



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**SÍNTESIS DE NANOTUBOS DE CARBONO POR
PIRÓLISIS DE ALFA-PINENO: MODELADO MATEMÁTICO
Y VALIDACIÓN EXPERIMENTAL**

**TESIS presentada por:
JULIÁN LÓPEZ TINOCO**

**A la División de Estudios de Posgrado de la
Facultad de Ingeniería Química como
requisito parcial para obtener el
grado de:**

**MAESTRO EN CIENCIAS
EN
INGENIERÍA QUÍMICA**

Morelia, Mich.

Agosto 2009

Resumen

SÍNTESIS DE NANOTUBOS DE CARBONO POR PIRÓLISIS DE ALFA-PINENO: MODELADO MATEMÁTICO Y VALIDACIÓN EXPERIMENTAL

Por

Julián López Tinoco

Agosto del 2009

Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Dirigida por: Dr. Rafael Maya Yescas

El objetivo de este trabajo fue realizar y validar de manera experimental un modelo matemático para hacer más eficiente la producción de nanotubos de carbono (NTC). La síntesis de los NTC se llevó a cabo mediante el método de spray pirólisis variando los flujos del gas acarreador de 2.5 lpm a 7.5 lpm, manteniendo constante la concentración de catalizador y la temperatura de reacción. Los materiales obtenidos se caracterizaron mediante Análisis Termogravimétrico (TGA) y Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).

El modelo matemático fue desarrollado mediante la aplicación clásica de balance de masa y energía en un reactor tubular y resuelto utilizando el método de Cranck-Nicholson, el cual es el adecuado cuando se presentan ecuaciones diferenciales parciales (EDP) cuadráticas. Las variables que se utilizan en la síntesis son agrupadas en números adimensionales a fin de caracterizar físicamente al modelo matemático.

El modelo matemático predice el espesor de la capa de los NTC formados mediante el método de Spray pirólisis utilizando alfa-pineno como fuente botánica de carbono. Los NTC formados son de capa múltiple.

Dedicatoria

Dedico este trabajo primeramente a mi madre: Maria del Rosario; mis hermanos:
Carolina, Adrián, Alexandro, Griselda, Iris y Joseline.

A mis amigos, y a todos mis compañeros que siempre estuvieron conmigo en todo momento.

Contenido

	Página
Resumen	iii
Lista de tablas	viii
Lista de figuras	ix
Nomenclatura	xv
Agradecimientos	xviii
Capítulo 1. Marco Teórico	
1.1 Nanotubos de carbono	1
1.2. El carbono, formas alotrópicas y estructuras de los carbonos	2
1.2.1 Diagrama de fases del carbono	2
1.2.2 Hibridación del carbono	3
1.2.2.1 Hibridación sp^1	3
1.2.2.2 Hibridación sp^2	4
1.2.2.3 Hibridación sp^3	5
1.2.2.4 Hibridación intermedia entre sp^2 y sp^3	6
1.3 Clasificación de los nanotubos del carbono	8
1.3.1 Monocapa	8
1.3.2 Multicapa	9
1.3.3 Bicapa	10
1.3.4 Fulerita	10

1.4 Esquema cinético	11
1.4.1 Reacción de pirolisis	11
1.4.2 Depósito del Fe en la pared	12
1.5 Modelo del reactor	12
1.5.1 Modelos heterogéneos	12
1.5.2 Simulación del comportamiento del reactor en estado transitorio	13
1.5.3 Modelo unidimensional que considera los gradientes interfacial e intrapartícula	14
1.5.4 Modelo bidimensional	15
1.5.5 Modelo de Grove	15
 Capítulo 2. Antecedentes	
2.1 Descubrimiento de los nanotubos de carbono	17
2.2 Métodos de obtención de nanotubos de carbono	17
2.2.1 Método de descarga de arco	18
2.2.2. Método de vaporización láser o ablación láser	19
2.2.3. Método de depositación química en vapor o CVD	19
2.2.4. Método de alta presión (HiPCO)	21
2.2.5. Método de spray pirolisis	21
2.3. Aplicaciones de los nanotubos de carbono	22
2.4. Modelos matemáticos en la producción de los nanotubos de carbono	24
2.5 Producción de nanotubos de carbono	26

2.6 Mecanismos de crecimiento de los NTC	26
2.7 Planteamiento del problema	28
2.8 Hipótesis	29
2.9 Objetivos	29
2.9.1 Objetivo general	29
2.9.2 Objetivos específicos	30
Capítulo 3. Metodología	
3.1 Reactivos	31
3.2 Equipos	31
3.3 Síntesis de los nanotubos de carbono	32
3.3.1 Diseño de Experimentos	32
3.3.2 Preparación de la solución hidrocarburo-metaloceno	32
3.3.3 Método de spray pirolisis	33
3.4 Formulación del modelo matemático	34
3.4.1 Metodología del método	34
3.4.2 Método de Cranck-Nicholson reacción homogénea	36
3.4.3 Condiciones de Frontera para A	38
3.4.4 Método de Cranck-Nicholson reacción heterogénea	39
3.4.5 Condiciones de Frontera para B	40
3.5 Preparación de las muestras	40
3.6 Técnicas de caracterización	41

3.6.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB)	41
3.6.2 Microscopía electrónica de transmisión (MET)	42
3.6.3 Análisis termogravimétrico	42
3.6.4 Espectroscopía Raman	43
Capítulo 4. Discusión de Resultados	
4.1 Caracterización de los NTC	44
4.1.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB)	44
4.1.2 Microscopía electrónica de transmisión (MET)	48
4.1.3 Termogravimetría	49
4.1.4 Espectroscopía Raman	52
4.2 Obtención de los NTC de manera experimental	54
4.3 Modelo matemático	55
4.3.1. Modelado para los NTC obtenidos a partir de alfa pineno. Experimento 1	55
4.3.2. Modelado para los NTC obtenidos a partir de alfa pineno. Experimento 2	58
4.3.3. Modelado para los NTC obtenidos a partir de alfa pineno. Experimento 3	61
4.4 Validación del modelo matemático	63
4.5 Números adimensionales	65
4.6 Cantidad obtenida de NTC en los diferentes experimentos	66
4.7 Determinación del contenido de hierro en los NTC	67

Conclusiones	70
Recomendaciones	72
Bibliografía	73
Apéndices	81

Lista de tablas

Tabla		Página
3.1	Diseño de Experimentos realizados	32
4.1	Resumen de los valores de los números adimensionales utilizados en el modelo para cada unos de los experimentos modelados	66
4.2	Cantidad obtenida de NTC en los diferentes experimentos	67
4.3	Contenido de Hierro por sección del experimento 1	68
4.4	Contenido de Hierro por sección del experimento 2	68
4.5	Contenido de Hierro por sección del experimento 3	69

Lista de Figuras

Figura		Página
1.1	Diagrama de fases del carbono.	2
1.2	Hibridación sp^1 .	3
1.3	Dos de las estructuras propuestas para los carbonos.	4
1.4	Representación de los orbitales sp^2 .	4
1.5	Estructuras del grafito hexagonal (ABAB) y del grafito romboédrico (ABCA).	5
1.6	Representación de los orbitales sp^3 .	5
1.7	Estructura hexagonal del diamante.	6
1.8	Fulereo C_{60} .	6
1.9	Diversas estructuras de nanotubos de carbono.	7
1.10	Estructura propuesta para la nanoespuma de carbón.	8
1.11	Tipos de nanotubos.	9
1.12	Nanotubos de multicapa (A) y monocapa (B).	10
1.13	Diferentes tipos de estructuras de Nanobuds.	11
2.1	Diagrama del método de descarga de Arco.	18
2.2	Diagrama del Método de vaporización láser o ablación láser.	19
2.3	Diagrama del método de depositación química en fase vapor o CVD.	20
2.4	Diagrama del método de alta presión (HiPCO).	21

2.5	Diagrama del Método de Spray Pirolisis.	22
2.6	Diagrama esquemático que muestra los procesos que contribuyen al crecimiento catalítico de NTC mediante un catalizador metálico.	26
2.7	Mecanismo de Baker.	27
2.8	Mecanismo de Oberlin.	28
3.1	Horno tubular eléctrico.	31
3.2	Esquema del método de Spray Pirolisis.	33
3.3	Secciones del tubo vycor.	41
3.4	Sección transversal del tubo.	41
3.5	Microscopio electrónico de barrido.	42
4.1	Imagen MEB de la sección transversal de los NTC multicapa sintetizados a 800° C usando alfa pineno, ferroceno y un flujo de 5 lpm.	44
4.2	Imágenes de MEB del Experimento 1 sintetizados bajo las siguientes condiciones: Alfa pineno como fuente botánica de carbono, temperatura de reacción 800° C, ferroceno como catalizador, y flujo de argón de 5 lpm. (a) Sección 1, (b) Sección 2, (c) Sección 3, (d) Sección 4, (e) Sección 5 y (f) Sección 6 del tubo vycor.	45
4.3	Imágenes de MEB del Experimento 2 donde se tienen las siguientes condiciones: Alfa pineno como fuente botánica de carbono, temperatura de reacción 800° C, ferroceno como catalizador, y flujo de argón de 7.5 lpm. (a) Sección 1, (b) Sección 2, (c) Sección 3, (d) Sección 4, (e) Sección 5 y (f) Sección 6 del tubo vycor.	46

4.4	Imágenes de MEB del Experimento 3 donde se tienen las siguientes condiciones: Alfa pineno como fuente botánica de carbono, temperatura de reacción 800° C, ferroceno como catalizador, y flujo de argón de 2.5 lpm. a) Sección 1, b) Sección 2, c) Sección 3, d) Sección 4, e) Sección 5 y f) Sección 6 del tubo vycor.	47
4.5	Imágenes de MET de NTC tomados del experimento 1 (Alfa pineno como fuente botánica de carbono, temperatura de reacción 800° C, ferroceno como catalizador, y flujo de argón de 5 lpm) de la sección transversal del centro del tubo vycor, (a) baja y (b) alta magnificación.	48
4.6	Comparación de los termogramas del alfa y beta pineno a 800°C, utilizando ferroceno como catalizador, flujo de argón de 5 lpm.	49
4.7	Comparación de los termogramas de las secciones del experimento 1 (Usando alfa pineno, ferroceno como catalizador, temperatura de reacción de 800° C y flujo de argón de 5 lpm).	50
4.8	Comparación de los termogramas de las secciones del experimento 2 (Usando alfa pineno, ferroceno como catalizador, temperatura de reacción de 800° C y flujo de argón de 7.5 lpm).	51
4.9	Comparación de los termogramas de las secciones del experimento 3 (Usando alfa pineno, ferroceno como catalizador, temperatura de reacción de 800° C y flujo de argón de 2.5 lpm).	52
4.10	Espectros Raman de los NTC sintetizados por spray pirólisis: (a) utilizando diferentes fuentes botánicas de carbón alfa-pineno, beta-pineno y aguarrás, a 800° C y 5 lpm de gas acarreador (b) a partir de alfa pineno a 800° C a diferentes flujos del gas acarreador (Argón).	53
4.11	NTC depositados en el tubo vycor.	54
4.12	Perfil de concentración para el Alfa Pineno (A) del experimento 1 (Alfa pineno como fuente botánica de carbono, temperatura de reacción 800° C, ferroceno como catalizador, y flujo de argón de 5 lpm).	56

4.13	Perfil de concentración de la molécula precursora (B) del experimento 1 (Alfa pineno como fuente botánica de carbono, temperatura de reacción 800° C, ferroceno como catalizador, y flujo de argón de 5 lpm).	57
4.14	Perfil de la velocidad de deposición de los NTC del experimento 1 (Alfa pineno como fuente botánica de carbono, temperatura de reacción 800° C, ferroceno como catalizador, y flujo de argón de 5 lpm).	57
4.15	Espesor de la capa de los NTC del experimento 1 (Alfa pineno como fuente botánica de carbono, temperatura de reacción 800° C, ferroceno como catalizador, y flujo de argón de 5 lpm).	58
4.16	Perfil de concentración para el Alfa Pineno (A) del experimento 2 (Alfa pineno como fuente botánica de carbono, temperatura de reacción 800° C, ferroceno como catalizador, y flujo de argón de 7.5 lpm).	59
4.17	Perfil de concentración de la molécula precursora (B) del experimento 2 (Alfa pineno como fuente botánica de carbono, temperatura de reacción 800° C, ferroceno como catalizador, y flujo de argón de 7.5 lpm).	59
4.18	Perfil de la velocidad de deposición de los NTC del experimento 2 (Alfa pineno como fuente botánica de carbono, temperatura de reacción 800° C, ferroceno como catalizador, y flujo de argón de 7.5 lpm).	60
4.19	Espesor de la capa de los NTC del experimento 2 (Alfa pineno como fuente botánica de carbono, temperatura de reacción 800° C, ferroceno como catalizador, y flujo de argón de 7.5 lpm).	60
4.20	Perfil de concentración para el Alfa Pineno (A) del experimento 3 (Alfa pineno como fuente botánica de carbono, temperatura de reacción 800° C, ferroceno como catalizador, y flujo de argón de 2.5 lpm).	61
4.21	Perfil de concentración de la molécula precursora (B) del experimento 3 (Alfa pineno como fuente botánica de carbono, temperatura de reacción 800° C, ferroceno como catalizador, y	62

	flujo de argón de 2.5 lpm).	
4.22	Perfil de la velocidad de deposición de los NTC del experimento 3 (Alfa pineno como fuente botánica de carbono, temperatura de reacción 800° C, ferroceno como catalizador, y flujo de argón de 2.5 lpm).	62
4.23	Espesor de la capa de los NTC del experimento 3 (Alfa pineno como fuente botánica de carbono, temperatura de reacción 800° C, ferroceno como catalizador, y flujo de argón de 2.5 lpm).	63
4.24	Comparación entre los valores teóricos y experimentales de los espesores del experimento 1 (Alfa pineno como fuente botánica de carbono, temperatura de reacción 800° C, ferroceno como catalizador, y flujo de argón de 5 lpm).	64
4.25	Comparación entre los valores teóricos y experimentales de los espesores experimento 2 (Alfa pineno como fuente botánica de carbono, temperatura de reacción 800° C, ferroceno como catalizador, y flujo de argón de 7.5 lpm).	64
4.26	Comparación entre los valores teóricos y experimentales de los espesores experimento 3 (Alfa pineno como fuente botánica de carbono, temperatura de reacción 800° C, ferroceno como catalizador, y flujo de argón de 2.5 lpm).	65
Ap. 1.1	Diagrama general de los componentes del SEM.	82
Ap. 1.2	Esquema de un microscopio electrónico de barrido.	83
Ap. 1.3	Esquema de un microscopio electrónico de transmisión	85
Ap. 1.4	Esquema de un equipo para TGA.	86
Ap. 1.5	Diagrama de niveles de energía mostrando las tres formas de dispersión de la radiación electromagnética. La energía de la radiación incidente ($h\nu_0$) es igual a la de la radiación emitida en la dispersión de Rayleigh, menor ($h(\nu_0 - \nu_{int})$) en la de Stokes y mayor $h(\nu_0 + \nu_{int})$) en la anti-Stokes.	88
Ap. 1.6	Espectro esquemático de Raman. La línea anti-Stokes es mucho menos intensa que la línea Stokes porque a temperaturas normales la población en el estado basal es mayor que en uno de mayor energía (distribución de	89

Boltzmann), entonces las transiciones anti-Stokes tienen menor probabilidad de ocurrir. En la espectroscopia de Raman normalmente sólo se mide la línea Stokes.

Ap. 2.1 Método de Crank-Nicholson para un problema 1D.

91

Nomenclatura

NTC	Nanotubos de Carbono
CVD	Deposición Química de Vapor (Chemical Vapor Desposition)
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido (Scanning Electron Microscopy)
MET	Microscopía Electrónica de Transmisión (Transmission Electron Microscopy)
TGA	Análisis Termogravimétrico (Thermogravimetric Analysis)
lpm	Litros por minuto
HiPCO	Método de alta presión
CCVD	Método de deposición catalítica en fase vapor
ρ	Densidad
D_{AB}	Difusividad
Pe	Número de Peclet
Bim	Número de Biot Másico
ϕ	Módulo de Thiele
u_s	Velocidad superficial
c	Concentración molar
z	Dirección axial en el reactor en una dirección
kg	Coefficiente de transferencia de masa del gas a la interface sólida
av	Área superficial externa de la partícula por unidad del volumen del reactor
C_s^s	Concentración del reactivo en la superficie sólida
ρ_g	Densidad del gas
C_p	Calor específico del fluido
T	Temperatura

h_f	Coeficiente de transferencia de calor para la película alrededor de la partícula
s	Sólido
r	Reactivo
t	Tiempo
ρ_B	Densidad del catalizador
ΔH	Entalpía
r_A	Velocidad de reacción del componente A por unidad de volumen para reacciones homogéneas
p	Partícula
ε	Fracción de vacío de empaquetamiento
ε_s	Fracción de vacío interna de porosidad
M_m	Peso molecular promedio
p _t	Presión total
D_e	Difusividad efectiva
ξ	Avance de reacción
λ_e	Conductividad térmica efectiva en una partícula sólida
U	Coeficiente global de calor
$(G/\bar{M})y_o$	Velocidad molar de alimentación de reactivo por unidad de área del reactor
M	Peso molecular promedio de la corriente de alimentación
y_o	Fracción molar de reactivo en la alimentación
AB	Es la molécula precursora en la formación de los NTC
v	Velocidad másica promedio
D_{AB}	Difusividad binaria para el sistema A→B

pmf	Peso final de la muestra
pmi	Peso inicial de la muestra

Agradecimientos

Quiero agradecer a mi asesor el Dr. Rafael Maya Yescas por apoyarme en este camino, así como al Dr. Javier Lara Romero, por su gran apoyo incondicional, a mis sinodales, la Dra. Maria del Carmen Chavez, la Dra. Marina Ramos, al Dr. Jaime Espino Valencia y al Dr. Manuel Arroyo.

