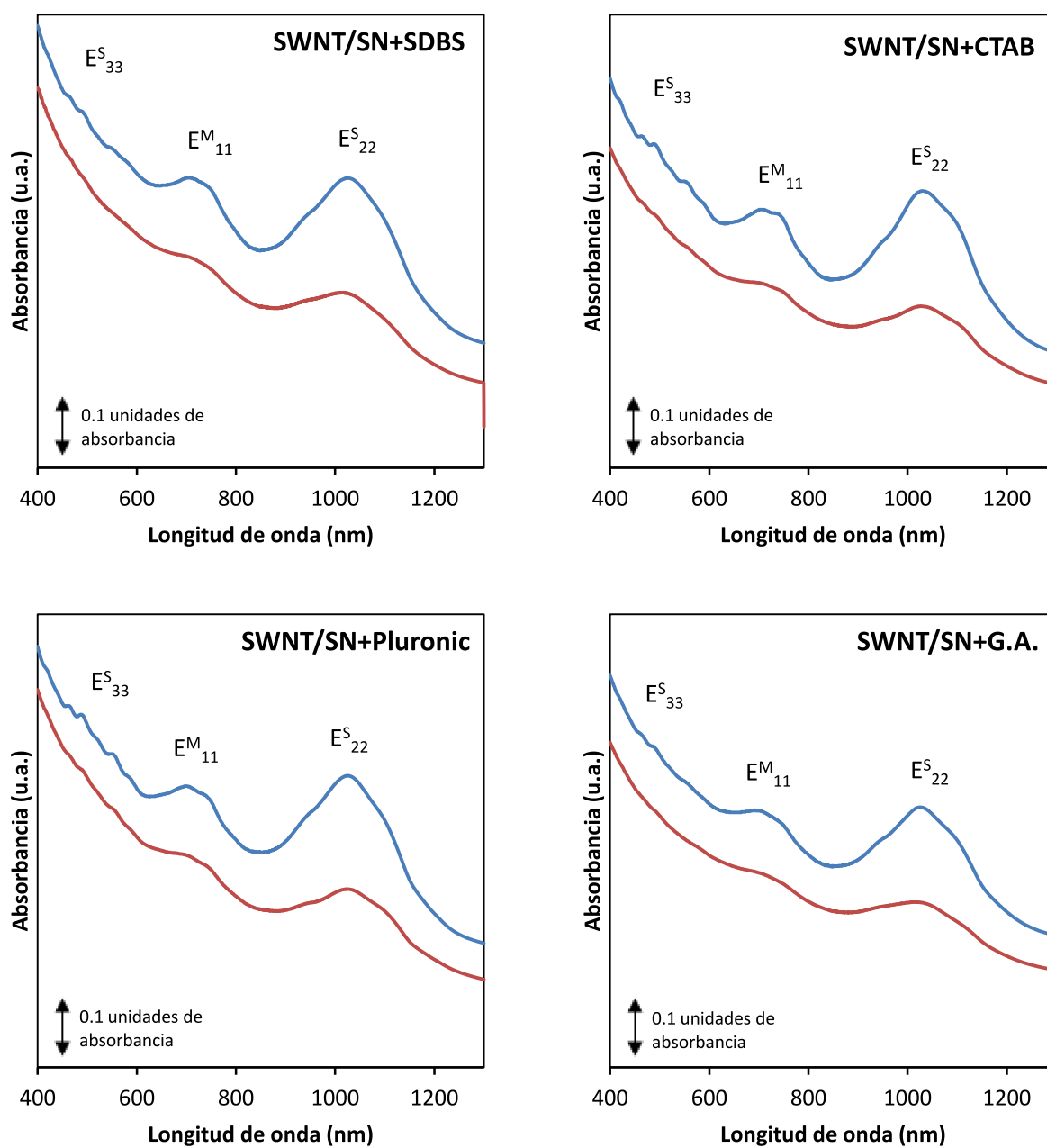


Figura 4.9 – Espectros de absorbancia del material SWNT/SN antes (rojo) y después de centrifugar (azul).

- SWNT/N

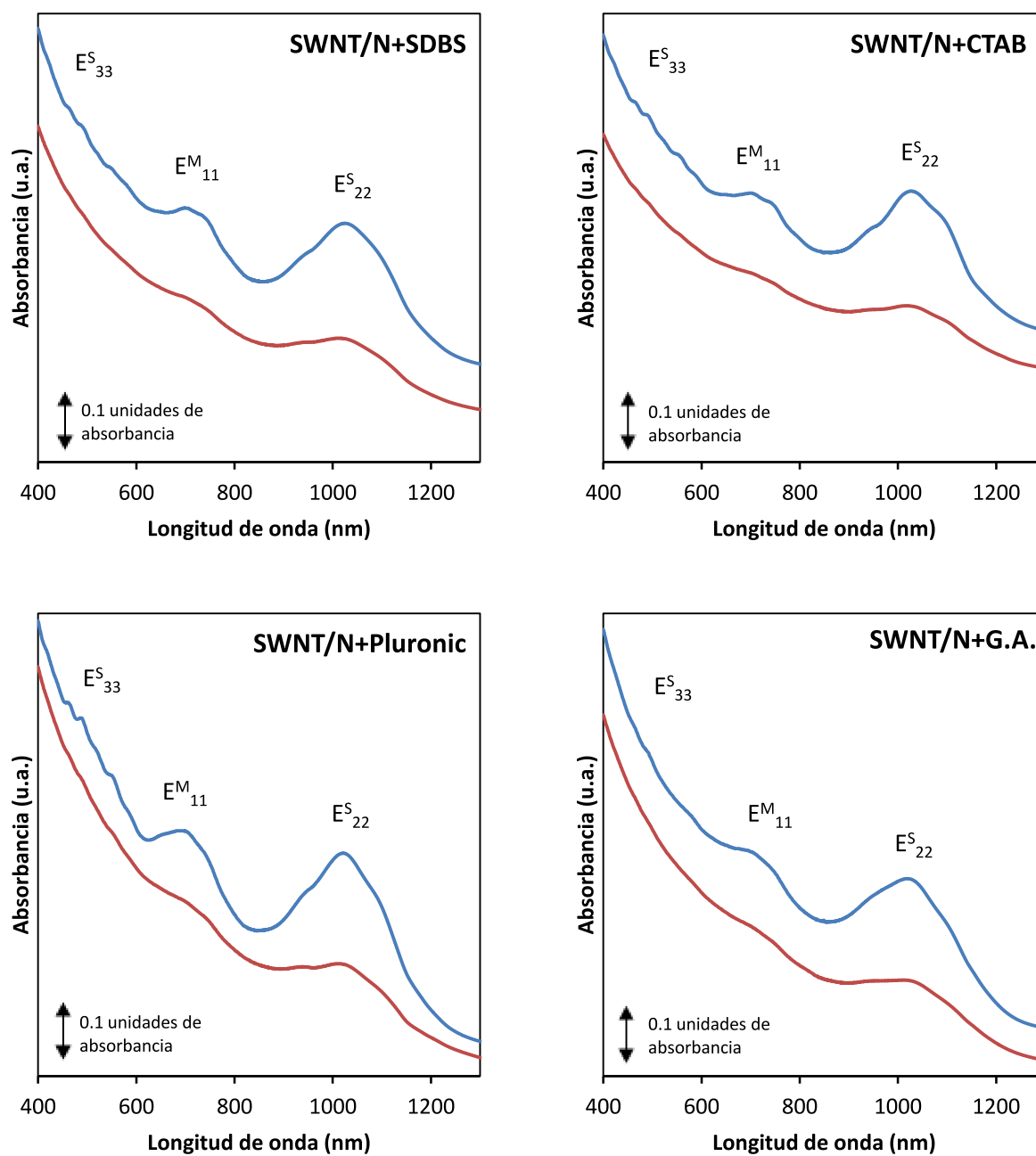


Figura 4.10 – Espectros de absorbancia del material SWNT/N antes (rojo) y después de centrifugar (azul).

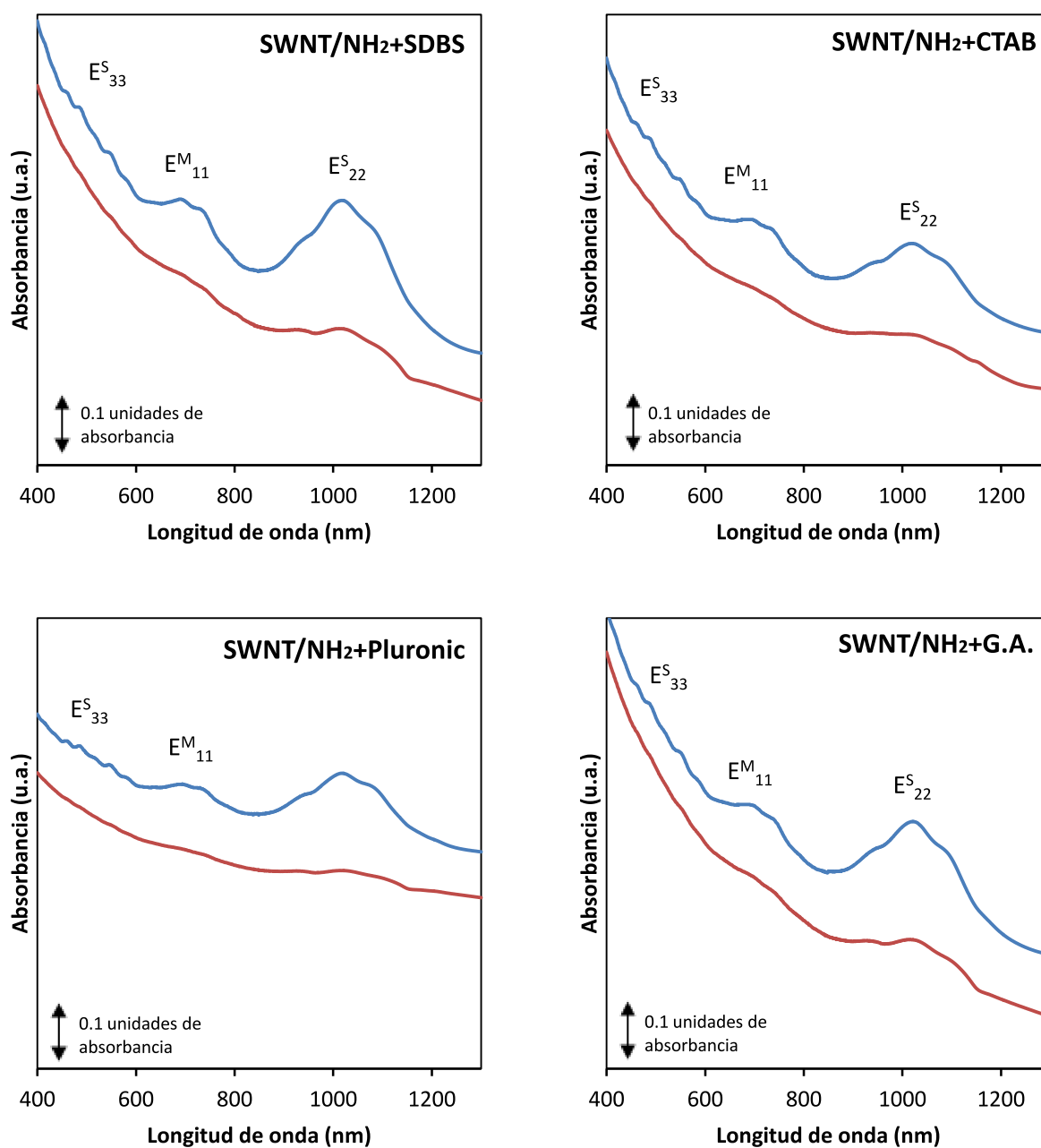
- SWNT/NH₂

Figura 4.11 – Espectros de absorbancia del material SWNT/NH₂ antes (rojo) y después de centrifugar (azul).

