



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Tratamiento de nanotubos de carbono y hollín grafítico con vapor de agua: Análisis comparativo por espectroscopía óptica y tamaño de partícula.

Treatment of carbon nanotubes and graphitic soot with water vapour: a comparative analysis by optical spectroscopy and particle size

Autor

Diego Velilla García

Director

Dr. Alejandro Ansón Casaos
Instituto de Carboquímica, ICB – CSIC



Ponente

Reyes Mallada Viana

Escuela de Ingeniería y Arquitectura, Zaragoza
2017



DECLARACIÓN DE
AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

(Este documento debe acompañar al Trabajo Fin de Grado (TFG)/Trabajo Fin de Máster (TFM) cuando sea depositado para su evaluación).

D./D^a. Diego Velilla García

con nº de DNI 73023256-G en aplicación de lo dispuesto en el art.

14 (Derechos de autor) del Acuerdo de 11 de septiembre de 2014, del Consejo de Gobierno, por el que se aprueba el Reglamento de los TFG y TFM de la Universidad de Zaragoza,

Declaro que el presente Trabajo de Fin de (Grado/Máster) Grado _____, (Título del Trabajo)

Tratamiento de nanotubos de carbono y hollín gráfico con vapor de agua:
Análisis comparativo por espectroscopía óptica y tamaño de partícula.

es de mi autoría y es original, no habiéndose utilizado fuente sin ser citada debidamente.

Zaragoza, 20 de Septiembre de 2017

Fdo: Diego Velilla García

TRATAMIENTO DE NANOTUBOS DE CARBONO Y HOLLÍN GRAFÍTICO CON VAPOR DE AGUA: ANÁLISIS COMPARATIVO POR ESPECTROSCOPIA ÓPTICA Y TAMAÑO DE PARTÍCULA

Resumen

Los nanotubos de carbono constan de uno o varios cilindros de carbono con semiestructuras de fullerenos en sus extremos. Así, se clasifican en nanotubos de una sola pared (SWCNTs – Single-Walled Carbon Nanotubes) y de pared múltiple (MWCNTs – Multi-Walled Carbon NanoTubes). La purificación trata de eliminar las impurezas producidas durante la síntesis, tales como carbono amorfo, fullerenos, partículas gráficas y partículas metálicas. En este contexto, el objetivo de este trabajo es el estudio experimental del tratamiento de SWCNTs y hollín gráfico con vapor de agua en un reactor tubular de cuarzo a presión atmosférica en un intervalo de temperaturas de 560 a 760°C. Este método de purificación se basa en la hipótesis de que los nanotubos de carbono tienen menor reactividad que las impurezas de carbono frente al vapor de agua a alta temperatura.

Se lleva a cabo un análisis de termogravimetría (TGA) para conocer el comportamiento de las muestras en atmósfera inerte. Además, se pone en marcha la instalación experimental para alcanzar las condiciones de trabajo ideales mostradas en el TGA. Los principales productos de gasificación se estudian mediante espectroscopía UV-VIS y NIR, y tamaño de partícula, siendo dispersados con anterioridad en una disolución acuosa de un tensoactivo. Mediante estos estudios se evalúa la influencia de la temperatura como variable de operación. Además, se realiza un análisis comparativo con otras muestras comerciales y modificadas de SWCNTs y MWCNTs con la intención de obtener una visión más general.

Se detecta que en las muestras de SWCNTs tratadas no existe una oxidación preferencial de las impurezas con respecto a los nanotubos de carbono. Además, a partir de una temperatura aproximada de 622°C, la compactación de las partículas predomina por encima de la rotura de los enlaces haciendo que el tamaño de partícula aumente en vez de disminuir. En la comparación con las muestras comerciales y modificadas se observa que la pureza de partida de la muestra SWCNT es más baja y no mejora con el tratamiento. Este hecho podría estar provocado precisamente por un contenido de nanotubos inicial bajo. La obtención de mayores o menores tamaños de partícula no guarda una relación clara con los distintos métodos de síntesis y tratamientos de las muestras.

1.	Introducción y objetivos	1
2.	Antecedentes	3
2.1	Estructura y propiedades de nanotubos de carbono.....	3
2.2	Síntesis de nanotubos de carbono	4
2.3	Purificación de nanotubos de carbono	5
2.4	Estudios relacionados.....	7
3.	Parte experimental	8
3.1	Materiales	8
3.2	Métodos	9
3.2.1	Termogravimetría.....	9
3.2.2	Tratamiento con vapor de agua	9
3.2.3	Tratamiento con ácido nítrico	11
3.2.4	Preparación de las dispersiones.....	11
3.2.5	Espectroscopía óptica	12
3.2.6	Tamaño de partícula.....	12
4.	Resultados y discusiones	14
4.1	Análisis de termogravimetría	14
4.2	Experimentos en el reactor de gasificación	15
4.2.1	Experimentos previos sin vapor de agua	15
4.2.2	Experimentos con vapor de agua.....	15
4.3	Tratamiento con ácido nítrico	17
4.4	Espectroscopía óptica	18
4.4.1	Experimentos con vapor de agua.....	19
4.4.2	Comparación con muestras comerciales y modificadas de SWCNTs y MWCNTs22	
4.5	Tamaño de partícula	29
4.5.1	Experimentos con vapor de agua.....	29
4.5.2	Comparación con muestras comerciales y modificadas de SWCNTs y MWCNTs30	
5.	Conclusiones	33
6.	Bibliografía	35
ANEXO A	Instalación experimental	37
A.1	Instalación experimental de purificación	37
A.1.1	Sistema de alimentación de gas.....	38
A.1.2	Sistema de purificación	40
A.1.3	Sistema de análisis	42
ANEXO B	Técnicas de caracterización	48
B.1	Espectroscopía Raman	48

B.2	Difracción de Rayos X.....	48
B.3	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	49
B.4	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	49
ANEXO C	Preparación y análisis de las muestras	50
C.1	Preparación de las muestras	50
C.2	Preparación de SDBS.....	51
C.3	Dispersión de las muestras.....	51
C.4	Tratamiento con ácido	53
ANEXO D	Perfil de temperaturas	54
D.1	Perfil de temperaturas	54
ANEXO E	Resultados experimentales	56
E.1	Resultados de los experimentos sin vapor de agua	56
E.1.1	Resultados de SWCNTs 4/1	57
E.1.2	Resultados de HG	58
E.2	Resultados de los experimentos con vapor de agua.....	58
E.2.1	Resultados de HG	59
E.2.2	Resultados de SWCNTs 4/1	60
E.3	Resultados de los análisis de espectroscopía óptica.....	61
E.3.1	Resultados de SWCNTs 4/1 y HG.....	61
E.3.2	Resultados de las muestras comerciales y modificadas de SWCNTs y MWCNTs 61	
E.4	Resultados de los análisis de tamaño de partícula	62
E.4.1	Resultados de SWCNTs 4/1	63
E.4.2	Resultados de las muestras comerciales y modificadas de SWCNTs y MWCNTs 64	

1. Introducción y objetivos

La nanociencia y la nanotecnología tienen por objetivo la síntesis y aplicación del material nano estructurado, en el que al menos una de sus 3 dimensiones está comprendida en el rango de unos pocos nanómetros, lo que conlleva efectos de confinamiento electrónico, dando origen a diversas propiedades especiales (1 nm = 10^{-9} m). Los descubrimientos recientes de diferentes nanoestructuras de carbono han motivado la investigación de sus aplicaciones en diversos campos y es por ello la importancia de la purificación de las mismas. Además, las perspectivas de aplicación de las nanoestructuras dependen en gran medida de su química superficial. Dentro de la categoría de materiales nanoestructurados se encuentran los nanotubos de carbono, cuyo descubrimiento ha tenido una gran importancia en la I+D en nanotecnología [1].

Los nanotubos de carbono son cilindros de carbono con un diámetro comprendido entre 0,1 y 100 nm. Estos cilindros pueden considerarse como láminas de grafeno enrolladas y las distintas conformaciones de enrollamiento tienen consecuencias en las propiedades del nanotubo de carbono [1]. Estas propiedades se derivan teóricamente en términos de los cilindros individuales, aunque muchos de estos cilindros presentan en la realidad impurezas y defectos.

El comportamiento físico-químico de los nanotubos y las impurezas es muy diverso y en su diversidad radican los métodos de purificación y análisis. El objetivo de la purificación es la eliminación de las impurezas producidas durante la síntesis, tales como carbono amorfo, fullerenos, partículas gráficas y partículas metálicas.

En este trabajo se estudia la purificación mediante una gasificación con vapor de agua (Ecuación 1.1). Este método de purificación se basa en la hipótesis de que los nanotubos de carbono tienen menor reactividad que las impurezas frente al vapor de agua a alta temperatura. Así, las impurezas podrían gasificarse selectivamente. Por otra parte, siempre hay que tener en cuenta que los nanotubos de carbono también pueden verse afectados por el tratamiento, no solo las impurezas, aunque en menor medida.



Además de la gasificación selectiva de impurezas, con este tratamiento oxidativo se consigue la apertura de los nanotubos de carbono. Los nanotubos abiertos ofrecen posibilidades como conductos para el flujo de fluidos de baja tensión superficial a través de sus poros cilíndricos. Se ha demostrado que la estabilidad oxidativa de los nanotubos

de carbono es mayor que la del carbono amorfo, pero puede ser inferior a la estabilidad oxidativa del carbono grafitico [3].

En este trabajo se realiza una comparativa de las muestras tratadas térmicamente con vapor de agua y distintas muestras de nanotubos de carbono. Con esta comparativa se obtiene una visión más general de los distintos métodos de purificación y sus consecuencias hacia los nanotubos de carbono.

Los nanotubos de carbono se presentan como una interesante alternativa de estudio e innovación. La purificación posibilita su uso en nuevas aplicaciones electrónicas, energéticas, mecánicas, ópticas, medicas, etc., que tienen un enorme interés científico e industrial.

En este contexto, el presente trabajo tiene por objetivo los siguientes apartados:

- Puesta a punto de un montaje experimental para el tratamiento de nanotubos de carbono y hollín grafitico con vapor de agua a temperatura elevada.
- Tratamiento de purificación de los nanotubos de carbono y hollín grafitico con vapor a varias temperaturas.
- Tratamiento de purificación de una muestra de nanotubos de carbono mediante un tratamiento con ácido.
- Preparación de dispersiones de los sólidos en un medio acuoso para su posterior análisis:
 - Análisis espectroscópico en la región del ultravioleta (UV) cercano, visible e infrarrojo cercano (NIR).
 - Análisis de tamaño de partícula mediante dispersión de luz dinámica (DLS).
- Comparación de los resultados de los análisis del punto anterior para las diferentes muestras preparadas, así como con otras muestras comerciales de nanotubos de carbono.

2. Antecedentes

En este apartado se presenta una breve revisión de la información recogida en los estudios científicos previos relacionados con el presente proyecto, incluyendo estructura, propiedades, síntesis y purificación de los nanotubos de carbono.

2.1 Estructura y propiedades de nanotubos de carbono

Una gran parte de las propiedades físicas de los nanotubos de carbono provienen conceptualmente del grafeno. En este, los átomos de carbono están organizados en un patrón hexagonal de escala atómica sp^2 , y este patrón es una estructura básica para otros materiales de carbono como fullerenos y nanotubos de carbono.

Los nanotubos de carbono se pueden clasificar en 2 grupos: nanotubos de una sola pared (SWCNTs – Single-Walled Carbon Nanotubes) y de múltiples paredes (MWCNTs – Multi-Walled Carbon NanoTubes). Para ambos nanotubos de carbono, pero en especial para los SWCNTs, su principal característica reside en una relación longitud/diámetro muy elevada. Su diámetro es del orden de los nanómetros y su longitud puede llegar hasta milímetros e incluso algunos centímetros [1].

- Los SWCNTs consisten en cilindros de carbono con semiestructuras de fullerenos en sus extremos y un diámetro entre 0.3 y 5.0 nm (los SWCNTs típicos tienen diámetro de alrededor de 1,4 nm y longitudes de 100 nm a 10 μ m) [3].
- Los MWCNTs consisten en varios cilindros de carbono coaxiales (de dos a diez) separados una distancia similar a la distancia interplanar del grafito, con un diámetro exterior de \sim 1,4 a 100 nm [3].

La razón por la cual se eligieron estos nanomateriales de carbono es debido a su gran versatilidad y sus excelentes propiedades, las cuales son diferentes en los SWCNTs y los MWCNTs. Estas propiedades dependen de su diámetro y longitud y de los defectos presentes en el nanotubo (vacantes o impurezas ocupando el lugar de un átomo de carbono). Pero también dependen de la forma en que están dispuestos los hexágonos de la lámina de grafeno en el cilindro.

Los índices de Hamada describen esta disposición y cuantifican esta cualidad de los nanotubos de carbono [4]. De esta manera, los SWCNTs podrán considerarse como metálicos o semiconductores. Los métodos de análisis de espectroscopía óptica no registran ninguna señal característica en los MWCNTs debido a su disposición cilíndrica coaxial. En los MWCNTs se observa un espectro óptico característico de un material de carbono genérico.

Algunas de las propiedades de los nanotubos de carbono les capacitan para ser utilizados en multitud de aplicaciones [1]. Estas propiedades se pueden clasificar en:

Eléctricas: Los SWCNTs pueden considerarse metálicos o semiconductores y los MWCNTs tienen un carácter generalmente metálico.

Ópticas: Producen corrientes eléctricas al ser iluminados con luz visible, presentan fotoluminiscencia y son absorbentes de radiación visible e infrarroja.

Térmicas: Estabilidad a altas temperaturas y alta conductividad térmica.

Químicas: Posibilidad de acoplar estructuras químicas a ambos lados del nanotubo para dotarlo de nuevas funcionalidades.

Mecánicas: Estabilidad contra deformaciones.

2.2 Síntesis de nanotubos de carbono

Uno de los mayores problemas de la síntesis de nanotubos es conseguir una producción masiva de uso comercial sin perder calidad. Los intentos de aumentar la productividad vienen acompañados por importantes pérdidas de pureza.

Existen varias técnicas que se han desarrollado para fabricar nanotubos de carbono que implican procesos con fuentes de carbono sólido (descarga de arco eléctrico y ablación por láser) o fuentes de carbono gaseoso (deposición química en fase vapor).

Descarga de arco eléctrico: Esta síntesis está asociada a las altas temperaturas (entre 3000 - 4000°C [5]) obtenidas al hacer pasar una elevada corriente entre dos electrodos de grafito a una presión subatmosférica de gas helio. En la técnica de descarga de arco eléctrico las altas temperaturas y los catalizadores metálicos permiten producir SWCNTs y MWCNTs con pocos defectos estructurales. Sin embargo, los productos contienen impurezas de carbonos amorfos y fullerenos.

Ablación con láser: En esta técnica la energía necesaria es proporcionada por un láser incide sobre una muestra de grafito conteniendo metales catalíticos. Cuando se aumenta la potencia del pulso del láser, el diámetro de los tubos se adelgaza [1]. La técnica de ablación con láser produce SWCNTs con una gama de diámetros controlable dependiendo de la temperatura. Sin embargo, tiene un elevado coste.

Deposición química en fase vapor (CVD): La síntesis por deposición química en fase vapor permite que los nanotubos de carbono crezcan sobre diferentes materiales soporte e involucran la descomposición química de un hidrocarburo [6]. La deposición química en fase vapor se trata del proceso más sencillo a escala industrial debido a la baja temperatura requerida en las condiciones de operación. Esta técnica podría emplearse para fabricar nanotubos largos, necesarios en las fibras empleadas para materiales compuestos. Sin embargo, se suelen producir MWCNTs con bastantes defectos.

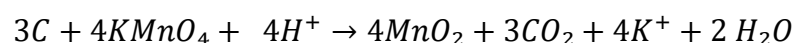
HipCo (High-Pressure CO Conversion): Se trata de una de las variantes del método CVD y consiste en la descomposición de monóxido de carbono a altas presiones y temperaturas, para la formación de SWCNTs [1].

La principal desventaja de los métodos para la síntesis de SWCNTs y MWCNTs radican en la formación de carbono amorfo y partículas metálicas recubiertas con carbono. Como modelo de las impurezas presentes en los SWCNTs, en este trabajo fue seleccionado el hollín grafitico (HG) con la intención de analizarlo y posteriormente compararlo con las muestras de SWCNTs y MWCNTs.

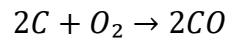
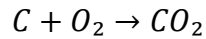
2.3 Purificación de nanotubos de carbono

Las impurezas más frecuentes en las muestras de nanotubos de carbono son el carbono amorfo, las partículas metálicas y las nanopartículas grafiticas. El carbono amorfo está formado por nanopartículas de carbono con una estructura no cristalina, que generalmente afectan de manera negativa a las propiedades de las muestras de nanotubos. El objetivo de la purificación es separar los nanotubos de las partículas indeseables producidas durante la síntesis. Sin embargo, esta separación presenta grandes dificultades. En general, los procesos de purificación se clasifican en tres categorías: Las dos primeras engloban procesos de oxidación selectiva de las impurezas de las muestras de nanotubos de carbono mientras que la tercera categoría se refiere a procesos físicos de separación.

Tratamientos de oxidación en la fase líquida: Generalmente se trata de la eliminación del metal catalizador, empleado en la síntesis de los nanotubos, por contacto con ácidos. Los ácidos utilizados suelen ser HCl, HNO₃, H₂SO₄ o mezclas de ellos [7]. En algunas ocasiones, parte del carbono amorfo también es susceptible de ser eliminado mediante el tratamiento con ácidos. Alternativamente se utilizan métodos de oxidación con permanganato de potasio en solución ácida (Ecuación 2.1).



Tratamientos de oxidación con gases o vapores: La oxidación a temperaturas elevadas puede ser ejemplificada por la Ecuación 2.2:



Diversos estudios llegan a la conclusión de que la selectividad en el proceso oxidativo de purificación depende de la temperatura y el tiempo de tratamiento [6]. Sin embargo, en la oxidación no solo puede producirse la eliminación de las impurezas, sino que también pueden verse afectados, en menor medida, los nanotubos de carbono.

Purificación física: Este método separa los nanotubos de carbono de las impurezas mediante las diferencias en su tamaño de partícula, relación de aspecto y propiedades magnéticas. En comparación con la purificación química, este método no afecta a la integridad de los nanotubos, evitando la incorporación de defectos en su estructura.