A la Universidad Michoacana por darme la oportunidad de la realización de uno más de mis objetivos, así como al CONACYT.

Al Dr. Carlos Alberto León del IIM de la U.M.S.N.H

A mis amigos: Raúl, Andrés, Oscar, Daniel, Rigoberto, Antonio, Filiberto.

A Selene por estar conmigo.

1. Capítulo Marco Teórico

1.1. Nanotubos de carbono

Todos los materiales de carbón están compuestos de átomos de carbono, sin embargo, dependiendo de la organización que presenten estos átomos, dichos materiales pueden ser muy diferentes unos de otros. Las estructuras a las que dan lugar las diversas combinaciones de átomos de carbono pueden llegar a ser muy numerosas.

Los nanotubos de carbono están constituidos por redes hexagonales de carbono, estructuradas en forma de tubos, cuyo diámetro es del orden de algunos nanómetros [1]. Son sistemas ligeros, huecos y porosos, exhiben alta resistencia mecánica e interesantes propiedades eléctricas [2], y por tanto, interesantes para el reforzamiento estructural de materiales y formación de “compositos” de bajo peso, alta resistencia a la tracción y gran elasticidad. Se presentan en formas diferentes, como en las que el tubo está cerrado por media esfera de fullereno, y otros de tubos abiertos; también existen nanotubos monocapa (un sólo tubo) y multicapa (varios tubos concéntricos) [3].

Una capa de grafito es un semi-metal, esto quiere decir que tiene propiedades intermedias entre semiconductores (como la silicona en microchips de computadora, cuando los electrones se mueven con restricciones) y metales (como el cobre utilizado en cables cuando los electrones se mueven sin restricción) [4]. Cuando se enrolla una capa de grafito en un nanotubo, además de tener que alinearse los átomos de carbono alrededor de la circunferencia del tubo, también las funciones de onda estilo mecánica cuántica de los electrones se ajustan. Dependiendo de la forma en la que se enrolla, el nanotubo puede comportarse como un semiconductor o un metal [5].

Los nanotubos de carbono han sido sintetizados hasta la fecha mediante varios hidrocarburos tales como el alcohol, monóxido de carbono [6], y otros derivados del

petróleo como el metano, el benceno, etc. Estos precursores se están encareciendo debido a la escasez petrolera mundial, por lo que es necesario recurrir a fuentes alternas, en este caso botánicas, presentan un menor impacto ambiental, además de ser renovables. Andrews *et al.* (2007) [7] han estudiado la síntesis de los NTC mediante alcanfor y derivados del alcanfor obteniendo NTC de capa simple mediante el método de depósito en fase vapor (CVD).

1.2. El carbono, formas alotrópicas y estructuras del carbono

1.2.1. Diagrama de fases del carbono

Los diagramas de componente único representan campos de estabilidad en función de Presión y Temperatura, de las fases polimórficas de un compuesto determinado.

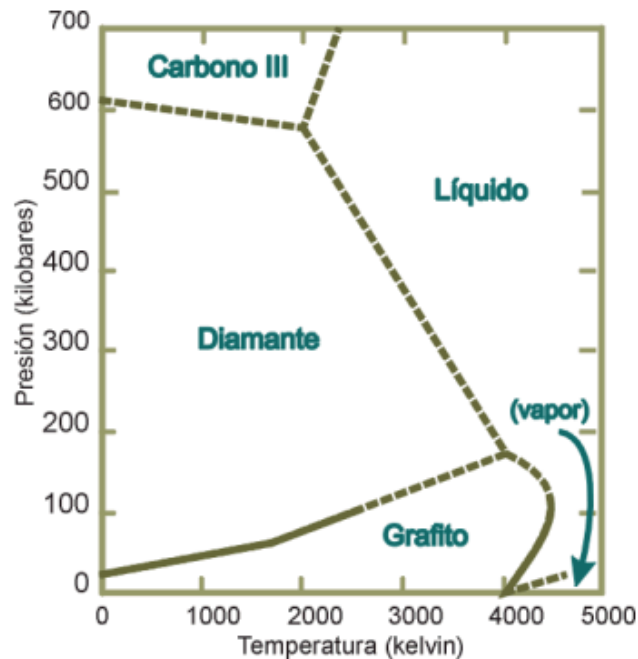


Figura 1.1. Diagrama de fases del carbono.

En la Figura 1.1 se representa el sistema compuesto por Carbono cuyas fases son diamante, grafito, carbono III y líquido. De los dos polimorfos de carbono comunes en la naturaleza, diamante y grafito, el primero presenta el campo más

amplio de estabilidad, siendo estable a altas presiones, mientras que el grafito únicamente es estable a bajas presiones aunque a temperaturas variables. La estructura del diamante muestra un empaquetamiento mucho más compacto que el del grafito, fruto de su estabilidad a más alta presión.

1.2.2. Hibridación del carbono

Para intentar explicar las diferentes estructuras de los carbonos conviene empezar a escala atómica. Así, los átomos de carbono poseen una estructura electrónica $1s^2 2s^2 2p^2$, lo que permite que los orbitales atómicos de los átomos de carbono puedan presentar hibridaciones del tipo: sp^1 , sp^2 y sp^3 [4].

1.2.2.1. Hibridación sp^1

Cuando se combinan átomos de carbono con hibridación sp^1 dan lugar a cadenas de átomos, en las que cada átomo de carbono está unido a otro átomo de carbono por un enlace triple y a un segundo átomo de carbono por un enlace sencillo. La Figura 1.2 muestra la hibridación sp^1 del carbono.

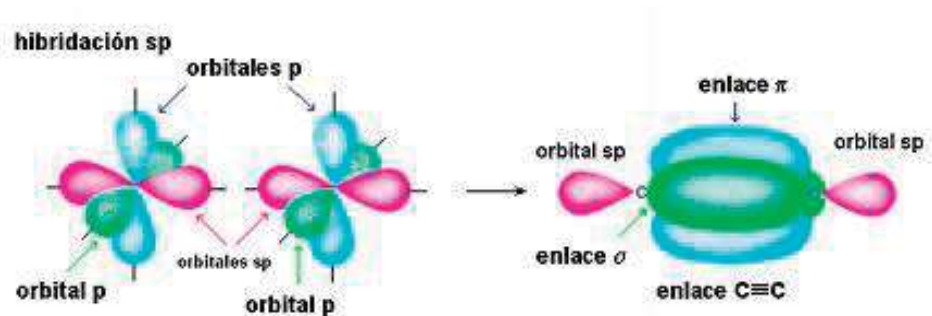


Figura 1.2. Hibridación sp^1 .

Este tipo de estructuras (Figura 1.2) constituyen una forma alotrópica del carbono poco común: los carbinos, estos pueden presentar una estructura lineal o cíclica. La Figura 1.3 muestra las estructuras propuestas para los carbinos.

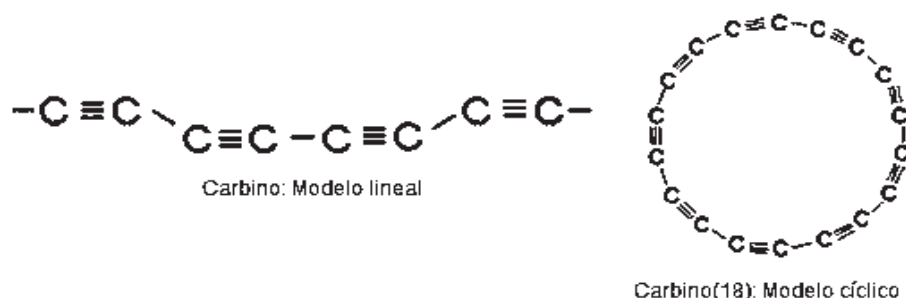


Figura 1.3. Dos de las estructuras propuestas para los carbinos.

1.2.2.2. Hibridación sp^2

Cuando se combinan átomos de carbono con hibridación sp^2 , cada átomo de carbono se une a otros tres en una estructura plana que da lugar a la forma alotrópica del grafito. En la Figura 1.4 se observa la representación de la hibridación sp^2 .

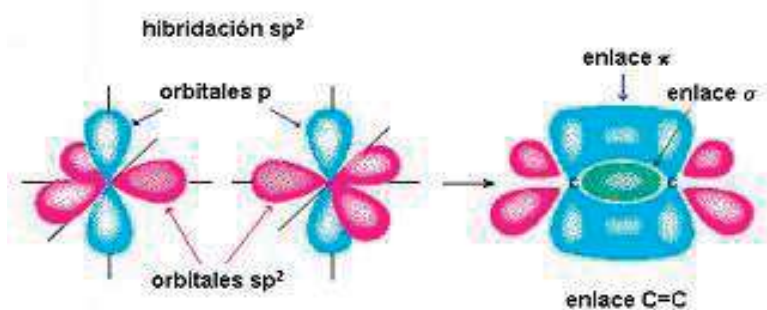


Figura 1.4. Representación de los orbitales sp^2 .

En este caso, los átomos de carbono forman un sistema de anillos condensados ubicados en láminas paralelas entre sí. Los enlaces químicos de las láminas son covalentes entre orbitales híbridos sp^2 , mientras que las interacciones entre las láminas se deben a fuerzas de van der Waals.

Dependiendo del apilamiento de las láminas existen dos formas alotrópicas diferentes: grafito hexagonal, que es la forma termodinámicamente estable en la que la secuencia de apilamiento de las láminas es ABAB; y grafito romboédrico, que es una forma termodinámicamente inestable, y mucho menos abundante, con una

secuencia de apilamiento ABCABC. En la Figura 1.5 se representan las estructuras del grafito hexagonal y del grafito romboédrico.

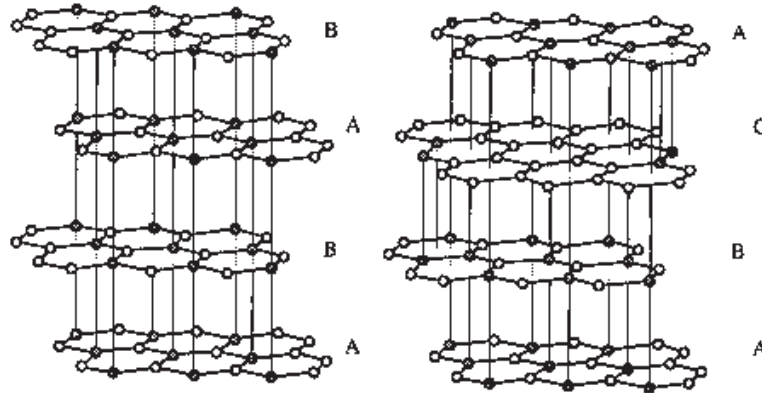


Figura 1.5. Estructuras del grafito hexagonal (ABAB) y del grafito romboédrico (ABCA).

1.2.2.3. Hibridación sp^3

Cuando se combinan átomos de carbono con hibridación sp^3 cada átomo de carbono se une a otros cuatro formando una estructura tetraédrica regular, base de la forma alotrópica del diamante, tal como se muestra en la Figura 1.6.

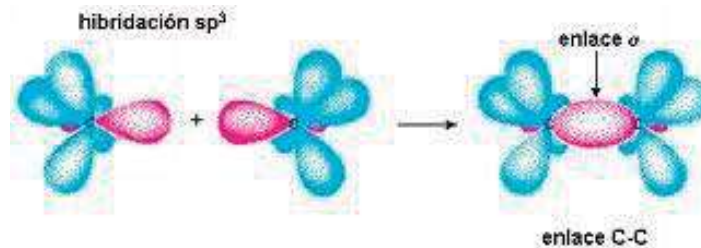


Figura 1.6. Representación de los orbitales sp^3 .

El diamante cúbico es la estructura más habitual de esta forma alotrópica. Sin embargo, bajo ciertas condiciones el carbono cristaliza como diamante hexagonal o lonsdaleita (llamada así en honor a Kathleen Lonsdale), una forma similar al diamante pero hexagonal. Esta forma inusual del diamante se encontró por primera

vez en 1967 en forma de cristales microscópicos, asociados al diamante, en restos del meteorito del Cañón del Diablo en Arizona, EEUU. Con posterioridad también se ha identificado esta forma de diamante en otros meteoritos. Se cree que se forma cuando en el momento del impacto de meteoritos que contienen grafito contra la Tierra, de forma que el calor y energía del impacto transforman el grafito en diamante manteniendo en parte de la estructura hexagonal del grafito. En la Figura 1.7 se observa la estructura hexagonal del diamante o lonsdaleita.

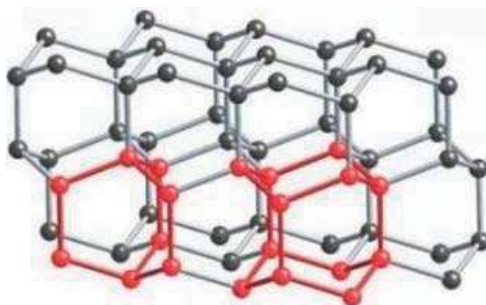


Figura 1.7. Estructura hexagonal del diamante.

1.2.2.4. Hibridación intermedia entre sp^2 y sp^3

Una forma alotrópica del carbono en la cual los átomos de carbono presentan una hibridación intermedia entre la sp^2 y la sp^3 es el fullereno (Figura 1.8). Este tipo de hibridación hace posible que los átomos de carbono puedan combinarse, en estructuras tridimensionales cerradas, formando hexágonos y pentágonos. El fullereno más común es el C_{60} (de 60 átomos de carbono) y es similar a un balón de fútbol.

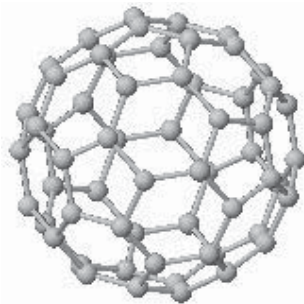


Figura 1.8. Fullereno C_{60} .

Los nanotubos de carbono (NTC) también presentan esta hibridación intermedia y pueden considerarse como láminas de grafito enrolladas en forma de tubos. Los NTC pueden ser abiertos o cerrados, en cuyo caso la estructura que cierra el nanotubo es similar a la mitad de un fullereno. Los NTC también pueden ser de monocapa (de una sola capa) o multicapa (varias capas concéntricas) [8]. En la Figura 1.9 se presentan diversas estructuras de los NTC.

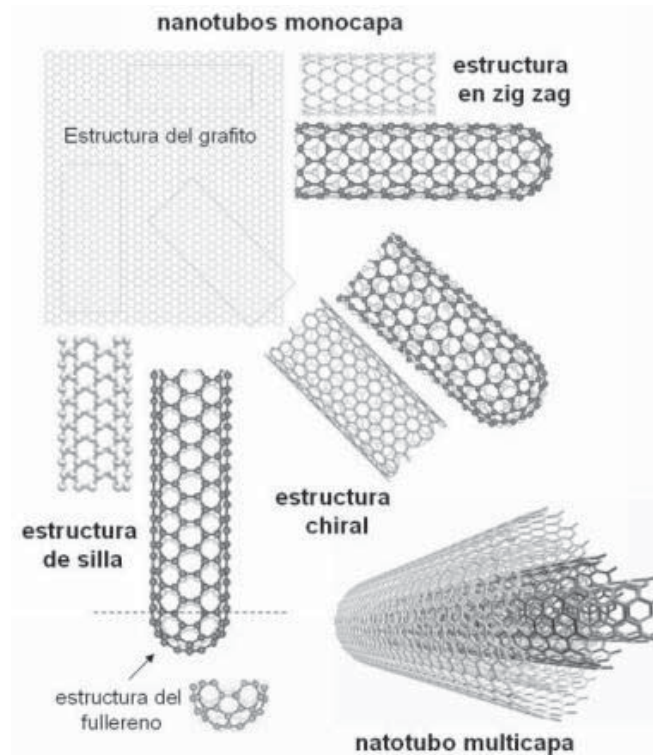


Figura 1.9. Diversas estructuras de nanotubos de carbono.

La nanoespuma de carbono (Figura 1.10) está considerada también como una forma alotrópica del carbono, en la que los átomos de carbono presentan este tipo de hibridación intermedia. En esta forma alotrópica los átomos de carbono se combinan en hexágonos y heptágonos, dando lugar, al contrario de los fullerenos, a una curvatura inversa. La característica particular de estas estructuras es que exhiben un electrón desapareado.

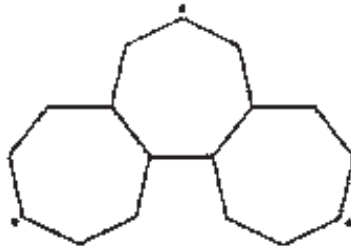


Figura 1.10. Estructura propuesta para la nanoespuma de carbono.

1.3. Clasificación de los nanotubos de carbono

1.3.1. Monocapa

Los nanotubos monocapa o SWNT por sus siglas en inglés (Single-walled nanotubes) están formados por una sola capa de grafito la cual está dispuesta en forma cilíndrica [9]. Son una de las variedades de tubo más importantes ya que tienen determinadas propiedades eléctricas que no comparten con otros tipos de nanotubos [9]. Estas propiedades eléctricas de conducción han permitido aplicaciones a nivel de electrónica molecular, como la creación de transistores y puertas lógicas a nivel intramolecular [7].