- SWNT/PFO

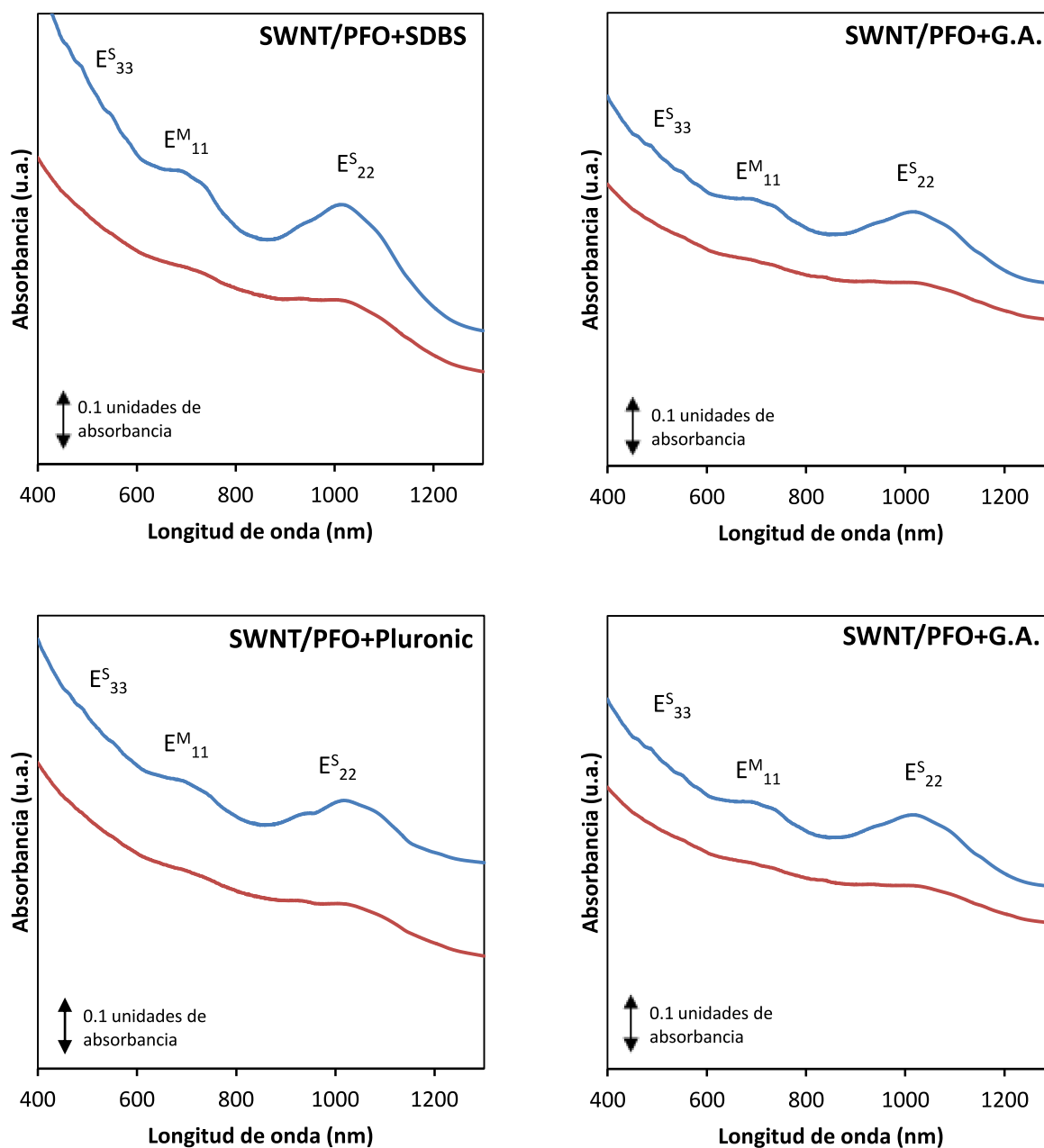


Figura 4.12 – Espectros de absorbancia del material SWNT/PFO antes (rojo) y después de centrifugar (azul).

En lo referente a las dispersiones antes de la centrifugación, en el caso de los SWNT/A se observa en la Figura 4.7 que la señal obtenida es considerablemente mayor que la serie SWNT/AP (Figura 4.6). Según Dementev *y col.* (2009) el tratamiento térmico en atmósfera de aire habría eliminado parte de las impurezas procedentes del carbono amorfo, aumentando así la señal propia de los nanotubos.

También ocurre que los tratamientos de purificación química SWNT/HCl (Figura 4.8), SWNT/SN (Figura 4.9) y SWNT/N (Figura 4.10) aumentan ligeramente la señal relativa de las bandas espectrales características en las dispersiones antes de ser centrifugadas. Esto podría deberse a que la eliminación de parte del contenido metálico incrementara la señal de los nanotubos y a una cierta eliminación de impurezas carbonosas (Vaccarini *y col.*, 1999).

Los materiales funcionalizados SWNT/NH₂ (Figura 4.11) y SWNT/PFO (Figura 4.12) antes de ser centrifugados mostraron unos picos característicos menos definidos que con los otros tratamientos. Esto podría deberse a que la funcionalización disminuye la señal, ya sea por la influencia del grupo químico en sí o por el grado de deterioro que ocasiona a la estructura sp² del nanotubo de carbono.

En todos los espectros de absorción (Figuras 4.6-4.12) se observa el incremento de la señal de las bandas espectrales E^M₁₁ y E^S₂₂ tras la ultracentrifugación de las dispersiones. Según el estudio de O'Connell *y col.* (2002), las dispersiones altamente purificadas muestran unas bandas de absorción más intensas y, a medida que el número de nanotubos individuales en dispersión aumenta, las señales individuales se muestran más definidas, como ocurre en los espectros de las dispersiones centrifugadas del presente estudio. Por lo tanto, se podría decir que el proceso de ultracentrifugación resulta efectivo a la hora de purificar dispersiones de SWNT (estén funcionalizados o no) ya que incrementa considerablemente la señal relativa de las bandas espectrales. Por otra parte, dado que tanto las bandas de SWNT semiconductores y metálicos aumentan, está claro que los procesos de ultracentrifugación efectuados no son selectivos en cuanto a las características electrónicas.

Con el objetivo de comparar los espectros de absorbancia de los distintos medios líquidos para un mismo tipo de nanotubo, se muestra como ejemplo a continuación una gráfica de los espectros de absorción obtenidos para la serie SWNT/A (Figura 4.13).

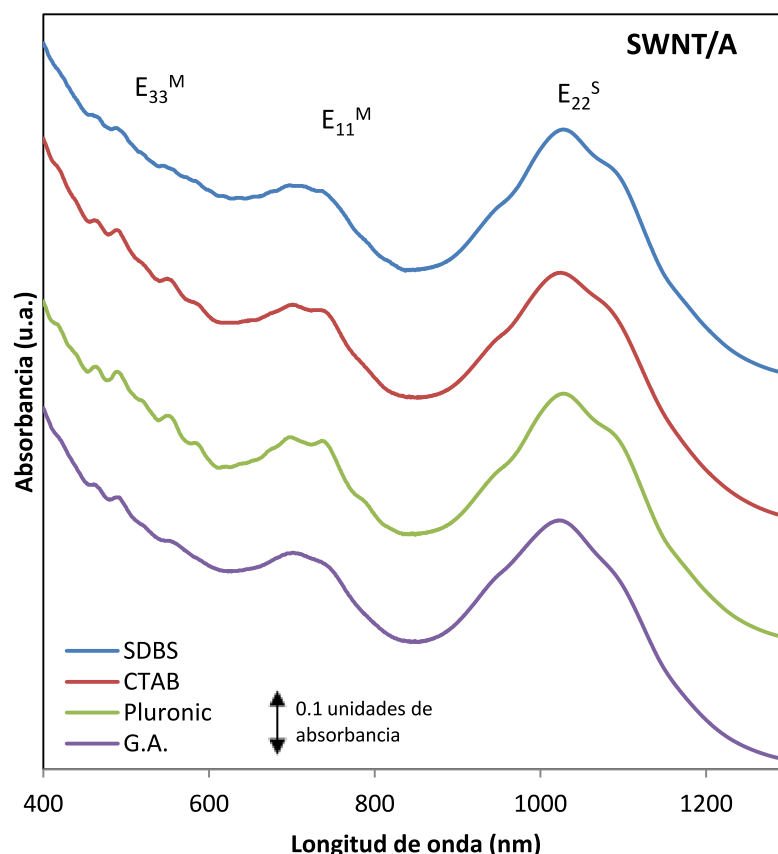


Figura 4.13 – Gráfica comparativa de los espectros del material SWNT/A dispersado y centrifugado (120000xg, 1 hora) en los cuatro medios líquidos diferentes.

En la Figura 4.13 las diferencias se encuentran en la definición que en cada surfactante alcanzan las bandas espectrales características E_{11}^M , E_{22}^S y E_{33}^S . Como se observa en la Figura 4.13, el Pluronic muestra una mayor resolución en las tres bandas en comparación con el resto de surfactantes. Sin embargo, las posiciones de las bandas de absorción están aproximadamente a la misma longitud de onda en los cuatro medios líquidos, es decir, no se aprecia un desplazamiento en los máximos relativos de cada espectro.

Una mayor definición de las componentes de las bandas espectrales E_{11}^M , E_{22}^S y E_{33}^S indicaría que la dispersión cuenta con una mayor cantidad de nanotubos disgregados e individualizados. En cambio, dispersiones con nanotubos más agrupados mostrarían menos resolución (O’Connell y col., 2002). Esto puede darnos una idea de la capacidad que tiene cada surfactante a la hora de disgregar los haces de SWNT.

En la Figura 4.14 se comparan los espectros de todas las dispersiones centrifugadas en SDBS conteniendo cada uno de los materiales de SWNT tratados químicamente. La forma del espectro de absorbancia en cada caso presenta diferencias apreciables. Por tanto, la funcionalización química modifica las propiedades ópticas del nanotubo y altera su espectro de absorción. Los cambios en el espectro dependen del tipo de tratamiento químico y del grado de funcionalización.

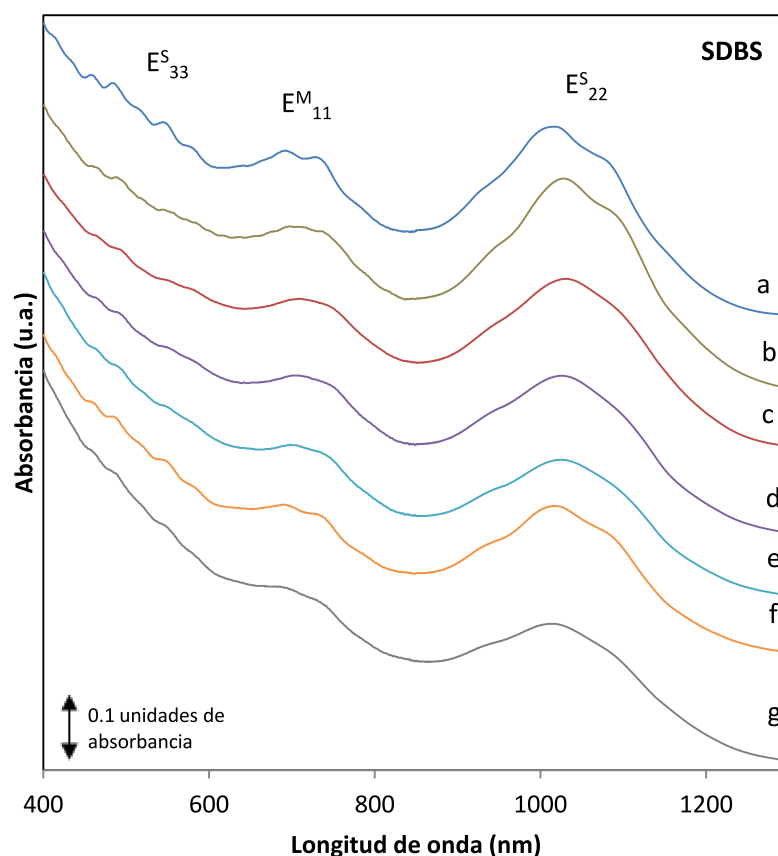


Figura 4.14 – Espectros de absorbancia de las dispersiones centrifugadas en SDBS (120000xg, 1 hora) de los materiales: a) SWNT, b) SWNT/A, c) SWNT/HCl, d) SWNT/SN, e) SWNT/N, f) SWNT/NH₂, y g) SWNT/PFO.

4.3.2. Espectros de absorbancia a distintos tiempos de centrifugación

En la Figura 4.15 se presentan los espectros de absorbancia de los SWNT/AP dispersados en los cuatro medios líquidos y centrifugados a 120000xg y diferentes tiempos.

