



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL



ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA
E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS

**PURIFICACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE
CARBONO SINTETIZADAS POR DEPÓSITO
QUÍMICO PIROLÍTICO**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO INDUSTRIAL

P R E S E N T A

NESTOR BARTOLO HERRERA

ASESORA EXTERNA: DRA. ELVIA DÍAZ VALDÉS

ASESORA INTERNA: ING. LILIA MERCEDES PALACIOS
LAZCANO

CUIDAD DE MÉXICO

JUNIO DE 2017

TRABAJO APOYADO POR PROYECTO
SIP IPN 20171194





Instituto Politécnico Nacional
Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas
DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO



"Año del Centenario de la Promulgación de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos".
"60 Aniversario del CECyT 14 "Luis Enrique Erro".
"60 Aniversario del Patronato de Obras e Instalaciones".
"50 Aniversario de la COFAA-IPN".
"30 Aniversario de la Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biología".

T-043-17

Ciudad de México, 23 de junio de 2017.

Al C. Pasante:
NÉSTOR BARTOLO HERRERA
PRESENTE

Boleta: **2012320065** Carrera: **IQI** Generación: **2012-2016**

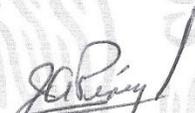
Los suscritos tenemos el agrado de informar a usted, que habiendo procedido a revisar el borrador de la modalidad de titulación correspondiente denominado:

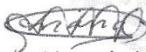
"Purificación de nanoestructuras de carbono sintetizados por depósito químico pirolítico".

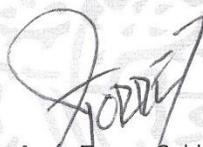
encontramos que el citado Trabajo de **Tesis Individual**, reúne los requisitos para autorizar el Examen Profesional y **PROCEDER A SU IMPRESIÓN** según el caso, debiendo tomar en consideración las indicaciones y correcciones que al respecto se le hicieron.

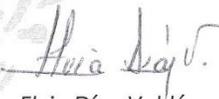
Atentamente
JURADO


Ing. Lilia Mercedes Palacios Lazcano
Presidente


Ing. Juan Alejo Pérez Legorreta
Secretario


Q.B.P. Adriaña Naranjo Martínez
1er. Vocal


Ing. Jesús Torres Calderón
2° Vocal


Ing. Elvia Díaz Valdés
3er. Vocal

c.c.i.- Expediente
CRG/rcr

SEP
SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



Instituto Politécnico Nacional
Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas
DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO



"Año del Centenario de la Promulgación de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos".
"60 Aniversario del CECYT 14 "Luis Enrique Erro".
"60 Aniversario del Patronato de Obras e Instalaciones".
"50 Aniversario de la COFAA-IPN".
"30 Aniversario de la Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología".

T-043-17

Ciudad de México, 9 de mayo del 2017.

Al C. Pasante:
NÉSTOR BARTOLO HERRERA

Boleta:
2012320065

Carrera:
IQI

Generación:
2012-2016

Mediante el presente se hace de su conocimiento que la Subdirección Académica a través de este Departamento autoriza que la C. **Ing. Lilia Mercedes Palacios Lazcano** y la C. **Ing. Elvia Díaz Valdés**, sean asesoras en el tema que propone usted desarrollar como prueba escrita en la opción **Tesis Individual**, con el título y contenido siguiente:

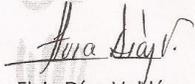
"Purificación de nanoestructuras de carbono sintetizadas por depósito químico pirolítico".

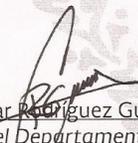
Resumen.
Introducción.
I.- Generalidades.
II.- Desarrollo experimental.
III.- Resultados, análisis y discusión.
Conclusiones.
Referencias.
Anexos.

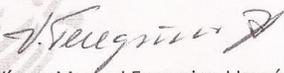
Se concede un plazo máximo de un año, a partir de esta fecha, para presentarlo a revisión por el Jurado asignado.


M. en C. **María Elena Jiménez Vieyra**
Presidente de la Academia de
Química Analítica.


Ing. **Lilia Mercedes Palacios Lazcano**
Directora Interna de Tesis
Ced. Prof. 524517


Ing. **Elvia Díaz Valdés**
Directora Externa de Tesis
Ced. Prof. 1308723


Ing. **César Rodríguez Guerrero**
Jefe del Departamento de
Evaluación y Seguimiento
Académico.


Ing. **Víctor Manuel Feregrino Hernández**
Subdirector Académico

c.c.i.- Depto. de Evaluación y Seguimiento Académico
c.c.i.- Depto. de Gestión Escolar
CRG/rcr

RECONOCIMIENTOS

Al Instituto Politécnico Nacional y a la Escuela Superior de Ingeniería Química E Industrias Extractivas, por ser un punto clave e importante en mi vida, tanto personal como profesional, pues aquí es donde he obtenido las herramientas y conocimientos necesarios para poder ejercer una profesión; además de que, me han permitido conocer a personas realmente admirables por su capacidad de humanidad y por su trayectoria profesional. Sin mencionar también que, me han brindado unas amistades que atesoraré toda mi vida.

A la Escuela Superior de Física y Matemáticas por permitirme ser parte de un proyecto de investigación importante para la comunidad científica. Además de que, me ha permitido desarrollar mi capacidad autocrítica y de investigación a lo largo de este trabajo.

Al Dr. Jorge Aguilar Hernández por brindarme su apoyo en las mediciones de espectroscopía Raman.

A la Dra. Carmen Reza, investigadora de la ESQIE-IPN, por su colaboración con el horno de ambiente controlado y mediciones en FT-IR.

Al Dr. Jaime Ortiz, por su colaboración con el equipo de centrifugación y de dispersión ultrasónica.

Se reconoce el apoyo experimental del CNMN-IPN en la realización de las mediciones Raman y de DRX.

DEDICATORIAS

A mis padres: Gloria Herrera y Jesús Bartolo, por todos aquellos consejos y cariño que me han brindado a lo largo de mi vida y por darme todo su apoyo de manera incondicional y por haber confiado en mí. Porque son para mí una muestra fiel de que todo en esta vida puede lograrse si se realiza con esfuerzo y dedicación, además de que, con ellos he vivido momentos de gran alegría, tristeza y preocupación pero sobre todo siempre me demostraron que hay una solución para cualquier problema.

A mis hermanos Patricia y Héctor, por todo su cariño y apoyo en estos años que he invertido en mis estudios, por sacrificar momentos importantes para nosotros y comprender que a veces el deber profesional está antes que la diversión, pero nunca antes que la familia.

Con un cariño especial para una persona que siempre soñó con ver la culminación de mi carrera, pero desafortunadamente su vida acabó antes de tiempo. Donde quiera que estés, te dedico mi trabajo...

Para todos y cada uno de mis familiares que me dieron su apoyo, consejos y que depositaron su confianza en mí.

A los amigos y amigas que he llegado a conseguir a lo largo de mi estancia en la ESQIE y también a aquellas amistades formadas durante la realización de este trabajo en la ESFM, que con su apoyo y consejos he logrado llegar hasta donde estoy ahora.

A mi asesora, la Dra. Elvia Díaz Valdés por todo su apoyo en la elaboración de esta tesis, sus consejos, comentarios y el tiempo que ha invertido para la realización de este trabajo.

A cada uno de mis sinodales por los consejos otorgados para este trabajo escrito.

ÍNDICE

	Página
Reconocimientos	vii
Dedicatorias	ix
Índice	xi
Índice de figuras	xv
Índice de tablas	xxi
Resumen	1
Introducción	3
Capítulo I Generalidades	5
1.1. Formas alotrópicas del carbono	7
1.1.1. Carbón Amorfo	7
1.1.2. Grafito	8
1.1.3. Diamante	8
1.1.4. Fullerenos	9
1.1.5. Nanotubos	9
1.2. Nanotubos de carbono	10
1.2.1. Definición	10
<i>i</i>) De pared simple	10
<i>ii</i>) De pared múltiple	10
1.2.2. Descubrimiento y desarrollo	11
1.2.3. Propiedades	12
<i>i</i>) Propiedades eléctricas	13
<i>ii</i>) Propiedades mecánicas	14
<i>iii</i>) Propiedades químicas	15
1.2.4. Aplicaciones	15
<i>i</i>) Biotecnología y química	16
<i>ii</i>) Electrónica	16
<i>iii</i>) Fotónica	16
<i>iv</i>) Almacenamiento y conversión de energía	18

v) Sensores	18
vi) Materiales	18
vii) Instrumentación científica	19
viii) Mecánica	19
1.3.Purificación y métodos de caracterización	19
1.3.1. Estado del arte en la purificación	20
i) De pared simple	20
ii) De pared múltiple	25
1.3.2. Métodos de caracterización	28
i) Espectroscopia Raman	28
ii) Difracción de Rayos-X	33
iii) Espectrofotometría Infrarroja	34
iv) Espectrofotometría UV-VIS	37
v) Microscopia electrónica de barrido	39
Capítulo II Desarrollo experimental	43
2.1.Establecimiento de las condiciones de purificación de nanotubos de carbono, obtenidos por depósito químico pirolítico.	45
2.2.Procedimiento de purificación	45
2.2.1. Detalle Experimental	47
i) Clasificación de Muestras	47
ii) Pesar muestras	47
iii) Dispersión en punta ultrasónica y secado	49
iv) Oxidación térmica	50
v) Segunda dispersión en punta ultrasónica	51
vi) Funcionalización y lavado	52
vii) Segunda oxidación térmica	54
viii) Tercera dispersión en punta ultrasónica	54
ix) Segunda funcionalización	55
x) Centrifugación a baja velocidad	57

2.3.Condiciones de medición de las muestras	58
2.3.1. Espectroscopia Raman	58
2.3.2. Difracción de rayos-X	59
2.3.3. Espectrofotometría infrarroja	60
2.3.4. Espectrofotometría UV-VIS	60
2.3.5. Microscopia electrónica de barrido	61
Capítulo III Resultados, análisis y discusión	63
3.1. Espectroscopia Raman (ER)	65
3.2. Difracción de rayos-X (DRX)	82
3.3. Espectrofotometría infrarroja (IR)	92
3.4. Espectrofotometría UV-VIS	100
3.5. Microscopia electrónica de barrido (MEB) y de barrido y transmisión (MEBT)	105
3.6.Sumario del análisis y discusión de los resultados	117
Conclusiones	121
Bibliografía	123
Referencias de Figuras	129
Anexos	131

ÍNDICE DE FIGURAS

No. De Figura	TÍTULO	Página
1.1.1	Estructuras moleculares de las principales formas alotrópicas del carbono	7
1.1.2	Estructura molecular del carbón amorfo	7
1.1.3	Estructura Cristalina del alótropo del carbón denominado como Grafito	8
1.1.4	Estructura cristalina del Diamante	9
1.1.5	Analogía entre la estructura atómica de un fullereno y un balón de futbol soccer	9
1.2.1	Lamina de grafeno que se enrolla para formar un nanotubo de carbono	10
1.2.2	Vista corte transversal y lateral de un nanotubo de pared múltiple	11
1.2.3	Espectro de masa de “cluters”, o conjunto de átomos de carbono. Señales de un conjunto de 60 y 70 átomos de carbono observados en la experimentación de Kroto	11
1.2.4	Representación gráfica de la deformación de un nanotubo de carbono de pared simple al aplicarse una fuerza externa	15
1.2.5	Estructura de ADN enlazada a la superficie de un nanotubo de carbono	16
1.2.6	Membrana poliuretánicananofibrosa conteniendo 1.5% de nanotubos de carbono	18
1.3.1	Dimensiones entre nanotubos de carbono de pared simple, multipared, nanofibras de carbono y fibras de carbono. Considerando que el diámetro de las nano fibras de carbono puede variar entre 100nm y 1000nm	20
1.3.2	Esquema del sistema de purificación empleado por Barkauskas para la purificación de sus NTC.	22
1.3.3	Forma esquemática de ilustrar el concepto básico de cromatografía de exclusión de tamaño, donde las partículas de mayor tamaño tienen un tiempo de retención bajo, mientras que las partículas de menor tamaño, tienen un tiempo de retención mayor	24
1.3.4	Diagrama del ciclo de centrifugación y decantación que siguieron en el artículo “Application of Centrifugation to the Large-Scale Purification of Electric Arc-Produced Single-Walled Carbon Nanotubes”	25

1.3.5	Estructura química semi desarrollada del polímero PmPv, que significa poli (m-fenilenevinileno-co-2,5-dioctiloxi-p-fenilenvinileno)	27
1.3.6	Espectros Raman de NTCPS excitados con 3 láseres de diferentes energías. La línea discontinua indica el comportamiento dispersivo de las bandas D y G´.	31
1.3.7	Difracción de Rayos X dentro de la estructura de un cristal	34
1.3.8	Localización de los espectros UV, Visible, rayos X, IR y microondas dentro del espectro electromagnético	35
1.3.9	Principales movimientos vibracionales presentes en una molécula	36
1.3.10	Estructura de un monocromador de prisma en un equipo de UV-Vis	37
1.3.11	Estructura básica de un monocromador de rejilla	38
1.3.12	Diferencias entre una imagen MEB (izquierda) y MET (derecha) de una misma muestra de grano de polen	41
2.2.1	Balanza analítica marca OHAUS, donde son pesadas cada una de las muestras de nanoestructuras de carbono.	47
2.2.2	Equipo y punta ultrasónica donde son dispersadas las muestras.	49
2.2.3	Muestras (de derecha a izquierda) DES53, DES548, DES537 y DES56. Las primeras dos muestras a la derecha se mantienen en suspensión, mientras que las dos muestras a la izquierda se precipitan.	50
2.2.4	Horno de ambiente controlado marca NEYTECH Qex	51
2.2.5	Muestras de nanoestructuras de carbono antes de la segunda dispersión. De izquierda a derecha se encuentran las muestras DES56DODFO, DES53DODFO, DES537DODFO y DES548DODFOF	55
2.2.6	Diagrama de descripción del procedimiento Fogden	57
2.3.1	Difractómetro marca PANalytical modelo X pert PRO MRD	59
2.3.2	Accesorio ATR utilizado en las mediciones de las muestras	60
2.3.3	Esfera de integración utilizada para la medición de muestras en pastilla de KBr y en solución	61

3.1.1	Comparación de espectros Raman de la muestra DES53 en sus diferentes etapas de purificación obtenidos con una línea de excitación de 632.8 nm.	66
3.1.2	Comparación de espectros Raman de la muestra DES56 en sus diferentes etapas de purificación obtenidos con una línea de excitación de 632.8 nm.	68
3.1.3	Comparación de espectros Raman de la muestra DES537 en sus diferentes etapas de purificación obtenidos con una línea de excitación de 632.8 nm	69
3.1.4	Comparación de espectros Raman de la muestra DES548 en sus diferentes etapas de purificación obtenidos con una línea de excitación de 632.8 nm	70
3.1.5	Comparación de espectros Raman de la muestra DES53 en las etapas de síntesis y segunda funcionalización obtenidos con una línea de excitación de 785 nm.	74
3.1.6	Comparación de espectros Raman de la muestra DES56 en las etapas de síntesis y segunda funcionalización obtenidos con una línea de excitación de 785 nm.	74
3.1.7	Comparación de espectros Raman de la muestra DES537 en dos etapas de purificación obtenidos con una línea de excitación de 785 nm.	75
3.1.8	Comparación de espectros Raman de la muestra DES548 en dos etapas de purificación obtenidos con una línea de excitación de 785 nm.	75
3.1.9	Comparación de espectros Raman de la muestra DES53 en dos etapas de purificación obtenidos con una línea de excitación de 532 nm.	76
3.1.10	Comparación de espectros Raman de la muestra DES56 en dos etapas de purificación obtenidos con una línea de excitación de 532 nm.	76
3.1.11	Comparación de espectros Raman de la muestra DES537 en dos etapas de purificación obtenidos con una línea de excitación de 532 nm.	77
3.1.12	Comparación de espectros Raman de la muestra DES548 en dos etapas de purificación obtenidos con una línea de excitación de 532 nm.	77
3.1.13	Comparación de espectros Raman de la muestra DES53DODFODF obtenidos a las líneas de excitación de 785 nm, 632.8 nm y 532 nm.	78
3.1.14	Comparación de espectros Raman de la muestra DES56DODFODF obtenidos a las líneas de excitación de 785 nm, 632.8 nm y 532 nm.	78
3.1.15	Comparación de espectros Raman de la muestra DES537DODFODF obtenidos a las líneas de excitación de 785 nm, 632.8 nm y 532 nm.	79
3.1.16	Comparación de espectros Raman de la muestra DES548DODFODF obtenidos a las líneas de excitación de 785 nm, 632.8 nm y 532 nm	79
3.2.1	Comparación de los Difractogramas de la muestra DE53 en sus diferentes etapas de purificación y la etapa de síntesis	83

3.2.2	Comparación de los Difractogramas de la muestra DE56 desde su síntesis y en varias de las etapas de purificación.	84
3.2.3	Comparación de los Difractogramas de la muestra DE537 desde su síntesis (corridas 3 y 7) y en varias de las etapas de purificación.	84
3.2.4	Difractogramas de la síntesis de las corridas 4 y 8, para su posterior comparación con la denominada muestra DES548.	85
3.2.5	Comparación de los Difractogramas de la muestra DE548 en varias de las etapas de purificación aplicadas.	85
3.2.6	Comparación de los difractogramas de grafito convencional (azul) y NTC purificados obtenidos de Sigma-Aldrich (rojo).	86
3.2.7	Difractogramas de todas las muestras en una etapa de dispersión-oxidación térmica-dispersión.	87
3.2.8	Difractogramas de todas las muestras en la etapa de dos dispersiones, una oxidación térmica y una funcionalización con ácido	87
3.2.9	Difractogramas de todas las muestras en la etapa de dos dispersiones, dos oxidaciones térmicas y una funcionalización con ácido	88
3.2.10	Difractogramas de todas las muestras en la etapa de tres dispersiones, dos oxidaciones térmicas y dos funcionalizaciones con ácido	88
3.2.11	Difractograma de la muestra DES548 con tres dispersiones, dos oxidaciones térmicas y tres funcionalizaciones con ácidos.	89
3.3.1	Comparación de los espectros IR de la muestra DE53 desde su síntesis y varias de las etapas de purificación aplicadas, por la técnica de pastilla de KBr.	93
3.3.2	Comparación de los espectros IR de la muestra DE56 desde su síntesis y varias de las etapas de purificación aplicadas, por la técnica de pastilla de KBr.	93
3.3.3	Comparación de los espectros IR de la muestra DE537 desde su síntesis y varias de las etapas de purificación aplicadas, por la técnica de pastilla de KBr.	94
3.3.4	Comparación de los espectros IR de la muestra DE548 desde su síntesis y varias de las etapas de purificación aplicadas, por la técnica de pastilla de KBr.	95
3.3.5	Comparación de los espectros IR de la muestra DE53 desde su síntesis y varias de las etapas de purificación aplicadas, por la técnica ATR.	95
3.3.6	Espectro IR realizado por ATR, con corrección de línea base de la muestra DES53DODF con identificación de bandas importantes y posible origen de dichas bandas.	96
3.3.7	Comparación de los espectros IR originales realizados por la técnica de ATR en la etapa de la primera funcionalización.	96

3.3.8	Comparación de los espectros IR de la muestra DE56 desde su síntesis y varias de las etapas de purificación aplicadas, por la técnica ATR.	96
3.3.9	Espectro IR realizado por ATR, con corrección de línea base de la muestra DES56DODF con identificación de bandas importantes y posible origen de dichas bandas.	97
3.3.10	Espectro IR realizado por ATR, con corrección de línea base de la muestra DES56DODF con identificación de bandas importantes y posible origen de dichas bandas.	97
3.3.11	Espectro IR realizado por ATR, con corrección de línea base de la muestra DES537DODF con identificación de bandas importantes y posible origen de dichas bandas.	98
3.3.12	Comparación de los espectros IR de la muestra DE548 desde su síntesis y varias de las etapas de purificación aplicadas, por la técnica ATR.	98
3.3.13	Espectro IR realizado por ATR, con corrección de línea base de la muestra DES548DODF con identificación de bandas importantes y posible origen de dichas bandas.	99
3.3.14	Comparación de los espectros IR de todas las muestras en la etapa de centrifugación, con el espectro de Isopropanol. Todos realizados por la técnica de ATR.	99
3.4.1	Comparación de los espectros UV-VIS de la muestra DES53 en sus distintas etapas de purificación, hasta antes de la centrifugación.	101
3.4.2	Comparación de los espectros UV-VIS de la muestra DES56 en sus distintas etapas de purificación, hasta antes de la centrifugación.	101
3.4.3	Comparación de los espectros UV-VIS de la muestra DES537 en sus distintas etapas de purificación, hasta antes de la centrifugación.	102
3.4.4	Comparación de los espectros UV-VIS de la muestra DES548 en sus distintas etapas de purificación, hasta antes de la centrifugación.	102
3.4.5	Comparación de los espectros UV-VIS de todos los sobrenadantes resultantes de cada muestra en la etapa de centrifugación, medidos en Absorbancia.	103
3.4.6	Comparación de los espectros UV-VIS de todos los sobrenadantes resultantes de cada muestra en la etapa de centrifugación, medidos en %R.	103
3.4.7	Comparación de los espectros UV-VIS de todos los residuos de cada muestra en la etapa de centrifugación, medidos en Absorbancia.	104
3.4.8	Espectro UV-VIS del solvente utilizado para dispersar los sobrenadantes de cada muestra en la etapa de centrifugación, medido en Absorbancia.	104
3.5.1	Imágenes obtenidas por MEB de la corrida 3 muestra DES538124+0 a) 10 000 ampliaciones b) 50 000 ampliaciones	106
3.5.2	Imágenes obtenidas por MEB de la muestra DES53DODFODF a distintas ampliaciones: a) 10 000 b) 20 000 c) 50 000 d) 20 000	106

3.5.3	Imágenes obtenidas por MEBT de la muestra DES53DODFODFC, en 3 zonas diferentes a distintas ampliaciones: a) 200 000 b) 100 000 c) 100 000 d) 200 000	107
3.5.4	Imágenes obtenidas por MEB de la corrida 6 muestra DES5611213 Maraña -37. a) 1 500 ampliaciones b) 10 000 ampliaciones	108
3.5.5	Imágenes obtenidas por MEB de la muestra DES56DODFODF, en 2 zonas diferentes a distintas ampliaciones: a) 10 000 b) 10 000 c) 20 000 d) 20 000	109
3.5.6	Imágenes obtenidas por MEBT de la muestra DES56DODFODFC, en 3 puntos diferentes a distintas ampliaciones: a) 50 000 b) 200 000 c) 50 000 d) 100 000	110
3.5.7	Imágenes obtenidas por MEB de la corrida 7 muestra DES5781213 Maraña. a) 10 000 ampliaciones b) 50 000 ampliaciones	111
3.5.8	Imágenes obtenidas por MEB de la muestra DES537DODFODF, en distintas zonas a dos ampliaciones: a) 10 000 b) 20 000 c) 10 000 c) 20 000	111
3.5.9	Imágenes obtenidas por MEBT de la muestra DES537DODFODFC, en 2 puntos diferentes a distintas ampliaciones: a) 100 000 b) 200 000 c) 50 000 d) 100 000	112
3.5.10	Imágenes MEB de la corrida 4 muestra DES5411124 Maraña obtenidas a 1 500 ampliaciones (a) y 20 000 ampliaciones (b). Imágenes MEB de la corrida 8 muestra DES58111213 Maraña obtenidas a 1 500 ampliaciones (c) y 20 000 ampliaciones (d).	113
3.5.11	Imágenes obtenidas por MEB de la muestra DES548DODFOFDF, a distintas ampliaciones: a) 10 000 b) 20 000 c) 30 000 d) 50 000	114
3.5.12	Imágenes obtenidas por MEBT de la muestra DES548DODFOFDF, en 4 puntos diferentes a distintas ampliaciones: a) 50000 b) 100000 c) 100 000 d) 100 000	115

ÍNDICE DE TABLAS

No. De tabla	Título	Página
1.2.1	Propiedades generales de los nanotubos de carbono	13
1.2.2	Propiedades y aplicaciones electrónicas de los nanotubos de carbono	17
1.3.1	Bandas características en espectros Raman del grafito y NTCPS	33
1.3.2	Componentes de los espectrofotómetros infrarrojos	36
2.3.1	Condiciones de operación en el equipo Raman del CNMN-IPN	58
3.1.1	Condiciones de análisis Raman a distintas etapas de purificación	65
3.1.2	Desplazamientos Raman observados con una fuente de excitación de 632.8 nm	72
3.1.3	Desplazamientos Raman observados con fuentes de excitación de 532, 632.8 y 785 nm	80
3.2.1	Condiciones de análisis de DRX a distintas etapas de purificación	82
3.2.2	Compuestos identificados por DRX en cada etapa de purificación	90
3.3.1	Condiciones de análisis IR a distintas etapas de purificación	92
3.3.2	Bandas IR observadas en la primera funcionalización	99
3.4.1	Condiciones de análisis UV-VIS a distintas etapas de purificación	100
3.5.1	Condiciones de medición para MEB y MEBT	105
C.1	Condiciones de síntesis de la muestras a Purificar	121

RESUMEN

El presente proyecto tiene como finalidad purificar nanotubos de carbono, removiendo todas aquellas impurezas, como carbón amorfo, catalizadores, fullerenos y grafito, por medio de una dispersión, funcionalización, filtración a vacío, oxidación térmica y centrifugación a baja velocidad. Los nanotubos de carbono de pared simple y multipared, fueron sintetizados a través del método de depósito químico pirolítico (spray pyrolysis).

Este trabajo es realizado por el alumno Néstor Bartolo Herrera que realizó sus estudios en la carrera de Ingeniería Química Industrial en la Escuela Superior De Ingeniería Química e Industrias Extractivas del IPN.

El trabajo se realiza al aplicar una metodología de investigación para conocer mejor las propiedades, características, contaminantes, métodos de purificación y clasificación de nanotubos de carbono, para finalmente establecer y poner en marcha un proceso de purificación que involucre, tanto procesos físicos como químicos que eliminen la mayor cantidad de impurezas presentes en las muestras de nanotubos de carbono. Estas muestras de nanotubos de carbono se obtuvieron de una experimentación previa, en la que se aplicó la técnica de depósito químico pirolítico (spray pyrolysis) para la obtención de nanoestructuras de carbono, entre ellas, los nanotubos. Cualquier método de obtención, involucra la formación y acumulación de diversos materiales que pueden catalogarse como contaminantes. Es por esta razón que se busca purificar las muestras obtenidas, lo anterior se pudo llevar a cabo mediante la investigación en varias fuentes de información, como lo fueron artículos de investigación, trabajos de tesis y libros, en donde se retomaron algunos puntos importantes que son de bastante utilidad para este trabajo en particular, además de que con ayuda de la directora de tesis y, en base a su experiencia, se establecieron algunas de las condiciones a seguir en la purificación de los nanotubos de carbono.

En el primer capítulo se encuentra la información general de los nanotubos de carbono, que va desde la introducción al concepto de nanotubo de carbono, su clasificación, historia y propiedades mecánicas, eléctricas y químicas propias de los nanotubos de carbono. Además se mencionan algunas de las formas de purificar cada uno de los tipos de nanotubos de carbono que han implementado otros investigadores, así como las áreas de aplicación en las que se pueden emplear estas nanoestructuras, además de abarcar algunos conceptos generales de los métodos de caracterización más convenientes para este proceso.

En el segundo capítulo se da a conocer de una manera detallada la parte experimental que se siguió para llegar a tener las nanoestructuras de carbono sin tantos contaminantes. Además se muestran las condiciones de operación que se siguieron en cada una de las técnicas utilizadas para la caracterización de las muestras problema.

En el tercer capítulo se muestran los resultados obtenidos a lo largo de este proceso de purificación y se realiza el análisis por muestra en cada una de las técnicas utilizadas y se presenta también la discusión.

Finalmente se presentan las conclusiones relevantes de este trabajo.

INTRODUCCIÓN

Los nanotubos son una de las formas alotrópicas que forma el carbono en la naturaleza. Lo que hace interesante a estas nanoestructuras es que poseen características únicas y utilizables en áreas específicas. Debido a sus propiedades magnéticas y de semiconductores, los nanotubos de carbono se pueden aplicar en el área electrónica, por ejemplo, en nano circuitos, como interconectores, diodos y transistores. También son importantes en la rama de la medicina y aunque todavía no hay aplicaciones reales, el esfuerzo del investigador en esta área es muy grande dado el enorme potencial que poseen para realizar diferentes funciones, entre ellas la liberación de fármacos, diagnóstico por imagen, desarrollo y prueba de nuevos medicamentos, etc. Pero en todas las aplicaciones particulares en las que potencialmente se pueden utilizar, se requiere que estas nanoestructuras se encuentren con la mayor pureza posible. Dependiendo del tipo de impureza que se pretenda remover es la técnica que se utiliza para tal fin.

Los nanotubos de carbono se pueden obtener por diferentes procedimientos, que involucran condiciones de operación como temperatura, catalizador, concentración del catalizador, gas de arrastre, flujo de gas de arrastre e incluso se puede utilizar algún tipo de soporte para el crecimiento de dichas estructuras. Las condiciones de síntesis variables y los mecanismos de síntesis, provocan el crecimiento de diferentes estructuras que acompañan a los nanotubos, y a la presencia de impurezas que es todo aquello que no sea nanotubos. Entre los principales contaminantes que están presentes se pueden citar a los fullerenos, catalizador y carbón amorfo.

El objetivo general de este trabajo es eliminar por medios químicos y físicos, impurezas como carbón amorfo y metales, de nanoestructuras de carbono sintetizadas por el método de depósito químico pirolítico (spray pyrolysis), para establecer una metodología eficiente capaz de erradicar en la mayor cantidad posible a las impurezas presentes, además de que, sea fácil, rápida y económica.

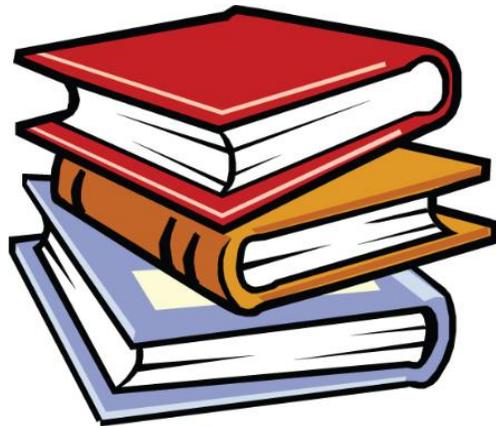
Los objetivos particulares son remover impurezas como carbón amorfo, catalizadores, fullerenos y grafito que estén presentes en las muestras: por métodos químicos como la oxidación térmica, oxidación química y funcionalización; y por métodos físicos como dispersión, filtración a vacío y centrifugación a baja velocidad.

La hipótesis se establece como sigue: Se obtendrá una muestra de nanotubos de carbono con una cantidad disminuida de impurezas, como lo son el catalizador, carbón amorfo y fullerenos, mediante la aplicación de oxidación térmica, tratamientos químicos, filtración a vacío, dispersiones y centrifugación a baja velocidad.

En este trabajo se presenta el procedimiento de purificación, así como, la caracterización por técnicas analíticas diferentes, para el seguimiento de la purificación.

CAPÍTULO I

GENERALIDADES



CAPÍTULO I

GENERALIDADES

El carbono es uno de los elementos más distribuidos en la naturaleza, que se puede combinar con distintos elementos; pero de igual manera puede unirse con otros átomos de carbono y formar lo que se conoce como “Carbono Elemental”, dando lugar a diferentes formas alotrópicas que se encuentran en el entorno. Entre las principales formas que adopta el carbono son el diamante, grafito, grafeno, fullerenos, nanotubos y carbón amorfo.

1.1. FORMAS ALOTRÓPICAS DEL CARBONO

El carbono es un elemento clasificado en el grupo de los carbonoideos en la tabla periódica de los elementos, con el número atómico 6 y un peso molecular promedio de 12.011 g/gmol. Posee una electronegatividad de 2.55. Este elemento es identificado con el símbolo C ^[1]. Las moléculas de carbono pueden acomodarse de distintas maneras, dependiendo de las condiciones de presión, temperatura, entre otras, a las que se encuentre y dar origen a distintos materiales con características únicas y distintas entre cada una de ellas llamadas formas alotrópicas del carbono, Figura 1.1.1

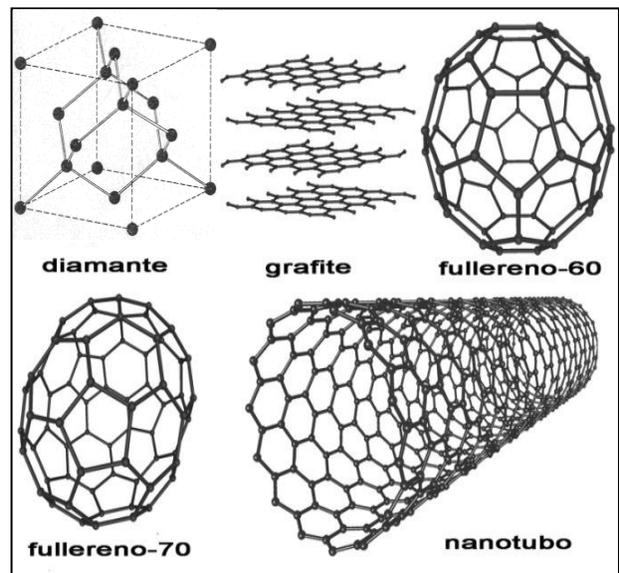


Figura 1.1.1 Estructuras moleculares de las principales formas alotrópicas del carbono ^[A].

1.1.1. CARBÓN AMORFO

Se define como un sólido amorfo aquel que carece de una distribución tridimensional regular en sus átomos ^[2], por lo tanto, el término carbón amorfo se refiere a una red altamente desordenada de átomos de carbono en la que existe una unión sp^2 predominantemente, quizás un 10% de enlaces sp^3 y casi nada de enlaces sp^1 ^[3].

El carbón amorfo, por lo tanto, es el carbono que no tiene una estructura cristalina. A escala macroscópica se observa como cristales irregulares, figura 1.1.2,

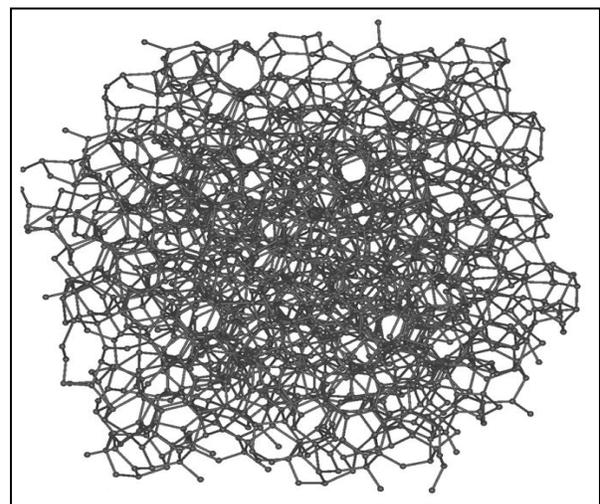


Figura 1.1.2. Estructura molecular del carbón amorfo ^[B].

encontrándose en distintos grados de pureza en el carbón de leña, el coque, el negro de carbono y el negro de humo ^[4].

1.1.2. GRAFITO

Este alótropo fue nombrado por Abraham Gottlob Werner en el año 1789, mientras que el término grafito deriva del griego *γραφειν* (graphein) que significa *escribir*, pero también se denomina plumbagina y plomo negro. El grafito se encuentra en yacimientos naturales y se puede extraer, pero también se produce artificialmente. Los principales productores mundiales de grafito son China, India y Brasil ^[4]. Su estructura cristalina que consiste en varias capas de átomos de carbono arreglados de tal manera que, forman hexágonos regulares unidos entre sí dando origen a láminas planas, asemejando a un panal de abeja^[3] figura 1.1.3. Dichas láminas se agrupan una sobre otra y gracias a las fuerzas de Van der Waals se mantienen unidas, lo que da origen al grafito. Todos los átomos tienen hibridación sp^2 , pues cada átomo está unido por un enlace covalente con otros tres átomos, la distancia entre las capas sucesivas es de 335 pico-metros (pm) ^[2]. A cada una de las láminas planas que se forman, se les asigna el nombre de *grafeno*.

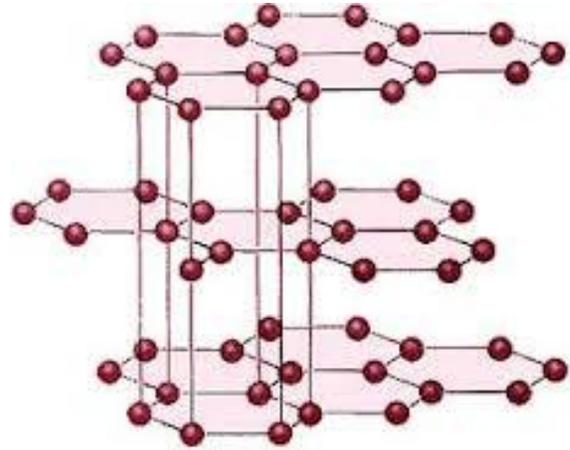


Figura 1.1.3. Estructura Cristalina del alótropo del carbono denominado Grafito ^[C].

El grafito natural comenzó a explotarse hacia 1564 cuando se descubrió la primera mina de este material desconocido por aquel entonces, por lo que fue denominado plumbagina, ya que presentaba un color gris parecido al del plomo y al igual que este dejaba marcas cuando se pasaba por una superficie ^[5].

1.1.3. DIAMANTE

El diamante, es uno de los alótropos del carbono mejor conocidos. Está compuesto por carbono puro cristalizado y es muy duro (índice 10 en la escala de dureza Mohs, que va de 1 a 10). La palabra diamante significa etimológicamente inalterable ^[4]. Cada átomo de carbono presenta una hibridación sp^3 y está enlazado a otros cuatro átomos de carbono. Estos enlaces covalentes fuertes en tres dimensiones contribuyen a la dureza particular del diamante ^[2].

Los diamantes se forman aproximadamente a 161 km por debajo de la superficie terrestre, donde la presión debe estar a por lo menos 435.113 libras de presión por pulgada cuadrada (unos 3×10^9 Pa) y a una temperatura de por lo menos 400°C ^[6]. Otra definición del diamante dice que es un polimorfo-metaestable de carbono a temperatura ambiente y a presión atmosférica, donde cada átomo de carbono está unido con otros cuatro átomos de carbono y estos enlaces son totalmente covalentes; a esto se le llama estructura cristalina cúbica del diamante, figura 1.1.4.

Este material es transparente en la región visible e infrarroja del espectro electromagnético y tiene un alto índice de refracción, además tiene una alta conductividad térmica, lo cual no es usual en un material no metálico ^[7].

1.1.4. FULLERENOS

En 1985 Kroto, Heath, O'Brien, Curl y Smalley sugirieron que la molécula C_{60} tiene la estructura de un balón de fútbol, figura 1.1.5, de un icosaedro truncado, un poliedro que tiene sesenta vértices, noventa enlaces, doce caras pentagonales (anillos de cinco miembros) y veinte caras hexagonales (anillos de seis miembros). Aunque pueden existir también otras moléculas como C_{20} y C_{70} ^[8].

Cada átomo tiene una configuración sp^2 , garantizado a tres de sus vecinos, dejando un mar de sesenta electrones π para producir muchas estructuras de resonancia. El nombre *buckminsterfullerene* fue elegido después de que el arquitecto R. Buckminster Fuller, cuya cúpula geodésica proporcionara una guía para la hipótesis de la estructura de la jaula hueca. El nombre general, Fullerenos, se ha adoptado para todas las moléculas de la cáscara de carbono huecas similares C_n , con cierre de doce anillos de cinco miembros. El término se utiliza a menudo “buckyball” más coloquialmente.

1.1.5. NANOTUBOS

Formalmente, los nanotubos de carbono (NTC) y fullerenos tienen algunas características en común pero también poseen características únicas y diferentes entre ellos. La parte cilíndrica de los tubos consiste en una simple hoja de grafeno, enrollada en forma cilíndrica ^[3]. Los nanotubos pueden poseer un diámetro de entre 0.5 y 50 nanómetros, sin embargo se considera que cuando se tienen diámetros superiores a 15 nm deben de clasificarse como “nanofibras de carbono”.

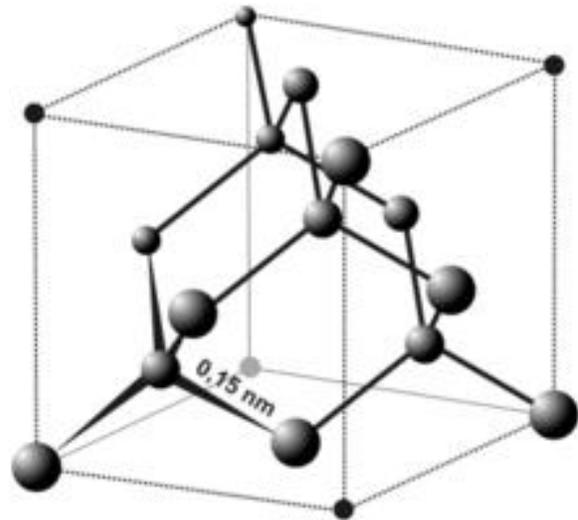


Figura 1.1.4. Estructura cristalina del Diamante ^[D].



Figura 1.1.5. Analogía entre la estructura atómica de un fullereno y un balón de fútbol soccer ^[E].

1.2. NANOTUBOS DE CARBONO

1.2.1. DEFINICIÓN

Primeramente se tiene que mencionar que el prefijo “nano” proviene del vocablo griego y significa la milmillonésima parte de algo. Este es un prefijo utilizado en el sistema internacional de medidas, que si se antepone a cualquier unidad, se multiplica por 10^{-9} . Por lo tanto, un nanómetro es la milmillonésima parte de un metro y se puede llegar a escribir como 1×10^{-9} m, o bien como 1 nm^[9]. Es así, que los nanomateriales son todos aquellos que, por lo menos en una de sus dimensiones, tienen entre 1 y 100 nm.

Una vez aclarado el término “nanómetro”, se puede definir que un nanotubo es una de las formas alotrópicas del carbono, constituido básicamente como cilindros sin costura de una o más capas de grafeno con los extremos abiertos o cerrados^[10].

i) DE PARED SIMPLE

Un nanotubo de carbono de pared simple (NTCPS y SWCNT por sus siglas en inglés: Simple Wall Carbon Nanotube), también llamados nanotubos de carbono monocapa, se trata de una sola capa bidimensional de grafeno enrollada sobre si misma formando un “tubo”, figura 1.2.1. Estos NTCPS pueden poseer en sus extremos semiestructuras de fullerenos^[11].

ii) DE PARED MÚLTIPLE

Los NTC multipared (NTCPM y MWCNT por sus siglas en inglés: Multi-Walled Carbon Nanotube), conocidos también con el nombre de nanotubos multicapa, son aquellos nanotubos conformados por dos o más nanotubos concéntricos, figura 1.2.2. La distancia entre capas en NTCPM es aproximadamente 3.3 ångström (Å), que está cerca de la distancia que poseen las capas de grafeno en el grafito^[12].

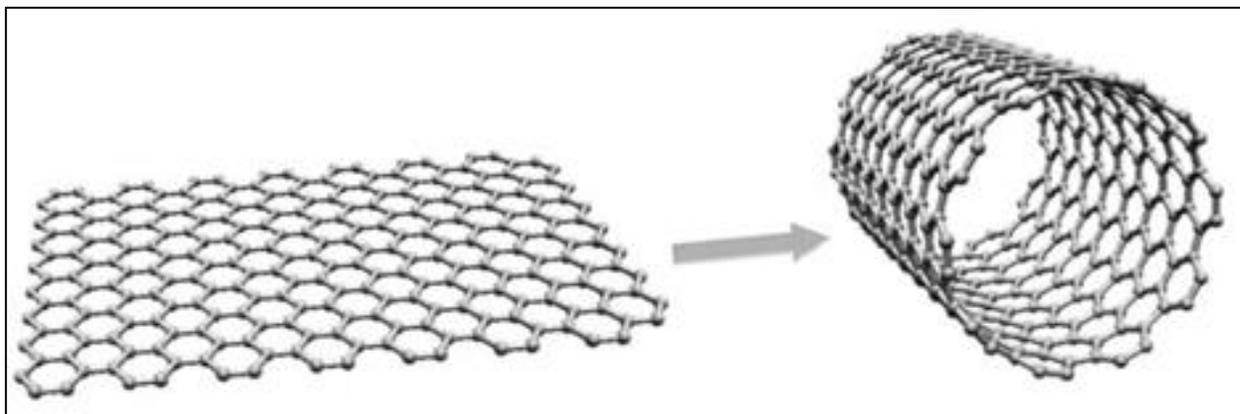


Figura 1.2.1. Lámina de grafeno (Izquierda) que se enrolla para formar un nanotubo de carbono (Derecha)^[F].

1.2.2. DESCUBRIMIENTO Y DESARROLLO

La historia de los NTC es muy reciente. Pese a que ya tenían indicios desde mediados del siglo XIX del descubrimiento de estos compuestos químicos, no sería hasta 1991 cuando fueron reconocidos mundialmente y se comenzó la investigación en profundidad por sus interesantes propiedades y aplicaciones. Comenzó porque Kroto estaba interesado en el polvo interestelar, las poliaminas de cadena larga formadas por estrellas gigantes rojas. Smalley y Curl desarrollaron una técnica para analizar los grupos de átomos producidos por vaporización láser con espectrometría de masas de tiempo de vuelo, lo que atrajo la atención de Kroto. Cuando utilizaban el grafito, su objetivo era producir y analizar las poliamidas de cadena larga, en septiembre de 1985, los colaboradores experimentaron con el plasma de carbono, confirmando la formación de poliaminas. Pero observaron dos picos misteriosos en la masa 720 y, en menor medida, a 840, correspondientes a 60 y 70 átomos de carbono respectivamente, figura 1.2.3. Las pruebas experimentales de la existencia de NTC se produjo en 1991, cuando Iijima obtuvo imágenes de nanotubos de carbono de pared múltiple usando microscopía electrónica de transmisión (MET o TEM por sus siglas en inglés: Transmission electron microscopy) ^[13].

Aunque se le atribuye oficialmente a Sumio Iijima, anteriormente se tienen antecedentes de la obtención de diversos tipos de filamentos, por ejemplo:

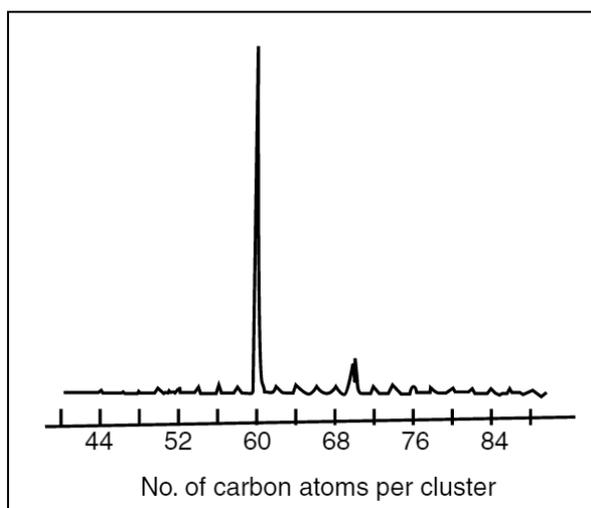


Figura 1.2.3. Espectro de masa de "clusters", o conjunto de átomos de carbono. Señales de un conjunto de 60 y 70 átomos de carbono observados en la experimentación de Kroto ^[14].

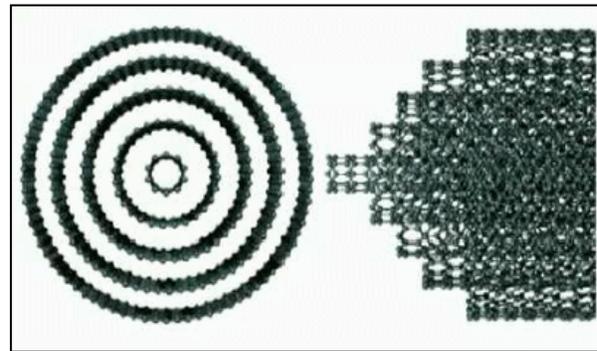


Figura 1.2.2. Vista corte transversal y lateral de un nanotubo de pared múltiple ^[6].

1889. El primer antecedente descrito sobre la producción de filamentos carbonosos a partir de vapor se debe a Hugues y Chambers, que patentaron en E.U.A un procedimiento para la fabricación de filamentos de carbono utilizando como gases precursores hidrógeno y metano en un crisol de hierro ^[14].

1952. Radushkevich y Lukyanovich, dos científicos rusos, realizaron un interesante trabajo y publicaron imágenes de 50 nanotubos de carbono. Sin embargo este descubrimiento pasó desapercibido por ser publicado en Rusia en plena Guerra Fría. Es probable que los nanotubos de carbono se produjeran antes de esta fecha, pero fue la

invención del microscopio de transmisión de electrones que permitió la visualización directa de estas estructuras ^[14].

1953. Con el desarrollo del microscopio electrónico, Davis, Slawson y Rugby describen la producción de unos filamentos de entre 100 y 200 nm, de forma helicoidal, a partir de la desproporción de monóxido de carbono catalizada por hierro a 450°C, permaneciendo éste en la punta de los filamentos. En ellos se producían también carbón amorfo y carburos de hierro ^[15].

1976. El grupo de Agnès Oberlin mostró una imagen MET de un nanotubo de carbono que, de acuerdo a su diámetro, que era de unos 5 nm debía ser probablemente, de pared múltiple ^[14].

1981. Un grupo de científicos soviéticos publicó los resultados de la estructura química y caracterización de las nanopartículas de carbono, producido por una desproporción termocatalítica de monóxido de carbono. Usando imágenes MET y patrones de Difracción de Rayos X (DRX o XRD por sus siglas en inglés: X-Ray Diffraction), los autores sugirieron que sus "cristales tubulares de carbono multicapa", fueron formados mediante el enrollamiento de capas de grafito en forma de cilindros. Además, ellos especularon que durante el proceso de enrollamiento de capas de carbono en un cilindro, son posibles muchos arreglos diferentes de grafito en forma de redes hexagonales. Se plantearon dos posibilidades de estas distribuciones: En forma circular (nanotubo sillón) y en forma espiral, helicoidal (tubo quiral) ^[16].

1985. Tiene lugar un descubrimiento importante, el de los fullerenos, "primos hermanos" de los nanotubos, que en vez de forma cilíndrica adoptan forma esférica ^[16].

A partir de este momento, la investigación sobre los NTC se intensificó de manera extraordinaria produciendo un buen número de publicaciones y abriendo perspectivas aún desconocidas.

1.2.3. PROPIEDADES

Desde el descubrimiento de los nanotubos de carbono, se han tratado de encontrar diversas formas de sintetizar éstas nanoestructuras de una manera que sea eficiente, rápida y económica. En la actualidad, estas investigaciones se realizan a escala laboratorio, pero también se busca que estas síntesis pueden llevarse a una escala industrial, puesto que los nanotubo de carbono poseen diversas propiedades que pueden ser aprovechadas en diversas áreas. En consecuencia, se han desarrollado diversos campos en torno a los nanotubos de carbono, por ejemplo, síntesis, caracterización, purificación y separación.

Hoy en día se sabe que los NTCPS y los NTCPM tienen diversas propiedades que son diferentes entre sí, esto depende propiamente del diámetro, longitud y los defectos que pudieran encontrarse a lo largo de las paredes de los NTC.

Desde la primera observación han generado grandes expectativas gracias a las extraordinarias propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas que presentan: son 200 veces más

fuertes que el acero, los mejores conductores térmicos conocidos y pueden transportar corrientes eléctricas cien veces más grandes que el cobre. Por ello se consideran excelentes candidatos para un amplio rango de aplicaciones tecnológicas en diferentes áreas de impacto, desde la electrónica flexible a los sensores, la biomedicina, la construcción o la automoción ^[17].

Se presentan en la tabla 1.2.1, las propiedades más generales de los NTC, adaptada del artículo “Nanotubos de Carbono y Bionanotecnología”.