La estructura SWNT puede ser desarrollada enrollando una capa de grafito con grosor de 1 solo átomo de carbono. Esta lámina se denomina *graphene* y se expresa por un par de índices “n, m” que forman el "vector *quiral*". “n” y “m” determinan la disposición de los átomos de carbono sobre la lámina [11]. Dependiendo de estos valores, nos encontraremos con diferentes tipos de nanotubos (Figura 1.11):

Zigzag si $m = 0$ y si además posee una helicidad de $\phi = 0^\circ$.

Armchair si $n=m$ y si además posee una helicidad de $\phi = 30^\circ$.

Quiral si $n > m > 0$ y si además poseen una helicidad de $0^\circ < \phi < 30^\circ$.

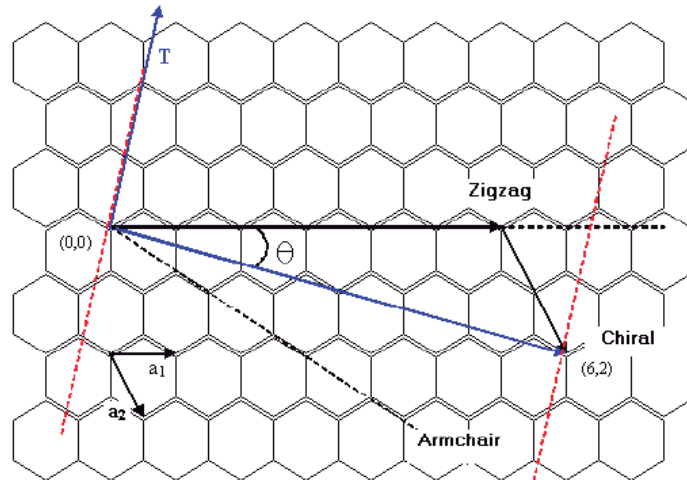


Figura 1.11. Tipos de nanotubos.

1.3.2. Multicapa

Los nanotubos multicapa o MWNT por sus siglas en inglés (*Multi-walled nanotubes*) están formados por varias capas de carbono, su descripción se torna más compleja y se recurren a distintos modelos para su explicación. Los más comunes son los que se mencionan a continuación:

- » Modelo de la muñeca rusa (*Mamushkas*): tubos concéntricos metidos uno dentro del otro.
- » Modelo del “Pergamino”: Una única capa de grafito toma una estructura análoga a la de un pergamino o periódico enrollado [8].

Este tipo de NTC pueden ser obtenidos de manera exitosa mediante Vinil pirrolidona [12]. Estos NTC poseen buena solubilidad en agua y solventes orgánicos. Se espera que con este método los nanotubos puedan ser utilizados para microcircuitos, diodos y transistores, sensores y almacenamiento de hidrógeno. La Figura 1.12 (A) muestra los NTC de multicapa y (B) los NTC de monocapa.

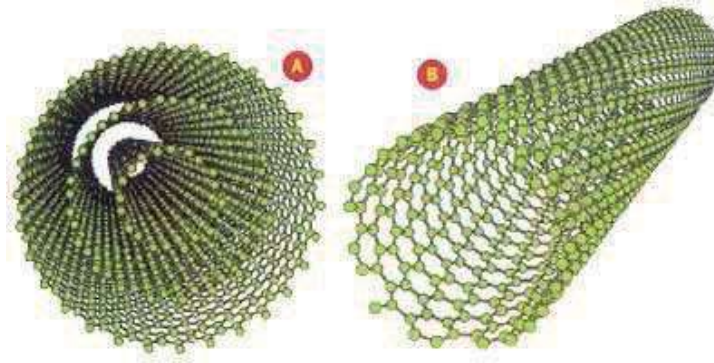


Figura 1.12. Nanotubos de multicapa (A) y monocapa (B).

1.3.3. Doble capa

Los nanotubos doble capa o DWNT por sus siglas en inglés (*Double-walled carbon nanotubes*) son un tipo de nanotubos multicapa muy importante, ya que comparte muchas de las propiedades de los nanotubos monocapa aumentando significativamente su resistencia química.

1.3.4. Fulerita

Han sido descubiertos muy recientemente. Es la manifestación sólida de los fulerenos, combinan propiedades propias tanto de los nanotubos como de los fulerenos [11]. En el caso de los nanotubos se genera la siguiente clasificación específica:

- » **Nanotubos Monocapa polimerizados:** *Polymerized single-walled nanotubes* (P-SWNT).- Exhiben una dureza cercana a la del diamante.
- » **Toro:** Dentro de esta clasificación entran los nanotubos que se disponen en forma de toro (es decir, formando una dona).
- » **Nanobud:** Resulta de la unión de un nanotubo con un fullereno y tendría una estructura similar a la obtenida al fusionar una esfera con un cilindro. En la Figura 1.13 se representan diferentes tipos de nanobuds.

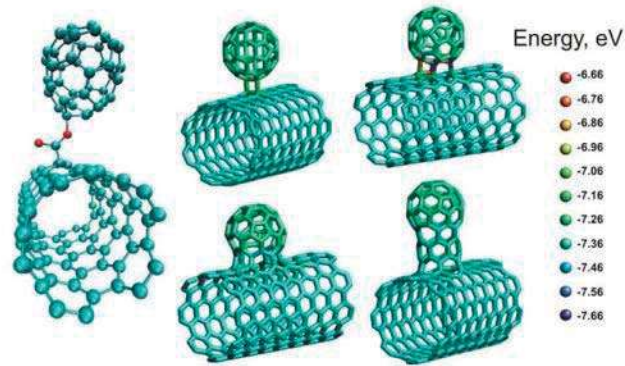


Figura 1.13. Diferentes tipos de estructuras de Nanobuds.

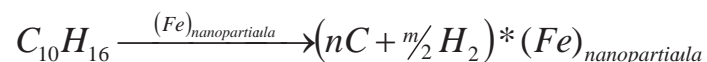
1.4. Modelo matemático

Consideraciones para la reacción química en el modelo para reactor bidimensional pseudo estacionario de spray pirólisis:

- » Evaporación instantánea del hidrocarburo a la entrada del reactor [11].
- » Descomposición pirolítica del vapor en moléculas más simples, precursoras de los nanotubos y nanopartículas de Hierro.
- » Depósito de una película delgada formada por nanopartículas de Hierro sobre las paredes del reactor, esto ocurre en un lapso de tiempo muy pequeño y se considera que la interacción de las moléculas precursoras con el sustrato es despreciable [43].
- » Adsorción de las moléculas precursoras en la película de Hierro.

1.4.1. Reacción de pirólisis

Reacción química en la superficie de la película entre la molécula precursora y la partícula de Hierro catalítica a 800° C, la cual permite romper la molécula del hidrocarburo y formar la molécula precursora.



1.4.2. Depósito del Fe en la pared

Recombinación molecular de los productos y desorción de los subproductos hacia la fase gas.



1.5. Modelo del reactor

1.5.1. Modelos heterogéneos

Para muchas reacciones rápidas, con un importante efecto calorífico, es tal vez necesario distinguir entre las condiciones en el fluido y sobre la superficie del catalizador, o inclusive dentro del catalizador. Por lo tanto, los modelos pueden ser:

- » Unidimensionales
- » Bidimensionales

El reactor opera en flujo pistón y estado estacionario, el modelo de flujo pistón o tapón supone que no existe mezclado ni difusión en la dirección del flujo e ignora los efectos de entrada y salida del reactor. No existirán perfiles radiales porque todas las moléculas que se encuentran en toda la circunferencia de una posición axial dada, llevan exactamente el mismo tiempo dentro del reactor y han pasado por las mismas condiciones de operación.

Existen dos tipos de reacciones:

- a) Pirólisis del hidrocarburo para formar el precursor.
- b) Depósito en la pared del tubo.

La distinción entre las condiciones en el fluido y en el sólido nos dirige a la esencial diferencia con respecto al modelo unidimensional básico, esto es, el problema de la

estabilidad, el cual se asocia con múltiples estados estacionarios. Este aspecto fue estudiado primero por Wicke (1960) y después por Liu y Amundson (1963). Estos autores compararon el calor producido en el catalizador, el cual da una curva sigmoïdal cuando se grafica como una función de la temperatura de la partícula [12].

Las ecuaciones siguientes se encuentran para una reacción simple y de densidad constante [12].

Para las partículas sólidas:

$$-u_s \frac{dC}{dz} = k_g a_v (C - C_s^s) \quad (1.1)$$

$$u_s \rho_g C_p \frac{dT}{dz} = h_f a_v (T_s^s - T) - 4 \frac{U}{d_t} (T - T_r) \quad (1.2)$$

Para el gas:

$$\rho_B r_A = k_g a_v (C - C_s^s) \quad (1.3)$$

$$(-\Delta H) \rho_B r_A = h_f a_v (T_s^s - T) \quad (1.4)$$

1.5.2. Simulación del comportamiento del reactor en estado transitorio

El sistema de ecuaciones para el estado transitorio es fácilmente derivado de las ecuaciones (1.1 hasta 1.4).

Para las partículas sólidas:

$$\frac{u_s \rho_g}{M_m p_t} \frac{\partial p}{\partial z} + \frac{\varepsilon \rho_g}{M_m p_t} \frac{\partial p}{\partial t} = k_g a_v (p_s^s - p) \quad (1.5)$$

$$u_s \rho_g C_p \frac{\partial T}{\partial z} + \varepsilon \rho_g C_p \frac{\partial T}{\partial t} = h_f a_v (T_s^s - T) - 4 \frac{U}{d_t} (T - T_r) \quad (1.6)$$

Para el gas:

$$\rho_B r_A = k_g a_v (p_s^s - p) - \frac{C_t}{p_t} \varepsilon_s (1 - \varepsilon) \frac{\partial p_s^s}{\partial t} \quad (1.7)$$

$$(-\Delta H)\rho_B r_A = h_f a_v (T_s^s - T) + C_{ps} \rho_B \frac{\partial T_s^s}{\partial t} \quad (1.8)$$

1.5.3. Modelo unidimensional que considera los gradientes interfacial e intrapartícula

Cuando la resistencia a la transferencia de masa y la transferencia de calor dentro del catalizador son importantes, la reacción no es uniforme a través de la partícula, por tanto las ecuaciones (1.1) a la (1.4) no son suficientes, para representar el sistema. Se completa con ecuaciones que describen los gradientes de concentración y temperatura dentro de la partícula.

Suposiciones:

- » Se consideró una partícula única.
- » Los valores numéricos de difusividad efectiva (D_e) y conductividad térmica (K) son los que se encuentran en el libro de Satterfield [15] y también fueron estudiados por Weisz y Hicks en 1962.

Para la partícula sólida:

$$-u_s \frac{dC}{dz} = k_g a_v (C - C_s^s) \quad (1.9)$$

$$u_s \rho_g C_p \frac{dT}{dz} = h_f a_v (T_s^s - T) - 4 \frac{U}{d_t} (T - T_r) \quad (1.10)$$

Para el fluido:

$$\frac{D_e}{\xi^2} \frac{d}{d\xi} \left(\xi'^2 \frac{dC_s}{d\xi'} \right) - \rho_s r_A(C_s, T_s) = 0 \quad (1.11)$$

$$\frac{\lambda_e}{\xi^2} \frac{d}{d\xi} \left(\xi'^2 \frac{dT_s}{d\xi'} \right) + \rho_s (-\Delta H) r_A(C_s, T_s) = 0 \quad (1.12)$$

1.5.4. Modelo bidimensional

El modelo bidimensional es un diseño más exacto al tomar en cuenta las variaciones radiales de temperatura y concentración. Un tratamiento minucioso incluiría la distribución radial de velocidad, consideraría los gradientes radiales de concentración y temperatura, por medio del uso de números de Peclet, que en sí mismos también varían con la posición radial, y tomaría en cuenta la dispersión axial de la masa y la energía.

Estos conjuntos de ecuaciones diferenciales parciales elípticas tienen resoluciones numéricas bastante difíciles, pues constituyen problemas de valor en la frontera. Por otra parte, las condiciones de frontera a la entrada del lecho son complejas cuando la temperatura varía radialmente. Young y Finlayson [14] han presentado la solución de este problema para el caso de velocidad uniforme y números de Peclet en la dirección radial.

Para ilustrar el modelo bidimensional se despreciará la dispersión axial de masa y la energía [13].

$$\frac{\partial x}{\partial z} - \frac{d_p}{Pe_r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial x}{\partial r} + \frac{\partial^2 x}{\partial r^2} \right) - \frac{r_p \rho_B}{(G/\bar{M})_{y_0}} = 0 \quad (1.13)$$

$$-G_{Cp} \frac{\partial T}{\partial z} + (k_e)_r \left(\frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \right) - r_p \rho_B \Delta H = 0 \quad (1.14)$$

1.5.5. Modelo de Grove

$$AB_{(g)} \Leftrightarrow A_{(s)} + B_{(g)}$$

A partir de la ecuación de continuidad [16] de A para ρ y D_{AB} constantes, en coordenadas cilíndricas:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \left(v_r \frac{\partial C_A}{\partial r} + v_\theta \frac{\partial C_A}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial C_A}{\partial z} \right) = D_{AB} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 C_A}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right) + R \quad (1.15)$$

Donde R corresponde a las reacciones de pirólisis y depositación de los nanotubos, r_{pir} y r_A respectivamente y sustituyendo en la ec. (1.15)

Haciendo las consideraciones siguientes:

- » Se considera un sistema pseudo estacionario
- » No se considera la dispersión radial
- » No se considera la velocidad angular

El transporte bidimensional de masa en el reactor de spray pirólisis resulta:

$$\left(v_z \frac{\partial C_A}{\partial z}\right) = D_{AB} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_A}{\partial r}\right)\right) + R_A \quad (1.16)$$

Capítulo 2. Antecedentes

2.1. Descubrimiento de los nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono son una forma elemental de carbono, como el diamante, el grafito o los fulerenos, siendo estos materiales los de mayor estudio actualmente, por sus excepcionales propiedades físicas, térmicas y mecánicas [18]. Fueron descubiertos en 1991 por Sumio Iijima (1993) [1] después del descubrimiento de los fulerenos. Todo comienza cuando en 1985 Richard Smalley de la Universidad de Rice descubre los fulerenos [17], los cuales son una de las formas alotrópicas del carbono, teniendo un arreglo parecido a un balón de fútbol, por lo cual también se les llama futbolenos; en 1990 se teoriza que los fulerenos tubulares eran posibles [3]. Los nanotubos de carbono en realidad habían sido descubiertos 30 años antes por Bacon (1960) [9] y finales de los 70's Morinobu Endo volvió a observar estos tubos [19]. Los nanotubos observados por Sumio Iijima (1991) eran de tipo multicapa y en 1993 Sumio Iijima y Donald Bethune (IBM) observaron, de manera independiente nanotubos de carbono de monocapa [1].

Se han encontrado diversos métodos para la obtención de nanotubos de carbono de capa delgada utilizando el método de CCVD (Metodo de depositación catalítica en fase vapor) con FeMoMgO como catalizador [20].

2.2. Métodos de obtención de nanotubos de carbono

Los principales métodos que se utilizan para la obtención de los nanotubos de carbono son los que se mencionan a continuación [21]:

- » Método de descarga de arco.
- » Método de vaporización láser o ablación láser.
- » Método de depósito en fase vapor o CVD.
- » Alta presión (HiPCO).
- » Método de spray pirólisis.

2.2.1. Método de descarga de arco

En 1992 Thomas Ebbeser y Pullickel M. Ajayan, del laboratorio de investigación Fundamental de NEC, publicaron en primer método de fabricación de cantidades macroscópicas de nanotubos [22]. Este método consta de dos electrodos de grafito conectados a una fuente de alimentación, separados unos milímetros, sumergidos en atmósfera de helio o argón a baja presión, de manera que cuando se hace circular una corriente de 100 A, salta una chispa que crea un plasma. El carbono del ánodo se evapora en el plasma, debido a la alta temperatura alcanzada, pero se deposita a su vez en el ánodo [63]. El material depositado está compuesto por nanotubos y otras nanopartículas de carbono. Los nanotubos obtenidos son de pared simple aunque introduciendo ciertos elementos de transición como el Fe, Co, Ni se llega a catalizar nanotubos de pared múltiple [62]. Este método es representado mediante la Figura 2.1. Las características del proceso de formación y los nanotubos resultantes son:

- » Rendimiento normal: Hasta 30% en peso.
- » Ventaja: Las altas temperaturas y los catalizadores metálicos añadidos a las barras puede producir nanotubos con pocos defectos estructurales.
- » Limitaciones: Los tubos tienden a ser cortos (50 micras o menos) y a depositarse en formas y tamaños aleatorios.

