

ANEXO A Instalación experimental

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

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

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

A.1 Instalación experimental de purificación

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

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

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

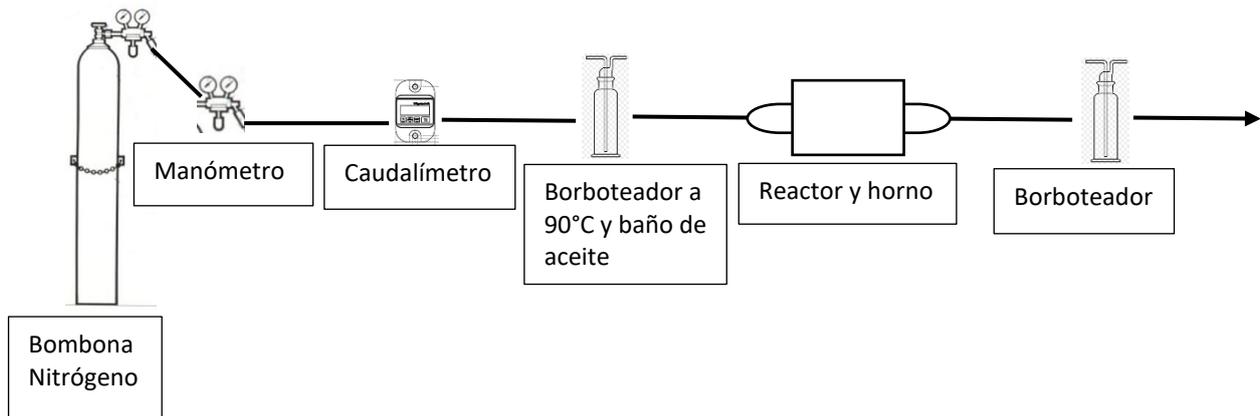


Figura A.1. Esquema de la instalación experimental.

A.1.1 Sistema de alimentación de gas

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

A.1.1.1 Gas nitrógeno

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

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

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

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

A.1.1.2 Caudalímetro digital

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



Figura A.2 Caudalímetro digital.

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

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

A.1.1.3 Borboteador

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



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

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

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

A.1.2 Sistema de purificación

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

A.1.2.1 Reactor cilíndrico de cuarzo

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

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



Figura A.4 Reactor cilíndrico de cuarzo.

A.1.2.2 Horno eléctrico

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

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



Figura A.5 Horno eléctrico.

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

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



Figura A.6 Horno eléctrico.

A.1.3 Sistema de análisis

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

A.1.3.1 *Análisis termogravimétrico*

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

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



Figura A.7 TG 209 F1 Libra, TGA.