TABLA 1.2.1 PROPIEDADES GENERALES DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO ^[18]

PROPIEDADES	NTC	COMPARACIÓN
Diámetro	0.4-5 nm	La litografía de haz electrónico puede crear líneas de 50 nm de ancho.
Densidad	1.33-1.40 g·cm ⁻³	El aluminio tiene una densidad de 2.7 g·cm ⁻³ .
Fuerza de tensión	45 x10 ¹² Pa	Las aleaciones de acero de alta resistencia se quiebran cuando se les aplica una fuerza de ~2x10 ¹² Pa.
Resistencia	Pueden ser doblados en ángulos grandes y volver a su estado normal sin sufrir daño.	Los metales y las fibras de carbono se fracturan cuando se someten a esfuerzos similares.
Conductividad eléctrica	Se estima en 1 x10 ¹² A·cm ⁻² .	Los cables de Cu se funden a ~1x10 ¹² A·cm ⁻² .
Campo de emisión	Pueden activar fósforos de 1-3 V, si los electrodos están alejados en 1 µm.	Las puntas de Mo requieren campos de 50-100 V·m ⁻¹ y tienen tiempos de vida muy limitados.
Transmisión de calor	Se predice ser tan alto como 6000 W·m ⁻¹ ·°K ⁻¹ , a temperatura ambiente.	El diamante puro permite 3320 W·m ⁻¹ ·°K ⁻¹ .
Estabilidad a la temperatura	Estable a > 2800°C en vacío y a > 750°C en aire.	Los cables en microchips se derriten entre 600 y 1000°C.
Costos	1 g NTC cuesta 0.15 USD	1 g de Au cuesta 10 USD

i) PROPIEDADES ELÉCTRICAS

Los NTC pueden actuar de maneras distintas, por ejemplo, tienen características de un elemento semiconductor o de uno metálico, todo depende de la forma exacta en la que se envuelvan las capas de grafeno para dar lugar a los nanotubos ^[13]. Para que un nanotubo adquiera

la característica metálica, debe de cumplirse que la diferencia $n-m$ (donde n y m son índices de Hamada, parámetros que indican la forma en que se enrollaría la lámina de grafito) debe de ser múltiplo de tres, en caso contrario será un semiconductor ^[19].

Los NTCPM de gran diámetro son esencialmente conductores bidimensionales (2D). Los mecanismos de transporte en estos sistemas han sido examinados usando la técnica de magneto-resistencia (MR), en esta técnica, un campo magnético perpendicular actúa sobre trayectos de electrones (orificios) conectados de forma múltiple. La conclusión de estos estudios ha sido que los NTCPM están en un estado de localización débil. Los NTCPS están muy cerca de los sistemas ideales unidimensionales (1D) y han atraído aún más atención que los NTCPM. Sin embargo, uno de los obstáculos en los estudios de transporte de NTCPS ha sido a menudo la alta resistencia de contacto lo que conduce a fenómenos de carga y bloqueo de Coulomb a bajas temperaturas ^[20]. Hay algo más que pueden aportar los nanotubos de carbono a la electrónica: son excelente conductores del calor, lo que los hace ideales disipadores del calor que se produce en los sistemas electrónicos ^[19]. Además, un solo NTC puede transportar hasta 25 micro ampere (μA) de corriente, esto corresponde a una densidad de corriente extraordinariamente alta de $109 \text{ A} / \text{cm}^2$ ^[13].

Los nanotubos de pared simple son los más probables candidatos para miniaturización de materiales electrónicos más allá de la escala micro-electromecánica; la base actual de la electrónica moderna. El bloque de construcción más básico de estos sistemas es el cable eléctrico, y los NTCPS pueden ser excelentes conductores. Una aplicación útil de los NTCPS es en el desarrollo de los primeros transistores intramoleculares de efecto de campo (FETS) dentro de la misma molécula ^[14]. Un problema importante de las aplicaciones electrónicas de los NTC es que éstos son muy susceptibles al ruido causado por fluctuaciones eléctricas, térmicas y químicas, lo cual es muy positivo en sensores pero muy negativo para la electrónica ^[19].

ii) PROPIEDADES MECÁNICAS

Los nanotubos de carbono poseen propiedades especiales de resistencia mecánica, dureza, tenacidad, flexibilidad y elasticidad, que al ser parte de un dispositivo electrónico, aumenta la vida útil de éste debido a dichas propiedades. También cabe mencionar que poseen algunas características térmicas que contribuyen a alargar la vida de dichos dispositivos, por ejemplo, una buena conducción de calor y estabilidad estructural a altas temperaturas ^[19]. Aunque hay que aplicar grandes fuerzas para deformar a los nanotubos, son bastante ligeros. Los nuevos materiales compuestos que incorporan nanotubos de carbono pueden exhibir una o varias de estas características, siendo así aptos para aplicaciones muy específicas como las aeroespaciales ^[21].

Por esta razón, una de las primeras propiedades que destacaron tras el descubrimiento de los nanotubos de carbono fueron sus propiedades mecánicas: Un módulo de Young del orden de 1 TPa, una resistencia a la tracción en torno a los 50 GPa y una elongación del 10%. Estas propiedades son superiores a las de cualquier material conocido y ya desde el inicio marcaron una línea de investigación para ver como poder sacarles partido ^[19].

Marino Arroyo —investigador del Laboratorio de Cálculo Numérico (LaCaN) de la Escuela de Caminos de la Universidad Politécnica de Catalunya que estudia las propiedades mecánicas como la rigidez y la resistencia de los nanotubos de carbono— los define como “muy especiales desde el punto de vista mecánico”. Para él, “estamos acostumbrados a que los materiales flexibles sean blandos, como el caucho, y los materiales rígidos sean frágiles, como el vidrio. En cambio, los nanotubos de carbono, gracias a su orden atómico casi perfecto, combinan una resistencia y una rigidez únicas con una muy alta flexibilidad”. Asimismo, añade que “se doblan cuando los comprimimos, pero cuando la presión desaparece, retornan a su posición inicial, dentro de unos márgenes” ^[17], figura 1.2.4.

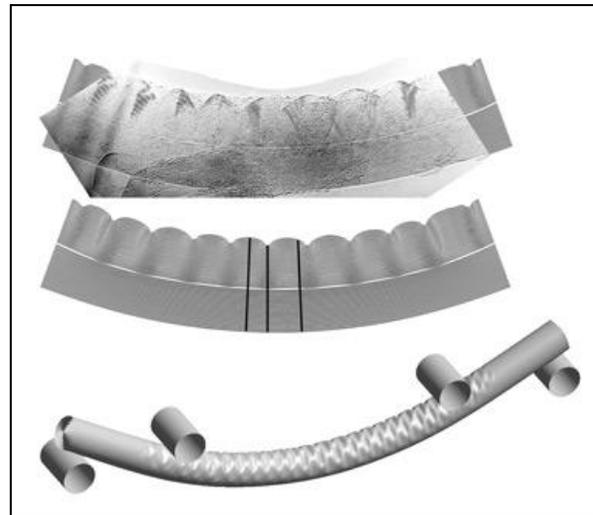


Figura 1.2.4. Representación gráfica de la deformación de un nanotubo de carbono de pared simple al aplicarse una fuerza externa ^[1].

iii) PROPIEDADES QUÍMICAS

En general los nanotubos de carbono tienen la capacidad y resistencia al reaccionar químicamente con ciertas sustancias, además de poseer buenas propiedades de adsorción y absorción. Por otro lado, pueden oxidarse y reducirse con bastante facilidad; poseen un cambio de resistencia conforme se presenta un cambio de temperatura ^[19].

Los NTC tienen la capacidad de almacenamiento de ciertas sustancias, como el hidrógeno. La capacidad por peso de algunas muestras conteniendo NTCPS excede la capacidad de los metales típicos. Y al aplicarse un calentamiento oxidante en el horno, se aumenta la absorción de hidrógeno en comparación con una muestra no tratada ^[20].

En general, son altamente sensibles a su entorno químico, tanto que llegan a detectar cantidades muy pequeñas de moléculas, del orden de partes por millón (ppm) ^[22].

1.2.4. APLICACIONES

Como ya se ha mencionado anteriormente, tanto los NTCPS como los NTCPM pueden ser aplicados a diferentes disciplinas de la ciencia, debido a sus muy peculiares características que los vuelven únicos. A continuación se presentan solo algunas de las aplicaciones en las que se emplean los NTC.

i) BIOTECNOLOGÍA Y QUÍMICA

Entre las aplicaciones potenciales en las que pueden ser utilizados los NTC se encuentra la utilización como biosensores, como modelos para estudiar la interacción superficial de proteínas, en el diagnóstico de enfermedades, transporte y liberación controlada de fármacos y vacunas, así como la presentación estructural de moléculas bioactivas en la superficie del nanotubo para que funcionen como antígenos ^[18].

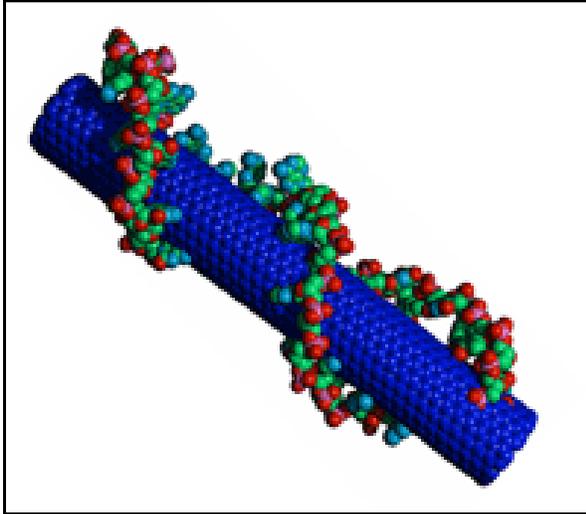


Figura 1.2.5. Estructura de ADN enlazada a la superficie de un nanotubo de carbono ^[1].

Entre las aplicaciones biológicas mencionadas en la literatura, se encuentra que moléculas biológicas como el ADN y carbohidratos pueden unirse de manera covalente a NTCPS funcionalizados, figura 1.2.5. También se han hecho investigaciones en donde algunos fármacos a base de proteínas necesitan ser administrados vía intravenosa ya que por vía oral el pH del estómago no es favorable para la bio-distribución del fármaco. Este problema, ha servido de base en investigaciones donde los NTC transportan este tipo de fármacos dentro de las células ^[23].

Otra de las aplicaciones de los NTC se la ha dado la investigadora Núria Ferrer, del Departamento de Física Aplicada, que investiga la obtención de capas delgadas, conductoras, transparentes y flexibles de NTC, y quien también ha desarrollado sensores de pH para medir la acidez o alcalinidad de una disolución. Estos sensores se basan en un polímero conductor (la polianilina) y nanotubos de carbono que van cambiando de color en función del pH ^[17]. Pero la principal barrera a vencer en lo que se refiere a la aplicación biológica de los NTC es su bio-compatibilidad y la solubilidad en soluciones acuosas.

ii) ELECTRÓNICA

En la tabla 1.2.2 se muestran algunas de las aplicaciones en electrónica. Esta tabla se retoma del libro "Aplicaciones actuales y futuras de los nanotubos de carbono", de Rivas Martínez M. J., Román Ganzer, J., & Cosme Huertas, M. L.

iii) FOTÓNICA

En los últimos años una gran cantidad de esfuerzo de investigación se ha centrado en el desarrollo de la energía fotovoltaica a base de orgánicos e híbridos inorgánicos/orgánicos. La motivación principal es producir un bajo costo, fuente de energía renovable que ayudará a resolver inminente crisis de energía del mundo ^[24], es aquí donde entran la investigación con los NTC y otros materiales.

TABLA 1.2.2 PROPIEDADES Y APLICACIONES ELECTRÓNICAS DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO ^[19]

PROPIEDAD	APLICACIÓN
Metálicos ($n-m=3i$)	Nanocircuitos: Interconectores
Semiconductores ($n-m\neq 3i$).	Nanocircuitos: Diodos, Transistores
Emisión de campo	Pantallas planas, lámparas y tubos luminiscentes, tubos de rayos catódicos, litografía por haz de electrones, fuentes de rayos X, amplificadores de microondas, tubos de descarga en redes de telecomunicaciones, microscopios electrónicos de barrido, nanotriodos, betatrones.
Resuenan mecánicamente ante una señal electromagnética incidente (por fuerzas de Coulomb).	Filtros de radio frecuencia (RF).
Comportamiento resistivo, capacitivo e inductivo	Filtros RF
Se deforman en presencia de un campo eléctrico por fuerzas electrostáticas.	Memorias
Transforman la luz en electricidad y producen luz al inyectarles exceso de carga	Dispositivos optoelectrónicos

Las principales propiedades ópticas de los NTC en las que se posiblemente se basen las nuevas aplicaciones fotónicas son ^[19]:

- Presentan fotoluminiscencia: en el caso particular de NTCPS, la foto luminiscencia no presenta fluctuaciones ni cambios bruscos de intensidad ni de espectro a temperatura ambiente (300K). Gracias a esto, se ha comprobado que tienen un enorme potencial para ser utilizados como fuentes luminosas de utilidad para dispositivos fotónicos.
- Son absorbentes saturables de luz: los NTC son ideales para ciertas aplicaciones fotónicas ultrarrápidas, como pueden ser filtros altos para la luz, supresores de ruido, interruptores, entre otros.

iv) ALMACENAMIENTO Y CONVERSIÓN DE ENERGÍA

Ya hay aplicaciones exitosas de los nanotubos de carbono de pared múltiple como electrocatalizadores eficientes para la reducción de triyoduro de celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC). La abundancia de defectos en los bordes de la estructuras de los NTCPM facilitan la transferencia cinética de electrones a la interface electrodo-electrolito contador, lo que resulta en una baja resistencia de transferencia de carga y un factor de relleno mejorado [25]. Además, según Pablo J. Piacente, “Ingenieros y científicos del Instituto Tecnológico de Massachussets (MIT), en Estados Unidos, han desarrollado una tecnología basada en nanotubos de carbono y destinada al almacenamiento de energía. La aplicación permite un almacenamiento energético indefinido, con dispositivos que se recargan por la exposición al sol, además, es más económica que las opciones empleadas en la actualidad” [26].

v) SENSORES

Dentro de este ámbito, se han hecho electrodos de nanotubos de carbono aleatoriamente distribuidos para la detección. También se han desarrollado biosensores, los cuales son el "diseño" más común, ya que su fabricación no requiere de instalaciones de alta tecnología [12].

Hay varias propiedades que pueden ser aprovechadas de los NTC, por ejemplo pueden emplearse en sensores químicos debido al cambio en la resistencia y capacidad al reaccionar químicamente con ciertas sustancias. Al igual que pueden ser empleados en sensores de tipo térmicos ya que aumentan la resistencia al aumentar la temperatura y pueden producir corriente eléctrica (Piroelectricidad) al ser calentados con ciertas longitudes de onda del espectro infrarrojo (IR). Al absorber luz visible e IR y presentar fotoluminiscencia, así como producir corriente eléctrica al ser iluminados, pueden emplearse en sensores electromagnéticos [19].

vi) MATERIALES

En la actualidad hay una tendencia creciente de modificar lo ya existente, en vez de crear nuevos procedimientos, sustancias, materiales, etc. En cuestión de materiales, se han modificado con NTC para crear nuevos y distintos materiales, con mejores propiedades eléctricas, químicas o mecánicas, figura 1.2.6.

Se han creado distintos blindajes gracias a la implementación de NTC, por ejemplo se han detectado tres tipos de blindajes en los que se aprovechan las propiedades de los NTC: electromagnéticos,

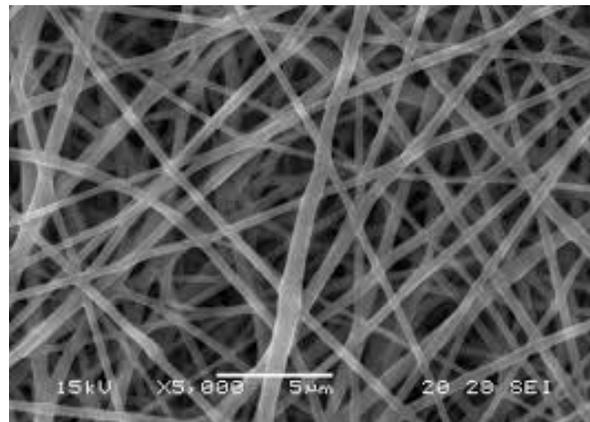


Figura 1.2.6. Membrana poliuretánicananofibrosa conteniendo 1.5% de nanotubos de carbono [K].

acústicos (incluidos ultrasonidos) y contra impacto. Una importante contribución de los nanotubos de carbono a los blindajes es su ligereza ^[19].

En cuestión de polímeros, se puede ejemplificar que el grupo de Tecnología de Polímeros de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU) ha mejorado las propiedades mecánicas y de conductividad eléctrica del *polímero poli (éter imida)*. Este polímero, se usa para fabricar piezas de aviones y gracias al empleo de nanotubos de carbono, adquieren propiedades mecánicas excelentes ya que son muy resistentes, rígidos y son muy buenos conductores de la electricidad^[27].

vii) INSTRUMENTACIÓN CIENTÍFICA

Dentro de este campo de aplicación no existe gran variedad de ejemplos que pudieran citarse, pero una de las aplicaciones más concretas, según Rivas Martínez, es la utilización como puntas de las sondas de microscopios de onda de barrido, debido a que los NTC son estrechos, largos, resistentes, funcionalizables, y poco reactivos. Además pueden emplearse, por su pequeño diámetro, como una ventana por donde pasan las partículas presentes en suspensión de un contador coulter ^[19].

viii) MECÁNICA

Una de las aplicaciones más conocida es, el aplicar los NTC en dispositivos llamados “Actuadores”, a los cuales se les denomina como un sistema que realiza alguna modificación a su entorno en función de una señal de entrada (comúnmente eléctrica) de manera que a menor/mayor señal se tenga una menor/mayor respuesta^[19]. Para tal caso, se ha fabricado un compuesto de polímero a base de NTC que puede ser utilizado en un actuador electroquímico, dicho procedimiento ya se encuentra actualmente estudiado y patentado por Thomas Gennett et al., todos originarios de E.U. ^[28].

Otras de las aplicaciones dentro de este ámbito, pueden mencionarse los amortiguadores que utilizan NTCPS, ya que los NTCPM parece ser que no contribuyen en la disipación de la energía, debido a las capas interiores que contienen. Por mencionar otros ejemplos, se enlistan las nanopinzas (dos NTC unidos por un extremo a otro material) y los osciladores ^[19].

1.3. PURIFICACIÓN Y MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO

En estos siguientes sub-temas, se muestra una pequeña recopilación de información relacionada con los NTC. Esta información va enfocada a aquellas investigaciones publicadas en las que el objetivo de estudio es la purificación de NTCPS o NTCPM e incluso mezcla de ambos. Además también se muestra información acerca de las técnicas a utilizar en este trabajo para la identificación de NTC.

1.3.1. ESTADO DEL ARTE EN LA PURIFICACIÓN

Anteriormente se mencionaron algunas de las características y aplicaciones que tienen los NTCPS y NTCPM, pero para poder ser utilizados en estas aplicaciones y que cumplan con las características mencionadas, los NTC tienen que estar libres de impurezas en la mayor medida posible. Las impurezas que pueden llegar a contener las muestras de NTC dependen principalmente del método de obtención que se emplee, pero entre los principales contaminantes podemos encontrar al carbón amorfo, fullerenos, nanofibras y restos de catalizador.

Cabe mencionar que no deben confundirse un NTC con una nanofibra o fibra de carbono, figura 1.3.1., pues la principal diferencia entre éstas es la dimensión de sus diámetros.

Existen diferentes investigaciones que se han realizado distintos estudios para la correcta y eficiente purificación de los NTC. Algunas de estas investigaciones se han enfocado en purificar solamente NTCPS y otros se han encaminado a purificar NTCPM o incluso hay investigaciones que hablan de purificar mezclas de ambos tipos de NTC.

i) DE PARED SIMPLE

Los métodos de purificación consisten en la aplicación de una o más de los procesos siguientes ^[29]: Dispersión, oxidación en seco (térmica), oxidación en fase húmeda o un tratamiento químico (reflujo o microondas), filtración (incluyendo métodos cromatográficos) y por último nuevamente un tratamiento térmico. La mayoría de los investigadores han propuesto una combinación de estos métodos con lo que se obtienen resultados significativamente importantes.

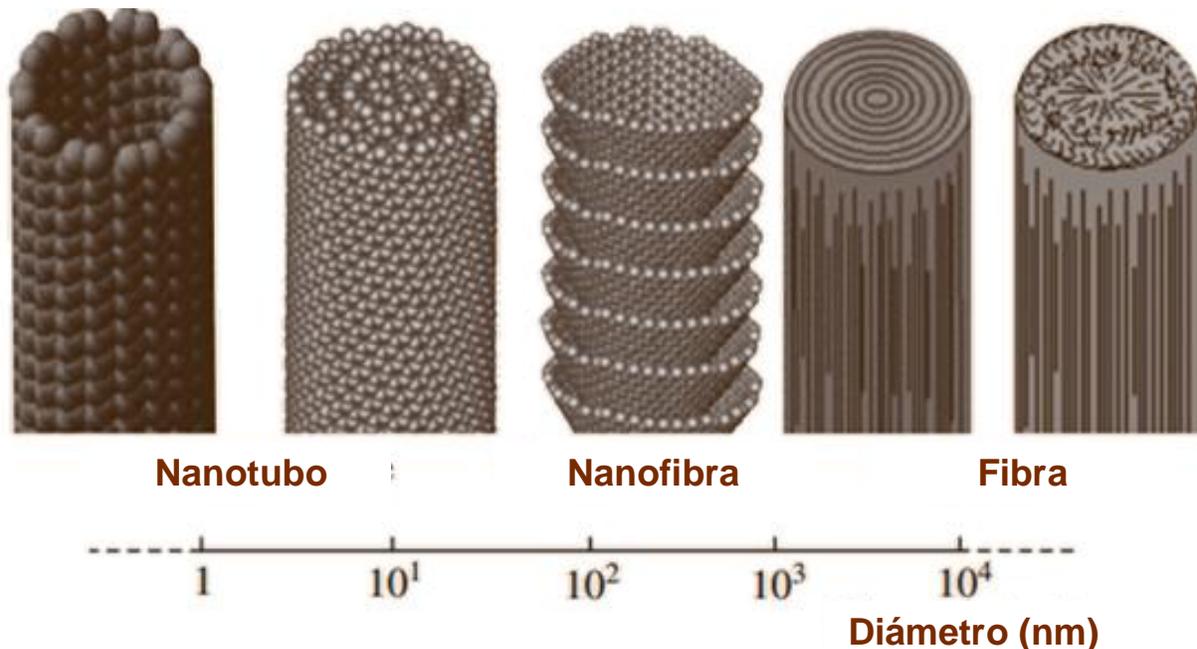
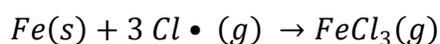
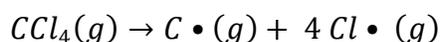


Figura 1.3.1. Dimensiones entre nanotubos de carbono de pared simple, multipared, nanofibras de carbono y fibras de carbono. Considerando que el diámetro de las nano fibras de carbono puede variar entre 100 nm y 1000 nm ^[L].

También pueden encontrarse variaciones en los tratamientos químicos en cuanto al tipo de ácido, concentración y tiempo de exposición de las sustancias.

Por ejemplo, Musumeci et al. ^[30] en su artículo “*Hermal Decomposition And Electron Microscopy studies Of Single-Walled Carbon Nanotubes*”, mencionan que tienen NTC que se obtuvieron por el método de descarga de arco eléctrico y hacen mención de que su método de purificación para esas nanoestructuras se llevó a cabo utilizando un método adoptado a partir de Furtado et al., en donde estos NTCPS sintetizados se sometieron a un calentamiento dentro de un horno en presencia de aire a 395°C durante 20 min. Después de este tiempo de oxidación en seco, el material se sometió a reflujo en una solución 3.0 mol L⁻¹ de ácido clorhídrico durante 4 h. Posteriormente filtraron la dispersión acidificada a través de membranas de policarbonato y se lavó con agua ultra pura. El filtrado se realizó dos veces en una suspensión en agua, se sonicó, se filtró y se lavó con agua ultra pura. Estos procedimientos condujeron a la pérdida de material en cada etapa. El rendimiento de la purificación fue 6% en masa (según menciona el artículo).

Por otro lado, el investigador Barkauskas ^[31] de la universidad de Vilniu en Lithuania, sintetizó nanotubos de carbono utilizando como materia prima metano y o-xileno, mediante un tubo de cuarzo, figura 1.3.2., a una temperatura de 900°C durante 1 hora. Lo siguiente a realizar fue la remoción del catalizador residual de la fase carbón, para este paso Barkauskas utiliza nitrógeno como gas de arrastre para el tetra cloruro de carbono (CCl₄) a una temperatura de 700°C por 3 horas, removiendo así los residuos del catalizador de Hierro (Fe) al realizarse entre los compuestos la siguiente reacción:



El tricloruro de hierro a 700°C se sublima y por acción del gas de arrastre, se remueve de la muestra sólida de los NTCPS. En este tratamiento, Barkauskas concluye que el CCl₄ es un reactivo eficaz para la eliminación de hierro de la fase de carbono (desde ~3 hasta 1%), sin embargo, el tratamiento con tetra cloruro de carbono aumenta la cantidad de cloro (hasta 6.8%) en la fase de carbono. Pero la incorporación de cloro puede resultar benéfica ya que puede usarse como un método prospectivo para la funcionalización de NTC.

Otra de las investigaciones fue realizada en el colegio imperial de Londres en 2008, cuyos resultados se pueden consultar en el artículo “Purification of single walled carbon nanotubes: The problem with oxidation debris” ^[32], en dicho artículo, Forgeden S. et al. mencionan la purificación de cuatro muestras de NTCPS. Estas muestras fueron recuperadas de tres diferentes fuentes y fueron sometidas a distintos métodos de purificación. En una de ellos se sometió a un reflujo a 120°C en 30 ml de ácido nítrico concentrado por 6 horas. Otro de los métodos consistió en un reflujo en 7 ml de una mezcla 3:1 de ácido sulfúrico concentrado y ácido nítrico concentrado por un tiempo de 30 minutos a 120 °C. Posteriormente, en ambos casos, se siguió con un lavado con agua destilada sobre un filtro de vidrio sintetizado utilizando una membrana de politetrafluoroetileno (PTFE) de 0.2 μm de tamaño de poro para lavarse con hidróxido de sodio

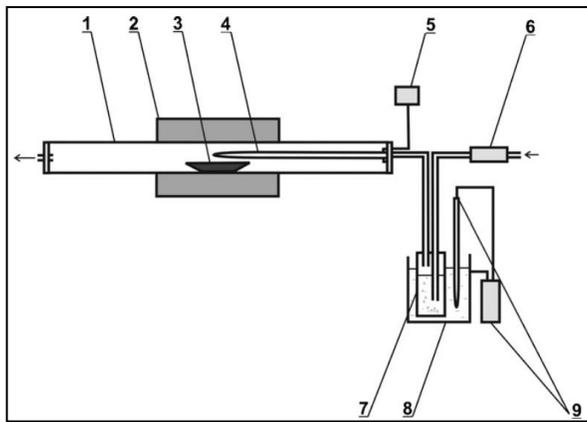


Figura 1.3.2. Esquema del sistema de purificación empleado por Barkauskas para la purificación de sus NTC, donde (1) es el tubo de cuarzo, (2) Horno Tubular, (3) Canaleta de cerámica con la muestra, (4) Termopar de cromel-alumel, (5) multímetro digital, (6) Controlador de flujo, (7) Botella Drechsel llena de CCl_4 , (8) Termostato de agua, (9) Termómetro de contacto eléctrico. Imagen tomada de ^[M].

0.01 M. El siguiente paso que siguieron fue lavar nuevamente con agua destilada para finalmente, lavarse con una solución 0.01 M de ácido clorhídrico y luego se lavaron con agua destilada cada una de las muestras. En todos los casos en que se lavó con agua destilada, se llegó hasta un pH neutro (según lo menciona el artículo). En este artículo, se llega a la conclusión de que el tratamiento con los ácidos generan desechos de oxidación que no se eliminan con un lavado

simple pero, según Fogden et al.: “Este residuo se puede eliminar en su mayor parte por un simple lavado básico suave, para dejar una muestra de NTCPS de mayor pureza.... el tratamiento convierte los grupos ácidos más débiles en sus sales conjugadas, aumentando la solubilidad tanto de las impurezas como de los NTCPS en agua. El tratamiento subsiguiente con ácido diluido re-protona los grupos que permanecen en la superficie de los NTCPS, si es necesario” ^[32].

En todos los casos descritos anteriormente, la función principal de someter a las muestras con algún tipo de ácido, es el de eliminar rastros de catalizadores metálicos y posiblemente también restos de carbón amorfo. El objetivo principal de las distintas investigaciones es el encontrar el ácido, concentración o mezclas de ácidos que resulten en una efectiva purificación, además de hallar el tiempo de exposición adecuado.

Hu H. et al., en su artículo “Nitric Acid Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes”^[33] investigan el efecto que tiene el aplicar soluciones de ácido nítrico (HNO_3) en distintas concentraciones a su tratamiento de purificación, al igual que el tiempo que se deja en reflujo la solución y la muestra. Para ello, obtienen NTCPS de Carbon Solutions Inc y los separan en siete muestras distintas, pesando en cada una de ellas 1 g de muestra. Posteriormente se preparan tres soluciones de ácido nítrico de concentraciones 2.8 M, 7.1 M y 15.7 M identificándolas como 3 M, 7 M y 16 M. Hui Hu et al., toman 150 ml de cada una de las soluciones para utilizarlas en cada una de las experimentaciones de reflujo por separado. Toman una de las muestras y la someten a reflujo con la solución 3 M por 12 horas, mientras que otra muestra es sometida también a reflujo con la misma solución pero con un tiempo de exposición de 24 horas y una última muestra también es sometida a reflujo con la solución antes mencionada por un tiempo de 48 horas. Las siguientes dos muestras se someten a reflujo con la solución 7 M

por 6 y 12 horas respectivamente, y las últimas dos muestras se reflujan con la solución identificada como 16 M por 6 y 12 horas respectivamente.

Después de cada reflujo, las muestras se dejan enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente, para posteriormente diluirse con agua desionizada y filtrando el producto con una membrana de 1.2 μm de tamaño de poro, lavándose después con agua desionizada hasta alcanzar un pH neutro para enseguida dejarse secar a temperatura ambiente ^[33]. Hu H. et al., mencionan como conclusiones importantes que el tratamiento con ácido nítrico consume NTCPS y al mismo tiempo produce impurezas carbonosas en cualquiera de las condiciones antes descritas. Otra de las conclusiones a las que los autores llegan es que una filtración simple es ineficaz en el tratamiento que emplearon, pero proponen como solución emplear una filtración en flujo cruzado, ya que proporciona material de alta pureza después del tratamiento con ácido nítrico. Por último, en este artículo se menciona que la pureza y rendimiento de los NTCPS depende de la concentración del ácido nítrico y del tiempo de reflujo, en este caso, el tratamiento con la eficiencia mayor (69%) fue la muestra que se sometió a reflujo con la solución 3 M por 12 horas^[33].

Otros investigadores han optado por purificar sus muestras de NTC por otros métodos alternativos, por ejemplo Yanlian Yang et al., utilizaron un método denominado como cromatografía de exclusión de tamaño (SEC por sus siglas en inglés) ^[34], figura 1.3.3., para purificar NTCPS que se produjeron por el método de deposición química de vapor (CVD por sus siglas en inglés Chemical Vapor Deposition) usando hierro como catalizador en un soporte de óxido de magnesio (MgO). El tratamiento de purificación inicia al someter los nanotubos a pulsos ultrasónicos en una solución de ácido clorhídrico al 37% en peso durante un tiempo de 30 minutos para separar el soporte de óxido de magnesio y el catalizador hierro. Después aplicaron una dilución con agua desionizada, seguido de filtración a través de una membrana de politetrafluoroetileno (PTFE) con un tamaño de poro de 0.45 μm de diámetro. Posteriormente se añadieron gotas de hidróxido de sodio (NaOH) con una concentración de 0.002 M en 5 mL de NTC dispersados para ajustar el pH a un valor ligeramente básico (aproximadamente 7 a 8). Yanlian Yanget et al. ^[34] dejaron las dispersiones reposar por una noche y el líquido sobrenadante se recogió y se trató por ultrasonificación para después filtrarse a través de una membrana celulosa con un tamaño de poro de 0.45 μm antes de la inyección. Lo anteriormente descrito sirve (según mencionan) para “acortar” los NTCPS.

En todas las mediciones utilizaron un sistema analítico semi-preparativo HPLC con un inyector manual y un detector de matriz de diodo. Las dispersiones de nanotubos se pasaron a través de una columna PL acuagel-OH (300 mm x 7.5 mm) y la fase estacionaria fue de 8 μm de partículas con poros de 4 nm. Se usó un colector de fracción automática para la recolección de las fracciones correspondientes en inyecciones repetidas. La fase móvil era agua Milli-Q y la velocidad de flujo la optimizaron a 0.1 mL/min, mientras que los volúmenes de inyección de las dispersiones de NTC fueron optimizadas a 50 μL . Al finalizar, se obtuvieron cromatogramas a la longitud de onda de detección de 260 nm y la longitud de onda de referencia se estableció a 375 nm. Todos los experimentos se realizaron a 30°C, de acuerdo al artículo ^[34].

Dentro de este ámbito de NTCPS, existen investigadores que han dado más importancia a una de las técnicas de purificación que constituyen el total de sus métodos de purificación, por ejemplo Aiping Yu et al, aplicaron la técnica de centrifugación ^[35] para purificar nanotubos de carbono que fueron obtenidos de Carbon Solutions, Inc (www.carbonsolution.com) por el método de descarga de arco eléctrico. Como en todos y cada uno de los casos, se le dio un tratamiento previo a las muestras preparadas de NTC, en este caso fueron tratados con ácido nítrico y se pre-purificó para eliminar el carbón amorfo presente en la muestra. Posteriormente ellos estimaron la pureza relativa (PR) de todas las muestras dispersadas en soluciones de NTCPS con dimetilformamida (DMF), comparándolas con una muestra de referencia (R2). Después de esto, aproximadamente 10 g. de los NTCPS pre-purificados se sometieron a un baño sónico por 3 horas en 2 litros de agua desionizada (DI-H₂O) para obtener una dispersión homogénea. Para el siguiente paso, Aiping Yu y colaboradores tomaron los NTCPS con una concentración de 5 mg/mL o menos de éstos, para ser sometidos a centrifugación a una fuerza centrífuga relativa de 20 000 G (centrifugación a alta velocidad) durante 60 minutos. Al término de esta centrifugación, el material es decantado y el sedimento es resguardado, mientras que el sobrenadante se somete nuevamente a una dispersión sónica en agua desionizada por 30 minutos y se somete a centrifugación de nuevo, figura 1.3.4. Lo anterior se repite cuatro veces en total, para enseguida

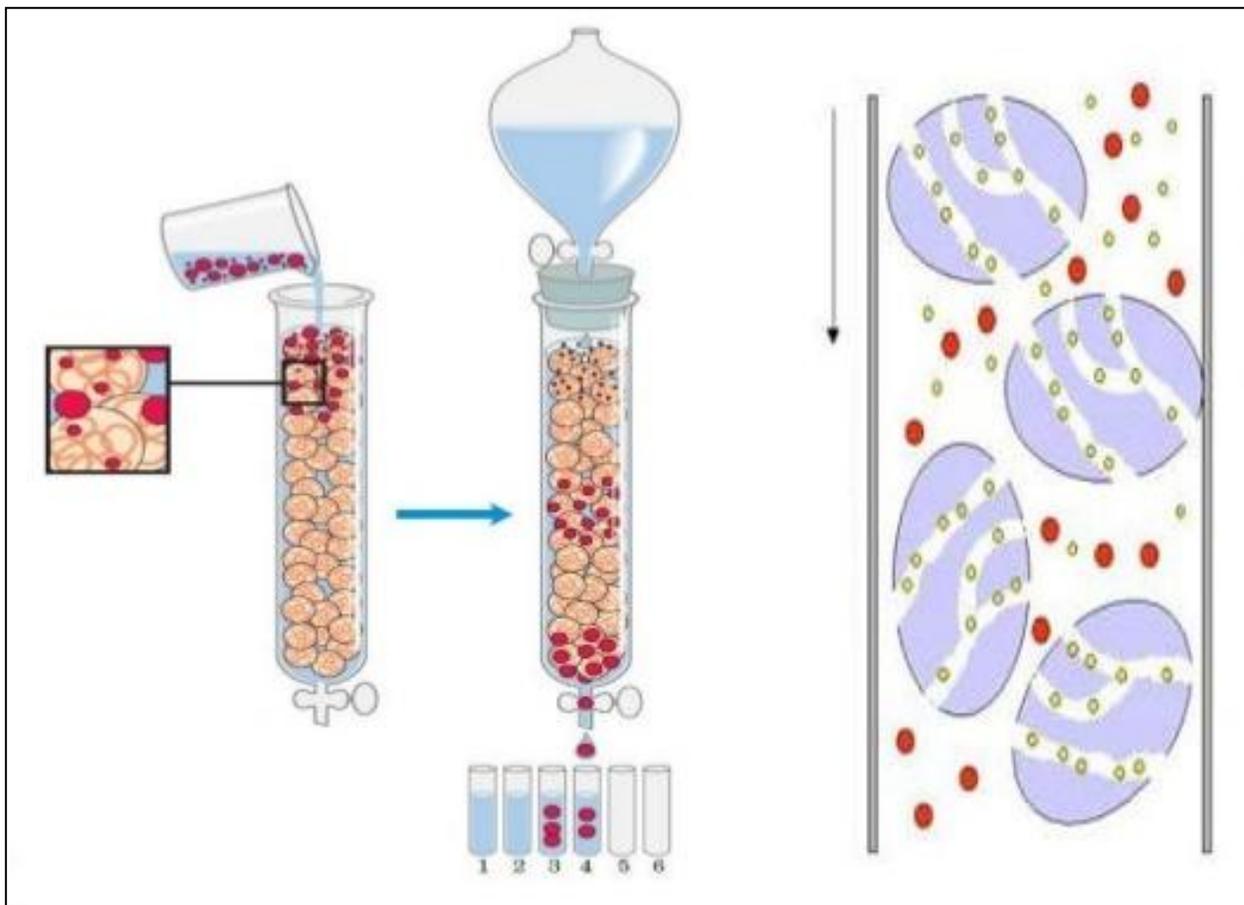


Figura 1.3.3. Forma esquemática de ilustrar el concepto básico de cromatografía de exclusión de tamaño, donde las partículas de mayor tamaño tienen un tiempo de retención bajo, mientras que las partículas de menor tamaño, tienen un tiempo de retención mayor ^[N].

ser filtrado el sobrenadante por una membrana de 0.2 μm de poro y de donde es retirado el material purificado. Según el artículo de Aiping Yu et al, “*Application of Centrifugation to the Large-Scale Purification of Electric Arc-Produced Single-Walled Carbon Nanotubes*”^[35], el sedimento restante al finalizar la última centrifugación contenía principalmente nanopartículas de carbón diferentes a los NTCPS. Además en este artículo Aiping Yu y colaboradores presentan los resultados de las pruebas de IR cercano (del inglés Near-Infrared: NIR), análisis Termogravimétrico (ATG o TGA del inglés Thermo-gravimetric analysis), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB o SEM por sus siglas en inglés Scanning Electron Microscope), MET y espectroscopia Raman, en donde dicen que “*se confirma que los NTCPS obtenidos de este proceso están casi libres de impurezas carbonosas con un contenido de metal residual de 1 a 2% en peso*”^[35]. Este método de purificación tuvo como principal objetivo demostrar que el proceso de centrifugación puede aplicarse en una escala relativamente grande (10 g) y que es eficaz en la eliminación de dos de las impurezas mayormente presentes en las muestras de nanotubos, que son el carbón amorfo y nanopartículas de carbón diferentes a los NTC.

ii) DE PARED MÚLTIPLE

De igual manera que con los nanotubos de carbono de pared simple, se han aplicado diversos tratamientos para la remover impurezas que pudieran estar presentes en las muestras de NTCPM.

Hoy en día hay investigaciones que demuestran que el orden de la aplicación de los tratamientos de purificación puede mejorar la efectividad del procedimiento, por ejemplo Xinlong Ling et al.^[36], aplicaron un tratamiento para retirar carbón amorfo y catalizadores de hierro de una muestra de NTC, para posteriormente adjuntar algunos grupos que contienen oxígeno a la superficie de los nanotubos. Este tratamiento consiste en aplicar un tratamiento en fase gaseosa y otro en fase líquida.

El tratamiento en fase gaseosa consiste en una oxidación con aire por 4 horas y el de fase

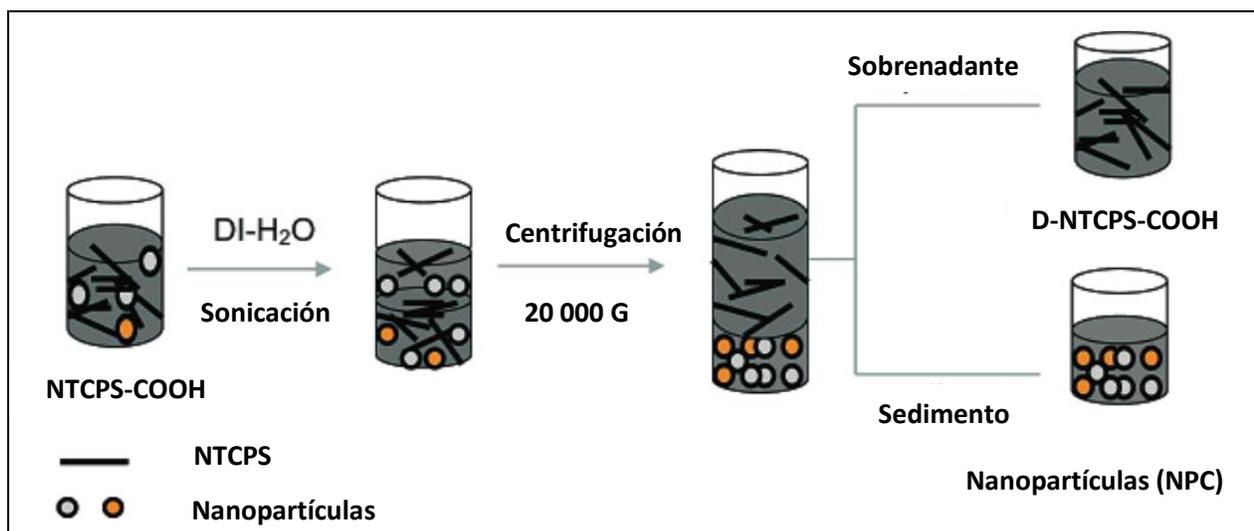


Figura 1.3.4. Diagrama del ciclo de centrifugación y decantación que siguieron en el artículo “*Application of Centrifugation to the Large-Scale Purification of Electric Arc-Produced Single-Walled Carbon Nanotubes*”^[10].

líquida en un calentamiento a reflujo con ácido nítrico y otro con ácido clorhídrico por 24 horas en cada caso. En un primer método, aplicaron la fase gaseosa seguida de la fase líquida, y para un segundo método, aplicaron la fase líquida y posteriormente la fase gaseosa, donde Xinlong Ling et al., a firmaron concretamente que “De acuerdo a las diferentes técnicas de caracterización que se utilizaron (ATG, FTIR, Raman, MEB, MET, titulación de neutralización de Boehm, análisis XPS), se llega a la conclusión de que, en comparación con el método 2, el método 1 fue más eficaz para purificar NTCPM y para proteger la estructura de ser dañados”^[36]. Lo anterior, demuestra que aunque las condiciones de los tratamientos sean los mismos, puede haber una influencia de los mismos dependiendo del orden en que se apliquen.

Al igual que con los NTCPS, se han realizado algunos estudios con muestras de nanotubos multipared, utilizando algún ácido en específico, o en su defecto, alguna mezcla de ácidos. Por ejemplo en el caso de Shui-Hsiang Su et al.^[37], en su artículo “Multi-wall carbon nanotubes: Purification, morphology and field emission performance”, exponen una metodología de purificación para la remoción de los catalizadores metálicos y otras impurezas que pudieran estar presentes junto con los NTCPM. Lo anterior lo llevaron a cabo al poner primero las muestras a dispersar en 100 mL de H₂O desionizada por 24 horas en un molino de bolas., posteriormente se prepararon soluciones de ácido sulfúrico con ácido nítrico de dos concentraciones distintas, la primera con una relación 1 a 1 y la segunda con una relación 1 a 3. Las muestras fueron suspendidas en 20 mL de dichas soluciones y se colocaron a distintos tiempos de purificación, que son de 5, 20 y 48 horas. Una vez terminado el tratamiento con los ácidos, se añade agua hasta alcanzar un pH de 7, para posteriormente filtrar la muestra con una membrana de politetrafluoroetileno de 0.1 µm de tamaño de poro. Los NTCPM son removidos de la membrana y se dispersan en dodecilsulfato de sodio (SDS) y alcohol. Después se agitan con ayuda de un ultrasonificador durante 24 h para extraer los componentes. Para concluir esta investigación, los autores del artículo realizan caracterizaciones con espectroscopia Raman, MEB, MET, además se midieron características de intensidad de corriente (I-V) de campo, llegando a la conclusión que al colocar la muestra de nanotubos en una solución 1 a 3 de ácido sulfúrico con ácido nítrico durante un periodo de 20 horas les da como resultado NTCPM altamente puros^[37].

Pero si bien es sabido, el simple hecho de trabajar con ácidos tan fuertes como el sulfúrico y el nítrico, pueden atraer riesgos considerables a la salud de los usuarios que manejan estos ácidos; y de igual manera pueden perjudiciales para las estructuras de los nanotubos ya que pueden llegar a alterar en mayor o menos medida las paredes externas y las terminaciones de éstos. Es por esta razón que algunos investigadores han desarrollado procesos de purificación que no involucren el manejo de sustancias peligrosas.

Por ejemplo en el Trinity College Dublin en Irlanda, investigadores como Robert Murphy, Jonathan N. Coleman et al., han descrito un procedimiento no destructivo y efectivo para la purificación de nanotubos ^[38]. Este método inicia al colocar en tolueno diferentes cantidades de un polímero sintetizado en Trinity College usando una reacción de poli-condensación de Horner, dicho polímero fue poli (*m*-fenilenevinileno-co-2,5-dioctiloxi-*p*-fenilenevinileno) (PmPV), figura 1.3.5. Las masas de PmPV variaron entre 20 y 160 mg y cada solución poseía una concentración de 16.7 g/L. las soluciones fueron sonicadas por un lapso de 1 minuto usando una punta ultrasónica de alta potencia para después añadir 20 mg de muestra de NTC que ellos sintetizaron por el método de descarga de Arco Eléctrico (todas las muestras son de un mismo lote), después las soluciones se sonican por 1 minuto extra para posteriormente pasarlas a un baño ultrasónico de baja potencia (60 W) durante dos horas. Estos investigadores de Irlanda dejaron reposar por 48

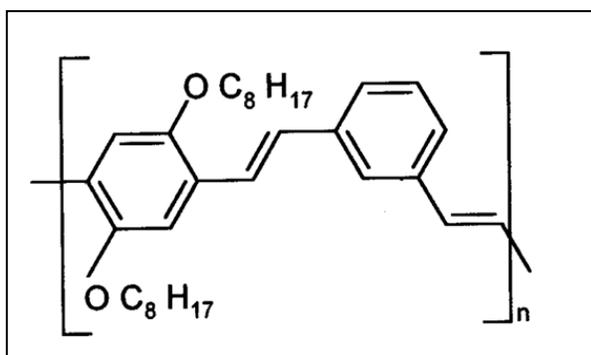


Figura 1.3.5. Estructura química semi desarrollada del polímero PmPv, que significa poli (*m*-fenilenevinileno-co-2,5-dioctiloxi-*p*-fenilenevinileno) ^[P].

horas las muestras permitiendo que las impurezas se sedimenten y pasado este tiempo, por medio de una decantación, el sedimento es separado del sobrenadante. Enseguida se lleva a un equipo de resonancia paramagnética de electrones (EPR por sus siglas en inglés) para poder determinar el contenido de NTCPM de la solución decantada y también del sedimento. También a las muestras se les realizó un ATG en una película libre hecha por colada de fundición de aproximadamente 0.05 ml de la solución decantada de cada muestra en un soporte de teflón ^[38]. Finalmente, los NTCPM se recuperaron del polímero PmPV usando filtración Büchner. Robert Murphy et al., llegan a la conclusión de que los NTCPM se pueden purificar eficazmente usando dicho polímero orgánico conjugado y concluyendo que la cantidad de nanotubos suspendidos aumenta al cuando es mayor la masa de dicho polímero, pero esto sucede antes de saturar aproximadamente 50% en masa. Al determinar la eficiencia de la técnica utilizada, reportan que el resultado fue de 91% de pureza de muestra obtenida y mencionan que al optimizar aún más esta técnica, podrían obtener 40 mg de NTCPM puros de cada 100 mg de muestra problema ^[38].

Como se puede apreciar, existen diferentes estudios sobre la purificación de los NTCPM, pero estos tratamientos continuamente se están tratando de optimizar para poder obtener una mejor eficiencia en cuanto a purificación y disminuir tiempo y reactivos que se involucran en cada proceso; este es el caso de Chieng-Ming Chen et al., autores del artículo “Purification of multi-walled carbon nanotubes by microwave digestion method”, donde describen el proceso de deposición química en fase de vapor de resonancia de ciclotrón de electrones (ECRCVD) que llevaron a cabo para la obtención de las muestras de NTCPM, además se describe el proceso de purificado, el cual consiste en utilizar un tratamiento ácido en el sistema de digestión por

microondas (Milestone Microwave Labstation ETHOSD). Este sistema es útil para disolver los catalizadores metálicos que pudieron haber estado presentes en las muestras.

El tratamiento consiste en dos etapas, la primera etapa de digestión se llevó a 210°C durante 20 min con una mezcla 1 a 1 de ácido nítrico de concentración 5 M y ácido clorhídrico 5 M de concentración, mientras que la segunda etapa de digestión se llevó a cabo a 210°C durante 30 minutos, pero en ambas etapas la potencia del microondas se fijó a 100 W. Posteriormente se realiza una filtración con agua desionizada y una membrana de PTFE con un tamaño de poro de 0.1 μm . Después de enjuagar con alcohol y secar la muestra, se obtuvo una capa fina negra compuesta de NTCPM ^[39].

Para determinar el grado de pureza de esta muestra, se llevó a una caracterización por MET y por ATG, llegando a la conclusión de que como el ácido nítrico y ácido clorhídrico absorben rápidamente calor y la energía de microondas, son capaces de disolver completamente los metales, dando como resultado una purificación sin daño y de alta calidad.

Además de que el tiempo de procesamiento del sistema de dos etapas asistido por microondas es inferior a 1 h. Gracias a las técnicas de caracterización, Chieng-Ming Chen y sus colaboradores determinaron que después de la purificación, las cantidades de metales catalíticos residuales en las muestras se redujeron de 30 a 5.15% en peso ^[39].

1.3.2. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

El término caracterizar se refiere a determinar aquellos rasgos peculiares que identifican o diferencian una cosa o persona de otra, es así que, se utilizan varios métodos de análisis para encontrar aquellos rasgos únicos de los NTC.

i) ESPECTROSCOPIA RAMAN

En el año de 1928 el físico hindú Sir Chandrashekhara Venkata Raman descubrió, que si se hace incidir un haz de luz de determinada longitud de onda sobre un material cualquiera, este haz es dispersado en todos los ángulos posibles con respecto a la dirección del haz y que es invisible al ojo humano. Pero una fracción de este haz de luz dispersado tiene una longitud de onda que es diferente a la longitud de onda del haz incidente, afirmando que estos desplazamientos en la longitud de onda dependen de la estructura química del material, pues sus moléculas son las causantes de esta dispersión ^[40]. Es por esta razón que este efecto, llamado Efecto Raman (En honor a su descubridor) desde su descubrimiento se ha convertido en un método importante que permite la dilucidación de estructuras moleculares, posicionar grupos funcionales y/o enlaces de la molécula, además de que es una herramienta cuantitativa de mezclas complejas ^[41].

Existe un fenómeno que se puede confundir fácilmente con el efecto Raman y es la dispersión Rayleigh, que explica que al hacer incidir un haz de luz sobre una muestra, se presentan colisiones de los fotones incidentes y las moléculas de la muestra; pero estas colisiones de las que se habla son elásticas ya que las energías de los fotones dispersos no cambia y en consecuencia, no aportan ninguna información sobre la composición molecular de la muestra, sin

embargo, se dice que una de cada millón de estas colisiones es inelástica (los fotones dispersados tienen mayor o menor energía) y este efecto no elástico es el causante de llevar a la molécula a un estado casi excitado que irradia luz en todas direcciones, excepto en la línea de excitación de la radiación incidente ^[41,42], en consecuencia este fenómeno inelástico es el que da origen al fenómeno Raman.

INSTRUMENTACIÓN

En la actualidad existen diferentes marcas de equipos que sirven para un análisis espectroscópico Raman, pero en cada uno de estos equipos existen partes importantes que se deben mencionar. Los componentes principales de los instrumentos de espectroscopia Raman, consisten en una fuente de energía monocromática intensa, un sistema óptico, un selector de longitud de onda, una detección sensible y un alto poder de colector de luz ^[40-42].