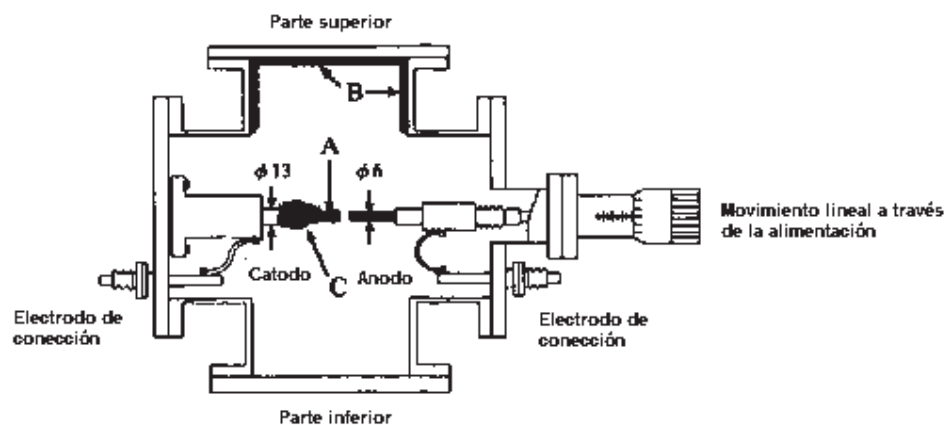


Figura 2.1. Diagrama del método de descarga de Arco.

2.2.2. Método de vaporización láser o ablación láser

Este método ha sido desarrollado por un grupo de investigación de la Universidad de Rice (Texas- EEUU) utilizando bombardeo de metales [23]. Consiste en el bombardeo de una barra de grafito con pulsos intensos de haz láser, en un reactor a alta temperatura y en presencia de un gas inerte (Figura 2.2). Así se genera el gas caliente de carbono a partir del cual se forman los nanotubos al condensarse en las paredes frías del reactor. Las características de este método son: Rendimiento normal: Hasta un 70 por ciento peso.

- » Ventajas: Producen nanotubos de pared única con una gama de diámetros que se puede controlar variando la temperatura de reacción.
- » Limitaciones: Este método necesita usar rayos láser de alta potencia, por lo que resulta muy costoso.

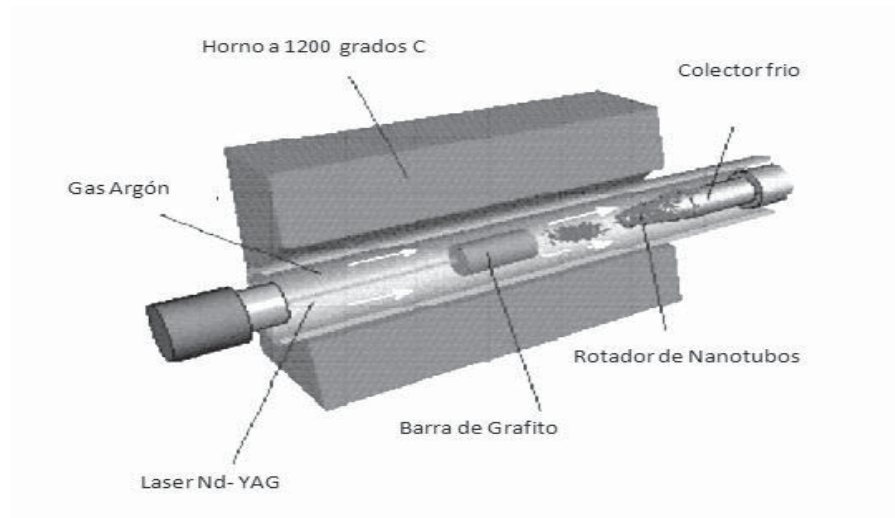


Figura 2.2. Diagrama del Método de vaporización láser o ablación láser.

2.2.3. Método de deposición química en vapor o CVD

Desarrollado por Endo, de la Universidad de Shinshu en Nagano [19]. Consiste en colocar, en una cámara, un sustrato con una capa de partículas de un metal catalítico (Fe, Co, Ni y otros), que se calienta hasta aproximadamente 700° C (Figura 2.3). Posteriormente se introduce en la cámara un gas de un hidrocarburo

como el metano. Al descomponerse el gas, libera átomos de carbono que se irán depositando sobre las partículas catalíticas del sustrato para dar lugar a los nanotubos. Los diámetros de los nanotubos que se forman están relacionados con el tamaño de las partículas de metal, así este tamaño se puede controlar por depósito de patrones (o máscaras) de metal [61].

El método del sustrato es versátil y permite obtener los distintos tipos de filamentos con alta selectividad. Mediante este método se han sintetizado NTC multicapa mediante metano y monóxido de carbono [24]. Sin embargo, al ser un proceso discontinuo que requiere de tiempos de residencia muy largos, las cantidades a producir son muy pequeñas y los costos altos. Sus características son:

- » Rendimiento normal: de 20 a casi 100 por ciento en peso.
- » Ventajas: la técnica de CVD es el más sencillo de los tres métodos para su aplicación a escala industrial. Podría emplearse para fabricar nanotubos largos, necesarios en las fibras empleadas en materiales compuestos.
- » Limitaciones: Los nanotubos fabricados así suelen ser de pared múltiple y a veces están plagados de defectos. De ahí que los tubos tengan sólo una décima de la resistencia a la tracción respecto a los fabricados por la descarga de arco.

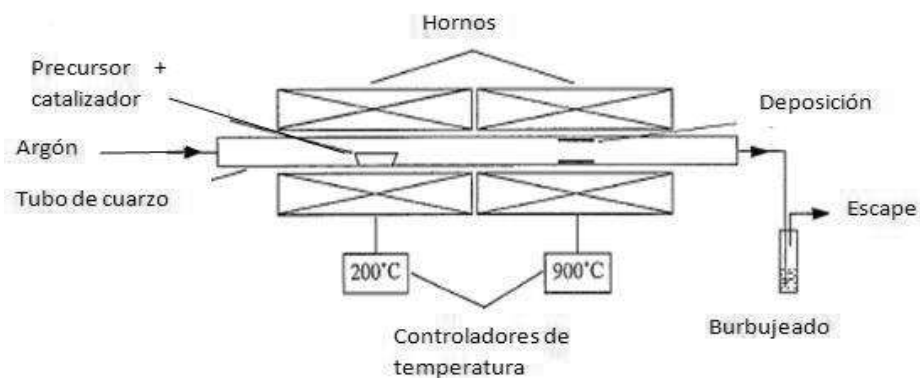


Figura 2.3. Diagrama del método de deposición química en fase vapor o CVD.

Mediante este método es posible sintetizar NTC de capa simple, usando etanol como fuente de carbono y como catalizador CoMo dopado con sílice mesoporosa (SBA16). Los NTC son muy largos (arriba de 4 mm) y alineados horizontalmente [25].

2.2.4. Método de alta presión (HiPCO)

Mediante este procedimiento se producen nanotubos de pared simple en fase gaseosa (1200° C, 10 atm). Se hace pasar monóxido de carbono a presión alta junto a pequeñas cantidades de catalizador a través de un reactor calentado a temperatura alta (800° C - 1200° C). Tal como lo muestra el diagrama de la Figura 2.4. No son necesarias medidas de purificación debido al uso de CO como materia prima (P. Nikolaev et al., 2009) [26]. Permite producir grandes cantidades de SWNT (~450mg/h). Se verifica la siguiente reacción, utilizando $Fe(CO)_5$ como catalizador.

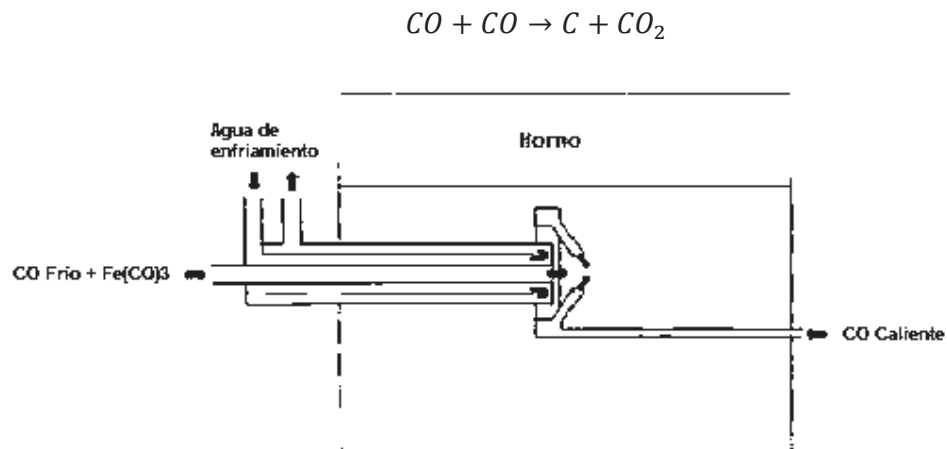


Figura 2.4. Diagrama del método de alta presión (HiPCO).

2.2.5. Método de spray pirólisis

El método de spray pirólisis consiste en inyectar una mezcla metaloceno/solución de hidrocarburo a través de un vaporizador en un horno de reacción (Figura 2.5). El metaloceno es un compuesto que tiene la función de formar una capa fina de nanopartículas metálicas que actúan formando núcleos para

el crecimiento de nanoestructuras de carbono, en una atmósfera inerte a baja presión y temperaturas elevadas. Debido a las altas temperaturas, el metaloceno se aglutina en nanopartículas separadas que sirven como centros de crecimiento que formarán la base de los nanotubos [28].

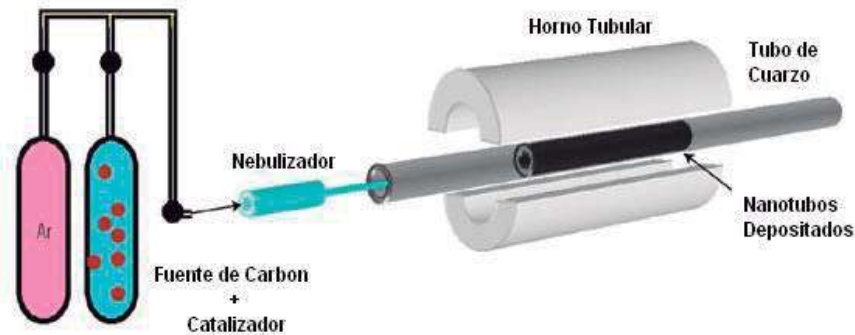


Figura 2.5. Diagrama del Método de spray pirólisis.

Se obtienen nanotubos de carbono de multicapa, los cuales tienen diámetro interior entre 1.5 – 15 nm, diámetro exterior entre 2.5 – 30 nm, tienen capas múltiples, exhiben Módulos de Young de aproximadamente 1200 GPa, fuerza tensil de 150 GPa y densidad aproximada de 2.6 g/cm³. Aguilar et al. (2006), [27] estudiaron el método de spray pirólisis para la obtención de nanotubos de carbono, utilizaron hidrocarburos como fuente de obtención de carbono y metaloceno como catalizador.

2.3. Aplicaciones de los nanotubos de carbono

Debido al reciente descubrimiento y desarrollo de los nanotubos, cada día se encuentran nuevas e interesantes aplicaciones que podrían tener estos compuestos en áreas de ciencia y ramas industriales. Sin embargo, la mayoría de estas aplicaciones se encuentran en estado primitivo, incluso en fase de gestación, debido justamente a su corta edad. Algunas de las aplicaciones potenciales se mencionan a continuación.

Los nanotubos de carbono de multicapa exhiben propiedades físicas únicas, tales como alta fuerza y resistencia mecánica, y son así sugeridos prometedoramente

para encapsular materiales sensibles y también para reforzar materiales compuestos. En años recientes ha crecido el interés en el estudio de las propiedades superconductoras de los NTC y su modificación con materiales semiconductores. Tang et al., (2001) [29] han investigado la conductividad eléctrica de los nanotubos de carbono de monocapa y diámetros pequeños dentro de una matriz zeolítica. Yosida [30] fue el primero en medir la temperatura crítica de materiales superconductores encapsulados en un NTC. Rana et al., (2004) [31] reportaron un método químico para posibilitar la encapsulación de MgCNi_3 , el cual es un no-óxido perovskita superconductor. Este óxido es una analogía tridimensional del LnNiB_2C de la familia de semiconductores, el cual exhibe temperatura crítica arriba de 16 K [31].

Lombardi y colaboradores (2004) [32] descubrieron que, debido al comportamiento electroquímico que los nanotubos de carbono multicapa, exhiben la capacidad de almacenar hidrógeno de manera reversible, esto fue investigado en dos soluciones electrolíticas una básica (6 M de KOH) y la otra ácida (3 M de H_2SO_4) mediante voltametría y mediciones constantes de corriente. Se descubrió que cerca del 0.1% de hidrógeno fue almacenado reversiblemente en nanotubos multicapa después de ser tratados con ácido nítrico.

Desde el descubrimiento de los nanotubos de carbono, los investigadores han estado explorando sobre las aplicaciones de estos en los campos biológicos y biomédicos [33]. Yang et al., (2007) [34] han estado trabajando en la expansión y en la factibilidad de la modificación química y métodos para la bio-funcionalización, lo cual ha hecho posible generar una nueva clase de nanotubos de carbono bio-activos, que se pueden conjugar con proteínas, carbohidratos o ácidos nucleídos, lo cual es el principio de la bio-nanotecnología [33].

La resistencia eléctrica de un nanotubo de carbono multicapa purificado fue estudiada a temperaturas entre 300 K y 1900 K por Barberio et al., (2007) [35]. Encontró que la resistencia ρ disminuye monótonamente al incrementar la temperatura, sin mostrar algún cambio brusco [35].

Regoliosi et al., (2005) [36] han realizado estudios en la correlación entre las deformaciones mecánicas y la conductancia eléctrica de un nuevo material híbrido, NTC monocapa/ Poli (3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) composito. Se utilizan dos técnicas para preparar el material composito en forma de unas películas de unos cuantos cientos de nanómetros (nm). La conductancia del composito cambia inducida por una elongación periódica modulada [36].

Se ha probando la utilización de NTC multicapa para el almacenamiento de hidrógeno. Ning et al., (2002) [37] han medido la cantidad la cantidad de hidrógeno liberada de los NTC utilizando muestras arriba de 85g.

2.4. Modelos matemáticos en la producción de los nanotubos de carbono

Para que un modelo matemático predictivo sea útil debe considerar:

- » El crecimiento de los nanotubos de carbono sobre la superficie del catalizador incluyendo el efecto de la desactivación catalítica.
- » La formación de nanopartículas del catalizador.
- » Las reacciones detalladas en fase gaseosa.

La literatura concerniente a los nanotubos de carbono es prácticamente experimental y existen muy pocos modelos matemáticos disponibles que puedan predecir su crecimiento. Por otro lado, existen muchos modelos matemáticos que solamente se enfocan en el catalizador como tal y no consideran todos los procesos que contribuyen a la formación de los nanotubos de carbono. Kuwana y Saito (2005) [38] describen la formación de nanopartículas de ferroceno en un reactor CVD, el modelo incluye la nucleación, superficie de crecimiento y colisión de las nanopartículas, además de que proponen un modelo de reacción catalítica en dos pasos para la formación de las nanopartículas de fierro. Zavarukhin y Kuvshinov (2004) [39] proponen un modelo para la producción de nanofibras de carbono de una mezcla de metano-hidrógeno usando Ni como catalizador. Scott (2004) [40] propone un modelo químico que se basa en una nucleación cinética de hollín que

simula la nucleación y crecimiento del agrupamiento de carbono-níquel y nanotubos de carbono monocapa. Dateo *et al.* (2002) [41] presentan un modelo para la producción de nanotubos de carbono considerando presiones altas, monóxido de carbono como molécula precursora y $\text{Fe}(\text{CO})_5$ como catalizador; este modelo se basaba en el crecimiento y descomposición del catalizador, los nanotubos de carbono se forman alrededor del catalizador. Zhang y Smith [42] proponen un modelo para la descomposición del metano y la formación de filamentos de carbono soportados sobre un catalizador de Cobalto; consideran efectos de la desactivación catalítica, el tamaño de la partícula metálica y los perfiles de la densidad del carbono a través de la partícula catalizadora a diferentes tiempos de reacción.

Naha y Puri (2008) [43] proponen un modelo para el crecimiento catalítico de nanotubos de carbono mediante CVD, el modelo incluye un mecanismo para la producción de los nanotubos basado en el modelo previo de la nucleación del diamante de Liu y Dandy [44] que contiene detalles adicionales acerca de las energías de absorción, energías de difusión. El mecanismo considera la impregnación de los átomos de carbono de la especie predominante que contiene al carbono en el ambiente, su adsorción y desorción en la interfase del hidrocarburo catalizador gaseoso, difusividades, nucleación y la separación del carbono sólido que no se disolvió en forma nanoestructurada.

En cuanto a los modelos matemáticos para el proceso de spray pirólisis solo se tiene la propuesta hecha por Calva (año) [46] presenta un modelo matemático que predice la velocidad del depósito de los nanotubos a lo largo del reactor, utilizando fuentes botánicas de carbono y ferroceno como catalizador en un reactor tubular, bidimensional y en estado pseudoestacionario; este modelo se considera cinética de primer orden y no considera otros aspectos importantes como la reacción de pirólisis a lo largo del reactor, el perfil de temperaturas en la pared del reactor y el balance de energía en el horno.

2.5. Producción de nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono se pueden obtener por diferentes métodos, sin embargo se optó como mejor opción, de acuerdo a varios factores, la obtención de estos por el método de spray pirólisis. Aguilar *et al.*, (2006) [27] realizaron un estudio sobre la síntesis de nanotubos de carbono mediante el método de spray pirólisis así como un modelo de crecimiento, Calva (2008) [47] hace un estudio sobre la optimización de la temperatura de síntesis de nanotubos de carbono por spray pirólisis utilizando alfa pineno y beta pineno como fuentes de carbono, y metallocenos como catalizadores, la temperatura óptima de producción fue 800° C.