- *Tratamientos de ultrasonidos:* Separación de las partículas debido a las vibraciones ultrasónicas. Los ultrasonidos de alta potencia logran dispersar y desaglomerar a los nanotubos en un componente tensoactivo debido a la cavitación generada en los líquidos por las ondas de alta intensidad [6].
- *Tratamientos de purificación magnética:* Eliminación de impurezas ferromagnéticas en una suspensión líquida de la muestra de nanotubos mediante la utilización de un campo magnético. De esta manera, se podrían obtener SWCNTs de alta pureza [6].
- *Microfiltración:* En estas filtraciones se tienen que utilizar filtros especiales con una porosidad específica para los nanotubos de carbono, debido a su pequeño tamaño del orden de μm . Las nanopartículas que pasan por el medio poroso son metales catalizadores, carbonos amorfos y fullerenos [7].
- *Centrifugación:* Separación de los componentes de los nanotubos de carbono, presentes en una dispersión acuosa, por la acción de una fuerza

centrífuga. Esta separación necesita velocidades altas en el rotor de la centrífuga y en general se basa en que las impurezas sean más densas que los nanotubos.

En general el análisis de los resultados de la purificación de los nanotubos de carbono se lleva a cabo a través de técnicas de caracterización como las siguientes: Análisis termogravimétrico, espectroscopía óptica, espectroscopía Raman, difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión (TEM) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Para una mayor información acerca de las distintas técnicas de caracterización para los nanotubos de carbono, consultar Anexo B.

2.4 Estudios relacionados

En bibliografía, se han encontrado otros trabajos relacionados con nanotubos de carbono en los que se abordan los aspectos que se resumen a continuación:

Se puede destacar un estudio sobre la purificación de los nanotubos de carbono con vapor de agua a alta temperatura, donde se comparó la purificación con vapor y el tratamiento estándar de purificación de ácido nítrico, llegando a la conclusión de que el vapor es menos agresivo hacia la estructura tubular de los nanotubos de carbono y forma menos grupos funcionales [8].

En otro estudio se compara el efecto que produce la oxidación de MWCNTs y SWCNTs mediante el tratamiento con vapor y posterior tratamiento con ácido nítrico. Se llega a reducir la cantidad de impurezas metálicas por debajo de 0,01% en peso [9].

Otro artículo relacionado con el tratamiento de purificación de nanotubos de carbono estudia la posibilidad de un tratamiento con ácido clorhídrico posterior al tratamiento con vapor. De esta manera, las partículas catalíticas expuestas se pueden disolver por tratamiento con ácido sin que haya daños en la estructura tubular del nanotubo de carbono puesto que el ácido clorhídrico no es oxidante [10].

A pesar de lo anterior, la purificación de los nanotubos de carbono mediante un único tratamiento con vapor no ha sido totalmente estudiada en profundidad. La intención del presente TFG es valorar la posibilidad de purificar SWCNTs mediante un tratamiento oxidativo con vapor de agua, comparando los resultados con distintas muestras SWCNTs y MWCNTs comerciales o previamente caracterizadas.

3. Parte experimental

En este apartado se describe la metodología seguida en el desarrollo del trabajo, los materiales utilizados, las condiciones de operación, el procedimiento experimental y una breve descripción de la instalación utilizada para el tratamiento con vapor de agua. El trabajo ha sido realizado en el Grupo de Nanoestructuras de Carbono y Nanotecnología del Instituto de Carboquímica, ICB – CSIC.

3.1 Materiales

El material de nanotubos de carbono (SWCNT 4/1) fue previamente sintetizado en el Instituto de Carboquímica ICB - CSIC mediante el método del reactor de arco eléctrico [11] y ha sido ampliamente estudiado [12]. Se trata de un material en polvo negro que contiene SWCNTs de diámetro promedio en torno a 1,5 nm y longitudes que alcanzan 1 μm . La riqueza en SWCNTs es de aproximadamente un 15% en masa, estando acompañados los SWCNTs de partículas metálicas (Ni \sim 17,5 %; Y \sim 2,6 %; en peso) [13], impurezas gráficas y carbono amorfo.

El hollín grafitico (HG) había sido también sintetizado en el ICB en el reactor de arco eléctrico, a partir de barras de grafito, en las mismas condiciones que fue sintetizado el material SWCNT 4/1 pero en ausencia de catalizadores metálicos. El HG está compuesto mayoritariamente por partículas casi esféricas con un ordenamiento de capas de grafito concéntricas.

Se escogieron otras muestras comerciales de SWCNTs y MWCNTs para la comparación de resultados:

La muestra de SWCNTs Comocat, que fue comprada a Sigma Aldrich (Ref. 704121), es sintetizada por un método de CVD. Se trata de un material en polvo que contiene SWCNTs de diámetro promedio 0,9 nm y longitudes variables entre 0,3 y 2,3 μm . La masa de impurezas metálicas es $<$ 10% en peso.

Se adquirieron SWCNT (calidad AP-SWNT) de la empresa Carbon Solutions Inc., Riverside, California [14]. Este material en polvo se sintetizó mediante el método del reactor de arco eléctrico utilizando un catalizador Ni / Y. Los SWCNTs tienen un diámetro promedio de 1,4 nm y contienen $<$ 30% en peso de residuo metálico.

Los MWCNTs (calidad NC 7000) se adquirieron de Nanocyl (Sambreville, Bélgica, UE). Este material se sintetizó mediante un método de CVD. Los nanotubos tienen un diámetro promedio de 9,5 nm y longitudes promedio de 1,5 μm . La masa de impurezas metálicas, incluyendo óxidos metálicos, es de aproximadamente un 10%.

Dos muestras del material NC 7000 fueron oxidadas mediante reflujo con ácido nítrico. Una de ellas fue preparada previamente por el Instituto de Carboquímica ICB – CSIC con un tiempo de oxidación de 12 horas. La otra muestra se preparó siguiendo el mismo procedimiento experimental, pero con un tiempo de oxidación de 2 horas (Información ampliada en el Anexo C.4).

Otras dos muestras del material NC 7000 se modificaron previamente en el Instituto de Carboquímica ICB – CSIC mediante un método de funcionalización química covalente (modificación química de las nanoestructuras para mejorar su uso en aplicaciones). Ambas muestras se funcionalizaron por reacción con el correspondiente compuesto de diazonio, una con grupos heptadecafluorooctilo fenilo [15] y otra con grupos terminados en SO₃H [16].

El surfactante dodecibencilsulfato de sodio (SDBS) fue comprado a Sigma-Aldrich, España [Ref. 71725 Sigma]. El nitrógeno, de calidad técnica, fue suministrado por Carbueros Metálicos.

3.2 Métodos

3.2.1 Termogravimetría

Para la comprobación del correcto funcionamiento de la instalación de tratamiento con vapor de agua, se lleva a cabo un análisis termogravimétrico comparativo. El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica analítica en la que la masa de la muestra se registra respecto al tiempo mientras varía la temperatura, en una atmósfera controlada.

El TGA se lleva a cabo en el TG 209 F1 Libra, Netzsch. El análisis fue realizado con una rampa de temperaturas de 5°C/min y un tiempo final de estabilización de 10 min a la temperatura de 1000°C. La intención de estos análisis es saber la variación de masa de nuestra muestra en atmósfera inerte (nitrógeno) hasta una temperatura elevada (1000°C). Este registro dará información sobre si la muestra pierde masa térmicamente. De esta forma se contrastan, mediante un experimento en el reactor de gasificación, a atmósfera inerte y misma temperatura, que la instalación funciona correctamente.

3.2.2 Tratamiento con vapor de agua

Primeramente, se llevó a cabo el montaje de la instalación y la calibración de la rampa de temperaturas para conocer con precisión las condiciones de operación dentro del reactor. Después se realizaron los tratamientos de las muestras SWCNTs 4/1 y HG a varias temperaturas y se determinó la pérdida de masa en el tratamiento.

Montaje y calibración de temperatura

Las partes de la instalación, en el sentido de flujo del gas portador, son las siguientes (Figura 3.1): Bombona de nitrógeno, manómetro, caudalímetro digital (Brooks, presión máxima de entrada 8 bar, temperatura de trabajo 0 - 50°C), borboteador introducido en un baño de aceite mineral, reactor cilíndrico de cuarzo (Afora – Fisher Scientific), horno (Carbolite, temperatura máxima 1200°C) y borboteador final. Todo ello acompañado de una red de tuberías de acero, poliamida y goma, debidamente conectadas mediante tuercas y bridas. Para más información consultar el Anexo A.

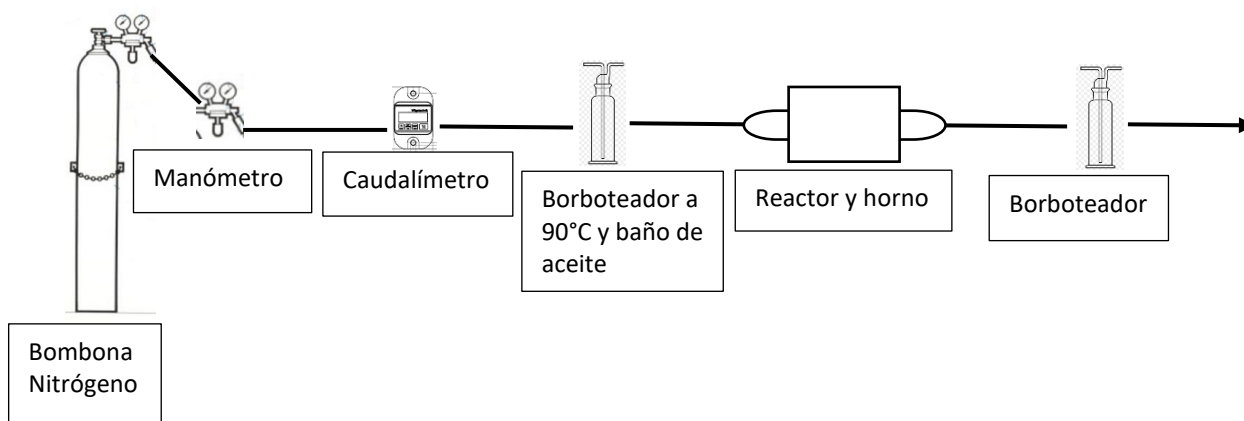


Figura 3.1 Esquema de la instalación experimental.

La calibración de temperaturas en el reactor se llevó a cabo en las mismas condiciones de operación en las que se iba a trabajar con las muestras. La temperatura dentro del reactor se midió con un termopar dentro de una vaina de cuarzo en el interior del reactor y se llevó a cabo una rampa de temperaturas manual desde el controlador del horno. Dicha rampa de temperaturas consistió en un aumento de 10°C/min hasta las temperaturas de consigna, y una estabilización de 2 min, una vez alcanzadas, para la medición en el termopar. Para más información consultar el Anexo D.

Puesta en marcha del experimento

Las muestras de SWCNTs 4/1 y HG, previamente pesadas, se depositaron en una navicilla cerámica que se introdujo en el reactor de cuarzo por uno de sus laterales. Se realizó una purga de 2 horas a un caudal de 1000 ml/min con el objetivo de eliminar todo el aire residual que se pudiera quedar en los elementos de la instalación. Una vez realizada la purga se cambió el caudal a 250 ml/min y se subió la temperatura del baño de aceite a 90- 100°C. Una vez alcanzada la temperatura en el baño de aceite, se puso en marcha la rampa de temperaturas, programada en el controlador del horno. Dicha rampa de temperaturas se definió introduciendo los siguientes parámetros: Velocidad de aumento de la temperatura (10°C/min), temperatura final (variable respecto a cada experimento) y tiempo de operación en la temperatura final (2 horas).

Una vez terminado el experimento programado se apagó el horno y se dejó enfriar el reactor. A temperaturas inferiores a 250°C no tiene lugar el proceso de combustión, de modo que se puede dejar de circular gas inerte.

Pesada final de las muestras

Al finalizar el experimento, se recogía la navicilla con la muestra. Al trabajar con vapor de agua, pueden quedar restos de agua condensada en la muestra. Por lo tanto, se realizaría un secado al conjunto de navicilla y muestra posterior al experimento.

El último dato de peso de la muestra después del secado fue usado para determinar el % de pérdida de masa o gasificación, en el experimento (Ecuación 3.1).

$$\% \text{ Pérdida de masa} = \frac{\text{peso inicial} - \text{peso final}}{\text{peso inicial}} * 100 \quad \text{Ecuación 3.1}$$

3.2.3 Tratamiento con ácido nítrico

Una muestra NC 7000 se trató con ácido nítrico 1,5 M para compararla con el resto de las muestras. Se dispersaron 102,4 mg de NC 7000 en ácido nítrico, obteniendo una concentración de 1 mg/ml. Este tratamiento con ácido se llevó a cabo a reflujo en un matraz de vidrio esférico durante 2 horas (Figura 3.2).

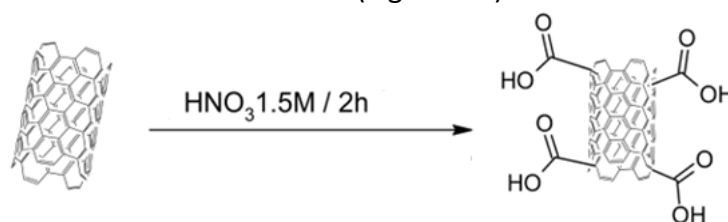


Figura 3.2 Esquema de la reacción de un nanotubo con ácido nítrico.

Después del ataque con ácido nítrico se realizó una filtración a vacío del NC 7000. Debido a la acidez del disolvente se utilizó un papel de filtro especial, *Isopore membrane filters* (3.0 µm TSTP). Tras la filtración se secó la muestra en la estufa a 80 °C durante 12 horas para su posterior pesada y análisis.

3.2.4 Preparación de las dispersiones

Para analizar los materiales de nanotubos de carbono tratados y preparados anteriormente, se realizó una suspensión de los mismos en SDBS al 0,5 % mg/ml, de concentración 0,1 mg/ml, con ayuda de una sonda de ultrasonidos de 400 W a una frecuencia de 0,5 y un 60% de potencia durante 1 hora.

Los SWCNTs presentan fuerzas de atracción muy altas entre sí. Las técnicas de mezcla comunes no proporcionan la energía necesaria para desacoplar los nanotubos

de carbono. Se ha demostrado que los ultrasonidos logran dispersar y desaglomerar a los nanotubos en un componente tensoactivo (SDBS) debido a la cavitación generada en los líquidos por las ondas de alta intensidad.

Los nanotubos de carbono son hidrófobos y, por tanto, presentan dificultades de dispersión en agua. Es por ello la necesidad de utilizar un aditivo tensoactivo. Una posibilidad es utilizar SDBS porque su anillo bencénico proporciona interacciones de apilamiento de los orbitales π con la estructura de pared tubular de tipo grafeno, de suficiente resistencia para adherirse a tubos individuales y de este modo evitar que se agreguen [3].

El material de SWCNTs 4/1 tiene restos metálicos de níquel e itrio. Tras el tratamiento con vapor podrían adquirir oxígeno y convertirse en Ni_2O_3 e Y_2O_3 . Para eliminar estos restos metálicos más pesados que los nanotubos de carbono, así como otros grandes agregados que puedan quedar, se realizó una centrifugación a 4500 rpm durante 30 minutos. De esta manera se aseguró la homogeneidad de la suspensión para los análisis de espectroscopía y tamaño de partícula.

3.2.5 Espectroscopía óptica

La espectroscopía óptica se realizó en un espectrómetro UV-2401(PC) Shimadzu, para el rango de UV-VIS (entre 200 y 900 nm) y un espectrómetro Vertex 70 para el rango del NIR (entre 780 y 1350 nm). El fundamento de la espectroscopía de absorbancia está en la atenuación de un haz de radiación por una especie absorbente. Para el espectro UV-VIS y NIR se utilizan cubetas de cuarzo sintético con un camino óptico de 1 cm. Estas cubetas de cuarzo permiten la obtención de espectros en el UV cercano debido a que el cuarzo es transparente en este rango de longitud de onda.

Primeramente, se realiza un barrido de línea base con SDBS para establecer el patrón de referencia. A continuación, se analizan las muestras para obtener una relación semicuantitativa de masa de nanotubos de carbono respecto a la masa global de la muestra dispersada. Para poder comparar las muestras y determinar su purificación respecto de la original se diluyeron todas las dispersiones en SDBS hasta alcanzar un valor de absorbancia de 0,4 en los nanotubos de carbono a un nivel de longitud de onda de 850 nm.

3.2.6 Tamaño de partícula

Las muestras diluidas según la medida de espectroscopía óptica fueron analizadas en Zetasizer Nano ZS de Malvern. Este equipo es capaz de calcular un tamaño hidrodinámico promedio de las partículas en suspensión mediante la técnica de dispersión de luz dinámica. Este tamaño hidrodinámico promedio lógicamente guarda

relación con la longitud del nanotubo de carbono. Las muestras diluidas se ajustaron a los valores de absorbancia establecidos anteriormente, por lo que la comparación de tamaño de partícula es directa.

Las aplicaciones típicas de la dispersión de la luz dinámica son la caracterización de partículas, emulsiones o moléculas que se han dispersado o disuelto en un líquido. El movimiento Browniano (movimiento aleatorio) de las partículas o moléculas en suspensión hace que la luz láser se disperse con diferentes intensidades. Con el análisis de estas fluctuaciones de intensidad se obtiene la velocidad de movimiento Browniano y por lo tanto el tamaño de partícula mediante la relación de Stokes-Einstein [17] (Ecuación 3.2).

$$D = \frac{\mu kT}{6\pi\eta r} \quad \text{Ecuación 3.2}$$

Donde D es la constante de difusión, μ , la movilidad de la partícula, k, la fuerza aplicada, T, la temperatura absoluta, η , la viscosidad del fluido y r el radio esférico de la partícula.

El análisis de tamaño de partícula proporciona un estudio de las muestras tratadas con vapor, mediante una comparación de radios hidrodinámicos de las partículas. De esta manera se podrá tener una idea del grado de rotura por oxidación superficial sufrido. Una purificación agresiva podría llevar a una menor longitud del nanotubo de carbono debido a una rotura en los enlaces.

4. Resultados y discusiones

A continuación, se muestran los resultados de los experimentos del tratamiento con vapor de agua a alta temperatura. Los análisis de espectroscopía óptica y tamaño de partícula se comparan con otras muestras comerciales de SWCNTs y MWCNTs.

4.1 Análisis de termogravimetría

La estabilidad de los nanotubos se caracterizó por TGA en atmosfera inerte. A continuación, se muestran los resultados de los análisis de TGA para las muestras originales de SWCNTs 4/1 y HG (Figura 4.1).