FUENTES ^[40-42]

Para un sistema Raman se emplean láseres que emiten en la región azul y verde del espectro, por lo tanto, las fuentes son de ion argón y criptón. Durante mucho tiempo el láser más utilizado fue el de iones de argón (Ar), debido a que este tipo de láser proporcionaba múltiples líneas (longitudes de onda). Sin embargo, los costos de mantenimiento y obtención de la fuente eran muy significativos. Muchos de los instrumentos comerciales actuales emplean un láser de helio y neón (He-Ne) por su bajo costo de mantenimiento.

También pueden ser empleados como fuente de radiación láseres visibles de estado sólido, diodo infrarrojo cercano (IRC), de fibra cruzada de alta potencia y el láser Ultra Violeta (UV). En lo que hay que tener cuidado es que el láser pueda minimizar la señal de fluorescencia de la muestra, que la radiación de la fuente no debe ser absorbida por la muestra o por el disolvente, además de tener cuidado con que las longitudes de onda causen algún tipo de descomposición a la muestra

SISTEMA ÓPTICO ^[40,42]

En este tipo de equipos, es posible utilizar el vidrio para las ventanas, lentes y distintos componentes ópticos del equipo, además de que el tamaño de muestra requerido es muy pequeño ya que es posible enfocar fácilmente la radiación de la fuente.

DETECTOR ^[40, 42]

Antiguamente se utilizaba una detección fotográfica, pero este tipo de detector ha sido reemplazado por un detector de tipo fotoeléctrico. Para la selección de un tipo adecuado de fototubo, es necesario tomar en cuenta la línea láser que se va a emplear. La mayoría de los actuales set-ups de dispersión Raman están equipados con detectores CCD bidimensionales multicanales (Dispositivo de carga acoplada, del inglés charge-coupled device). Las principales ventajas de estos detectores son: alta eficiencia cuántica, bajísimo nivel de ruido térmico (cuando efectivamente se enfría), bajo nivel de ruido de lectura y amplia gama espectral disponible.

ESPECTROFOTÓMETRO ^[40]

El diseño de los actuales espectrofotómetros Raman actuales son básicamente el mismo de los espectrógrafos de prisma en los que los espectros fueron registrados en películas o placas fotográficas. Actualmente se cuenta con fotomultiplicadores que registran y amplifican las señales que reciben de la muestra, también emplean monocromadores dobles, un divisor de haz, etc.

APLICACIONES ^[40, 41]

Hablando de aplicaciones en el estudio de especies inorgánicas, la espectroscopía Raman suele tener una ventaja sobre la espectroscopía IR, debido a que en Raman pueden ser utilizadas soluciones de tipo acuosa y no verse afectados los resultados, esto debido a que en un análisis Raman, las vibraciones que tienen su origen en los enlaces relativamente no polares de la molécula se producen cambios de polarizabilidad muy grandes e intensas.

Otra ventaja de utilizar espectroscopía Raman es que, en compuestos de coordinación, es posible obtener información importante para conocer la composición, estructura y estabilidad de estos, por ejemplo numerosos complejos de halógenos y halogeniodes.

En especies orgánicas, la espectroscopía Raman es muy semejante a la IR, tanto que con Raman también es posible consultar una carta de correlación para la identificación de grupos funcionales de acuerdo a los grupos de frecuencia, esto debido a que hay enlaces de fácil observación al momento de realizar un análisis Raman, por ejemplo los enlaces C=C, C≡C, C≡N, entre otros Pero un espectro Raman proporciona más información acerca de ciertos compuestos orgánicos, por ejemplo la vibración por extensión del doble enlace en las olefinas y derivados cicloparafínicos, por otra parte los compuestos aromáticos evidencian una intensa vibración de deformación del anillo lo que ocasiona, entre otras vibraciones, que los espectros Raman sean muy característicos y muy intensos.

ESTUDIO RAMAN EN NANOTUBOS DE CARBONO

Desde el descubrimiento de los Nanotubos de Carbono, se han buscado distintas maneras de poder sintetizar, purificar y caracterizar estas nanoparticulas. La espectroscopía Raman se ha vuelto una técnica fundamental en la cualificación de este tipo de nanoestructuras, ya que permite explorar de manera amplia distintas características en una muestra que contenga NTC, pero una de las condiciones para que esta técnica arroje la mayor información posible, es que el análisis Raman se realice con distintos láseres de excitación, figura 1.3.6., pues al realizarse los espectros con láseres de excitación de diferentes energías, podemos notar en mayor o menor grado, las diferentes bandas características de los NTC, pero solo hay que tener cuidado ya que puede haber un desplazamiento de estas bandas. En la espectroscopía Raman suelen usarse láseres de energías entre 1.17 y 2.6 eV (1064 y 477 nm respectivamente) ^[43].

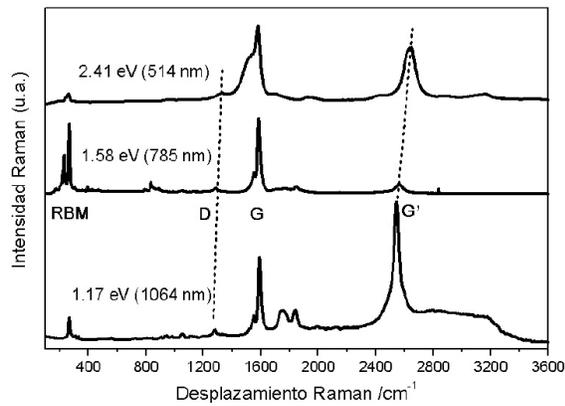


Figura 1.3.6. Espectros Raman de NTCPS excitados con 3 láseres de diferentes energías. La línea discontinua indica el comportamiento dispersivo de las bandas D y G'. Tomada de [10].

débiles y a causa de la distribución de los diámetros ensancha la señal Raman, es por esta razón que en muy raras ocasiones se han podido observar modos radiales de algún tipo de tubo interno de NTCPM [43].

Hay una relación bien definida entre los RBM y el diámetro de un NTCPS, y varios autores han realizado correlaciones que involucren estas características. Es así que se tienen ecuaciones definidas aceptadas para calcular el diámetro de los NTCPS [43,44]:

$$\nu = \frac{248}{d} \quad \dots\dots\dots \text{Ec. 1.3.1}$$

Donde, ν es el número de onda dado en cm^{-1} , d hace referencia al diámetro del nanotubo y está dado en nm.

Para propósitos de garantía de calidad, la región RBM suele utilizarse como una huella dactilar para la pureza aproximada.

Banda D

La denominada banda D, aparece alrededor de 1300 cm^{-1} a 1350 cm^{-1} y es un indicativo de carbono desordenado, carbón amorfo o carbono estructurado aleatoriamente, tubos de paredes múltiples y grafito cristalino. Esta banda se origina de las vibraciones de los átomos de carbono con enlaces colgantes en las terminaciones planas del grafito o el carbón desordenado (carbón amorfo). Dicho de otra manera, esta banda arroja información acerca de los defectos que se pueden presentar particularmente en los NTCPM debido a los enlaces sp^3 y a los enlaces sp^2 que están vacíos o “rotos” en las paredes laterales de los NTC [44-46].

Banda G

Este es un perfil espectral que también es de gran interés en el estudio de NTC por la técnica de espectroscopía Raman, pues esta banda puede dar información acerca del carácter

Existen áreas del espectro Raman de interés primordial para los NTC y se describen a continuación.

RBM

Los Modos de Respiración Radial o RBM por sus siglas en inglés (Radial Breathing Mode) se presentan característicamente en NTCPS, y dependiendo de la fuente a consultar el rango en el que se considera que puede aparecer, varía un poco, pero en general se puede decir que aparecen en un rango de 120 cm^{-1} a 350 cm^{-1} . Puesto que la señal de los RBM en NTC de diámetros grandes son muy débiles y a causa de la distribución de los diámetros ensancha la señal Raman, es por esta razón que en muy raras ocasiones se han podido observar modos radiales de algún tipo de tubo interno de NTCPM [43].

semiconductor o metálico de los NTC, además de la naturaleza cristalina y grafitica que pueden poseer. Esto a causa de la resonancia de las vibraciones tangenciales de los átomos de carbono que se presenta como consecuencia de la energía de excitación del láser. Las vibraciones que se denotan a través de esta banda son por los enlaces sp^2 de átomos de carbono en una red hexagonal bidimensional, lo que en consecuencia indica la presencia de carbono en forma de grafito cristalino ^[43, 45, 46].

Esta banda regularmente se presenta alrededor de 1500 cm^{-1} a 1580 cm^{-1} , pero cuando esta banda se presenta en NTCPS se pueden notar dos componentes principales, una alrededor de 1590 cm^{-1} que se denomina banda G^+ y otra banda sobre 1570 cm^{-1} denominada G^- ^[43].

Banda G´

Esta banda regularmente se asocia con la banda D ya que ambas corresponden a modos vibracionales de segundo orden. El mecanismo responsable de estas bandas es una doble resonancia que involucra y acopla electrones junto con fonones ^[43, 46].

La banda $G´$ típicamente suele ubicarse entre 2600 cm^{-1} y 2700 cm^{-1} . El orden de largo alcance en la muestra surge de un proceso de dispersión de dos fonones y un proceso de segundo orden que da lugar a la creación de un fonón inelástico ^[46].

La frecuencia, intensidad y anchura de las bandas D y $G´$ no solamente aportan información sobre la estructura electrónica y fonónica de los NTC, si no que tales propiedades espectrales varían dependiendo de las condiciones mecánicas de tensión por estiramiento o compresión y la temperatura a la que se encuentren sometidos los NTC ^[43].

Banda D´

Esta banda tiene un origen similar a la banda D, pues esta banda $D´$ esta comúnmente asociado con el nivel de desorden, pues han demostrado que la banda $D´$ aumenta en intensidad con respecto a la banda G cuando se disminuye el tamaño medio de partícula del grafito, o bien, por la morfización del carbono vítreo por irradiación de iones Xe ^[47]. Esta banda puede encontrarse alrededor de 1600 cm^{-1} .

Existe una manera para poder determinar la cantidad de subproducto de carbón amorfo depositado en las muestras con ayuda de un espectro Raman, esto es al medir las intensidades de las bandas D y G y determinando la relación existente entre estas bandas (I_D/I_G). Sin embargo hay que tomar en cuenta que la banda G es una banda de resonancia y por lo tanto suele ser mucho más intensa que la banda D, en tal caso se recomienda utilizar como condición, que existe una alta relación G:D (Banda G con respecto a banda D) en NTCPS con alta pureza ^[44-46].

Las bandas descritas anteriormente son las más intensas que se pueden encontrar en un espectro Raman típico, pero existen también otras bandas que pudieran presentarse y aunque tienen orígenes similares a las anteriores, no suelen citarse con frecuencia en materiales de investigación científica, ya que de acuerdo al láser utilizado para la excitación de la muestra,

estas bandas pueden o no aparecer. A continuación en la tabla 1.3.1 se muestran las distintas bandas características del grafito y NTCPS.

Tabla 1.3.1 Bandas Características en Espectros Raman del Grafito y NTCPS
Adaptada de ^[48]

Nombre ^a	ν (cm ⁻¹)	Proceso de dispersión Raman ^b	Notas
iTA	288	DR1	Modo iTA, dispersión intravalley ($q = 2k$)
LA	453	DR1	Modo LA, dispersión intravalley ($q = 2k$)
RBM	-	SR	En NTCPS: $\nu = 248/dt$
IFM ⁻	750	DR2	Resultado de oTO-LA
oTO	860	DR1	En grafito banda activa en IR
IFM ⁺	960	DR2	Resultado de oTO+LA
D	1350	DR1	LO ó iTO, dispersión intravalley ($q = 2k$)
LO	1450	DR1	LO ó iTO, dispersión intravalley ($q = 0$)
BWF	1550	SR	Banda Plasmon, únicamente en NTC metálicos
G	1582	SR	Grafito: Banda activa en Raman
M ⁻	1732	DR2	Sobretono de oTO
M ⁺	1755	DR2	Sobretono de oTO
iTOLA	1950	DR2	Combinación de bandas iTO y LA
G [']	2700	DR2	Sobretono de D
2LO	2900	DR2	Sobretono de LO
2G	3180	DR2	Sobretono de G

^a i = “en el plano”; o = “fuera del plano”; T = transversal; L = longitudinal; A = acústico; O = ópico; RBM = “Modos de Respiración Radial”; IFM = “Modos de Frecuencia Inmediata”; D = “Desorden inducido”; G = tangencial.

^b SR = 1er orden; DR1 = doble resonancia, 1 fonón; DR2 = doble resonancia, 2 fonones

ii) DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

Sabe que al irradiar una muestra con fuentes de alto nivel energético se puede llegar a excitar esta muestra por el desprendimiento de un electrón de una capa interna de los átomos que conforman la muestra, regresando dichos átomos a su estado inicial al transferir un electrón desde la capa externa a la interna con la consecuente liberación de energía. Estos niveles de energía son del orden de los rayos X, que en la actualidad tienen distintas técnicas espectroscópicas que basan su principio en estos rayos X, entre los que se encuentran la emisión absorción y difracción. Para

este trabajo se realizó la técnica de difracción de rayos X (DRX), ya que es bastante útil para la identificación cualitativa de fases cristalinas y también para análisis cuantitativos ^[40, 41].

El descubrimiento de este tipo de radiación desconocido hasta ese momento (de ahí el nombre de rayos X) se remonta a Wilhelm Conrad Röntgen (1845-1923), científico alemán de la Universidad de Würzburg, quién en 1895 dio a conocer la existencia de una radiación capaz de penetrar cuerpos opacos ^[49]. Los rayos X son radiaciones del espectro electromagnético como lo es la luz visible, infrarroja, microondas, etc. Y lo único que los distingue de las demás radiaciones es su longitud de onda que es del orden de 10^{-10} metros, lo que equivale a un Angstrom (Å) ^[50].

Para que se llegue a dar el fenómeno de difracción, cierta muestra cristalina es irradiada con los rayos X y cuando esta radiación se dispersa en direcciones determinadas por causa del medio ordenado de un cristal, donde los centros de sus átomos están ordenadamente distribuidos entre sí en forma regular y repetitiva, hay cierta interferencia de tipo constructiva y destructiva lo que finalmente nos lleva a observar el fenómeno de difracción. Este fenómeno está dado por la Ley de Bragg que predice la dirección en la que se da interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal ^[40, 41, 51].

La ley de Bragg se expresa de la siguiente manera:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Donde el término n se refiere a un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre los planos de la red cristalina y θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión. Es así que $n\lambda$ explica que la radiación dispersada estará en la fase OCD, figura 1.3.7., y el cristal reflejará la radiación X. Mientras que $2d\sin\theta$ describe la interferencia constructiva sobre el haz de radiación con un ángulo que ayuda a conocer la distancia interplanar del cristal ^[40].

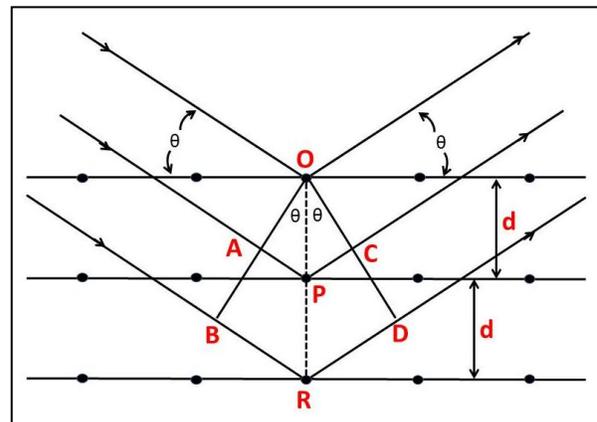


Figura 1.3.7. Difracción de Rayos X dentro de la estructura de un cristal, adaptada de ^[R].

iii) ESPECTROFOTOMETRÍA INFRARROJA

De acuerdo a las técnicas vistas anteriormente, la técnica de espectrometría Infrarroja (IR), también utiliza ondas pertenecientes al espectro electromagnético, pero el haz de radiación utilizado difiere en cuanto a las longitudes de onda de entre las demás técnicas. Ya que este tipo de técnica tiene una longitud de onda diferente a las anteriores, el efecto que tiene sobre la molécula también es diferente, esto quiere decir que es una técnica que actúa a nivel de los

enlaces de las moléculas, en consecuencia, es de una gran utilidad para identificar y caracterizar compuestos orgánicos e inorgánicos debido a sus grupos funcionales.

La radiación infrarroja se encuentra comprendida entre la región visible y la región de las microondas, figura 1.3.8., pero a su vez, el espectro IR tiene una clasificación secundaria que depende de la longitud de onda (λ) que se maneje, sin embargo, los límites de estas regiones pueden variar dependiendo el autor o fuente que se consulte, pero en general la región del infrarrojo lejano comprende aproximadamente de los 200 a 15 cm^{-1} ($\lambda \sim 50$ a 1000 μm), la región de infrarrojo medio generalmente lo definen entre 4000 a 200 cm^{-1} (aunque otras fuentes lo ubican hasta 400 cm^{-1}). Por último el infrarrojo cercano que comprende de los 12000 (algunos libros lo ubican en 14 000 cm^{-1}) a los 4000 cm^{-1} aproximadamente (0.75- 2.5 μm)^[40, 41, 52, 53].

Cuando una molécula se excita con energía IR, se provoca en dicha molécula un cambio rítmico en el momento dipolar eléctrico de sus enlaces (diferencia principal entre IR y Raman), lo que en consecuencia trae movimientos vibracionales fundamentales que son las vibraciones de deformación (también llamada alargamiento o tensión) y de flexión. Se dice que en una molécula con n átomos deben aparecer $3n-6$ bandas de tensión y flexión, o $3n-5$ si la molécula es lineal, pero no todas se observan, ya que solo darán una banda observable en el IR aquellas vibraciones que produzcan un cambio en el momento dipolar. Por esta razón las vibraciones simétricas no aparecen en el IR, pero se podrían observar en la espectroscopia Raman^[40, 41, 52, 53]. Entre las vibraciones de tensión y flexión que se pueden presentar en la molécula, se pueden observar en la figura 1.3.9.

En cuanto a la instrumentación de un equipo de IR, es básicamente el mismo que la técnica de UV-VIS, ya que consta de una fuente de radiación, un instrumento para seleccionar la longitud de onda, un área de muestra, un detector de radiación y un procesador de señal. Aunque los materiales con que están fabricados estas partes difieren de otras técnicas.

Fuentes

La fuente a seleccionar varía de acuerdo a la región del infrarrojo en la que se quiere trabajar, por ejemplo para la región del IR medio se suele utilizar una lámpara de Nernst, Globar o incluso una bobina de alambre de Nicromo. Mientras que para el IR cercano se utiliza una lámpara de Tungsteno^[40].

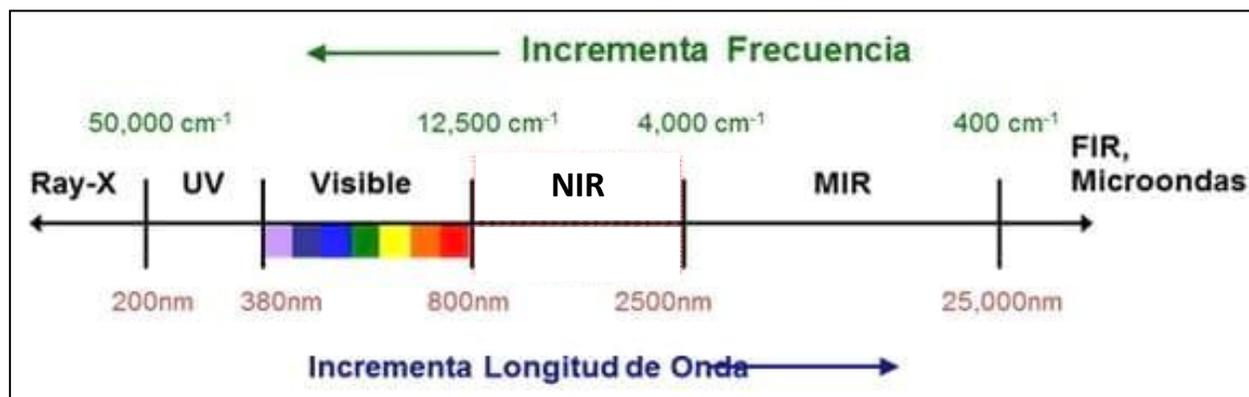


Figura 1.3.8. Localización de los espectros UV, Visible, rayos X, IR y microondas dentro del espectro electromagnético^[5].

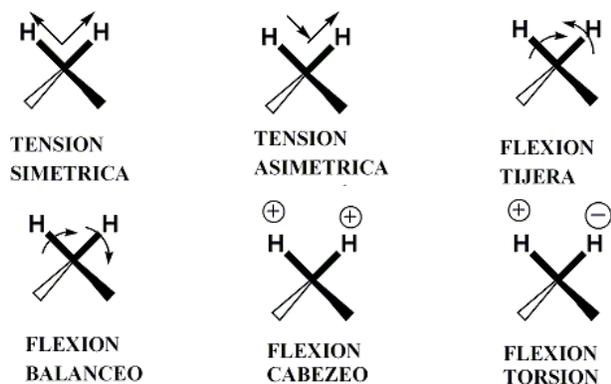


Figura 1.3.9. Principales movimientos vibracionales presentes en una molécula ^[7].

Selector de Longitud de onda

Actualmente los equipos IR tienen integrado un interferómetro de Michelson, donde la radiación se divide en dos partes iguales, y después son reflejados sobre dos espejos. Uno dispuesto frente a la trayectoria del haz original (espejo móvil) y el otro perpendicular (espejo fijo). En esta trayectoria se dispone la muestra.

Área de muestra

En este apartado es donde la muestra a analizar se coloca (con un tratamiento de muestra previo). Algunos de los espectrofotómetros más precisos incluyen en el área de muestra una gran variedad de accesorios para las distintas condiciones de la muestra a analizar, por ejemplo pueden incluir celdas de gas de hasta 40 m de trayectoria, micro celdas, ATR o porta pastillas ^[52].

Detectores

De acuerdo a la región del IR en la que se esté trabajando, es el tipo de detector que se utilizará, por ejemplo para la región del infrarrojo cercano usualmente se utiliza un fotoconductor como el sulfuro de plomo. En la tabla 1.3.2 se muestran algunos ejemplos.

TABLA 1.3.2. COMPONENTES DE LOS ESPECTROFOTÓMETROS INFRARROJOS

(adaptado de Willard- Métodos de Análisis)^[41]

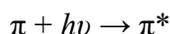
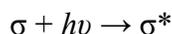
Región Del Infrarrojo	Número De Onda (cm ⁻¹)	FUENTE DE RADIACIÓN	SISTEMA ÓPTICO	DETECTOR
IR Lejano	200 a 15	Lámpara de arco de Mercurio de alta presión	Instrumentos de rejilla de doble haz para 700 μm y espectrómetro de interferencia para 100 μm	Golay piroeléctrico
IR Medio	400 a 200	Lámpara de Nernst, Global o bobina de alambre de Nicromo	Dos o cuatro rejillas de difracción planas junto con un monocromador de prisma o filtros IR	Termopar Bolómetro Golay
IR Cercano	12 000 a 400	Lámpara de filamento de Tungsteno	Uno o dos prismas de cuarzo o un monocromador doble prisma-rejilla	Sulfuro de plomo fotoconductor

iv) ESPECTROFOTOMETRÍA UV-VIS

Para esta técnica se utiliza una porción del espectro electromagnético en la que el ojo humano puede ver los colores, esto corresponde a una región comprendida entre 200 y 800 nm (las longitudes de onda en esta región se expresan usualmente en nm o Å), estos son los límites que típicamente se establecen para un espectrofotómetro UV-VIS ^[41].

Esta es una técnica similar a las técnicas de caracterización revisadas anteriormente, ya que se utiliza una fuente de radiación para llevar una muestra de su estado electrónico basal a su estado electrónico excitado, la diferencia fundamental que hay entre esta y otras técnicas, es que el análisis UV-Vis se lleva a cabo a nivel de los electrones de valencia de las moléculas o átomos ^[40, 41, 52]. Concretamente, los electrones que se encuentran en un estado basal, son aquellos electrones que están posicionados en un orbital molecular lleno y al hacer incidir un haz de luz correspondiente al rango de UV-VIS, estos electrones pasan al siguiente orbital de mayor energía. Normalmente estos orbitales se designan con las letras griegas sigma (σ) y pi (π), donde sigma corresponde a enlaces sencillos y pi se asigna al otro enlace correspondiente en moléculas con enlaces dobles.

La forma en que usualmente se representa lo descrito anteriormente es la siguiente ^[40, 52]:



Donde σ^* y π^* representa la partícula atómica o molecular en su estado electrónico excitado como resultado de la absorción del fotón $h\nu$. La configuración básica que se puede encontrar en un espectrofotómetro de UV-Vis consta de una fuente de radiación, monocromador, compartimiento de muestra, detector y procesador de datos ^[54].

Fuente de radiación ^[41, 55]

Algunos de los requerimientos que la fuente de radiación debe de cumplir para poder ser empleada, es que emita una radiación en la región espectral que la que se desea trabajar, además de que sea lo suficientemente intensa, regulada y reproducible. Generalmente para la región visible e infrarrojo cercano se utiliza una lámpara incandescente de Tungsteno o yoduro de tungsteno y para la región UV se emplea una lámpara de Deuterio o una lámpara de descarga de hidrógeno.

Monocromador ^[52, 55]

En esta parte, el haz de luz que emite la fuente se dispersa en longitudes de onda separadas y de acuerdo al principio de dispersión que se utilice, se pueden clasificar en monocromadores de prisma y de rejilla. En un monocromador de prisma, figura 1.3.10., la luz emitida atraviesa una hendidura de

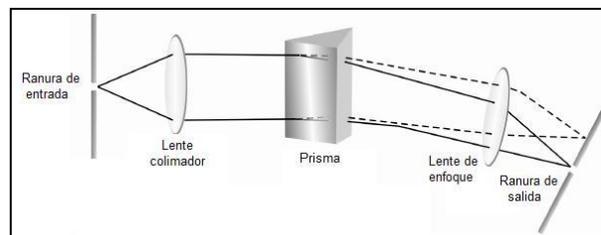


Figura 1.3.10. Estructura de un monocromador de prisma en un equipo de UV-Vis ^[U].

entrada (Slit) formando un haz paralelo a causa del espejo tipo esférico que se encuentra más adelante y este mismo haz de luz es dispersado por un prisma de Littrow en un ángulo de 30° que se dirige nuevamente al espejo esférico y finalmente a un slit de salida.

Un monocromador de rejilla, figura 1.3.11., está compuesto por una serie de ranuras paralelas alineadas sobre una superficie reflejante, las ranuras son triangulares con un ángulo de inclinación llamado “ángulo Blaze” (ángulo α). Esta rejilla está compuesta por una placa de vidrio y resina sintética recubierta por aluminio para reflejar la luz de la fuente.

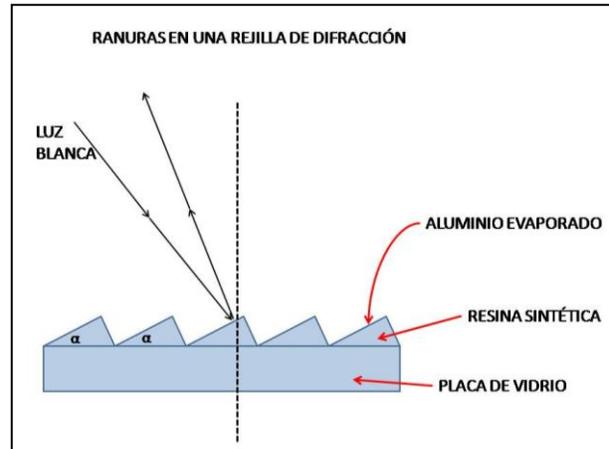


Figura 1.3.11. Estructura básica de un monocromador de rejilla. Adaptado de ^[V].

Área de muestra ^[55]

En este apartado, generalmente se colocan celdas que contengan a la muestra. Estas celdas pueden ser de distintas formas, tamaños y materiales, pero generalmente se utilizan celdas cuadradas de 10 mm de ancho y espesor pero con una altura promedio de 45 mm. Los materiales utilizados en la fabricación de estas celdas pueden ser vidrio, plástico o cuarzo, pero hay que tomar en cuenta que en algunos materiales no es posible hacer el análisis en ciertas regiones, por ejemplo las celdas de vidrio se emplean en un rango de 340 nm a 2500 nm. Por esta razón se prefiere el cuarzo que se utilizan en un rango de 180 nm a 2500 nm.

Detector ^[41, 55]

Esta parte del equipo recibe el haz de luz desde el área de muestra y se encarga de convertir esta señal óptica en señal eléctrica. Para esto, existen muchos y variados tipos de fotodetectores, entre ellos las fotoceldas de silicón, fototubos y fotomultiplicadores. Uno de los detectores más utilizados es el fotomultiplicador debido a su extrema sensibilidad y su gran rapidez de respuesta.

Clasificación ^[41, 55]

Ahora bien, en relación a los espectrofotómetros UV-VIS podemos clasificarlos básicamente en dos tipos: los que utilizan un sistema de un solo haz y los que utilizan un sistema de doble haz. En el primero, un solo haz de radiación sale del monocromador, pasa por el compartimiento de muestra y pasa al detector. En este tipo de sistema se necesita, como requerimiento, un alto grado de estabilidad en la fuente de luz y en el sistema de detección. Una de las desventajas de este sistema es que en cuanto se inicia con el análisis, la programación pide la celda de muestra y la de referencia de manera alterna si se realiza una secuencia de lecturas.

Para un sistema de doble haz, la luz que llega del monocromador es dividida en dos haces, uno de esos haces se utiliza para la referencia y el otro para la muestra. Ambos haces son

detectados de manera simultánea y automática. Las ventajas más notables en un equipo de doble haz radican en que se pueden hacer mediciones de tipo cualitativo y cuantitativo con un gran intervalo espectral, tienen una excelente estabilidad y no se requiere ajuste al momento de cambiar de longitud de onda.

Mediciones de reflectancia ^[41]

Dentro de la espectrofotometría UV-VIS podemos realizar el análisis de acuerdo a distintos fenómenos que ocurren en la materia, por ejemplo se puede cuantificar la cantidad de radiación absorbida, transmitida, emitida o la reflejada. Este último fenómeno es aprovechado por uno de los accesorios utilizados en el equipo de UV-VIS que es la llamada Esfera de Integración. Este instrumento detecta la radiación reflejada en la superficie de una muestra y la registra como función de la longitud de onda.

En la esfera de integración, la radiación monocromática proveniente de la rejilla entra a este accesorio a través de un orificio lateral para incidir en la muestra, la radiación es reflejada por la muestra en distintas direcciones, es decir, la radiación rebota de un lado a otro dentro de la esfera y es colectada por la propia esfera (que está recubierta en su interior por óxido de magnesio) para poder ser cuantificada por el detector.

v) MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Actualmente la tecnología ha ido avanzando a pasos inmensos, esto lo demuestra la técnica de MEB, puesto que esta técnica nos permite la observación superficial de materiales inorgánicos y orgánicos a escalas muy pequeñas. Nos permite obtener información morfológica, topológica y composicional del material analizado, ya que puede producir imágenes de alta resolución de hasta 3 nm ^[56, 57].

En un microscopio óptico, la potencia amplificadora se ve limitada por la longitud de onda de la luz visible, mientras que en un microscopio electrónico utiliza un haz de electrones para iluminar el objeto. Este fino haz de electrones es acelerado con energías de excitación desde 0.1 kV hasta 30 kV.

Todos los microscopios electrónicos cuentan con varios elementos básicos, entre los que se pueden destacar ^[56-58]:

- Cañón de electrones: Esta unidad óptica -electrónica emite los electrones chocan contra la muestra, puede ser un cañón termoiónico (filamento de tungsteno o hexaboruro de lantano) o un cañón de emisión de campo FEG (el inglés Field Emission Gun).
- Lentes: En un microscopio electrónico las lentes son magnetizadas para crear campos para enfocar y dirigir el haz de electrones
- Sistema de vacío: arte relevante del equipo, ya que si no existiera un vacío casi total dentro del equipo, los electrones podrían ser desviados al chocar con las moléculas presentes en el aire.

- Sistema porta muestra: En este apartado se coloca la muestra a analizar. La preparación de las muestras para MEB es relativamente fácil, ya que solo se requiere que sean conductoras. La muestra generalmente se recubre con una capa de carbón o una capa delgada de algún metal, por ejemplo el oro, lo que llega a darle las propiedades conductoras que se necesitan en la muestra.
- Un sistema de visualización de las imágenes (tubo de rayos catódicos).
- Detector: El microscopio electrónico de barrido puede estar equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: un detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retro dispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de elementos en superficies pulidas.
- Un sistema de registro fotográfico, magnético o de video.

Funcionamiento ^[56-61]

Como ya se mencionó anteriormente, el MEB funciona con un haz de electrones que es producido por el cañón, al cual se le aplica un potencial eléctrico que acelera el haz de electrones hacia una columna y este haz es focalizado por medio de los lentes electromagnéticos sobre la muestra.

Cuando el haz incide sobre la muestra, pueden producirse varios fenómenos o interacciones entre los átomos de la muestra y los electrones focalizados, por ejemplo:

- Algunos electrones focalizados pueden ser rebotados o retro-dispersados. La intensidad de emisión de estos electrones está relacionada directamente con el número atómico medio de la muestra, así, átomos más pesados proceden mayor cantidad de electrones retro-dispersados. Esta interacción es fácil asociarla al rebote de las bolas de billar en la primera jugada.
- La energía que pierden los electrones al colisionar puede ocasionar que la misma muestra genere electrones salgan disparados, a esto se le llaman electrones secundarios. La energía de estos electrones es muy baja (inferior a 50 eV) y sirven para generar imágenes tridimensionales de alta resolución (Secondary Electron Image o SEI).
- Cuando los electrones de niveles internos son expulsados a causa de la interacción con los electrones focalizados (electrones primarios), tendrá lugar en la muestra transiciones entre los niveles de energía con emisión de rayos X. Este fenómeno puede ser una ventaja ya que al recolectar estas emisiones se puede realizar un análisis composicional de la muestra mediante espectroscopía por dispersión de energía (EDS) y de longitud de onda (WDS).
- Emisión de electrones de Auger: Cuando un electrón es expulsado del átomo, otro electrón más externo puede saltar hacia el interior para llenar ese vacío, lo que resulta en un exceso de energía. Esta energía puede ser liberada emitiendo un nuevo electrón de la capa más externa, este es el llamado electrón de Auger.

Todas estas señales están relacionadas entre sí y dependen principalmente de la topografía, número atómico y el estado químico de la muestra.

Dentro del ámbito de los microscopios electrónicos, existe otro tipo de microscopio denominado microscopio electrónico de Trasmisión (MET), el cual permite la observación de muestras en cortes ultra finos. La forma en que funciona es similar a la técnica de MEB, pues en MET se dirige el haz de electrones de alta energía hacia el objeto que se desea aumentar con ayuda de lentes magnetizados y al interactuar este haz de electrones con la materia, una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada de la muestra ^[61, 62].

Esta técnica es muy útil para observar características tales como la estructura, dislocaciones, límites de grano, crecimiento de capas, composición de capas o defectos en semiconductores. Al utilizar la MET de alta resolución, se puede analizar la calidad, forma, tamaño y densidad de pozos cuánticos, cables y puntos, ya que los MET pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces ^[61, 62].

Al utilizar la técnica de MET se corta la muestra en capas finas, no mayores de un par de miles de angstroms y para registrar la imagen aumentada, se coloca una placa fotográfica o una pantalla fluorescente detrás del objeto ^[61, 62].

También actualmente ya existe un microscopio electrónico de barrido y transmisión (MEBT o Scanning Transmission Electron Microscope, STEM) que combina los elementos de un MEB y un MET y debido a esto incluso puede mostrar los átomos individuales de un objeto ^[61].

Una diferencia muy notable entre MET y MEB es que en MEB se obtienen imágenes en tres dimensiones, mientras que en MET se observan imágenes en dos dimensiones pero con mas detalles estructurales, figura 1.3.12, ambas en blanco y negro.

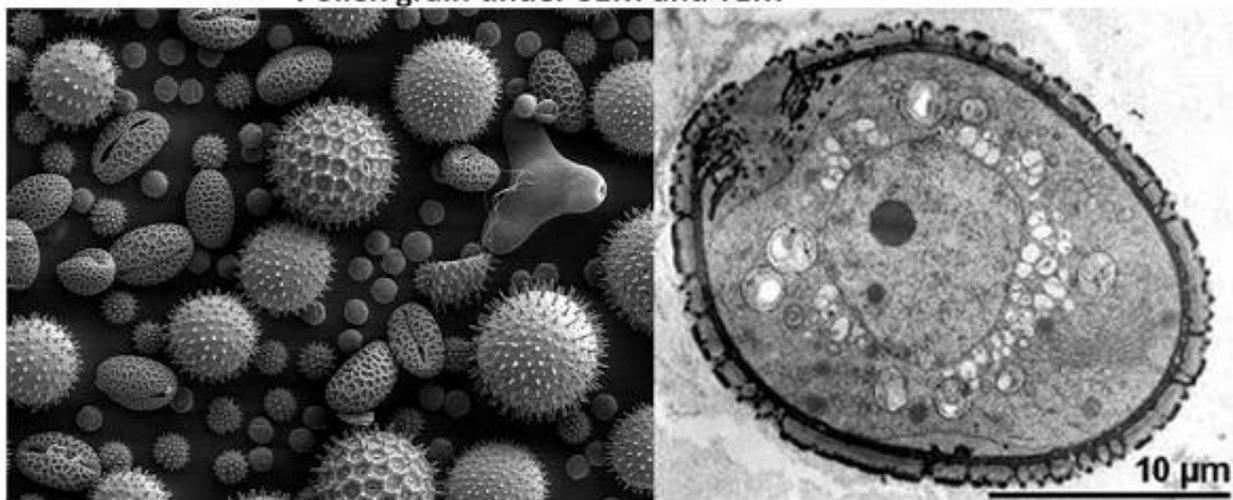


Figura 1.3.12. Diferencias entre una imagen MEB (izquierda) y MET (derecha) de una misma muestra de grano de polen ^[W].

CAPÍTULO II

DESARROLLO

EXPERIMENTAL



CAPÍTULO II

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este segundo capítulo se dan a conocer con un poco de detalle las etapas a seguir durante el proceso de purificación de las nanoestructuras de carbono, además de las condiciones en que se realizó cada una de las mediciones de las muestras en cada una de las distintas técnicas de caracterización.

2.1. ESTABLECIMIENTO DE LAS CONDICIONES DE PURIFICACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO, OBTENIDOS POR DEPÓSITO QUÍMICO PIROLÍTICO.

Las muestras a procesar se obtuvieron de la síntesis realizada por el Ing. Carlos A. Cruz Chairez ^[63], quien aplicó distintas condiciones de operación para obtener nanotubos de carbono por medio del método de depósito químico pirolítico ultrasónico (Spray Pyrolysis), de esta manera, resultaron distintas muestras en distintas cantidades.

Para el procedimiento experimental, se toma de base el método de purificación descrito en la tesis titulada “Aplicación de un diseño experimental 2⁴⁻¹ en la purificación de nanotubos de carbono de pared simple obtenidos por descarga de arco eléctrico”, realizado por la Ing. Macarena A. Ávila Velasco ^[64], de donde se extraen los mejores resultados y se ponen en práctica para cumplir con el objetivo de purificar las nanoestructuras de carbono obtenidas por la técnica de Spray Pyrolysis, con el cambio de una centrifugación a baja velocidad. En general, el método consiste en una serie de procedimientos físicos y químicos, que ayudan a la eliminación de distintas impurezas tales como metales y carbón amorfo.

2.2. PROCEDIMIENTO DE PURIFICACIÓN

A continuación se muestra el desarrollo general a seguir para la purificación de las muestras proporcionadas.



2.2.1. DETALLE EXPERIMENTAL

A continuación se describirá con más detalle cada uno de los pasos que se siguieron en el trabajo experimental, tomando en cuenta que las muestras a purificar fueron obtenidas por el Ing. Carlos Alejandro Cruz Chairez ^[63], quien clasificó dichas muestras en distintas “corridas”, de acuerdo a las condiciones de síntesis que él empleó en cada caso. Posteriormente de acuerdo a los distintos procedimientos que se fueron aplicando, las muestras se fueron re-nombrando en cada uno de los casos.

i) CLASIFICACIÓN DE MUESTRAS

Las muestras que se obtuvieron por el método de depósito químico pirolítico (Spray Pyrolysis) se observaron a simple vista y también se observaron las imágenes de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), separando aquellas muestras en las que no había producto a purificar, la cantidad era demasiado pequeña y las que parecían más contaminadas. En algunos casos, algunas de las corridas parecían mostrar a través de MEB que los contaminantes de estas muestras compartían características similares, por lo tanto, se realizó una especulación inicial sobre juntar dichas muestras en una sola, para así tener más cantidad de muestra a purificar.

ii) PESAR MUESTRAS

Las muestras se llevaron a una balanza analítica marca OHAUS, figura 2.2.1, donde fueron pesadas por separado y registrando el dato de los pesos en cada caso de los portamuestras utilizados y de la cantidad de muestra, resultando lo siguiente:

❖ Corrida 1

- Muestra DES518524

Al colocar la muestra en la balanza analítica, el equipo no marco ningún dato.

❖ Corrida 3

- Muestra DES538124 Polvo Raspado

Peso de la muestra: 0.1316 g.

Esta muestra presentaba

notable cantidad de contaminantes denominado como producto espejado.



Figura 2.2.1 Balanza analítica marca OHAUS, donde son pesadas cada una de las muestras de nanoestructuras de carbono.

- Muestra DES538124 Polvo Suelto
Peso de la muestra: 0.1426 g.
Esta muestra presentaba más cantidad de producto espejeado.
- ❖ Corrida 4
 - Muestra DES5411124 Polvo -35 a -48
Peso de la muestra: 0.0035 g.
 - Muestra DES5411124 Maraña
Peso de la muestra: 0.0854 g.
- ❖ Corrida 6
 - Muestra DES5611213 Maraña -37 (Mezcla de polvo 1, 2 y marañas)
Peso de la muestra: 0.0591 g.
 - Muestra DES5611213 ESP-Mar -37
Peso de la muestra: 0.0100 g.
- ❖ Corrida 7
 - Muestra DES5781213 Polvo 0 a +44 y 0 a -44
Peso de la muestra: 0.1426 g.
Esta muestra presentaba producto espejeado pero su tamaño era muy pequeño, como pequeños granos.
- ❖ Corrida 8
 - Muestra DES58111213 Maraña
Peso de la muestra: 0.0019 g.

Finalmente al analizar nuevamente las imágenes MEB y la cantidad real de muestra con la se contaba, se deciden juntar algunas de las muestras, quedando en total solo cuatro muestras a purificar, las cuales se identificaron como:

❖ DES53 POLVO RASPADO

Peso de la muestra: 0.1316 g.

Proveniente de la muestra DES538124 Polvo Raspado

❖ DES56 MARAÑAS Y POLVOS

Peso de la muestra: 0.0591 g.

Proveniente de la muestra DES5611213 Maraña -37 (Mezcla de polvo 1, 2 y marañas)

❖ DES5(3Y7)

Peso de la muestra: 0.2852 g.

Proveniente de las muestras:

DES538124 Polvo Suelto (m= 0.1426 g)

DES5781213 Polvo 0 a +44 y 0 a -44 (m= 0.1426 g)

❖ DES5(4Y8)

Peso de la muestra: 0.1079 g.

Proveniente de las muestras:

Muestra DES5411124 Polvo -35 a -48 (m= 0.0035 g)

Muestra DES5411124 Maraña (m= 0.0854 g)

Muestra DES58111213 Maraña (m= 0.0190 g)

iii) DISPERSIÓN EN PUNTA ULTRASÓNICA Y SECADO

Cada una de las muestras antes mencionadas, se vierten en viales de vidrio debidamente etiquetadas, en cada una se añade dicloroetano hasta aproximadamente 2/3 de la capacidad del vial (lo que es aproximadamente 8 ml de dicloroetano) y se llevan al equipo ultrasónico, figura 2.2.2.

Se toma uno de los viales y se lleva al equipo con punta ultrasónica, en donde dicha punta se introduce en el vial, teniendo cuidado de que no toque ninguna de las paredes del vial ni el fondo. Se programa el equipo ultrasónico para dar pulsaciones por 30 segundos y descansar 30 segundos, esto se repite hasta tener un acumulativo de 15 minutos de dispersión, lo que en total le lleva al equipo 30 minutos de trabajo. Al término de los 30 minutos, la punta es limpiada con una gasa y acetona, para posteriormente ser utilizada en otra muestra.

En esta etapa se hace la observación de que al término de las primeras dos dispersiones, si se deja reposar las muestras no hay precipitación de éstas. Por otro lado, las muestras que no están aún dispersadas y que contienen dicloroetano, se precipitan



Figura 2.2.2 Equipo y punta ultrasónica donde son dispersadas las muestras.

pasados unos minutos, figura 2.2.3.

Una vez que el proceso de dispersión termina, se investiga el punto de ebullición del dicloetano, encontrándose que dicho compuesto tiene su punto de ebullición a 83.5°C, entonces se aplican aproximadamente 15 grados más para su total evaporación. Por lo tanto, el contenido de cada uno de los viales se vierte en cuatro *crisoles* pequeños de porcelana debidamente identificados, para ser llevados a la estufa de laboratorio y colocarse a 100°C por 40 minutos. Al término de esta etapa, las muestras se identifican colocando la inicial de la etapa aplicada, en este caso Dispersión:

- ✓ DES53D
- ✓ DES56D
- ✓ DES537D
- ✓ DES548D

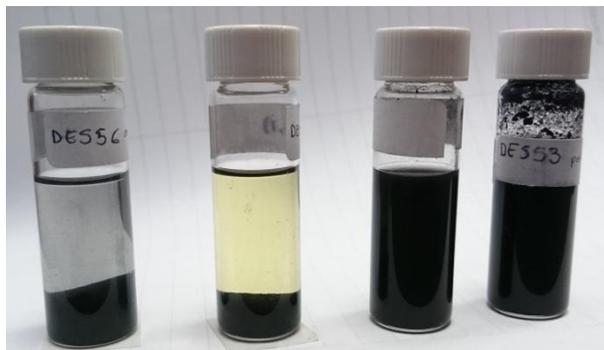


Figura 2.2.3 Muestras (de derecha a izquierda) DES53, DES548, DES537 Y DES56. Las primeras dos muestras a la derecha se mantienen en suspensión, mientras que las dos muestras a la izquierda se precipitan.

iv) OXIDACIÓN TÉRMICA

Para esta etapa, se utiliza un flujómetro marca Cole Parmer con una escala de 10 a 150 mm y un horno de ambiente controlado NEYTECH Qex, figura 2.2.4. Antes de la realización de cada una de las oxidaciones, se revisan cada una de las conexiones de la línea del gas de oxígeno y de los reguladores, además de revisar también las conexiones al flujómetro y al horno de ambiente controlado. Posteriormente se abre el tanque de oxígeno y su correspondiente válvula de paso. Después se registra en la bitácora la presión interna del tanque de oxígeno y la presión de salida a la línea de gas.

Cada uno de los crisoles que contienen a las cuatro muestras diferentes es sometido al mismo proceso de oxidación, colocando un crisol de porcelana con muestra a la vez dentro del horno de ambiente controlado y ejecutando el programa que previamente se realizó.

Para lo anterior, se realiza una secuencia (o programa) que se guarda en la memoria del equipo NEYTECH Qex, en el que se ejecuta como primer paso, bajar la compuerta que cobre al crisol y enseguida se realiza la apertura de la válvula de gas (oxígeno), para después ejecutar una rampa de temperatura de 10°C por minuto dentro del horno hasta alcanzar los 400°C, después el equipo mantendrá esos 400°C durante 3 horas para posteriormente iniciar una nueva rampa de temperatura para decrecer 4°C por minuto hasta alcanzar los 150°C de temperatura dentro del horno. Durante todo este tiempo descrito anteriormente, el flujo de oxígeno se controla a 10 mm, lo que equivale a 144 mL/min (de acuerdo a la certificación de calibración del flujómetro con la que se cuenta actualmente).



Figura 2.2.4 Horno de ambiente controlado marca NEYTECH Qex.

Finalmente el programa cierra la válvula de gas (oxígeno) y eleva poco a poco la compuerta para dejar libre al crisol que contiene a la muestra. Una vez finalizado el programa, el crisol se coloca dentro de un desecador para dejar enfriar por completo a temperatura ambiente.

Posteriormente se cierra la válvula del flujómetro y también se procede a cerrar el tanque de oxígeno, registrando nuevamente si hay cambio en la presión interna y de salida del gas oxígeno. Ahora se cierran todas y cada una de las válvulas correspondientes a la línea de oxígeno, previamente purgando esta línea de los rastros de gas oxígeno que pueda contener.

Hay que tomar en cuenta que el tiempo efectivo del programa de oxidación descrito anteriormente es de aproximadamente 4 horas con treinta minutos. Pero para poder realizar la oxidación de la siguiente muestra es necesario esperar a que el horno de ambiente

controlado llegue a una temperatura interna igual a la temperatura ambiente, por tal razón cada una de las oxidaciones se realizó con un día de diferencia entre cada una.

La identificación de las muestras queda como a continuación se presentan:

- ✓ DES53D0
- ✓ DES56D0
- ✓ DES537D0
- ✓ DES548D0

v) SEGUNDA DISPERSIÓN EN PUNTA ULTRASÓNICA

Ya que se estima que cada una de las muestras oxidadas ha sufrido un tipo de reducción de tamaño debido al tratamiento, se someten a una segunda dispersión y secado. La dispersión se lleva a cabo nuevamente en punta ultrasónica, separando de los crisoles de porcelana cada una de las muestras y colocándolas en viales de vidrio (debidamente identificados) y vertiendo en éstos viales nuevamente dicloroetano hasta 2/3 de la capacidad del vial (aproximadamente 8 mL).

Ahora cada uno de los viales se somete al mismo tratamiento ultrasónico de dar pulsaciones por 30 segundos y descansar 30 segundos, dando un tiempo efectivo de dispersión de 30 minutos.

Posteriormente, una vez dispersadas cada una de las muestras, las soluciones son vertidas en crisoles de porcelana pequeños y llevadas a la estufa de laboratorio por un tiempo de 40 minutos a 100°C.

Hasta este momento del proceso de purificación, en los nombres de las muestras quedan como:

- ✓ DES53DOD
- ✓ DES56DOD
- ✓ DES537DOD
- ✓ DES548DOD

vi) FUNCIONALIZACIÓN Y LAVADO

En este paso del proceso utilizado, se preparan 50 mL de una solución de ácido nítrico (HNO₃) 1.5 molar (M), para ello, se realiza el siguiente cálculo:

$$V_{\text{Total de la solución}} = 50 \text{ mL} = 0.05 \text{ L.}$$

$$M_{\text{solución}} = 1.5 \text{ mol/L}$$

$$PM_{\text{HNO}_3} = 63.01 \text{ g/mol}$$

$$\rho = 1.401 \text{ g/mL de HNO}_3$$

$$V_{\text{HNO}_3 \text{ concentrado}} = ? \text{ mL}$$

De acuerdo a la siguiente fórmula:

$$(\rho * V)_{\text{HNO}_3 \text{ Concentrado}} = (M * PM * V)_{\text{Solución}}$$

Entonces:

$$V_{\text{HNO}_3 \text{ conc}} = \frac{(M * PM * V)_{\text{Solución}}}{\rho_{\text{HNO}_3 \text{ conc}}}$$

$$V_{\text{HNO}_3 \text{ conc}} = \frac{(1.5 \frac{\text{mol}}{\text{L}})(63.01 \frac{\text{g}}{\text{mol}})(0.05 \text{ L})}{1.401 \frac{\text{g}}{\text{mL}}} = 3.37 \text{ mL} \approx 3.4 \text{ mL}$$

Por lo tanto en un matraz aforado de 50 mL de capacidad se vierten 3.4 mL de ácido nítrico concentrado y aforara con agua desionizada hasta la marca. Colocar el tapón del matraz aforado y diluir la solución dando movimientos de 180 ° al matraz con mucho cuidado.

Para poder resguardar la solución, se vierte en un recipiente de plástico con tapar rosca, se le coloca parafilm en la tapa y se identifica con una etiqueta que diga qué tipo de solución se contiene, concentración, fecha y usuario que elaboró dicha solución.