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

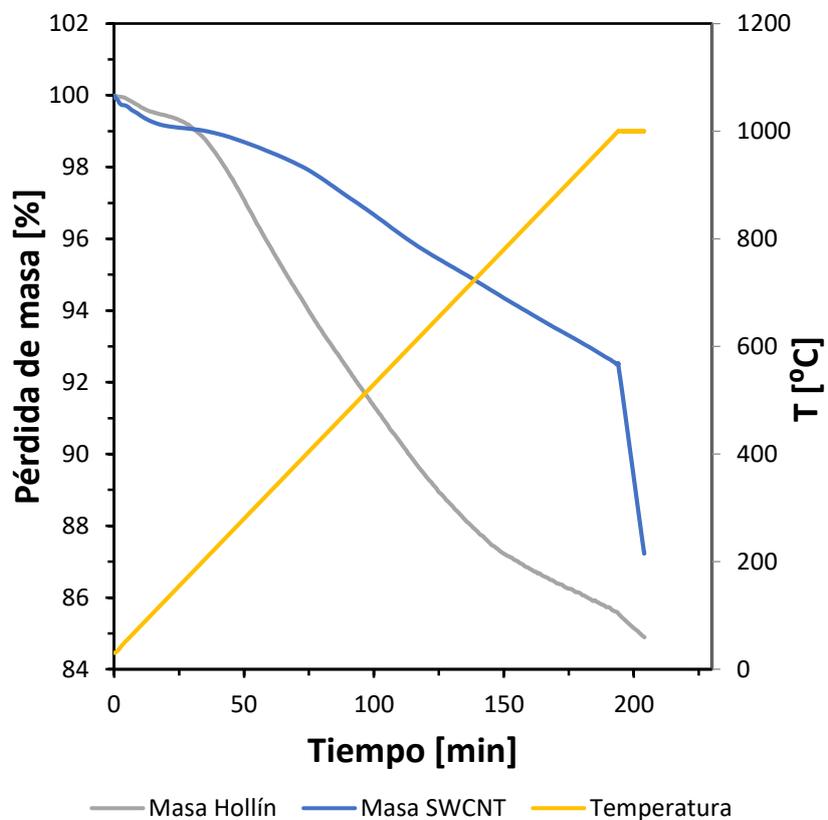


Figura A.8 Análisis termo gravimétrico de SWCNTs 4/1 y HG, atmosfera de N₂ a 5°C/min.

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

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

A.1.3.2 Análisis espectroscópico óptico UV-VIS y NIR

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

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



Figura A.9 Espectroscopio UV-VIS.



Figura A.10 Espectroscopio NIR.

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

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

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

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

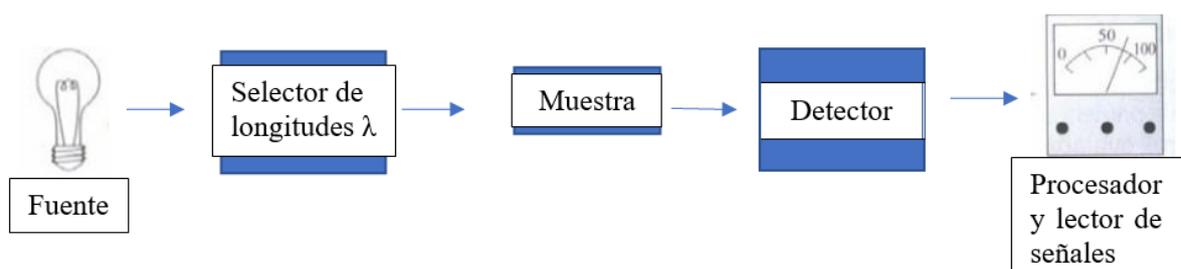


Figura A.11 Esquema del espectroscopio óptico.

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

A.1.3.3 Análisis de tamaño de partícula

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



Figura A.12 Zetasizer Nano ZS.

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

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

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

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

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

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

ANEXO B Técnicas de caracterización

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

B.1 Espectroscopía Raman

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

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

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

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

B.2 Difracción de Rayos X

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

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

B.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

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

B.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

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

ANEXO C Preparación y análisis de las muestras

C.1 Preparación de las muestras

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



Figura C.1 Balanza.

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

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

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



Figura C.2 Estufa.

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

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

C.2 Preparación de SDBS

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

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

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

C.3 Dispersión de las muestras

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

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

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



Figura C.3 Punta de ultrasonidos.

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



Figura C.4 Centrifugadora.

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

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

C.4 Tratamiento con ácido

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



Figura C.5 Reflujo, tratamiento ácido.

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

ANEXO D Perfil de temperaturas

D.1 Perfil de temperaturas

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

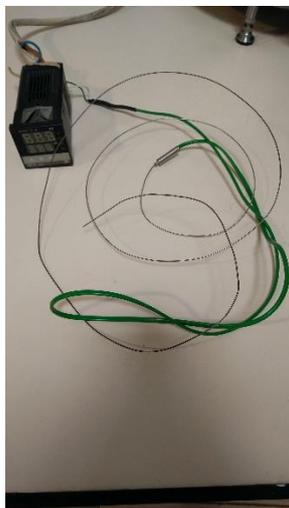


Figura D.1 Termopar.