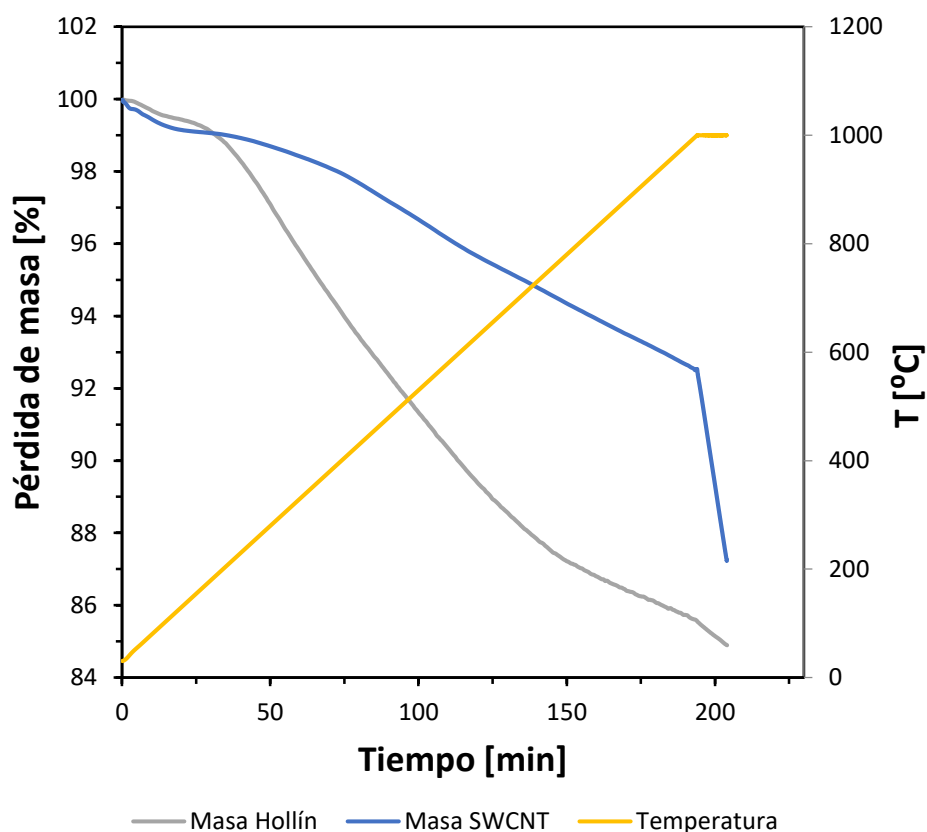


Figura 4.1 Análisis termogravimétrico de SWCNTs y HG, atmosfera de N₂ a 5°C/min.

La muestra de HG sufre una pérdida de masa de un 14,45 % en atmosfera inerte hasta la temperatura de 1000°C. Esta pérdida de masa se asigna a la descomposición térmica de grupos oxigenados superficiales en forma de CO y CO₂. De esta manera, si no hay heteroátomos, el carbono amorfo no tiene porqué descomponerse. Cuanto más oxidado está el carbono, más inestable térmicamente.

Como se puede comprobar en la Figura 4.1, la muestra de SWCNTs 4/1 sufre una pérdida de masa de un 7,8 % hasta la temperatura de 1000°C, aunque se alcanza un total de 12,8 % de pérdida después de 10 minutos adicionales a 1000°C. Por tanto, el tiempo de estabilización a la temperatura de 1000°C afecta a la pérdida de masa. Esta pérdida de masa se asigna a la descomposición térmica de grupos oxigenados superficiales en forma de CO y CO₂. Para ambas muestras la descomposición térmica se produce de manera continua por lo que no se pueden obtener temperaturas críticas de descomposición.

4.2 Experimentos en el reactor de gasificación

4.2.1 Experimentos previos sin vapor de agua

A continuación, se muestran los resultados obtenidos en los experimentos previos (Tabla 4.1). Estos experimentos se realizaron en atmosfera de nitrógeno sin vapor de agua, con todos los elementos de la instalación en marcha.

Tabla 4.1 Experimentos previos sin vapor de agua.
En todos los casos la temperatura dentro del reactor es 756°C.

Número de Experimento	Muestra inicial	Peso inicial [mg]	Peso final [mg]	Pérdida de masa [%]
1	SWCNTs 4/1	22,20	18,10	18,47
2	SWCNTs 4/1	23,90	19,90	16,74
3	SWCNTs 4/1	20,70	17,20	16,91
4	SWCNTs 4/1	21,60	19,50	9,72
5	SWCNTs 4/1	23,60	21,50	8,90
6	HG	20,50	14,50	29,27

En los primeros experimentos hubo problemas de oxidación/combustión, como se deduce de la comparación de los porcentajes gasificados con los resultados del análisis de TGA (Figura 4.1). El mayor porcentaje de gasificación se debía a una entrada de aire. Se modificaron los elementos de la instalación hasta obtener resultados similares al TGA.

4.2.2 Experimentos con vapor de agua

Una vez puesta a punto la instalación, se realizaron los experimentos con vapor de agua (Tablas 4.2 y 4.3).

Tabla 4.2 Experimentos de HG con vapor de agua. T es la temperatura dentro del reactor.

<i>Muestra</i>	<i>T [°C]</i>	<i>Peso inicial [mg]</i>	<i>Peso final [mg]</i>	<i>Pérdida de masa [%]</i>
HG589	589	21,00	17,50	16,67
HG606	606	24,80	18,30	26,21
HG622	622	21,10	13,30	36,97
HG640	640	20,50	12,60	38,54
HG674	674	26,00	11,70	55,00
HG707	707	22,80	4,90	78,51
HG756	756	24,90	3,90	84,34

Tabla 4.3 Experimentos de SWCNTs 4/1 con vapor de agua. T es la temperatura dentro del reactor.

<i>Muestra</i>	<i>T [°C]</i>	<i>Peso inicial [mg]</i>	<i>Peso final [mg]</i>	<i>Pérdida de masa [%]</i>
NT589	589	23,60	15,90	32,63
NT606	606	23,40	16,20	30,77
NT622	622	23,00	17,00	26,09
NT707	707	22,00	11,10	49,55
NT756	756	21,90	6,30	71,23

En las muestras de HG se observa un aumento de la gasificación con respecto a la temperatura. Sin embargo en las muestras de SWCNTs se observa una gasificación descendente con respecto a la temperatura en el rango de alrededor de 600-650°C (Figura 4.2). Esto podría estar provocado por la retención de oxígeno por parte de los metales para la formación de Ni_2O_3 e Y_2O_3 . La muestra NT756 tiene una gasificación elevada, quedando únicamente óxidos metálicos Ni_2O_3 e Y_2O_3 .

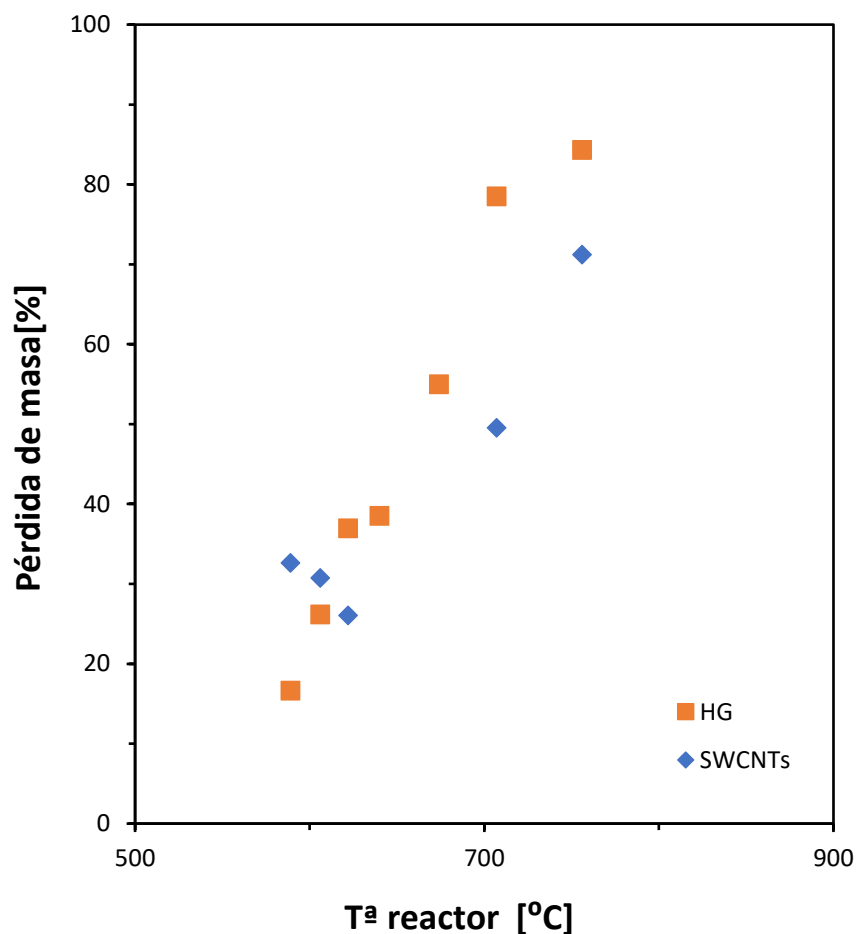


Figura 4.2 Comparación entre la pérdida de masa de HG y SWCNTs 4/1 frente a la temperatura en los tratamientos con vapor de agua.

En general, se observan pocas diferencias entre las muestras de HG y SWCNTs 4/1, lo que parece indicar que la gasificación afectó tanto a los nanotubos de carbono como a las nanopartículas de grafito o carbono amorfo. Esto lleva a pensar que no hubo una oxidación preferencial de las impurezas en la muestra SWCNTs 4/1, es decir, el proceso no fue efectivo como método de purificación.

4.3 Tratamiento con ácido nítrico

El tratamiento con ácido nítrico de las muestras de nanotubos de carbono es una solución sencilla y habitual para la eliminación de metal catalizador [6]. Tras el tratamiento con ácido se obtuvo una muestra de 91,6 mg de NC 7000 (HNO₃), lo que supone un 10,54 % de desaparición respecto de la muestra inicial (102,4 mg). El ácido afecta fundamentalmente al metal, por lo que se puede suponer que la pérdida sufrida en el tratamiento ácido se debe íntegramente a la eliminación del metal.

4.4 Espectroscopía óptica

El método de análisis de espectroscopía de absorción revela aspectos importantes de la estructura electrónica, diámetro y simetría del SWCNTs. Las señales del espectro muestran abundante información acerca de la calidad cristalina de las muestras. Los nanotubos de carbono están estructurados por una hibridación sp^2 del grafeno y tienen bajo porcentaje de orbitales sp^3 . La diferencia en la actividad química de los nanotubos se determina por la relación de enlaces sp^2 y sp^3 [3]. El espectro de absorción óptica refleja las transiciones electrónicas características de SWCNTs. Los espectros ópticos no registran ninguna señal característica en los MWCNTs debido a su disposición cilíndrica coaxial.

Las transiciones en el espectro de absorción permiten diferenciar los SWCNT de otros elementos presentes en las muestras. De este modo la transición M_{11} en SWCNT metálicos y las transiciones S_{11} y S_{22} en SWCNT semiconductores ayudan a caracterizar la pureza de las muestras de nanotubos. Las bandas M_{11} , S_{11} y S_{22} proceden de las transiciones electrónicas permitidas entre dos singularidades de van Hove. La transición que realizan los electrones es del nivel 1 ocupado al nivel 1 desocupado, o del nivel 2 ocupado al nivel 2 desocupado, nunca entre nivel 1 y 2. De esta forma se obtienen las señales en el espectro de absorción. A una mayor proporción de nanotubos, mayor número de transiciones y mayor intensidad de las bandas.

La intensidad y la anchura de las señales características de los SWCNTs permiten la evaluación de la pureza de la muestra. Concretamente para los SWCNTs obtenidos por el método de arco eléctrico, se puede hacer una estimación semicuantitativa mediante el cálculo del índice de pureza (IP) a partir de la señal de la banda S_{22} [18]:

$$IP = \frac{A_b}{A_t} \quad \text{Ecuación 4.1}$$

Donde A_t es el área total bajo la banda S_{22} hasta el eje de abscisas, y A_b es el área de la banda S_{22} descontando el fondo espectral con una base lineal (Figura 4.3). El numerador (A_b) representa la fuerza de las transiciones resonantes en una distribución de diámetro variable de los SWCNTs y es proporcional a la masa de los mismos. El denominador (A_t) es la señal de fondo causada por una serie de factores tales como absorción de impurezas carbonosas o dispersión de luz en muestras turbias [19].

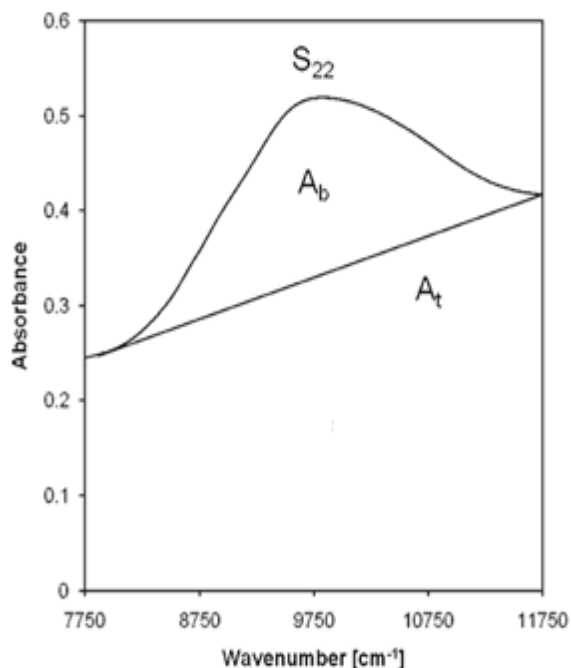


Figura 4.3 Ilustración esquemática del IP de un espectro electrónico de SWCNTs en el NIR [19].

La intensidad relativa de las bandas espectrales de los SWCNTs y el IP aumentan a medida que el contenido de impurezas de carbono disminuye. La determinación experimental de IP se realiza a bajas concentraciones de SWCNTs en suspensión para evitar contribuciones de dispersión de la luz. Por otro lado, el IP de los SWCNTs en SDBS aumenta durante la centrifugación debido a la sedimentación de materiales grafiticos y ciertas cantidades de carbono amorfo e impurezas metálicas [19].

4.4.1 Experimentos con vapor de agua

A continuación, se muestra el espectro UV-VIS y NIR completo y se procede a analizar las zonas críticas de M_{11} y S_{22} de las muestras de SWCNTs 4/1 original y dos de las muestras tratadas con vapor (Figura 4.4). Además, en esta Figura 4.4 se incluye la muestra original de HG. Para ver los espectros de todas las muestras obtenidas en los experimentos con vapor de agua, consultar el Anexo E.3.

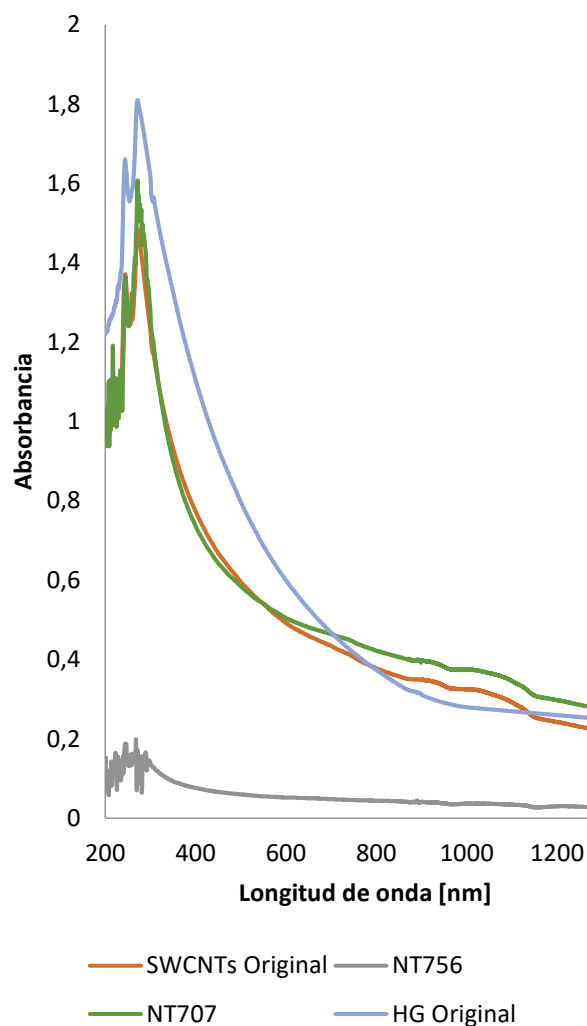


Figura 4.4 Espectro UV-VIS + NIR para las muestras de SWCNTs 4/1 original y tratadas con vapor de agua y la muestra de HG original.

El espectro de absorción de la muestra NT756 presenta menor intensidad en comparación con el resto, debido a la gasificación de la práctica totalidad del material de carbono. Es decir, la señal que se observa se debe a las impurezas metálicas de la muestra inicial que no se consumen durante la gasificación. En ninguno de los materiales tratados con vapor de agua a distintas temperaturas se observa el aumento de la intensidad de las señales características de SWCNTs. Es decir, no se aprecia una purificación de los nanotubos.

Los espectros de la Figura 4.5 reflejan intensidades muy débiles de la banda M11 en la región del visible. Dentro de la debilidad generalizada de las señales de absorbancia de los SWCNTs en estas muestras, la banda S22 en el NIR es una de las que más se aprecia. Los espectros ópticos NIR de la muestra SWCNTs 4/1 original y NT707 se encuentran ampliados en la Figura 4.5. Esta es la zona donde se puede observar el domo de la transición S22.

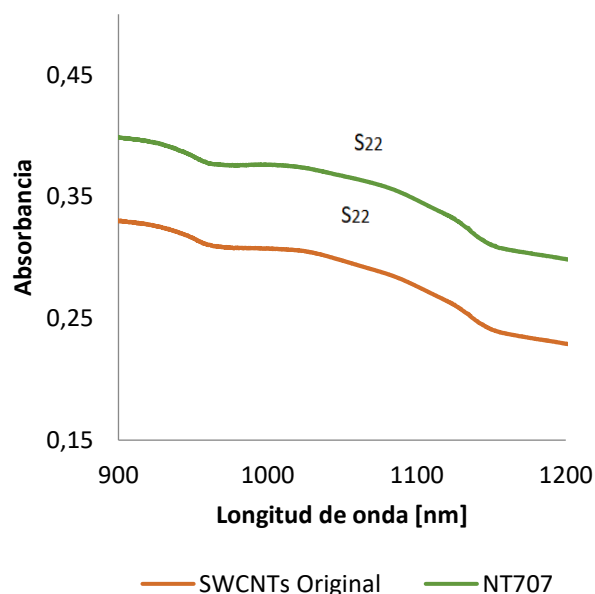


Figura 4.5 Espectro NIR en la zona crítica de localización de la transición S22 para la muestra SWCNTs original y NT707 tratada con vapor de agua.