2.6. Mecanismos de crecimiento de los NTC

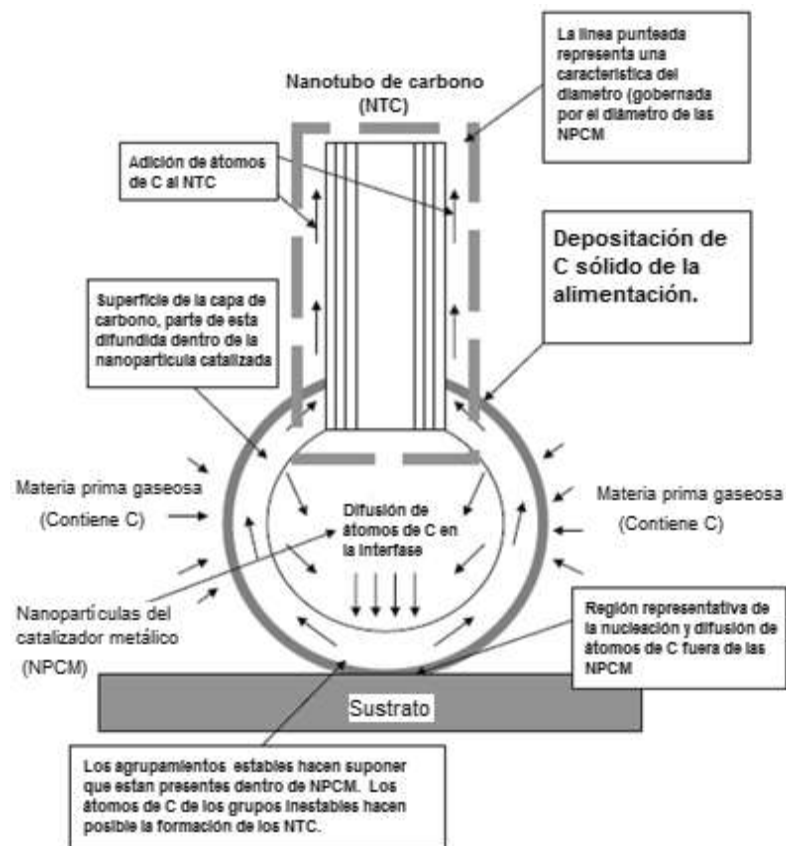


Figura 2.6. Diagrama esquemático que muestra los procesos que contribuyen al crecimiento catalítico de NTC mediante un catalizador metálico.

Naha y Puri (2008) [43] proponen un mecanismo para la producción de los nanotubos de carbono, el cual considera: (a) la invasión de los átomos de carbono de la especie predominante que contiene carbono en el ambiente, (b) adsorción - desorción hacia la interfase del hidrocarburo del catalizador gaseoso, (c) difusión en superficie y en el bulk, (d) nucleación y (e) separación de carbono no disuelto y forma nanoestructurada. La Figura 2.6 describe este mecanismo.

Por otra parte el grupo de RTK Baker [48] propuso dos mecanismos de crecimiento para explicar la formación de los nanotubos de carbono, basados en el uso de mezclas de acetileno e hidrógeno y catalizadores metálicos. El primer mecanismo es conocido como “Crecimiento desde la punta” y el segundo “Crecimiento desde la raíz”. El primero consiste en que la nanopartícula metálica que se utiliza como catalizador se fija al sustrato, y las moléculas precursoras se adhieren a la superficie de la partícula descomponiéndose catalíticamente, el producto se difunde a través de la partícula metálica debido a un gradiente de temperatura, produciendo las láminas de grafeno que posteriormente se enrollan para formar los nanotubos. El segundo mecanismo considera que la difusión de las moléculas precursoras sobre la nanopartícula metálica no propicia el crecimiento sino las fuerzas de Van der Waals (Figura 2.7).

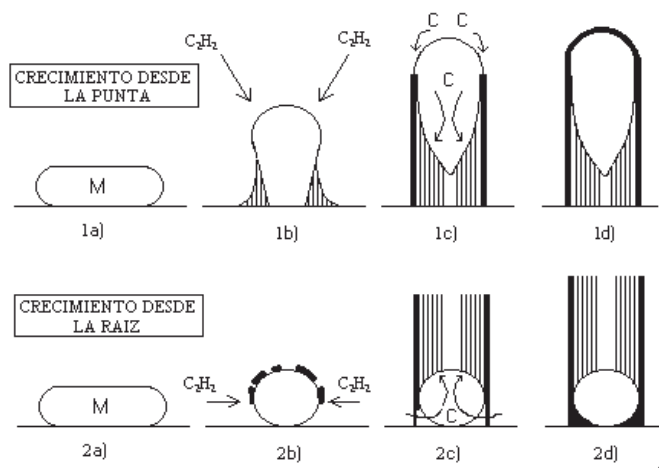


Figura 2.7. Mecanismo de Baker.

El grupo de Oberlin, de la Universidad de Orleans, en el trabajo de Oberlin, Endo y Koyama (1976) hablaba de fibras de carbono que eran crecidas a partir de mezclas de benceno e hidrógeno, usando Hierro elemental como catalizador, a temperaturas muy elevadas (1100° C). En este trabajo, mostraban usando el nombre (MET) que la fibra consistía de un filamento catalítico, con los planos grafíticos totalmente ordenados formando “aros de tronco de árbol”, y un recubrimiento formado por un engrosamiento de carbono no catalítico, menos ordenado, pero con sus planos también orientados y paralelos al eje (Figura 2.8). También propusieron un modelo de crecimiento del filamento interior catalítico, en el que la formación era por difusión de carbono por los bordes de la partícula.

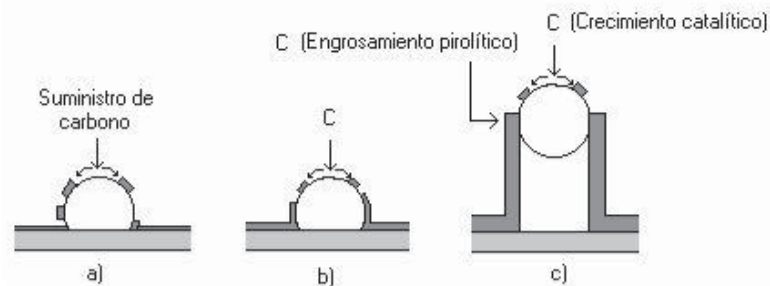


Figura 2.8. Mecanismo de Oberlin.

2.7. Planteamiento del problema

Hasta ahora no existe un mecanismo que explique de manera adecuada el crecimiento de los nanotubos de carbono, existen algunos modelos que intentan explicar este crecimiento, sin embargo no se ha logrado establecer un solo mecanismo que logre explicar esto, ya que también depende del método que se utilice para la síntesis de los NTC. Es por eso que mediante este trabajo se desarrollará un modelo matemático que logre explicar de manera global los fenómenos de transferencia de masa en la síntesis de los NTC. La síntesis de los NTC se llevará a cabo mediante el método de spray pirólisis, mediante la inyección de una mezcla metaloceno-solución de hidrocarburo a través de un vaporizador en un horno de reacción.

Una ventaja de utilizar el método de spray pirólisis para la síntesis de nanotubos de carbono es que se obtiene buen rendimiento, además de ser económico en comparación con otros de los métodos. Este método tiene la posibilidad de escalarse para producción continua o semicontinua de nanotubos de carbono.

Se pretende desarrollar un modelo matemático para predecir el espesor de la película de NTC, la cual crece a través del tubo vycor de manera axial y radial. Para esto se emplea el modelo bidimensional de reactores de flujo pistón, ya que este modelo toma en cuenta las variaciones radiales de temperatura y concentración. Se consideran los gradientes radiales de concentración y temperatura, por medio del uso de números de Peclet, que en sí mismos también varían la posición radial, y considera la dispersión axial de la masa y la energía.

2.8. Hipótesis

El proceso de spray pirólisis se pudiese modelar (de manera bidimensional) utilizando las ecuaciones de un reactor tubular que contenga una reacción homogénea en el seno del fluido (pirólisis) y como condición de frontera la reacción de crecimiento de NTC sobre la pared del reactor.

2.9. Objetivos

2.9.1. Objetivo general

Realizar y validar de manera experimental un modelo matemático para describir de manera más eficiente la síntesis de nanotubos de carbono mediante el método de spray pirólisis, a partir de alfa pineno con ferroceno como catalizador.

2.9.2. Objetivos específicos

- » Obtener los nanotubos de carbono a partir de alfa pineno utilizando ferroceno como catalizador, mediante el método de spray pirólisis.
- » Caracterizar los NTC obtenidos.
- » Desarrollar un modelo matemático para determinar el espesor de la película de los NTC.
- » Ajustar los parámetros de la reacción a las mediciones experimentales.
- » Validación del modelo matemático mediante la predicción de resultados experimentales diferentes a los utilizados en el ajuste de parámetros del modelo.

Capítulo 3. Metodología

3.1. Reactivos

Los reactivos que se utilizaron en la síntesis de los nanotubos de carbono, se enumeran en la siguiente lista de reactivos:

1. Ferroceno (98%, Aldrich), como catalizador para el crecimiento de los NTC.
2. Alfa-pineno (98%, Aldrich), como fuente botánica de carbono en la síntesis.
3. Argón alta pureza (99.997%, INFRA), como gas de arrastre.
4. Acetona (99.5%, Aldrich), como solvente.

3.2. Equipos

- » Horno tubular eléctrico, marca BI Barnsteadl Thermolyne, modelo 21100. (Figura 3.1)
- » Ultrasonido, marca Fisher Scientific, modelo FS30D.
- » Micro nebulizador pediátrico, marca Hudson RCI.
- » Bomba Peristáltica.



Figura 3.1. Horno tubular eléctrico

3.3. Síntesis de los nanotubos de carbono

3.3.1 Diseño de Experimentos

Se presenta un diseño de experimentos simple, en el cual solo se ha de variar el flujo del gas acarreador. No existe ninguna interacción entre las variables. Se utilizan tres niveles. De acuerdo a la metodología de Taguchi [69] es mejor tener tres niveles ya que:

- » Se puede especular sobre relaciones no lineales entre los factores o niveles.
- » Proporcionan más información que los de dos niveles.

Los tres niveles de la variable involucrada son. 2.5, 5.0 y 7.5 lpm del gas Argón, que es el gas de acarreo.

Tabla 3.1 Diseño de Experimentos realizados.

Experimento	Fuente de Carbón	Temperatura, °C	Masa de Ferroceno, gr	Flujo de Argón, lpm
1	Alfa-Pineno	800	0.93	5.0
2	Alfa-Pineno	800	0.93	7.5
3	Alfa-Pineno	800	0.93	2.5
4	Aguarrás	800	0.93	5.0
5	Beta-pineno	800	0.93	5.0

3.3.2. Preparación de la solución hidrocarburo-metaloceno

Se realiza la solución entre el hidrocarburo, que en este caso fue una fuente botánica de carbono y un metaloceno, en este trabajo se utilizó ferroceno. Para lograr una mejor disolución se realizaba la agitación en un ultrasonido.

3.3.3. Método de spray pirólisis

Los nanotubos de carbono de multicapas se forman dentro de un tubo de cuarzo al llevarse a cabo dos reacciones, una homogénea, la cual es la pirólisis de una mezcla metaloceno/solución a través de un vaporizador en un horno de reacción (Horno tubular eléctrico, marca BI Barnstead Thermolyne, modelo 21100) y la otra es una reacción heterogénea que se lleva a cabo dentro del horno. Se utiliza una bomba peristáltica para mantener un nivel constante en el nebulizador de 4 cc y el llenado del mismo. En la Figura 3.2 se representa el esquema de este método.

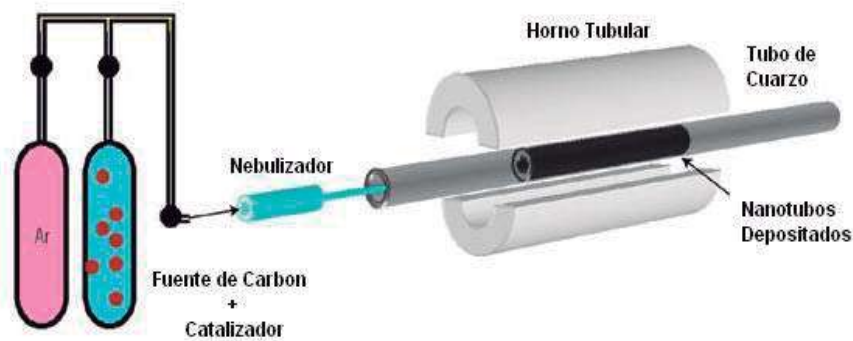


Figura 3.2. Esquema del método de spray pirólisis.

El método de spray pirólisis consiste en inyectar una mezcla metaloceno/solución de hidrocarburo a través de un vaporizador en un horno de reacción. Aguilar et al (2006) [27] estudiaron el método de spray pirólisis para la obtención de nanotubos de carbono, utilizaron el metaloceno que es un compuesto que tiene la función de formar una capa fina de nanopartículas metálicas que actúan formando núcleos para el crecimiento de nanoestructuras de carbono, en una atmósfera inerte a baja presión y temperaturas elevadas. Debido a las altas temperaturas, el metaloceno se aglutina en nanopartículas separadas que sirven como centros de crecimiento que formarán la base de los nanotubos.

3.4. Formulación del modelo matemático

3.4.1. Metodología del método

En la realización del modelo matemático se utilizó la ecuación de continuidad 3.2 [16] (Balance de masa) del tubo vycor, para coordenadas cilíndricas.

Donde:

A = Molécula de alfa-pineno.

B = Molécula precursora de los NTC.

En estado estable:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = 0 \quad (3.1)$$

$$V_z \frac{\partial C_A}{\partial z} = D_{AB} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 C_A}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right] + R_A \quad (3.2)$$

Derivando el primer término de la ecuación (3.2) para simplificar la ecuación [49]:

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) = r \frac{\partial^2 C_A}{\partial r^2} + \frac{\partial C_A}{\partial r} \quad (3.3)$$

Sustituyendo:

$$V_z \frac{\partial C_A}{\partial z} = D_{AB} \left[r \frac{\partial^2 C_A}{\partial r^2} + \frac{\partial C_A}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 C_A}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right] + R_A \quad (3.4)$$

La influencia de la concentración en la dirección angular (θ) es despreciable, por lo cual se cancela el término de la ecuación (3.4):

$$V_z \frac{\partial C_A}{\partial z} = D_{AB} \left[r \frac{\partial^2 C_A}{\partial r^2} + \frac{\partial C_A}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right] + R_A \quad (3.5)$$

Adimensionalizando:

$$Z = \frac{z}{L} \quad (3.6)$$

$$X_A = \frac{C_A}{C_{A0}} \quad (3.7)$$

$$\xi = \frac{r}{R_0} \quad (3.8)$$

Utilizando la regla de la cadena para adimensionalizar la ecuación (3.5) [50],

$$V_z \left(\frac{C_{A0}}{L} \frac{\partial X_A}{\partial Z} \right) = D_{AB} \left[\frac{C_{A0}}{R_0^2} \frac{\partial^2 X_A}{\partial \xi^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial X_A C_{A0}}{\partial \xi R_0} + \frac{C_{A0}}{L^2} \frac{\partial^2 X_A}{\partial Z^2} \right] + R_A \quad (3.9)$$

Simplificando la ecuación (3.9):

$$V_z \left(\frac{\partial X_A}{\partial Z} \right) = D_{AB} \left[\frac{1}{R_0^2} \left(\frac{\partial^2 X_A}{\partial \xi^2} \right) + \frac{1}{r R_0} \left(\frac{\partial X_A}{\partial \xi} \right) + \frac{1}{L^2} \left(\frac{\partial^2 X_A}{\partial Z^2} \right) \right] + \frac{R_A}{C_{A0}} \quad (3.10)$$

La constante de la reacción de pirólisis (K1) se considera de primer orden, esto a manera de hacer más simple el modelo:

$$R_A = -k C_A = R_{pyr} \quad (3.11)$$

Adimensionalizando la ecuación (3.11):

$$R_A = -k X_A C_{A0} \quad (3.12)$$

Sustituyendo la ecuación 3.12 en la ecuación (3.10) y dividiendo por V_z y multiplicando por L:

$$\left(\frac{\partial X_A}{\partial Z} \right) = \frac{D_{ABL}}{V_z R_0^2} \left(\frac{\partial^2 X_A}{\partial \xi^2} \right) + \frac{D_{ABL}}{V_z R_0^2 \xi} \left(\frac{\partial X_A}{\partial \xi} \right) + \frac{D_{AB}}{V_z L} \left(\frac{\partial^2 X_A}{\partial Z^2} \right) - \frac{kL}{V_z} X_A \quad (3.13)$$

Introduciendo números adimensionales:

Número de Peclet [44]:

$$Pe = \frac{V_z R_o}{D_{AB}} \quad (3.14)$$

Relación de longitud y radio del tubo vycor:

$$\Lambda = \frac{L}{R_o} \quad (3.15)$$

Modulo de Thiele [16]:

$$\phi = \frac{L^2 k}{D_{AB}} \quad (3.16)$$

Sustituyendo en la ecuación (3.13):

$$\frac{\partial X_A}{\partial Z} = \frac{\Lambda}{Pe} \left(\frac{\partial^2 X_A}{\partial \xi^2} \right) + \frac{\Lambda}{Pe \varepsilon} \left(\frac{\partial X_A}{\partial \xi} \right) + \frac{1}{Pe \Lambda} \left(\frac{\partial^2 X_A}{\partial Z^2} \right) - \frac{\phi \Lambda}{Pe} X_A \quad (3.17)$$