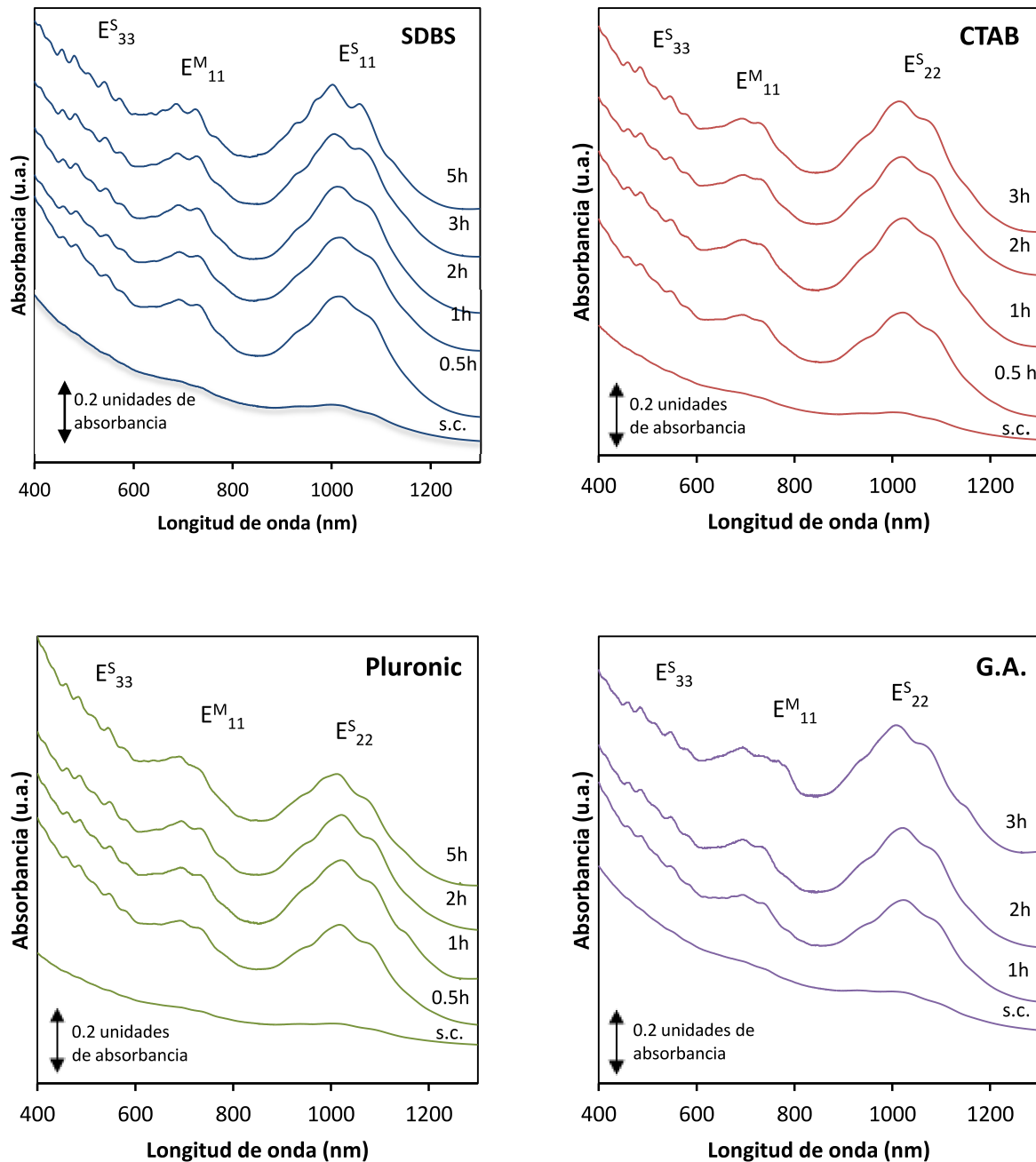


Figura 4.15 – Espectros de absorbancia de dispersiones de SWNT/AP centrifugados a una velocidad de 120000xg en los cuatro medios líquidos y a los tiempos que se indican (s.c.: sin centrifugar).

Los espectros de absorbancia a distintos tiempos muestran que las bandas espectrales E_{22}^S y E_{11}^M se van resolviendo en sus componentes conforme aumenta el tiempo de centrifugación. Este hecho se puede comparar con el estudio de Blanch *y col.* (2011) donde para el SDBS y 120000xg, se obtuvieron las mismas conclusiones. Según O'Connell *y col.* (2002) esto indicaría que, a medida que aumenta el tiempo de centrifugación, se obtienen dispersiones con mayor proporción de nanotubos disgregados e individualizados.

4.3.3. Espectros de absorbancia a distintas velocidades

En la Figura 4.16 se muestran los espectros de absorbancia de las dispersiones de SWNT/AP centrifugadas en los diferentes medios a varias velocidades y durante 1 hora. El espectro inferior pertenece a las dispersiones sin centrifugar.

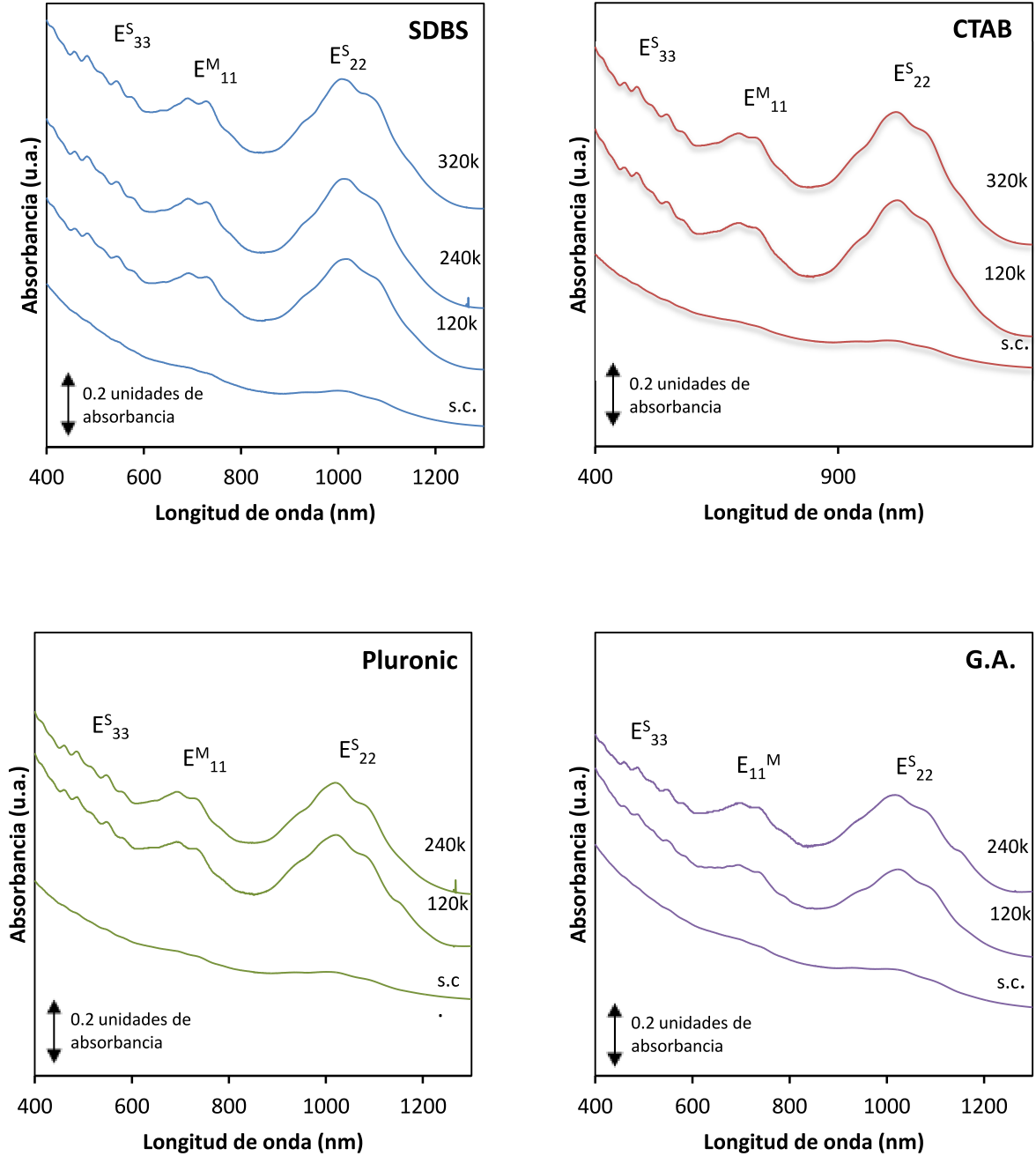


Figura 4.16 – Espectros de absorbancia de dispersiones de SWNT/AP centrifugadas en los cuatro medios durante a 1 hora a las velocidades que se indican (s.c.: sin centrifugar.).

Como ocurría con los espectros centrifugados a varios tiempos, al aumentar la velocidad se observa mayor definición de los picos individuales de las bandas espectrales E_{22}^S y E_{11}^M . Los datos obtenidos concuerdan con los publicados por Blanch *y col.* (2011). Este hecho indicaría que a medida que se aumenta la velocidad de centrifugación se obtienen dispersiones con mayor proporción de nanotubos disgregados e individualizados (O’Connell *y col.*, 2002).

4.4. Índices de pureza

El cálculo de los índices de pureza supone una cuantificación de las intensidades relativas de las bandas características de los SWNT y por tanto, una cuantificación en escala no lineal del grado de pureza de las dispersiones.

4.4.1. Índice de pureza de las dispersiones de SWNT sometidos a diferentes tratamientos químicos

A continuación, se detallan los índices de pureza calculados para los SWNT funcionalizados, antes y después de ser centrifugados durante 1 hora y a una velocidad de 120000xg.

En los gráficos se agrupan los índices de pureza de cada tipo de SWNT en los cuatro surfactantes. Se han calculado los índices en la zona de la banda E_{11}^M en el visible y en la zona de la banda E_{22}^S en el infrarrojo cercano (NIR).

- SWNT/AP

En la Figura 4.17 se muestran los valores de los índices de pureza obtenidos por las dispersiones de la serie SWNT/AP. Se observa como aumenta el índice de pureza considerablemente tras la centrifugación a alta velocidad. Para el caso de E_{11}^M en el rango de visible el índice de pureza de las dispersiones centrifugadas aumenta más de 5 veces el valor, mientras que para la zona de E_{22}^S aumenta más de 3 veces el valor tras la centrifugación. En la zona NIR, la goma arábica obtuvo un valor relativamente bajo, mientras que el CTAB fue el surfactante con el mayor índice de pureza de la serie.

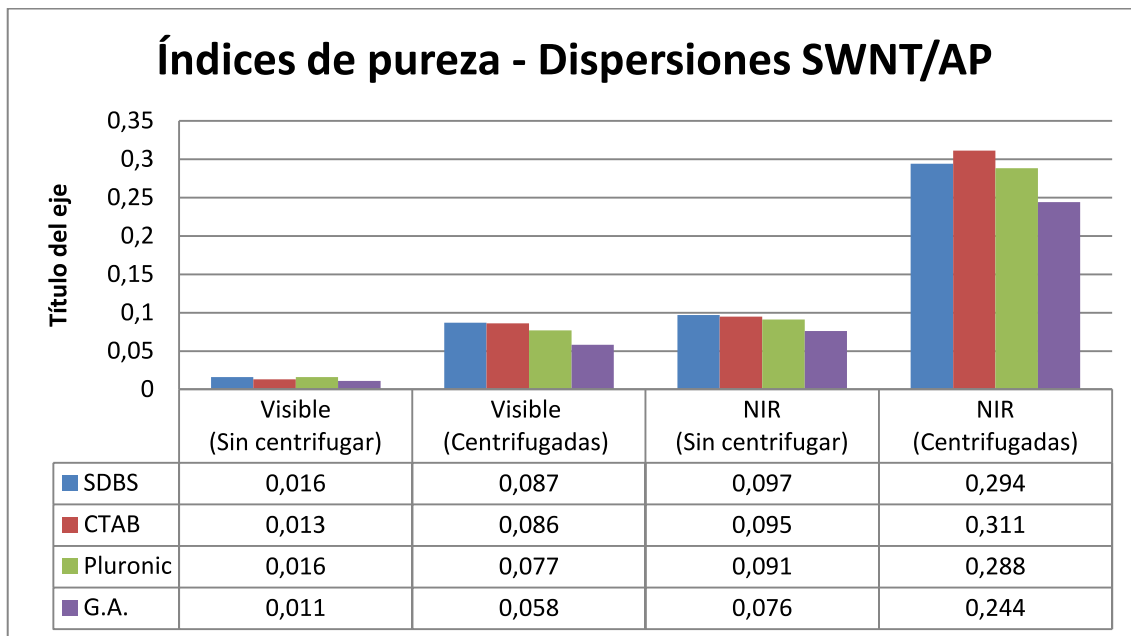


Figura 4.17 – Índices de pureza para la serie de dispersiones SWNT.

- SWNT/A

En la Figura 4.18 se muestran los valores de índices de pureza obtenidos por las dispersiones de la serie SWNT/A. El proceso de centrifugación aumenta notablemente el índice de pureza aunque no en tanta proporción como en la serie de SWNT/AP, ya que los SWNT/A antes de la centrifugación obtuvieron unos índices de pureza más elevados en comparación.

El Pluronic fue el surfactante que mejores datos obtuvo tanto para el E_{11}^M como para el E_{22}^S en las dispersiones antes y después de centrifugar. Este hecho está de acuerdo con el estudio realizado por Ansón *y col.* (2011) que obtuvieron unos valores similares con Pluronic para SWNT oxidados en unas condiciones parecidas. La goma arábica volvió a mostrar los valores ligeramente más bajos.