En la Figura 4.5 se puede comparar la intensidad del domo de S22 para la muestra NT707 respecto de la original. Para visualizar con facilidad el grado de purificación de las muestras de SWCNTs 4/1 se calcula el IP entre valores límite de longitud de onda de 960 y 1150 nm. Este cociente IP sería idealmente independiente de la concentración. A una mayor concentración aumentaría proporcionalmente el área debajo de la curva referida a la masa de impurezas, pero también aumentaría el área del domo referida a nanotubos. Este es uno de los motivos por el que el cálculo del IP es un buen método comparativo (Tabla 4.4). La Figura 4.6 presenta gráficamente los valores obtenidos para el IP en los experimentos con vapor de agua y las muestras originales.

Tabla 4.4 Cálculo del IP en la zona del NIR para las muestras SWCNTs 4/1 y HG originales, y SWCNTs 4/1 tratadas con vapor de agua.

Muestra	A_t	A_b	$IP=A_b/A_t$	Observaciones
SWCNTs 4/1	53,96	2,42	0,045	Contenido aprox. 15% SWCNT
HG	45,48	0	0	No hay nanotubos
NT589	65,71	2,10	0,032	Pérdida nanotubos
NT606	8,24	0,10	0,012	Pérdida nanotubos
NT622	65,72	2,23	0,034	Pérdida nanotubos
NT707	64,21	1,99	0,031	Pérdida nanotubos
NT756	66,88	2,67	0,040	Pérdida nanotubos

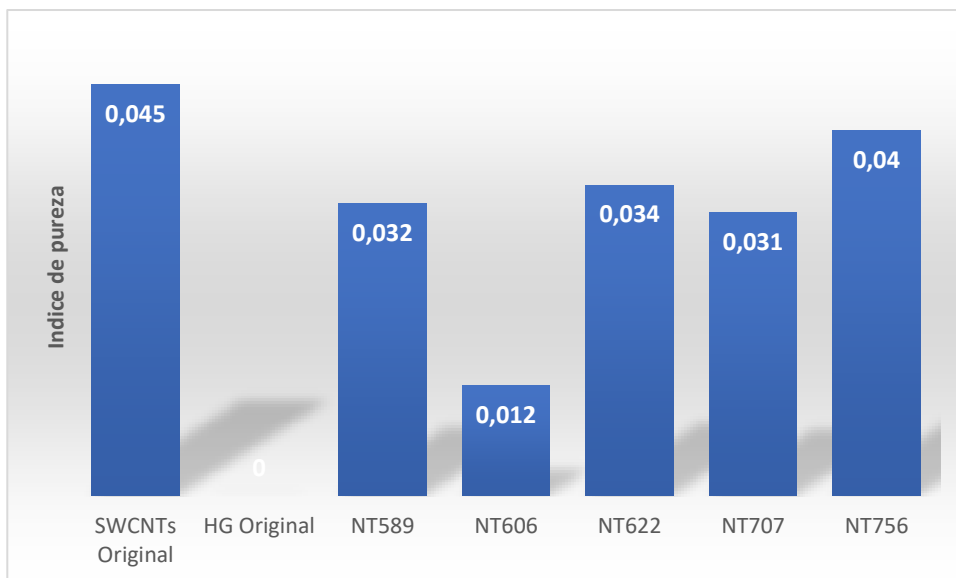


Figura 4.6. Representación gráfica de IP NIR para las muestras tratadas con vapor de agua y las muestras originales.

A un mayor IP, mayor es el % de masa de nanotubos en la muestra. Como se puede observar en los resultados de la Figura 4.6, la muestra gráfica de hollín no contiene nanotubos de carbono. Además, el índice de pureza de la muestra SWCNTs original es superior a las muestras tratadas. Por este motivo, no existe una gasificación preferencial de las impurezas respecto de los nanotubos de carbono, es decir, se consumen de igual manera y proporcionan resultados de IP peor que la muestra original. Por tanto, hay que buscar otro método más efectivo cambiando el protocolo.

4.4.2 Comparación con muestras comerciales y modificadas de SWCNTs y MWCNTs

A continuación, se presenta el espectro UV-VIS y NIR completo de las muestras de SWCNTs y MWCNTs que se han explicado en la parte experimental (Figura 4.7) y se procede a analizar las zonas de las transiciones M₁₁, S₂₂ y S₁₁. Se realiza una comparación con la muestra SWCNTs 4/1 original que se ha analizado en el apartado 4.4.1.

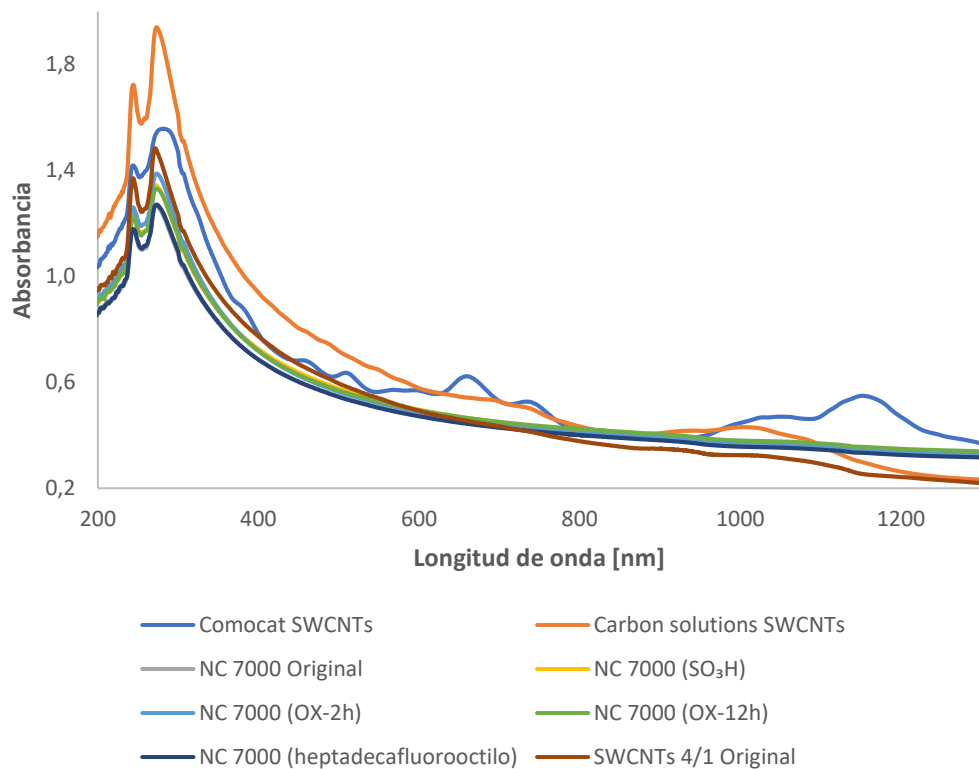


Figura 4.7 Espectro UV-VIS y NIR completo de las muestras de SWCNTs y MWCNTs que se han descrito en la parte experimental, comparado con la muestra SWCNTs 4/1 original.

En las muestras de SWCNTs Comocat y Carbon Solutions se observa que las bandas características M₁₁ y S₂₂ de SWCNTs tienen mayores intensidades que en la muestra SWCNTs 4/1 original (Figura 4.7). Las demás muestras no presentan pronunciación en las bandas M₁₁ y S₂₂ debido a que son MWCNTs (disposición cilíndrica coaxial). Así, en los MWCNTs se observa un espectro óptico característico de una muestra de un material de carbono genérico sin singularidades. En la Figura 4.8 se pueden observar los domos de M₁₁ y S₂₂ para las muestras Comocat SWCNTs, Carbon solutions SWCNTs y SWCNTs 4/1 Original en el visible.

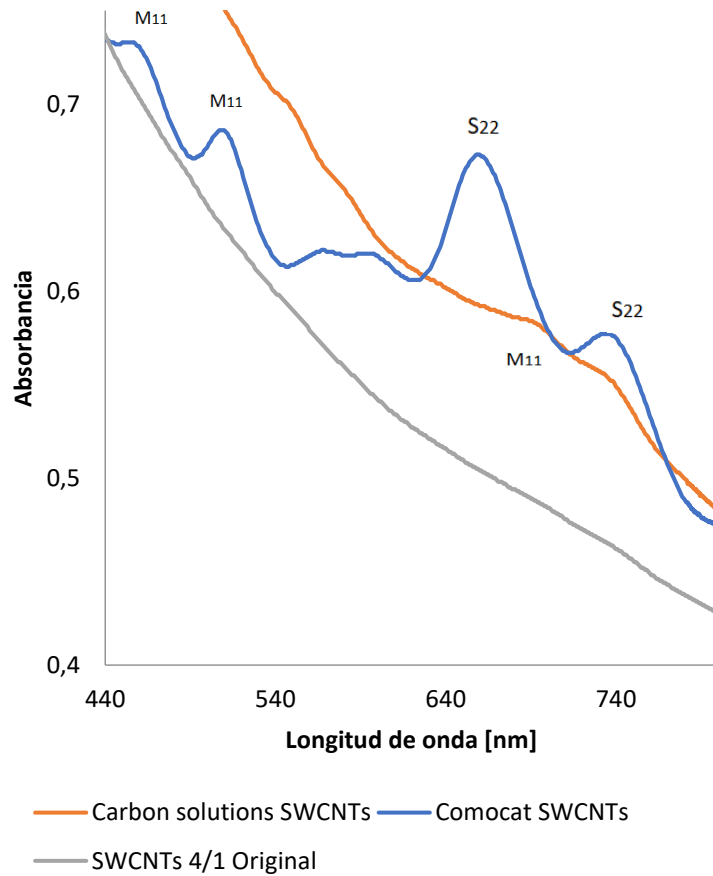


Figura 4.8 Espectro en el rango del visible de las muestras de SWCNTs Comocat, Carbon solutions y SWCNTs 4/1 Original.

Con la intención de analizar el grado de pureza de las muestras se realiza el cálculo del IP entre distintos valores límite de longitud de onda (λ) dependiendo la situación de los domos para cada muestra (Tabla 4.5). En la Figura 4.9 se muestra una representación gráfica de los valores obtenidos.

Tabla 4.5 Cálculo del IP a partir de las bandas M11 y S22 que se observan en la región del visible para distintas muestras de SWCNTs.

<i>Muestra</i>	λ [nm]	A_t	A_b	$IP=A_b/A_t$	<i>Observaciones</i>
Comocat SWCNTs	450-485	44,90	1,54	0,034	Banda M11 (metálicos)
Comocat SWCNTs	490-550	34,54	2,41	0,069	Banda M11 (metálicos)
Comocat SWCNTs	625-705	55,64	10,52	0,189	Banda S22 (semiconductores)
Comocat SWCNTs	715-780	32,08	5,34	0,166	Banda S22 (semiconductores)
Carbon solutions SWCNTs	650-770	61,32	5,22	0,085	Banda M11 (metálicos)
SWCNTs 4/1 Original	400-780	179,82	0	< 0,001	Banda M11 muy débil (metálicos)

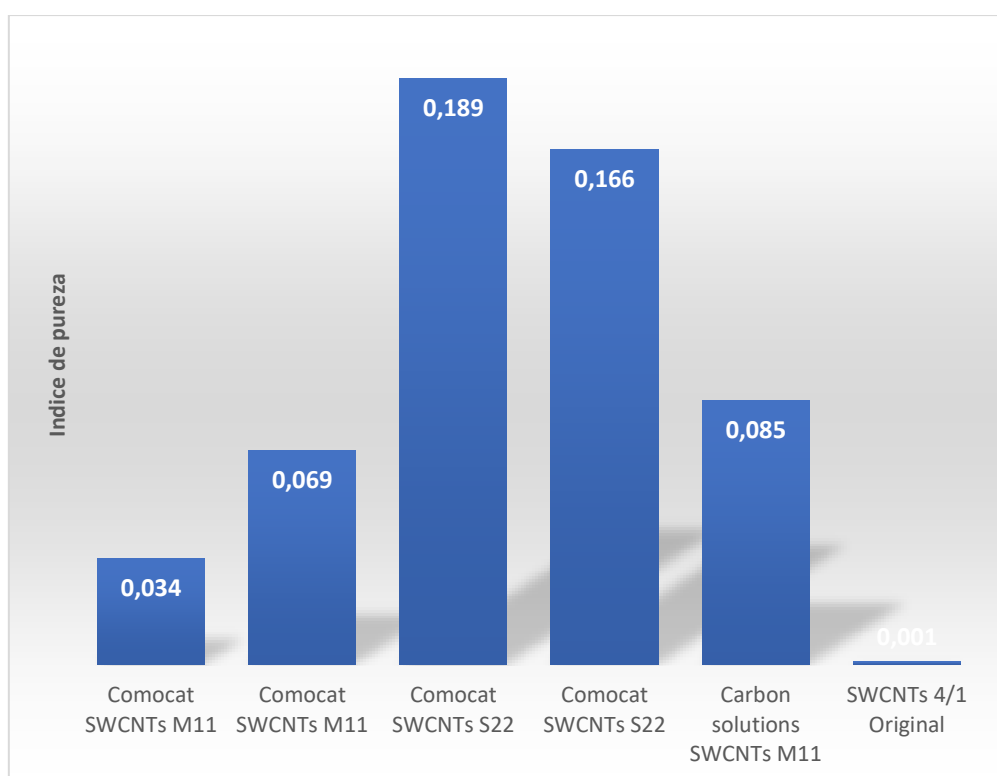


Figura 4.9. Representación gráfica del IP obtenido en distintas bandas del visible para las distintas muestras de SWCNTs.

La muestra Comocat SWCNTs proporciona resultados de IP elevados, de donde se deduce que es una muestra de alta pureza. Además, presenta una gran cantidad de bandas que indican un número elevado de diferentes conformaciones de SWCNTs

metálicos y semiconductores. La síntesis por el método de CVD ha proporcionado una gran pureza de partida.

En la muestra Carbon Solutions SWCNTs se calcula un IP de nanotubos metálicos menor que en la muestra Comocat y superior a la SWCNTs 4/1 Original (Tabla 4.5). Esta muestra tiene un único domo M₁₁ en comparación con los dos que se encuentran en la muestra de Comocat. Se trata de una muestra sin modificar cuyo método de síntesis fue la descarga por arco eléctrico, utilizando un catalizador Ni / Y, y contiene < 30% en peso de residuo metálico. Como se puede comprobar en las especificaciones del comerciante, la muestra de Carbon Solutions contiene un 20% más de impurezas metálicas que la muestra Comocat [14]. Además, la muestra Carbon Solutions contiene un mayor número de partículas gráficas y carbono amorfo. Estas dos contribuciones, tanto en la mayor cantidad de partículas metálicas como las partículas de otras formas de carbono, es lo que determina que el IP de metálicos en la muestra Carbon Solutions disminuya con respecto a la suma de los dos IP metálicos de la muestra Comocat.

Por otro lado, la muestra SWCNTs 4/1 Original presenta una cantidad muy pequeña de nanotubos de carbono, llevando a un valor muy bajo de IP de metálicos en el espectro UV-VIS. Este material se sintetizó mediante el método del reactor de arco eléctrico, al igual que la muestra Carbon solutions SWCNTs. Sin embargo, la riqueza en SWCNTs es de aproximadamente un 15% en masa, estando acompañados los SWCNTs de partículas metálicas (Ni e Y), impurezas gráficas y carbono amorfo [13].

Los espectros ampliados de las muestras SWCNTs en la región del NIR se encuentran recogidos en la Figura 4.10. En esta zona del espectro se puede observar el domo de S₁₁ en la muestra Comocat SWCNTs y el domo de las transiciones S₂₂ en las muestras de Carbon solutions SWCNTs y SWCNTs 4/1 Original.

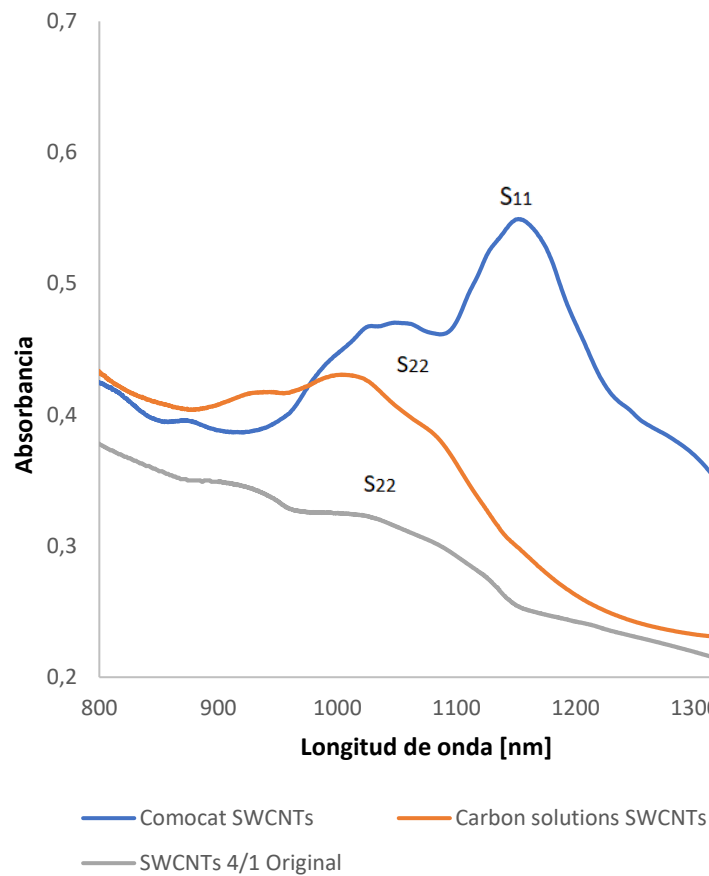


Figura 4.10 Espectro NIR de las muestras SWCNTs.

De nuevo, para una estimación semicuantitativa del grado de pureza de las muestras se calcula el IP entre distintos valores límite de longitud de onda (λ) dependiendo de la situación de los domos para cada muestra (Tabla 4.6). En la Figura 4.11 se muestra una representación gráfica de los valores obtenidos.

Tabla 4.6 Cálculo del índice de pureza, bandas S11 y S22 en el espectro NIR.