Una vez que se tiene esta solución debidamente etiquetada, con ayuda del equipo de seguridad adecuado en cada momento, se miden 10 mL de la solución 1.5 M de ácido nítrico. Con ayuda de una espátula no magnética se raspa la muestra del crisol de porcelana y se vierte dentro de un matraz Erlenmeyer de 1 litro de capacidad con tapa de rosca, para asegurar la recuperación de la mayor parte de la muestra, se vierten algunas gotas de solución 1.5 M de ácido nítrico (de los 10 mL medidos) dentro del crisol de porcelana y con ayuda de la espátula se raspan nuevamente las paredes. Esto se hace aproximadamente unas 4 o 5 veces más, y el resto de los 10 mL se vierte en el matraz Erlenmeyer que contiene la muestra. Se coloca la tapa y, por seguridad, se coloca parafilm alrededor de la tapa.

Esta etapa de funcionalización se va a realizar con asistencia de un horno de microondas para acortar el tiempo a comparación de una funcionalización a reflujo, para esto se utiliza un horno de microondas marca SAMSUNG modelo AMW8113W que tiene una potencia de salida de 1.6 kW, por lo tanto, se funcionaliza con una potencia de 320 Watts, lo que corresponde a un 20% de su capacidad.

El matraz Erlenmeyer se coloca dentro del horno de microondas y se programa para accionar el horno por 30 segundos a una potencia del 20% del horno, pasado este tiempo el matraz se deja enfriar por 2 minutos para nuevamente funcionalizar por 30 segundos más a la misma potencia (320 W) y dejarse enfriar por otros 2 minutos. Este ciclo de funcionalización se repite hasta tener un tiempo total de funcionalización efectiva de 10 minutos.

Terminando el tiempo de funcionalización, se deja enfriar la solución hasta temperatura ambiente, mientras se monta el equipo de filtración a vacío, se coloca una membrana para la filtración y se conecta la bomba de vacío.

La membrana que se coloca es una membrana de polipropileno hidrofílico de 47 mm, con un tamaño de poro de 0.2 μm . Se coloca la solución funcionalizada dentro del embudo y se acciona la bomba de vacío, posteriormente se adicionan aproximadamente 25 mL de agua desionizada y se espera a que se haya filtrado por completo. Se procede a medir el pH de la solución residual y se coloca nuevamente 25 mL de agua desionizada y se acciona la bomba de vacío para filtrar el agua y así lavar la muestra con dicha agua. Otra vez se mide el pH de la solución residual, y esto se repite hasta que el agua residual tenga un pH de 7 (pH neutro) o, en su defecto, lo más cercano posible.

Cuando el agua de lavado residual llegue a un pH neutro (o lo más cercano) se desmonta el equipo de filtración a vacío y con mucho cuidado se quita la membrana, que contiene a la muestra húmeda, y se lleva a secar a la estufa de laboratorio por un tiempo aproximado de hora y media, a una temperatura promedio de 40°C. La temperatura de secado se determina de esa manera, ya que la temperatura máxima de operación de la membrana es de 55°C.

Una vez que la membrana este completamente seca, se procede a raspar dicha membrana con una espátula no magnética y retirar la mayor cantidad de muestra posible colocándola en un vial de vidrio debidamente etiquetado.

Todo lo anteriormente descrito para la funcionalización, lavado y secado se realiza de manera separada para cada una de las muestras restantes, identificándose posteriormente como:

- ✓ DES53DODF
- ✓ DES56DODF
- ✓ DES537DODF
- ✓ DES548DODF

vii) SEGUNDA OXIDACIÓN TÉRMICA

A estas alturas del proceso de purificación ya se había realizado una caracterización por varias técnicas, entre ellas IR. Por la técnica de IR teóricamente deberíamos ver bandas características de la funcionalización de NTC, pero al no observarse dichas bandas en ninguna muestra, se estimó que aun contenían muchos contaminantes y que por tal motivo se someterían a una segunda oxidación térmica y una segunda funcionalización.

Para esta segunda oxidación térmica, se utiliza nuevamente se recurre al horno de ambiente controlado NEYTECH Qex. Se realizan cada uno de los cuidados, verificaciones y anotaciones como en la primera oxidación, se coloca una de las muestras en un crisol de porcelana pequeño y se procede a accionar el programa que lleva las muestras a una temperatura de 400°C por tres horas con un flujo de oxígeno constante de 144 mL/min.

Cada una de las oxidaciones nuevamente se realiza con un día de diferencia entre ellas. Los nombres de las cuatro muestras se les adicionan una letra “O”, lo que indica una oxidación, y en una segunda posición nos indica una segunda oxidación:

- ✓ DES53DODFO
- ✓ DES56DODFO
- ✓ DES537DODFO
- ✓ DES548DODFO

viii) TERCERA DISPERSIÓN EN PUNTA ULTRASÓNICA

Las muestras oxidadas se someten a una tercera dispersión y secado en la punta ultrasónica para asegurar que en el siguiente paso del tratamiento sea más efectivo. Nuevamente se usa el equipo ultrasónico. Se separan de los crisoles de porcelana cada una de las muestras y son colocadas en viales de vidrio (debidamente identificados) y vertiendo en estos viales nuevamente dicloroetano hasta aproximadamente 2/3 de la capacidad del vial.

Ahora cada uno de los viales se somete al mismo tratamiento ultrasónico de dar pulsaciones por 30 segundos y descansar 30 segundos, hasta alcanzar tiempo efectivo de dispersión de 30 minutos.

Una vez dispersadas cada una de las muestras, las soluciones son vertidas en crisoles de porcelana pequeños y llevadas a la estufa de laboratorio por un tiempo de 40 minutos a 100°C para la eliminación del dicloroetano.

Nota: La muestra DES548 fue sometida en primer lugar a la segunda funcionalización, seguido de la tercera dispersión. Las tres muestras restantes se someten primero a la dispersión número tres y después a la funcionalización dos.

Es importante mencionar que antes de la dispersión, todas y cada una de las muestras después de cierto tiempo de reposo se precipitaban dentro de la solución de dicloroetano transparente, figura 2.2.5.

ix) SEGUNDA FUNCIONALIZACIÓN

Para esta segunda funcionalización se decide realizarlas con una solución 2.5 M de ácido nítrico, ya que la molaridad de la solución no afecta de manera significativa en el proceso de purificación de NTC^[64]. Para ello se realizan los siguientes cálculos:

$$V_{\text{Total de la solución}} = 50 \text{ mL} = 0.05 \text{ L.}$$

$$M_{\text{solución}} = 2.5 \text{ mol/L}$$

$$PM_{\text{HNO}_3} = 63.01 \text{ g/mol}$$

$$\rho = 1.401 \text{ g/mL de HNO}_3$$

$$V_{\text{HNO}_3 \text{ concentrado}} = \text{¿? mL}$$

De acuerdo a la siguiente fórmula:

$$(\rho * V)_{\text{HNO}_3 \text{ Conc.}} = (M * PM * V)_{\text{Solución}}$$

Entonces:

$$V_{\text{HNO}_3 \text{ conc}} = \frac{(M * PM * V)_{\text{Solución}}}{\rho_{\text{HNO}_3 \text{ conc}}}$$

$$V_{\text{HNO}_3 \text{ conc}} = \frac{(2.5 \frac{\text{mol}}{\text{L}})(63.01 \frac{\text{g}}{\text{mol}})(0.05 \text{ L})}{1.401 \frac{\text{g}}{\text{mL}}} = 5.622 \text{ mL} \approx 5.6 \text{ mL}$$

Por lo tanto en un matraz aforado de 50 mL de capacidad se vierten 5.6 mL de ácido nítrico concentrado y se afora con agua desionizada hasta la marca. Colocar el tapón del matraz aforado y diluir la solución dando movimientos de 180 ° al matraz con mucho cuidado. Se vierte en un recipiente de plástico con tapar rosca, se le coloca parafilm en la tapa y se identifica con una etiqueta que diga qué tipo de solución se contiene, concentración, fecha y usuario que elaboró esta solución.

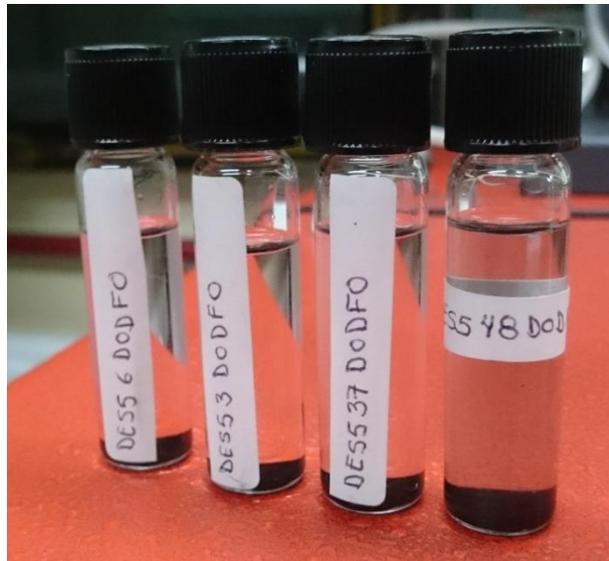


Figura 2.2.5 Muestras de nanoestructuras de carbono antes de la segunda dispersión. De izquierda a derecha se encuentran las muestras DES56DODFO, DES53DODFO, DES537DODFO y DES548DODFOF

Una vez que se tiene esta solución debidamente etiquetada, con ayuda del equipo de seguridad adecuado en cada momento, se miden 10 mL de la solución 2.5 M de ácido nítrico. Después se procede de la misma manera que la funcionalización anterior, poniendo a funcionar por 10 minutos de manera efectiva cada una de las muestras con una potencia de horno del 20% (320 W). Para la cuestión de lavado y neutralización (con agua desionizada) de la muestra, se monta el equipo de filtración a vacío y se coloca una membrana de polipropileno hidrofílico de 47 mm, con un tamaño de poro de 0.2 μm y se procede de igual forma

Para secar cada una de las membranas, se llevan a la estufa de laboratorio a una temperatura de 40°C por un tiempo promedio de una hora y treinta minutos.

De acuerdo a las caracterizaciones que se tienen hasta este punto del tratamiento, se estima que las muestras de NTC no se encuentran funcionalizadas, por lo que se estima que tienen aun bastantes contaminantes que posiblemente estén adheridos a las paredes de los NTC y esto ocasiona que las muestras no se funcionalicen adecuadamente.

También por medio de las caracterizaciones se estima que la muestra DES548 posee aun más contaminación que las muestras restantes, por lo que se decide llevarse a un nuevo tratamiento de reflujo en ácido, para ello se toma como base el procedimiento descrito por Fogden ^[32], el cual se describe en el diagrama de bloques, Diagrama 2.2.1

Hasta este momento del proceso de purificación, en los nombres de las muestras se han colocado las iniciales del proceso aplicado, así los nombres hasta este momento se colocan como:

- ✓ DES53DODFOD**F**
- ✓ DES56DODFOD**F**
- ✓ DES537DODFOD**F**
- ✓ DES548DODFO**FDF**

Aquí se hace notar que en la muestra identificada como DES548 la tercera dispersión se realizó después de la segunda funcionalización (como se mencionó anteriormente) y además, solo esta muestra fue sometida a una tercera funcionalización por el método de reflujo (lo que también se puede notar por las letras del nombre).

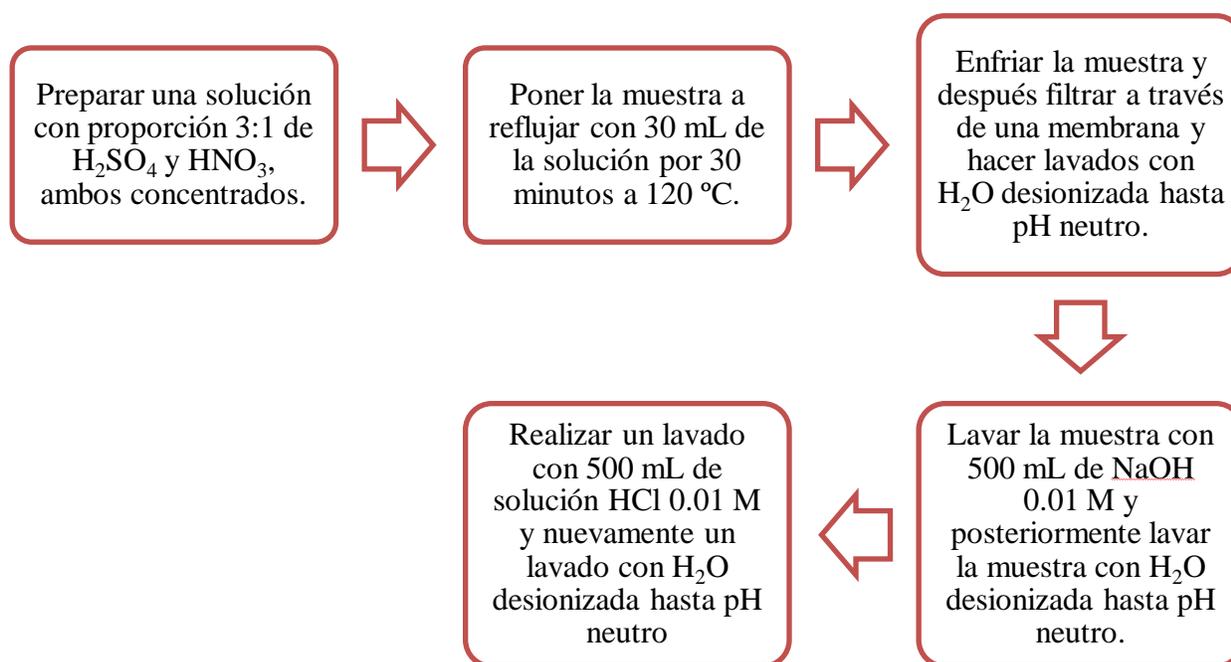


Figura 2.2.6 Diagrama De Descripción Del Procedimiento FOGDEN.

x) CENTRIFUGACIÓN A BAJA VELOCIDAD

Para iniciar con el proceso de centrifugación, cada una de las muestras se coloca en tubos pequeños de plástico adecuados para el equipo de centrifugación. Cada uno de estos tubos es llenado hasta aproximadamente $\frac{3}{4}$ de su capacidad con agua desionizada. Los tubos se tapan y se sellan con un poco de parafilm, para posteriormente pasarlos al equipo ultrasónico BRANSON 1510R-MTH para dispersar las muestras por 2 horas.

Después de haber sido dispersadas, las muestras se colocan en el equipo de centrifugación marca VELAB, modelo TGL-16G. En esta centrifugadora se colocan a una velocidad de 15000 revoluciones por minuto (rpm) hasta completar un tiempo total efectivo de 8 horas de centrifugación. Las muestras son decantadas en otros contenedores pequeños de plástico, es así que ahora se tienen “sobrenadantes” y “residuos” de las muestras originales. Los “sobrenadantes” de las muestras se sonicar por 30 minutos en el equipo BRANSON y se llevan a centrifugación por 50 minutos a 15000 rpm. Terminado este proceso, nuevamente se decantan y los residuos de este proceso se reúnen con los residuos del proceso anterior. Al finalizar, los sobrenadantes se vierten en viales de vidrio limpios y se llevan a la estufa de laboratorio 80°C por 1 hora para evaporar el agua. Por otro lado, los llamados “residuos” se llevan a sonicar por 20 minutos y posteriormente se someten a centrifugación por 50 minutos a 15000 rpm. Si en alguna muestra se observaba una marcada separación, se decantan estas muestras y los sobrenadantes se reúnen con los otros sobrenadantes. Los residuos que quedan, se mantienen en solución con agua y se llevan a resguardo.

A las muestras catalogadas como sobrenadantes se les elimina por completo el agua y posteriormente se le agrega aproximadamente 3 mL de isopropanol a cada uno de los 4 viales con las muestras, se llevan a sonicar en el equipo BRANSON por un tiempo de 20 minutos y finalmente se llevan a resguardo. Lo anterior se hace para poder hacer algunas de las caracterizaciones adecuadamente.

Finalmente en esta última etapa del proceso de purificación, al nombre de las muestras se les adiciona la letra correspondiente a la centrifugación como a continuación se muestran:

- ✓ DES53DODFODFC
- ✓ DES56DODFODFC
- ✓ DES537DODFODFC
- ✓ DES548DODFOFDFC

2.3. CONDICIONES DE MEDICIÓN DE LAS MUESTRAS

En este apartado se detallara las condiciones de operación que se siguieron en cada una de las técnicas espectroscópicas para la caracterización de las muestras en las diferentes etapas.

2.3.1. ESPECTROSCOPIA RAMAN

Para estas mediciones se usaron dos equipos diferentes, en ambos las mediciones se realizaron a temperatura ambiente. Uno de los equipos se encuentra ubicado en el edificio de Física Avanzada. En este equipo las muestras se midieron con una fuente de excitación láser de 632.8 nm, dentro de un rango de 50 a 400 cm^{-1} y sin ningún filtro.

El segundo equipo de apoyo para el análisis Raman, se encuentra ubicado en las instalaciones del CNMN-IPN. Este equipo es de la marca Horiba Jobin Yvon modelo HR800 y cuenta con tres fuentes de excitación láser, las cuales son de 532 nm, 633 nm y 785 nm. Para el análisis en este equipo se realizó la medición en tres o cuatro puntos distintos de la muestra, además se utilizaron las condiciones descritos en la tabla 2.3.1.

Tabla 2.3.1 Condiciones de operación en el equipo Raman del CNMN-IPN

Línea de excitación (nm)	532	633	785
Apertura del <i>pinhole</i>	400	400	500
Apertura de rendija (μm)	150	150	150
Tiempo de exposición (s)	8	4	8
Tiempo de acumulación por cada tiempo de exposición (s)	6	6	6

Todas las muestras se midieron en forma de polvos, en todos los casos, excepto en la última etapa de purificación (centrifugación) en donde las muestras se colocan en una solución de isopropanol, y para el análisis por esta técnica se concentra la muestra gota a gota hasta observar presencia de material sobre una superficie limpia de un porta-objetos de vidrio transparente.

2.3.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

Los difractogramas de las muestras a lo largo del proceso, se obtuvieron en dos equipos distintos. Uno de ellos se encuentra ubicado en el CNMN-IPN y el otro se encuentra ubicado en el edificio de Ciencia de los Materiales perteneciente a la ESFM del IPN.



Figura 2.3.1 Difractómetro marca PANalytical modelo X pert PRO MRD

Las muestras que se llevaron al CNMN-IPN se analizaron utilizando un Difractómetro de la marca PANalytical modelo X Pert PRO MRD con un Tubo de Rayos X con radiación de cobre K_{α} ($\lambda = 1.5404 \text{ \AA}$) con foco lineal, con 45 kV y 40 mA de potencia. En el haz incidente se colocó un Espejo de Rayos X para hacer los haces casi paralelos y aumentar la intensidad que incide en la muestra por unidad de área. Se utilizó una apertura de $1/2^{\circ}$. En la óptica difractada se utilizó un detector PIXcel (2.5°) de área para obtener los patrones de difracción de alta calidad en menos tiempo. Se realizaron mediciones en geometría simétrica o de polvos (θ - 2θ). Se realizaron los barridos de 20 a 80 grados con un tamaño de paso de 0.05 y un tiempo por paso de 800 segundos, figura 2.3.1.

Para las muestras que se analizan en Ciencia de los Materiales se utilizó un Difractómetro de la marca Bruker modelo D8 Discover, con un tubo de rayos X con radiación de cobre K_{α} ($\lambda = 1.5404 \text{ \AA}$) con foco lineal, con 45 kV y 40 mA de potencia. El equipo cuenta con un detector de Centelleo Bruker, con un rango de 0.05 nm y 0.3 nm. Las mediciones se realizaron en geometría simétrica o de polvos (θ - 2θ) con barridos de 5 a 50 grados, con un tamaño de paso de 0.02 y un tiempo por paso de un segundo.

2.3.3. ESPECTROFOTOMETRÍA INFRARROJA

Para esta técnica se utilizó un espectrofotómetro IR con transformadas de Fourier (FT-IR) sistema 2000 de Perkin-Elmer. Las muestras se analizaron en un rango de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , obteniendo los resultados en porcentaje de transmitancia (%T). En todos los casos se realizaba un background de aire para asegurar que ninguno de estos factores se interfiriera en los resultados de la muestra. Las mediciones se realizaron de dos maneras, la primera fue combinando un poco de muestra en polvo con KBr (grado espectroscópico) para realizar una pastilla y analizar esta pastilla con el equipo FTIR. La segunda forma es utilizando el accesorio de Reflectancia Total Atenuada (ATR por sus siglas en inglés) de la marca PIKE, figura 2.3.2. Este accesorio se coloca en el área de muestra del equipo FTIR y se coloca directamente la muestra en polvo sobre el área de muestra asignada y se analiza la muestra. Pero para la última etapa de purificación, en la que las muestras están en solución de isopropanol, se pone directamente una gota de muestra en solución sobre el accesorio de ATR y se realiza la medición.



Figura 2.3.2 Accesorio ATR utilizado en las mediciones de las muestras.

2.3.4. ESPECTROFOTOMETRÍA UV-VIS

Los espectros de esta técnica se obtuvieron en un espectrofotómetro UV-Vis Lambda 35 de Perkin-Elmer. Las mediciones se realizaron en el accesorio denominado “Esfera de Integración”, figura 2.3.3. Debido a la forma en que se encontraban las muestras al momento de realizar el análisis, se tienen dos formas de proceder con el análisis. La primera consiste en preparar cada una de las muestras en pastilla con KBr grado espectroscópico, esto debido a que las muestras se encontraban en forma de polvos. Este análisis se realizan en un rango de 200 nm a 1100 nm, en el modo de porcentaje de Reflectancia (%R), utilizando la lámpara de UV y la lámpara de la región Visible. Estos espectros se realizan a una velocidad de barrido de 240 nm/min, con una apertura de slit de 2 nm y realizando (automáticamente) el cambio de lámpara en 326.0 nm.

En la última etapa del proceso las muestras se encuentran en solución de isopropanol (Sobrenadantes) y agua (Residuos), por tal razón se utiliza un porta-celda que puede acoplarse a la Esfera de Integración, donde se coloca una celda de cuarzo que contiene a la muestra en solución. Se utiliza un rango de análisis de 200 nm a 1100 nm, utilizando una velocidad de barrido de 240 nm/min y una apertura del slit de 1 nm, realizando también el cambio de lámpara

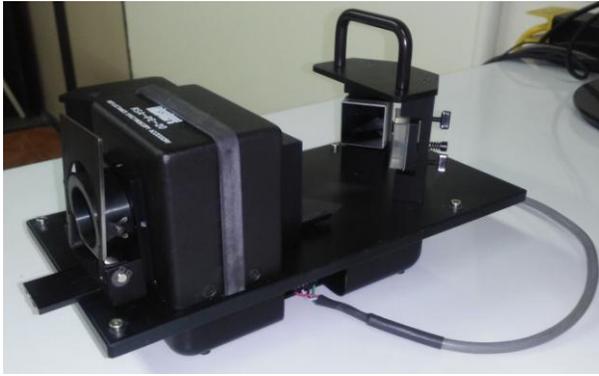


Figura 2.3.3 Esfera de Integración utilizada para la medición de muestras en pastilla de KBr y en solución

en 326.0 nm. Ya que era la primera vez que se utilizaba el porta celda, primero se realizan varios análisis con una sola de las muestras cambiando únicamente el modo de presentación del eje de las ordenadas, mostrándose en Absorbancia (A) y porcentaje de Reflectancia (%R), para posteriormente determinar si hay alguna diferencia entre ellos llegando a la conclusión de que no existe una diferencia significativa en cuanto a los resultados, por tal razón se utiliza el porta-

celdas, las mismas condiciones y el análisis en %R para el resto de las muestras.

2.3.5. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y DE BARRIDO Y TRANSMISIÓN

Las muestras se caracterizaron morfológicamente en un microscopio electrónico de barrido modelo JSM 7800F marca JEOL ubicado en el CNMN-IPN.

Para la caracterización por MEB las muestras en polvo se colocan directamente sobre la cinta de carbono adherida al portamuestra. Para la última etapa de purificación (centrifugación) en donde las muestras se colocan en una solución de isopropanol, la caracterización por MEET se concentra la muestra gota a gota hasta observar presencia de material sobre una rejilla de cobre 200 mesh con película Lacey/carbón, marca EMS.

En ambos casos se observaron zonas diferentes en la muestra con la finalidad de explorar y garantizar la homogeneidad de la misma. Las condiciones de voltaje y corriente que se utilizaron en las mediciones se muestran en las imágenes obtenidas. El equipo operó a un vacío aproximado de 9.6×10^{-4} Pa.

CAPÍTULO III

RESULTADOS, ANÁLISIS Y DISCUSIÓN



CAPÍTULO III

RESULTADOS, ANÁLISIS Y DISCUSIÓN

En este tercer y último capítulo del presente trabajo escrito, se muestran los resultados obtenidos de las técnicas de caracterización en las etapas de purificación, su análisis y finalmente las conclusiones del trabajo.

3.1. ESPECTROSCOPIA RAMAN (ER)

Las muestras sometidas a diferentes etapas de purificación se analizaron por ER a las condiciones que se indican en la tabla 3.1.1.

Tabla 3.1.1 CONDICIONES DE ANÁLISIS RAMAN A DISTINTAS ETAPAS DE PURIFICACIÓN

IDENTIFICACIÓN DE LA MUESTRA	LÍNEA DE EXCITACIÓN		
	532 nm (2.33 eV)	632.8 nm (1.96 eV)	785 nm (1.58 eV)
DES53DOD		✓	
DES56DOD		✓	
DES537DOD		✓	
DES548DOD		✓	
DES53DODF		✓	
DES56DODF		✓	
DES537DODF		✓	
DES548DODF		✓	
DES53DODFODF	✓	✓	✓
DES56DODFODF	✓	✓	✓
DES537DODFODF	✓	✓	✓
DES548DODFOFD	✓	✓	✓
DES53DODFODFC		✓	
DES56DODFODFC		✓	
DES537DODFODFC		✓	
DES548DODFOFDFC		✓	

DES5: Serie 5; 3, 6, 37, 48: número de muestra; D: dispersión; O: oxidación; F: funcionalización; C: centrifugación

Se iniciará con el análisis de los espectros obtenidos con la línea de excitación de 632.8 nm y se finalizará con el análisis de los espectros obtenidos con las líneas de excitación de 532 nm, 632.8 nm y 785 nm.

ANÁLISIS DE ESPECTROS OBTENIDOS CON LA LÍNEA DE 632.8 nm

En las figuras 3.1.1 a 3.1.4 se presentan los espectros Raman de las muestras con diferente etapa de purificación y obtenidos a 632.8 nm.

En el espectro de la muestra sintetizada (DES5385124 Polvo Suelto), figura 3.1.1, se observa: la banda D y G en 1286.2 cm^{-1} y 1635.1 cm^{-1} respectivamente, con una relación $I_G/I_D = 0.17$ y una sobreposición evidente de ambas bandas; además se observa la banda G' en 2927 cm^{-1} y las bandas RBM posicionadas en 214.3 cm^{-1} , 276.0 cm^{-1} , y 391.7 cm^{-1} . En el espectro correspondiente a la muestra con el tratamiento dispersión-oxidación-dispersión (DES53DOD) se observa: la banda D en 1329.2 cm^{-1} , la banda G en 1576.2 cm^{-1} , y las bandas D' y G' en 1608.6 cm^{-1} y 2652.0 cm^{-1} respectivamente. Al

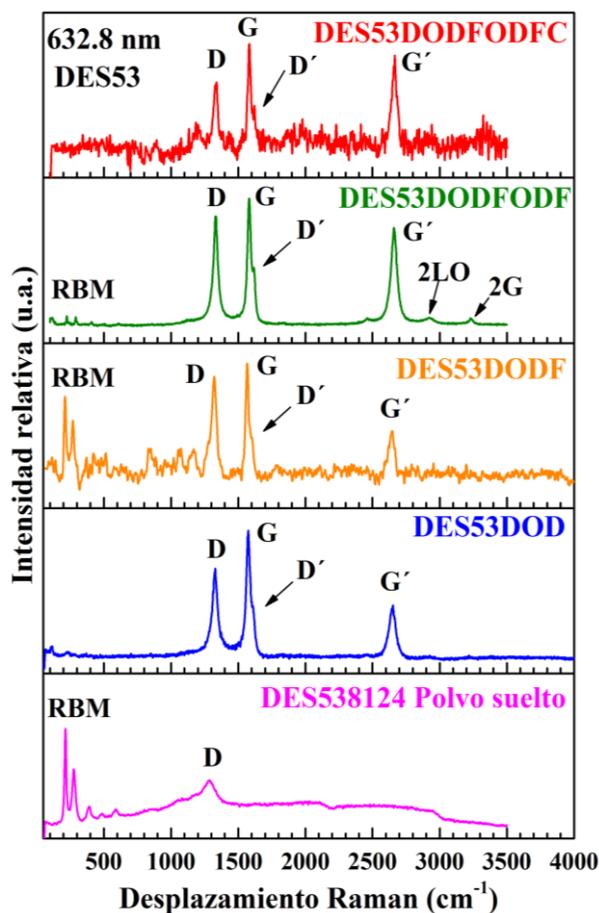


Figura 3.1.1 Comparación de espectros Raman de la muestra DES53 en sus diferentes etapas de purificación obtenidos con una línea de excitación de 632.8 nm.

comparar ambos espectros puede notarse que en la muestra DES53DOD la intensidad y el ancho de la banda D disminuye y la intensidad de G aumenta, resultando en un aumento en la relación $I_G/I_D = 1.379$, así como, de la eliminación de la sobreposición; esto indica un posible aumento en la cantidad de NTCPM presentes en la muestra y la eliminación de carbón amorfo, respectivamente; también se observa que la banda G' aumenta en intensidad. Al someter la muestra a un tratamiento de funcionalización con ácido en horno de microondas, las bandas D y G se ubican en 1321.7 cm^{-1} y 1565.8 cm^{-1} notando que la relación entre estas bandas nuevamente disminuye ($I_G/I_D = 1.119$), pero aparecen con gran intensidad las bandas RBM (modos de respiración radial) posicionadas en 211.2 cm^{-1} y 270.4 cm^{-1} , lo que indica la presencia de NTPS de distintos diámetros ($d_{NTC} = 1.174\text{ nm}$ y 0.917 nm respectivamente). La banda G' aparece en 2645.7 cm^{-1} con una intensidad pequeña. Cuando la muestra se somete a un nuevo tratamiento de oxidación y un tratamiento con ácido asistido por microondas, el espectro

resultante es bastante similar al espectro de la muestra sintetizada sobre sustrato de cuarzo pero notando una relación entre la banda G y D similar a la etapa anterior ($I_G/I_D = 1.162$). Las bandas D y G se ubican en 1330.5 cm^{-1} y 1580.16 cm^{-1} respectivamente, además también puede notarse que las bandas RBM aparecen en 224.3 cm^{-1} ($d_{NTC} = 1.106 \text{ nm}$), 290.98 cm^{-1} ($d_{NTC} = 0.852 \text{ nm}$) y 407.37 cm^{-1} ($d_{NTC} = 0.609 \text{ nm}$) disminuyendo su intensidad en gran medida. Por otro lado la intensidad de la banda G' sufre un aumento de con respecto al tratamiento anterior, posicionándose en 2660.4 cm^{-1} y aparecen las bandas 2LO en 2928.0 cm^{-1} y 2G en 3227.4 cm^{-1} . Al ser sometida la muestra al proceso de centrifugación, los sobrenadantes son separados de los precipitados y en el espectro resultante de los sobrenadantes acumulados se aprecia que la banda D disminuye de intensidad y se ubica en 1339.0 cm^{-1} mientras que la banda G tiene una intensidad mayor y se ubica en 1582.6 cm^{-1} , como consecuencia se presenta el aumento en la relación de estas bandas ($I_G/I_D = 1.323$). Las bandas RBM desaparecen en este último espectro pero las bandas D' y G' se mantienen presentes en 1620.1 cm^{-1} y 2666.1 cm^{-1} respectivamente, notando que la banda G' aumenta un poco su intensidad.

El proceso de purificación se realizó en una muestra contaminada por carbón amorfo e hierro. En la primera oxidación térmica se elimina la mayor parte de carbón amorfo, dejando ver NTCPM y NTCPS. Con la primer oxidación química se elimina parte del hierro presente y más carbón amorfo, observándose mejor los NTCPS y los NTCPM, sin embargo, se sigue observando la presencia de grafito que se hizo notable por la banda D' que también se pueden atribuir a defectos en la estructura de los nanotubos, desde la primer oxidación térmica. Con las segundas oxidaciones térmica y química disminuyen los NTCPS y se sigue evidenciando la presencia de los NTCPM y del grafito o más defectos. En la última etapa de purificación sólo se observan NTCPM con defectos y/o grafito.

En el proceso de purificación de esta muestra, se observa que los nanotubos sufren una destrucción, o por lo menos la mayoría de los NTCPS desaparecen, esto se determina por la disminución y ausencia de los RBM en las últimas dos etapas respectivamente. Por otro lado, también se observó que en los NTCPM se generaron defectos sobre su estructura, evidenciándose por la presencia de la banda D' y/o la presencia de grafito.

De los espectros de la muestra DES56, figura 3.1.2, se observa para la muestra sintetizada: un modo de respiración radial en 216.4 cm^{-1} ($d_{NTC} = 1.146 \text{ nm}$) indicando la presencia de NTCPS; las bandas D y G anchasen 1335.4 cm^{-1} y 1597 cm^{-1} respectivamente, aproximadamente de la misma intensidad ($I_G/I_D = 1.010$) y sobrepuestas; y la banda G' en 2631.5 cm^{-1} . La sobreposición de las bandas D y G indica presencia de carbón amorfo en gran cantidad por la altura de la sobreposición; La banda D es indicativa de carbono desordenado, carbón amorfo o carbono estructurado aleatoriamente, tubos de paredes múltiples y grafito cristalino, y por el ancho de la banda se puede atribuir a la presencia de NTCPM y a carbón amorfo. En el espectro de la muestra con oxidación térmica y una segunda dispersión, la sobreposición de las bandas D y G disminuye indicando disminución de carbón amorfo y la intensidad de la banda G aumenta respecto a la D ($I_G/I_D = 1.116$); la banda G' desaparece y la intensidad de la banda RBM disminuye y presenta un ligero desplazamiento (4 cm^{-1}) hacia la menores frecuencias, en

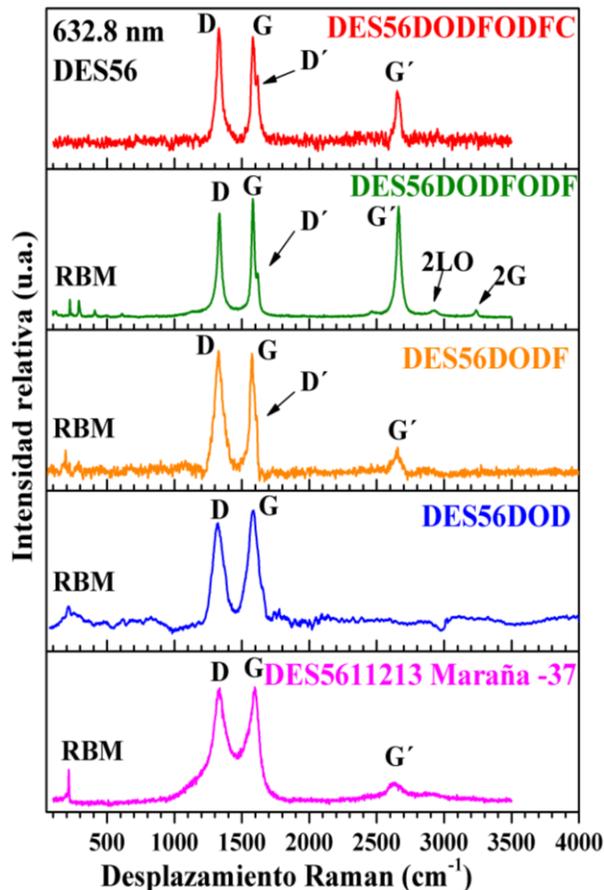


Figura 3.1.2 Comparación de espectros Raman de la muestra DES56 en sus diferentes etapas de purificación obtenidos con una línea de excitación de 632.8 nm.

centrifugación, ya no se observan los RBM lo que indica que ya no hay NTCPS o son escasos en la muestra. La relación de intensidades de las bandas D y G disminuye ($I_G/I_D = 0.928$) y la intensidad de D' aumenta, mientras que la de G' disminuye. Otra observación importante es que el ancho de las bandas D y G disminuye con los tratamientos, lo que indica que, posiblemente con los tratamientos en ácido provoque la destrucción de las nanoestructuras tubulares y provoque la formación de grafito que se caracteriza por la forma de las bandas D, G y D' en los últimos dos tratamientos.

En el proceso de purificación de esta muestra, se observa que los nanotubos sufren una destrucción, o por lo menos la mayoría de los NTCPS presentes desde la síntesis desaparecen, esto se determina por la disminución y ausencia de los RBM en las últimas dos etapas respectivamente. Por otro lado, también se observó que en los NTCPM se generaron defectos sobre su estructura, evidenciándose por la presencia y aumento de intensidad de la banda D' en la última etapa de purificación. Se puede afirmar también que la presencia de carbón amorfo en la muestra es muy poca en la etapa de centrifugación, en comparación con la síntesis, esto se evidencia por la sobreposición de las bandas D y G.

comparación con los RBM sintetizados, lo que indica que con la oxidación se logran ver nanotubos ligeramente de mayor diámetro ($d_{NTC} = 1.168\text{nm}$). Al someterse a un primer tratamiento con ácido nítrico, el modo RBM ($d_{NTC} = 1.282\text{ nm}$) se afila indicando menor dispersión alrededor del diámetro calculado para NTCPS, la relación de intensidades de las bandas D y G nuevamente se modifica ($I_G/I_D = 0.978$) y se vuelve a ver la banda G' (2566.5 cm^{-1}). Cuando la muestra se somete a una segunda oxidación y a un segundo tratamiento con ácido nítrico: se observan RBM en 225.3 cm^{-1} ($d_{NTC} = 1.101\text{nm}$), 291 cm^{-1} ($d_{NTC} = 0.85\text{ nm}$), 409.4 cm^{-1} ($d_{NTC} = 0.606\text{nm}$), la intensidad de los RBM indica una cantidad pequeña de estos NTC; la banda G aumenta en intensidad respecto a la D ($I_G/I_D = 1.138$), así como también, aumenta la intensidad de la banda G'; la banda D' que se vislumbraba desde la primera oxidación, incrementa su intensidad en cada uno de los tratamientos; también se puede notar la aparición de las bandas 2LO y 2G por vez primera. En el último tratamiento que fue la

Debido a que la muestra DES537 es una mezcla de dos corridas, figura 3.1.3, se hace la comparación entre los dos espectros de síntesis, observándose que el primer espectro es obtenido sobre sustrato de cuarzo (DES5385124+0), donde la banda G' posee una notable intensidad ubicándose en 1619.95 cm^{-1} , además de que la banda D y G se posicionan en 1329.5 cm^{-1} y 1582.2 cm^{-1} respectivamente y teniendo una relación intensidades amplia ($I_G/I_D = 1.728$). También se puede notar la presencia de las bandas 2LO (2921.1 cm^{-1}), 2G (3238.4 cm^{-1}) y D' (1619.95 cm^{-1}). Mientras que en el segundo espectro de síntesis (DES57851213+35) se observa que la banda G' es de menor intensidad que el espectro anterior y se posiciona en 2664.4 cm^{-1} . Aunque también se observan las bandas 2LO, 2G y D' en 2934.99 cm^{-1} , 3240.4 cm^{-1} y 1617.96 cm^{-1} respectivamente. Las bandas D (1336.5 cm^{-1}) y G (1584.1 cm^{-1}) poseen una relación $I_G/I_D = 0.841$. Cuando la muestra se somete a un tratamiento de oxidación térmica y posteriormente a uno con ácido nítrico, se observa: la banda D en 1322.8 cm^{-1} y la banda G en 1571.1 cm^{-1} donde estas bandas poseen una relación $I_G/I_D = 0.625$; además se observan RBM en 216.3 cm^{-1} ($d_{NTC} = 1.147 \text{ nm}$) y 276.7 cm^{-1} ($d_{NTC} = 0.896 \text{ nm}$), lo que indica la presencia de NTCPS; también se observa la banda G' con una intensidad bastante menor a las de los espectros anteriores ubicada en 2646.6 cm^{-1} y por otro lado, la banda D' se mantiene visible en 1600.3 cm^{-1} . En el espectro con una segunda oxidación térmica y una segunda funcionalización en microondas, se puede

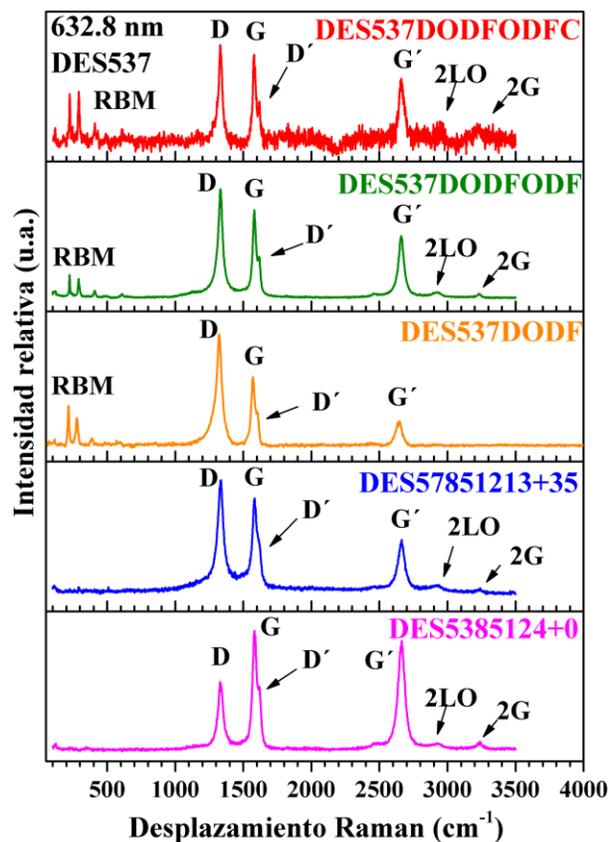


Figura 3.1.3 Comparación de espectros Raman de la muestra DES537 en sus diferentes etapas de purificación obtenidos con una línea de excitación de 632.8 nm.

apreciar que los RBM en 224.3 cm^{-1} ($d_{NTC} = 1.106 \text{ nm}$), 290.98 cm^{-1} ($d_{NTC} = 0.852 \text{ nm}$) y 408.4 cm^{-1} ($d_{NTC} = 0.607 \text{ nm}$) con una intensidad menor que en la etapa anterior. Por otro lado, se puede notar nuevamente la aparición de las bandas 2LO y 2G. La banda G' aumenta de intensidad, y también lo hace la banda G creando una relación con la banda D más cercana a 1. La banda D' se mantiene presente. A esta muestra se le aplica la etapa de centrifugación y en el espectro correspondiente se observa que: la banda D (1331.4 cm^{-1}) y la banda G (1580.5 cm^{-1}) poseen una intensidad similar, teniendo como consecuencia que la relación $I_G/I_D = 0.913$; los RBM aumentan de intensidad y se posicionan en 225.5 cm^{-1} ($d_{NTC} = 1.1 \text{ nm}$), 292.1 cm^{-1} ($d_{NTC} = 0.849 \text{ nm}$) y 409.96 cm^{-1} ($d_{NTC} = 0.605 \text{ nm}$) con lo que se confirma la presencia de NTCPS en la muestra; las bandas D' (1618.0 cm^{-1}), G' (2660.8 cm^{-1}), 2LO (2943.8 cm^{-1}) y 2G (3218.4 cm^{-1}) se manifiestan de manera similar que en la etapa anterior.

En general se puede afirmar que el proceso de purificación para esta muestra fue favorable, ya que permitió la observación de NTCPS gracias a los RBM presentes en las últimas tres etapas de purificación y aunque la relación de las bandas D y G es muy cercana a uno, podemos decir que en esta muestra no hubo daños a los NTCPM ya que la intensidad de la banda D' se mantuvo relativamente igual a lo largo de todo el proceso de purificación, además de una disminución muy notable de la banda G'.

Para la muestra DES548, en la figura 3.1.4, se muestran los espectros de los productos de síntesis de los que está formado esta muestra, en el espectro de la corrida 4 (DES5411124 Maraña) se pueden notar la presencia de la banda 2LO en 2936.98 cm^{-1} y también se puede notar a la banda G' en 2658.5 cm^{-1} , ambas con una intensidad muy pequeña. Están presentes las bandas D y G en 1336.5 cm^{-1} y 1593.0 cm^{-1} respectivamente, teniendo una relación $I_{G/I_D} = 0.684$ y una sobreposición pequeña entre ellas, pero estas bandas se ensanchan en la base. Para la corrida 8 sintetizada (DES58111213 Maraña), solo se puede observar la presencia de la banda D en 1328.5 cm^{-1} y la banda G en 1583.2 cm^{-1} , con una relación $I_{G/I_D} = 0.891$. La sobreposición de las bandas D y G indica presencia de carbón amorfo en gran cantidad debido a la altura de esta sobreposición. Cuando a la muestra se le aplica el tratamiento de oxidación térmica y dos dispersiones, se puede notar en el espectro que no hay aparición de la banda 2LO como en la síntesis, pero la banda G' si está presente en 2625.3 cm^{-1} con una intensidad parecida a la de la etapa de síntesis. La gran diferencia que se presenta en este espectro, es la definición más concreta de las bandas D y G localizadas en 1322.7 cm^{-1} y 1577.3 cm^{-1} respectivamente, reduciéndose la sobre posición entre estas dos bandas, lo que indica la disminución de carbón amorfo presente en la muestra, además de que la relación de la banda G con respecto a la banda D muy cercana a uno ($I_{G/I_D} = 0.945$).

Cuando a la muestra se le aplica el tratamiento con ácido nítrico en horno de microondas, en el espectro resultante se observa solo la presencia de la banda D en 1321.7 cm^{-1} y la banda G en 1584.7 cm^{-1} . Ya que la intensidad de la banda D aumenta hace que la relación $I_{G/I_D} = 0.749$.

Al momento en que a la muestra se le aplica un segundo tratamiento con ácido nítrico y una segunda oxidación térmica, se puede observar: las bandas G' y 2LO en

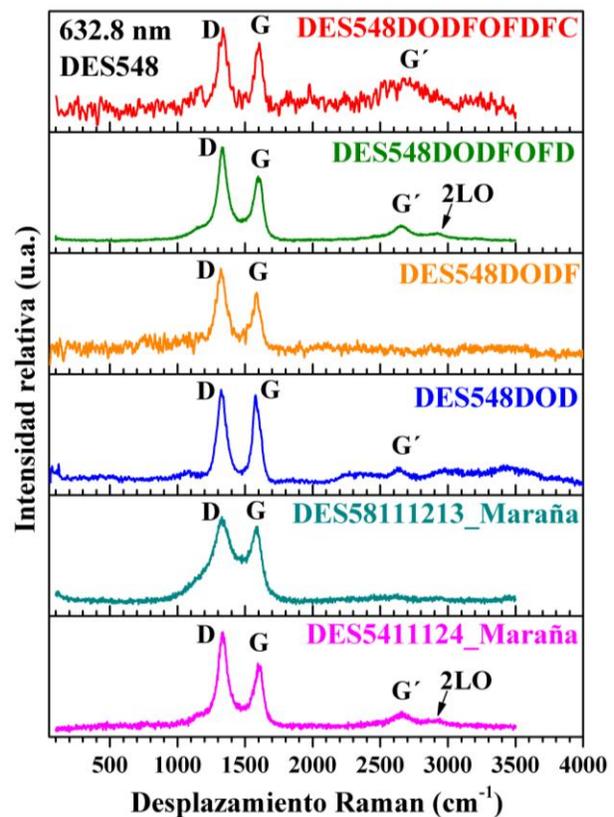


Figura 3.1.4 Comparación de espectros Raman de la muestra DES548 en sus diferentes etapas de purificación obtenidos con una línea de excitación de 632.8 nm.

2650.5 cm^{-1} y 2922.1 cm^{-1} respectivamente; la banda D se ubica en 1329.5 cm^{-1} y la banda G en 2597.1 cm^{-1} , pero la intensidad de la banda D se ve más favorecida que la banda G, lo que provoca que la relación entre estas bandas sea menor que en la etapa anterior ($I_G/I_D = 0.693$), sin embargo, se puede observar que la sobreposición de las bandas D y G aumenta, con respecto a la etapa de la primera oxidación térmica. En la última etapa de purificación (centrifugación), en el espectro se observa que: desaparece la banda 2LO pero se mantiene la banda G' en 2717.3 cm^{-1} ; la banda D se localiza en 1336.8 cm^{-1} y la banda G en 1605.5 cm^{-1} , estas bandas tienen una relación más cercana a 1 ($I_G/I_D = 0.846$), pues la intensidad de la banda G se ve favorecida y aumenta con respecto a la etapa anterior.

En el proceso de purificación de esta muestra, la banda D es indicativa de carbono desordenado, carbón amorfo o carbono estructurado aleatoriamente, tubos de paredes múltiples y grafito cristalino, y por el ancho de la banda se puede atribuir a la presencia de NTCPM y a carbón amorfo. Se puede decir que en los NTCPM no se generaron defectos sobre su estructura, evidenciándose por la ausencia de la banda D' todas las etapas de purificación. Se puede afirmar también que la presencia de carbón amorfo en la muestra es muy poca en la etapa de centrifugación, en comparación con la síntesis, esto se evidencia por la poca sobreposición de las bandas D y G.

En la tabla 3.1.2 se presenta el resumen de los desplazamientos Raman observados en los espectros obtenidos con la línea de excitación de 632.8 nm.

TABLA 3.1.2 DESPLAZAMIENTOS RAMAN OBSERVADOS CON UNA FUENTE DE EXCITACIÓN DE 632.8 nm

MUESTRA	ETAPA DE PURIFICACIÓN	BANDA (cm ⁻¹)							<i>d</i> _{NTC} (nm)	<i>I</i> _G / <i>I</i> _D
		D	G	D'	G'	2LO	2G	RBM		
DES53	Síntesis: DES5385124 polvo suelto	1286.2	1635.1	-	-	-	-	214.3 276.0 391.7	1.157 0.899 0.633	0.17
	Dispersión-Oxidación-Dispersión (DOD)	1329.2	1576.2	1608.6	2652.0	-	-	-	-	1.379
	DOD-Funcionalización 1 (DODF)	1321.7	1565.8	1601.4	2645.7	-	-	211.2 270.4	1.174 0.917	1.119
	DODF-Oxidación-Dispersión-Funcionalización 2 (DODFODF)	1330.5	1580.16	1617.96	2660.4	2928.0	3227.4	224.3 290.98 407.37	1.106 0.852 0.609	1.162
	DODFODF-centrifugación (DODFODFC)	1339.0	1582.6	1620.1	2666.1	-	-	-	-	1.323
DES56	Síntesis: DES5611213 Maraña -37	1335.4	1597.0	-	2631.5	-	-	216.4	1.146	1.010
	Dispersión-Oxidación-Dispersión (DOD)	1322.7	1586.7	-	-	-	-	212.4	1.168	1.116
	DOD-Funcionalización 1 (DODF)	1328.2	1575.3	-	2566.5	-	-	193.5	1.282	0.978
	DODF-Oxidación-Dispersión-Funcionalización 2 (DODFODF)	1333.4	1582.1	1616.9	2663.4	2930.0	3235.4	225.3 291.0 409.4	1.101 0.850 0.606	1.138
	DODFODF-centrifugación (DODFODFC)	1330.3	1580.5	1617.0	2651.9	-	-	-	-	0.928
DES537	Síntesis: DES5385124+0	1329.5	1582.2	1619.95	2664.4	2921.1	3238.4	-	-	1.728
	Síntesis: DES57851213+35	1336.5	1584.1	1617.96	2664.4	2934.99	3240.4	-	-	0.841
	DOD-Funcionalización 1 (DODF)	1322.8	1571.1	1600.3	2646.6	-	-	216.3 276.7	1.147 0.896	0.625

	DODF-Oxidación-Dispersión- Funcionalización 2 (DODFODF)	1332.5	1582.2	1616.96	2660.5	2922.2	3238.4	224.3 290.98 408.4	1.106 0.852 0.607	0.808
	DODFODF-centrifugación (DODFODFC)	1331.4	1580.5	1618.0	2660.8	2943.8	3218.4	225.5 292.1 409.96	1.100 0.849 0.605	0.913
DES548	Síntesis: DES5411124 Maraña	1336.5	1593.0	-	2658.5	2936.98	-	-	-	0.684
	Síntesis: DES58111213 Maraña	1328.5	1583.2	-	-	-	-	-	-	0.891
	Dispersión-Oxidación- Dispersión (DOD)	1322.7	1577.3	-	2625.3	-	-	-	-	0.945
	DOD-Funcionalización 1 (DODF)	1321.7	1584.7	-	-	-	-	-	-	0.749
	DODF-Oxidación- Funcionalización 2 – Dispersión (DODFOFD)	1329.5	1597.1	-	2650.5	2922.1	-	-	-	0.693
	DODFOFD-Funcionalización 3– centrifugación (DODFOFDC)	1336.8	1605.5	-	2717.3	-	-	-	-	0.846

ANÁLISIS DE LOS ESPECTROS OBTENIDOS CON LA LÍNEA DE 785 nm

Ahora, de las figuras 3.1.5 a 3.1.8 se presentan los espectros Raman obtenidos con una fuente de excitación láser de 785 nm de longitud de onda. En la figura 3.1.5, al comparar el espectro obtenido de la síntesis sobre sustrato de cuarzo y el espectro de la muestra con dos funcionalizaciones con ácido y dos oxidaciones térmicas, además de las dispersiones, se puede observar que los RBM aumentan su intensidad, pero por otro lado, la intensidad de la banda G se ve disminuida al igual que el de la banda G'. Sin embargo, la banda D y D' mantienen su comportamiento en ambos espectros.