Considerando flujo pistón, perfiles de velocidad y concentración lineales:

$$\frac{\partial X_A}{\partial Z} = \frac{\Lambda}{Pe} \left(\frac{\partial^2 X_A}{\partial \xi^2} \right) - \frac{\phi \Lambda}{Pe} X_A \quad (3.18)$$

3.4.2. Método de Cranck-Nicholson reacción homogénea

Discretizando término por término [51], [52], [53]:

$$\frac{\partial X_A}{\partial Z} = \frac{X_{Ai}^{j+1} - X_{Ai}^j}{\Delta Z} \quad (3.19)$$

$$\frac{\partial^2 X_A}{\partial \xi^2} = \frac{1}{2(\Delta\xi)^2} [(X_{Ai+1}^{j+1} - 2X_{Ai}^{j+1} + X_{Ai-1}^{j+1}) + (X_{Ai+1}^j - 2X_{Ai}^j + X_{Ai-1}^j)] \quad (3.20)$$

$$X_A = \frac{1}{2}(X_{Ai}^{j+1} + X_{Ai}^j) \quad (3.21)$$

Sustituyendo:

$$X_{Ai}^{j+1} - X_{Ai}^j = \frac{\Lambda\Delta Z}{2Pe(\Delta\xi)^2} [(X_{Ai+1}^{j+1} - 2X_{Ai}^{j+1} + X_{Ai-1}^{j+1}) + (X_{Ai+1}^j - 2X_{Ai}^j + X_{Ai-1}^j)] \quad (3.22)$$

$$- \frac{\phi\Lambda\Delta Z}{2Pe} (X_{Ai}^{j+1} + X_{Ai}^j)$$

Agrupando por coeficientes:

$$\lambda = \frac{\Lambda\Delta Z}{2Pe(\Delta\xi)^2} \quad (3.23)$$

$$\alpha = \frac{\phi\Lambda\Delta Z}{2Pe} \quad (3.24)$$

Sustituyendo λ y α y separando los términos:

$$(1 + 2\lambda + \alpha)X_{Ai}^{j+1} - \lambda X_{Ai+1}^{j+1} - \lambda X_{Ai-1}^{j+1} = (1 - 2\lambda - \alpha)X_{Ai}^j + \lambda X_{Ai+1}^j + \lambda X_{Ai-1}^j$$

$$(1 + 2\lambda + \alpha)X_{Ai}^{j+1} = \lambda X_{Ai+1}^{j+1} + \lambda X_{Ai-1}^{j+1} + (1 - 2\lambda - \alpha)X_{Ai}^j + \lambda X_{Ai+1}^j + \lambda X_{Ai-1}^j \quad (3.25)$$

Agrupando de nuevo:

$$A = \frac{\lambda}{1+2\lambda+\alpha} \quad (3.26)$$

$$B = \frac{(1-2\lambda-\alpha)}{1+2\lambda+\alpha} \quad (3.27)$$

Sustituyendo:

$$X_{Ai}^{j+1} = AX_{Ai+1}^{j+1} + AX_{Ai-1}^{j+1} + BX_{Ai}^j + AX_{Ai+1}^j + AX_{Ai-1}^j \quad (3.28)$$

La ecuación 3.28 es la ecuación que se utiliza para evaluar la concentración del alfa-pineno al llevarse a cabo la reacción homogénea.

3.4.3. Condiciones de Frontera para A (alfa-pineno)

$$r = 0 \quad (3.29)$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial r} = 0 \quad (3.30)$$

Adimensionalizando las condiciones de frontera [54]:

$$\frac{\partial C_A}{\partial r} = \frac{\partial X_A}{\partial \xi} \frac{1}{R_0} C_{Ao} = \frac{\partial X_A C_{Ao}}{\partial \xi R_0} = 0 \quad (3.31)$$

$$r = R \quad (3.32)$$

$$D_r \frac{\partial C_A}{\partial r} = r_{Crec} \quad (3.33)$$

Donde:

$$r_{Crec} = kC_B \quad (3.34)$$

Lo cual resulta:

$$X_{Ai}^j = X_{Ai-1}^j + \beta X_{Bi}^j \quad (3.35)$$

De igual manera el procedimiento para B (molécula precursora) es el mismo, lo único que cambia es que la reacción que se maneja aquí es la del crecimiento de los nanotubos sobre la pared del tubo vycor.

$$R_B = kC_B = R_{crec} \quad (3.36)$$

Adimensionalizando:

$$\frac{\partial X_B}{\partial Z} = \frac{\Lambda}{Pe} \left(\frac{\partial^2 X_B}{\partial \xi^2} \right) + \frac{\phi \Lambda}{Pe} X_B \quad (3.37)$$

3.4.4. Método de Cranck-Nicholson reacción heterogénea

Realizando el mismo procedimiento que para A, se llega a la siguiente ecuación:

$$X_{Bi}^{j+1} - X_{Bi}^j = \frac{\Lambda\Delta Z}{2Pe(\Delta\xi)^2} [(X_{Bi+1}^{j+1} - 2X_{Bi}^{j+1} + X_{Bi-1}^{j+1}) + (X_{Bi+1}^j - 2X_{Bi}^j + X_{Bi-1}^j)] + \frac{\phi\Lambda\Delta Z}{2Pe} (X_{Bi}^{j+1} + X_{Bi}^j) \quad (3.38)$$

Agrupando por coeficientes:

$$\lambda = \frac{\Lambda\Delta Z}{2Pe(\Delta\xi)^2} \quad (3.39)$$

$$\alpha = \frac{\phi\Lambda\Delta Z}{2Pe} \quad (3.40)$$

Sustituyendo λ y α y separando términos de la ecuación 3.38:

$$(1 + 2\lambda - \alpha)X_{Bi}^{j+1} = \lambda X_{Bi+1}^{j+1} + \lambda X_{Bi-1}^{j+1} + (1 - 2\lambda + \alpha)X_{Bi}^j + \lambda X_{Bi+1}^j + \lambda X_{Bi-1}^j \quad (3.41)$$

Agrupando de nuevo:

$$C = \frac{\lambda}{1+2\lambda-\alpha} \quad (3.42)$$

$$D = \frac{(1-2\lambda+\alpha)}{1+2\lambda-\alpha} \quad (3.43)$$

Sustituyendo las ecuaciones 3.42 y 3.43 en la ecuación 3.41:

$$X_{Bi}^{j+1} = CX_{Bi+1}^{j+1} + CX_{Bi-1}^{j+1} + DX_{Bi}^j + CX_{Bi+1}^j + CX_{Bi-1}^j \quad (3.44)$$

3.4.5. Condiciones de Frontera para B (molécula precursora)

Adimensionalizando las condiciones de frontera:

$$r = 0 \quad (3.45)$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial r} = 0 \quad (3.46)$$

$$r = R \quad (3.47)$$

$$D_r \frac{\partial C_B}{\partial r} = r_{Crec} \quad (3.48)$$

Lo cual resulta:

$$X_{Bi}^j - X_{Bi-1}^j = X_{Bi}^j \frac{kRo\Delta\xi}{D_r} \quad (3.49)$$

Haciendo:

$$\beta = \frac{kRo\Delta\xi}{D_r} \quad (3.50)$$

$$X_{Bi}^j = X_{Bi-1}^j + \beta X_{Bi}^j \quad (3.51)$$

La ecuación 3.51 es la que se utiliza para evaluar la concentración de la molécula precursora de los NTC.

3.5. Preparación de las muestras

Una vez obtenidos los nanotubos de carbono en el tubo vycor, se procedió a cortar el tubo en secciones, mediante una cortadora con disco diamante. El tubo vycor tiene 45 cm de longitud y 9 mm de diámetro (Figura 3.3).

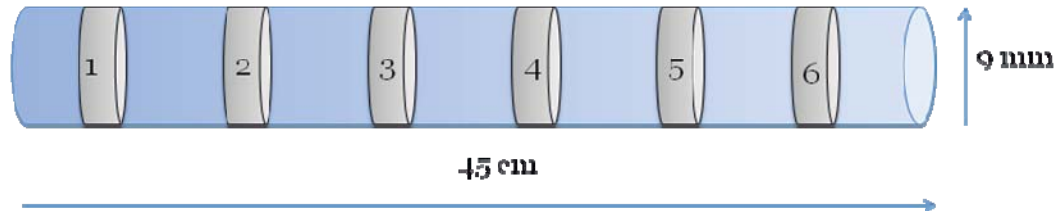


Figura 3.3. Secciones del tubo vycor.

Se cortaron seis secciones, a los 5, 12, 19, 26, 33 y 40 cm del tubo, cada sección tiene una longitud de 7 cm (Figura 3.4). Se tomaron estas secciones debido a que se considero que estos eran los puntos más representativos, ya que eran los puntos iniciales, medios y finales del tubo de manera distribuida.

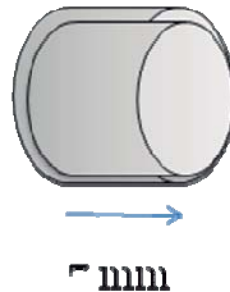


Figura 3.4. Sección transversal del tubo.

3.6. Técnicas de caracterización

Con el fin de obtener las propiedades físicas y químicas de los materiales sintetizados, en el presente trabajo se emplearon diferentes técnicas de caracterización, cada una con un objetivo particular. A continuación se mencionan las técnicas empleadas para comprobar o identificar propiedades de los materiales.

3.6.1. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Esta técnica es utilizada para determinar de manera más exacta el espesor de la película de los NTC formados dentro del tubo vycor (Ver Apéndice 1.1) [50]. El equipo que se utilizó para esta caracterización es un Microscopio Electrónico de Barrido Marca Jeol, Modelo JSM-6400 (Figura 3.5).



Figura 3.5. Microscopio electrónico de barrido.

3.6.2 Microscopía electrónica de transmisión (MET)

Esta técnica de caracterización es empleada para obtener imágenes detalladas de la morfología de los NTC sintetizados. Con esto se pueden determinar los diámetros internos y externos de los NTC, así como observar la presencia de partículas en las capas internas y externas. El equipo con que se realizó esta técnica es un microscopio electrónico de transmisión marca Philips modelo CM-200 (Ver Apéndice 1.2).

3.6.3. Análisis Termogravimétrico

En un análisis termogravimétrico continuamente se registra la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada en función de la temperatura o del tiempo al ir aumentando la temperatura de la muestra. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica [55]. Esta caracterización se lleva a cabo con el objetivo de determinar el contenido de hierro en los nanotubos, así como para determinar la estabilidad de los NTC formados. Esta técnica de caracterización se llevó a cabo en un equipo Perkin Elmer modelo Pyris 1 TGA, con un intervalo de temperatura de 25° C a 1500° C (Ver Apéndice 1.3).

3.6.4 Espectroscopía Raman

Mediante la espectroscopia Raman es posible conocer el grado de ordenamiento de los NTC sintetizados, determinado por la intensidad de las bandas D y G características de los NTC de capas múltiples (Ver apéndice 1.4).

Capítulo 4. Discusión de Resultados

En este capítulo se analizan los resultados obtenidos de las caracterizaciones de los nanotubos de carbono, mediante las técnicas de caracterización mencionadas en los Apéndices. Además de validar de manera experimental el modelo matemático, el cual describe el espesor de la capa de los NTC.

4.1. Caracterización de los NTC

4.1.1. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Se realizó mediante MEB la caracterización de los NTC con el objetivo de tener los espesores exactos de manera experimental, las siguientes imágenes fueron tomadas de las secciones transversales en que se dividió el tubo vycor, tal como se mostro en la preparación de las muestras en el Capítulo 3. La Figura 4.1 muestra los NTC sintetizados en el experimento 1 (Alfa pineno como fuente botánica de carbono, temperatura de reacción 800° C, ferroceno como catalizador, y flujo de argón de 5 lpm) mediante una imagen obtenida en el MEB a 3000 x.

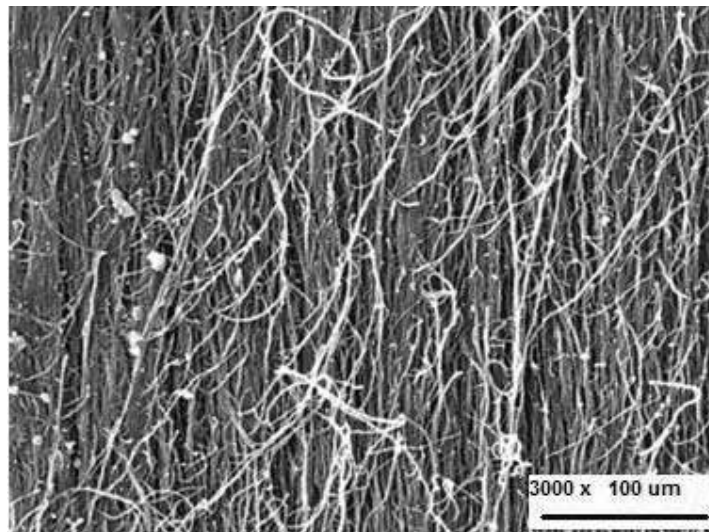


Figura 4.1. Imagen MEB de la sección transversal de los NTC multicapa sintetizados a 800° C usando alfa pineno, ferroceno y un flujo de 5 lpm.

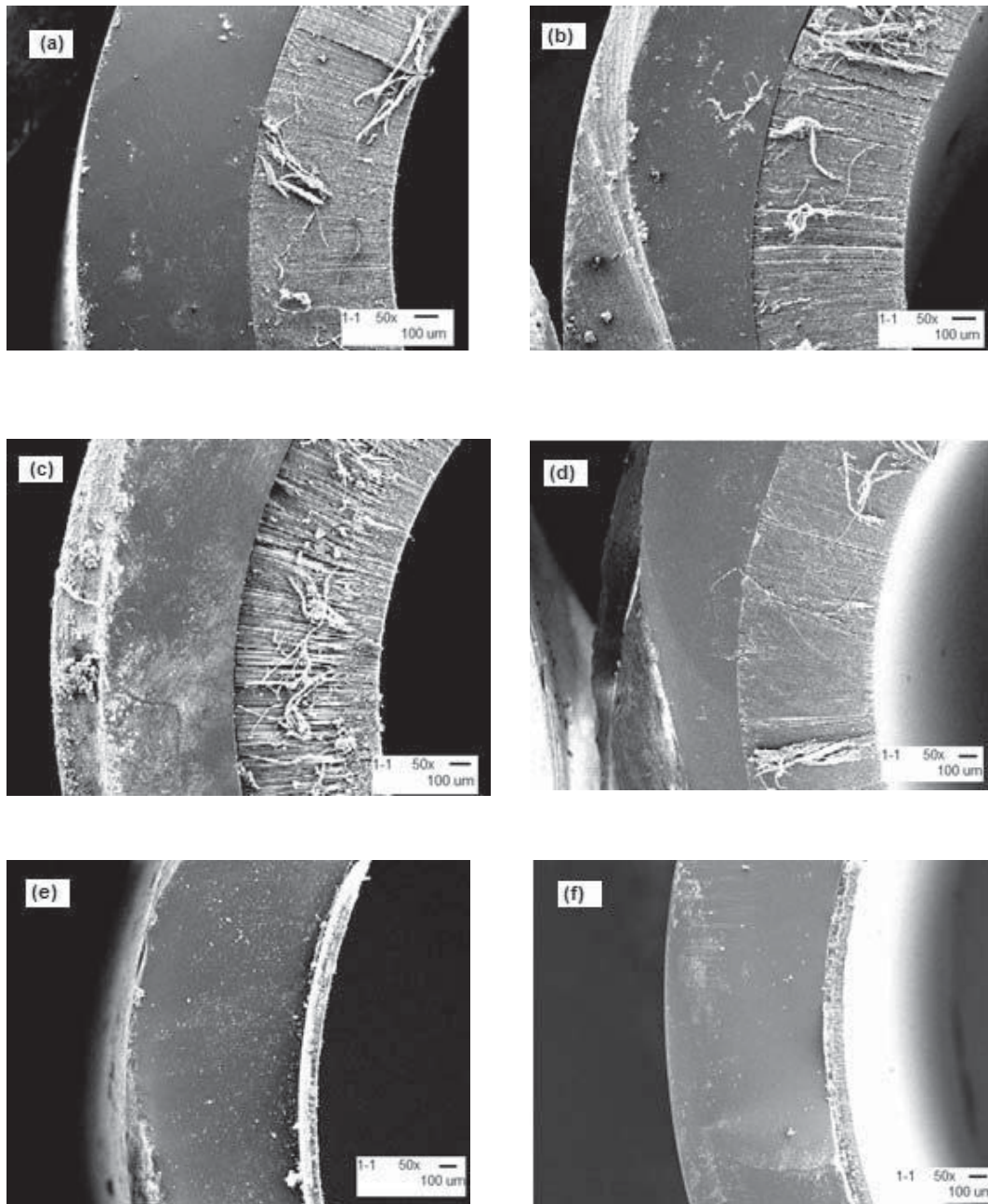


Figura 4.2. Imágenes de MEB del Experimento 1 sintetizados bajo las siguientes condiciones: Alfa pineno como fuente botánica de carbono, temperatura de reacción 800° C, ferroceno como catalizador, y flujo de argón de 5 lpm. (a) Sección 1, (b) Sección 2, (c) Sección 3, (d) Sección 4, (e) Sección 5 y (f) Sección 6 del tubo vycor.