Muestra	λ [nm]	A_t	A_b	$IP=A_b/A_t$	Observaciones
Comocat SWCNTs	1090-1230	63,48	13,23	0,208	Banda S11 (semiconductores)
Carbon solutions SWCNTs	880-1170	112,32	11,56	0,102	Banda S22 (semiconductores)
SWCNTs 4/1 Original	960-1150	53,96	2,42	0,045	Banda S22 (semiconductores)

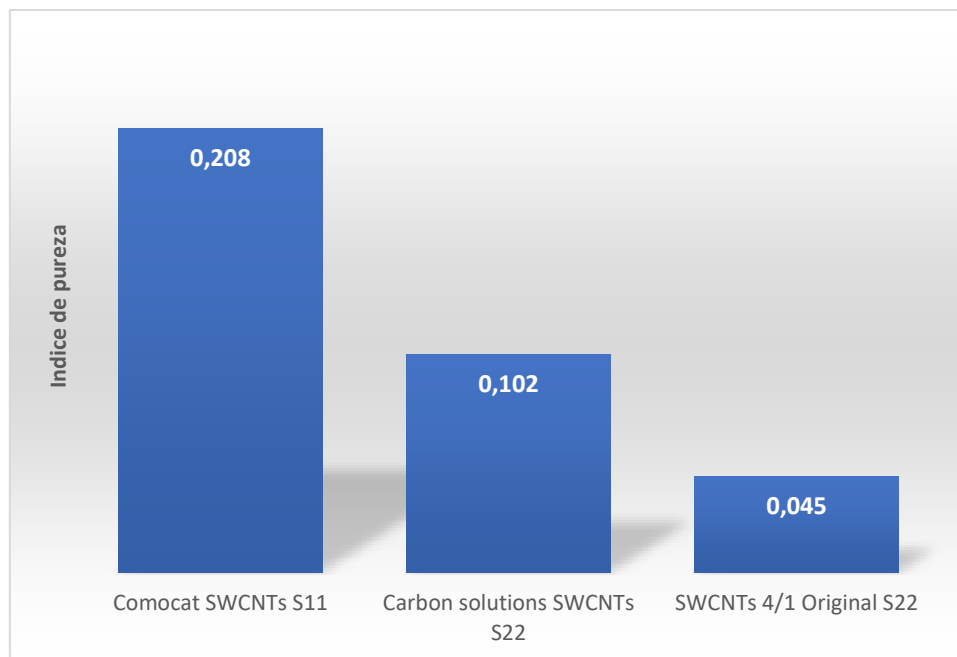


Figura 4.11. Representación gráfica del IP obtenido en distintas bandas del NIR para las distintas muestras de SWCNTs.

Nuevamente se constata que la muestra Comocat SWCNTs, sintetizada por el método de CVD, proporciona valores de IP elevados. La muestra Comocat SWCNTs contiene un número elevado de nanotubos semiconductores por la gran cantidad de domos de su espectro visible y NIR. Debido a la gran cantidad de señales características en los espectros visible y NIR se deduce la presencia de especies de SWCNTs metálicos y semiconductores con elevada pureza.

Por otro lado, las muestras Carbon solutions SWCNTs y SWCNTs 4/1 Original, sintetizadas por el método de arco eléctrico, muestran un valor de IP inferior para los SWCNTs semiconductores. De esta manera, se puede llegar a la conclusión de que el método de síntesis por CVD permite hoy en día la síntesis de SWCNTs con mayores purzas que el método de arco eléctrico. No obstante, los SWCNTs sintetizados por el método de arco eléctrico tienen un buen grado de grafitización y pueden ser útiles para diversas aplicaciones. En todas las muestras se calcula un mayor IP a partir de las transiciones de SWCNTs semiconductores frente a los metálicos debido a que la proporción másica de SWCNTs semiconductores es mayor. En el caso de las muestras producidas por el método de arco eléctrico se acercan a la probabilidad teórica de dos semiconductores por cada metálico mientras que las muestras de Comocat están aún más enriquecidas en especies semiconductoras, concretamente aquellas con índices de Hamada (6,5) (7,6).

4.5 Tamaño de partícula

El análisis del tamaño de partícula con el Zetasizer se basa en dispersión de luz dinámica y da como resultado un tamaño hidrodinámico promedio. El cálculo que ofrece el Zetasizer aproxima a una esfera la partícula detectada. Las señales son captadas en un solo ángulo cercano a 180° con respecto al haz incidente, para evitar contribuciones del interior de la muestra. Se realiza un seguimiento de la variación de la suspensión conforme al tiempo. Este seguimiento viene en forma de imágenes que trazan una función de correlación. Esta correlación transforma el patrón de luces y sombras en una relación de tamaños. Cuanto más pequeñas sean las partículas, más cambia el patrón debido a su mayor velocidad de movimiento.

4.5.1 Experimentos con vapor de agua

Los datos de tamaño de partícula para las muestras de SWCNTs 4/1 se encuentran recogidos en la Tabla 4.7. Las mediciones en el Zetasizer se realizaron a 25°C. En la Tabla 4.7 se muestra el radio promedio (Z), una desviación del radio promedio y el índice de polidispersidad (Pdl), que se utiliza como medida de la heterogeneidad de la distribución de tamaños. Cuanto más grande es el índice de polidispersidad mayor es la dispersión de tamaños, es decir, hay una mayor anchura en la curva de distribución. Los valores del índice de polidispersidad en el Zetasizer se encuentran generalmente entre 0,1 y 3. En el presente trabajo, los valores del índice de polidispersidad se han obtenido más bien cercanos al límite inferior del rango del Zetasizer.

Tabla 4.7 Promedio del análisis de tamaño de partícula para las muestras de SWCNTs 4/1. T es la temperatura dentro del reactor. Desviación del radio promedio con respecto a las mediciones individuales (Consultar Anexo E.4.1).

Muestra	T [°C]	Radio Promedio Z [nm]	Desviación del radio promedio [nm]	Pdl Promedio
SWCNTs Original	-	123,3	± 2,11	0,37
HG Original	-	111,4	± 0,53	0,30
NT589	589	66,6	± 0,63	0,28
NT606	606	62,7	± 0,20	0,25
NT622	622	58,7	± 0,29	0,20
NT707	707	64,7	± 0,80	0,24
NT756	756	84,0	± 10,05	0,29

Las muestras originales de SWCNTs 4/1 y HG presentan radios superiores a las muestras tratadas con vapor de agua debido a la rotura de los enlaces entre átomos, ocasionada por la reacción de gasificación.

En la Figura 4.12 se representan gráficamente los tamaños de partícula frente a la temperatura de tratamiento con vapor de agua. Se observa que, hasta el valor de 622°C, a una mayor temperatura el diámetro de la partícula disminuye. Esta disminución se debe a la oxidación de la muestra que rompe los enlaces entre átomos. Sin embargo, a partir de esa temperatura hasta el valor de 756°C se observa un aumento en el tamaño de la partícula. Este aumento es debido a que los valores tan altos de temperatura generan compactación de las partículas. A partir de una cierta temperatura la compactación predomina por encima de la rotura.

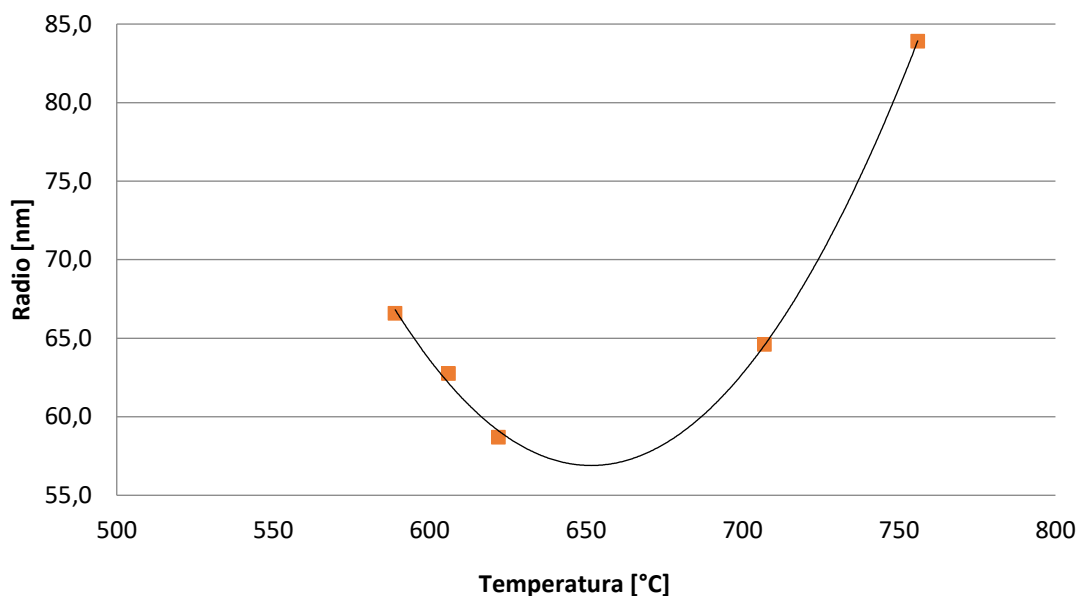


Figura 4.12 Representación del promedio del análisis de tamaño de partícula, con una regresión polinómica ($R^2 = 0,9995$) y ecuación de la línea de tendencia ($y = -6E-07x^3 + 0,0062x^2 - 7,3016x + 2410,6$).

4.5.2 Comparación con muestras comerciales y modificadas de SWCNTs y MWCNTs

Los datos de tamaño de partícula para las muestras SWCNTs y MWCNTs se encuentran recogidos en la Tabla 4.8. Las mediciones en el Zetasizer se realizaron a 25°C. En la Tabla 4.8 se muestra el radio promedio (Z), una desviación del radio promedio y el índice de polidispersidad (PDI), mencionado anteriormente. Los valores del índice de polidispersidad en el Zetasizer se encuentran generalmente entre 0,1 y 3. En el presente trabajo, los valores del índice de polidispersidad se han obtenido más bien cercanos al límite inferior del rango del Zetasizer. En la Figura 4.13 se representan gráficamente los valores obtenidos para el radio hidrodinámico promedio en las muestras de SWCNTs y MWCNTs.

Tabla 4.8 Promedio del análisis de tamaño de partícula para las muestras de SWCNTs 4/1. Desviación del radio promedio con respecto a las mediciones individuales (Consultar Anexo E.4.2).

Muestra	Radio Promedio Z [nm]	Desviación del radio promedio [nm]	PdI Promedio
SWCNTs Original	123,3	± 2,11	0,37
Comocat SWCNTs	149,9	± 9,23	0,62
Carbon solutions SWCNTs	74,4	± 0,30	0,27
NC 7000 (original)	118	± 0,24	0,45
NC 7000 (SO ₃ H)	105,1	± 1,93	0,47
NC 7000 (OX-2h)	98,2	± 0,61	0,47
NC 7000 (OX-12h)	101,5	± 1,90	0,45
NC 7000 (heptadecafluorooctilo)	59,4	± 0,13	0,27

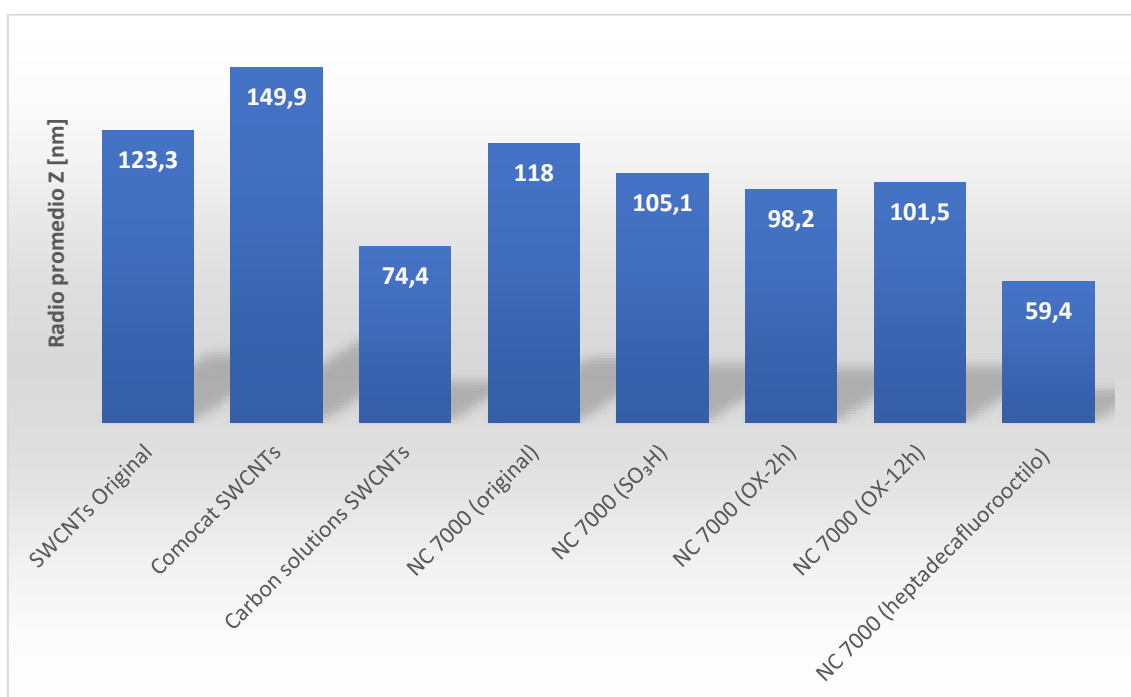


Figura 4.13. Representación gráfica del radio hidrodinámico promedio para las muestras comerciales y modificadas de SWCNTs y MWCNTs.

En principio cabría esperar que el radio hidrodinámico calculado guarde cierta proporcionalidad con la longitud de los nanotubos la cual se ve modificada por los tratamientos que se efectúan a la muestra. Cuanto más agresivo sea el tratamiento existirá una mayor rotura en los enlaces, significando un menor radio hidrodinámico, que podría llegar incluso a la total eliminación de las impurezas y nanotubos de carbono. Un mayor radio hidrodinámico podría ser indicativo de una muestra con alta pureza, pero no es una prueba suficiente.

La muestra SWCNTs 4/1 Original presenta mayor radio que las muestras MWCNTs de NC 7000, sintetizadas por el método de CVD. Sin embargo, este hecho no

significa que el método de síntesis CVD lleve siempre radios hidrodinámicos menores que en los nanotubos de carbono producidos por el método de arco eléctrico. De hecho, la muestra Comocat SWCNTs (CVD) proporciona el radio más elevado, y la muestra Carbon solutions SWCNTs (Arco eléctrico) el más pequeño, de entre las muestras originales.

Por otro lado, la muestra funcionalizada NC 7000 (heptadecafluorooctilo) presenta el menor radio hidrodinámico en comparación con las otras muestras de NC 7000. Este hecho se produce por una mayor rotura de los enlaces o formación de pliegues (partícula ovillada), haciendo que disminuya la longitud del nanotubo. La otra muestra funcionalizada (NC 7000 (SO₃H)) presenta un radio similar a las muestras MWCNTs tratadas con ácido. Las técnicas de oxidación por ácidos producen una rotura de los enlaces disminuyendo el radio respecto a la muestra original de NC 7000. El tiempo de oxidación en el tratamiento con ácido no se considera influyente debido a la pequeña diferencia de radios entre ambas muestras.

5. Conclusiones

Se ha llevado a cabo un estudio experimental del tratamiento de los SWCNTs y hollín grafitico con vapor de agua en un reactor tubular de cuarzo a presión atmosférica en un intervalo de temperaturas de 580 a 760°C. Se han estudiado mediante espectroscopía UV-VIS y NIR, y tamaño de partícula, los principales productos de la gasificación y se ha evaluado la influencia de la temperatura como variable de operación. Además, se ha realizado un análisis comparativo con otras muestras comerciales y modificadas de SWCNTs y MWCNTs.

Las principales conclusiones que se extraen del trabajo realizado son las siguientes:

En los análisis de TGA, la pérdida de masa en inerte de las muestras originales de HG y SWCNTs 4/1 se debe a la descomposición térmica de los grupos oxigenados superficiales en forma de CO y CO₂. Se puede llevar a cabo la puesta a punto y verificación de la instalación experimental comparando las pérdidas de masa de las muestras SWCNTs 4/1 y HG en atmosfera inerte con los resultados obtenidos en el TGA. Las mejores condiciones de trabajo se alcanzan tras las diversas modificaciones realizadas en la instalación.

El análisis de espectroscopía óptica de las dispersiones acuosas de las muestras SWCNTs 4/1, tratadas y original, revela, mediante el cálculo del índice de pureza, que no existe una oxidación preferencial de las impurezas con respecto a los nanotubos de carbono. El tratamiento de gasificación no se considera efectivo como método de purificación para el material y las condiciones ensayadas.

El análisis de tamaño de partícula de las muestras SWCNTs 4/1, tratadas y original, revela que, a partir de una temperatura aproximada de 622°C, la compactación de las partículas predomina por encima de la rotura de los enlaces haciendo que el radio hidrodinámico aumente en vez de disminuir.

La comparación de las distintas muestras SWCNTs, por espectroscopía, revela que la pureza de partida de la muestra SWCNT 4/1 es más baja y no mejora con el tratamiento con vapor de agua. La ineficacia del tratamiento podría estar provocada porque se parte de un contenido muy bajo en nanotubos.

La comparación de las distintas muestras comerciales y modificadas de SWCNTs y MWCNTs, por tamaño de partícula, no ofrece una relación clara con el grado de pureza, el tipo de nanotubo o el método de síntesis. Sólo en el caso de los SWCNTs

Comocat se obtiene un tamaño mayor que para los demás, de acuerdo con las indicaciones del fabricante.

El análisis de los resultados en el estudio del tratamiento de nanotubos de carbono y hollín grafitico con vapor de agua a alta temperatura, permite concluir que no existió una gasificación selectiva de las impurezas de los SWCNTs por lo que hay que buscar otro método de purificación, al menos en el caso concreto del material estudiado.