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

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

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

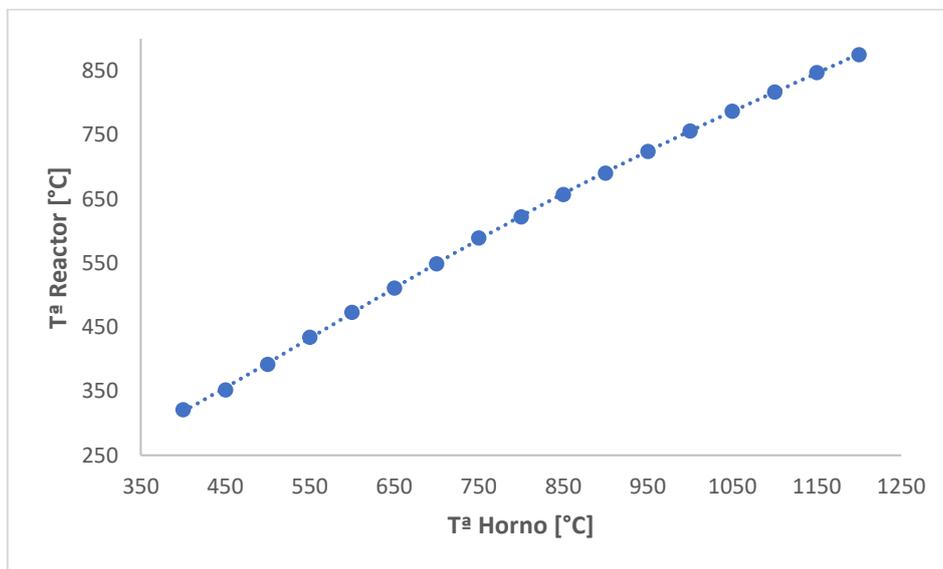


Figura D.2 Curva de calibrado de temperaturas del reactor, con una regresión polinómica ($R^2 = 0,9999$) y ecuación de la línea de tendencia ($y = -0,0000001090x^3 + 0,0000976780x^2 + 0,7674062607x + 0,7647058824$).