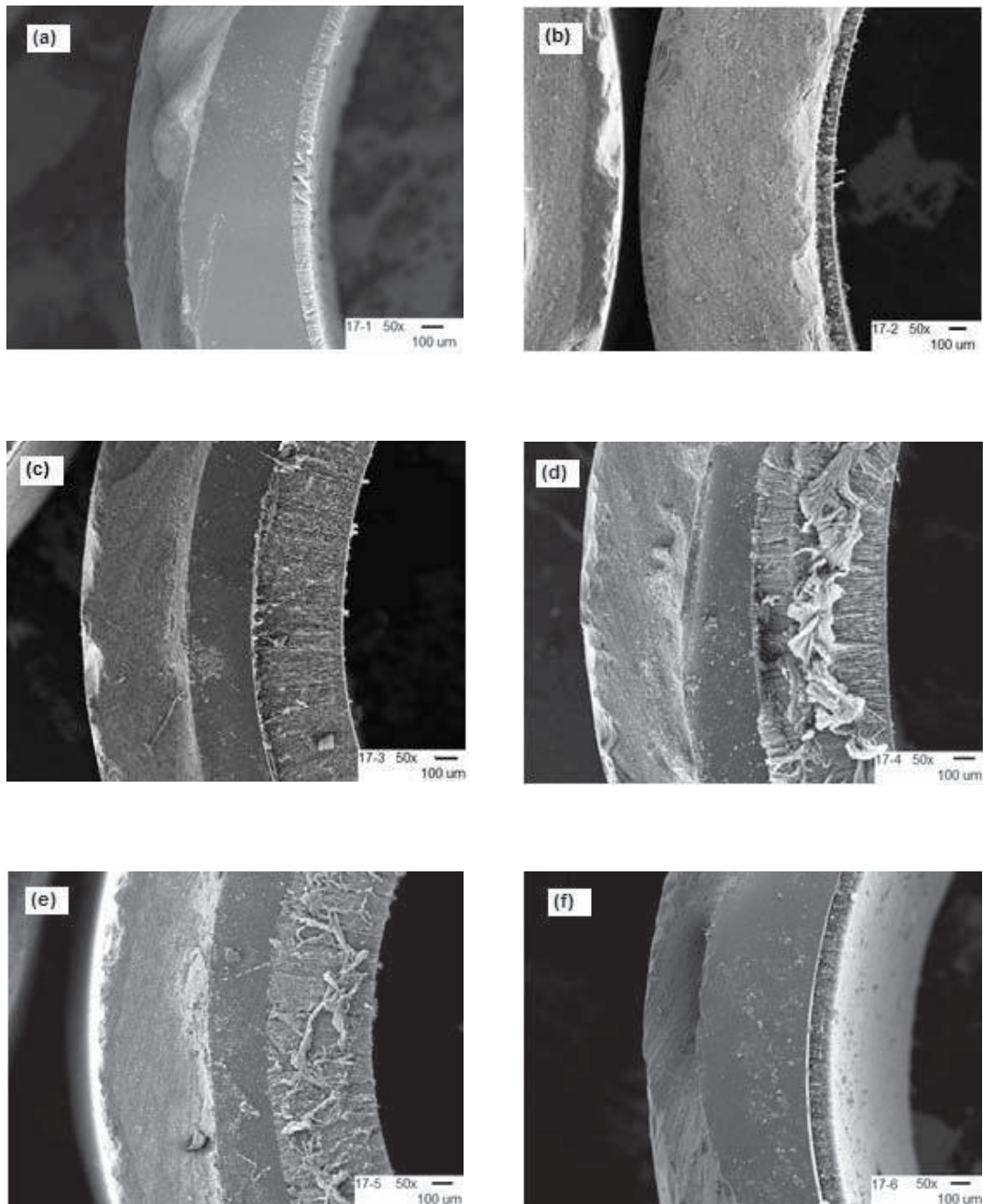


Figura 4.3. Imágenes de MEB del Experimento 2 donde se tienen las siguientes condiciones: Alfa pineno como fuente botánica de carbono, temperatura de reacción 800° C, ferroceno como catalizador, y flujo de argón de 7.5 lpm. (a) Sección 1, (b) Sección 2, (c) Sección 3, (d) Sección 4, (e) Sección 5 y (f) Sección 6 del tubo vycor.

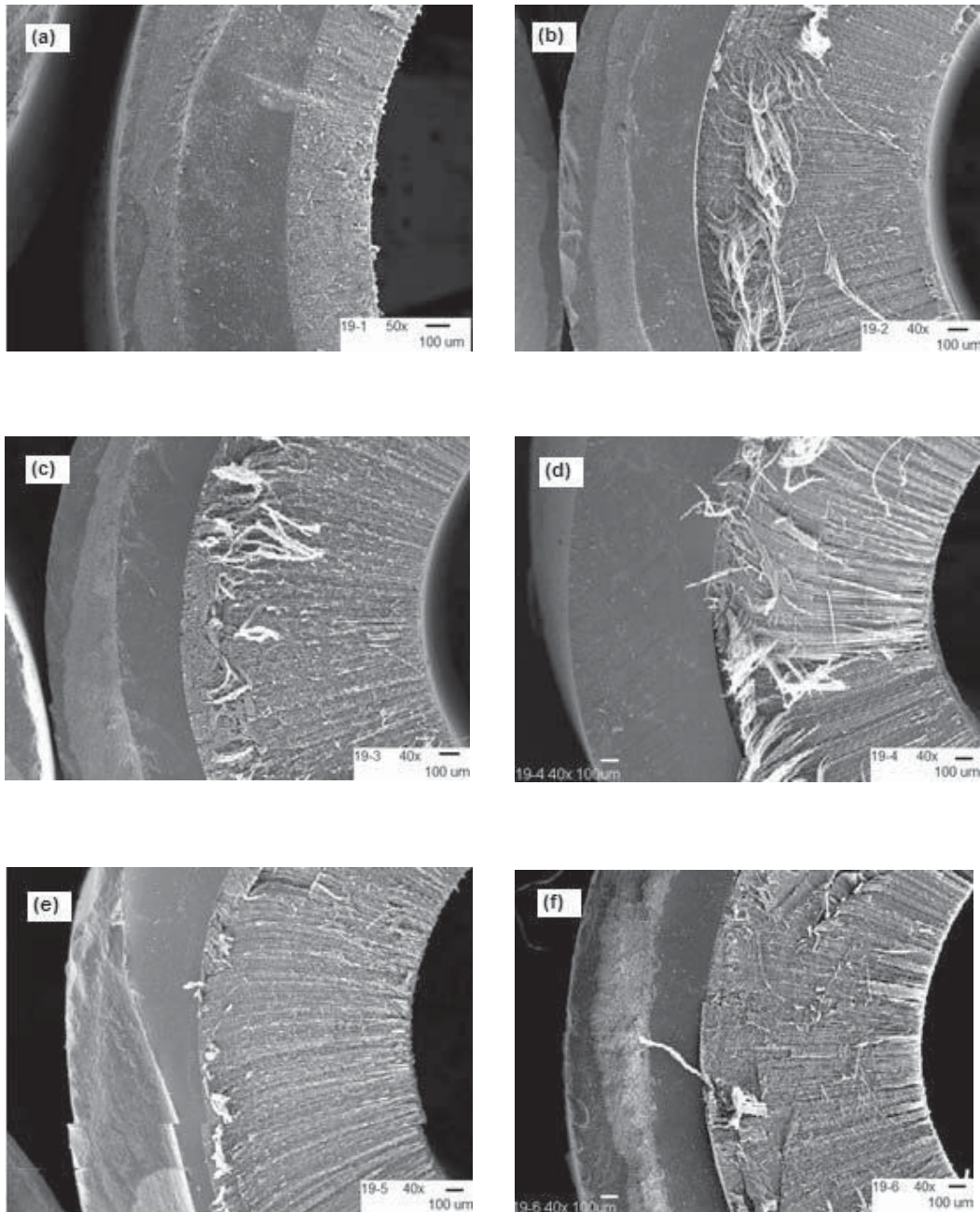


Figura 4.4. Imágenes de MEB del Experimento 3 donde se tienen las siguientes condiciones: Alfa pineno como fuente botánica de carbono, temperatura de reacción 800° C, ferroceno como catalizador, y flujo de argón de 2.5 lpm. a) Sección 1, b) Sección 2, c) Sección 3, d) Sección 4, e) Sección 5 y f) Sección 6 del tubo vycor.

En las Figuras 4.2, 4.3 y 4.4 se observa el espesor de la capa de los NTC determinadas mediante MEB para los experimentos 1, 2 y 3 respectivamente, esto con el fin de tener mediciones más exactas acerca del espesor, y de esta manera poder observar de manera más precisa a los NTC formados.

4.1.2. Microscopía electrónica de transmisión (MET)

Mediante esta técnica de caracterización es posible conocer más a detalle la morfología de los NTC sintetizados. Se llevo a cabo en el microscopio electrónico de transmisión marca Philips modelo CM – 200.

En la Figura 4.5 es posible observar los NTC sintetizados a partir del alfa pineno, a diferentes magnificaciones, se corrobora la formación de los NTC de capa múltiple [27] con diámetro externo de ~50 nm y diámetro interno entre ~5 – 10 nm. En la Figura 4.5 (b) se observan partículas metálicas que corresponden a la presencia de carburo de hierro en el interior del NTC y hierro metálico en el exterior del tubo [68].

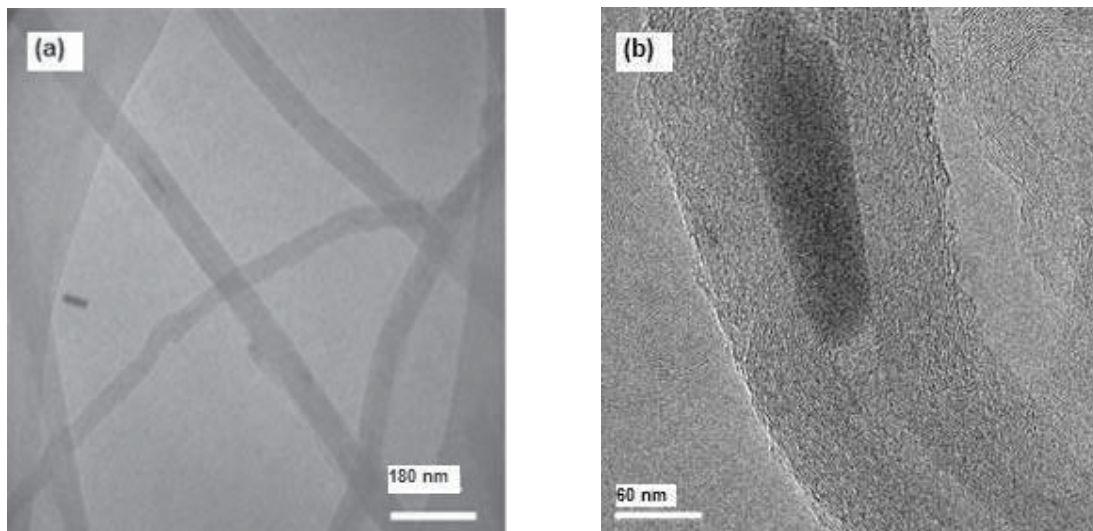


Figura 4.5. Imágenes de MET de NTC tomados del experimento 1 (Alfa pineno como fuente botánica de carbono, temperatura de reacción 800° C, ferroceno como catalizador, y flujo de argón de 5 lpm) de la sección transversal del centro del tubo vycor, (a) baja y (b) alta magnificación.

4.1.3. Termogravimetría

Se hicieron las caracterizaciones por TGA (Análisis Termogravimétrico) para determinar la estabilidad térmica de los NTC a las diferentes condiciones de síntesis. Se utilizó una rampa de calentamiento de 15° C por minuto, se utilizó un flujo de aire de 75 cm³ por minuto y el calentamiento fue de temperatura ambiente hasta 800° C, el equipo empleado para esta técnica es un Perkin Elmer modelo Pyris 1 TGA, con rango de temperatura de 25 a 1500° C.

La Figura 4.6 es un termograma que hace la comparación entre las dos fuentes botánicas de carbono analizadas, el alfa-pineno tiene una mayor estabilidad respecto al beta pineno, ya que es el que tiene pendiente más pronunciada, lo cual es un indicativo de que se necesita más energía para lograr una combustión de los NTC. La temperatura a la cual el alfa pineno empieza a descomponerse es 540° C y termina en 770° C, mientras que el beta pineno empieza su descomposición a una temperatura de 490° C y termina a 680° C, lo cual nos indica que el alfa pineno tiene un intervalo de temperaturas más amplio donde por ende es más estable térmicamente.

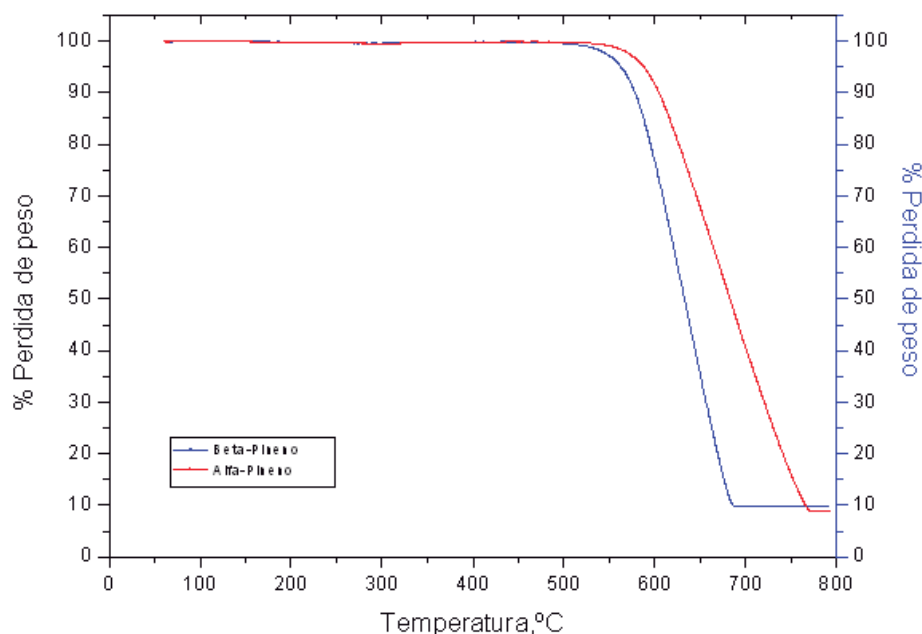


Figura 4.6. Comparación de los termogramas del alfa y beta pineno a 800°C, utilizando ferroceno como catalizador, flujo de argón de 5 lpm.

La Figura 4.7 hace comparación entre las diferentes secciones del experimento 1 (Usando alfa pineno, ferroceno como catalizador, temperatura de reacción de 800° C y flujo de argón de 5 lpm), y se observa cómo es que las primeras secciones son las que presentan mejor estabilidad térmica, ya que se encuentran más hacia la derecha del termograma, se puede ver que a partir de la sección 4 la estabilidad empieza a disminuir, siendo las secciones 5 y 6 las que presentarían menor estabilidad térmica, se observa también como es que las primeras secciones tienen una menor pérdida de peso, siendo las últimas secciones las que presentan mayor pérdida de peso, por lo tanto una mayor cantidad de hierro depositado.

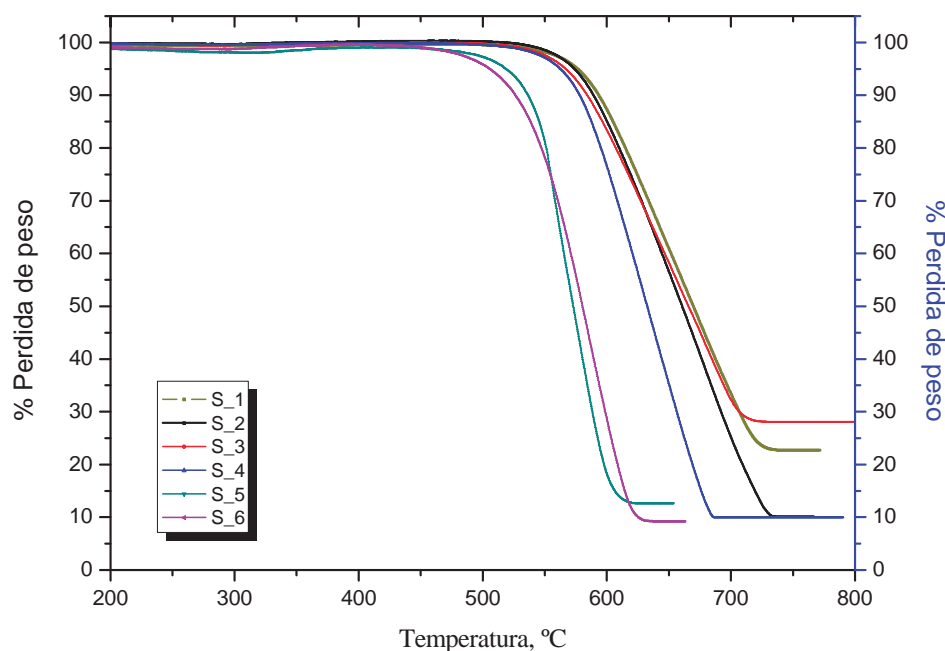


Figura 4.7. Comparación de los termogramas de las secciones del experimento 1 (Usando alfa pineno, ferroceno como catalizador, temperatura de reacción de 800° C y flujo de argón de 5 lpm).