6. Bibliografía

1. M. J. Rivas, J. R. Ganzer, M. L. Cosme. (2007). *Aplicaciones actuales y futuras de los nanotubos de carbono*. Fundación *Madri+d para el conocimiento*. Madrid.
2. B. Bhushan. (2004). 'Introduction to carbon nanotubes' en el libro *Springer handbook of nanotechnology*. Springer. Ohio.
3. Y. Gogotsi. (2006). 'Carbon Nanotubes: Structure and Properties' y 'Chemistry of Carbon Nanotubes' en el libro *Nanomaterials Handbook*. Taylor & Francis Group, CRC press. Florida.
4. A. Ansón Casaos. (2005). *Nanotubos de carbono: estructura porosa y sus implicaciones en el campo de la energía*. Tesis. Universidad de Zaragoza. Zaragoza.
5. F. Redondo, R. C. Redondo. (2014). *Descarga eléctrica y arco eléctrico*. Universidad de Salamanca. Salamanca.
6. V. Gonzalez Velazquez. (2015). *Nanomateriales de carbono, síntesis, funcionalización y aplicaciones*. Tesis. Universidad Carlos III de Madrid. Madrid.
7. F. Alcca. (2005). *Estructura y síntesis de los nanotubos de carbono*. Tesis. Universidad nacional mayor de San Marcos. Lima-Perú.
8. Gerard Tobias, Lidong Shao, Christoph G. Salzmann, Yoon Huh y Malcolm L. H. Green. (2006). 'Purification and Opening of Carbon Nanotubes Using Steam'. *J. Phys. Chem.* Vol 110, Pag. 22318-22322.
9. Belen Ballesteros, Gerard Tobias, Lidong Shao, Eva Pellicer, Josep Nogue's, Ernest Mendoza y Malcolm L.H. Green. (2008). 'Steam Purification for the Removal of Graphitic Shells Coating Catalytic Particles and the Shortening of Single-Walled Carbon Nanotubes'. *Small*. Vol. 4. Pag. 1501-1506.
10. Laura Cabana, Xiaoxing Ke, Dejan Kepic, Judith Oro-Solé, Ester Tobías-Rossell, Gustaaf Van Tendeloo y Gerard Tobias. (2015). 'The role of steam treatment on the structure, purity and length distribution of multi-walled carbon nanotubes'. *Carbon*. Vol. 93. Pag. 1059-1067.
11. A.M. Benito, W.K. Maser and M.T. Martínez. (2005). 'Carbon nanotubes: from production to funcional composites'. *Int. J. Nanotechnology*, Vol. 2, Pag. 71-89.
12. M.T. Martínez, M.A. Callejas, A.M. Benito, M. Cochet, T. Seeger, A. Anson, J. Schreiber, C. Gordon, C. Marhic, O. Chauvet, J.L.G. Fierro y W.K. Maser. (2003). 'Sensitivity of single wall carbon nanotubes to oxidative processing: structural modification, intercalation and functionalisation'. *Carbon*. Vol. 41. Pag. 2247-2256.
13. M.T. Martínez, M.A. Callejas, A.M. Benito, M. Cochet, T. Seeger, A. Anson, J. Schreiber, C. Gordon, C. Marhic, O. Chauvet y W.K. Maser. (2003). 'Modifications of single-wall carbon nanotubes upon oxidative purification treatments'. *Nanotechnology*. Vol. 14. Pag. 691-695.
14. Página oficial de Carbon Solutions inc. <<http://www.carbonsolution.com/products/ap-swnt>>. [Consulta 12/08/2017].
15. A. Ansón Casaos, J. M. González-Domínguez, A. M. Díez-Pascual y M. T. Martínez. (2012). 'Choosing the Chemical Route for Carbon Nanotube Integration in Poly(vinylidene fluoride)'. *J. Phys. Chem.* Vol 116. Pag. 16217-16225.
16. J. M. González-Domínguez, A. Santidrián, A. Criado, C. Hadad, M. Kalbflić y T. Da Ros. (2015). 'Multipurpose Nature of Rapid Covalent Functionalization on Carbon Nanotubes'. *Chem. Eur. J.* Vol 21, Pag. 18631-18641.
17. Portal oficial de Malvern. Dispersión de luz dinámica (DLS). <<http://www.malvern.com/es/products/technology/dynamic-light-scattering/default.aspx>>. [Consulta 12/05/2017].
18. Mikhail E. Itkis, Daniel E. Perea, Richard Jung, Sandip Niyogi and Robert C.Haddon. (2005). 'Comparison of Analytical Techniques for Purity Evaluation of Single-Walled Carbon Nanotubes'. *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 127. Pag. 3439-3448.

19. A. Ansón, M. Gonzalez, J. M. Gonzalez y M. T. Martínez. (2011). 'Influence of Air Oxidation on the Surfactant-Assisted Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes'. *Langmuir*. Vol. 27, Pag. 7192-7198.

ANEXO A Instalación experimental

La parte experimental de este Trabajo Fin de Grado ha sido realizada en el Grupo de Nanoestructuras de Carbono y Nanotecnología del Instituto de Carboquímica, ICB – CSIC.

Los experimentos de purificación de las muestras SWCNTs 4/1 y HG han sido realizados en una instalación experimental, en una nave industrial del Instituto de Carboquímica, en condiciones de presión atmosférica y una temperatura de operación entre 580 y 760°C.

El análisis de las muestras comerciales y modificadas de SWCNTs y MWCNTs ha sido realizado en una instalación experimental, en el laboratorio L4 del edificio principal del Instituto de Carboquímica, en condiciones de presión atmosférica y temperatura ambiente.

A.1 Instalación experimental de purificación

Los experimentos de purificación de los materiales SWCNTs 4/1 y HG se han llevado a cabo en una instalación que permite el estudio de reacciones en fase gas. Dicha instalación se puede dividir en dos secciones: sistema de alimentación de gas y sistema de reacción. En la Figura A.1 se muestra el esquema de la instalación experimental.

El tratamiento de purificación se puede dividir en dos etapas: una purga inicial con la intención de eliminar todo el oxígeno residual que pudiera albergar la instalación, y una gasificación con vapor de agua con la intención de eliminar las impurezas de los nanotubos de carbono.

Las partes de la instalación, en el sentido de flujo del gas portador, son las siguientes (Figura A.1): Bombona de nitrógeno, manómetro, caudalímetro digital (Brooks, presión máxima de entrada 8 bar, temperatura de trabajo 0 - 50°C), borboteador introducido en un baño de aceite mineral, reactor cilíndrico de cuarzo (Afora – Fisher Scientific), horno (Carbolite, temperatura máxima 1200°C) y borboteador final. Todo ello acompañado de una red de tuberías de acero, poliamida y goma, debidamente conectadas mediante tuercas y bridas.

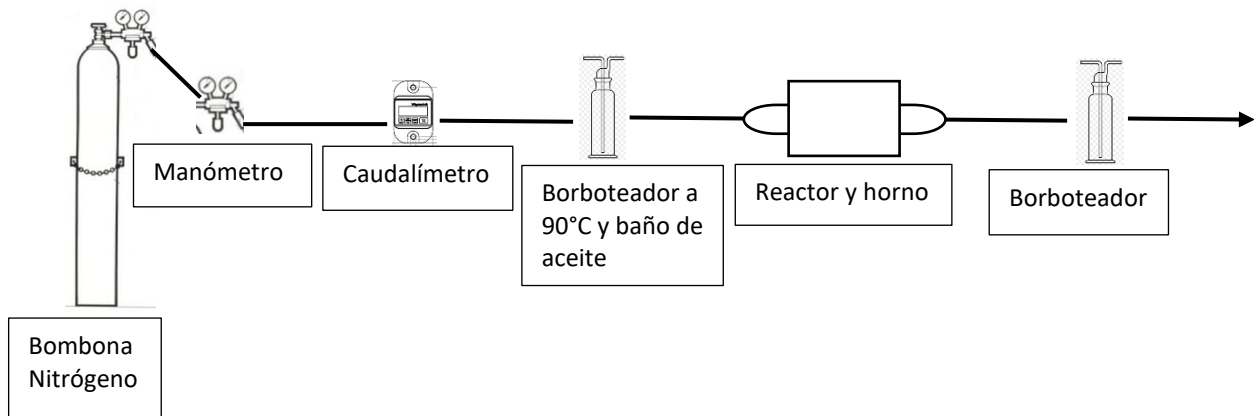


Figura A.1. Esquema de la instalación experimental.

A.1.1 Sistema de alimentación de gas

El sistema de alimentación ayuda a controlar el gas inerte (nitrógeno) utilizado en la purificación. Los equipos, elementos y accesorios básicos del sistema de alimentación de gas son: Bombona de nitrógeno, manómetro, caudalímetro digital, borboteador y una red de tuberías de acero, poliamida y goma.

A.1.1.1 Gas nitrógeno

El gas nitrógeno se encuentra almacenado en el laboratorio en botellas a presión. Se trata de un gas nitrógeno de calidad técnica, de la marca Carbuos metálicos (grupo air products), que contiene un bajo porcentaje de oxígeno en la botella ($<0,02\% \text{ O}_2$).

La botella de nitrógeno tiene asociados dos manómetros con la intención de conocer en todo momento la presión dentro de la botella y dentro de la instalación experimental:

- El primer manómetro permite conocer en cualquier momento la presión del gas en el interior de la botella. Este manómetro se encuentra unido a la botella de nitrógeno mediante una red de tuberías de acero.
- El segundo manómetro indica la presión de la línea desde la salida de la botella hasta el caudalímetro digital. Este manómetro se encuentra unido al primer manómetro mediante una red de tuberías de acero.

El primer manómetro ayuda a mantener constante la presión del gas a la salida de la botella, mientras que el segundo manómetro disminuye la presión de la línea a un valor requerido de aproximadamente 2,5 bares. Este valor de presión se mantendrá constante a lo largo de todo el proceso experimental.

A.1.1.2 Caudalímetro digital

El caudal de nitrógeno se controla y se mide mediante un caudalímetro digital de la marca BROOKS (Figura A.2), teniendo una presión máxima de entrada 8 bar y una temperatura de trabajo de 0 - 50°C. Dicho caudalímetro digital se encuentra unido al segundo manómetro mediante una tubería de poliamida y goma.



Figura A.2 Caudalímetro digital.

El caudal de nitrógeno sale de la botella, pasando por los manómetros, llega hasta el caudalímetro y de ahí sale hacia el borboteador. Se trata de un caudal digital que regula el flujo másico de gas nitrógeno mediante un software digital integrado en el mismo. Este software permite regular el grado de apertura del medidor y así poder establecer el caudal exacto de nitrógeno circulante.

En cada etapa experimental se ajusta el caudal de nitrógeno debido a los procesos de purga (1000 ml/min) y gasificación (250 ml/min) a los que está sometido el tratamiento. El caudalímetro tiene un intervalo de paso comprendido entre 1-7000 ml/min.

A.1.1.3 Borboteador

Tras el caudalímetro se sitúa el borboteador, unido mediante una tubería de poliamida y goma. La función de este borboteador es generar vapor de agua, para ello el agua contenida en su interior se calienta a partir de un baño de aceite mineral. El borboteador se encuentra sumergido en el baño que es calentado por una placa calefactora. Para saber la temperatura del baño en todo momento, se coloca un termómetro dentro del mismo (Figura A.3).



Figura A.3 Borboteador, baño de aceite mineral, termómetro y placa calefactora.

Durante el proceso de purga, la placa calefactora se mantiene apagada con la intención de no generar vapor de agua. Transcurridas las 2 horas de la purga, se conecta la placa calefactora aumentando la temperatura hasta mantener constante 90 - 100°C en el termómetro del baño de aceite. De esta manera se asegura una generación vapor de agua continua para el proceso de gasificación. Para mantener constante la cantidad de vapor de agua que entra en el reactor de cuarzo se hace pasar un caudal constante de nitrógeno, regulado por el caudalímetro, de 250 ml/min por el borboteador. La corriente de nitrógeno entra por la parte inferior del borboteador, el gas nitrógeno se satura de agua y lo abandona por la parte superior.

La purificación de los nanotubos de carbono dependerá de una entrada determinada de vapor de agua en el reactor de cuarzo. Debido a la entrada de un gas inerte con una temperatura inferior y la resistencia térmica de las paredes de cuarzo del borboteador, se establece una temperatura real del agua ligeramente inferior a 90 - 100°C. Tras la realización de varios experimentos en estas condiciones de operación se ha llegado a la conclusión de que todo el vapor generado por el calentamiento está siendo arrastrado de manera continua.

A.1.2 Sistema de purificación

En el sistema de purificación se analizan con detalle los equipos necesarios para que la gasificación se lleve a cabo. Este sistema está constituido por un reactor cilíndrico de cuarzo, un horno eléctrico y el sistema de control de temperatura del horno.

A.1.2.1 Reactor cilíndrico de cuarzo

El reactor empleado es un tubo cilíndrico de cuarzo. Se utiliza un material de cuarzo porque es inerte con los gases de trabajo y resistente a altas temperaturas. Ha sido fabricado por la empresa Afora – Fisher Scientific y tiene unas dimensiones de 45 mm de diámetro externo, 40 mm de diámetro interno y 1,5 m de largo (Figura A.4). La

entrada del reactor se conecta con la salida del borboteador mediante una tubería de poliamida.



Figura A.4 Reactor cilíndrico de cuarzo.

A.1.2.2 Horno eléctrico

La temperatura a lo largo del reactor se conoce con exactitud, debido al perfil de temperaturas realizado en el reactor, como se muestra en el Anexo D.

El reactor cilíndrico de cuarzo se encuentra en el interior de un horno eléctrico de la marca Carbolite (Figura A.5). Este modelo tiene unas resistencias cilíndricas en su interior que proporcionan la temperatura de trabajo. La temperatura máxima alcanzada por el horno eléctrico es de 1200°C.



Figura A.5 Horno eléctrico.

El horno eléctrico es controlado por un sistema independiente de la marca Carbolite (Figura A.6). En este sistema se puede programar la rampa de temperaturas

de trabajo. Dicha rampa de temperaturas se define introduciendo los siguientes parámetros: Velocidad de aumento de la temperatura ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$), temperatura final (variable respecto a cada experimento) y tiempo de operación en la temperatura final (2 horas).



Figura A.6 Horno eléctrico.

A.1.3 Sistema de análisis

Previamente a los procesos de purificación, se realizó un análisis de termogravimetría para la comprobación del correcto funcionamiento de la instalación.

A.1.3.1 *Análisis termogravimétrico*

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica analítica en la que la masa de la muestra se registra respecto al tiempo mientras varía la temperatura, en una atmósfera controlada.

El TGA se llevó a cabo en el TG 209 F1 Libra, Netzsch (Figura A.7). El análisis termogravimétrico fue realizado por el Instituto de Carboquímica situando una cantidad de la muestra SWCNTs 4/1 y/o HG dentro del TG 209. Primeramente, se realiza una etapa de vacío para eliminar todo el aire residual, y posteriormente introduciendo gas nitrógeno para crear una atmósfera de inerte. Una vez creada la atmósfera de inerte se procede a elevar la temperatura hasta los valores cercanos a los 1000°C . El análisis fue realizado con una rampa de temperaturas de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y un tiempo final de estabilización de 10 min a la temperatura de 1000°C .

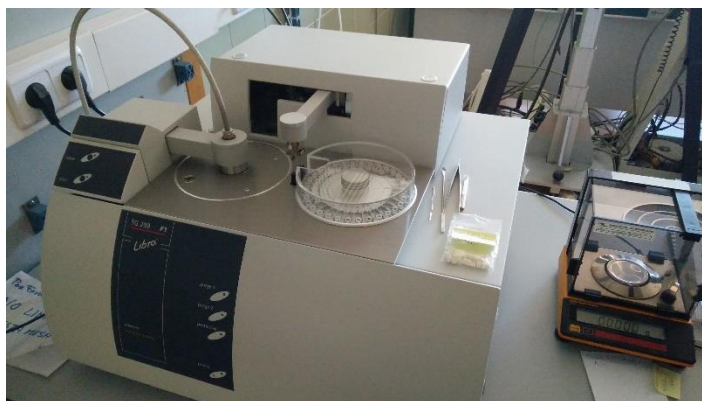


Figura A.7 TG 209 F1 Libra, TGA.

La intención de estos análisis es saber la variación de masa de nuestra muestra en atmosfera inerte (nitrógeno) hasta una temperatura elevada (1000°C). Este registro dará información sobre si la muestra pierde masa térmicamente. De esta forma se contrastan, mediante un experimento en el reactor de gasificación, a atmosfera inerte y misma temperatura, que la instalación experimental de purificación funciona correctamente. En la Figura A.8 se puede ver una representación de los datos obtenidos en el TGA.

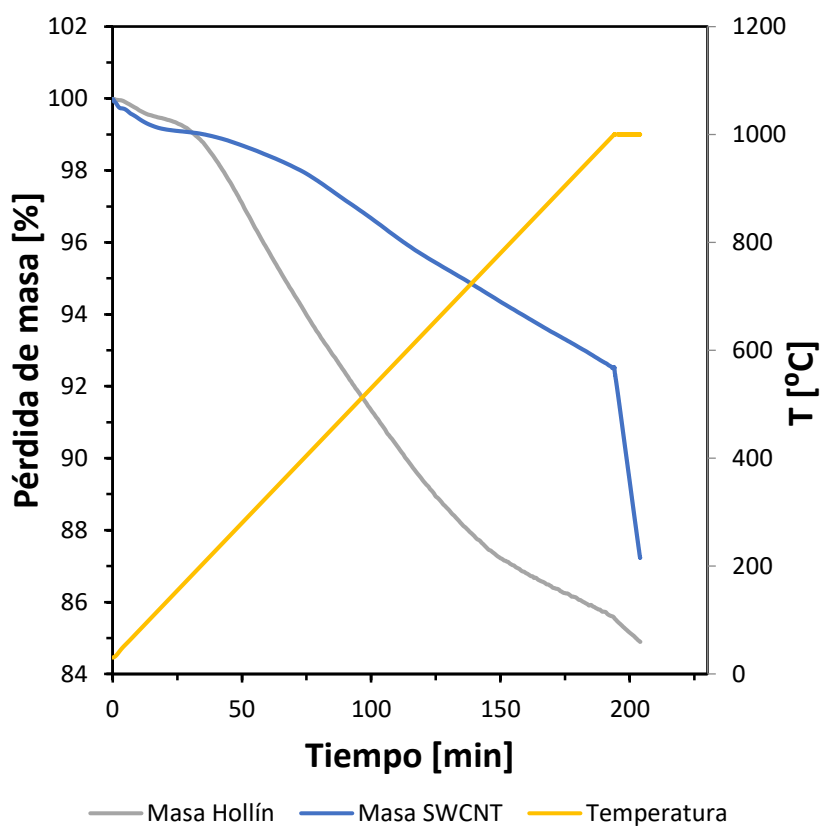


Figura A.8 Análisis termo gravimétrico de SWCNTs 4/1 y HG, atmosfera de N₂ a 5°C/min.

Las muestras de nanotubos de carbono, una vez tratadas y dispersas, deberán estudiarse mediante equipos analíticos específicos. Estos equipos son:

- Espectroscopio UV-VIS
- Espectroscopio NIR
- Zetasizer (Análisis de tamaño de partícula)

A.1.3.2 Análisis espectroscópico óptico UV-VIS y NIR

El método de análisis de espectroscopía de absorción revela aspectos importantes de la estructura electrónica, diámetro y simetría del SWCNTs. Las señales del espectro muestran abundante información acerca de la calidad cristalina de las muestras. Los nanotubos de carbono están estructurados por una hibridación sp^2 del grafeno y tienen bajo porcentaje de orbitales sp^3 . La diferencia en la actividad química de los nanotubos se determina por la relación de enlaces sp^2 y sp^3 [3]. El espectro de absorción óptica refleja las transiciones electrónicas características de SWCNTs. Los espectros ópticos no registran ninguna señal característica en los MWCNTs debido a su disposición cilíndrica coaxial.

La espectroscopía óptica se realiza primeramente en el espectroscopio UV-2401(PC) (rango entre 200 y 900 nm) (Figura A.9). Una vez realizadas las medidas en el espectroscopio de UV-VIS, se analizan las muestras en el espectroscopio de NIR (rango entre 780 y 12800 nm) (Figura A.10). El procedimiento de medida en ambos será idéntico.



Figura A.9 Espectroscopio UV-VIS.



Figura A.10 Espectroscopio NIR.