Comparando ahora los espectros de síntesis y el obtenido después de varios tratamientos de purificación, figura 3.1.6, podemos notar que los RBM que aparecen en la síntesis, después del tratamiento desaparecen, pero aparece la banda G' y la D'. Se nota también que la banda D aumenta su intensidad en mayor medida que la banda G y el valle comprendido entre estas bandas, baja más hacia la base de los picos al aplicar el tratamiento a las muestra, lo que trae como consecuencia una mejor definición y visualización de las bandas D y G.

Comparando los dos espectros, figura 3.1.7, de síntesis y el espectro con tratamiento de dos oxidaciones térmicas y dos funcionalizaciones con ácido en horno de microondas, se puede

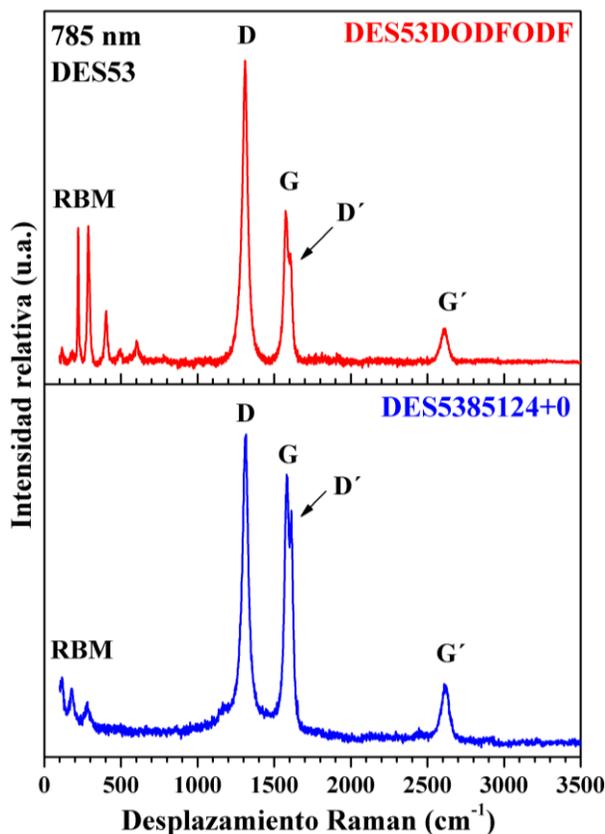


Figura 3.1.5 Comparación de espectros Raman de la muestra DES53 en las etapas de síntesis y segunda funcionalización obtenidos con una línea de excitación de 785 nm.

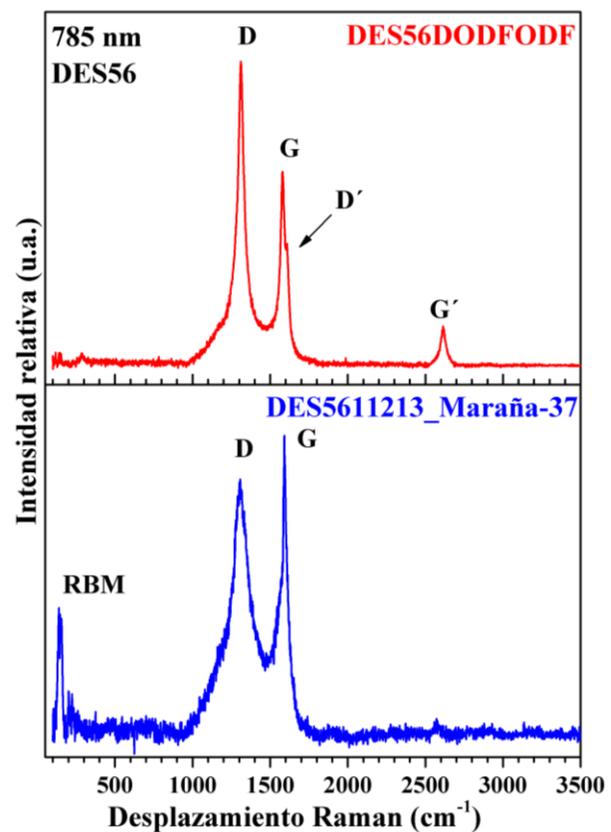


Figura 3.1.6 Comparación de espectros Raman de la muestra DES56 en las etapas de síntesis y segunda funcionalización obtenidos con una línea de excitación de 785 nm.

notar que la banda D mantiene su intensidad mayor en comparación con la banda G y aunque en los tres espectros se mantiene presente la banda D' en el espectro con tratamiento se logra una mayor definición e incluso se nota un desdoblamiento (separación) de ésta banda con respecto a la banda G. Por otro lado, los RBM presentes en el espectro con tratamiento se notan relativamente más intenso y definidos que los RBM presentes en el espectro de síntesis.

En la figura 3.1.8, se presentan los espectros de síntesis y el espectro de la muestra al aplicarse el segundo tratamiento con ácido asistido por horno de microondas y una segunda oxidación térmica. Se puede notar que el espectro con tratamiento es muy parecido a los espectros de síntesis, pues en los tres se mantiene una relación de intensidad entre las bandas D y G, salvo que en uno de los espectros de síntesis se nota la aparición de los RBM que no se aparecen en los espectros posteriores. Sin embargo, en el espectro final se aprecia una definición de bandas D y G muy parecida a la etapa anterior.

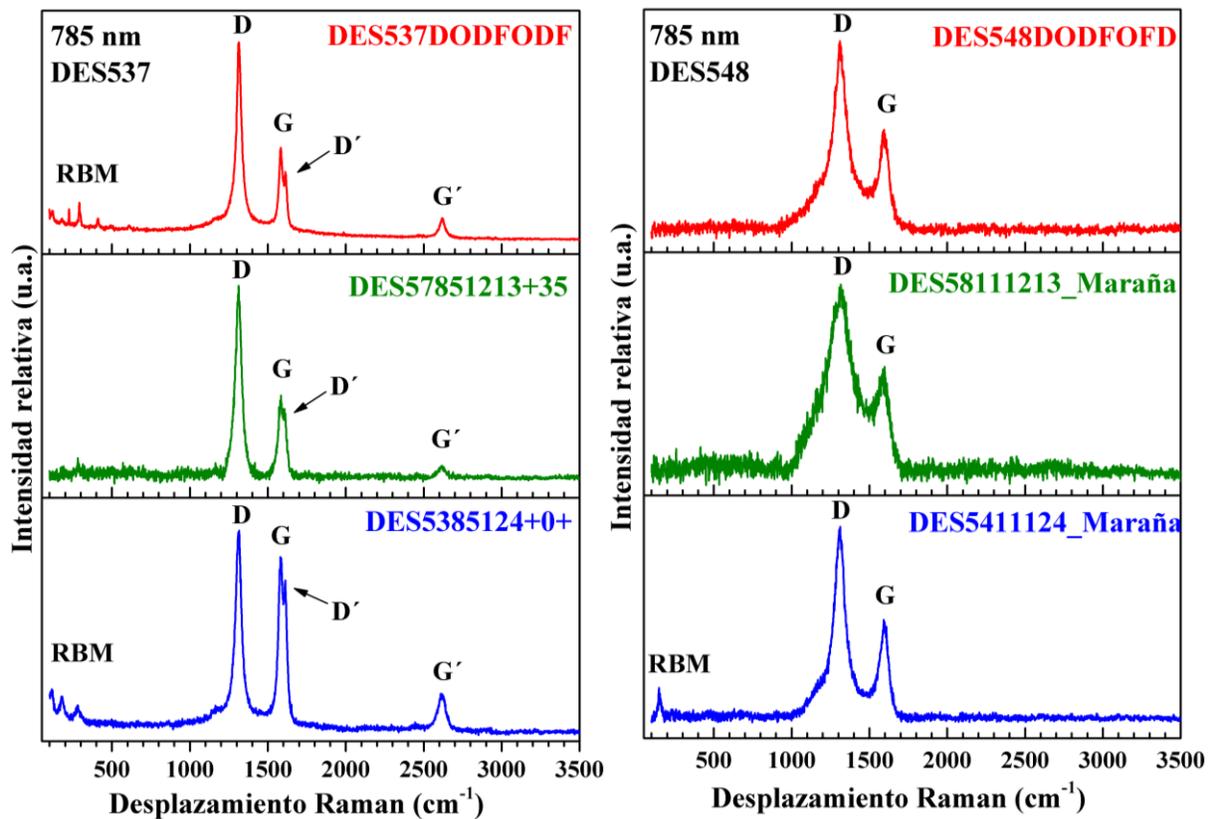


Figura 3.1.7 Comparación de espectros Raman de la muestra DES537 en dos etapas de purificación obtenidos con una línea de excitación de 785 nm.

Figura 3.1.8 Comparación de espectros Raman de la muestra DES548 en dos etapas de purificación obtenidos con una línea de excitación de 785 nm.

ANÁLISIS DE ESPECTROS OBTENIDOS CON LA LÍNEA DE 532 nm

Ahora, comparando el espectro de síntesis sobre sustrato de cuarzo y el espectro con dos tratamientos de oxidación térmica y dos tratamientos con ácido en horno de microondas, ambos medidos con una línea de excitación de 532 nm de longitud de onda, figura 3.1.9, se puede notar que la banda G' mantiene una intensidad relativa alta, al igual que la banda G. También se

encuentra presente en el espectro con tratamiento la banda D, pero con mayor intensidad que la banda D del espectro anterior. Las bandas 2LO y 2G siguen presentes en ambos espectros, al igual que los RBM, pero los RBM del espectro con tratamientos parecen aumentar de cantidad y un poco de intensidad. Para la siguiente muestra, figura 3.1.10, se comparan los espectros Raman de la muestra DES56 obtenidos con una fuente láser de 532 nm de longitud de onda. En el espectro de síntesis se puede observar que las bandas D y G están presentes pero no tienen una buena definición, pues el valle entre estas bandas tiene una intensidad alta, a causa del carbón amorfo. También se encuentran presentes las bandas G' y 2LO, aunque apenas se distinguen. Los RBM también están presentes y con una intensidad alta. En el espectro obtenido de la muestra al aplicarle dos tratamientos de oxidación térmica y dos tratamientos con ácido en horno de microondas, se puede notar la presencia de las bandas D y G, pero estas bandas están muy estrechas y definidas a comparación de las bandas del espectro anterior, atribuido a la pérdida de carbón amorfo. Las bandas 2LO y G' vuelven a aparecer, pero se nota una gran diferencia en la banda G', pues aumenta de intensidad y se observa bastante estrecha y muy bien definida. En éste espectro con tratamiento, aparece la banda 2G, mientras que los RBM también se presentan pero en mucho menor intensidad que en el espectro anterior.

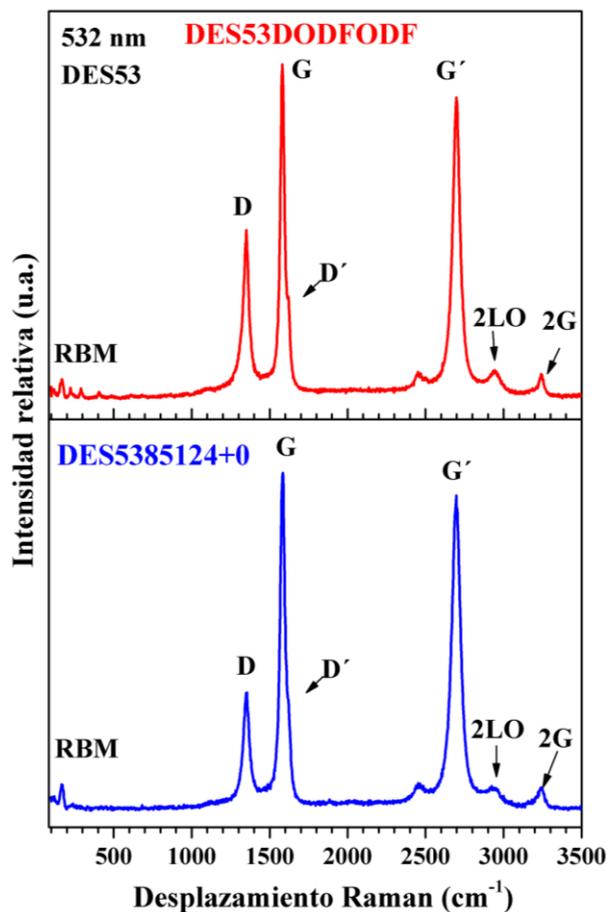


Figura 3.1.9 Comparación de espectros Raman de la muestra DES53 en dos etapas de purificación obtenidos con una línea de excitación de 532 nm.

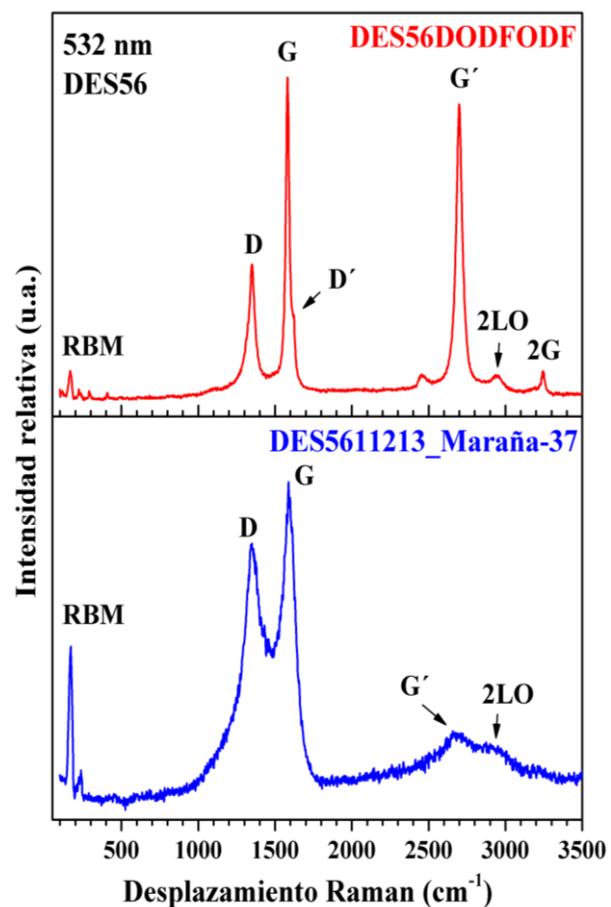


Figura 3.1.10 Comparación de espectros Raman de la muestra DES56 en dos etapas de purificación obtenidos con una línea de excitación de 532 nm.

En la figura 3.1.11 se comparan los espectros de las muestras sintetizadas, donde se puede observar en ambas la presencia de las bandas D y G, aunque en la muestra sintetizada de la corrida 7, la relación I_G/I_D es mucho menor que en la corrida 3 y los RBM, así como las bandas 2LO, G', y 2G parecen similares en ambos espectros.

Al observar el espectro donde la muestra ha sido sometida a tratamientos de oxidación y funcionalización con ácidos, se nota la presencia de la banda D y la banda G que mantienen una relación I_G/I_D parecida a la del espectro de la corrida 7, pues esta relación es muy cercana a uno. Las bandas 2LO y 2G se mantienen presentes en la corrida 3, pero con una intensidad muy parecida a los espectros anteriores, por otro lado los RBM poseen una mayor intensidad que en espectros anteriores y además, aparecen en más cantidad y muy bien definidas. La banda D' aparece como un hombro de la banda G, pero se mantiene en una posición relativamente baja, como en el espectro de la muestra sintetizada 7.

Ahora se comparan, figura 3.1.12, los espectros de síntesis de las corridas 4 y 8 y el espectro de la muestra con tratamientos de purificación. Se puede notar que en los tres espectros están presentes las mismas bandas, entre ellas las bandas D y G que al ser aplicada una serie de procesos para la purificación, la relación I_G/I_D es muy cercana a uno, mientras que en los otros espectros puede notarse que esta relación es bastante diferente. Los RBM se encuentran en los tres espectros, pero en el espectro con tratamiento se notan con una intensidad intermedia entre

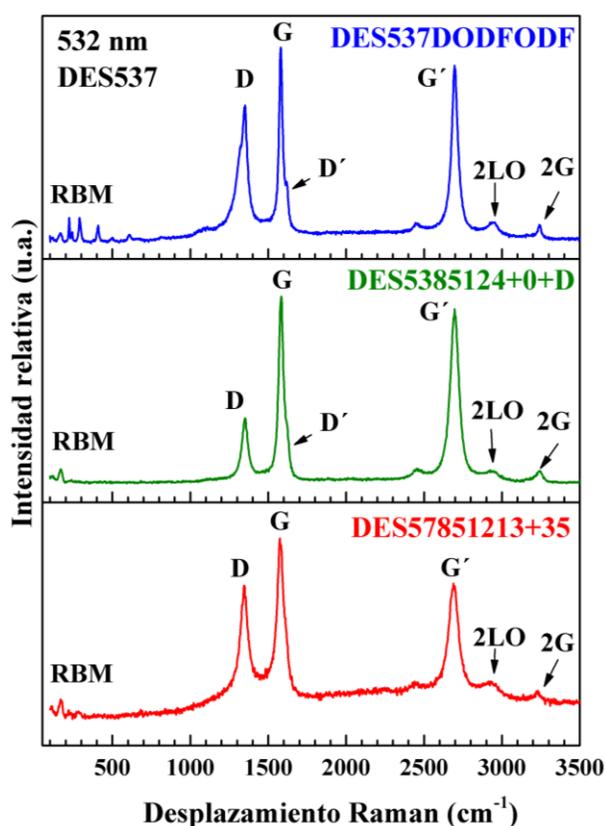


Figura 3.1.11 Comparación de espectros Raman de la muestra DES537 en dos etapas de purificación obtenidos con una línea de excitación de 532 nm.

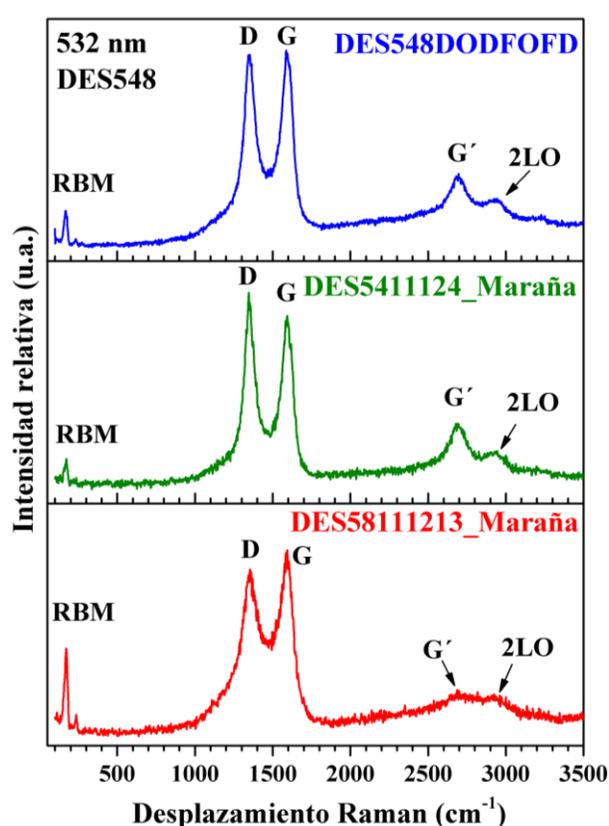


Figura 3.1.12 Comparación de espectros Raman de la muestra DES548 en dos etapas de purificación obtenidos con una línea de excitación de 532 nm.

los espectros anteriores. Las bandas G' y 2LO se mantienen presentes, pero son muy parecidas a las del espectro de la corrida 4. El valle comprendido entre las bandas D y G es relativamente alto y muy parecido al espectro de la corrida 4.

En las figuras 3.1.13 a 3.1.16 se presentan los espectros Raman obtenidos al aplicar a las muestras tres dispersiones, dos oxidaciones térmicas y dos tratamientos con ácido en horno de microondas. Los espectros muestran los espectros obtenidos con láseres de excitación con una longitud de onda de 532 nm, 632.8 nm y 785 nm (energías de 2.33 eV, 1.96 eV y 1.58 eV respectivamente).

En general se puede englobar un comportamiento general de estas bandas, pues se hace notar que las bandas G, G', 2LO y 2G resuenan más con una fuente de excitación de alta energía (menor longitud de onda) que es la de 532 nm y es así que también se puede afirmar que a menor energía (mayor longitud de onda) éstas bandas resuenan cada vez menos.

Por otro lado, las bandas D y D' son más intensas (resuenan más) a menores energías (mayores longitudes de onda). Los RBM tienen comportamientos un poco diferentes en cada una de las muestras por lo que no se podría enunciar un comportamiento general de estas bandas. Además, se observan ligeros desplazamientos de todas las bandas hacia el lado izquierdo cuando se disminuye la energía, es decir, las bandas realizadas con la fuente de 785 nm están ligeramente desplazadas a la izquierda de los espectros realizados con una fuente de 532 nm.

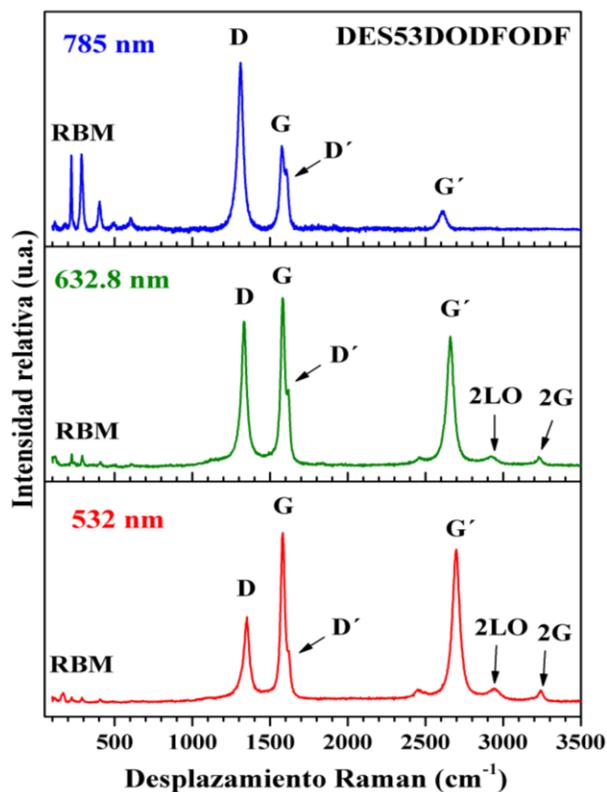


Figura 3.1.13 Comparación de espectros Raman de la muestra DES53DODFODF obtenidos a las líneas de excitación de 785 nm, 632.8 nm y 532 nm.

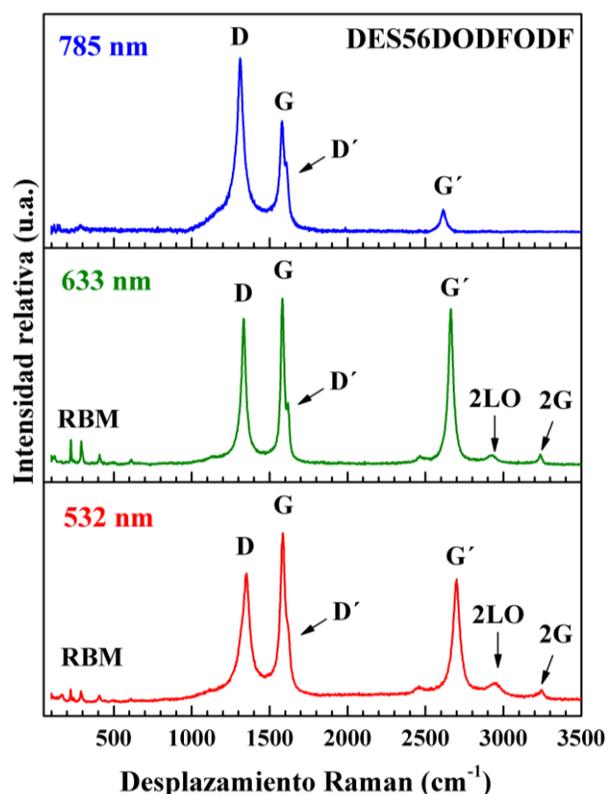


Figura 3.1.14 Comparación de espectros Raman de la muestra DES56DODFODF obtenidos a las líneas de excitación de 785 nm, 632.8 nm y 532 nm.

Para los espectros RBM podemos describir que para la muestra DES53DODFODF, figura 3.1.13, están presentes en los tres espectros pero podemos notar que se hacen más intensos con una línea de excitación de 785 nm. Por otro lado, en la muestra DES56DODFODF, figura 3.1.14, los RBM parecen ser más intensos con la línea de excitación de 633 nm, al igual que en la muestra DES537DODFODF, figura 3.1.15. Por otro lado, podemos observar que los RBM de la muestra DES548DODFOFD, figura 3.1.16, son apreciables con una línea de excitación de 532 nm, ya que al elevar la longitud de onda éstos RBM desaparecen.

En la tabla 3.1.3 se presenta el resumen de los desplazamientos Raman observados en los espectros obtenidos con las líneas de excitación de 785 nm, 632.8 nm y 532 nm.

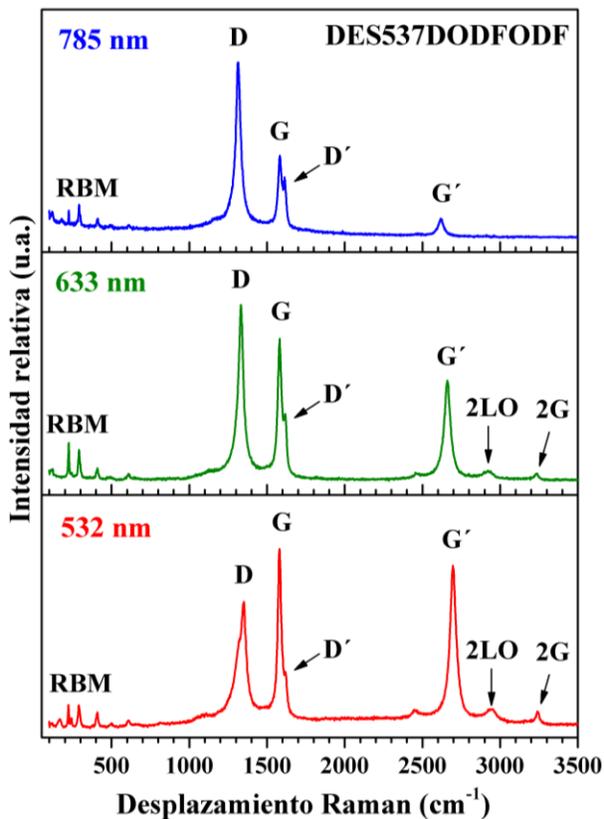


Figura 3.1.15 Comparación de espectros Raman de la muestra DES537DODFODF obtenidos a las líneas de excitación de 785 nm, 632.8 nm y 532 nm.

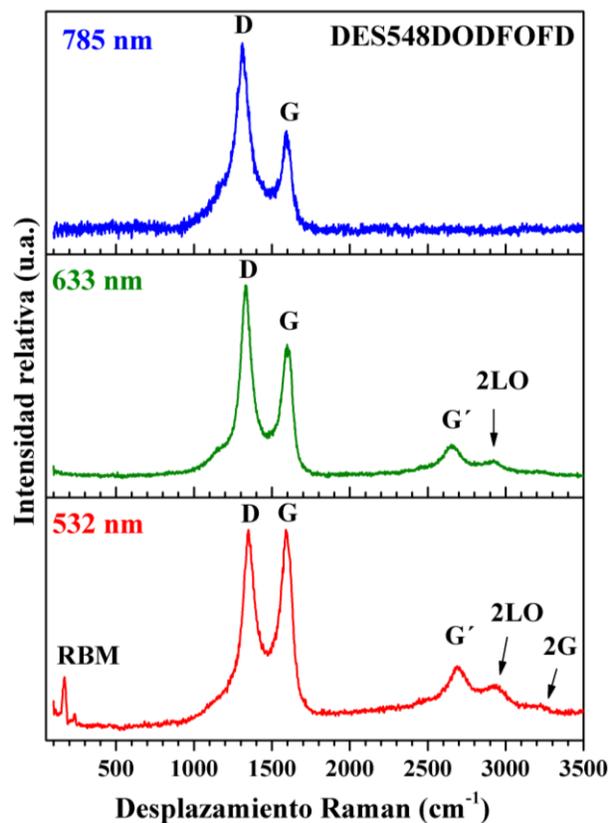


Figura 3.1.16 Comparación de espectros Raman de la muestra DES548DODFOFD obtenidos a las líneas de excitación de 785 nm, 632.8 nm y 532 nm.

TABLA 3.1.3 DESPLAZAMIENTOS RAMAN OBSERVADOS CON FUENTES DE EXCITACIÓN DE 532, 632.8 Y 785 nm

MUESTRA	Línea de excitación (nm)	BANDA (cm ⁻¹)							d_{NTC} (nm)	I_G/I_D
		D	G	D'	G'	2LO	2G	RBM		
DES53DODFODF	785	1309.9	1574.2	1605.3	2203.7	-	-	221.6 286.8 403.6 600.98	1.119 0.865 0.614 0.413	0.512
	632.8	1330.5	1580.2	1617.9	2660.4	2918.1	3227.4	224.3 290.98 407.4	1.106 0.852 0.609	1.162
	532	1350.6	1581.6	1612.9	2698.1	2942.5	3239.2	168.6 223.7 289.3 408.6	1.471 1.109 0.857 0.607	1.978
DES56DODFODF	785	1310.5	1580.1	1608.2	2613.7	-	-	283.8	0.874	0.642
	632.8	1333.5	1582.2	1616.9	2663.4	2930.0	3235.4	225.3 290.98 409.4	1.101 0.852 0.606	1.138
	532	1352.1	1586.1	1618.9	2699.6	2946.9	3245.11	167.1 223.7 289.3 408.6	1.484 1.109 0.857 0.607	1.313
DES537DODFODF	785	1314.6	1582.4	1612.4	2616.7			225.1 291.5 411.9	1.102 0.851 0.602	0.469

	632.8	1332.5	1582.2	1616.9	2660.4	2922.1	3238.4	224.3 290.99 408.4	1.106 0.852 0.607	0.808
	532	1352.1	1580.1	1618.9	2696.6	2952.9	3239.2	223.7 290.3 408.6	1.109 0.854 0.607	1.418
DES548DODFOFD	785	1310.5	1592.96							0.551
	632.8	1329.5	1597.1		2650.5	2922.1				0.693
	532	1349.1	1590.6		2686.2	2941.03	3224.2	168.57 237.13	1.471 1.046	1.001

3.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (DRX)

En la tabla 3.2.1 se indican las condiciones de las muestras sometidas a diferentes etapas de purificación que se analizaron por DRX. Se iniciará con el análisis de los difractogramas obtenidos que están agrupados por muestra, mostrando el cambio en cada una de las etapas de purificación y posteriormente se finalizará con el análisis de cada una de las etapas de purificación mostrando las cuatro muestras a la vez. En las figuras 3.2.1 a 3.2.5 se presentan los espectros difractogramas de las muestras con diferente etapa de purificación. Para la muestra identificada como DES53, figura 3.2.1, podemos observar desde su síntesis (DES5385124+0 HR) la presencia de carbón y NTC, además de compuestos de Fe. Cuando se aplica un proceso de oxidación térmica aun se continúa notando la presencia de carbón en distintas formas como el grafito. Al comparar el difractograma de síntesis y el de la primera oxidación, podemos notar el aumento de la base de la banda donde se identifican lo NTC y el carbón, esto posiblemente debido a que al momento de realizar las dispersiones, las moléculas de carbón se extendieron por toda la muestra y la oxidación no fue capaz de eliminar estos compuestos de carbón por completo

Tabla 3.2.1 CONDICIONES DE ANÁLISIS DE DRX A DISTINTAS ETAPAS DE PURIFICACIÓN

IDENTIFICACIÓN DE LA MUESTRA	ESCALA	
	5-50 grados	2-100 grados
DES53DOD	✓	
DES56DOD	✓	
DES537DOD	✓	
DES548DOD	✓	
DES53DODF	✓	
DES56DODF	✓	
DES537DODF	✓	
DES548DODF	✓	
DES53DODFO	✓	
DES56DODFO	✓	
DES537DODFO	✓	
DES548DODFO	✓	
DES53DODFODF		✓
DES56DODFODF		✓
DES537DODFODF		✓
DES548DODFOFD		✓

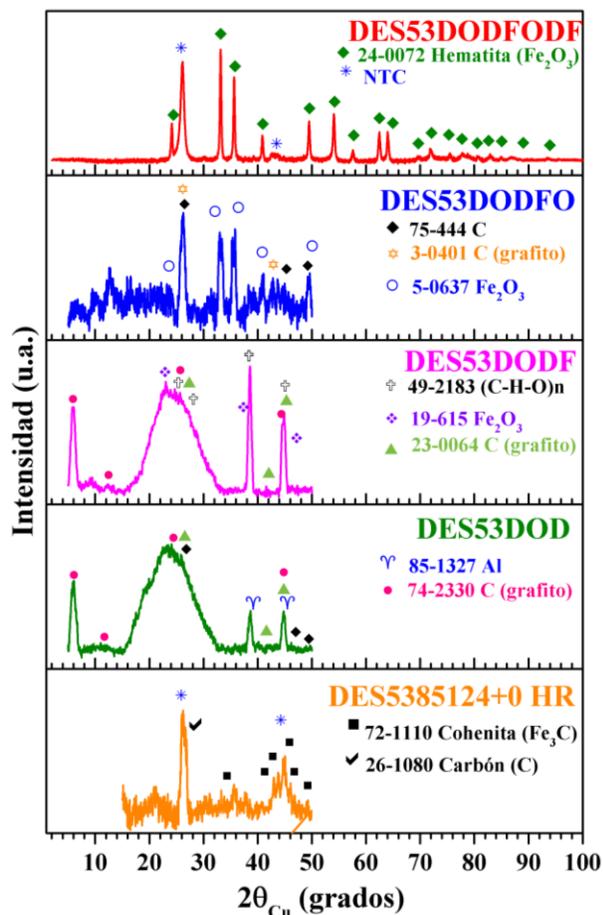


Figura 3.2.1 Comparación de los Difractogramas de la muestra DE53 en sus diferentes etapas de purificación y la etapa de síntesis

muestra, lo que confirma la presencia de estos nano compuestos desde su síntesis hasta la última etapa de purificación aplicada.

En general se puede afirmar que el proceso de purificación para esta muestra fue favorable, ya que después de la síntesis se permitió la observación de compuestos de carbón y algunos compuestos a base de Fe que posiblemente se formaron a consecuencia de la oxidación de este metal en presencia de ácido nítrico, pero al final deja observar la presencia de NTC.

En cuanto a la muestra DES56, figura 3.2.2, en el difractograma de síntesis (DES5611213 Maraña Polvo) se identifica óxido férrico como tal y como magnetita, así como, carbón con desplazamiento de NTC. Al ser aplicado un tratamiento de oxidación y dos dispersiones, se manifiesta nuevamente carbón en forma de grafito, y aunque la banda que identifica a estos compuestos no tiene un perfil de NTC, se sospecha la presencia de estos. Al aplicarse tratamiento ácido en microondas, los compuestos de Fe sufren un proceso de oxidación y aunque probablemente hay una eliminación de metales, también se origina la formación de otros compuestos de Fe, además se sigue observando la presencia de carbono como grafito. Por otro lado, se identifica un compuesto $(C-H-O)_n$, que es un polímero, y que no se puede justificar, sin

Al observar el difractograma de la etapa correspondiente a una oxidación térmica y un tratamiento con ácido nítrico, se puede notar la presencia de compuestos de Fe con Oxígeno, esto como consecuencia de la aplicación de un tratamiento ácido que ocasiona un proceso de oxidación del hierro (Fe). Por otro lado, se identifica un compuesto polimérico $(C-H-O)_n$, y que no se puede justificar, sin embargo, ya que el objetivo del tratamiento ácido fue funcionalizar a los NTC incrustando grupos carboxilos en sus paredes, posiblemente la presencia de C, H y O se deba a la formación de esos grupos. Los compuestos de Fe y carbón se siguen haciendo presentes en el difractograma correspondiente a la etapa de una segunda oxidación térmica. Al aplicarse un tratamiento de dos oxidaciones térmicas y dos tratamientos con ácidos, el difractograma resultante muestra aun compuestos de Fe en forma de Hematita, por otra parte, la banda correspondiente a carbón sufre un ligero desplazamiento a la izquierda, por lo que podemos afirmar la presencia de NTC en la

embargo, en este tratamiento ácido el objetivo fue funcionalizar a los NTC incrustando grupos carboxilos en sus paredes, por lo tanto, posiblemente la presencia de C, H y O se deba a la formación de esos grupos. Cuando a esta muestra se le aplica una segunda oxidación térmica, se observa en su difractograma la presencia de compuestos de Fe, además de grafito y la señal del compuesto de C-H-O desaparece. En el difractograma de la última etapa se observa la reflexión de grafito con desplazamiento como NTC, además de la hematita.

Para la muestra DES56 se puede afirmar que el proceso de purificación resulta favorable, ya que después de la síntesis se observan compuestos de carbón, sin embargo también se observan en la última etapa de purificación algunos compuestos a base de Fe similares presentes en la síntesis, pero al final nos confirma la presencia de NTC.

Para la muestra DES537, figura 3.2.3, podemos notar un comportamiento similar que en las muestras anteriores, pues en los dos Difractogramas de síntesis se identifican NTC y compuestos a base de Fe, que son la cohenita y magnetita. Cuando a la muestra se le aplica un tratamiento de oxidación térmica, la presencia de carbón en la muestra aun se observa y al ser sometida la muestra a un proceso de funcionalización con ácido, sobresale la presencia de Fe oxidado (consecuencia del contacto con ácido), además de grafito y el compuesto polimérico posiblemente de la membrana utilizada en el proceso de funcionalización. Cuando la muestra es sometida a un segundo tratamiento de oxidación térmica, puede identificarse en su difractograma

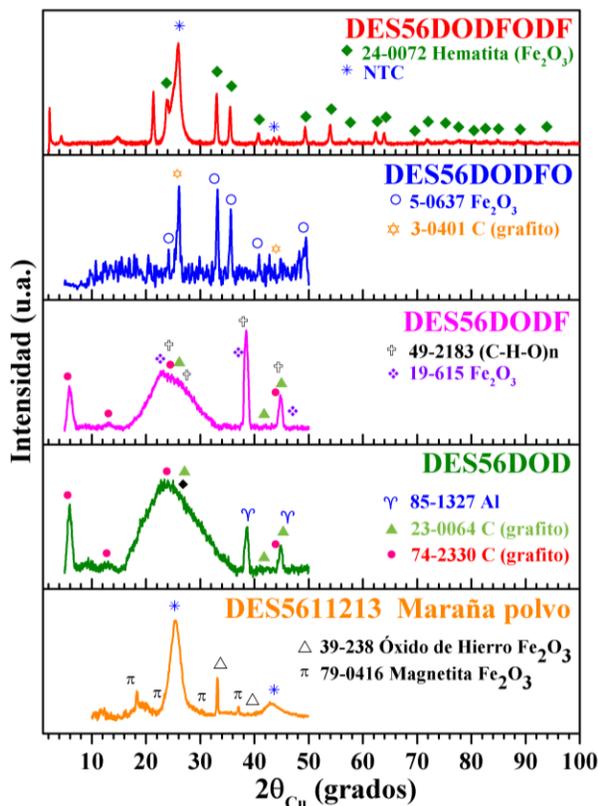


Figura 3.2.2 Comparación de los Difractogramas de la muestra DE56 desde su síntesis y en varias de las etapas de purificación.

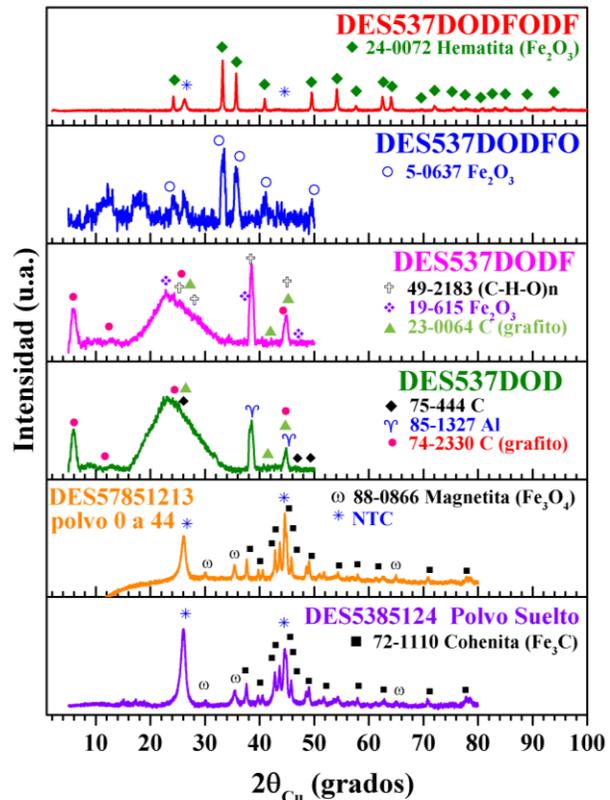


Figura 3.2.3 Comparación de los Difractogramas de la muestra DE537 desde su síntesis (corridas 3 y 7) y en varias de las etapas de purificación.

principalmente trióxido de hierro. Por último, en la etapa donde la muestra ha sido sometida a dos oxidaciones térmicas y dos tratamientos con ácidos, es posible identificar un compuesto de hierro clasificado como hematita, además aparece la banda principal de grafito con un desplazamiento como NTC.

En general la muestra DES537 sufre un proceso de purificación en el que los compuestos a base de Fe y carbón desaparecen y en su lugar se presenta hematita y NTC que estaban presentes en ambas muestras de síntesis.

Ahora, en la figura 3.2.4 se presentan los Difractogramas de las muestras sintetizadas de las corridas 4 y 8 que se juntan para formar la muestra DES548. En estos Difractogramas se puede observar principalmente la presencia de NTC. Posteriormente, en la figura 3.2.5, se presentan los Difractogramas de la muestra DES548 en sus distintas etapas de purificación, comenzando a notar desde la etapa de una oxidación térmica y dos dispersiones (figura 3.2.5), la presencia de carbón en forma de grafito y un compuesto de Fe identificado como Fe_2O_3 . También parece identificarse el compuesto aluminio, pero anteriormente se ha mencionado que este compuesto es a consecuencia del portamuestras hecho de aluminio que se utilizó para poder realizar el análisis. Al aplicar a la muestra un tratamiento con ácido nítrico en horno de microondas, se puede apreciar que el compuesto de Fe sigue presente como tal, además del carbón en forma de grafito, pero además, nuevamente aparecen dos compuestos extraños a la

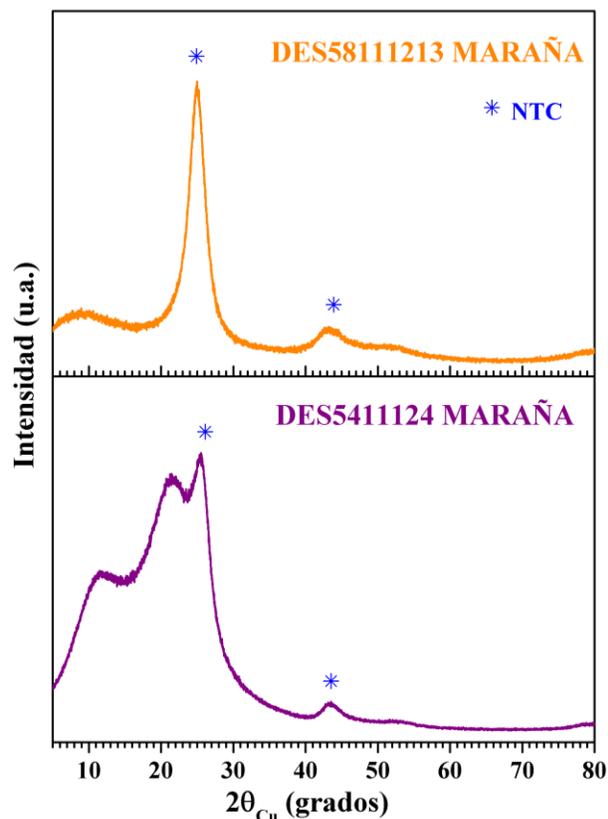


Figura 3.2.4 Difractogramas de la síntesis de las corridas 4 y 8, para su posterior comparación con la denominada muestra DES548.

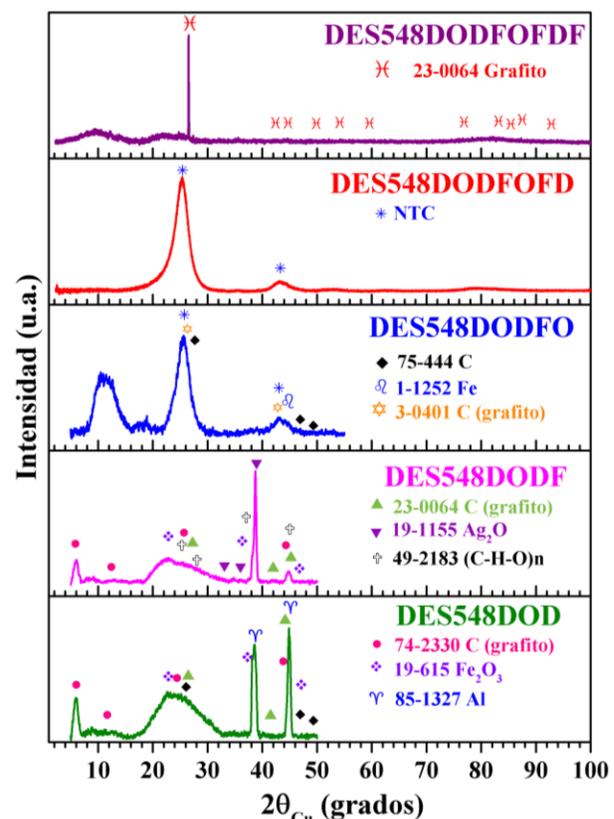


Figura 3.2.5 Comparación de los Difractogramas de la muestra DE548 en varias de las etapas de purificación aplicadas.

muestra. El primero es un compuesto polimérico que posiblemente se haga presente como consecuencia de la funcionalización. El segundo compuesto a base de plata posiblemente se adquirió dentro del ambiente de trabajo donde se realizó el proceso de funcionalización. Cuando la muestra sufre un segundo tratamiento de oxidación, la banda amplia presente en Difractogramas anteriores se vuelve más estrecha, lo que facilita la identificación de carbón en forma de grafito y del metal Fe. Al ser aplicado a la muestra un segundo tratamiento ácido en microondas, podemos confirmar la presencia de NTC. Por último, cuando a esta muestra se le aplicó un tercer tratamiento con ácidos, el en difractograma se observa la presencia indiscutible de grafito, lo que indica que el tercer tratamiento ácido aplicado a la muestra fue muy agresivo destruyendo en su mayor parte a los NTC.

Puede notarse que la banda que se identifica como NTC cae en una posición muy cercana a la del grafito del último Difractograma, sin embargo pudiera confundirse con algún otro tipo de carbono presente en difractogramas anteriores o posteriores de este trabajo, esto es debido a que las bandas de NTC son bandas de carbono desplazadas como NTC, pues en una investigación sobre este efecto, se realiza un análisis de DRX a una muestra de grafito convencional y a una muestra de NTC purificados obtenidos de la empresa Sigma-Aldrich. En este estudio se determinó que la banda de más intensidad del grafito convencional cae en una posición similar a la banda de mayor intensidad de los NTC, figura 3.2.6, esto quiere decir que la banda de la muestra de NTC está ligeramente desplazada hacia la izquierda de la banda de grafito convencional. Además de este corrimiento, otra de las diferencias más notables en estos dos difractogramas es que, la banda de mayor intensidad del grafito convencional es sumamente estrecha, a diferencia de la banda desplazada de los NTC en la que se observa con un perfil más amplio y no es tan relativamente estrecha como la de grafito. Por lo anterior, también se sospecha que en los difractogramas de etapas anteriores de la muestra DES548, las bandas de carbono desplazadas como NTC están presentes y posiblemente sobrepuestas con otros compuestos.

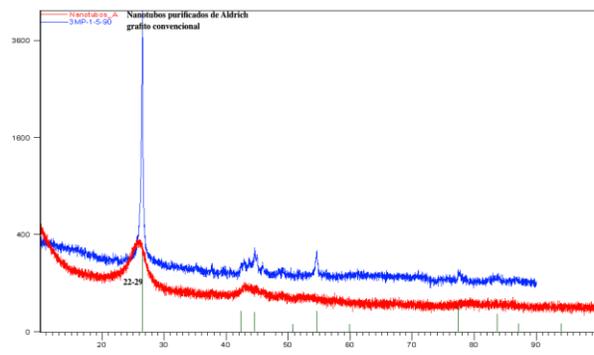


Figura 3.2.6 Comparación de los difractogramas de grafito convencional (azul) y NTC purificados obtenidos de Sigma-Aldrich (rojo).

A continuación, de las figuras 3.2.7 a 3.2.11 se presentan los difractogramas de las 4 muestras agrupadas por etapa de purificación.

En la figura 3.2.7, se presentan los difractogramas de las cuatro muestras en la etapa de purificación compuesto a por una oxidación térmica y dos dispersiones. Podemos notar la presencia de tres tipos de carbón presente en las cuatro muestras, dos de ellos clasificados como grafito en las cuatro muestras. Solo en la muestra DES548DOD se puede notar la presencia de catalizador Fe, pues se observa que una de las bandas aumenta su intensidad con respecto a la otra a causa de la contribución de la señal de Fe en sus dos formas en las que fue encontrada.

Además podemos notar el perfil del elemento Al, esto debido a que el portamuestras en la que fueron colocadas las muestras para su análisis, absorbió radiación dándose a notar en estos difractogramas.

Cuando cada una de las muestras se sometió a un proceso de funcionalización con ácido asistido por horno de microondas, se puede seguir notando en los difractogramas, figura 3.2.8, la presencia de carbón y compuestos de Fe. Podríamos asegurar que el tratamiento con ácidos puede provocar una reacción de oxidación con el Fe, favoreciendo la formación de compuestos como el Fe_2O_3 . Aunque también pueden apreciarse otros compuestos de dudosa procedencia. El compuesto polimérico identificado en esta etapa posiblemente pueda atribuirse a la membrana de polipropileno utilizada en la funcionalización de las muestras, pues pudo haberse adherido a cada una de las muestras en el momento en que fueron retiradas de dichas membranas. Con respecto al compuesto Ag_2O , muy probablemente pudo haberse contaminado la muestra con alguno de los compuestos presentes en el laboratorio donde se realizó el proceso de funcionalización.