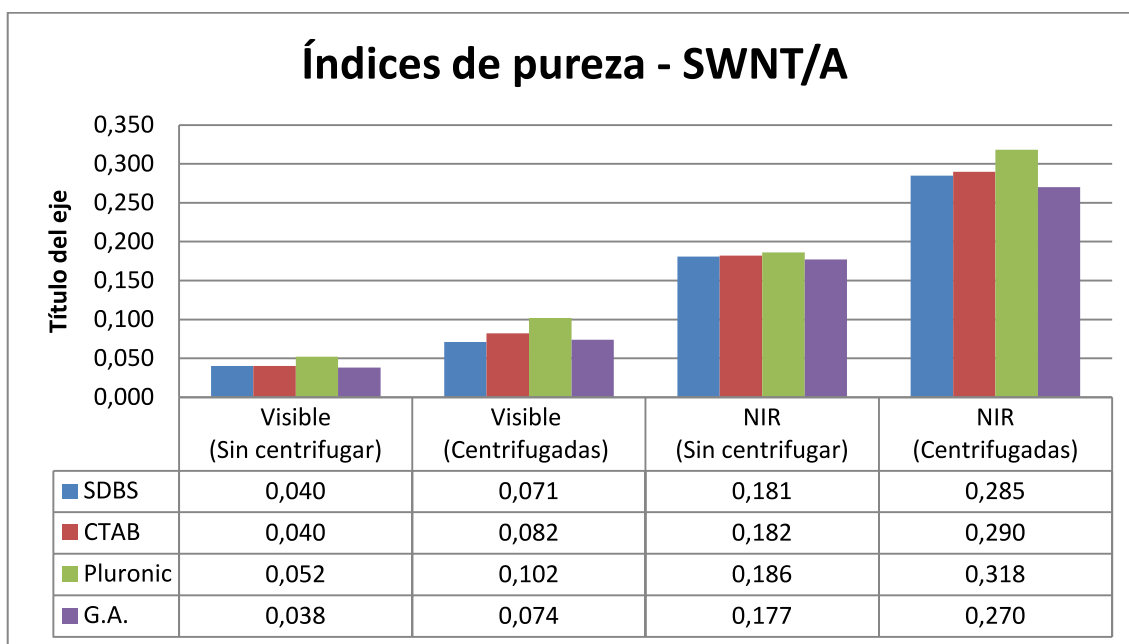


Figura 4.18 – Índices de pureza para la serie de dispersiones SWNT/A.

- SWNT/HCl

En la Figura 4.19 se muestran los valores de índices de pureza obtenidos por las dispersiones de la serie SWNT/HCl. Se observa una vez más el aumento sustancial del índice de pureza tras la centrifugación. Entre los surfactantes, destaca el dato del CTAB, que obtuvo los valores más altos en la banda espectral de E_{11}^M y especialmente para la de E_{22}^S , la cual fue significativamente mayor a las demás. En contraste, los datos de índice de pureza de la dispersión de CTAB antes de la centrifugación fueron los más bajos. La goma arábica obtuvo los datos de pureza tras la centrifugación más bajos.

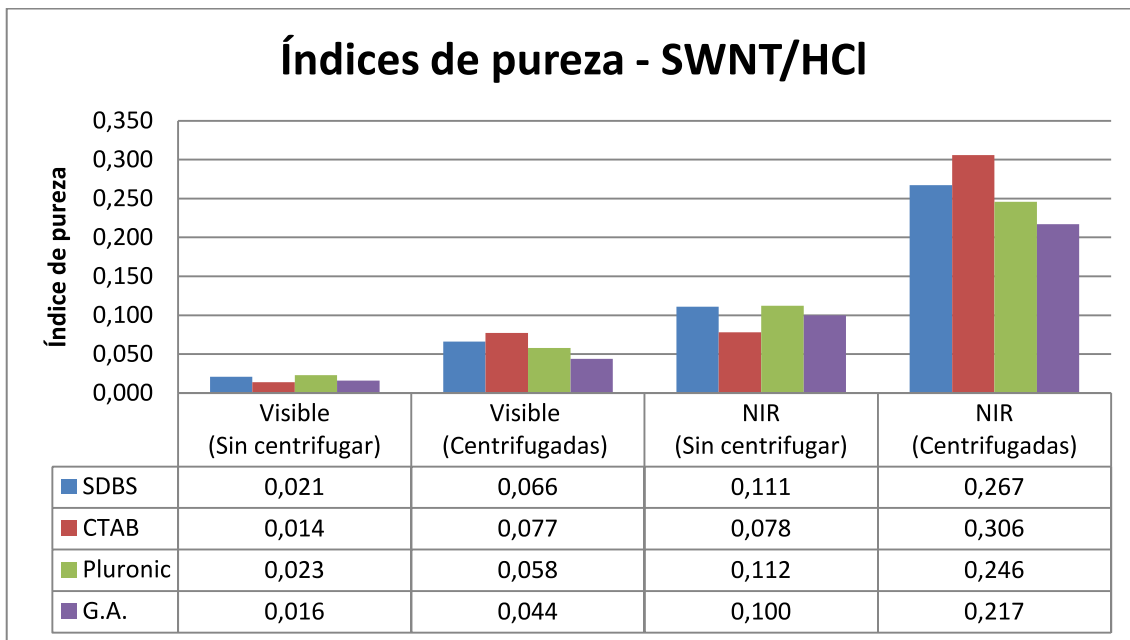


Figura 4.19 – Índices de pureza para la serie de dispersiones SWNT/HCl.

- SWNT/SN

En la Figura 4.20 se muestran los valores de índices de pureza obtenidos por las dispersiones de la serie SWNT/SN. El aumento de los valores de los índices de pureza tras la centrifugación vuelve a ser considerable. Entre los surfactantes, vuelve a destacar el CTAB, que obtuvo los valores más altos de la serie. El Pluronic mostró un comportamiento ligeramente mejor respecto a la pureza que el SDBS. La goma arábica volvió a dar índices de pureza algo menores que los otros tres medios.

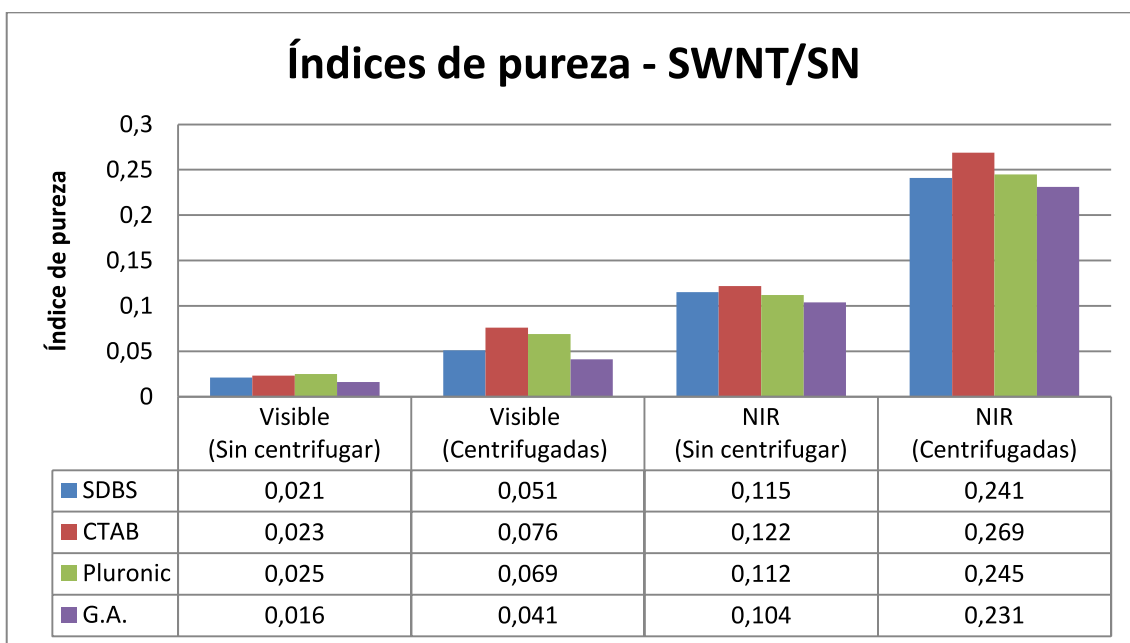


Figura 4.20 – Índices de pureza para la serie de dispersiones SWNT/SN.

- SWNT/N

En la Figura 4.21 se muestran los valores de índices de pureza obtenidos por las dispersiones de la serie SWNT/N. El SDBS obtuvo el valor más elevado en la banda espectral E_{22}^S . Nuevamente la goma arábica fue el medio líquido con los índices menores.

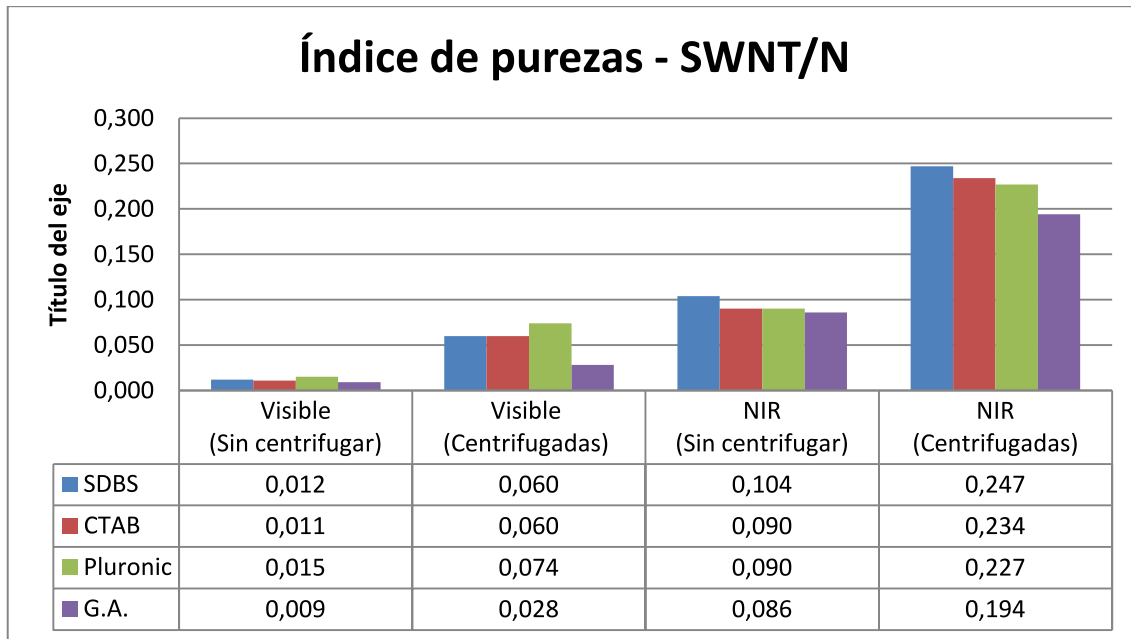


Figura 4.21 – Índices de pureza para la serie de dispersiones SWNT/N.

- SWNT/NH₂

En la Figura 4.22 se muestran los valores de índices de pureza obtenidos por las dispersiones de la serie SWNT/NH₂. Se observa el aumento del índice de pureza para la serie de SWNT/NH₂ tras la centrifugación. El Pluronic mostró el mejor resultado en la banda espectral E^S₂₂ con una ligera diferencia frente al CTAB. El SDBS mostró un valor más bajo respecto a estos dos y la goma arábica volvió a dar un menor valor en el índice de pureza.

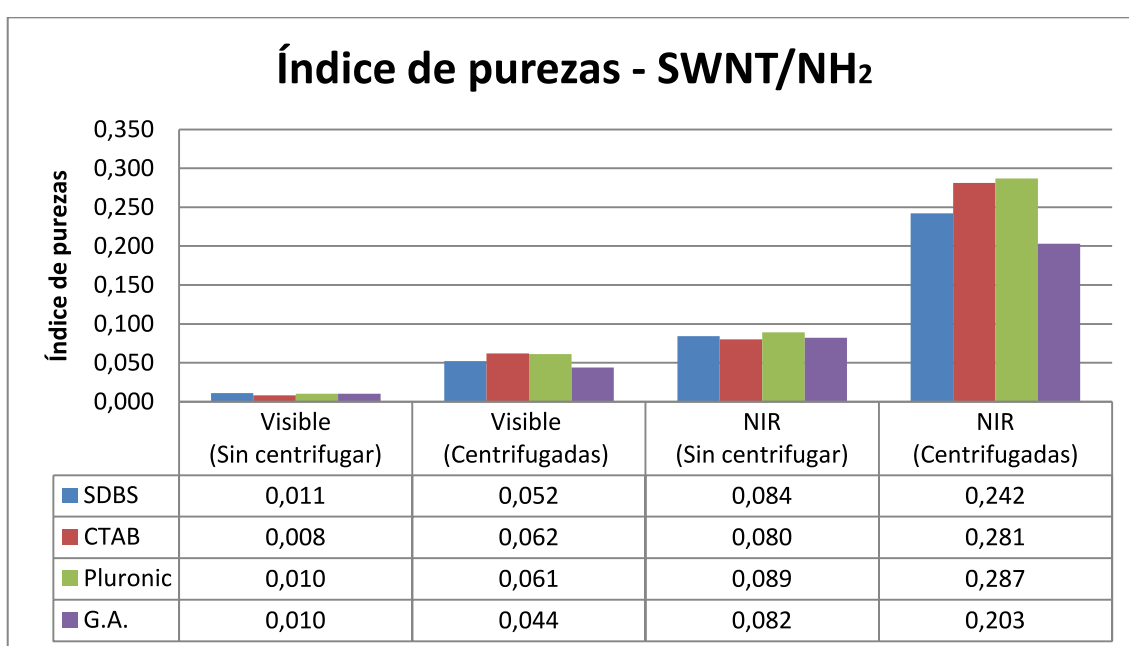


Figura 4.22 – Índices de pureza para la serie de dispersiones SWNT/NH₂.