Para el espectro UV-VIS y NIR se utilizan cubetas de cuarzo sintético con un camino óptico de 1 cm. Estas cubetas de cuarzo permiten la obtención de espectros en el UV cercano debido a que el cuarzo es transparente en este rango de longitud de onda. La primera cubeta se usará para establecer un patrón de referencia (blanco, disolvente SDBS). La segunda cubeta se usará como recipiente de análisis para las muestras dispersadas (preparación de las dispersiones en el Anexo C.3).

Primeramente, se realiza un barrido de línea base con SDBS (preparación de SDBS explicada en el Anexo C.2) para establecer el patrón de referencia, situando las dos cubetas llenas de SDBS en el interior del espectroscopio. A continuación, se analizan las muestras para obtener una relación semicuantitativa de masa de nanotubos de carbono respecto a la masa global de la muestra dispersada. Estas muestras son analizadas retirando la segunda cubeta de análisis, vaciando el SDBS de su interior y rellenándola con una muestra dispersada. De esta forma, al realizar el barrido, se podrá visualizar el espectro óptico de la muestra analizada. El procedimiento de análisis se repite con el resto de dispersiones, sin la necesidad de realizar de nuevo el barrido de línea base.

Para poder comparar las muestras y determinar su purificación respecto de la original se diluyeron todas las dispersiones en SDBS, y se fueron midiendo progresivamente, hasta alcanzar un valor de absorbancia de 0,4 a un nivel de longitud de onda de 850 nm. De esta manera se sitúan todas las muestras en un mismo rango de medida.

El fundamento de la espectroscopía de absorbancia se trata de la atenuación de un haz de radiación por una especie absorbente en una cubeta (Figura A.11). La fuente de radiación se trata de una lampara de wolframio.

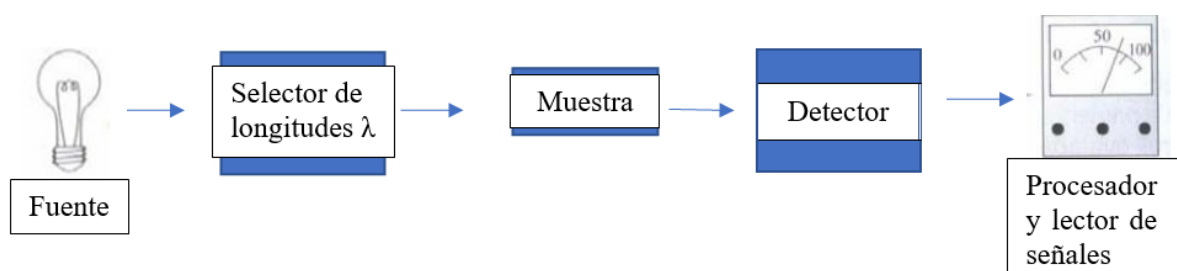


Figura A.11 Esquema del espectroscopio óptico.

La radiación absorbida por la molécula puede ser utilizada para originar diversas transiciones electrónicas posibles. Las transiciones electrónicas en la molécula del analito hacen que se represente el espectro de absorción.

A.1.3.3 Análisis de tamaño de partícula

Las muestras diluidas según la medida de espectroscopía óptica fueron analizadas en Zetasizer Nano ZS de Malvern (Figura A.12). Este equipo es capaz de calcular un tamaño hidrodinámico promedio de las partículas en suspensión mediante la técnica de dispersión de luz dinámica. Este tamaño hidrodinámico promedio lógicamente guarda relación con la longitud del nanotubo de carbono. Las muestras diluidas se ajustaron a los valores de absorbancia establecidos anteriormente, por lo que la comparación de tamaño de partícula es directa.



Figura A.12 Zetasizer Nano ZS.

Primeramente, se configura el software del Zetasizer mediante la descripción de la cubeta de plástico (de paso 1 cm), el material a analizar (carbono), el disolvente

utilizado (SDBS) y el número de series y repeticiones a realizar (3 series de 20 repeticiones). A continuación, se analizan las muestras para obtener un tamaño hidrodinámico promedio. Se utilizarán cubetas de plástico, de 1 cm de paso, para el análisis. Dichas cubetas se rellenan con 1 ml de muestra y se introducen en el interior del Zetasizer. Las muestras fueron analizadas y ajustadas a un valor de absorbancia de 0,4 con una longitud de onda de 850 nm. De esta forma se obtiene una comparación equitativa para el análisis de tamaño de partícula en todas las muestras. Una vez finalizado el análisis se retira la muestra de la cubeta, se repite el procedimiento con el resto de dispersiones, sin la necesidad de realizar una nueva selección de valores dentro del programa.

Las aplicaciones típicas de la dispersión de la luz dinámica son la caracterización de partículas, emulsiones o moléculas que se han dispersado o disuelto en un líquido. El movimiento Browniano (movimiento aleatorio) de las partículas o moléculas en suspensión hace que la luz láser se disperse con diferentes intensidades. Con el análisis de estas fluctuaciones de intensidad se obtiene la velocidad de movimiento Browniano y por lo tanto el tamaño de partícula mediante la relación de Stokes-Einstein [17] (Ecuación A.4).

$$D = \frac{\mu kT}{6\pi\eta r} \quad \text{Ecuación A.4}$$

Donde D es la constante de difusión, μ , la movilidad de la partícula, k, la fuerza aplicada, T, la temperatura absoluta, η , la viscosidad del fluido y r el radio esférico de la partícula.

El análisis de tamaño de partícula proporciona un estudio de las muestras tratadas con vapor, mediante una comparación de radios hidrodinámicos de las partículas. De esta manera se podrá tener una idea del grado de rotura por oxidación superficial sufrido. Una purificación agresiva podría llevar a una menor longitud del nanotubo de carbono debido a una rotura en los enlaces.

ANEXO B Técnicas de caracterización

En este anexo se muestran las distintas técnicas de caracterización para los nanotubos de carbono, además de las ya mencionadas: análisis termogravimétrico, espectroscopía óptica y tamaño de partícula. Estas se clasifican en espectroscopía Raman, Difracción de Rayos X, TEM y SEM.

B.1 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman permite obtener información detallada de la estructura de los nanotubos de carbono. El efecto Raman es altamente sensible con el diámetro de los nanotubos y se da como resultado de la dispersión de radiación incidente con la materia. El espectro Raman se ve afectado por los defectos en la estructura de los nanotubos de carbono.

La espectroscopía Raman se trata de una técnica no destructiva relacionada con los modos vibracionales moleculares. Esta técnica tiene la ventaja de ser muy útil en el análisis de las estructuras de materiales de carbono, y el inconveniente de que la intensidad de la radiación dispersada es muy baja.

En los espectros Raman de nanotubos de carbono se observan 3 bandas:

- Modos RBM. Este modo se asocia a las vibraciones en fase de todos los átomos de carbono en dirección radial. Se usa para identificar nanotubos de una sola pared en la muestra, mediante el diagrama Kataura, y para obtener el diámetro y quiralidad de estos [6].
- Modos tangenciales (banda G). Este modo es de gran utilidad para evaluar el grado de cristalinidad de los nanotubos además del grado de daño superficial de las paredes laterales, así como pureza y composición [6].
- La banda de G'. Esta banda se origina debido al proceso de doble resonancia, la cual puede ser usada para el estudio de la estructura electrónica, los defectos superficiales o el dopaje de los nanotubos de carbono [6].

B.2 Difracción de Rayos X

La difracción por Rayos X es una técnica no destructiva utilizada para medir las posibles tensiones estructurales y determinar impurezas en las muestras de materiales cristalinos. Los rayos X interactúan con un material cristalino generando

un patrón de ondas descrito por la ley de Bragg [6]. Este patrón de intensidades guarda relación con la posición de los haces difractados, y estos, dependen de su tamaño.

B.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión tiene como fundamento la difracción de los electrones hacia el interior del material cuando un sólido cristalino es atacado por un haz, formando así, un patrón de difracción de transmisión de electrones. La corta longitud de onda permite obtener imágenes de una muestra con una resolución elevada. Esta caracterización aplicada a los nanotubos de carbono permite obtener el diámetro, longitud y observar la distribución de nanopartículas en el nanotubo [6].

B.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido se basa en un haz de electrones emitidos desde el cátodo hacia el ánodo, acelerado por un voltaje de aproximadamente 15 kV. Este haz forma una sección transversal con un diámetro de alrededor de 30 micras. Este haz se minimiza con el uso de un sistema de lentes, centrándose en la superficie de la muestra y generándose la imagen. Esta técnica es usada en nanotubos de carbonos para la determinación de diámetros, así como su pureza [6]. El SEM es una de las técnicas de caracterización más utilizada debido a la excelente resolución de imagen, uso y facilidad de la preparación de la muestra.

ANEXO C Preparación y análisis de las muestras

C.1 Preparación de las muestras

Las muestras de SWCNTs 4/1 y HG, previamente pesadas en una balanza (Figura C.1), se depositaron en una navecilla cerámica, de 1 cm de ancho, 1 cm de profundidad y 10 cm de largo. La muestra se repartió homogéneamente por toda la superficie de la navecilla. Esto es importante para que la corriente de gas llegue a todas las zonas del material en polvo.



Figura C.1 Balanza.

La navecilla con la muestra se introdujo en el reactor de cuarzo por uno de sus laterales. Se realizó una purga de 2 horas a un caudal de 1000 ml/min con el objetivo de eliminar todo el aire residual que se pudiera quedar en los elementos de la instalación. Una vez realizada la purga se cambió el caudal a 250 ml/min y se subió la temperatura del baño de aceite a 90 - 100°C. Una vez alcanzada la temperatura en el baño de aceite, se puso en marcha la rampa de temperaturas, programada en el controlador del horno.

Terminado el experimento programado, se apagó el horno y se dejó enfriar el reactor. A temperaturas inferiores a 250°C no tiene lugar el proceso de combustión, de modo que se puede dejar de circular gas inerte.

Al trabajar con vapor de agua, pueden quedar restos de agua condensada en la muestra. Por lo tanto, se realiza un secado al conjunto de navecilla y muestra posterior al experimento. Dicho secado es llevado a cabo por una estufa a la temperatura de 80°C durante 12 horas (Figura C.2).



Figura C.2 Estufa.

Seca la muestra, se lleva a la balanza para su posterior pesada. El último dato de peso de la muestra después del secado fue usado para determinar el % de pérdida de masa en el experimento (Ecuación C.1).

$$\% \text{ Pérdida de masa} = \frac{\text{peso inicial} - \text{peso final}}{\text{peso inicial}} * 100 \quad \text{Ecuación C.1}$$

C.2 Preparación de SDBS

Con el objetivo de poder analizar las muestras tratadas se lleva a cabo una dispersión de las mismas en SDBS.

Primeramente, se debe preparar el disolvente (SDBS) de la disolución. El disolvente se prepara a un 0,5 % de volumen de SDBS en agua, para ello se escoge un matraz aforado de 500 ml. Un 0,5 % del volumen de 500 ml corresponde a 2,5 ml. Dicho volumen equivale a 2,57 g de SDBS que se pesan en la balanza y se introducen en el matraz aforado alcanzando los 500 ml con agua. El matraz aforado se agita manualmente hasta que se haya disuelto todo el SDBS en agua, y una vez disuelto se vierte el contenido en una botella etiquetada.

Los nanotubos de carbono son hidrófobos y, por tanto, presentan dificultades de dispersión en agua. Es por ello la necesidad de utilizar un aditivo tensoactivo. Una posibilidad es utilizar SDBS porque su anillo bencénico proporciona interacciones de apilamiento de los orbitales π con la estructura de pared tubular de tipo grafeno, de suficiente resistencia para adherirse a tubos individuales y de este modo evitar que se agreguen [3].

C.3 Dispersión de las muestras

Para analizar los materiales tratados con vapor de agua a altas temperaturas se realizó una suspensión de los mismos en SDBS. Se pesa 1 mg de la muestra recogida en el experimento de tratamiento con vapor de agua y se mezcla con 10 ml del disolvente

SDBS en un frasco de volumen 20 ml, para así poder obtener una disolución de concentración de 0,1 mg/ml.

Una vez diluida la muestra en SDBS se sitúa el recipiente en una punta de ultrasonidos de marca Hielscher. La punta de ultrasonidos (de 400 W) fue programada a una frecuencia de 0,5 y un 60% de potencia durante 1 hora (Figura C.3). Las dispersiones tratadas son guardadas en una caja cerrada para que no incida luz sobre ellas y así no puedan perder sus propiedades.



Figura C.3 Punta de ultrasonidos.

Finalizado el tratamiento de punta de ultrasonido, se procede a la centrifugación de las muestras a 4500 rpm durante 30 minutos (centrifugadora de marca HERMLE, Figura C.4). El objetivo de esta centrifugación es la precipitación de los componentes más pesados de las muestras. Con la centrifugación se consigue desechar los elementos que no se hayan podido dispersar, se obtiene una mayor homogeneidad y resultados más exactos para los análisis de espectroscopía y tamaño de partícula.



Figura C.4 Centrifugadora.

En el interior de la centrifugadora caben 6 capsulas cilíndricas situadas en ranuras con disposición circular. Se toman las medidas del peso de las capsulas en la báscula del laboratorio y se procede a introducir en ellas una determinada cantidad de muestra dispersada. El conjunto de peso de capsula y muestra tiene que ser igual en todas ellas

ya que al trabajar con elevadas revoluciones de giro, puede producirse una salida de alguna de las capsulas de la ranura correspondiente. Teniendo en cuenta que se ha producido precipitación de los componentes más pesados de las muestras, se utiliza un cuentagotas para verter el contenido más ligero en frascos de 20 ml y así poder dejar el contenido precipitado dentro de las capsulas.

C.4 Tratamiento con ácido

La preparación de la muestra NC 7000 se trató con ácido nítrico 1,5 molar y 65% concentrado. Se dispersaron 102,4 mg de NC 7000 con 100 ml ácido nítrico en un matraz de vidrio esférico. Se situó el matraz de vidrio esférico conectado al sistema de reflujo (Figura C.5), sobre una placa calefactora, a una temperatura de 100 °C durante 2 horas.



Figura C.5 Reflujo, tratamiento ácido.

Después del ataque con ácido nítrico se realizó una filtración a vacío del NC 7000. Debido a la acidez del disolvente se utilizó un papel de filtro especial, *Isopore membrane filters* (3.0 μm TSTP). Tras la filtración se secó la muestra en la estufa a 80 °C durante 12 horas para su posterior pesada y análisis. Se obtuvo una muestra de 91,6 mg de NC 7000 (HNO_3), lo que supone un 10,54% de desaparición respecto de la muestra inicial.

ANEXO D Perfil de temperaturas

D.1 Perfil de temperaturas

El perfil de temperaturas, previo a los experimentos, se realizó con la intención de conocer la temperatura exacta que se tiene en cada punto del reactor en todo momento. La calibración de temperaturas en el reactor se llevó a cabo en las mismas condiciones de operación en las que se iba a trabajar con las muestras (250 ml/min de nitrógeno y vapor de agua). La temperatura dentro del reactor se midió introduciendo la vaina metálica del termopar (3 mm de diámetro y 1 m de longitud) (Figura D.1) dentro de una vaina de cuarzo en el interior del reactor cilíndrico de cuarzo.



Figura D.1 Termopar.

La rampa de temperaturas se llevó a cabo de manera manual desde el controlador del horno. Dicha rampa de temperaturas consistió en un aumento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta las temperaturas de consigna (Tabla D.1), y una estabilización de 2 min, una vez alcanzadas, para la medición en el termopar. Los perfiles de temperatura se realizaron desde 400 hasta 1200°C , en intervalos de 50°C . En la Figura D.2 se puede observar la comparación de la temperatura que indica horno con respecto la del reactor (termopar) con la intención de saber la diferencia entre ambos.

Tabla D.1 Calibración de temperaturas del horno y reactor. Temperatura calculada a partir de la línea de tendencia de la curva. Desviación de la Tª Reactor con respecto a la Tª de la línea de tendencia.

<i>Tª Horno [°C]</i>	<i>Tª Reactor [°C]</i>	<i>Tª Línea de tendencia [°C]</i>	<i>Desviación de la Tª Reactor [°C]</i>
400	321	316	± 4,62
450	352	356	± 3,94
500	392	395	± 3,25
550	434	434	± 0,26
600	473	473	± 0,19
650	511	511	± 0,10
700	549	548	± 0,55
750	589	585	± 3,71
800	622	621	± 0,62
850	657	657	± 0,33
900	690	691	± 1,10
950	724	725	± 0,51
1000	756	757	± 0,83
1050	787	788	± 1,02
1100	817	818	± 1,06
1150	847	847	± 0,34
1200	875	874	± 1,05

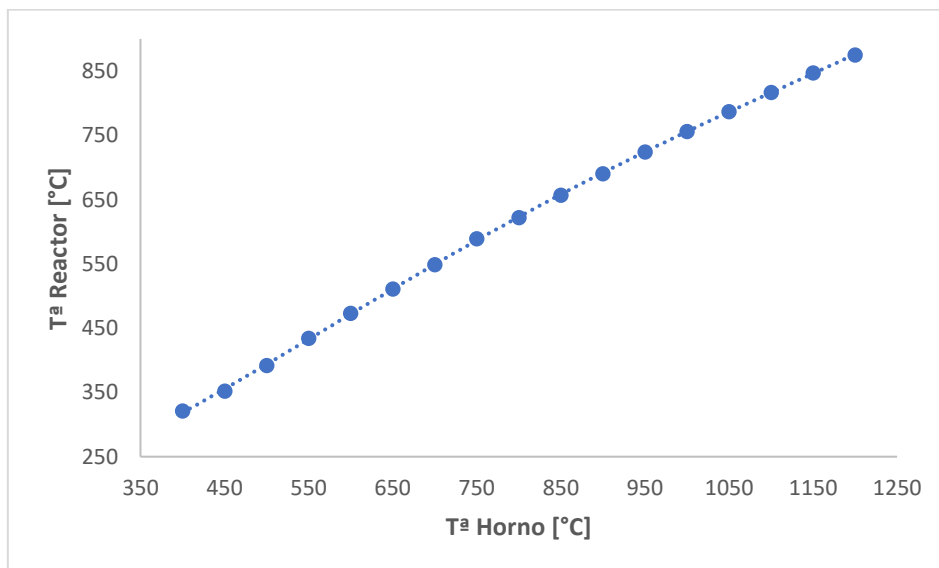


Figura D.2 Curva de calibrado de temperaturas del reactor, con una regresión polinómica ($R^2 = 0,9999$) y ecuación de la línea de tendencia ($y = -0,0000001090x^3 + 0,0000976780x^2 + 0,7674062607x + 0,7647058824$).

ANEXO E Resultados experimentales

En este anexo se presentan los resultados de los experimentos realizados en el tratamiento de purificación, además de las muestras comerciales de SWCNTs y MWCNTs.