En la etapa de la segunda oxidación térmica, figura 3.2.9, podemos notar en los difractogramas resultantes que las bandas que identifican al carbón siguen apareciendo en la mayoría de ellas, pero esta vez, las bandas son muy estrechas y no abarcan gran superficie como en los difractogramas anteriores. Por lo tanto, se puede atribuir este cambio en la anchura de las bandas a la eliminación de carbón amorfo. Pero por otro lado, aún podemos notar la presencia del

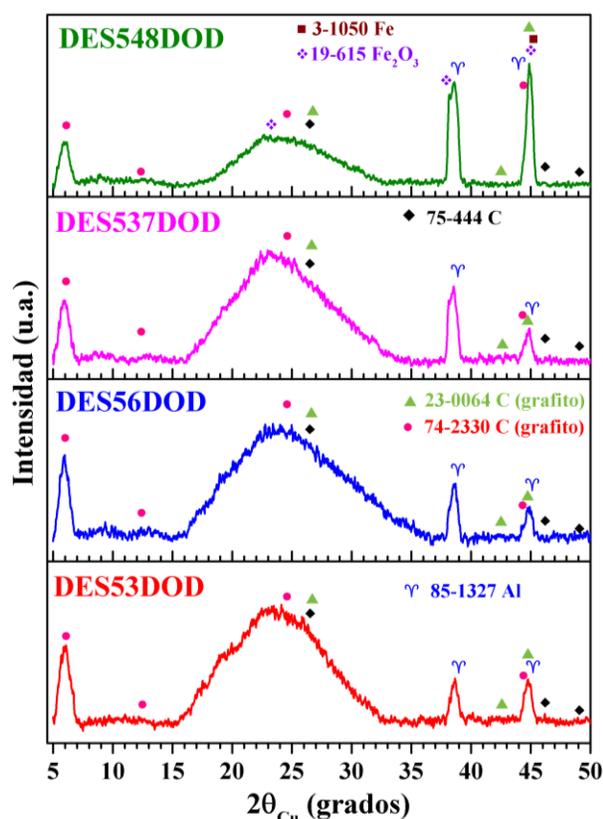


Figura 3.2.7 Difractogramas de todas las muestras en una etapa de dispersión-oxidación térmica-dispersión.

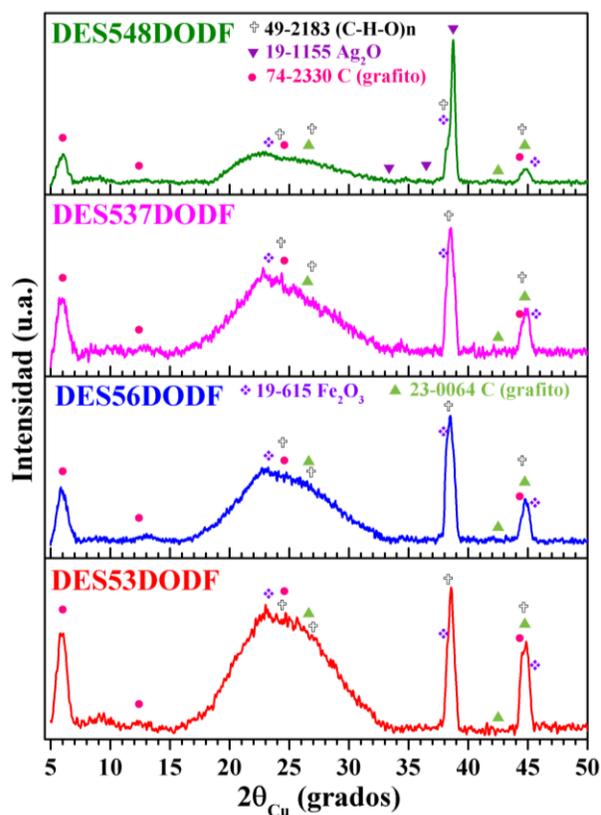


Figura 3.2.8 Difractogramas de todas las muestras en la etapa de dos dispersiones, una oxidación térmica y una funcionalización con ácido

metal Fe. Como se explicó anteriormente, las bandas identificadas como carbón en forma de grafito, puede también asociarse a la banda de C desplazada como NTC, figura 3.2.6, sospechando que en tres de las cuatro muestras (hasta esta etapa) aun existe la presencia de NTC. En los difractogramas obtenidos cuando las muestras han sufrido dos oxidaciones térmicas y dos tratamientos con ácido asistido por horno de microondas, figura 3.2.10, se puede observar la presencia nuevamente de Fe en tres de las muestras, pues se identifica Fe en un compuesto denominado hematita. También se puede observar que se identifica la banda correspondiente al desplazamiento de los NTC, y que pueden ser claramente apreciados en la muestra DES548DODFOFD.

En la figura 3.2.11, se puede observar el Difractograma de la muestra DES48DODFOFDF, pues esta muestra es la única que es sometida a un tercer proceso de funcionalización con ácidos. En este difractograma solo se logra identificar un compuesto, que es grafito. Ya que la banda de grafito es bastante estrecha e intensa, lo que indica la presencia de una molécula de grafito con un tamaño de partícula lo bastante grande para hacer que la banda de este compuesto sea demasiado estrecha y también esta molécula debe ser de un tamaño considerable para que la intensidad del Difractograma sea el resultante.

En la tabla 3.2.2 se presenta el resumen de los compuestos identificados en los difractogramas en el proceso de purificación.

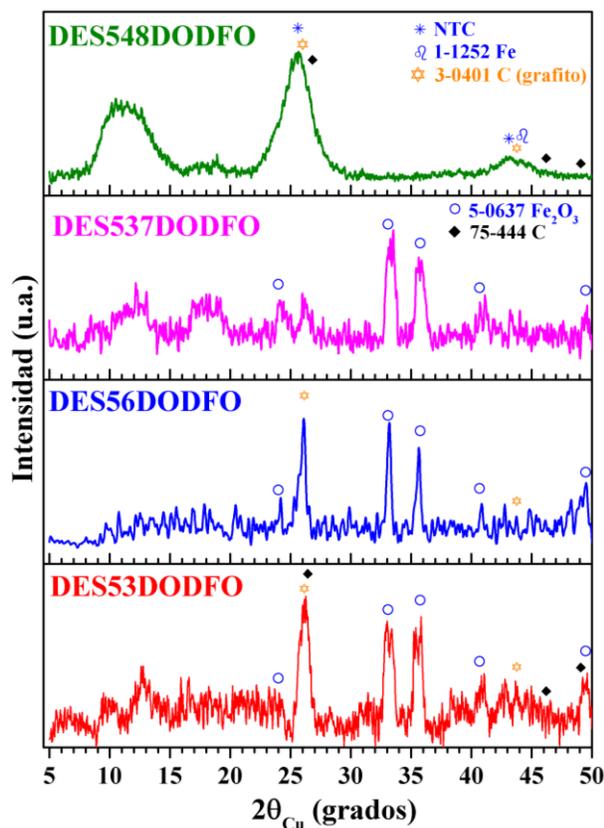


Figura 3.2.9 Difractogramas de todas las muestras en la etapa de dos dispersiones, dos oxidaciones térmicas y una funcionalización con ácido

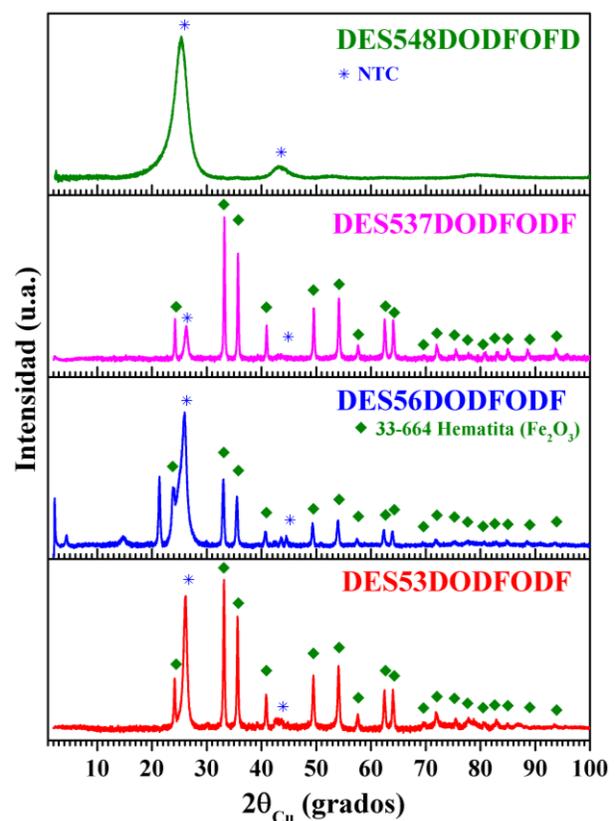


Figura 3.2.10. Difractogramas de todas las muestras en la etapa de tres dispersiones, dos oxidaciones térmicas y dos funcionalizaciones con ácido

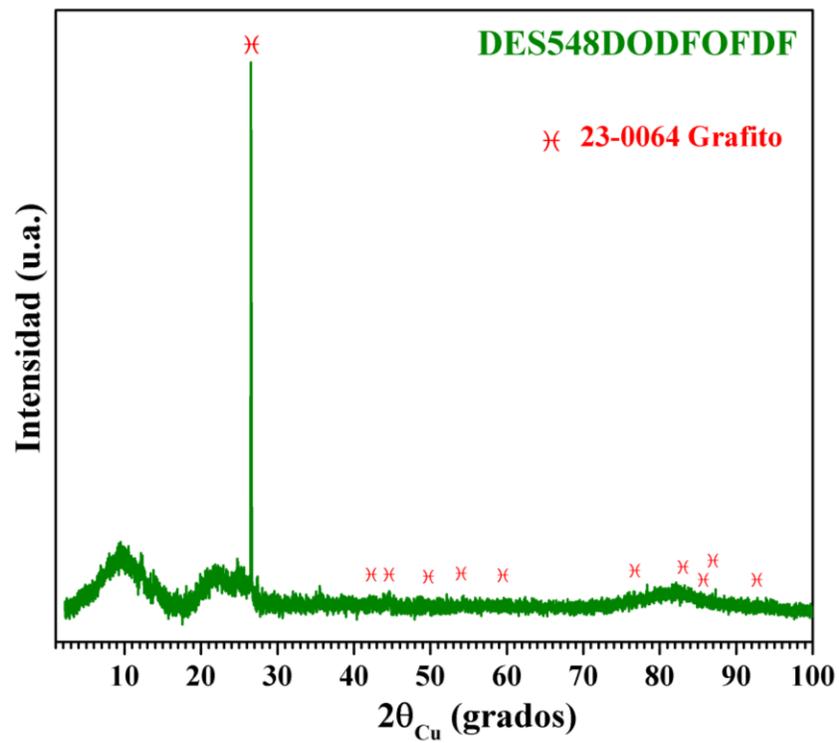


Figura 3.2.11 Difractograma de la muestra DES548 con tres dispersiones, dos oxidaciones térmicas y tres funcionalizaciones con ácidos.

TABLA 3.2.2 COMPUESTOS IDENTIFICADOS POR DRX EN CADA ETAPA DE PURIFICACIÓN

MUESTRA	Etapa de Purificación	COMPUESTO IDENTIFICADO														
		Carbón (26-1080)	Carbón (75-444)	Grafito (3-0401)	Grafito (23-0064)	Grafito (74-2330)	Fe ₂ O ₃ (5-0637)	Fe ₂ O ₃ (19-615)	Cohenita Fe ₃ C (72-1110)	Hematita Fe ₂ O ₃ (24-0072)	Óxido de hierro Fe ₂ O ₃ (39-238)	Magnetita Fe ₂ O ₃ (79-0416)	Magnetita Fe ₃ O ₄ (88-0866)	Fe (1-1252)	(C-H-O) _n (49-2183)	NTC
DESS3	Síntesis: DES5385124+0 HR	↗						↗								↗
	DOD		↗		↗	↗										
	DODF				↗	↗		↗								↗
	DODFO		↗	↗			↗									
	DODFODF								↗							↗
DESS6	Síntesis: DES5611213 Maraña polvo									↗	↗					↗
	DOD				↗	↗										
	DODF				↗	↗		↗								↗
	DODFO			↗			↗									
	DODFODF								↗							↗
DESS37	Síntesis: DES5385124 Polvo Suelto							↗				↗				↗
	Síntesis: DES57851213 Polvo 0 a 44							↗				↗				↗
	DOD		↗		↗	↗										

	DODF				✓	✓		✓							✓		
	DODFO						✓										
	DODFODF									✓						✓	
DESS48	Síntesis: DES58111213 Maraña															✓	
	Síntesis: DES5411124 Maraña															✓	
	DOD		✓		✓	✓		✓									
	DODF				✓	✓		✓							✓		
	DODFO		✓	✓										✓		✓	
	DODFOFD																✓
	DODFOFDF					✓											

3.3. ESPECTROFOTOMETRÍA INFRARROJA (IR)

Las muestras sometidas a diferentes etapas de purificación se analizaron por IR a las condiciones que se indican en la tabla 3.3.

En las figuras 3.3.1 a 3.3.4 se presentan los espectros IR de cada etapa de purificación obtenidos por la técnica de pastilla de KBr, agrupados por muestra.

Tabla 3.3.1 CONDICIONES DE ANÁLISIS IR A DISTINTAS ETAPAS DE PURIFICACIÓN

IDENTIFICACIÓN DE LA MUESTRA	Análisis	
	Pastilla KBr	ATR
DES53	✓	
DES56	✓	
DES537	✓	
DES548	✓	
DES53DO	✓	✓
DES56DO	✓	✓
DES537DO	✓	✓
DES548DO	✓	✓
DES53DOD	✓	✓
DES56DOD	✓	✓
DES537DOD	✓	✓
DES548DOD	✓	✓
DES53DODF	✓	✓
DES56DODF	✓	✓
DES537DODF	✓	✓
DES548DODF	✓	✓
DES53DODFO		✓
DES537DODFO		✓
DES548DODFO		✓
DES53DODFODF	✓	✓
DES56DODFODF	✓	✓
DES537DODFODF	✓	✓
DES548DODFOFD	✓	✓
DES53DODFODFC sobrenadante		✓
DES56DODFODFC sobrenadante		✓
DES537DODFODFC sobrenadante		✓
DES548DODFOFD FC sobrenadante		✓

En la figura 3.3.1, en el espectro DES53 (espectro de síntesis) se observa la banda de 1606 cm^{-1} se puede atribuir a grafito ^[65]. Por otro lado, la banda en 1432 cm^{-1} se puede atribuir a humedad en la muestra. Al aplicarle a la muestra el tratamiento de oxidación térmica, el espectro indica que desaparece la banda atribuida a la humedad y aparece la banda en 1570 cm^{-1} , que podría atribuirse a grafito todavía presente en la muestra ^[65]. Cuando la muestra se somete a dispersión (DES53DOD), la banda atribuida a grafito se obtiene en 1560 cm^{-1} y se observa la presencia de una banda amplia entre 3500 cm^{-1} y 1500 cm^{-1} . Al someter la muestra a un tratamiento con HNO_3 en horno de microondas, resulta la reducción y casi desaparición de la banda atribuible a grafito (1565 cm^{-1}), mientras que la banda amplia permanece. Por último, cuando a la muestra se le aplica un segundo tratamiento de oxidación y una segunda funcionalización, ya no se observan bandas, pues, el espectro resultante es casi una línea recta, que ya no proporciona información.

En los espectros de la muestra DES56, figura 3.3.2, cuando la muestra es sometida a un proceso de oxidación térmica (DES56DO) se observa la presencia de una banda en 3449 cm^{-1} atribuible a humedad, además de una banda amplia entre 3200 cm^{-1} y 1800 cm^{-1} ; además se puede notar la presencia de una banda en 1624 cm^{-1} atribuible posiblemente a grafito ^[65]. Cuando la muestra es sometida a una segunda dispersión, la banda amplia del espectro anterior desaparece,

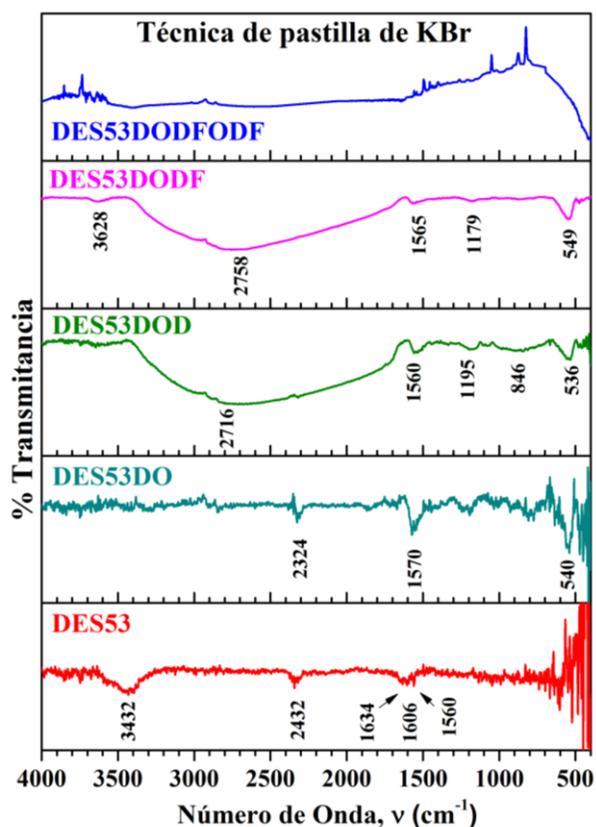


Figura 3.3.1 Comparación de los espectros IR de la muestra DES53 desde su síntesis y varias de las etapas de purificación aplicadas, por la técnica de pastilla de KBr.

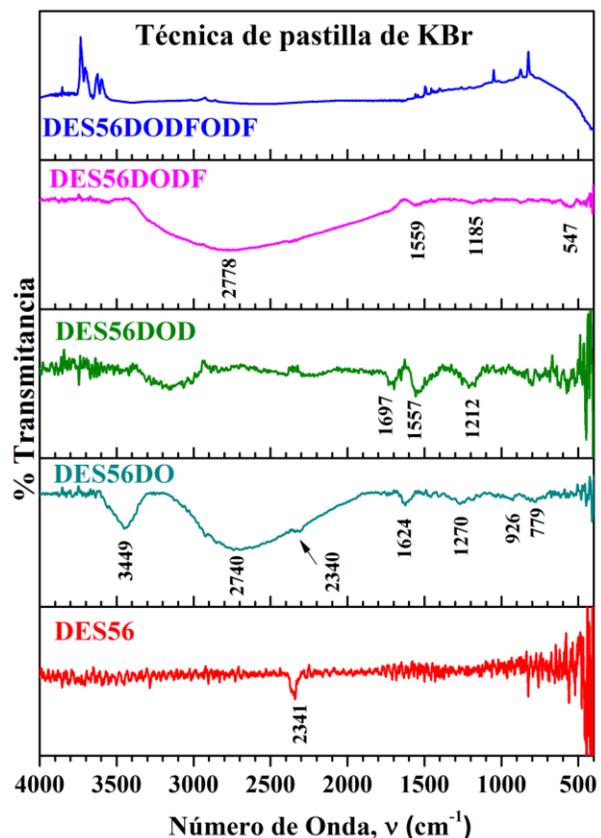


Figura 3. 3.2 Comparación de los espectros IR de la muestra DES56 desde su síntesis y varias de las etapas de purificación aplicadas, por la técnica de pastilla de KBr.

mientras que la banda atribuible a grafito también desaparece y en su lugar surgen dos bandas, una en 1697 cm^{-1} y otra en 1557 cm^{-1} . En el espectro de la etapa siguiente (DES56DODF) nuevamente aparece una banda amplia entre 3500 cm^{-1} y 1500 cm^{-1} por lo que la banda atribuible a grafito posiblemente se encuentre sobrepuesta y no sea apreciable.

En la figura 3.3.3, en el espectro DES537 (espectro de síntesis) se observa la banda de 1588 cm^{-1} que se atribuye a grafito [65]. Al aplicarle a la muestra el tratamiento de oxidación térmica, el espectro indica que aparece la banda en 1570 cm^{-1} , que podría atribuirse a grafito todavía presente en la muestra [65]. Cuando la muestra se somete a dispersión (DES537DOD), no logran identificarse bandas hasta antes de 100 cm^{-1} , sin embargo se identifica una banda en 540 cm^{-1} pero a falta de bandas que indiquen la sospecha de un compuesto, no puede identificarse la causa de la aparición de esta banda. Al someter la muestra a un tratamiento con HNO_3 en horno de microondas, en el espectro se observa la aparición de una banda amplia entre 3500 cm^{-1} y 1500 cm^{-1} ; mientras que la banda que se atribuye a grafito no está presente, sin embargo aparecen unas bandas en 1571 cm^{-1} y 1429 cm^{-1} . Cuando la muestra es sometida a dos tratamientos de oxidación térmica y dos con ácido nítrico, el espectro resultante es similar a muestras anteriores,

pues ya no se observan bandas en el espectro, el cual es casi una línea recta, que ya no proporciona información.

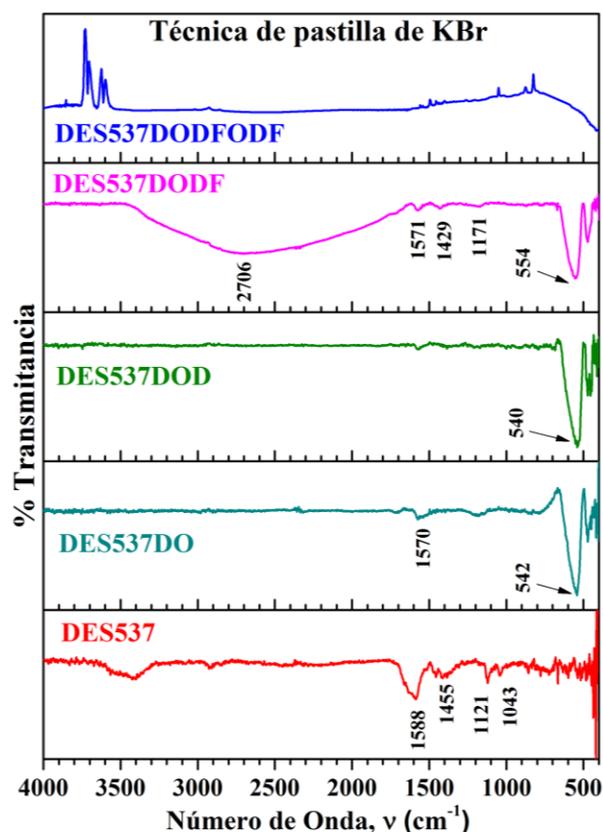


Figura 3.3.3 Comparación de los espectros IR de la muestra DE537 desde su síntesis y varias de las etapas de purificación aplicadas, por la técnica de pastilla de KBr.

En la figura 3.3.4, en el espectro DES548 (espectro de síntesis) se observa una banda en 2319 cm^{-1} . Al aplicarle a la muestra el tratamiento de oxidación térmica, el espectro resultante no muestra ninguna banda significativa. Cuando la muestra se somete a dispersión (DES548DOD), nuevamente no logran observarse bandas. Al someter la muestra a un tratamiento con HNO_3 en horno de microondas, en el espectro se observa la aparición de una banda amplia entre 3500 cm^{-1} y 1700 cm^{-1} ; mientras que la banda que se atribuye a grafito no está presente, sin embargo aparecen unas bandas en 1573 cm^{-1} y 1434 cm^{-1} . Cuando la muestra es sometida a dos tratamientos de oxidación térmica y dos con ácido nítrico, el espectro resultante es similar a muestras anteriores, con la diferencia de la aparición de una banda en 2358 cm^{-1} la cual a falta de más información no logra identificarse su origen.

En las figuras 3.3.5 a 3.3.14 se presentan los espectros de cada una de las muestras en las distintas etapas de purificación, los espectros son obtenidos con el ATR.

En la figura 3.3.5 se aprecian bandas evidentes sólo en el espectro de la primer funcionalización que se presenta de forma individual en la figura 3.3.6. Se observan bandas atribuidas a $\text{C}=\text{O}$ en 1714 cm^{-1} , 1461 cm^{-1} y 1384 cm^{-1} , a R-OH en 3358 cm^{-1} , y a -CH_3 en 2946 cm^{-1} , 2873 cm^{-1} , 1461 cm^{-1} y 1384 cm^{-1} . Las bandas de $\text{C}=\text{O}$ y -OH se pueden deber a la funcionalización de los NTC con grupos carboxílicos [66-68], mientras que, las de -CH_3 y la de -OH se pueden deber a vestigios de isopropanol utilizado en la limpieza del ATR. Al aplicar una segunda oxidación térmica y un segundo tratamiento en ácido se elimina la funcionalización que se comprueba en el material obtenido como sobrenadante en la centrifugación, en donde sólo se observan bandas atribuibles al isopropanol.

En este apartado se hace la aclaración que al observar los espectros originales de las muestras en la primer funcionalización, figura 3.3.7, se tuvo la suposición errónea de que los NTC no sufrieron ningún tipo de funcionalización, esto debido a que en trabajos consultados las bandas atribuibles a la funcionalización de NTC aparecen muy intensas y fácilmente identificables, mientras que en los espectros de las muestras a purificar no se apreciaban fácilmente. Por tal motivo se decide realizar

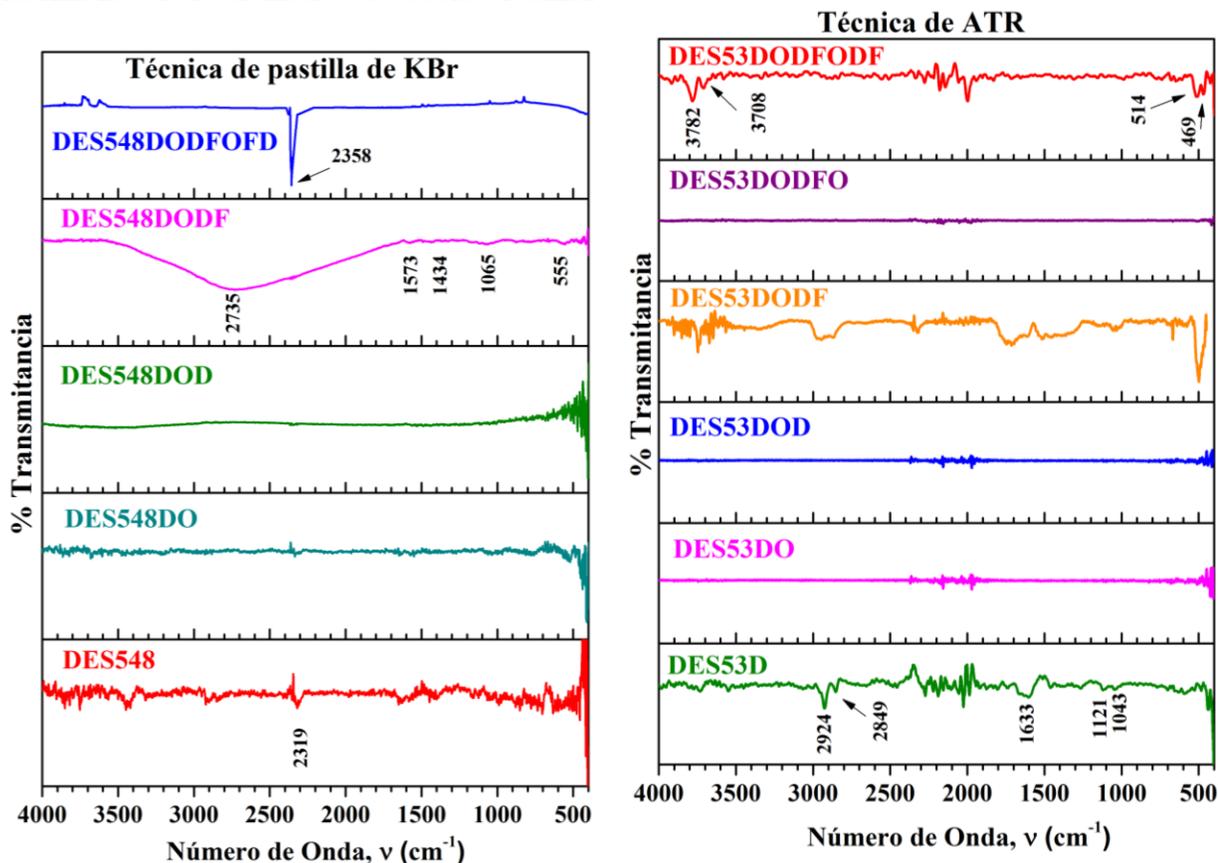


Figura 3.3.4 Comparación de los espectros IR de la muestra DE548 desde su síntesis y varias de las etapas de purificación aplicadas, por la técnica de pastilla de KBr.

Figura 3.3.5 Comparación de los espectros IR de la muestra DE53 desde su síntesis y varias de las etapas de purificación aplicadas, por la técnica ATR.

un segundo tratamiento de oxidación y un segundo tratamiento con ácido nítrico, con el objetivo de eliminar más carbón amorfo y funcionalizar los NTC.

En la figura 3.3.8 se aprecian bandas evidentes sólo en el espectro de la primer funcionalización que se presenta de forma individual en la figura 3.3.9. Se observan bandas atribuidas a -C=O en 1734 cm^{-1} , 1461 cm^{-1} y 1384 cm^{-1} , a R-OH en 3466 cm^{-1} , y a -CH_3 en 2972 cm^{-1} , 2873 cm^{-1} , 1461 cm^{-1} y 1384 cm^{-1} . Las bandas de -C=O y -OH se pueden deber a la funcionalización de los tubos con grupos carboxílicos ^[66-68], mientras que, las de -CH_3 y la de -OH se pueden deber a vestigios de isopropanol utilizado en la limpieza del ATR. Al aplicar una segunda

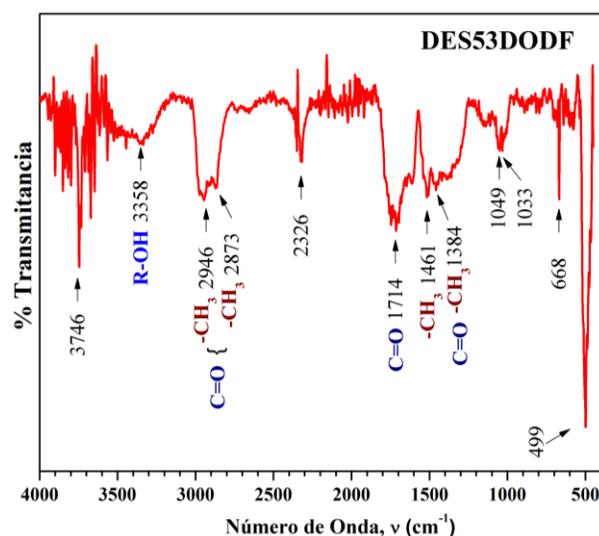


Figura 3.3.6 Espectro IR realizado por ATR, con corrección de línea base de la muestra DES53DODF con identificación de bandas importantes y posible origen de dichas bandas.

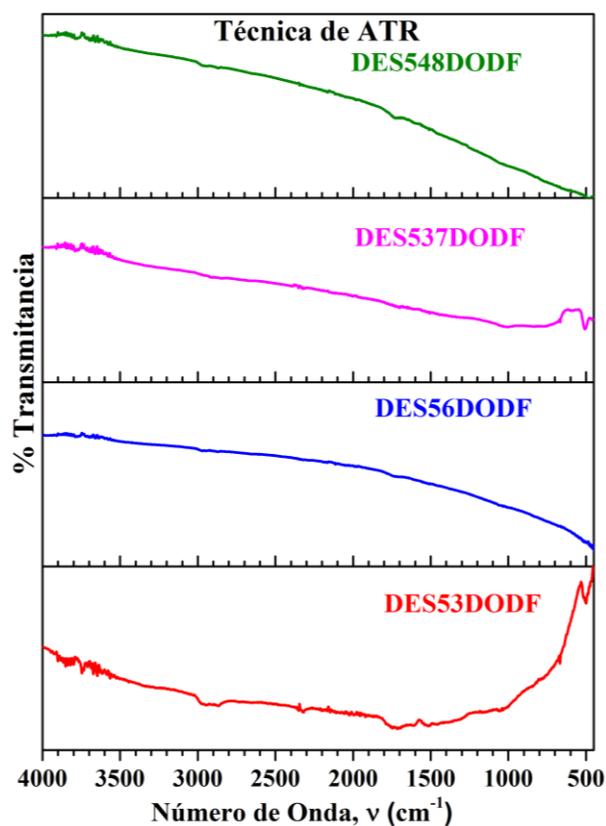


Figura 3.3.7 Comparación de los espectros IR originales realizados por la técnica de ATR en la etapa de la primera funcionalización.

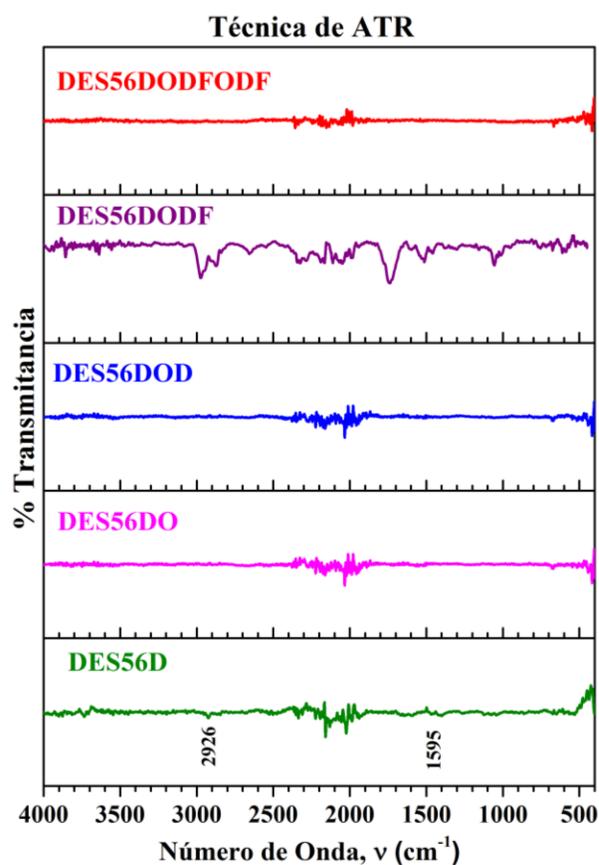


Figura 3.3.8 Comparación de los espectros IR de la muestra DE56 desde su síntesis y varias de las etapas de purificación aplicadas, por la técnica ATR.

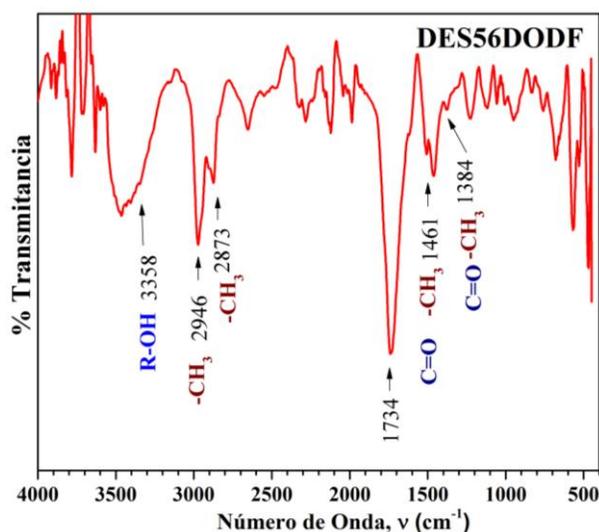


Figura 3.3.9 Espectro IR realizado por ATR, con corrección de línea base de la muestra DES56DODF con identificación de bandas importantes y posible origen de dichas bandas.

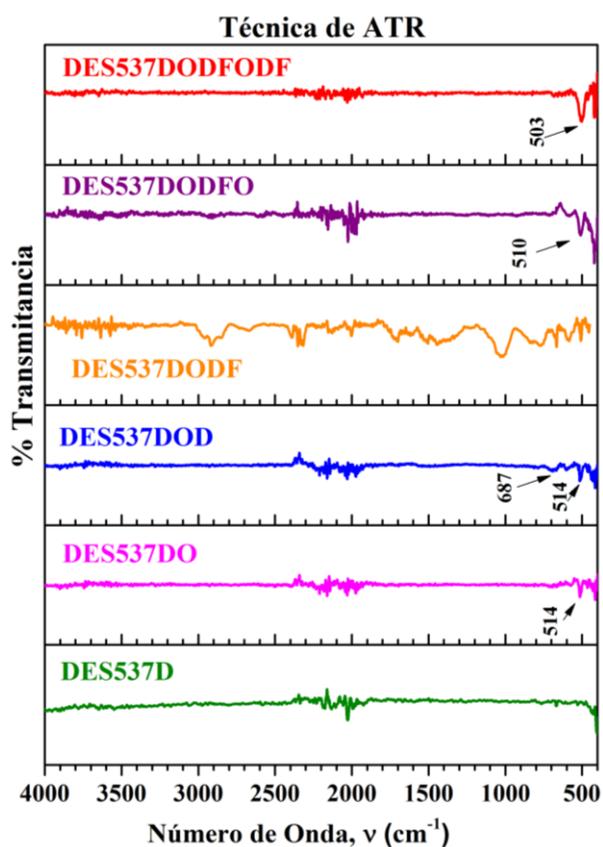


Figura 3.3.10 Comparación de los espectros IR de la muestra DE537 desde su síntesis y varias de las etapas de purificación aplicadas, por la técnica ATR.

oxidación térmica y un segundo tratamiento en ácido se elimina la funcionalización que se comprueba en el material obtenido como sobrenadante en la centrifugación, en donde sólo se observan bandas atribuibles al isopropanol.

Para la muestra DES537, en los espectros de la figura 3.3.10, se aprecian bandas evidentes sólo en el espectro de la primer funcionalización presentado de forma individual en la figura 3.3.11. En el espectro se observan bandas atribuidas a -C=O en 1707cm^{-1} , a R-OH en 3347cm^{-1} , y a -CH_3 en 2911cm^{-1} , 2850cm^{-1} y 1449cm^{-1} . Las bandas de -C=O y -OH se pueden deber a la funcionalización de los NTC con grupos carboxílicos ^[66-68], por otro lado, las bandas de -CH_3 y la de -OH se pueden deber a vestigios de isopropanol utilizado en la limpieza del ATR. Al aplicar una segunda oxidación térmica se elimina la funcionalización de la etapa anterior.

En la figura 3.3.12, se aprecian bandas evidentes sólo en el espectro de la muestra DES548 en la etapa de la primer funcionalización que se presenta de forma individual en la figura 3.3.13. Se observan bandas atribuidas a -C=O en 1736cm^{-1} , 1613cm^{-1} , 1366cm^{-1} , 1299cm^{-1} y 1199cm^{-1} ; a R-OH en 3298cm^{-1} , y a -CH_3 en 2970cm^{-1} y 2870cm^{-1} . Las bandas de -C=O y -OH se pueden deber a la funcionalización de los tubos con grupos carbonilo ^[66-68], mientras que, las de -CH_3 y la de -OH se pueden deber a rastros de isopropanol utilizado en la limpieza del ATR. Al aplicar una segunda oxidación térmica y un segundo tratamiento en ácido se elimina la funcionalización que se comprueba en el material obtenido como sobrenadante en la centrifugación, en donde

sólo se observan bandas atribuibles al isopropanol.

En la figura 3.3.14 se observan los espectros de las cuatro muestras en la etapa de centrifugación, en comparación con el espectro de isopropanol. Se puede notar que la señal del isopropanol es muy evidente en los cuatro espectros de las muestras, lo que no permite observar bandas atribuibles a NTC.

En la tabla 3.3.2. Se presenta el resumen de las bandas IR y origen atribuible observadas en la etapa de la primera funcionalización en cada una de las muestras.

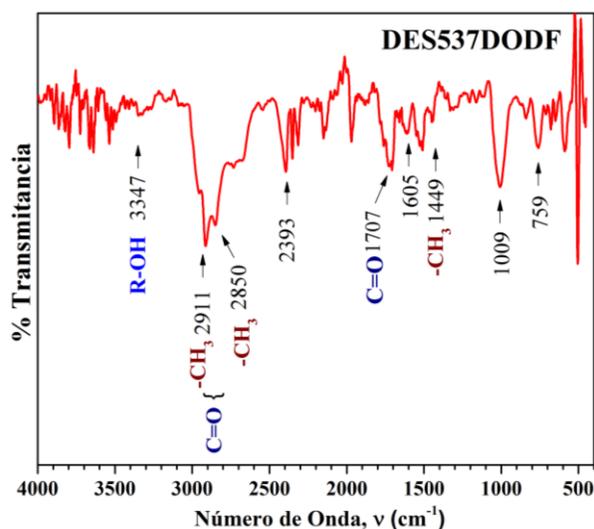


Figura 3.3.11 Espectro IR realizado por ATR, con corrección de línea base de la muestra DES537DODF con identificación de bandas importantes y posible origen de dichas bandas.

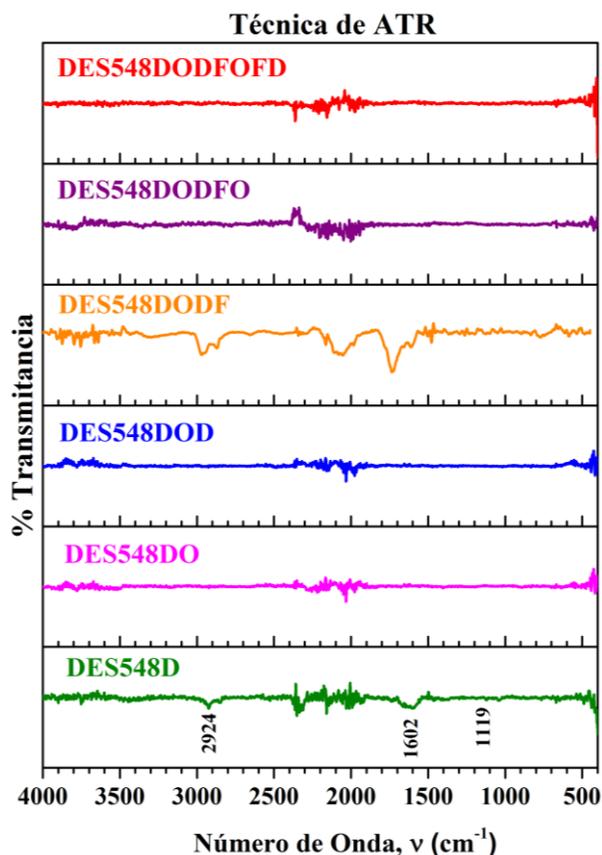


Figura 3.3.12 Comparación de los espectros IR de la muestra DE548 desde su síntesis y varias de las etapas de purificación aplicadas, por la técnica ATR.

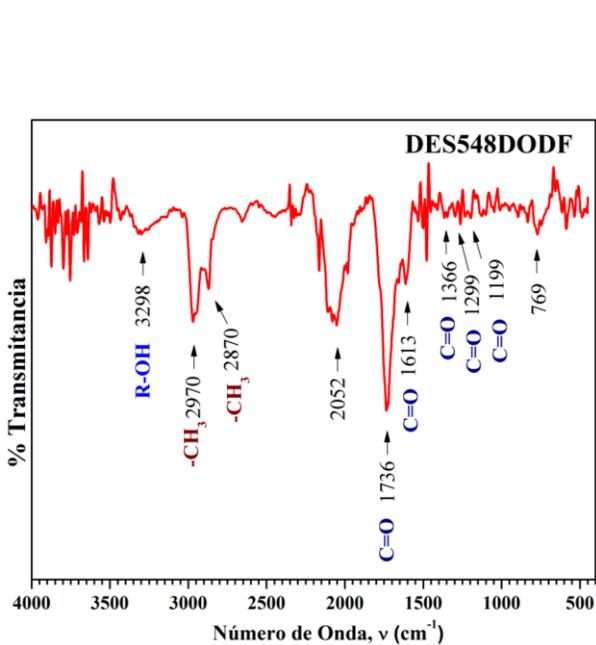


Figura 3.3.13 Espectro IR realizado por ATR, con corrección de línea base de la muestra DES548DODF con identificación de bandas importantes y posible origen de dichas bandas.

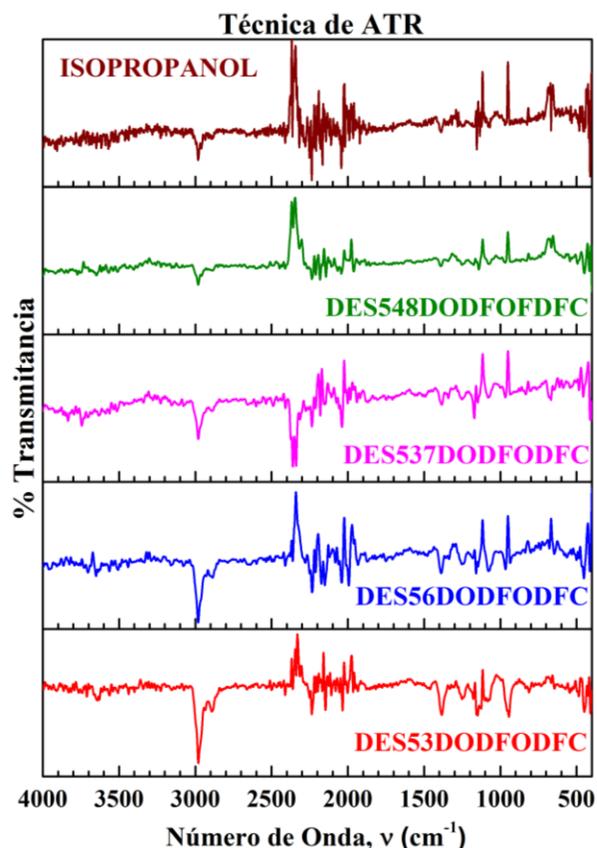


Figura 3.3.14 Comparación de los espectros IR de todas las muestras en la etapa de centrifugación, con el espectro de Isopropanol. Todos realizados por la técnica de ATR.

TABLA 3.3.2 BANDAS IR OBSERVADAS EN LA PRIMERA FUNCIONALIZACIÓN

MUESTRA	BANDA (cm ⁻¹)								
	R-OH	-CH ₃			C=O				
DES53DODF	3358	2946	2873	1461	1384	1714	1461	1384	
DES56DODF	3466	2972	2873	1461	1384	1734	1461	1384	
DES537DODF	3347	2911	2850	1449		1707			
DES548DODF	3298	2970	2870			1736	1613	1366	1299

3.4. ESPECTROFOTOMETRÍA UV-VIS

Las muestras sometidas a diferentes etapas de purificación se analizaron por espectrofotometría UV-VIS, con esfera de integración bajo las condiciones que se indican en la tabla 3.4.1. En las figuras 3.4.1 a 3.4.4 se presentan los espectros UV-VIS obtenidos con la esfera de integración (E.I.) en pastilla de KBr de las muestras desde la etapa de oxidación hasta la segunda funcionalización.

En la figura 3.4.5 se presentan los espectros UV-VIS con E.I. en modo Absorbancia de las muestras obtenidas como sobrenadantes dispersados en isopropanol, de la última etapa de purificación que es la centrifugación. En la figura 3.4.6 se presentan los espectros de las mismas

Tabla 3.4.1 CONDICIONES DE ANÁLISIS UV-VIS A DISTINTAS ETAPAS DE PURIFICACIÓN

IDENTIFICACIÓN DE LA MUESTRA	Esfera de Integración			
	Pastilla KBr	En solución	A	%R
DES53DOD	✓			✓
DES56DOD	✓			✓
DES537DOD	✓			✓
DES548DOD	✓			✓
DES53DODF	✓			✓
DES56DODF	✓			✓
DES537DODF	✓			✓
DES548DODF	✓			✓
DES53DODFODF	✓			✓
DES56DODFODF	✓			✓
DES537DODFODF	✓			✓
DES548DODFOFD	✓			✓
DES53DODFODFC Sobrenadante		✓	✓	✓
DES56DODFODFC Sobrenadante		✓	✓	✓
DES537DODFODFC Sobrenadante		✓	✓	✓
DES548DODFOFD FC Sobrenadante		✓	✓	✓
DES53DODFODFC Residuo		✓	✓	
DES56DODFODFC Residuo		✓	✓	
DES537DODFODFC Residuo		✓	✓	
DES548DODFOFD FC Residuo		✓	✓	

Nota: En solución, las muestras estuvieron en isopropanol, mientras que, los residuos estuvieron en agua.

muestras pero obtenidas en porciento de reflectancia (%R) con la E.I. En la figura 3.4.7 se muestran los espectros en Absorbancia de las muestras obtenidas como residuos dispersados en solución acuosa correspondiente a la etapa de centrifugación. El espectro del isopropanol con barrido de fondo de isopropanol se muestra en la figura 3.4.8.

En la figura 3.4.1, correspondiente a la muestra DES53 se observa una banda alrededor de 300 nm en los tres espectros y un perfil irregular en cada una de las etapas de purificación. Hasta el momento no se sabe a qué se atribuya la presencia de esa banda. La diferencia en perfiles se puede deber a contenidos diferentes en la muestra debido a la etapa de purificación.

Para la muestra DES56, figura 3.4.2, observa que: hay una banda en 303 nm en los tres espectros; otra banda apreciable en los tres espectros se localiza alrededor de 600 nm, pero hasta el momento no se sabe a qué se atribuyan estas bandas presentes en los espectros.

En la figura 3.4.3, correspondiente a la muestra DES537 se observan bandas en 300 nm, 281 nm y 304 nm correspondientes a la etapa de primera oxidación térmica, primer tratamiento con ácido nítrico y etapa de dos oxidaciones térmicas y dos tratamientos con ácido respectivamente. Por el momento no se sabe a qué se atribuya la aparición de estas bandas. Lo mismo sucede con la muestra DES548, donde sus espectros con perfiles irregulares muestran una banda alrededor de 300 nm en cada uno de ellos, figura 3.4.4.

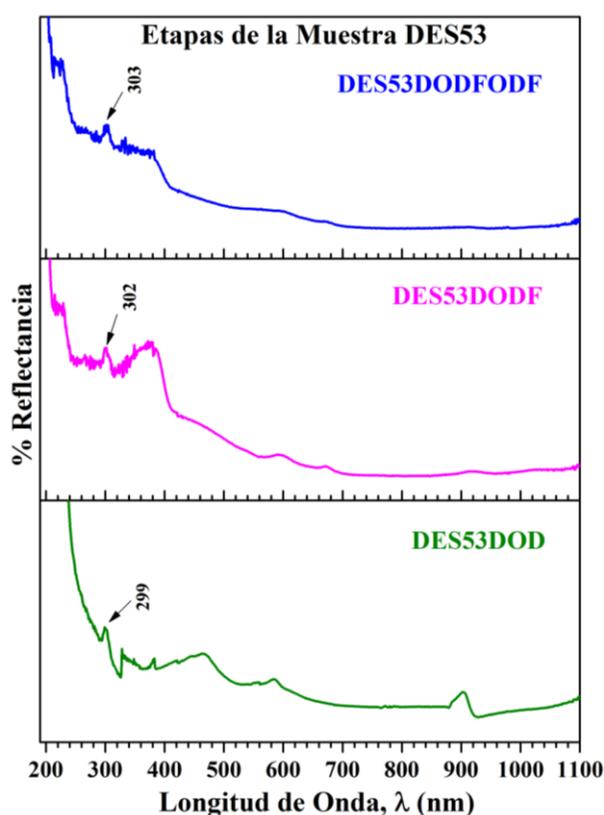


Figura 3.4.1 Comparación de los espectros UV-VIS de la muestra DES53 en sus distintas etapas de purificación, hasta antes de la centrifugación.

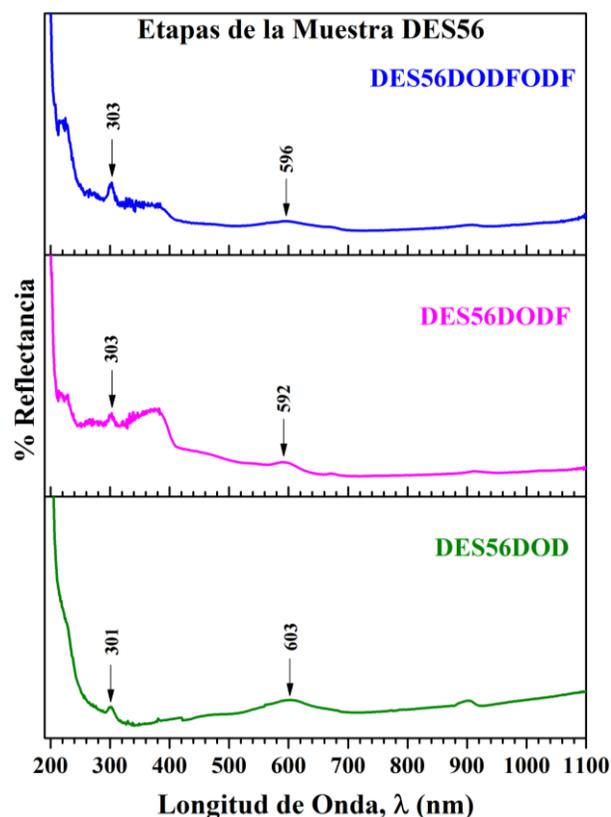


Figura 3.4.2 Comparación de los espectros UV-VIS de la muestra DES56 en sus distintas etapas de purificación, hasta antes de la centrifugación.