- SWNT/PFO

En la Figura 4.23 se muestran los valores de índices de pureza obtenidos por las dispersiones de la serie SWNT/PFO. Se observa el aumento del índice de pureza para la serie tras la centrifugación. El Pluronic mostró el mejor resultado en la banda espectral E_{22}^S pese a sus problemas de dispersabilidad. El CTAB y el SDBS dieron comportamientos parecidos mientras que la goma arábica volvió a obtener los valores más bajos.

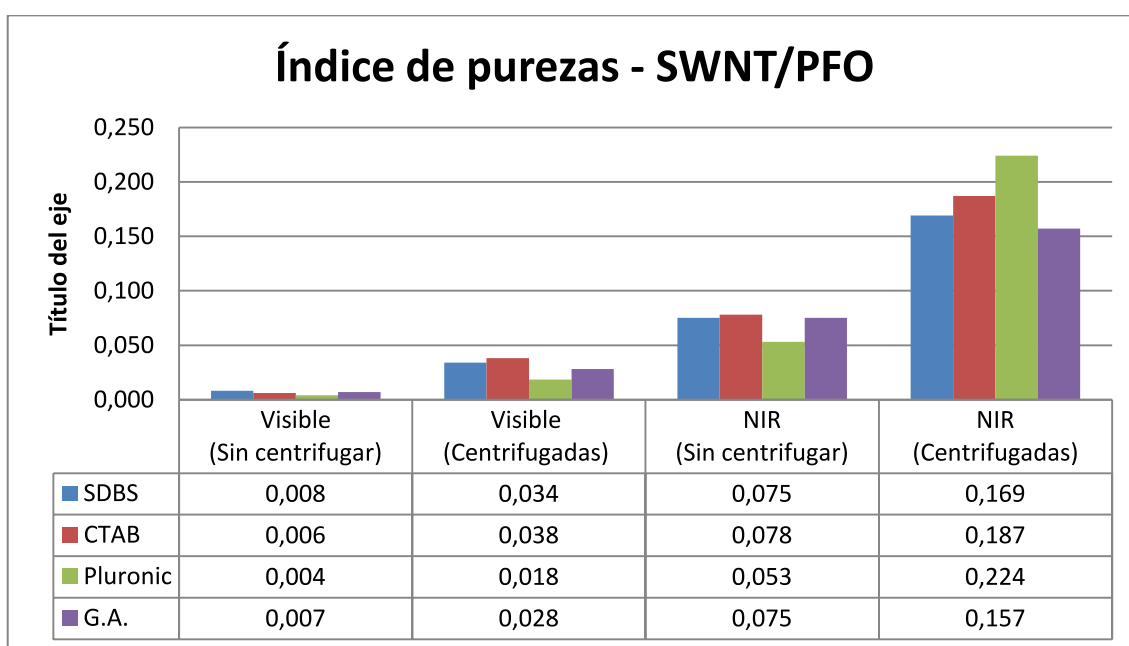


Figura 4.23 – Índices de pureza para la serie de dispersiones SWNT/PFO.

- Comparación de los resultados obtenidos para SWNT sometidos a los diferentes tratamientos químicos

En la Figura 4.24 se muestran los índices de pureza NIR y visible obtenidos en los cuatro medios líquidos.

La centrifugación de los SWNT funcionalizados resulta efectiva y permite la obtención de dispersiones de una pureza elevada. Sin embargo, parece ser que ciertos tratamientos y medios de dispersión tienen preferencia frente a otros a la hora de

obtener dispersiones de SWNT funcionalizados o sin funcionalizar con los mayores índices de pureza.

Aunque la mayor contribución a los índices de pureza es la proporción másica de nanotubos en la dispersión, no puede descartarse a priori la influencia de otros factores tales como el tipo y grado de funcionalización, la dispersabilidad o los daños sufridos por la estructura del nanotubo. Para corroborar que el índice de pureza es un buen indicativo de la riqueza de la dispersión en SWNT, se ha efectuado un estudio de microscopía TEM que se expondrá en el punto siguiente (4.5).

En general, los mayores índices de pureza obtenidos en este trabajo son algo superiores a 0.3 en el caso de la banda E_{22}^S y ligeramente superiores a 0.1 para la banda E_{11}^M . Podría concluirse que estos son seguramente los mayores índices de pureza que pueden esperarse en una dispersión de SWNT.

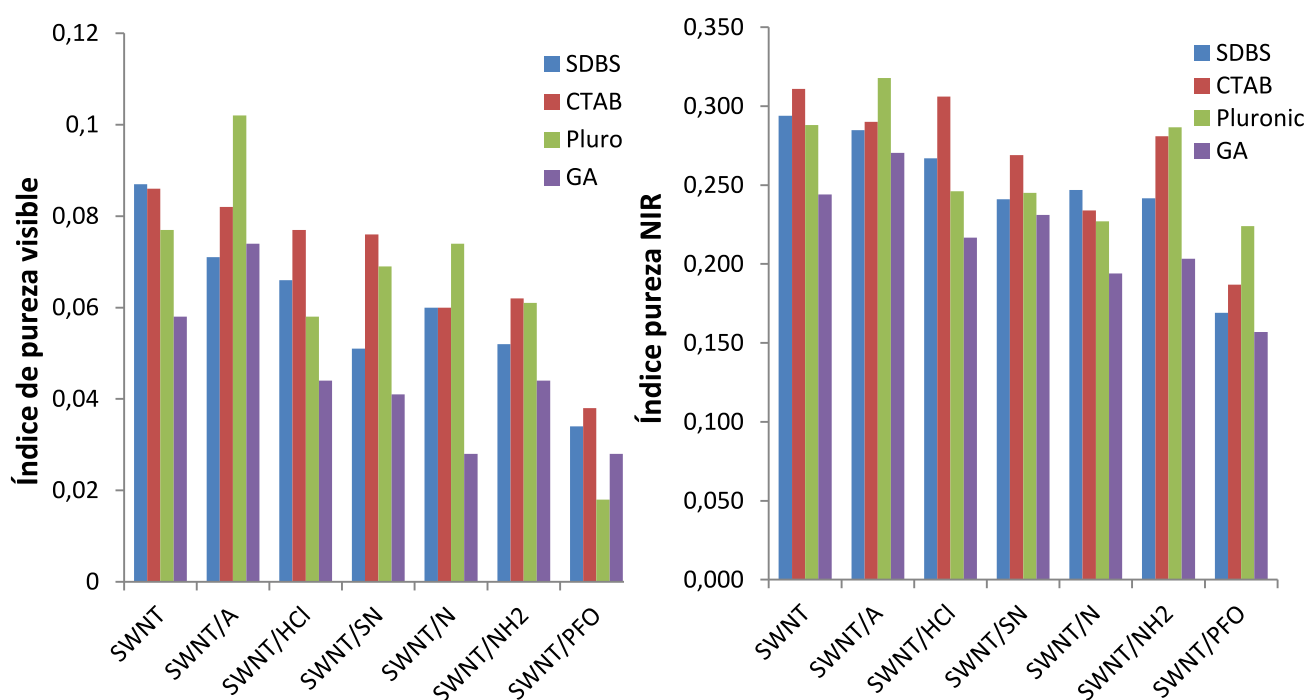


Figura 4.24 – Índices de pureza visible (Izquierda) y NIR (Derecha) de los SWNT sometidos a los diferentes tratamientos químicos y después de ser centrifugados a 120000xg durante una hora.

4.4.2. Índices de pureza a distintos tiempos de centrifugación

En la Figura 4.25 se muestran los datos obtenidos para las dispersiones de SWNT/AP centrifugadas a 0.5, 1, 2, 3 y 5 horas a 120000xg.

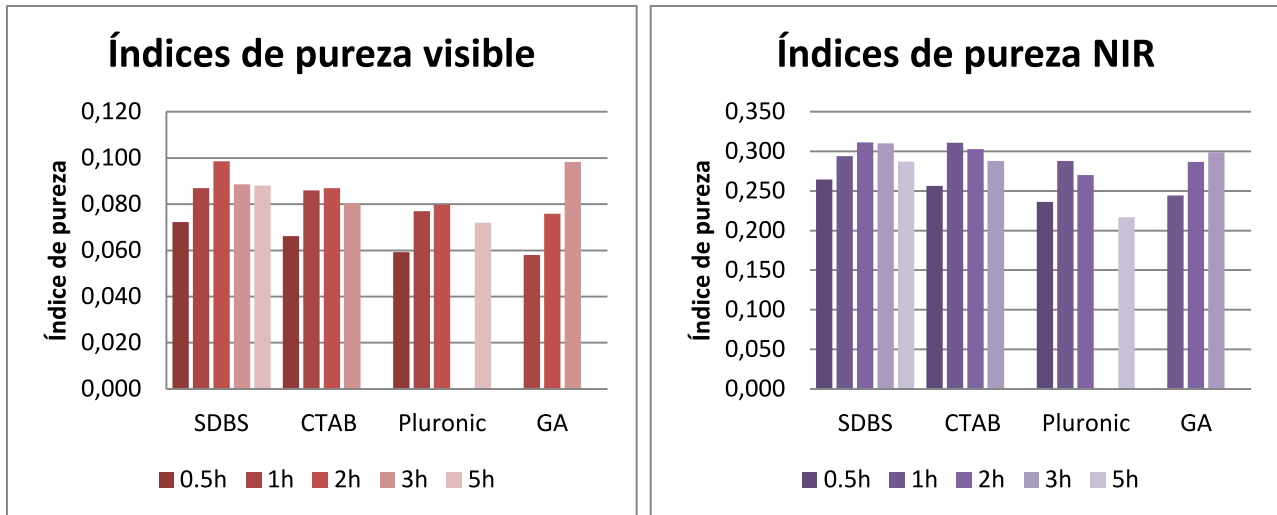


Figura 4.25 – Índices de pureza visible (Izquierda) y NIR (derecha) de dispersiones de SWNT a distintos tiempos de centrifugación a 120000xg.

Manteniendo el parámetro de la velocidad a 120000xg, se observa que los índices de pureza alcanzan un máximo en torno a 1 y 2 horas en los casos del CTAB, SDBS y el Pluronic. El caso de la goma arábica resulta excepcional, ya que a medida que el tiempo aumenta, lo hace el índice de pureza. Sin embargo, los rendimientos de centrifugación que se obtuvieron con la goma arábica a tiempos más altos eran considerablemente bajos.

Blanch y col. (2011) concluyeron en su estudio que la centrifugación entre 1 y 2 horas de dispersiones en SDBS era el tiempo de centrifugación más adecuado y ofrecía el mejor compromiso entre concentración y estado de agregación. Los datos obtenidos en este trabajo parecen corroborar las conclusiones que obtuvieron y se cumplen no sólo para el SDBS, sino también para el CTAB y el Pluronic.

4.4.3. Índices de pureza a distintas velocidades de centrifugación

En la Figura 4.26 se muestran los datos obtenidos para las dispersiones de SWNT/AP centrifugadas a 120000, 240000 y 320000xg durante 1 hora.

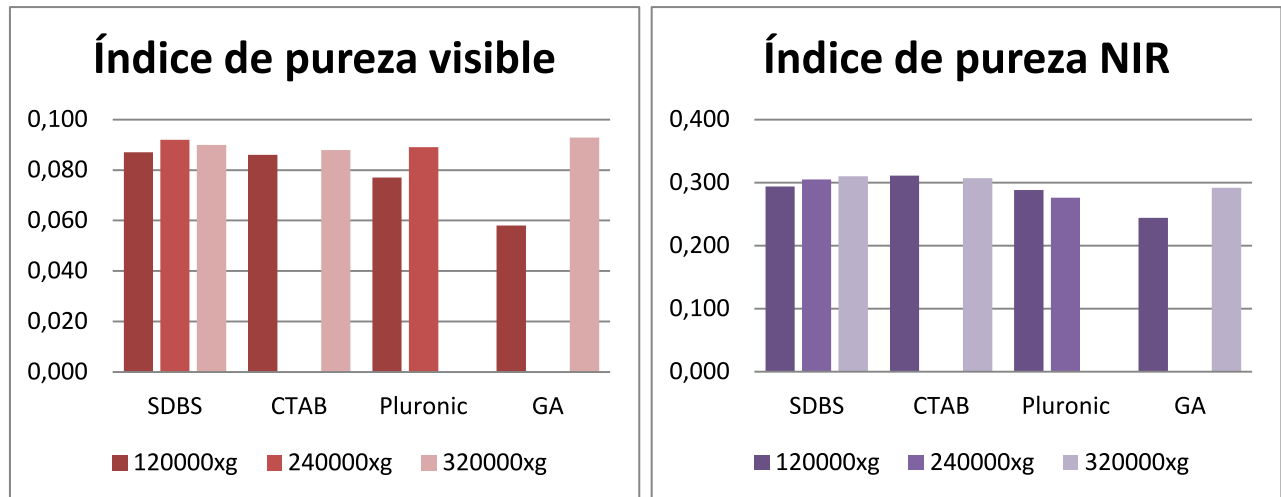


Figura 4.26 – Índices de pureza visible (Izquierda) y NIR (derecha) de dispersiones de SWNT a distintas velocidades de centrifugación durante 1 hora.