ANEXO E Resultados experimentales

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

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

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

Ecuación E.1

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

Ecuación E.2

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

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

E.1 Resultados de los experimentos sin vapor de agua

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

E.1.1 Resultados de SWCNTs 4/1

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

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

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

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

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

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

E.1.2 Resultados de HG

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

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

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

E.2 Resultados de los experimentos con vapor de agua

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

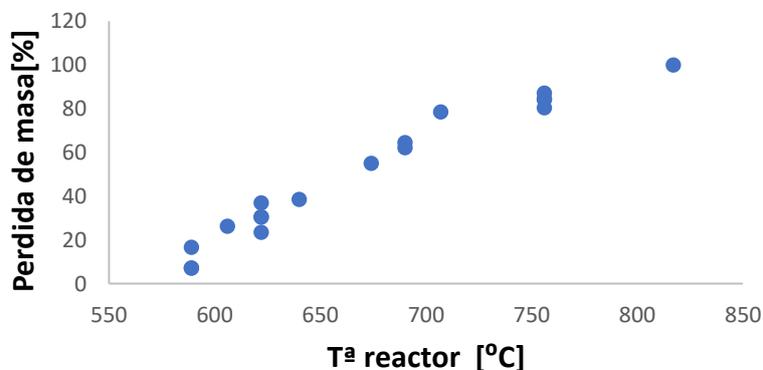
E.2.1 Resultados de HG

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

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

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

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



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

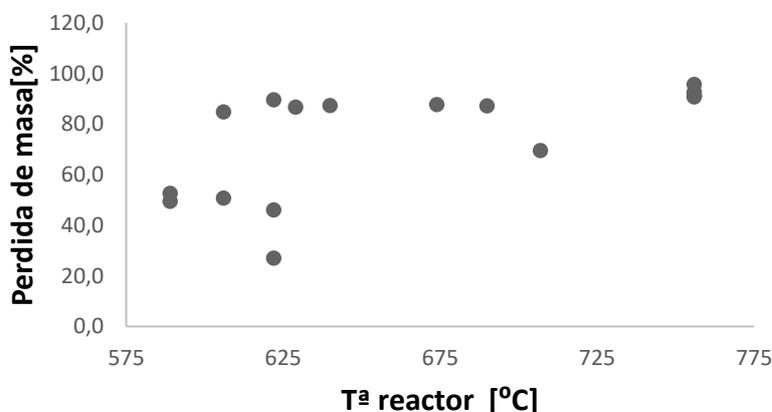
E.2.2 Resultados de SWCNTs 4/1

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

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

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

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



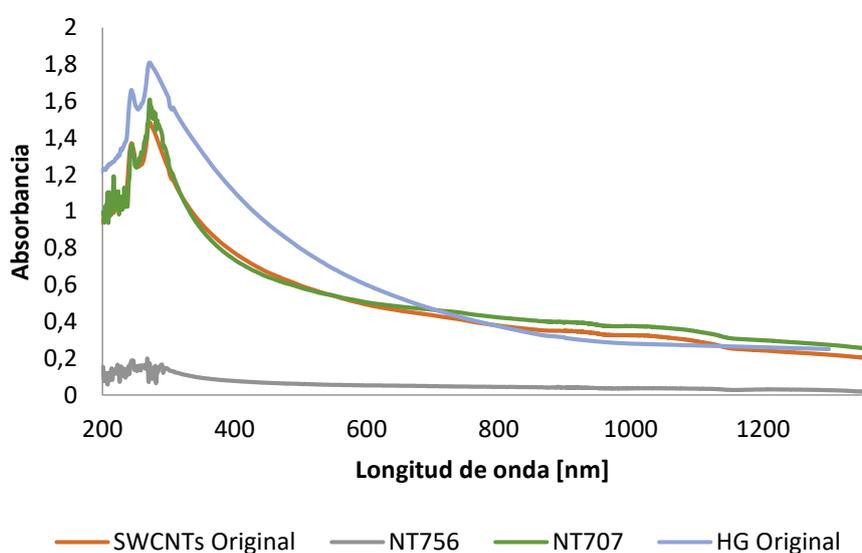
Gráfica E.2 Resultados de pérdida de masa frente a Tª del reactor para los experimentos con vapor de agua de SWCNTs 4/1.

E.3 Resultados de los análisis de espectroscopía óptica

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

E.3.1 Resultados de SWCNTs 4/1 y HG

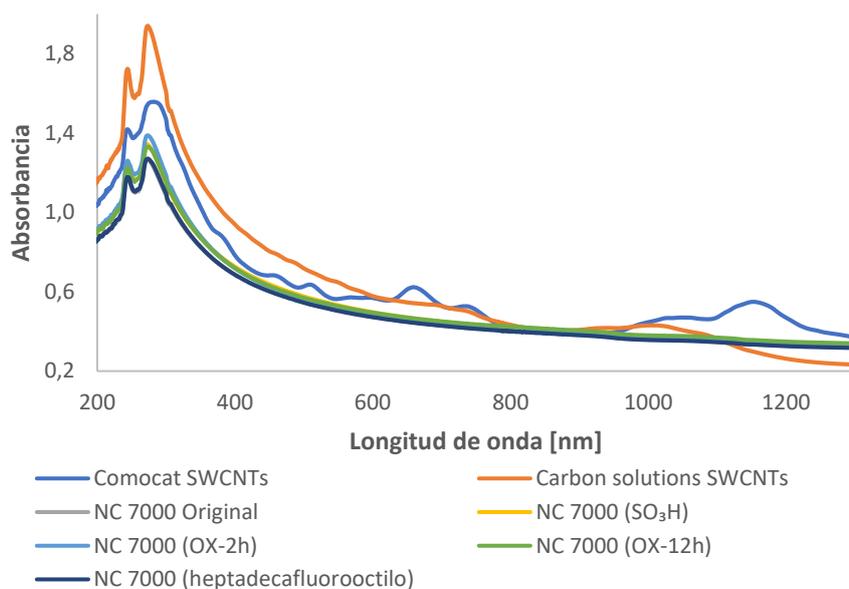
Se escogieron dos de las muestras de SWCNTs 4/1 tratadas, además de las originales de SWCNTs y HG, para los análisis de espectroscopía óptica UV-VIS y NIR (gráfica E.3).



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

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

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



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

E.4 Resultados de los análisis de tamaño de partícula

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

E.4.1 Resultados de SWCNTs 4/1

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

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

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

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

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