En los resultados de los experimentos con y sin vapor de agua se muestran los valores de peso inicial, peso final, contenido metálico (para las muestras de SWCNTs 4/1), pérdida de masa o gasificación total y gasificación de nanotubos. El contenido metálico se obtiene mediante la Ecuación E.1 y la gasificación de nanotubos se obtiene mediante la Ecuación E.2.

$$\text{Contenido metálico} = 0,175(Ni) * \text{Peso inicial} + 0,026(Y) * \text{Peso inicial}$$

Ecuación E.1

$$\% \text{ Gasificación de nanotubos} = \frac{\text{Peso inicial} - (\text{Peso final} + \text{contenido metálico})}{\text{Peso inicial}} * 100$$

Ecuación E.2

En los resultados de espectroscopía óptica se muestran los valores recogidos de las muestras purificadas, SWCNTs y MWCNTs mediante graficas.

En los resultados de tamaño de partícula se muestran los valores recogidos de las muestras purificadas, SWCNTs y MWCNTs mediante tablas. En estas tablas se incluyen los valores de temperatura de trabajo, radio hidrodinámico e índice de polidispersidad para cada una de las 3 series realizadas en cada muestra.

E.1 Resultados de los experimentos sin vapor de agua

A continuación, se muestran los resultados obtenidos en los experimentos previos de SWCNTs 4/1 (Tabla E.1) y HG (Tabla E.2). Estos experimentos se realizaron en atmosfera de nitrógeno sin vapor de agua, con los elementos de la instalación en marcha. Todos los experimentos se realizaron con un caudal de operación de 250 ml/min.

E.1.1 Resultados de SWCNTs 4/1

Tabla E.1 Resultados de SWCNTs 4/1 para los experimentos sin vapor de agua. En todos los casos la temperatura dentro del reactor es 756°C.

<i>Muestra</i>	<i>Peso inicial [mg]</i>	<i>Peso final [mg]</i>	<i>Contenido metálico [mg]</i>	<i>Gasificación total [%]</i>	<i>Gasificación Nanotubos [%]</i>
S1	21,2	5,8	4,2	72,6	92,6
S2	23,2	12,8	4,6	44,8	64,8
S3	20,8	11,9	4,2	42,8	62,8
S4	20,9	5,8	4,2	72,2	92,2
S5	22,4	5,9	4,5	73,7	93,7
S6	25,1	6,8	5,0	72,9	92,9
S7	23,0	5,1	4,6	77,8	97,8
S8	21,9	15,0	4,4	31,5	51,5
S9	32,0	9,0	6,4	71,9	91,9
S10	32,6	8,7	6,5	73,3	93,3
S11	33,9	22,8	6,8	32,7	52,7
S12	35,8	21,7	7,2	39,4	59,4
S13	34,5	16,0	6,9	53,6	73,6
S14	32,5	16,9	6,5	48,0	68,0
NT1	22,2	18,1	4,4	18,5	38,5
NT2	23,9	19,9	4,8	16,7	36,7
NT3	20,7	17,2	4,1	16,9	36,9
NT4	21,6	19,5	4,3	9,7	29,7
NT5	23,6	21,5	4,7	8,9	28,9

En las muestras previas de SWCNTs 4/1 (S1-S14) se observaron problemas de oxidación/combustión (Tabla E.1). Resultado de una entrada de aire en algún elemento de la instalación. Por esta causa se modificaron los elementos de la instalación hasta obtener resultados similares al TGA. Estos resultados se encuentran recogidos en el Anexo A.1.3.1.

A continuación, se muestran las observaciones a las modificaciones realizadas en la instalación para cada uno de los experimentos mencionados anteriormente (Tabla E.2).

Tabla E.2 Observaciones de los resultados SWCNTs 4/1 para los experimentos sin vapor de agua.

Muestra	Observaciones
S1	Bombona-Caudalímetro-Borboteador- Reactor
S2	Bombona- Reactor
S3	Purga Inerte (1 hora) Bombona- Reactor
S4	Purga Inerte (2 horas) Bombona- Reactor
S5	Purga Inerte (2 horas) Bombona- Reactor
S6	Purga Inerte Bombona- Caudalímetro- Reactor
S7	Purga Inerte Bombona- Caudalímetro- Reactor
S8	Purga Inerte Bombona- Caudalímetro- Reactor
S9	Purga Inerte Bombona- Caudalímetro -Borboteador- Reactor
S10	Purga Inerte Bombona- Caudalímetro -Borboteador- Reactor
S11	Purga Inerte Bombona- Caudalímetro -Borboteador- Reactor
S12	Purga Inerte Bombona- Borboteador- Reactor
S13	Purga Inerte Bombona- Borboteador- Reactor
S14	Purga Inerte Bombona- Borboteador- Reactor
NT1	Purga Inerte Bombona- Caudalímetro -Borboteador- Reactor
NT2	Purga Inerte Bombona- Caudalímetro -Borboteador- Reactor
NT3	Purga Inerte Bombona- Caudalímetro -Borboteador- Reactor
NT4	Purga Inerte Bombona- Caudalímetro -Borboteador- Reactor
NT5	Purga Inerte Bombona- Caudalímetro -Borboteador- Reactor

E.1.2 Resultados de HG

Una vez realizadas las modificaciones en la instalación se procede a realizar experimentos sin vapor de agua para la muestra de Hollín (Tabla E.3).

Tabla E.3 Resultados HG para los experimentos sin vapor de agua. La temperatura dentro del reactor es de 756°C.

Muestra	Peso inicial [mg]	Peso final [mg]	Gasificación total [%]
HG1	20,5	14,5	29,2

E.2 Resultados de los experimentos con vapor de agua

Una vez resuelto el problema y con todos los elementos de la instalación en marcha se realizan los experimentos con vapor de agua. Todos los experimentos se realizaron con un caudal de operación de 250 ml/min.

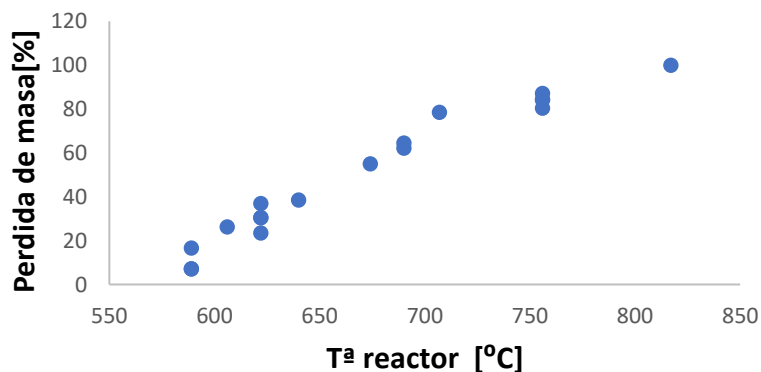
E.2.1 Resultados de HG

A continuación, se muestran los resultados obtenidos en los experimentos de HG con vapor de agua (Tabla E.4). Estos experimentos se realizaron en un rango de temperaturas de entre 589 a 817°C.

Tabla E.4 Resultados HG para los experimentos con vapor de agua. T es la temperatura dentro del reactor.

<i>Muestra</i>	<i>Peso inicial [mg]</i>	<i>Peso final [mg]</i>	<i>Gasificación total [%]</i>	<i>T [°C]</i>
N1	20,9	19,4	7,2	589
N2	20,9	19,4	7,2	589
HG589	21,0	17,5	16,7	589
HG606	24,8	18,3	26,2	606
N3	24,3	18,6	23,5	622
N4	21,3	14,8	30,5	622
N5	21,3	14,8	30,5	622
HG622	21,1	13,3	37,0	622
HG640	20,5	12,6	38,5	640
HG674	26,0	11,7	55,0	674
N6	16,1	6,1	62,1	690
N7	20,0	7,1	64,5	690
HG707	22,8	4,9	78,5	707
HG756	24,9	3,9	84,3	756
N8	24,2	3,1	87,2	756
N9	23,5	4,6	80,4	756
N10	21,6	3,4	84,3	756
N11	24,5	0,0	100,0	817

Como se puede observar en la Tabla E.4 y en la gráfica E.1, existe un aumento de la gasificación respecto de la temperatura. Esta muestra de hollín contiene un elevado porcentaje de impurezas.



Gráfica E.1 Resultados de pérdida de masa frente a Tª del reactor para los experimentos con vapor de agua de HG.

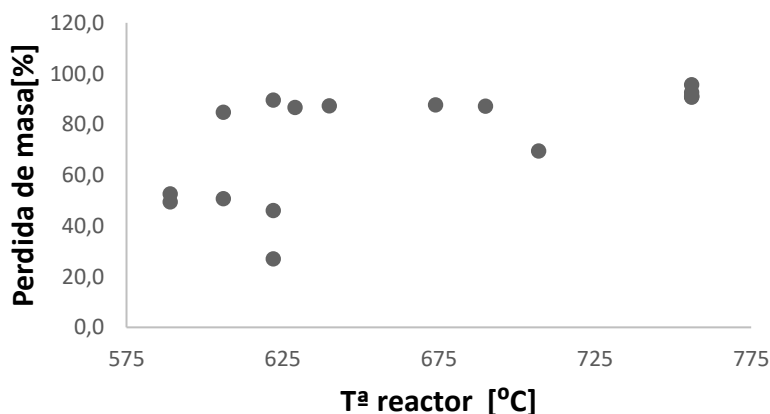
E.2.2 Resultados de SWCNTs 4/1

A continuación, se muestran los resultados obtenidos en los experimentos de SWCNTs 4/1 con vapor de agua (Tabla E.5).

Tabla E.5 Resultados SWCNTs 4/1 para los experimentos con vapor de agua. T es la temperatura dentro del reactor.

<i>Muestra</i>	<i>Peso inicial [mg]</i>	<i>Peso final [mg]</i>	<i>Contenido metálico [mg]</i>	<i>Gasificación total [%]</i>	<i>Gasificación Nanotubos [%]</i>	<i>T [°C]</i>
M1	21,4	15,1	4,3	29,4	49,4	589
NT589	23,6	15,9	4,7	32,6	52,6	589
NT606	23,4	16,2	4,7	30,8	50,8	606
M2	33,2	11,7	6,6	64,8	84,8	606
M3	23,4	7,1	4,7	69,7	89,7	622
M4	22,8	21,2	4,6	7,0	27,0	622
NT622	23,0	17,0	4,6	26,1	46,1	622
M5	32,4	10,8	6,5	66,7	86,7	629
M6	24,2	7,9	4,8	67,4	87,4	640
M7	26,3	8,5	5,3	67,7	87,7	674
M8	18,0	5,9	3,6	67,2	87,2	690
NT707	22,0	11,1	4,4	49,5	69,5	707
M9	19,0	5,2	3,8	72,6	92,6	756
M10	28,7	8,4	5,7	70,7	90,7	756
M11	25,4	6,2	5,1	75,6	95,6	756
M12	23,2	6,7	4,6	71,1	91,1	756
NT756	21,9	6,3	4,4	71,2	91,2	756

En la Tabla E.5 y en la gráfica E.2 no se aprecia un aumento proporcional de la gasificación respecto de la temperatura. La retención de oxígeno por parte de los metales para la formación de Ni_2O_3 e Y_2O_3 provoca una mayor oxidación superficial tanto para las impurezas como los nanotubos de carbono.



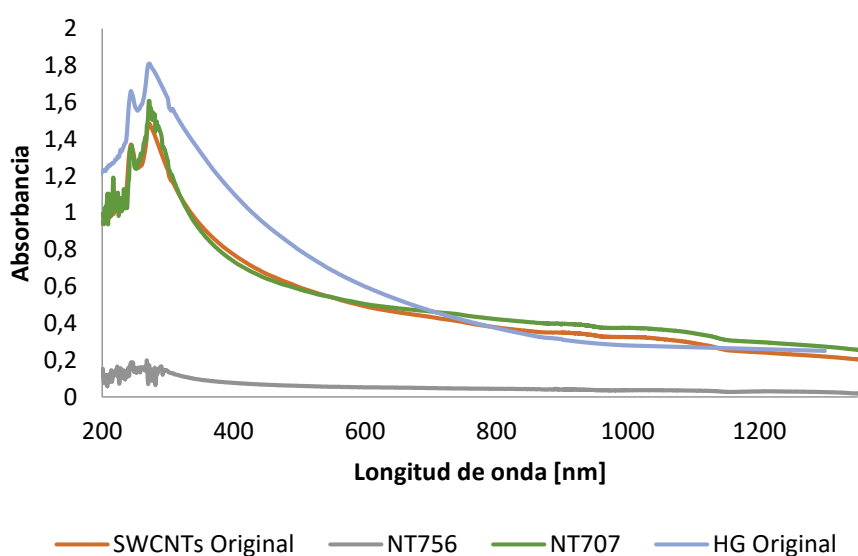
Gráfica E.2 Resultados de pérdida de masa frente a Tª del reactor para los experimentos con vapor de agua de SWCNTs 4/1.

E.3 Resultados de los análisis de espectroscopía óptica

A continuación, se muestran los resultados del espectro UV-VIS y NIR completo para los valores recogidos de las muestras tratadas de SWCNTs y HG, y comerciales y modificadas de SWCNTs y MWCNTs.

E.3.1 Resultados de SWCNTs 4/1 y HG

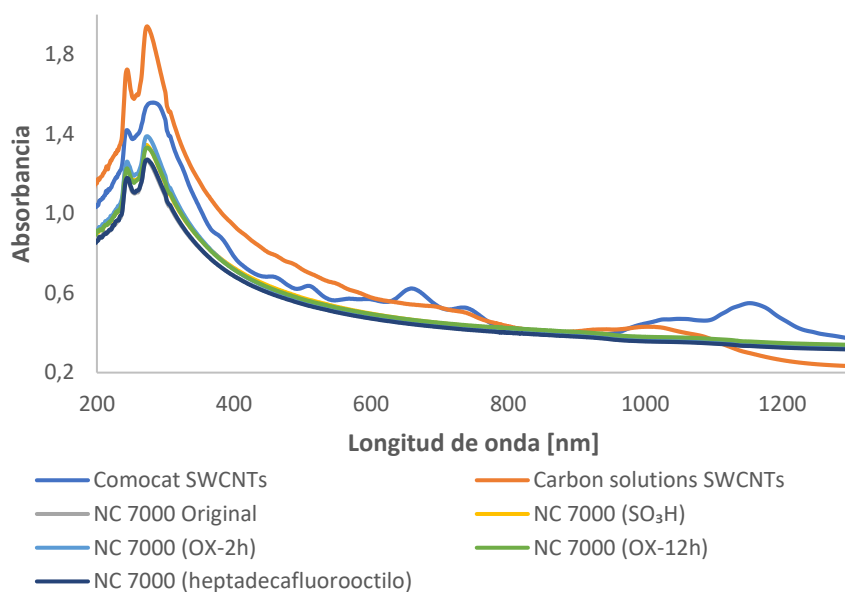
Se escogieron dos de las muestras de SWCNTs 4/1 tratadas, además de las originales de SWCNTs y HG, para los análisis de espectroscopía óptica UV-VIS y NIR (gráfica E.3).



Gráfica E.3 Espectro UV-VIS + NIR para las muestras de SWCNTs 4/1 original y tratadas con vapor de agua y la muestra de HG original.

E.3.2 Resultados de las muestras comerciales y modificadas de SWCNTs y MWCNTs

A continuación, se muestran los resultados de espectroscopía UV-VIS y NIR para los valores de las muestras comerciales y modificadas de SWCNTs y MWCNTs (gráfica E.4).



Gráfica E.4 Espectro UV-VIS y NIR completo de las muestras de SWCNTs y MWCNTs que se han descrito en la parte experimental.

E.4 Resultados de los análisis de tamaño de partícula

A continuación, se muestran los resultados de tamaño de partícula para los valores recogidos de las muestras tratadas (Tabla E.6), comerciales y modificadas SWCNTs y MWCNTs (Tabla E.7).

E.4.1 Resultados de SWCNTs 4/1

Tabla E.6 Análisis tamaño de partícula para las muestras de SWCNTs 4/1. Las mediciones en el Zetasizer se realizaron a 25°C.

Muestra	Radio Z [nm]	Pdl
NT589	67,42	0,26
NT589	67,17	0,31
NT589	65,11	0,27
NT606	62,94	0,25
NT606	63,02	0,25
NT606	62,26	0,25
NT622	59,46	0,21
NT622	58,64	0,19
NT622	58,00	0,20
NT707	65,57	0,27
NT707	65,50	0,27
NT707	62,74	0,19
NT756	85,09	0,34
NT756	100,70	0,24
NT756	65,95	0,28

E.4.2 Resultados de las muestras comerciales y modificadas de SWCNTs y MWCNTs

Tabla E.7 Análisis tamaño de partícula para las muestras SWCNTs y MWCNTs. Las mediciones en el Zetasizer se realizaron a 25°C.

<i>Muestra</i>	<i>Radio Z [nm]</i>	<i>Pdl</i>
Comocat SWCNTs	187,31	0,77
Comocat SWCNTs	192,49	0,76
Comocat SWCNTs	207,55	0,56
Comocat SWCNTs	106,89	0,44
Comocat SWCNTs	104,32	0,45
Comocat SWCNTs	107,11	0,46
Comocat SWCNTs	133,62	0,78
Comocat SWCNTs	156,31	0,53
Comocat SWCNTs	140,48	0,82
Comocat SWCNTs	154,73	0,51
Comocat SWCNTs	140,07	0,82
Comocat SWCNTs	154,58	0,53
Carbon solutions SWCNTs	69,92	0,24
Carbon solutions SWCNTs	69,89	0,24
Carbon solutions SWCNTs	69,81	0,23
Carbon solutions SWCNTs	64,95	0,19
Carbon solutions SWCNTs	64,62	0,18
Carbon solutions SWCNTs	65,31	0,20
Carbon solutions SWCNTs	74,98	0,26
Carbon solutions SWCNTs	73,78	0,25
Carbon solutions SWCNTs	74,37	0,26
NC 7000 (original)	117,37	0,44
NC 7000 (original)	118,33	0,44
NC 7000 (original)	118,78	0,45
NC 7000 (SO ₃ H)	102,37	0,50
NC 7000 (SO ₃ H)	105,86	0,45
NC 7000 (SO ₃ H)	107,21	0,42
NC 7000 (OX-2h)	97,51	0,46
NC 7000 (OX-2h)	97,98	0,46
NC 7000 (OX-2h)	99,13	0,48
NC 7000 (OX-12h)	99,87	0,46
NC 7000 (OX-12h)	104,43	0,42
NC 7000 (OX-12h)	100,35	0,46
NC 7000 (heptadecafluorooctilo)	58,65	0,26
NC 7000 (heptadecafluorooctilo)	59,12	0,27
NC 7000 (heptadecafluorooctilo)	57,88	0,26
NC 7000 (heptadecafluorooctilo)	59,64	0,26
NC 7000 (heptadecafluorooctilo)	59,51	0,27
NC 7000 (heptadecafluorooctilo)	59,09	0,25