El SDBS mejoró sensiblemente el índice de pureza NIR con el aumento de velocidad, mientras que el índice de pureza visible fue mejor para 240000xg.

Cada surfactante muestra un comportamiento algo diferente respecto a la velocidad de centrifugación, tanto en la banda espectral E_{22}^S como en la E_{11}^M . Sin embargo, parece en general posible alcanzar índices de pureza ligeramente mayores a los obtenidos en la centrifugación a 120000xg y 1 hora. El paso a velocidades y tiempos mayores conlleva además la disminución drástica del rendimiento del proceso de centrifugación. Por otra parte, ya se ha comentado que puede llevar a SWNT con mayor grado de individualización (separación de los haces).

4.5. Análisis por microscopía

La microscopía TEM nos permite en cierta manera corroborar la veracidad de los índices visible-NIR en cuanto a la cuantificación del grado de pureza. En la Figura 4.27 se muestran las imágenes obtenidas a 2000 aumentos en el microscopio de transmisión electrónica de los SWNT sometidos a los distintos tratamientos químicos y tras haber sido dispersados en SDBS, centrifugados y finalmente filtrados. En las Figuras 4.28 y 4.29 se presentan imágenes de las mismas muestras tomadas a 30000 y 400000 aumentos respectivamente.

Las imágenes a 2000 aumentos dan una idea general del aspecto de las muestras, puesto que abarcan regiones relativamente extensas. En general se comprueba la efectividad del proceso de purificación por ultracentrifugación, ya que los haces de SWNT son con mucho las estructuras mayoritarias, aunque en algunas imágenes se sigue observando la presencia de partículas metálicas, formas desordenadas de carbono o restos de surfactante SDBS.

Hay que puntualizar que el estado de agregación o aglomeración en el que se encuentran los materiales de las imágenes es mucho mayor que el que tenían en las dispersiones antes de ser filtradas. En el proceso de filtración, los SWNT se reagrupan en haces de mayor tamaño y se agregan sobre la membrana de filtración junto con el resto de materiales sólidos y el surfactante que queda adsorbido. La redispersión en etanol no llega a desagregar el material pero tiene la ventaja de no alterar sus características.

De entre las imágenes de la Figura 4.27c destaca la tomada de la muestra SWNT/HCl por el gran número de haces de SWNT y las pocas impurezas que aparecen. En este sentido, parece el tratamiento más favorable a la hora de obtener dispersiones purificadas de SWNT, aunque curiosamente no dio los mayores índices de pureza.

La Figura 4.28 presenta los haces de SWNT con mayor grado de detalle. Se comprueba que los haces del material SWNT/AP contienen nanotubos prácticamente inalterados, al no haber sufrido tratamientos químicos. En el material SWNT/A, los nanotubos individuales se observan con menor claridad que en el caso anterior, indicando que una capa del surfactante SBDS ha quedado absorbida, así pues, la presencia de grupos oxigenados superficiales en el material SWNT/A contribuye a fijar

el surfactante sobre la superficie de los SWNT. La imagen correspondiente al material SWNT/HCl presenta haces en los que los nanotubos se aprecian más claramente, indicando que la eliminación de los grupos oxigenados superficiales debida al tratamiento con HCl conlleva un menor grado de adsorción del SDBS no obstante, se aprecian algunas agrupaciones amorfas sobre los haces de SWNT que podrían corresponder a grupos de moléculas de SDBS adsorbidas sobre los defectos creados en las paredes de los SWNT. Las imágenes de los materiales SWNT/SN y SWNT/N presentan haces de SWNT de aspecto similar a los de la muestra SWNT/HCl aunque se observa la presencia de mayor número de agrupaciones de materiales amorfos e incluso los huecos dentro de los restos carbonosos que ha dejado la partícula metálica después de haber sido eliminada.

Por último, en las muestras SWNT/NH₂ y SWNT/PFO se observa alrededor de los nanotubos un recubrimiento que procede de restos del surfactante que no han sido completamente eliminados tras su lavado. Al estar funcionalizados con grupos aminados o fluorados, estos adsorben el surfactante, que queda adherido a la superficie del nanotubo. También se observan partículas metálicas y restos carbonosos.

A 400000 aumentos (Figura 4.29) se observan los nanotubos con más detalle y como se agrupan en haces o manojos de varios nanotubos. Pese a haber sido dispersados para producir la exfoliación de los haces, se han reagrupado durante el proceso de filtración.

En la Figura 4.29b (SWNT/A) y 4.29c (SWNT/HCl) se observan con claridad nanotubos fragmentados. Esto puede deberse a la cavitación producida por el tratamiento de ultrasonidos (Lu *y col.*, 1996) o al efecto de los tratamientos oxidantes.

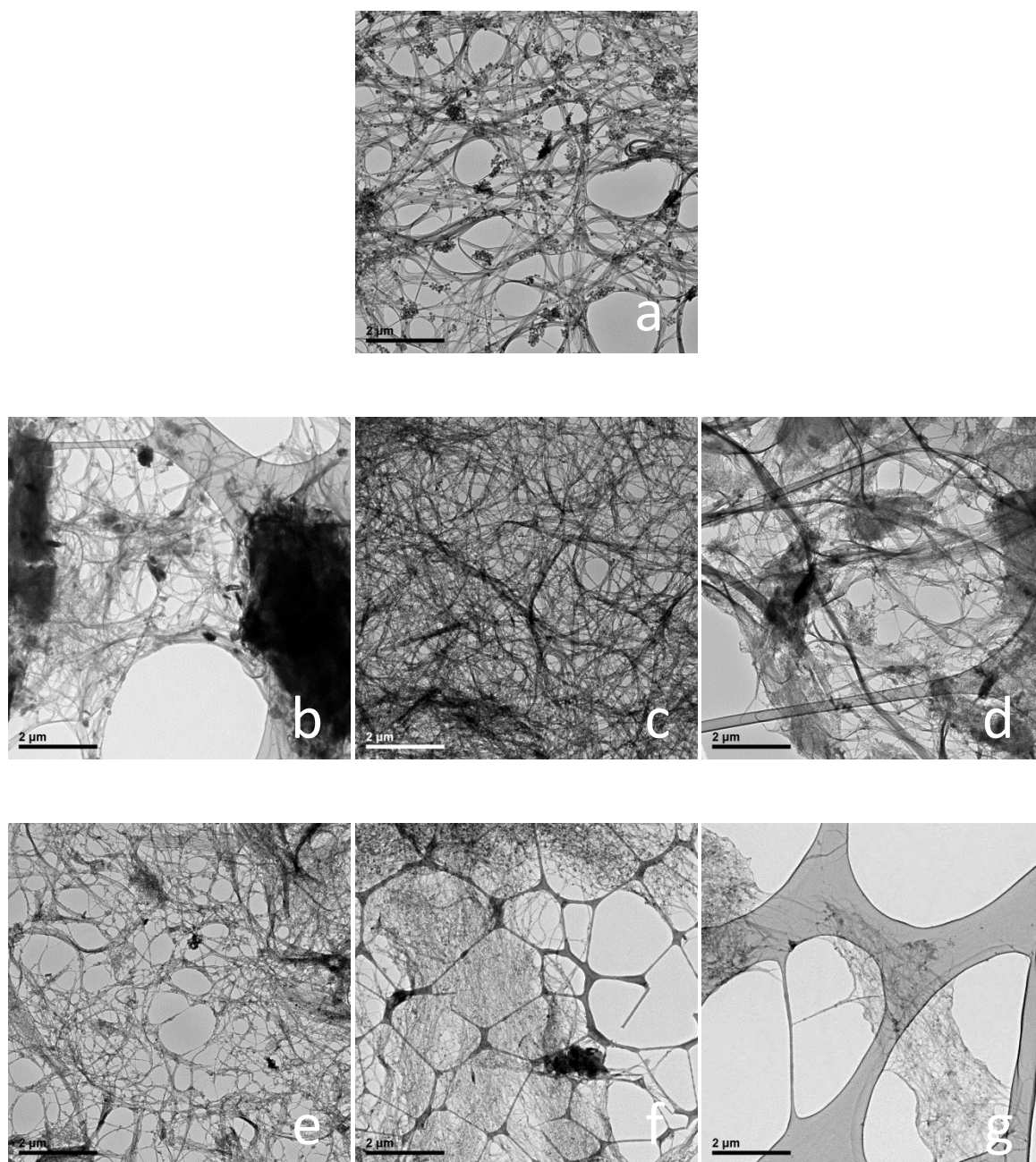


Figura 4.27 – Imágenes TEM con un aumento de 2000x de dispersiones de SWNT en SDBS: a) SWNT/AP, b) SWNT/A, c) SWNT/HCl, d) SWNT/SN, e) SWNT/N, f) SWNT/NH₂, y g) SWNT/PFO.

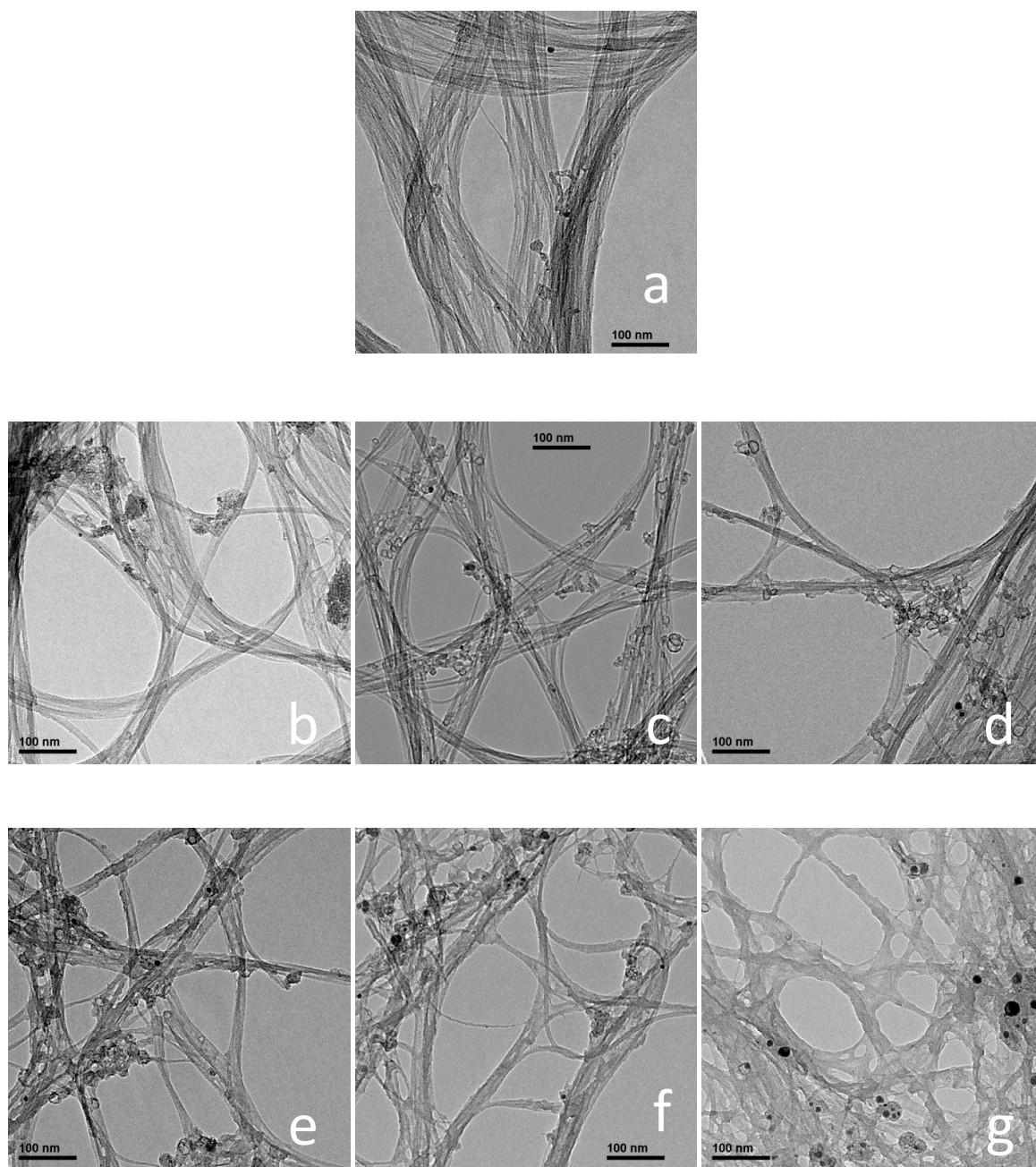


Figura 4.28 – Imágenes TEM con un aumento de 30000x de dispersiones de SWNT en SDBS: a) SWNT/AP, b) SWNT/A, c) SWNT/HCl, d) SWNT/SN, e) SWNT/N, f) SWNT/NH₂, y g) SWNT/PFO.