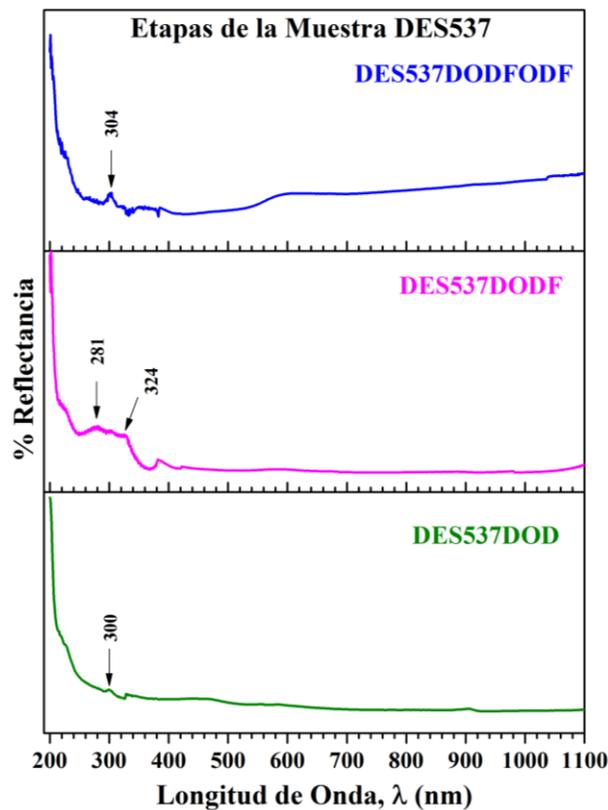


Figura 3.4.3 Comparación de los espectros UV-VIS de la muestra DES537 en sus distintas etapas de purificación, hasta antes de la centrifugación.

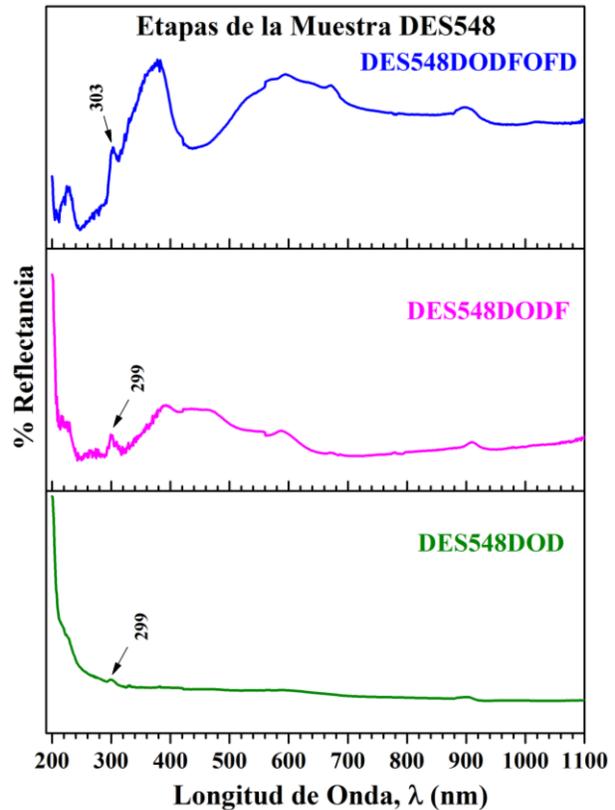


Figura 3.4.4 Comparación de los espectros UV-VIS de la muestra DES548 en sus distintas etapas de purificación, hasta antes de la centrifugación.

En la figura 3.4.5 se observa que a medida que la longitud de onda disminuye la Absorbancia aumenta, en forma contraria a lo que se observa en la figura 3.4.6 en donde se tienen los espectros en porcentaje de reflectancia (%R), en donde al disminuir la longitud de onda el %R disminuye. Por lo que, en los espectros de Absorbancia, las bandas que proporcionan información son los máximos, y en los espectros de %R las bandas que dan información son los mínimos. En ambos casos los mínimos y los máximos aparecen en los intervalos de 262 nm – 266 nm y 324 nm – 332 nm. La banda obtenida en el primer intervalo está relacionada con NTCPS ^[69-71], mientras que la banda obtenida en el segundo intervalo no puede asegurarse a que se atribuya, porque hasta el momento no se tiene información sobre este intervalo en las bandas para el caso de purificación de NTC.

En la figura 3.4.7 de los espectros de los residuos o precipitados en la centrifugación, en contraste con los sobrenadantes, se observa que no se obtienen señales identificables, además de que poseen un perfil irregular cada uno de ellos. Por último, en la figura 3.4.8 se muestra el espectro del isopropanol con barrido de fondo de isopropanol demostrando que la señal de este solvente no interfiere en los espectros de los sobrenadantes de cada una de las muestras.

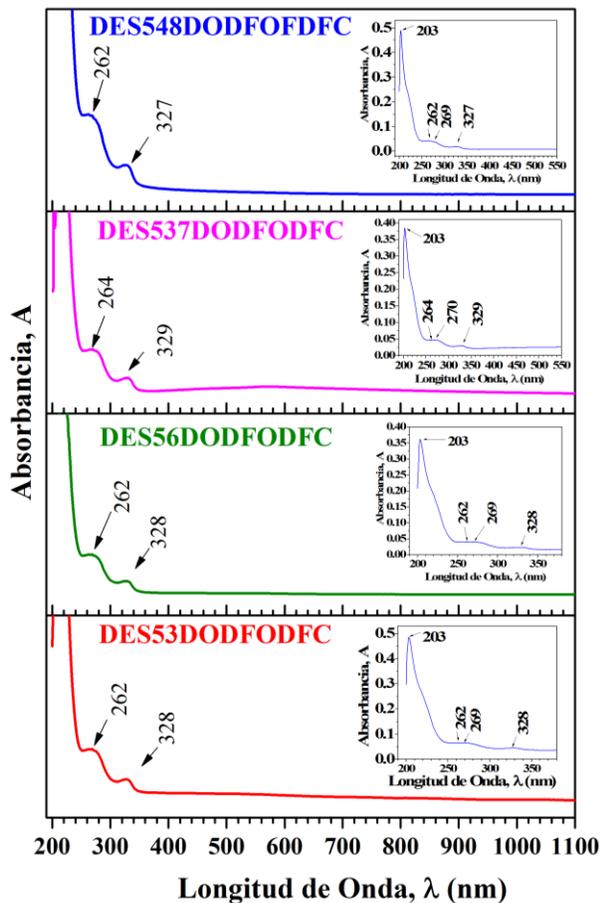


Figura 3.4.5 Comparación de los espectros UV-VIS de todos los sobrenadantes resultantes de cada muestra en la etapa de centrifugación, medidos en Absorbancia.

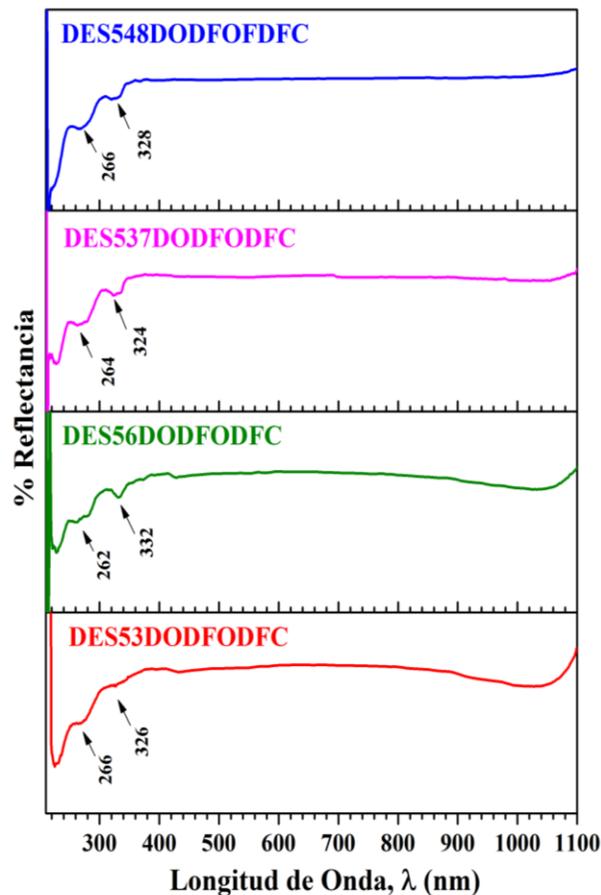


Figura 3.4.6 Comparación de los espectros UV-VIS de todos los sobrenadantes resultantes de cada muestra en la etapa de centrifugación, medidos en %R.

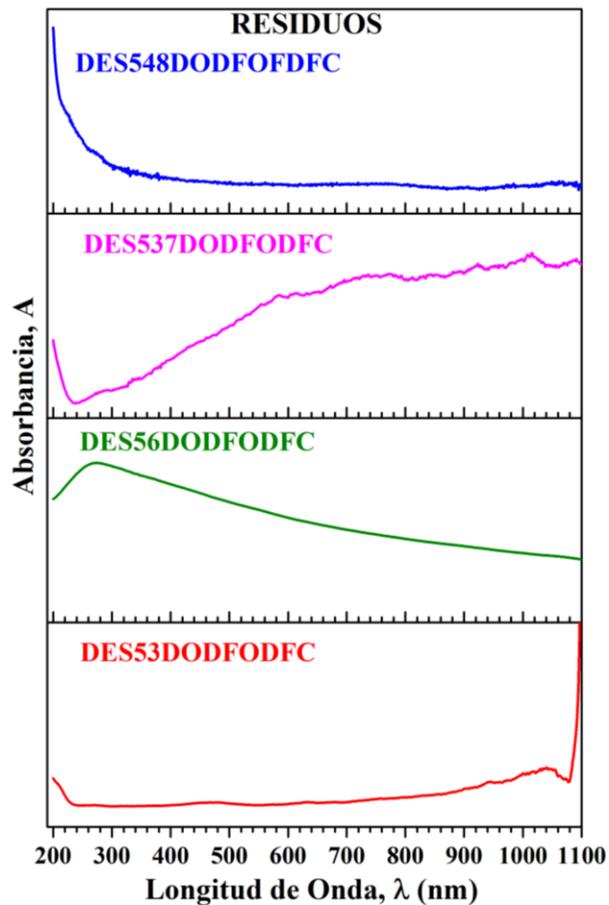


Figura 3.4.7 Comparación de los espectros UV-VIS de todos los residuos de cada muestra en la etapa de centrifugación, medidos en Absorbancia.

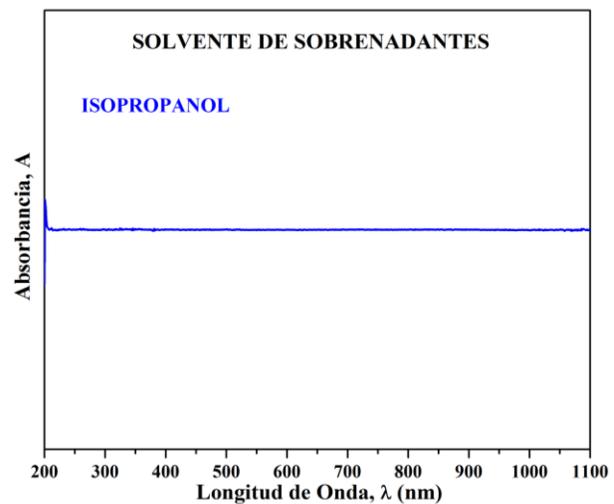


Figura 3.4.8 Espectro UV-VIS del solvente utilizado para dispersar los sobrenadantes de cada muestra en la etapa de centrifugación, medido en Absorbancia.

3.5. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB) Y DE BARRIDO Y TRANSMISIÓN (MEBT).

Las muestras sometidas a diferentes etapas de purificación se analizaron por MEB y MEBT, bajo las condiciones que se indican en la tabla 3.5.1. A continuación se presenta un análisis de estas figuras separas por cada una de las muestras a purificar. Las figuras observadas son de las muestras en la etapa de síntesis, en la etapa de la segunda oxidación térmica con segundo tratamiento con ácido y la etapa última de purificación que es la centrifugación.

DES53

En las figuras 3.5.1 y 3.5.2 se presentan imágenes obtenidas por MEB y en la figura 3.5.3 se muestra la imagen obtenida por MEBT del producto sobrenadante en la centrifugación. En la muestra sintetizada, por MEB se observan estructuras amorfas y formas más delgadas, *figura 3.5.1 a*), que a ampliaciones mayores, *figura 3.5.1 b*), se aprecia que hay formas tubulares de distintos diámetros y también se observan estructuras sin una forma definida que están adheridas a las formas cilíndricas.

Tabla 3.5.1 CONDICIONES DE MEDICIÓN PARA MEB y MEBT

IDENTIFICACIÓN DE LA MUESTRA	MEB	MEBT
Síntesis corrida 3: DES538124+0	✓	
Síntesis corrida 6: DES56112113 Maraña -37	✓	
Síntesis corrida 7: DES5781213 Maraña	✓	
Síntesis corrida 4: DES5411124 Maraña	✓	
Síntesis corrida 8: DES58111213 Maraña	✓	
DES53DODFODF	✓	
DES56DODFODF	✓	
DES537DODFODF	✓	
DES548DODFOFDF	✓	
DES53DODFODFC		✓
DES56DODFODFC		✓
DES537DODFODFC		✓
DES548DODFOFDFC		✓

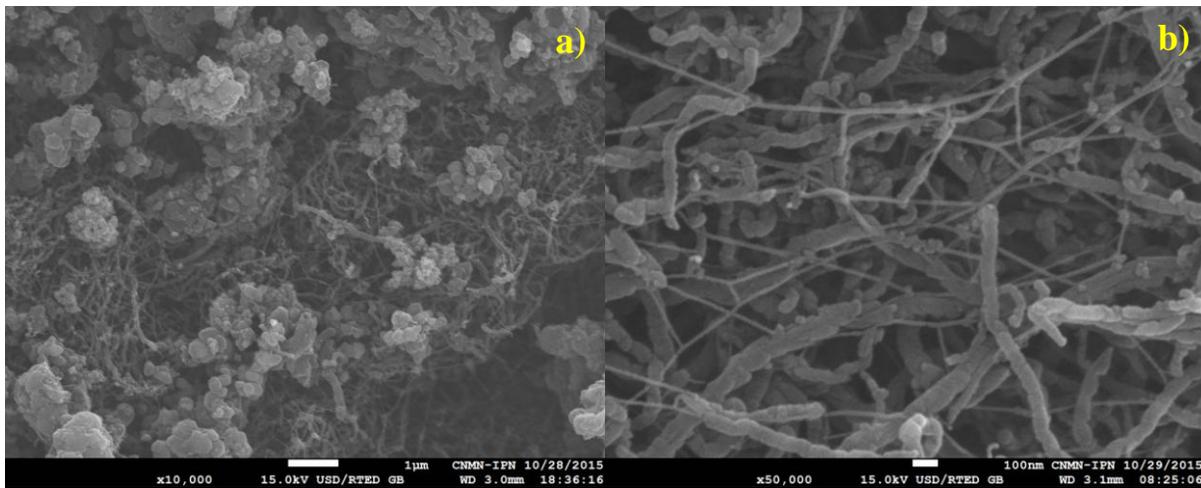


Figura 3.5.1 Imágenes obtenidas por MEB de la corrida 3 muestra DES538124+0
a) 10 000 ampliificaciones b) 50 000 ampliificaciones

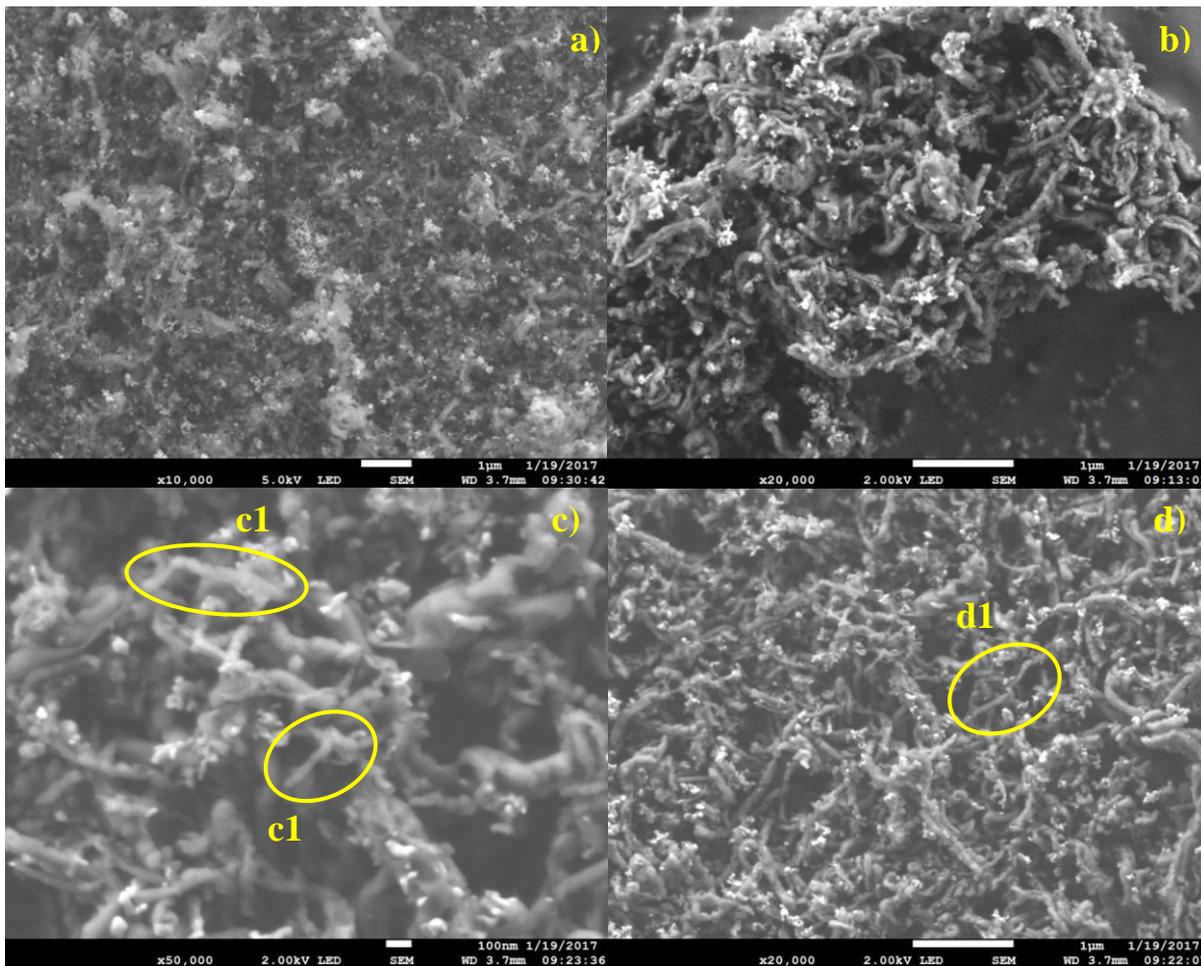


Figura 3.5.2 Imágenes obtenidas por MEB de la muestra DES53DODFODF a distintas ampliificaciones: a) 10 000 b) 20 000 c) 50 000 d) 20 000

Comparando la muestra obtenida del segundo tratamiento en ácido, *figura 3.5.2* con la muestra sintetizada, se observa que el material amorfo probablemente aumenta en cantidad y las formas cilíndricas observadas en la síntesis se destruyeron en su mayoría, sin embargo, aun pueden observarse algunas de estas estructuras cilíndricas, *detalles c1 y d1*.

En la figura 3.5.3 se observan formas tubulares, en algunos casos parecen ser varios tubos entrelazados, *figura b) y c)*, y otros parecen ser tubos individuales de diámetros pequeños, *figura a) y d)*. Las zonas oscuras indican la sobreposición del material, que los electrones no pueden atravesar.

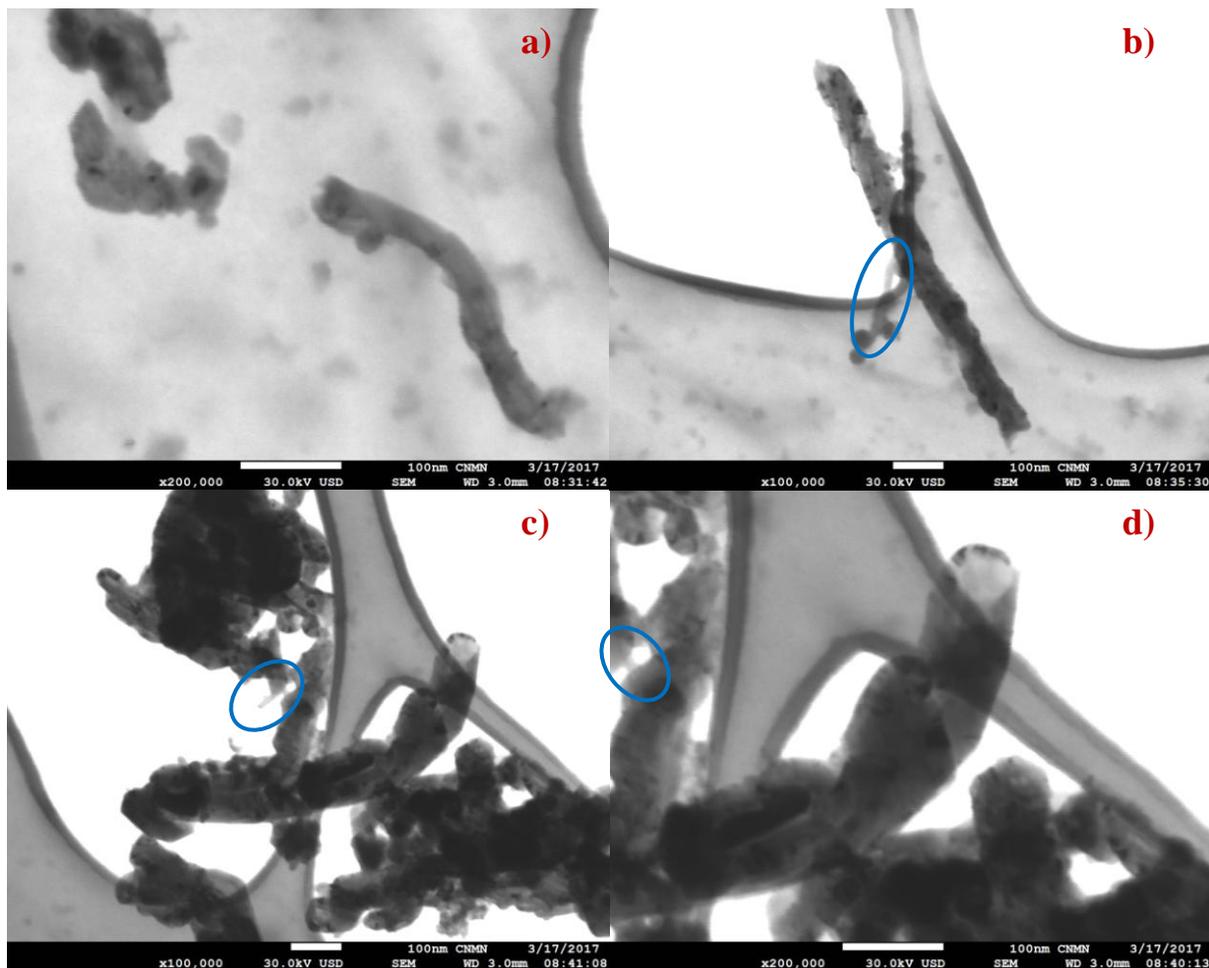


Figura 3.5.3 Imágenes obtenidas por MEBT de la muestra DES53DODFODFC, en 3 zonas diferentes a distintas ampliaciones: a) 200 000 b) 100 000 c) 100 000 d) 200 000

DES56

En las figuras 3.5.4 y 3.5.5 se presentan imágenes obtenidas por MEB y en la figura 3.5.6 se muestra la imagen obtenida por MEET del producto sobrenadante en la centrifugación.

En la muestra sintetizada, por MEB se observa una maraña, *figura 3.5.4 a)*, que a ampliaciones mayores, *figura 3.5.4 b)*, se aprecia que son formas lisas y redondeadas que se elongaron y quedaron más delgadas en su parte alargada, *detalle b1*. También se pueden observar formas tubulares, *detalles b2 y b3*, pero en cantidad escasa.

Comparando la muestra obtenida del segundo tratamiento en ácido, *figura 3.5.5 a)* y *figura 3.5.5 d)*, con la muestra sintetizada, se observa que la muestra se destruye dejando huecos en el material, *detalle a1*. También se observa que las formas tubulares no se destruyen, *detalle d2* y que las impurezas de nanopartículas de carbono y hierro son escasas, *detalle c*, *figura 3.5.5 d)*.

En la figura 3.5.6 se observan formas tubulares con diámetros alrededor de 50 nm, *detalles b1 y c1*. Las zonas oscuras indican la sobreposición del material, que los electrones no pueden atravesar.

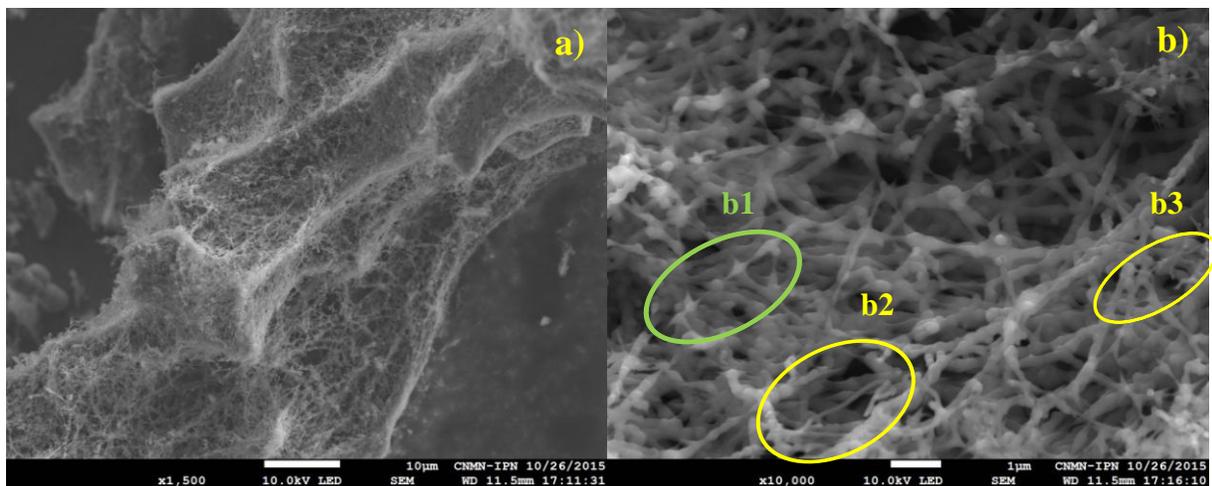


Figura 3.5.4 Imágenes obtenidas por MEB de la corrida 6 muestra DES5611213 Maraña -37. a) 1 500 ampliaciones b) 10 000 ampliaciones

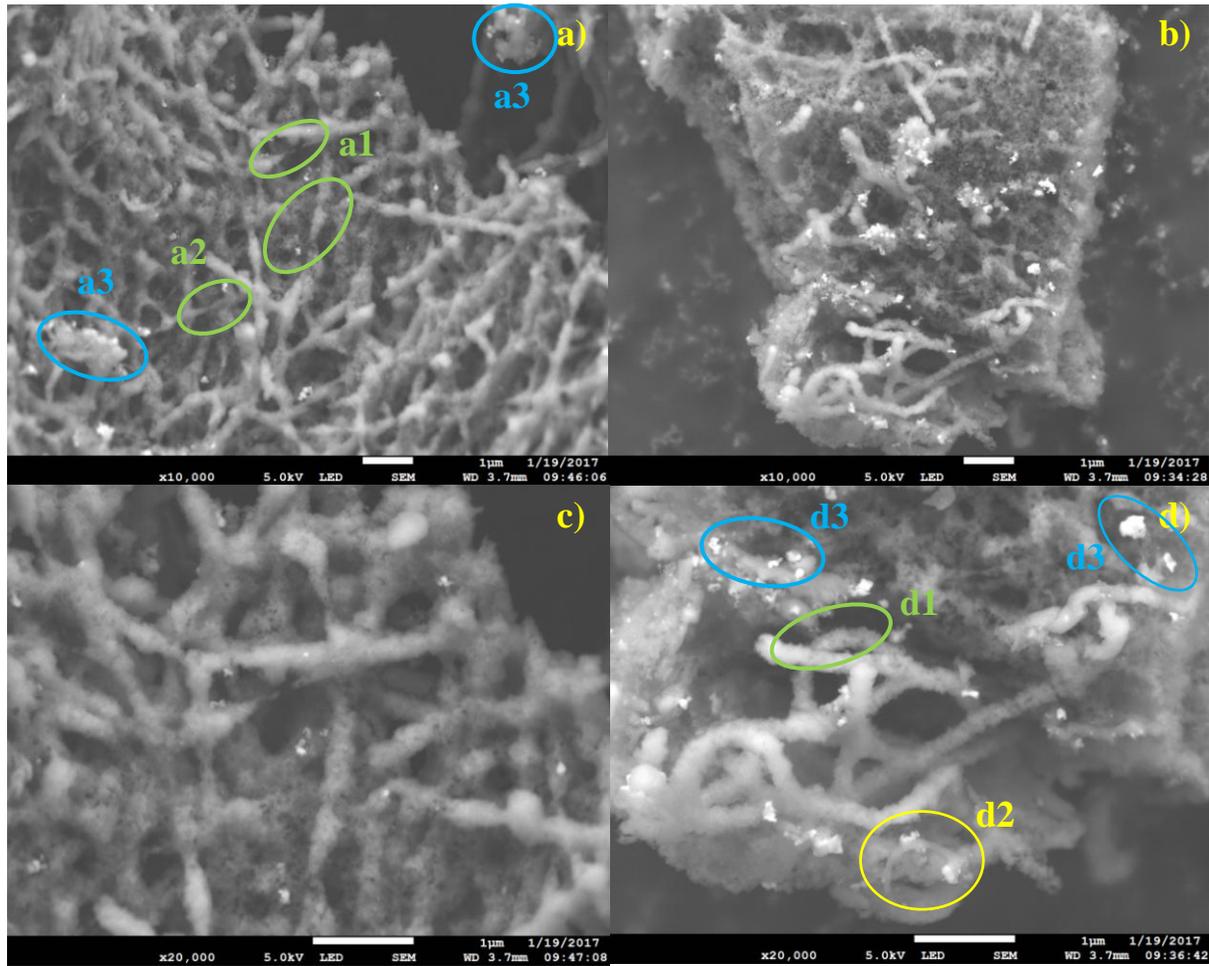


Figura 3.5.5 Imágenes obtenidas por MEB de la muestra DES56DODFODF, en 2 zonas diferentes a distintas ampliaciones: a) 10 000 b) 10 000 c) 20 000 d) 20 000

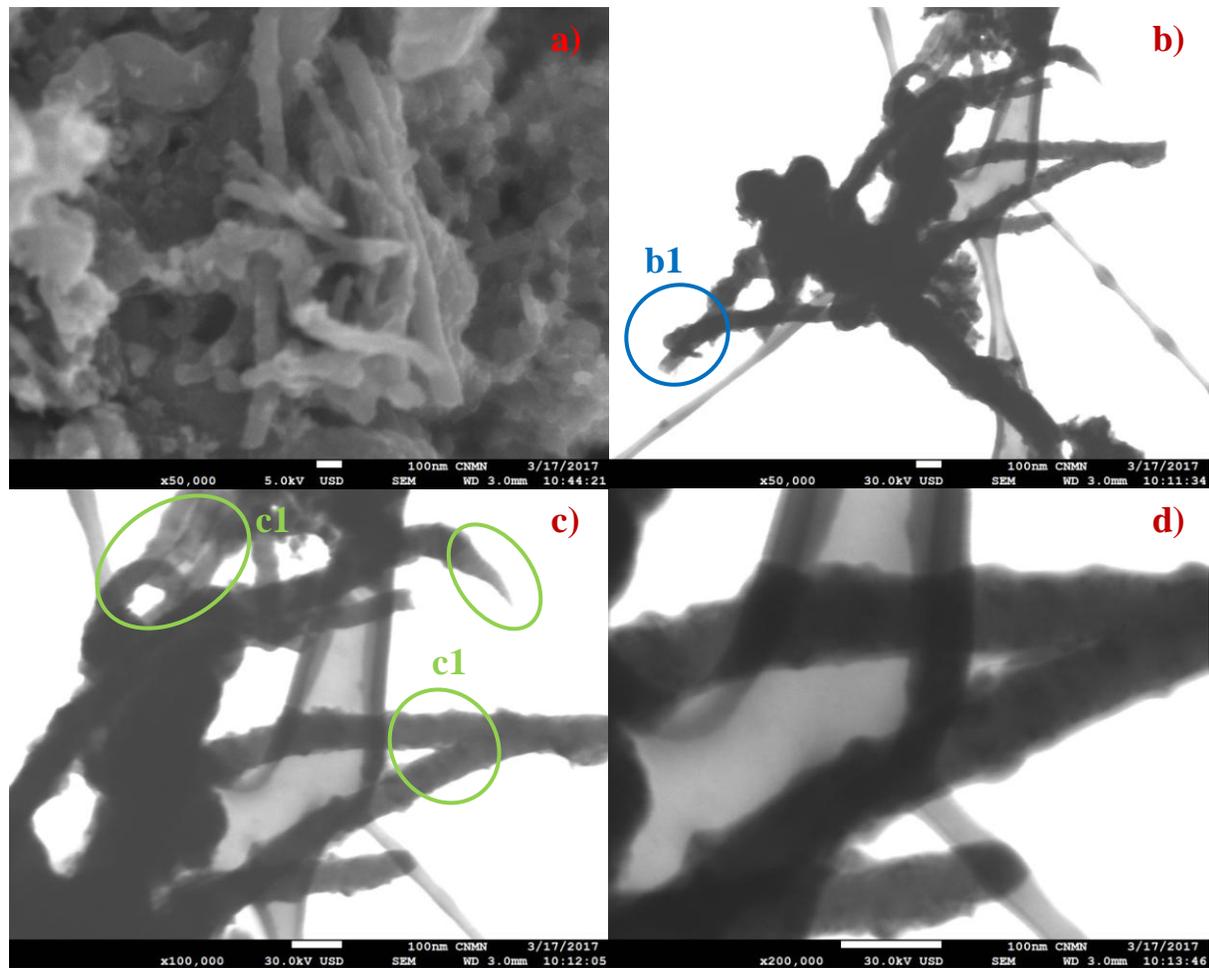


Figura 3.5.6 Imágenes obtenidas por MEBT de la muestra DES56DODFODFC, en 3 puntos diferentes a distintas ampliaciones: a) 50 000 b) 50 000 c) 100 000 d) 200 000

DES537

En las figuras 3.5.7 y 3.5.8 se presentan imágenes obtenidas por MEB y en la figura 3.5.9 se muestra la imagen obtenida por MEBT del producto sobrenadante en la centrifugación.

En la muestra sintetizada, por MEB se observa una mezcla de estructuras amorfas y estructuras alargadas cilíndricas. A ampliaciones mayores, *figura 3.5.7 b)*, se aprecia que son formas tubulares de distintos diámetros, y en algunos casos su estructura longitudinal es semi curva. También se pueden observar formas tubulares recubiertas de material amorfo.

Comparando la muestra obtenida del segundo tratamiento en ácido, *figura 3.5.8* con la muestra sintetizada, se observa que la muestra se destruye dejando observar solo material amorfo.

En la figura 3.5.9 se observan formas tubulares de longitud amplia, *c)*. También se pueden observar nanoestructuras tubulares con una deformación en las paredes de estas formas tubulares, *detalle b1*, pero se nota la presencia de estructuras amorfas con zonas oscuras que indican la sobreposición del material, provocando estructuras densas que los electrones no pueden atravesar.

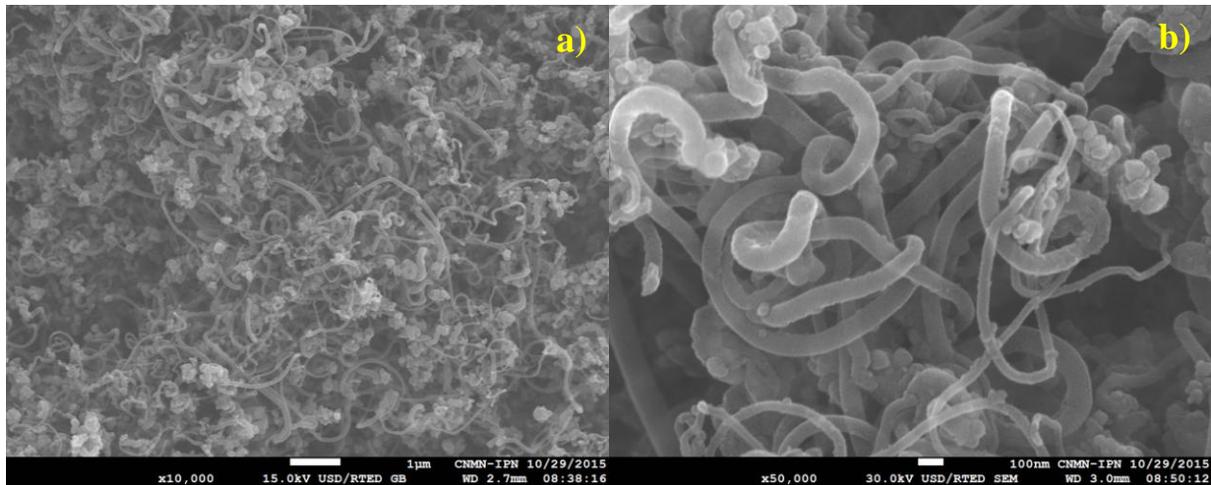


Figura 3.5.7 Imágenes obtenidas por MEB de la corrida 7 muestra DES5781213 Maraña
a) 10 000 ampliificaciones b) 50 000 ampliificaciones

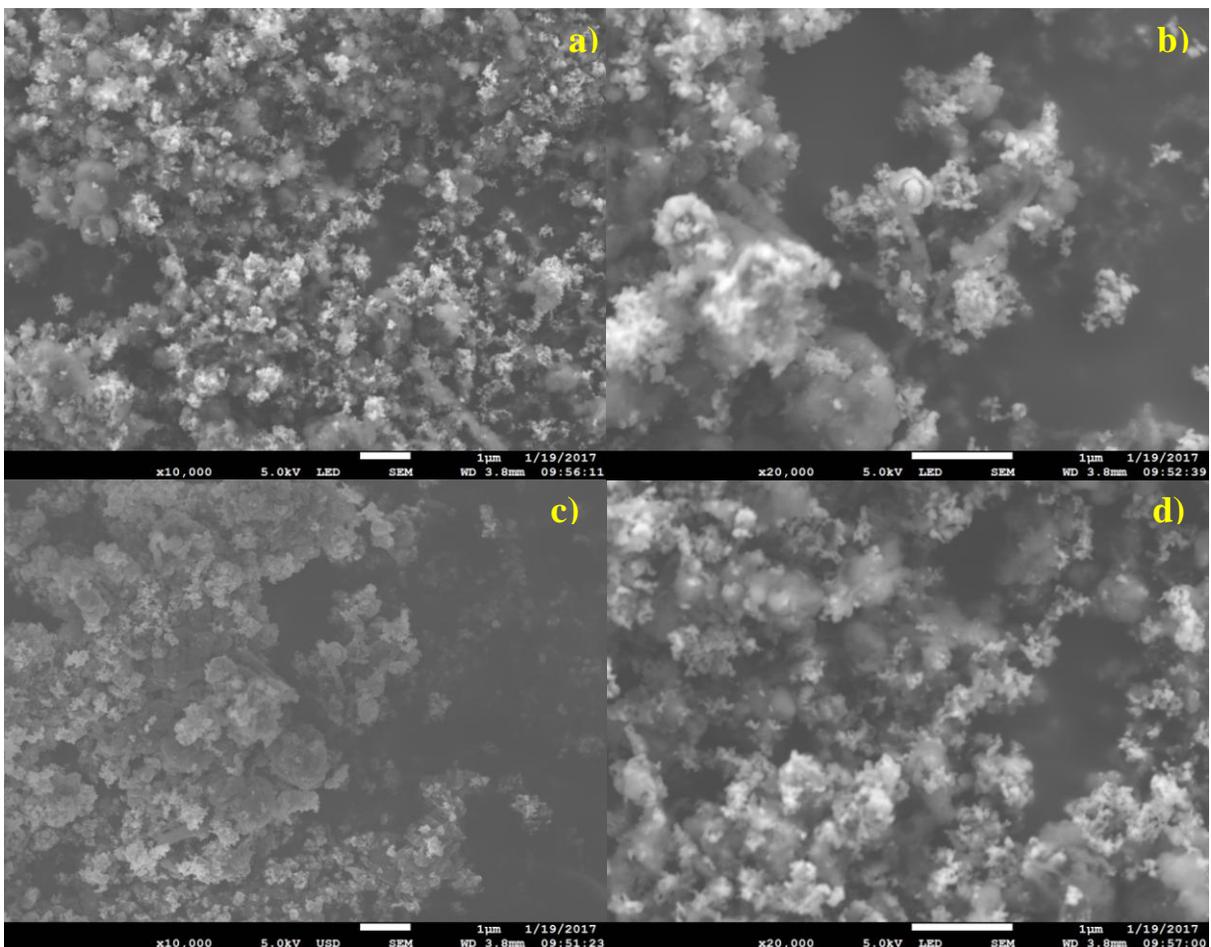


Figura 3.5.8 Imágenes obtenidas por MEB de la muestra DES537DODFODF, en distintas zonas a dos ampliificaciones: a) 10 000 b) 20 000 c) 10 000 c) 20 000

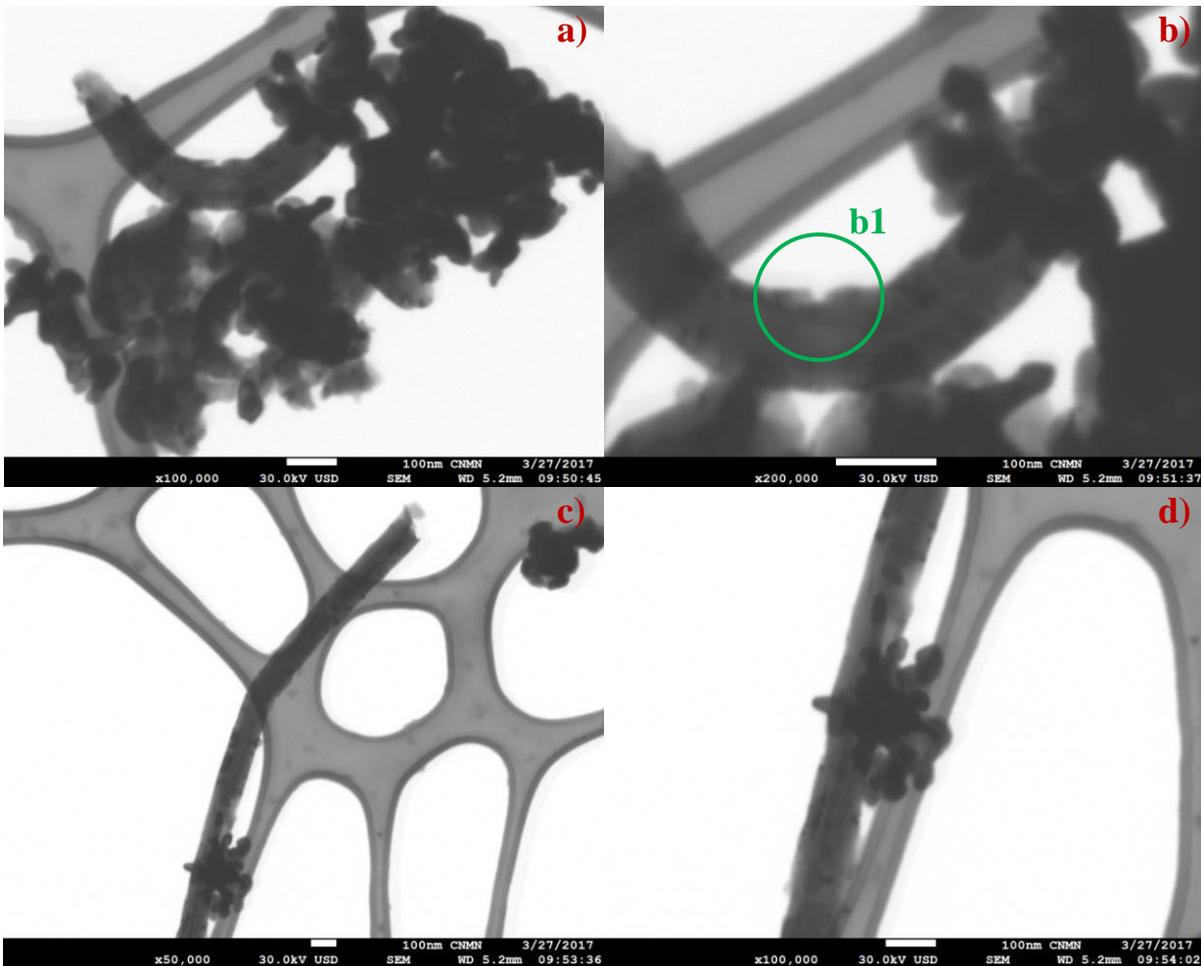


Figura 3.5.9 Imágenes obtenidas por MEBT de la muestra DES537DODFODFC, en 2 puntos diferentes a distintas ampliaciones: a) 100 000 b) 200 000 c) 50 000 d) 100 000

DES548

En las figuras 3.5.10 y 3.5.11 se presentan imágenes obtenidas por MEB y en la figura 3.5.12 se muestra la imagen obtenida por MEET del producto sobrenadante en la centrifugación.

En la muestra sintetizada, por MEB se observan estructuras tubulares gruesas que están acompañadas por material amorfo, *figura 3.5.10 a) y c)*; que a ampliificaciones mayores, *figura 3.5.4 b) y d)*, se aprecia que son formas tubulares que parecen estar recubiertas por otro material. También pueden apreciarse que estas formas tubulares tienen un diámetro alrededor de $0.20\ \mu\text{m}$, *figura 3.5.10 d)*.

Comparando la muestra obtenida del segundo tratamiento en ácido, *figura 3.5.11*, con la muestra sintetizada, se observa que el material amorfo aun sigue presente en la muestra y que las estructuras tubulares se destruyeron en su mayoría, pero todavía logran observarse algunas estructuras de distintos diámetros, *detalle d2*.

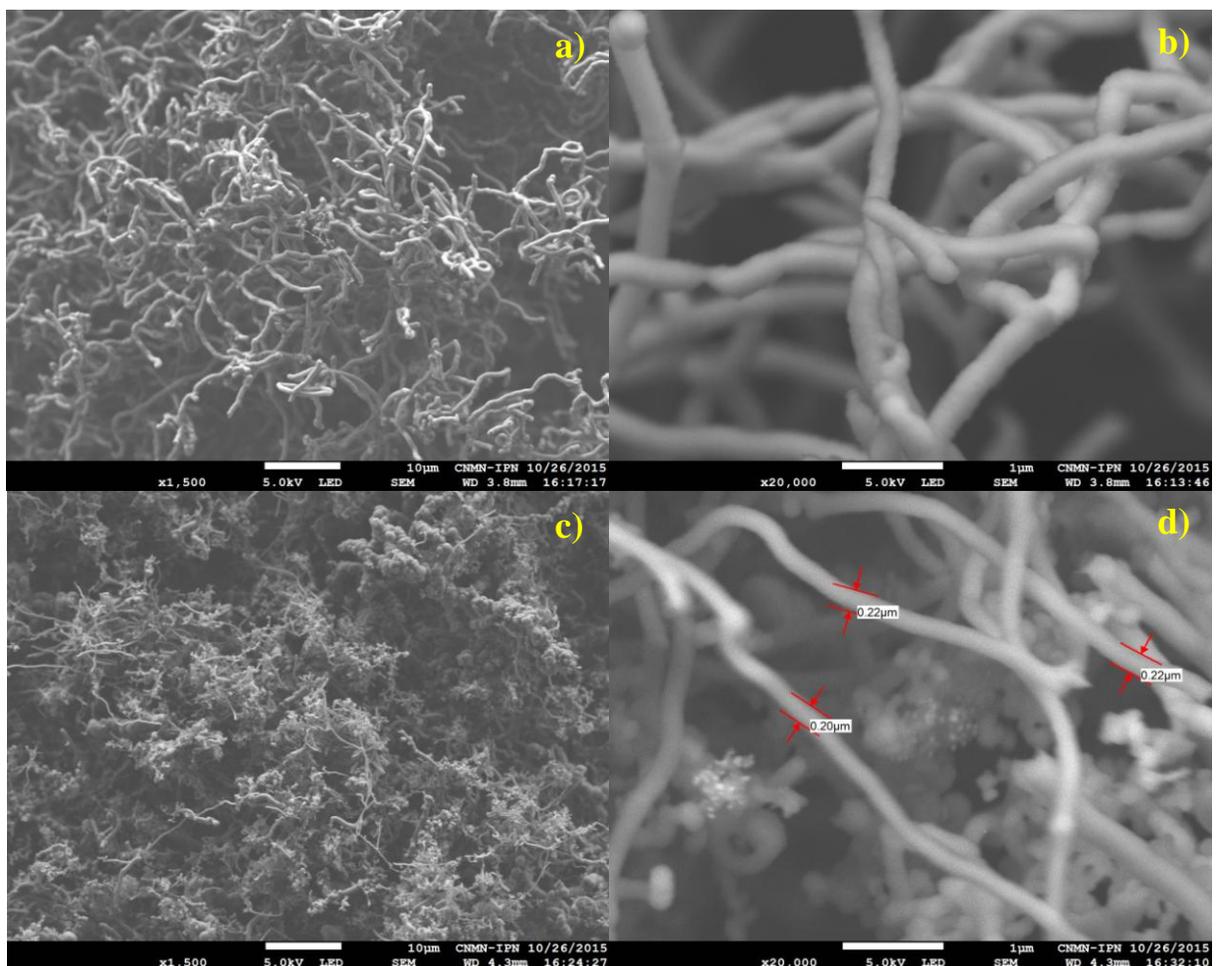


Figura 3.5.10 Imágenes MEB de la corrida 4 muestra DES5411124 Maraña obtenidas a 1 500 ampliificaciones (a) y 20 000 ampliificaciones (b). Imágenes MEB de la corrida 8 muestra DES58111213 Maraña obtenidas a 1 500 ampliificaciones (c) y 20 000 ampliificaciones (d).

En la figura 3.5.12 se observa la presencia de estructuras tubulares, algunas de diámetros pequeños, figura 3.5.12 b) y otras al parecer de diámetros mucho mayores. En las figuras a) a d) se puede observar que las nanoestructuras están recubiertas por una especie de residuo, que no se observa en ninguna otra muestra, entonces posiblemente se trate de rastros de solución de hidróxido de sodio (NaOH) utilizado durante el tercer tratamiento ácido. También se puede observar que hay zonas oscuras, debido a la sobre posición de material que ocasiona una que los electrones no puedan atravesar.