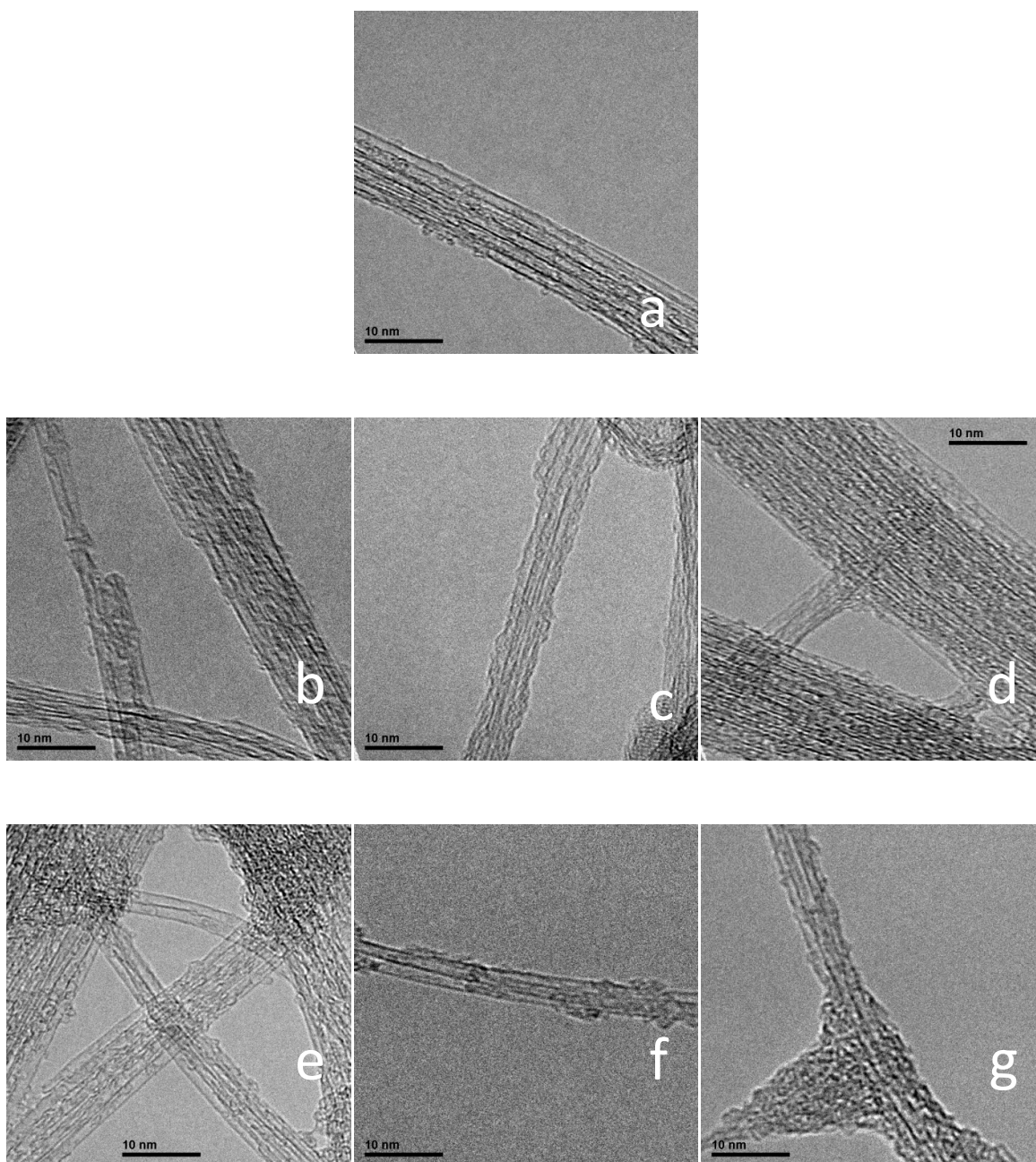


Figura 4.29 – Imágenes TEM con un aumento de 400000x de dispersiones de SWNT en SDBS: a) SWNT/AP, b) SWNT/A, c) SWNT/HCl, d) SWNT/SN, e) SWNT/N, f) SWNT/NH₂, y g) SWNT/PFO.

4.6. Análisis elemental de contenido metálico mediante EDX

La eliminación del contenido metálico supone un objetivo importante en los procesos de purificación de SWNT e incluso esencial de cara a ciertas aplicaciones, por ejemplo en biomedicina. En la Tabla 4.4 se muestra el contenido metálico inicial de los SWNT funcionalizados antes de ser dispersados y en la Tabla 4.5 se expone el contenido metálico final de los SWNT funcionalizados dispersados en SDBS tras ser centrifugados y filtrados. Todos los datos aparecen en % de masa. En la Figura 4.30 se muestra la comparativa entre el contenido metálico de los nanotubos antes y después de centrifugar las dispersiones.

Tabla 4.4 – Contenido metálico de los nanotubos antes de la centrifugación de las dispersiones.

	Inicial		
Tratamiento	Ni (% masa)	Y (% masa)	Metal total (% masa)
SWNT	22.6	5.9	28.5
SWNT/A	32.2	9.5	41.7
SWNT/HCl	9.3	1.4	10.7
SWNT/SN	6.5	1.1	7.6
SWNT/N	7.9	2.5	10.4
SWNT/NH₂	21.9	5.3	27.2
SWNT/PFO	14.4	4.1	18.5

Tabla 4.5 – Contenido metálico de los nanotubos después de la centrifugación y el filtrado de las dispersiones.

	SDBS			
Tratamiento	Ni (% masa)	Y (% masa)	Metal total (% masa)	Metal eliminado EDX
SWNT	2.02	0.9	2.92	89.75
SWNT/A	1.14	18.84	19.98	52.09
SWNT/HCl	0.34	0.12	0.46	95.7
SWNT/SN	0.22	0.21	0.43	96.72
SWNT/N	0.28	0.18	0.46	95.58
SWNT/NH₂	2.95	8.3	11.25	58.64
SWNT/PFO	4.88	1.6	6.48	64.97

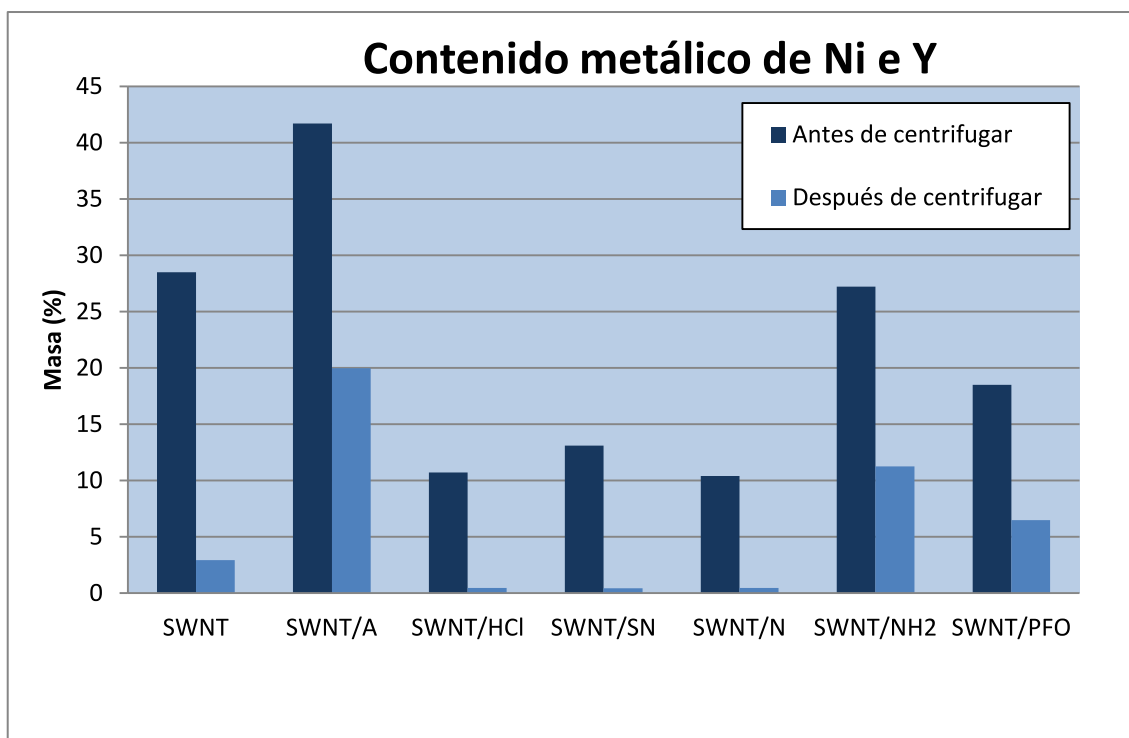


Figura 4.30 – Contenido metálico de Ni e Y obtenido mediante EDX de los nanotubos de carbono antes y después de centrifugar a 1 hora y 120000xg.

Para todas las muestras de SWNT, el proceso de centrifugación consigue eliminar una buena parte del contenido metálico procedente del catalizador empleado en la síntesis de los nanotubos.

El material SWNT/A presentó, incluso después de centrifugar, un porcentaje elevado de contenido metálico. Esto era de esperar, ya que estos nanotubos no fueron tratados con ácido para eliminar las partículas metálicas. Son casos similares los materiales SWNT/NH₂ y SWNT/PFO.

Los nanotubos que habían sido tratados previamente con ácidos (SWNT/HCl, SWNT/SN y SWNT/N) ya presentaban índices bajos de contenido metálico antes de centrifugar. Tras la centrifugación, han sido reducidos sustancialmente, casi eliminados en su totalidad.

Podría decirse que el proceso de centrifugación a alta velocidad reduce drásticamente el contenido de metales en las dispersiones de nanotubos de carbono, en mayor o menor grado dependiendo del tratamiento químico que se haya llevado a cabo.

5. CONCLUSIONES

En el presente estudio, los SWNT producidos por el método de descarga de arco eléctrico, tratados químicamente y dispersados en medios acuosos estabilizantes han sido purificados mediante centrifugación a alta velocidad, alcanzándose en todos los casos elevados grados de pureza por eliminación preferencial de las impurezas carbonosas y partículas metálicas. Puede concluirse que sí es posible concluir una dispersión aceptable del SWNT en el medio acuoso, el proceso de ultracentrifugación conduce siempre a dispersiones de SWNT notablemente purificadas. No obstante, el grado de pureza de la dispersión de SWNT resultante y el rendimiento del proceso de centrifugación dependen del tipo de procesamiento químico, los grupos funcionales de los SWNT y el medio dispersión.

Los coeficientes de extinción de las muestras de SWNT varían con el tipo de funcionalización química, la dispersabilidad de la muestra y el contenido metálico. Por contra, los coeficientes de extinción fueron similares en los cuatro medios acuosos utilizados.

El rendimiento del proceso de centrifugación disminuye conforme aumenta el tiempo y la velocidad de centrifugación. En general, los parámetros óptimos para purificar SWNT tratados químicamente son similares a los encontrados por Blanch y *col.* (2011) usando SWNT sin modificar (1-2 horas, 120000xg). A partir de estas condiciones, parece haber solo un estrecho margen de mejora a base de aumentar el tiempo y la velocidad de centrifugación puesto que para conseguir pequeños aumentos en la intensidad relativa de las bandas visible/NIR de los SWNT es necesario sacrificar notablemente el rendimiento del proceso y aun así los índices de pureza visible/NIR no varían notablemente.

Desde el punto de vista de la eliminación de las impurezas metálicas, las dispersiones de los SWNT previamente sometidos a tratamientos ácidos y oxidantes han dado lugar a los mejores resultados. El contenido metálico en estos casos estuvo bastante por debajo del 1% en masa después de la ultracentrifugación.

El SDBS es el surfactante que mejores resultados muestra a la hora de estabilizar mayor concentración de nanotubos en dispersión tras la centrifugación. En general, los medios líquidos presentan comportamientos ligeramente diferentes dependiendo del tipo de tratamiento químico o grupos funcionales covalentes de los SWNT.

6. BIBLIOGRAFÍA

ALCCA QUISPE F. (2005) *Estructura y síntesis de nanotubos de carbono*. Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Facultad de Ciencias Físicas. Lima. Perú.