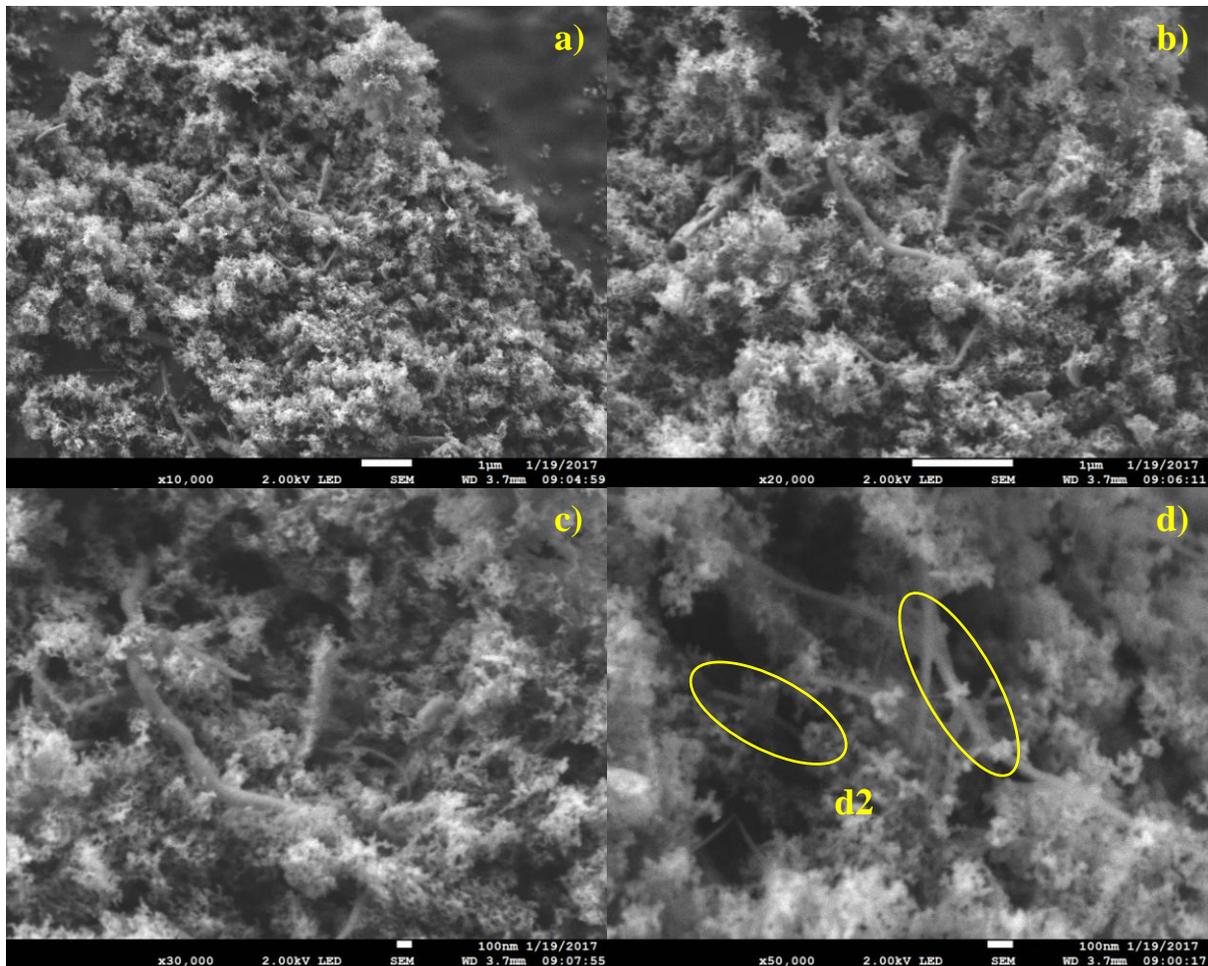


Figura 3.5.11 Imágenes obtenidas por MEB de la muestra DES548DODFOFDF, a distintas ampliaciones: a) 10 000 b) 20 000 c) 30 000 d) 50 000

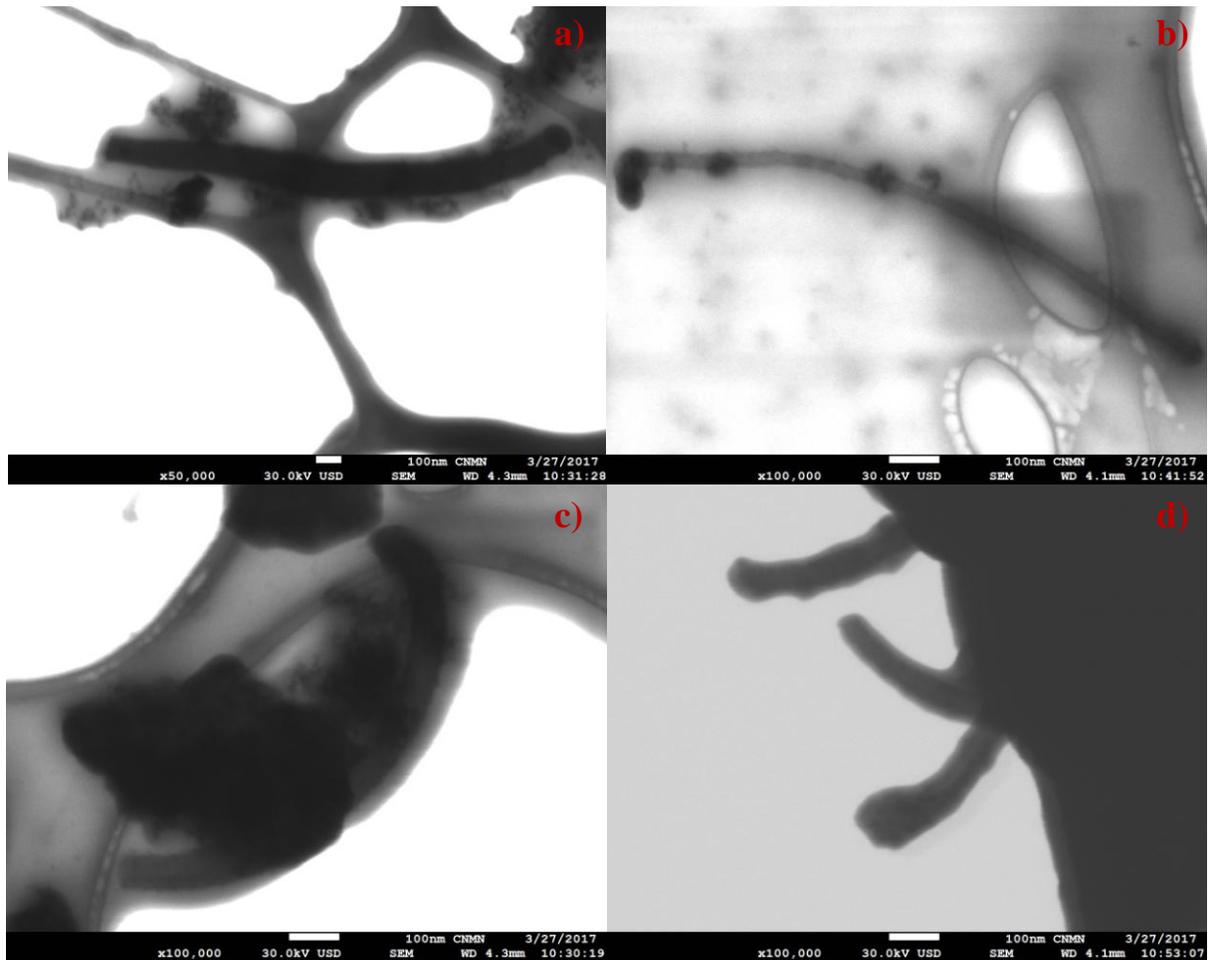


Figura 3.5.12 Imágenes obtenidas por MEBT de la muestra DES548DODFODFC, en 4 puntos diferentes a distintas ampliaciones: a) 50 000 b) 100 000 c) 100 000 d) 100 000

3.6. SUMARIO DEL ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

Muestra DES53

Lo observado en los espectros Raman para la muestra DES53 indica que en la síntesis se obtienen NTCPM y poco carbón amorfo como impurezas. Cuando se someten a oxidación térmica disminuye la presencia de carbón amorfo y cuando se someten a oxidación química se observa la presencia de NTCPS, pero en la segunda oxidación química, aunque se observan NTCPS, la cantidad que se estima es poca, además en los NTCPM se originan defectos en sus paredes.

La información estructural que proporciona la DRX, indica que la muestra DES53, desde la síntesis aparece carbón y en el primer tratamiento en ácido aparece un compuesto de C-H-O que desaparece en la oxidación térmica posterior dejando solo señal de carbón en forma de grafito y óxido férrico que prevalece en el sobrenadante centrifugado.

La información estructural obtenida por FTIR-ATR indica funcionalización de los NTC en el primer tratamiento en ácido nítrico. Con las segundas oxidaciones térmica y química se pierde la funcionalización de los NTC.

La información estructural obtenida por espectroscopia UV-VIS indica la presencia de NTC, de acuerdo a la banda observada alrededor 263 nm, en el material obtenido en la centrifugación.

Las imágenes obtenidas por MEB indican que se tiene carbón amorfo y estructuras tubulares de distintos diámetros y que con las oxidaciones térmicas y químicas el material tubular se destruye en su mayoría, no así las estructuras amorfas y por MEBT, en el material sobrenadante de la centrifugación, se observa la presencia de nanotubos entrelazados con impurezas escasas de nanopartículas de carbón.

El análisis de la muestra DES53 indica que, se tienen estructuras tubulares de distintos diámetros; que los nanotubos se funcionalizaron en el primer tratamiento ácido, pero se destruyeron en su mayoría con la segunda oxidación y segunda funcionalización; sin embargo, en el sobrenadante de la centrifugación se recuperaron formas tubulares entrelazadas y solas que posiblemente sean NTCPM.

Muestra DES56

Lo observado en los espectros Raman para la muestra DES56 indica que en la síntesis se obtienen NTCPS, NTCPM y carbón amorfo como impurezas. Cuando se someten a oxidación térmica disminuye la presencia de carbón amorfo y cuando se someten a oxidación química se observa la presencia de NTCPS y de NTCPM, pero en la segunda oxidación química, aunque se

observan NTCPS, parte de los NTCPM se destruyen y se convierten en grafito, ya que, en el sobrenadante de la centrifugación se observa grafito únicamente.

La información estructural que proporciona la DRX, indica que la muestra DES56, en el primer tratamiento en ácido aparece un compuesto de C-H-O que desaparece en las oxidaciones térmica y química subsecuentes dejando solo señal de grafito y óxido férrico que prevalece en el sobrenadante centrifugado.

La información estructural obtenida por FTIR-ATR indica funcionalización de los NTC en el primer tratamiento en ácido nítrico. Con las segundas oxidaciones térmica y química se pierde la funcionalización de los NTC.

La información estructural obtenida por espectroscopia UV-VIS indica la presencia de NTC, de acuerdo a la banda observada en el intervalo de 262 nm – 266 nm, en el material obtenido en la última etapa de purificación que es la centrifugación.

Las imágenes obtenidas por MEB indican que se tiene carbón que creció en formas lisas y redondeadas, que presenta elongaciones y estructuras tubulares, que con las oxidaciones térmicas y químicas el material se destruye, no así las estructuras tubulares y por MEBT, en el material sobrenadante de la centrifugación, se observa la presencia de nanotubos alrededor de 50 nm de diámetro, con impurezas escasas de nanopartículas de carbono y de hierro.

El análisis de la muestra DES56 indica que, se tiene carbón que creció en formas lisas y redondeadas, que presenta elongaciones y estructuras en forma de tubo escasas, con estructura hexagonal; que los nanotubos se funcionalizaron en el primer tratamiento en ácido nítrico, pero se destruyeron en gran parte con la segunda oxidación y funcionalización; sin embargo, en el sobrenadante de la centrifugación se observan nanotubos de aproximadamente 50 nm libres de impurezas de nanopartículas de carbono y de hierro.

Muestra DES537

Lo observado en los espectros Raman para la muestra DES537 indica que en la síntesis obtiene poco carbón amorfo como impurezas, pero los NTCPM poseen algunos defectos en sus paredes. Cuando se someten a una oxidación térmica y una química se observa la presencia de NTCPS, pero al mismo tiempo se observa la presencia de carbón amorfo y de NTCPM, pero en la segunda oxidación química, aunque se observan NTCPS, los NTCPM se destruyen y se convierten en grafito, ya que, en el sobrenadante de la centrifugación se observa grafito acompañado de NTCPS y posiblemente NTCPM con defectos en su estructura.

La información estructural que proporciona la DRX, indica que la muestra DES537, desde la síntesis está presente el Fe y NTC, pero con en el primer tratamiento en ácido aparece un compuesto de C-H-O que desaparece en las oxidaciones térmica y química posteriores dejando solo señal de óxido férrico que prevalece en el sobrenadante centrifugado, además de aparecer identificado, con una intensidad muy pequeña, NTC.

La información estructural obtenida por FTIR-ATR indica funcionalización de los NTC en el primer tratamiento en ácido nítrico. Con las segundas oxidaciones térmica y química se pierde la funcionalización de los NTC.

La información estructural obtenida por espectroscopia UV-VIS indica la presencia de NTC, de acuerdo a la banda observada alrededor 263 nm, en el material obtenido en la última etapa de purificación que es la centrifugación.

Las imágenes obtenidas por MEB indican que se tiene carbón amorfo prevalece en gran cantidad y las estructuras tubulares observadas en la síntesis prácticamente desaparecieron; y por MEBT, en el material sobrenadante de la centrifugación, se observa la presencia de nanotubos de longitudes distintas, notables defectos en su estructura y con impurezas escasas de nanopartículas de carbono y hierro.

El análisis de la muestra DES537 indica que los nanotubos se funcionalizaron en el primer tratamiento en ácido nítrico, pero se destruyeron en gran medida con la segunda oxidación y funcionalización; sin embargo, en el sobrenadante de la centrifugación se observan nanotubos de distintas longitudes con defectos en su estructura y acompañados por impurezas de hierro y carbón.

Muestra DES548

Lo observado en los espectros Raman para la muestra DES548 indica que en la síntesis se obtienen NTCPM y carbón amorfo como impureza. La ausencia de algunas bandas indica la presencia de NTCPS (RBM). Cuando se somete a oxidación térmica disminuye la presencia de carbón amorfo y cuando se someten a oxidación química se observa la presencia de NTCPM con un aumento en los defectos de su superficie, pero en la segunda oxidación química, aunque se observan los NTCPM se destruyen y se convierten en grafito, ya que, en esta estaba nuevamente hay una sobreposición de bandas considerable. En el sobrenadante de la centrifugación se observa grafito.

La información estructural que proporciona la DRX, indica que la muestra DES548, en la síntesis se indica la presencia de NTC. En etapas posteriores se aparece carbón. En el primer tratamiento en ácido aparece un compuesto de C-H-O que desaparece en las oxidaciones térmica y química subsecuentes dejando solo señal de grafito y óxido férrico que prevalece en el sobrenadante centrifugado.

La información estructural obtenida por FTIR-ATR indica funcionalización de los NTC en el primer tratamiento en ácido nítrico. Con las segundas oxidaciones térmica y química se pierde la funcionalización de los NTC.

La información estructural obtenida por espectroscopia UV-VIS indica la presencia de NTC, de acuerdo a la banda observada en el intervalo de 263 nm, en el material obtenido en la última etapa de purificación que es la centrifugación.

Las imágenes obtenidas por MEB indican que se tiene estructuras tubulares que parecen estar recubiertas por un material más fino; y por MEBT, en el material sobrenadante de la centrifugación, se observa la presencia de carbón amorfo y la casi desaparición de las estructuras tubulares, y las pocas que se alcanzan a ver aun parecen estar cubiertas de material extraño.

El análisis de la muestra DES548 indica que, las estructuras tubulares parecen estar recubiertas de un material; que los nanotubos se funcionalizaron en el primer tratamiento en ácido nítrico, pero se destruyeron con la segunda oxidación y funcionalización casi en su totalidad; sin embargo, en el sobrenadante de la centrifugación se observan nanotubos con algunas nanopartículas de carbono y de hierro. Además se observan que todo el material está recubierto por un material delgado, que posiblemente sean residuos del tercer tratamiento ácido.

CONCLUSIONES

El proceso de purificación de muestras obtenidas por depósito químico pirolítico se realizó en cuatro muestras cuyas condiciones de síntesis fueron diferentes y se muestran en la tabla C.1.

Tabla C.1. Condiciones de síntesis de las muestras a Purificar

Identificación de muestra	Mezcla de	T_s (°C)	C (mg/mL)	f (mL/min)
DES53		850	12	400
DES56		1100	2	1300
DES537	DES53	850	12	400
	DES57	850	12	1300
DES548	DES54	1100	12	400
	DES58	1100	12	1300

T_s = temperatura de síntesis; C = concentración de ferroceno; f = flujo de gas de arrastre

Las muestras consistieron de estructuras tubulares que se identificaron como NTCPS y NTCPM, de ~ 20 nm, 80 nm y 130 nm de diámetro, y partículas irregulares de carbón amorfo y cohenita (Fe_3C) en gran cantidad, pues las muestras se sintetizaron con la concentración alta de ferroceno, a excepción de la muestra DES56. Con la primera oxidación térmica se elimina la mayor parte de carbón amorfo. Con el primer tratamiento térmico se elimina parte del Fe y los NTC se funcionalizan, sin embargo, la cantidad de grupos carboxilo que se incrustaron fue pequeña. Para funcionalizar más NTC se aplicó un segundo tratamiento en ácido que ya no funcionalizó a los NTC, más bien, los destruyó, en gran parte, formando grafito. A pesar de la destrucción de los NTC y la formación de grafito, con la centrifugación se separaron NTCPM de impurezas de carbón amorfo y Fe_3C , logrando obtener NTC más puros.

De la experiencia obtenida en este trabajo se recomienda, como proceso de purificación, realizar una oxidación térmica con la que se elimina la mayor parte de carbón amorfo, seguir con un tratamiento en ácido para eliminar metales, centrifugar para eliminar nanopartículas de metal y carbón amorfo, continuar con una segunda oxidación térmica y centrifugar. Entre cada etapa de purificación dispersar la muestra.

BIBLIOGRAFÍA

- [1]. Generalic, E. (14 de Febrero de 2016). Periodic Table of the Elements. Recuperado el 05 de Abril de 2016, de <http://www.periodni.com/index.html>
- [2]. Chang, R., Fuerzas intermoleculares y los líquidos y sólidos, McGraw Hill, Sexta edición, Química, México, 200, pág.437- 442.
- [3]. Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., & Eklund, P. C., Carbon Materials, Academic Press, 1º Edición, Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, USA, 1996, 18-41.
- [4]. Gómez A., Llátser A., Elguea A., Pla M. J., Bagán M., Pérez S., (n.d.) Alótropos del carbono, Obtenida el 17 de Octubre de 2016 de <https://sites.google.com/a/uji.es/alotropos-del-carbono/>
- [5]. Valencia G. A., El Grafeno, Universidad Medellin, Colombia (9172-26476-PB.pdf)
- [6]. González M. (2012) La Guía 2000, Recuperado el 17 de Octubre de 2016 de <http://quimica.laguia2000.com/elementos-quimicos/diamantes>
- [7]. Callister Jr. W.D., Estructura y Propiedades de las cerámicas, Editorial Reverté, 1ª edición, Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los materiales TOMO I, Barcelona España, 2000, pág 404-405.
- [8]. Stephens, P. W., The C60 Molecule, World Scientific, Primera Edición, Physics and Chemistry of Fullerenes, Singapore, 1993, páginas1-3.
- [9]. Farlex, Inc.(2004) The Free Dictionary, Recuperado el 23 de octubre de 2016 de <http://es.thefreedictionary.com/nano->
- [10]. De Volder, M., Tawfick, S., Baughman, R., &Hart, J. CarbonNanotubes: Present and Future Commercial Applications. Sciencevol**339** (2013). 535-539.
- [11]. Zerolfer. (2015). Nanotubos. Revolución Tecnológica. Recuperado el 12 de Marzo de 2016, de <https://nanotubosdecarbono.wordpress.com>
- [12]. Pumera, M. The electrochemistry of carbon nanotubes: fundamentals and applications. European Chemistry Journal, Vol **15** (2009) 4970-4978.
- [13]. O'Connell M., Carbon nanotube peapod materials, Carbon nanotube: electronics and devices, Taylor &Francis Group, primera edición, Carbon nanotubes: properties and applications, USA, 2006, pp 3-5, 83-84.
- [14]. Sánchez, R. R. (n.d.). Nanotubosdecarbono.com. Recuperado el 03 de Abril de 2016, de <http://www.nanotubosdecarbono.com>
- [15]. Valdés Solís, T. (13 de Enero de 2014). Naukas. Ciencia, escepticismo y humor. Recuperado el 06 de Abril de 2016, de El Descubrimiento de los nanotubos de Carbono: <http://naukas.com/2014/01/13/el-descubrimiento-de-los-nanotubos-de-carbono/>
- [16]. Adriana. (28 de Mayo de 2012). Nanotecnología. Nanotubos. Recuperado el 06 de Abril de 2016, de <http://nanotecnologiaynanotubos.blogspot.mx/>
- [17]. Interempresas Net (08 de Febrero 2013) Nanotubos de carbono, el material de la nueva era. Recuperado el 02 de Noviembre de 2016, de

- <http://www.interempresas.net/MetalMecanica/Articulos/105592-Nanotubos-de-carbono-el-material-de-la-nueva-era.html>
- [18]. Baladrán Quintana R.R., Romero Villegas G.I., Mendoza Wilson A.M. and Sotelo Mundo R.R., Nanotubos de Carbono y Bionanotecnología, *INTERCIENCIA*, **33**, (2008) 331-336.
- [19]. Rivas Martínez M. J., Román Ganzer, J., & Cosme Huertas, M. L., Aplicaciones de los nanotubos de carbón, Fundación madri+d para el conocimiento, edición n.d. Informe de Vigilancia Tecnológica madri+d "Aplicaciones actuales y futuras de los nanotubos de carbono". Madrid, 2007, páginas 21-74.
- [20]. Tománek D. and Enbody R.J., Electronic Properties of Nanotubes, Mechanical and Chemical Properties of Nanotubes, "Science and application of nanotubes" KLUWER Academic Publishers, edition n.d., USA, 2002, páginas 223-225, 205-214.
- [21]. Aitiip Technology Centre (2016) Materiales con Nanotubos de Carbono. Recuperado el 02 de Noviembre de 2016 de <http://www.aitiip.com/en/news/materiales-con-nanotubos-de-carbono.html>
- [22]. Alonso J.A. (2007) Propiedades de los nanotubos de carbono, ¿Qué los hace interesantes? Recuperado el 02 de Noviembre de http://www.inta.es/noticias/documentos/Alonso_J_A.pdf
- [23]. AndradeGuel, M. L., López López, L. I., & Sáenz Galindo, A. Nanotubos de carbono: funcionalización y aplicaciones biológicas. *Revista Mexicana de Ciencia Farmacéuticas* **43,3** (2012) 9 - 18.
- [24]. Miller, A. J., Hatton, R. A., & Silva S., R. P. Water-soluble multiwall-carbon-nanotube-polythiophene composite for bilayer photovoltaics. *Applied Physics Letters*, **89** (2006) 123115-1 - 123115-3.
- [25]. Lee, W. J., Ramasamy, E., Lee, D. Y., & Song, S. J., Efficient dye-sensitized solar cells with catalytic multiwall carbon nanotube counter electrodes. *Letter*, **1** (2009) 1145-11749.
- [26]. Piacente P.J. (Julio 2011), Nanotubos de carbono permiten el almacenamiento indefinido de energía. Recuperado el 03 de Noviembre de 2016 de http://www.tendencias21.net/Nanotubos-de-carbono-permiten-el-almacenamiento-indefinido-de-energia_a7050.html
- [27]. SINC (2014) Mejoran nanocompuestos poliméricos para aviación. Recuperado el 03 de noviembre de 2016 de <http://www.agenciasinc.es/Noticias/Mejoran-nanocompuestos-polimericos-para-aviacion>
- [28]. Gennett T., Raffaele R.P., Landi B.J. and Heben M.J. (2008) US 7,361,430 B1. United States Patent.
- [29]. Chaturvedi P., Verma P., Singh A., Chaudhary P.K., Harsh, and Basu P.K., Carbon Nanotube–Purification and Sorting Protocols, *Defence Science Journal*, **58** (2008) pp. 591-599.
- [30]. Musumeci A. W., Silva G. G., Martens W. N., Waclawik E. R. and Frost R. L, Thermal Decomposition And Electron Microscopy studies Of Single-Walled Carbon Nanotubes, **88** (2007) pp. 885-891.

- [31]. Barkauskas, J., Stankeviciene I., and Selskis A., A novel purification method of carbon nanotubes by high-temperature treatment with tetrachloromethane, Elsevier, **71** (2010) pp. 331 - 336.
- [32]. Fogden S., Verdejo R., Cottam B., Shaffer M., Purification of single walled carbon nanotubes: The problem with oxidation debris, Elsevier **460** (2008) pp. 162-167.
- [33]. Hu H., Zhao B., Itkis M.E. and Haddon R. C., Nitric Acid Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes, J. Phys. Chem. B **107** (2003) pp 13838-13842.
- [34]. Yang Y., Xie L., Chen Z., Liu M., Zhu T., Liu Z., Purification and length separation of single-walled carbon nanotubes using chromatographic method, Elsevier **155** (2005) pp 455-460.
- [35]. Yu A., Bekyarova E., Itkis M.E., Fakhruddinov D., Webster R. and Haddon R.C., Application of Centrifugation to the Large-Scale Purification of Electric Arc-Produced Single-Walled Carbon Nanotubes, J. AM. CHEM. SOC. **128** (2006) pp 9902-9908.
- [36]. Ling X., Wei Y., Zou L. and Xu S., The effect of different order of purification treatments on the purity of multiwalled carbon nanotubes, Applied Surface Science **276** (2013) 159-166
- [37]. Su S., Chiang W., Lin C. y Yokoyama M., Multi-wall carbon nanotubes: Purification, morphology and field emission performance, Physica E **40** (2008) 2322-2326.
- [38]. Murphy R., Coleman J. N., Cadek M., McCarthy B., Bent M., Drury A., Barklie R.C. y Blau W.J., High-Yield, Nondestructive Purification and Quantification Method for Multi-walled Carbon Nanotubes, J. Phys. Chem. B **106** (2002) 3087-3091.
- [39]. Chen C., Chen M., Leu F., Hsu S., Wang S., Shi S. y Chen Ch., Purification of multi-walled carbon nanotubes by microwave digestion method, Diamond and Related Materials **13** (2004) 1182-1186.
- [40]. Sookg D.A., Espectroscopía Raman, Métodos de Rayos X, Espectroscopía de Absorción Infrarroja, Aplicaciones de las mediciones de absorción de radiación Ultravioleta y Visible, Nueva Editorial Interamericana, 2ª edición, *Análisis Instrumental*, México, 1986, pp. 276-291, 447-473, 221 - 274, 179-200.
- [41]. Willard H., Merritt L. Jr., Dean J., Espectroscopía de Raman, Métodos de Rayos X, Espectroscopía Infrarroja, Instrumentación de Absorción Ultravioleta y Visible, C.E.C.S.A., 5ª edición, Métodos Instrumentales de Análisis, México, 1982, pp. 217-225, 287-325, 175 - 199, 61-101.
- [42]. Mireaver28 (Septiembre 2015), Espectroscopía Raman, recuperado el 01 de Mayo de 2017 de <https://quiminstrument2015.wordpress.com/2015/09/25/espectroscopia-raman/>
- [43]. Domingo C., Santoro G., Espectroscopía Raman de nanotubos de carbono, Óptica Pura y Aplicada **40** (2007) 175-186.
- [44]. Jansen R., Wallis P., Fabricación, caracterización y uso de Nanotubos de carbono de una sola pared, Materias materiales, **4.1** (2009) 23.
- [45]. Su S., Chiang W., Lin C. y Yokoyama M., Multi-wall carbon nanotubes: Purification, morphology and field emission performance, Physica E **40** (2008) 2322-2326.

- [46]. Sacille P., Noren B., Holley J., Characterization of carbon nanotubes and carbon nanotube-epoxy-composites, Canada, 2012.
- [47]. Raymundo-Piñero E., Cacciaguerra T., Simon P. y Beguin F., A single step process for the simultaneous purification and opening of multiwalled carbon nanotubes, *Chemical Physics Letters* **412** (2005) 184-189.
- [48]. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Saito R., Jorio A., Raman spectroscopy of carbon nanotubes, *Physics Reports* **409** (2005) 47–99.
- [49]. CSIC (Mayo 2017) Cristalografía, Recuperado el 10 de Mayo de 2017 de <http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/>
- [50]. ICMA (n.d.) Difracción con Rayos X, Recuperado el 10 de Mayo de 2017 de <https://www.unizar.es/icma/divulgacion/pdf/pdfdifraccionrayos.pdf>
- [51]. Ehu (2006) Caracterización de Materiales Cristalinos- Práctica Guiada, Recuperado el 10 de Mayo de 2017 de <http://www.ehu.eus/imacris/PIE06/web/DRXP.htm>
- [52]. Silverstein R., Bassler, G., Morrill T., Espectrometría Infrarroja, Espectrometría ultravioleta, DIANA, 2ª edición, Identificación Espectrometría de Compuestos Orgánicos, México, 1980, pp. 85- 97, 243-251.
- [53]. Salomón F. (2015) Tecnología NIR, sus Usos y Aplicaciones, Recuperado el 11 de Mayo de 2017 de <http://www.engormix.com/balanceados/articulos/tecnologia-nir-sus-usos-t32534.htm>
- [54]. QUIORED (2004) Elucidación estructural: espectroscopía de infrarrojo, Recuperado el 17 de Mayo de 2017 de <http://www.ugr.es/~quiorred/espec/ir.htm>
- [55]. Morales Arias O. S., Instrumentación, Perkin-Elmer, 1ª edición, ESPECTROSCOPIA de ULTRAVIOLETA VISIBLE, México, 1985, pp. 23-33.
- [56]. ECURED. (n.d.) Microscopio Electrónico de Barrido, Recuperado el 05 de Mayo de 2017 , de http://www.ecured.cu/Microscopio_electr%C3%B3nico_de_barrido
- [57]. Universidad de los Andes (n.d.) Microscopía de Barrido de Electrones, Recuperado el 22 de Mayo de 2017 de <https://investigaciones.uniandes.edu.co/es/microscopio-electronico-de-barrido-meb/>
- [58]. Universitat Politècnica de València. (2012). Servicio de Microscopia Electrónica. Recuperado el 05 de Mayo de 2017 de: <http://www.upv.es/entidades/SME/info/753120normalc.html>
- [59]. Sanjuán Fernández C. (n.d.) La microscopía electrónica de barrido SEM (I) Concepto y usos. Recuperado el 22 de Mayo de 2017 de: <https://www.patologiasconstruccion.net/2012/12/la-microscopia-electronica-de-barrido-sem-i-concepto-y-usos/>
- [60]. Equipos y Laboratorio de Colombia S.A.S. (n.d.) Qué es y cómo funciona el microscopio electrónico de barrido. Recuperado el 22 de Mayo de 2017 de: http://www.equiposylaboratorio.com/sitio/contenidos_mo.php?it=2551
- [61]. Raisman J. S. et al. (n.d.) Microscopía electrónica: Barrido y Transmisión. Recuperado el 22 de Mayo de 2017 de: <http://www.biologia.edu.ar/microscopia/meb.htm>

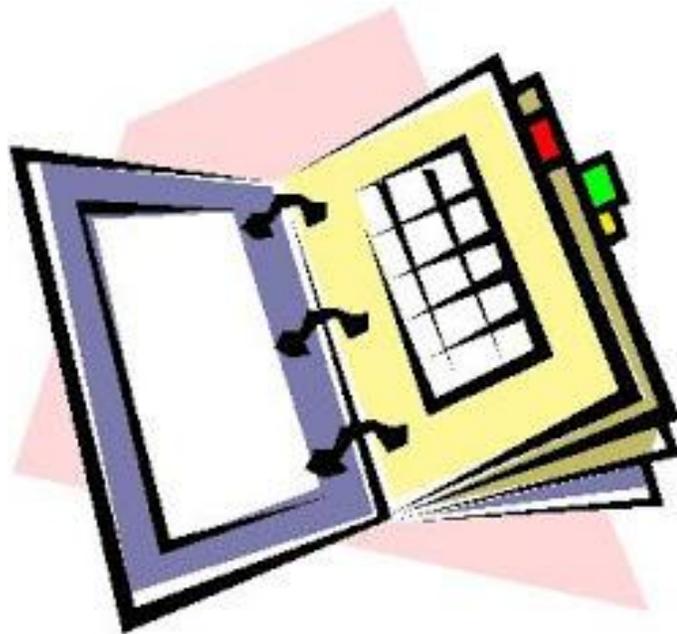
- [62]. Leadley D. (2010) Transmission Electron Microscopy (TEM). Recuperado el 23 de Mayo de 2017 de:
<https://www2.warwick.ac.uk/fac/sci/physics/current/postgraduate/regs/mpags/ex5/techniques/structural/tem/>
- [63]. Cruz Chairez C.A., Síntesis de Nanoestructuras de Carbono por la técnica de depósito químico pirolítico ultrasónico (Tesis de Licenciatura), IPN-ESIQIE, Ciudad de México (2016).
- [64]. Ávila Velasco M.A., Aplicación de un diseño experimental 2^{4+1} en la purificación de nanotubos de carbono de pared simple obtenidos por descarga de arco eléctrico (Tesis de Licenciatura), IPN-ESIQIE, Ciudad de México (2013).
- [65]. Kuhlmann U., H. Jantoljak, N. Pfander, P. Bernier, C. Journet, C. Thomsen, Infrared active phonons in single-walled carbon nanotubes, *Chemical Physics Letters* 294 (1998) 237–240.
- [66]. Kim U.J., Furtado C.A., Liu X., Chen G. and Eklun P.C., Raman and IR Spectroscopy of Chemically Processed Single-Walled Carbon Nanotubes, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 15437-15445.
- [67]. Kim U. J., Liu X. M., Furtado C. A., Chen G., Saito R., Jiang J., Dresselhaus M. S. and Eklund P. C., Infrared- Active Vibrational Modes of Single-Walled Carbon Nanotubes, *PRL* 95, 157402 (2006), 1- 4.
- [68]. Shahnawaz S., Sohrabi B., Najafi M., The investigation of functionalization role in multi-walled carbon nanotubes dispersion by surfactants, Department of Chemistry, Surface Chemistry Research Laboratory, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran 2010.
- [69]. HamH.T., Choi Y.S., Chee M.G., Cha M.H. and Chung I.J., PEDOT-PSS/Single-wall Carbon Nanotubes Composites, *Polymer Engineering and Science* 48, 1(2008) 1-10.
- [70]. Hennrich F., Lebedkin S., Malik S., Tracy J., Marczewski M., Rösner H. and Kappes M., Preparation, characterization and applications of free-standing single walled carbon nanotube thin Films, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 2273-2277.
- [71]. Kataura H., Kumazawa Y., Maniwa Y., Umezumi I., Susuki S. ,Ohtsuka Y. and Achiba Y., Optical Properties of Single-Wall Carbon Nanotubes, *Synthetic Metals* 103(1999) 2555-2558.

REFERENCIAS DE FIGURAS

- [A]. Palacios J., (2012) Química, Recuperado el día 17 de Octubre de 2016 de <http://jazminpalaciosg108.blogspot.mx/2012/03/alotropos-del-carbono.html>
- [B]. N.D. (2016) Wikipedia. Recuperado el día 17 de Octubre de 2016 de https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/9/90/Amorphous_Carbon.png
- [C]. Yerga D. M. (n.d.) Curiosidades de un químico soñador, Recuperado el día 22 de Junio de 2016 de http://ies.isidradeguzman.alcala.educa.madrid.org/departamentos/fisica/temas/enlace/covalente_3.html
- [D]. Nelson P. G. (n.d.) Introduction to Inorganic Chemistry, Recuperado el día 25 de Septiembre de 2016 de https://es.wikipedia.org/wiki/Estructura_cristalina
- [E]. N.D. (2010) Presentación del balón de la final de la Champions 2010, Recuperado el 14 de Noviembre de 2016 de <https://cajonddesastre.wordpress.com/tag/fullereno>
- [F]. Castaños E.(2015) El enlace en los compuestos del carbono, Recuperado el 14 de Noviembre de 2016 de <https://lidiakonlaquimica.wordpress.com/tag/nanotubos-de-carbono/>
- [G]. Pérez Corimayta A., Nanotubos de Carbono, Revista de Información Tecnología y Sociedad. **5** (2010) páginas 10-14.
- [H]. O'Connell M., Carbon nanotube peapod materials, Taylor & Francis Group, primera edición, Carbon nanotubes: properties and applications, USA, 2006, 3-5.
- [I]. Interempresas Net (08 de Febrero 2013) Nanotubos de carbono, el material de la nueva era. Recuperado el 02 de Noviembre de 2016, de <http://www.interempresas.net/MetalMecanica/Articulos/105592-Nanotubos-de-carbono-el-material-de-la-nueva-era.html>
- [J]. García Álvarez, M. (23 de Mayo de 2012). tukimica un paseo por la ciencia. Recuperado el 20 de Abril de 2016, de Curación con Nanotubos de carbono: <http://tukimica.blogspot.mx/2012/05/curacion-con-nanotubos.html>
- [K]. Caracciolo, P. C., Cortez Tornello, P. R., Buffa, F., MontiniBallarin, F., Cuadrado, T. R., & Abraham, G. A. Pequeñas fibras, grandes aplicaciones. Ciencia Hoy 21, **121**(2011) paginas 57-64.
- [L]. Laureano C., (2015). La nanotecnología y los materiales de construcción, Recuperado el 16 de Febrero de 2017 de Nuevas Tecnologías y Materiales: <http://nuevastechnologiasymateriales.com/la-nanotecnologia-y-los-materiales-de-construccion/>

- [M] . Barkauskas, J., Stankeviciene I., and Selskis A., A novel purification method of carbon nanotubes by high-temperature treatment with tetrachloromethane, Elsevier, **71** (2010) pp 331 – 336.
- [N] . Castaños E. (2015). Lidia Con La Química, Recuperado el 16 de Febrero de 2017 de Cromatografía de Líquidos: <https://lidiakonlaquimica.wordpress.com/tag/cromatografia-de-liquidos/page/2/>
- [O] . Yu A., Bekyarova E., Itkis M.E., Fakhruddinov D., Webster R. and Haddon R.C., Application of Centrifugation to the Large-Scale Purification of Electric Arc-Produced Single-Walled Carbon Nanotubes, J.AM. CHEM. SOC. **128** (2006) 9902-9908.
- [P] . Jun W., Yu Ch., Rihong L., Hongxing D., Long Z., Mustafa L., Jonathan N. C. and Werner J. B. (2011) Nonlinear Optical Properties of Graphene and Carbon Nanotube Composites. Recuperado el 09 de febrero de 2017 de World's largest Science, Technology & Medicine Open Access book Publisher: <http://www.intechopen.com/books/carbon-nanotubes-synthesis-characterization-applications/nonlinear-optical-properties-of-graphene-and-carbon-nanotube-composites>
- [Q] . Domingo C., Santoro G., Espectroscopía Raman de nanotubos de carbono, Óptica Pura y Aplicada **40** (2007) 175-186.
- [R] . Willard H., Merritt L. Jr., Dean J., Métodos de Rayos X, C.E.C.S.A., 5ª edición, Métodos Instrumentales de Análisis, México, 1982, pp287-325.
- [S] . Salomón F. (2015) Tecnología NIR, sus Usos y Aplicaciones, Recuperado el 11 de Mayo de 2017 de <http://www.engormix.com/balanceados/articulos/tecnologia-nir-sus-usos-t32534.htm>
- [T] . QUIORED (2004) Elucidación estructural: espectroscopía de infrarrojo, Recuperado el 17 de Mayo de 2017 de <http://www.ugr.es/~quiorred/espec/ir.htm>
- [U] . Arias R et al. (n.d.) Espectrofotómetro UV, Recuperado el 12 de Mayo de 2017 de <https://www.emaze.com/@AZRZIRWC/ESPECTROFOTOMETRO>
- [V] . Morales Arias O. S., Instrumentación, Perkin-Elmer, 1ª edición, ESPECTROSCOPIA de ULTRAVIOLETA VISIBLE, México, 1985, pág. 27.
- [W] . Major Differences () 12 Differences between Scanning Electron Microscope and Transmission Electron Microscope (SEM vs. TEM). Recuperado el 23 de Mayo de 2017 de: http://www.major-differences.com/2016/08/difference-between-sem-and-tem.html#.WSO_wuuGPIU

ANEXOS



ANEXO 1: Hoja de Seguridad del Dicloroetano

Fichas Internacionales de Seguridad Química

1,2-DICLOROETANO		ICSC: 0250
DATOS IMPORTANTES		
<p>ESTADO FÍSICO; ASPECTO: Líquido viscoso incoloro, de olor característico. Vira a oscuro por exposición al aire, a la humedad y la luz.</p> <p>PELIGROS FÍSICOS: El vapor es más denso que el aire y puede extenderse a ras del suelo; posible ignición en punto distante. Como resultado del flujo, agitación, etc., se pueden generar cargas electrostáticas.</p> <p>PELIGROS QUÍMICOS: La sustancia se descompone al calentarla intensamente, y al arder produciendo humos tóxicos y corrosivos, incluyendo cloruro de hidrógeno (ICSC 0163) y fosgeno (ICSC 0007). Reacciona violentamente con aluminio, metales alcalinos, amidas alcalinas, amoníaco, bases, oxidantes fuertes. Ataca a muchos metales en presencia de agua. Ataca el plástico.</p> <p>LÍMITES DE EXPOSICIÓN: TLV: 10 ppm como TWA; A4 (no clasificable como cancerígeno humano) (ACGIH 2004). MAK: H (absorción dérmica), Cancerígeno: categoría 2 (DFG 2004).</p>	<p>VÍAS DE EXPOSICIÓN: La sustancia se puede absorber por inhalación del vapor, a través de la piel y por ingestión.</p> <p>RIESGO DE INHALACIÓN: Por evaporación de esta sustancia a 20°C se puede alcanzar muy rápidamente una concentración nociva en el aire.</p> <p>EFFECTOS DE EXPOSICIÓN DE CORTA DURACIÓN: El vapor irrita los ojos, la piel y el tracto respiratorio. La inhalación del vapor puede originar edema pulmonar (ver Notas). La sustancia puede afectar al sistema nervioso central, riñón e hígado, dando lugar a alteraciones funcionales.</p> <p>EFFECTOS DE EXPOSICIÓN PROLONGADA O REPETIDA: El contacto prolongado o repetido con la piel puede producir dermatitis. Esta sustancia es probablemente carcinógena para los seres humanos.</p>	
PROPIEDADES FÍSICAS		
<p>Punto de ebullición: 83.5 °C Punto de fusión: -35.7 °C Densidad relativa (agua = 1): 1.235 Solubilidad en agua, g/100 ml: 0.87 Presión de vapor, kPa a 20 °C: 8.7 Densidad relativa de vapor (aire = 1): 3.42</p>	<p>Densidad relativa de la mezcla vapor/aire a 20 °C (aire = 1): 1.2 Punto de inflamación: 13 °C c.c. Temperatura de autoignición: 413 °C Límites de explosividad, % en volumen en el aire: 6.2-16 Coeficiente de reparto octanol/agua como log Pow: 1.48</p>	
DATOS AMBIENTALES		
NOTAS		
<p>Está indicado un examen médico periódico dependiendo del grado de exposición. Los síntomas del edema pulmonar no se ponen de manifiesto, a menudo, hasta pasadas algunas horas y se agravan por el esfuerzo físico. Reposo y vigilancia médica son, por ello, imprescindibles. Debe considerarse la inmediata administración de un aerosol adecuado por un médico o persona por él autorizada. Esta ficha ha sido parcialmente actualizada en octubre de 2005: ver Límites de exposición, Respuesta de emergencia</p>		
INFORMACIÓN ADICIONAL		
Nota legal	<p>Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales. Su posible uso no es responsabilidad de la CE, el IPCS, sus representantes o el INSHT, autor de la versión española.</p>	
© IPCS, CE 2005		

Fichas Internacionales de Seguridad Química

1,2-DICLOROETANO		ICSC: 0250	
		Marzo 1995	
Dicloruro de etileno		Dicloruro de 1,2-etileno	Cloruro de etileno
CAS:	107-06-2	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ / $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	 
RTECS:	KI0525000	Masa molecular: 98.96	
NU:	1184		
CE Índice Anexo I:	602-012-00-7		
CE / EINECS:	203-458-1		

TIPO DE PELIGRO / EXPOSICIÓN	PELIGROS AGUDOS / SÍNTOMAS	PREVENCIÓN	PRIMEROS AUXILIOS / LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	Altamente inflamable. En caso de incendio se desprenden humos (o gases) tóxicos e irritantes.	Evitar las llamas, NO producir chispas y NO fumar.	Polvo, agua pulverizada, espuma, dióxido de carbono.
EXPLOSIÓN	Las mezclas vapor/aire son explosivas.	Sistema cerrado, ventilación, equipo eléctrico y de alumbrado a prueba de explosión. Evitar la generación de cargas electrostáticas (p. ej. con conexión a tierra). NO utilizar aire comprimido para llenar, vaciar o manipular.	En caso de incendio: mantener fríos los bidones y demás instalaciones rociando con agua.

EXPOSICIÓN		¡EVITAR TODO CONTACTO!	¡CONSULTAR AL MÉDICO EN TODOS LOS CASOS!
Inhalación	Dolor abdominal. Tos. Vértigo. Somnolencia. Dolor de cabeza. Náuseas. Dolor de garganta. Pérdida del conocimiento. Vómitos. Síntomas no inmediatos (ver Notas)	Ventilación, extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo. Posición de semiincorporado. Respiración artificial si estuviera indicada. Proporcionar asistencia médica.
Piel	Enrojecimiento.	Guantes de protección.	Quitar las ropas contaminadas. Aclarar y lavar la piel con agua y jabón. Proporcionar asistencia médica.
Ojos	Enrojecimiento. Dolor. Visión borrosa.	Gafas ajustadas de seguridad, pantalla facial o protección ocular combinada con protección respiratoria.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad), después proporcionar asistencia médica.
Ingestión	Calambres abdominales. Diarrea. (Ver Inhalación).	No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo. Lavarse las manos antes de comer.	No dar nada a beber. Proporcionar asistencia médica.

DERRAMES Y FUGAS	ENVASADO Y ETIQUETADO
¡Evacuar la zona de peligro! Recoger, en la medida de lo posible, el líquido que se derrama y el ya derramado en recipientes herméticos. Absorber el líquido residual en arena o absorbente inerte y trasladarlo a un lugar seguro. NO verterlo en el alcantarillado. Protección personal: equipo autónomo de respiración.	Envase irrompible; colocar el envase frágil dentro de un recipiente irrompible cerrado. No transportar con alimentos y piensos. Contaminante marino. Clasificación UE Símbolo: F, T R: 45-11-22-36/37/38; S: 53-45 Nota: E Clasificación NU Clasificación de Peligros NU: 3; Riesgos Subsidiarios de las NU: 6.1 Grupo de Envasado NU: II
RESPUESTA DE EMERGENCIA	ALMACENAMIENTO
Ficha de Emergencia de Transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-30GTF-1-II. Código NFPA: H2; F3; R0;	A prueba de incendio. Separado de oxidantes fuertes, alimentos y piensos, materiales incompatibles. Ver Peligros Químicos. Mantener en lugar fresco y seco

IPCS
International
Programme on
Chemical Safety



Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión Europea © IPCS, CE 2005

ANEXO 2: Hoja de Seguridad del Ácido Nítrico

Fichas Internacionales de Seguridad Química			
ÁCIDO NÍTRICO			
ICSC: 0183 Octubre 2006			
CAS: 7697-37-2 RTECS: QU5775000 NU: 2031 CE Índice Anexo I: 007-004-00-1 CE / EINECS: 231-714-2	Ácido nítrico concentrado (70%) HNO ₃ Masa molecular: 63,0		
			
TIPO DE PELIGRO / EXPOSICIÓN	PELIGROS AGUDOS / SÍNTOMAS	PREVENCIÓN	PRIMEROS AUXILIOS / LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	No combustible pero facilita la combustión de otras sustancias. En caso de incendio se desprenden humos (o gases) tóxicos e irritantes. El calentamiento intenso puede producir aumento de la presión con riesgo de estallido.	NO poner en contacto con sustancias inflamables. NO poner en contacto con productos químicos combustibles u orgánicos.	En caso de incendio en el entorno: NO espuma.
EXPLOSIÓN	Riesgo de incendio y explosión en contacto con muchos compuestos orgánicos frecuentes.		En caso de incendio: mantener fríos los bidones y demás instalaciones rociando con agua.
EXPOSICIÓN		¡EVITAR TODO CONTACTO!	¡CONSULTAR AL MÉDICO EN TODOS LOS CASOS!
Inhalación	Sensación de quemazón. Tos. Dificultad respiratoria. Jadeo. Dolor de garganta. Síntomas no inmediatos (ver Notas).	Ventilación, extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo. Posición de semiincorporado. Respiración artificial si estuviera indicada. Proporcionar asistencia médica inmediatamente.
Piel	Quemaduras cutáneas graves. Dolor. Decoloración amarilla.	Guantes de protección. Traje de protección.	Quitar las ropas contaminadas. Aclarar la piel con agua abundante o ducharse. Proporcionar asistencia médica.
Ojos	Enrojecimiento. Dolor. Quemaduras..	Pantalla facial o protección ocular combinada con protección respiratoria.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad). Proporcionar asistencia médica inmediatamente.
Ingestión	Dolor de garganta. Dolor abdominal. Sensación de quemazón en la garganta y el pecho. Shock o colapso. Vómitos.	No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo.	NO provocar el vómito. Dar a beber uno o dos vasos de agua. Reposo. Proporcionar asistencia médica.
DERRAMES Y FUGAS		ENVASADO Y ETIQUETADO	
¡Evacuar la zona de peligro! Consultar a un experto. Protección personal adicional: traje de protección completa incluyendo equipo autónomo de respiración. Ventilar. Recoger el líquido procedente de la fuga en recipientes precintables. Neutralizar cuidadosamente el residuo con carbonato sódico. Eliminarlo a continuación con agua abundante. NO absorber en serrín u otros absorbentes combustibles.		Envase irrompible; colocar el envase frágil dentro de un recipiente irrompible cerrado. No transportar con alimentos y piensos. Clasificación UE Símbolo: O, C R: 8-35 S: (1/2-)23-26-36-45 Nota: B Clasificación NU Clasificación de Peligros NU: 8 Riesgos Subsidiarios de las NU: 5.1 Grupo de Envasado NU: I Clasificación GHS Peligro Puede ser corrosiva para los metales. Mortal en caso de ingestión. Provoca graves quemaduras en la piel y lesiones oculares. Provoca daños en las vías respiratorias si se inhala. Provoca daños en el tracto digestivo por ingestión. Provoca daños en las vías respiratorias y en los dientes tras exposición prolongada o repetida si se inhala.	
RESPUESTA DE EMERGENCIA		ALMACENAMIENTO	
Ficha de Emergencia de Transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-80S2031-I Código NFPA: H4; F0; R0; OX		Separado de sustancias combustibles y reductoras, bases y de alimentos y piensos orgánicos. Mantener en lugar fresco, seco y bien ventilado.	
Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión Europea © CE, IPCS, 2007			
			

Fichas Internacionales de Seguridad Química

ÁCIDO NÍTRICO		ICSC: 0183
DATOS IMPORTANTES		
<p>ESTADO FÍSICO; ASPECTO Líquido incoloro a amarillo, de olor acre.</p> <p>PELIGROS QUÍMICOS La sustancia se descompone al calentarla suavemente, produciendo óxidos de nitrógeno. La sustancia es un oxidante fuerte y reacciona violentamente con materiales combustibles y reductores, p.ej. turpentina, carbón, alcohol. La sustancia es un ácido fuerte, reacciona violentamente con bases y es corrosiva para los metales, formando gas combustible (hidrógeno-ver FISQ:0001). Reacciona violentamente con compuestos orgánicos.</p> <p>LÍMITES DE EXPOSICIÓN TLV: 2 ppm como TWA, 4 ppm como STEL; (ACGIH 2006). MAK: Ilb (no establecido pero hay datos disponibles) (DFG 2008).</p>	<p>VÍAS DE EXPOSICIÓN Efectos locales graves por todas las vías de exposición.</p> <p>RIESGO DE INHALACIÓN Por evaporación de esta sustancia a 20°C se puede alcanzar muy rápidamente una concentración nociva en el aire.</p> <p>EFFECTOS DE EXPOSICIÓN DE CORTA DURACIÓN La sustancia es corrosiva para los ojos, la piel y el tracto respiratorio. Corrosiva por ingestión. La inhalación puede causar edema pulmonar (ver Notas). Los efectos pueden aparecer de forma no inmediata (ver Notas).</p> <p>EFFECTOS DE EXPOSICIÓN PROLONGADA O REPETIDA Los pulmones pueden resultar afectados por la exposición prolongada o repetida al vapor. La sustancia puede afectar a los dientes, dando lugar a erosión dental.</p>	
PROPIEDADES FÍSICAS		
<p>Punto de ebullición: 121°C Punto de fusión: -41,6°C Densidad relativa (agua = 1): 1,4 Solubilidad en agua: miscible Presión de vapor, kPa a 20°C: 6,4 Densidad relativa de vapor (aire = 1): 2,2</p>	<p>Densidad relativa de la mezcla vapor/aire a 20°C (aire = 1): 1,07 Coeficiente de reparto octanol/agua como log Pow: -0,21</p>	
DATOS AMBIENTALES		
NOTAS		
<p>Está indicado un examen médico periódico dependiendo del grado de exposición. Los síntomas del edema pulmonar no se ponen de manifiesto hasta que han pasado unas pocas horas o incluso días y se agravan con el esfuerzo físico. Esta Ficha ha sido parcialmente actualizada en enero de 2008: ver Límites de exposición.</p>		
INFORMACIÓN ADICIONAL		
<p>Límites de exposición profesional (INSHT 2011): VLA-EC: 1 ppm, 2,6 mg/m³</p> <p>Notas: Agente químico que tiene un valor límite indicativo por la UE</p>		
NOTA LEGAL	<p>Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales. Su posible uso no es responsabilidad de la CE, el IPCS, sus representantes o el INSHT, autor de la versión española.</p>	
© IPCS, CE 2007		