ANSÓN-CASAOS A. (2005) *Nanotubos de carbono: Estructura porosa y sus implicaciones en el campo de la energía*. Instituto de Carboquímica (CSIC). Universidad de Zaragoza.

ANSÓN-CASAOS A., GONZALEZ M., GONZALEZ-DOMÍNGUEZ J. M., MARTÍNEZ M. T. (2012) *Influence of Air Oxidation on the Surfactant-Assisted Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes*. *Langmuir* 27 (11) 7192–7198

ANSÓN-CASAOS A., GONZALEZ-DOMÍNGUEZ J. M., DIEZ-PASCUAL A.M., GÓMEZ-FATOU M.A., MARTÍNEZ M. T. (2011) *Choosing the chemical Route for Carbon Nanotube Intration in Poly(vinylidene fluoride)*. *J. Phys. Chem. C* 116 (30) 16217–16225

BECKHOFF B., KANNGIEßER B., LANGHOFF N., WEDELL R., WOLFF H. (2006) *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*. Ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. ISBN 3-540-28603-9

BECKMAN COULTER, INC. [Consulta en línea: 22 de febrero de 2013] Disponible en: <http://beckmancoulter.com/>

BETHUNE D.S., KIANG C.H., DE VRIES M.S., GORMAN G., SAVOY R., VAZQUEZ J., BEYERS R. (1993) *Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls*. *Nature* 363, 605-607

BLANCH A. J., LENEHAN C. E., QUINTON J. S. (2011) *Parametric analysis of sonication and centrifugation variables for dispersion of single walled carbon nanotubes in aqueous solutions of sodium dodecylbenzene sulfonate*. *Carbon* Vol. 49. Issue 15. 5213-5228.

CAÑETE-ROSALES P., ORTEGA V., ALVAREZ-LUEJE A., BOLLO S., GONZALEZ M., ANSON A., MARTINEZ M.T. (2012) *Influence of size and oxidative treatments of multi-walled carbon nanotubes on their electrocatalytic properties*. Electrochimica Acta, N° 62, 163-171.

CARBON SOLUTION, INC. [Consulta en línea: 20 de febrero de 2013] Disponible en: <http://carbonsolution.com/>

CARRERO I., HERRÁEZ A. (s.f.) *El mundo de los lípidos*. [Consulta en línea: 5 de marzo de 2013] Disponible en: <http://biomodel.uah.es/model2/lip/surfactantes.htm>

CHENGDU ALPHA NANO TECHNOLOGY CO., [Consulta en línea: 28 de febrero de 2013] Disponible en: <http://www.nanotubes.cn/>

COATES J. (2000) *Interpretation of infrared spectra, a practical approach*. In: Meyers RA, editor. *Encyclopedia of analytical chemistry*. Ed Wiley, 10815-10837.

DAENEN M. (2003) *Wondrous world of Carbon Nanotubes*. University of Technology Eindhoven. Consulta en línea: 28 de febrero de 2013] Disponible en: <http://students.chem.tue.nl/ifp03/synthesis.html>

DEMENTEV N., OSSWALD S., GOGOTSI Y., BORGUET E. (2009) *Purification of carbon nanotubes by dynamic oxidation in air*. J. Mater. Chem. 19, 7904-7908

DRESSELHAUS M. S., DRESSELHAUS G., AVOURIS PH. (2001) *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structures, Properties and Applications*. Topics in Applied Physics. Vol. 80. Ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. ISBN: 3-540-41086-4

ERNI R., ROSSELL M. D., KISIELOWSKI C., DAHMEN U. (2009) *Atomic-Resolution Imaging with a Sub-50-pm Electron Probe*. Physical Review Letters 102 (9): 096101.

FIGUEIREDO J.L., PEREIRA M.F.R., FREITAS M.M.A., ORFAO J.J.M. (1999) *Modification of the surface chemistry of activated carbons*. Carbon N° 37, 1379-1389.

GONZÁLEZ-DOMÍNGUEZ J. M., GONZALEZ M., ANSON-CASAOS A., DIEZ PASCUAL A.M., GÓMEZ M.A., MARTÍNEZ M. T. (2011) *Effect of various Aminated Single-Walled Carbon Nanotubes on the Epoxy Cross-Linking Reactions*. J. Phys. Chem. C, 115 (15) 7238–7248

HAMADA N., SAWADA S., OSHIYAMA A. (1992) *New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules*. Phys. Rev. Lett. 68, 1579-1581

HARRIS P. J. F., GREEN M. L. H., TSANG S. C. (1993) *High resolution electron microscopy of tubule-containing graphitic carbon*. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 89, 1189-1192

HIRSCH A. (2002) *Functionalization of single-walled carbon nanotubes*. Angewandte Chemie Int. Ed. Vol. 41. Issue 11. 1853– 1859.

HONG S., MYUNG S. (2007). *Nanotube Electronics: A flexible approach to mobility*. Nature Nanotechnology 2 (4): 207–208

HOU P-X, LIU C., CHENG H-M (2008) *Purification of carbon nanotube*. Carbon Vol. 46. Issue 15. 2003-2025

IJIMA S. (1991) *Helical Microtubules of graphitic carbon*. Nature 354, 56-58

IJIMA S., ICHIHASHI T. (1993) *Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter*. Nature 363, 603 – 605

JEON I.Y., CHANG D.W., KUMAR AND N.A., BAEK J.B. (2011) *Functionalization of Carbon Nanotube*. Chapter 5. Ed. Siva Yellampalli. *Carbon Nanotubes - Polymer Nanocomposites*. InTech. ISBN: 978-953- 307-498-6

KREUPL F., GRAHAM A. P., DUESBERG G. S., STEINHÖGL W., LIEBAU M., UNGER E., HÖNLEIN W. (2002) *Carbon nanotubes in interconnect applications*. *Microelectronic Engineering* 64, nº 1-4, 399-408

KROTO H. W., HEATH J. R., O'BRIEN S. C., CURL R. F., SMALLEY R. E. (1985) *C(60): Buckminsterfullerene*. *Nature* 318, 162–163

LÓPEZ FERNÁNDEZ V. (2009) *Nanomateriales basados en carbono*. Universidad Autónoma de Madrid.

LU K.L., LAGO R.M., CHEN Y.K., GREEN M.L.H., HARRIS P.J.F., TSANG S.C. (1996) *Mechanical damage of carbon nanotubes by ultrasound*. *Carbon* Nº 34. 814

MAUBERT M., SOTO L., LEÓN A. MA., FLORES J. (2005) *Nanotubos de carbono - La era de la nanotecnología*. Área de Química de Materiales. Universidad Autónoma Metropolitana. Azcapotzalco. México.

MINTMIRE J. W., DUNLAP B. I., WHITE C. T. (1992) *Are Fullerene Tubules Metallic?* *Phys. Rev. Lett.* 68, 631-634

MONTES FONSECA S. L. (2009) *Aplicaciones en medicina de los nanotubos de carbón – Nanovacunas, administración de fármacos y terapias génicas* *Synthesis* 50. Universidad Autónoma de Chihuahua. México.

MOORE V.C., STRANO M.S., MILLER M.K., ALLEN M.J., HAROZ E.H., KITTRELL C., (2003) *Individually Suspended Single-Walled Carbon Nanotubes in Various Surfactants*. *J Nanosci Nanotech.* Vol. 3. 1379-1382

O'CONNELL M. J., BACHILO S. M., HUFFMAN C. B., MOORE V. C., STRANO M. S., HAROZ E. H., RIALON K. L., BOUL P. J., NOON W. H., KITTRELL C., MA J., HAUGE R. H., WEISMAN R. B., SMALLEY R. E. (2002) *Band gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes*. Science Vol. 297 593-596.

OTAKE Y., JENKINS R.G. (1993) *Characterization of oxygen-containing surface complexes created on a microporous carbon by air and nitric acid treatment*. Carbon N° 31, 109-121.

POOLE C. P., OWENS F. J. (2003) *Introduction to Nanotechnology*. Ed. Willey. ISBN: 0-471-07935-9

POPOV M., KYOTANI M., NEMANICH R., KOGA Y. (2002). *Superhard phase composed of single-wall carbon nanotubes*. Phys. Rev. B 65 (3): 033408.

QUESADA A. B. (2002) *Mirando en la estructura de los nanotubos de Carbono*. [Consulta en línea: 18 de enero de 2013] Disponible en:
<http://blogs.creamoselfuturo.com/>

RASTOGI R., KAUSHAL R., TRIPATHI S.K., SHARMA A.L., KAUR I., BHARADWAJ L.M. (2008) *Comparative study of carbon nanotube dispersion using surfactants*. Journal of Colloid and Interface Science, 328 (2) 421-428.

RINZLER A. G., LIU J., DAI H., NIKOLAEV P., HUFFMAN C. B., RODRÍGUEZ-MACÍAS F. J., BOUL P. J., LU A. H., HEYMANN D., COLBERT D. T., LEE R. S., FISCHER J. E., RAO A. M., EKLUND P. C., SMALLEY R. E. (1998) *Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: process, product, and characterization*. Appl. Phys. A 67, 29–37

RIVAS MARTÍNEZ M. J., ROMÁN GANZER J., COSME HUERTAS M. L. (2007) *Informe de Vigilancia Tecnológica madri+d “Aplicaciones actuales y futuras de los nanotubos de carbono”* VT 11. Fundación madri+d para el Conocimiento.

SAITO R., FUJITA M., DRESSELHAUS M. S., DRESSELHAUS G. (1992) *Electronic structure of chiral graphene tubules*. Appl. Phys. Lett. 60, 2204-2206

SIERRA ALONSO I., PÉREZ QUINTANILLA D., DOMÍNGUEZ RUÍZ S., MORANTE ZARCERO S. (2010) *Análisis instrumental: Algunas herramientas de enseñanza adaptadas al Espacio Europeo de educación superior*. Ed. Netbiblio

SIGMA-ALDRICH CO. LLC [Consulta en línea: 6 de marzo de 2013] Disponible en: <http://sigmaaldrich.com/>

SQUE S. J. (2005) *A first-principles study on bulk and transfer doping of diamond*. University of Exeter

STRANO M.S., MOORE V.C., MILLER M.K., ALLEN M.J., HAROZ E.H., HAUGE R.H., SMALLEY R.E. (2003) *The role of surfactant adsorption during ultrasonication of single-walled carbon nanotubes*. J Nanosci Nanotech. 3. 81-86

T. GUO, P. NIKOLAEV, A. THESS, D.T. COLBERT AND R.E. SMALLEY (1995) *Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization*. Chem. Phys. Lett. 243, 49-54.

TABAKMAN S. M., WELSHER K., HONG G., DAI H. (2010) *Optical Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes Separated in a Density Gradient; Length, Bundling, and Aromatic Stacking Effects*. J Phys Chem C Nanomater Interfaces. 114 (46): 19569–19575.

TERRONES H., TERRONES M. (2003) *Curved nanostructured materials*. New J. Phys. 5, 126

THOSTENSON E., LI C., CHOU T. (2005) *Nanocomposites in context*. Composites Science and Technology 65 (3–4): 491–516

VACCARINI L., GOZE C., AZNAR R., MICHOLET V., JOURNET C., BERNIER P. (1999) *Purification procedure of carbon nanotubes*. Synth Met N° 103, 2492–2493

VAISMAN L., WAGNER H. D., MAROM G. (2006) *The role of surfactants in dispersions of carbon nanotubes*. *Advances in Colloid and interface Science*. N° 128. 37-46.

VICHCHULADA P., CAUBLE M. A., ABDI E. A., OBI E. I., ZHANG Q., LAY M. D. (2010) *Sonication Power for Length Control of Single-Walled Carbon Nanotubes in Aqueous Suspensions Used for 2-Dimensional Network Formation*. J. Phys. Chem C, 114, 12490-12495.

VIVAS CASTRO J. J. (2009) *Síntesis de nanoestructuras de carbono vía microondas*. Instituto Politécnico Nacional. Escuela Superior de Física y Matemáticas. Mexico D.F.

WANG B., HAN Y., SONG K., ZHANG T. (2012) *The use of anionic gum arabic as a dispersant for multi-walled carbon nanotubes in an aqueous solution*. J. Nanosci Nanotechnol. 12 (6) 4664-9.

WILSON R. (2010) *Enamel Bonding, Dentin Bonding*. [Consulta en línea: 17 de enero de 2013] Disponible en: <http://rickwilsondmd.typepad.com/>

YAKOBSON B. I., SMALLEY R. E. (1997) *Fullerene Nanotubes: C1,000,000 and Beyond*. American Scientist 85. N° 4. 324-337

WANG B., HAN Y., SONG K., ZHANG T. (2012) *The use of anionic gum arabic as a dispersant for multi-walled carbon nanotubes in an aqueous solution*. J. Nanosci Nanotechnol. 12 (6) 4664-9.

ZIELKE U., HÜTTINGER K.J., HOFFMAN W.P. (1996) *Surface oxidized carbon fibers: I. surface structure and chemistry*. Carbon N° 34, 983-998.