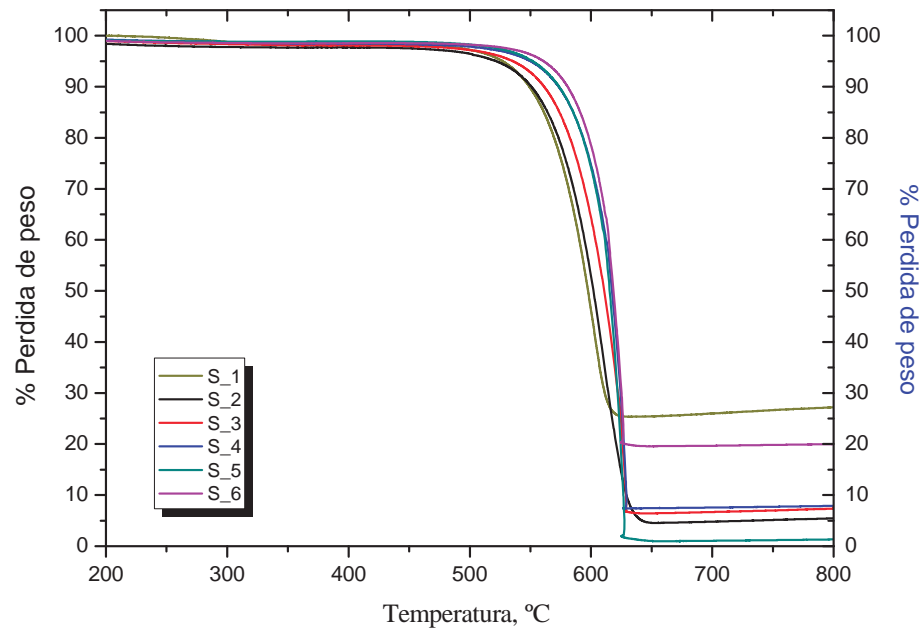


Figura 4.8. Comparación de los termogramas de las secciones del experimento 2 (Usando alfa pineno, ferroceno como catalizador, temperatura de reacción de 800° C y flujo de argón de 7.5 lpm).

La figura 4.8 hace una comparación entre las secciones del experimento 2 se observa que en cuanto a la estabilidad térmica todas las secciones andan en un rango similar (entre 510 y 540° C). En cuanto a la pérdida de peso se observa que la sección 1 y la sección 6 presentan una menor pérdida de peso, siendo las secciones centrales las de mayor pérdida de peso. Lo que se traduce en una mayor cantidad de hierro.

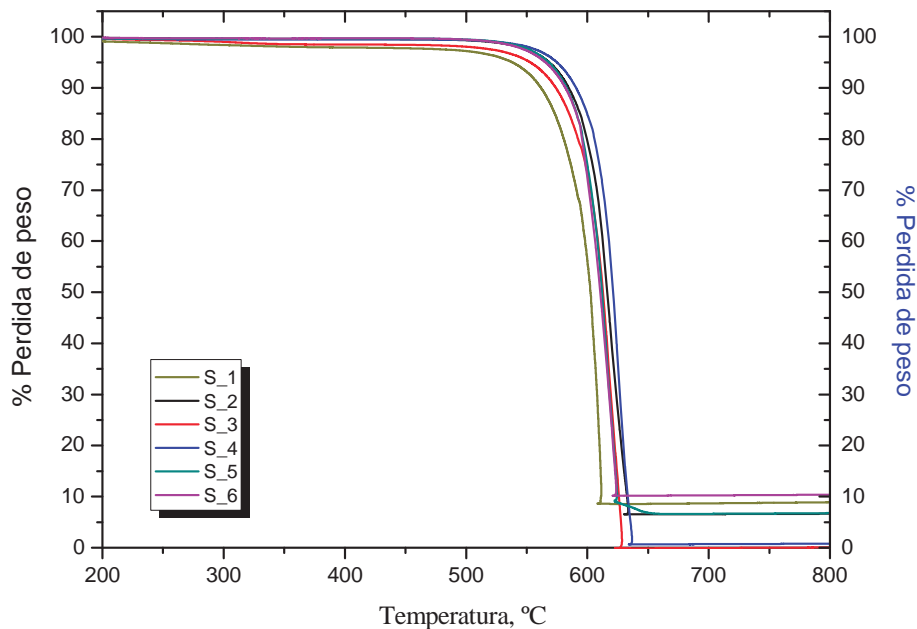


Figura 4.9. Comparación de los termogramas de las secciones del experimento 3 (Usando alfa pineno, ferroceno como catalizador, temperatura de reacción de 800° C y flujo de argón de 2.5 lpm).

En la Figura 4.9 se hace la comparación de estabilidad térmica de las secciones de NTC del experimento 3, en la que se observa que todas las secciones presentan una estabilidad térmica similar entre 520 y 550° C, mientras que las secciones centrales (tres y cuatro) presentan una pérdida de peso muy grande, mientras que la sección seis presenta la menor pérdida, lo cual nos genera un valor más bajo de hierro, lo cual significa que al final del tubo los NTC formados contenían una menor cantidad de hierro.

4.1.4. Espectroscopía Raman

Mediante la espectroscopia Raman es posible conocer el grado de ordenamiento de los NTC sintetizados, determinado por la intensidad de las bandas D y G características de los NTC de capas múltiples (Ver apéndice 1.4). Se empleó

un equipo Dilor micro-Raman modelo Labram equipado con un laser He-Ne de 20 mW, con longitud de onda de 632.8 nm.

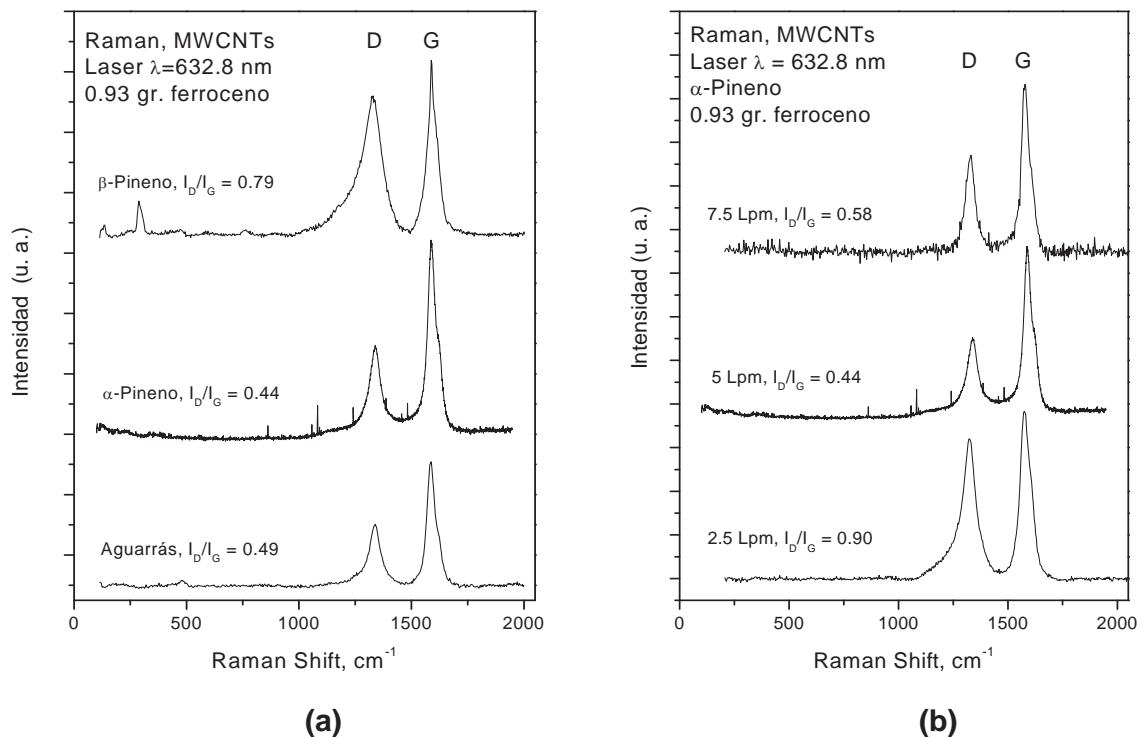


Figura 4.10. Espectros Raman de los NTC sintetizados por spray pirólisis: (a) utilizando diferentes fuentes botánicas de carbón alfa-pineno, beta-pineno y aguarrás, a 800° C y 5 lpm de gas acarreador (b) a partir de alfa pineno a 800° C a diferentes flujos del gas acarreador (Argón).

La Figura 4.10 muestra los análisis micro-Raman de los NTC preparados para diferentes fuentes botánicas de carbón, y cuando se hace variar el flujo del gas acarreador, desde 2.5 hasta 7.5 lpm. Se observa en todos los casos la presencia de picos a 1350 cm^{-1} y 1590 cm^{-1} (bandas D y G respectivamente). La banda D representa el estiramiento simétrico de las capas de carbono con simetría A_{1g} , la banda G corresponde entonces a una simetría E_{2g} proveniente del estiramiento en el mismo plano de enlaces entre carbono con hibridación sp^3 [47].

La Figura 4.10 (a) confirma que el alfa-pineno resulta ser la mejor fuente de NTC, ya que presenta una relación de intensidad de banda D con respecto a la banda G (I_D/I_G) menor, ya que es de 0.44, mientras que para el beta-pineno y el aguarrás son estos valores 0.79 y 0.49 respectivamente. Y la Figura 4.10 (b) nos presenta los micro-Raman cuando se hace variar el flujo del gas acarreador, utilizando las siguientes condiciones: 800° C, 0.93 gr de ferroceno, siendo el alfa-pineno la fuente de carbón, se observa que a 5 lpm se tiene el valor de I_D/I_G más bajo de los tres flujos diferentes que es de 0.44, mientras que para 2.5 y 7.5 lpm se tienen 0.90 y 0.58 respectivamente, lo cual es un indicativo de que a 5 lpm se tienen NTC con menos defectos en la superficie.

4.2. Obtención de los NTC de manera experimental

De acuerdo a los datos obtenidos en el modelo se procedió a sintetizar los NTC en el laboratorio, mediante las condiciones obtenidas de manera teórica.



Figura 4.11. NTC depositados en el tubo vycor.

La Figura 4.11 muestra el tubo vycor con los NTC depositados de manera axial y radial a través del tubo.

4.3. Modelo Matemático

Las condiciones óptimas se determinan mediante la aplicación del modelo matemático, aunque para esto se parte de condiciones en estudios previos [47], se trabajo en el modelo a fin de obtener los parámetros ideales de Temperatura, flujo del gas acarreador, concentración del catalizador (ferroceno), todo esto en función de números adimensionales.

El modelo matemático considera los flujos axiales y radiales en un reactor tubular [52].

$$X_{Ai}^{j+1} = AX_{Ai+1}^{j+1} + AX_{Ai-1}^{j+1} + BX_{Ai}^j + AX_{Ai+1}^j + AX_{Ai-1}^j \quad (4.1)$$

Donde:

A y B son parámetros en función de agrupamiento de números adimensionales [56].

4.3.1. Modelado para los NTC obtenidos a partir de alfa pineno

Experimento 1

Bajo las siguientes condiciones:

Flujo del gas acarreador (Argón) = 5 lpm

Temperatura = 800° C

Masa del catalizador = 0.93 gr de Ferroceno

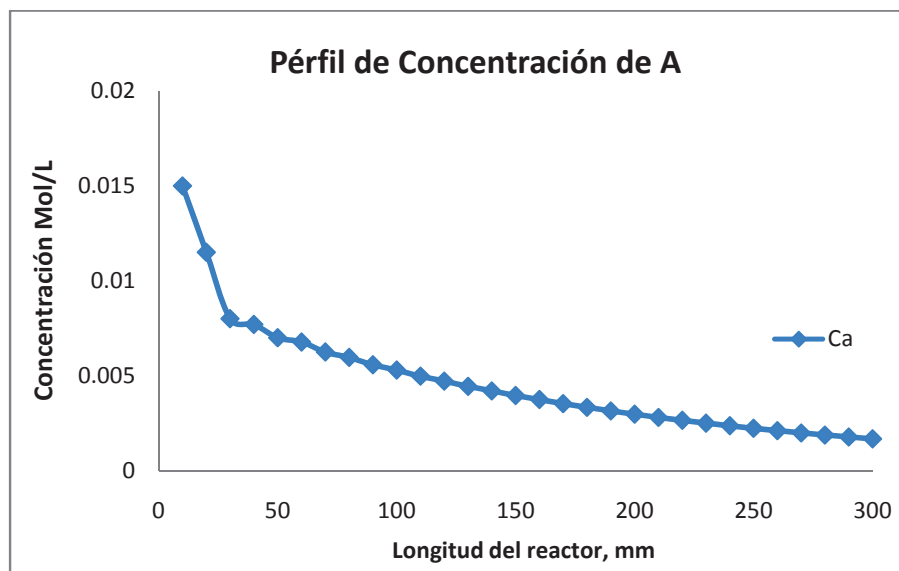


Figura 4.12. Perfil de concentración para el Alfa Pineno (A) del experimento 1 (Alfa pineno como fuente botánica de carbono, temperatura de reacción 800° C, ferroceno como catalizador, y flujo de argón de 5 lpm).

La Figura 4.12 indica el perfil de concentración de la fuente botánica, en este caso el alfa pineno, se puede observar cómo es que se ve un decaimiento, ya que se empezó con una concentración de 0.015 M hasta prácticamente llegar a una concentración de cero, lo cual es un indicativo de que esta molécula se rompe mediante la reacción homogénea para dar paso a la molécula precursora. La Figura 4.13 indica la formación de la molécula precursora a través del tubo vycor (reactor), y se puede ver que al inicio de la reacción no existe nada de esta, por lo que se ve un incremento y un posterior decaimiento debido a la formación de los NTC.

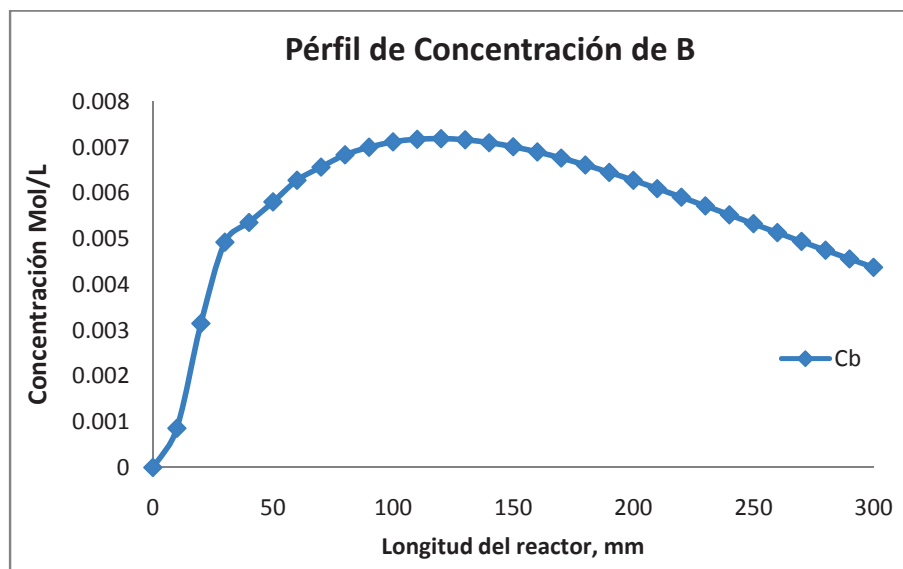


Figura 4.13. Perfil de concentración de la molécula precursora (B) del experimento 1 (Alfa pineno como fuente botánica de carbono, temperatura de reacción 800° C, ferroceno como catalizador, y flujo de argón de 5 lpm).

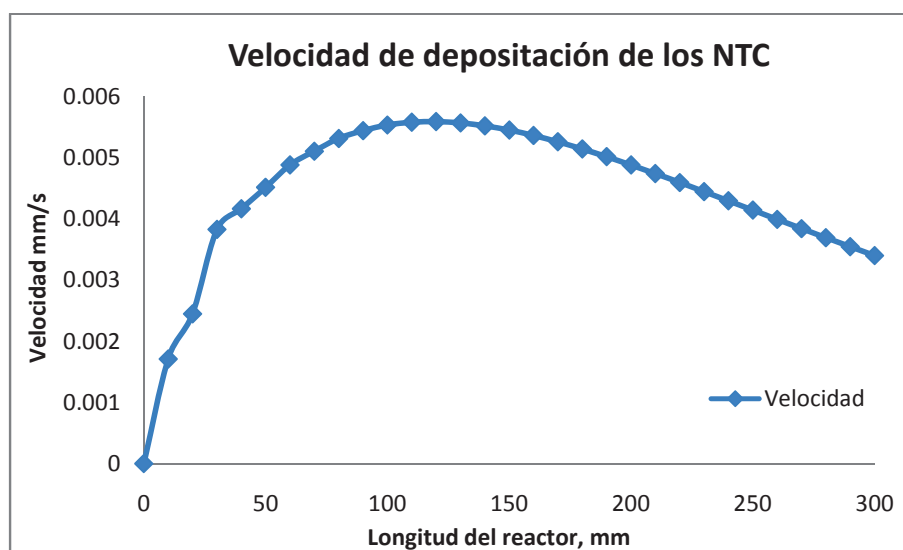


Figura 4.14. Perfil de la velocidad de deposición de los NTC del experimento 1 (Alfa pineno como fuente botánica de carbono, temperatura de reacción 800° C, ferroceno como catalizador, y flujo de argón de 5 lpm).

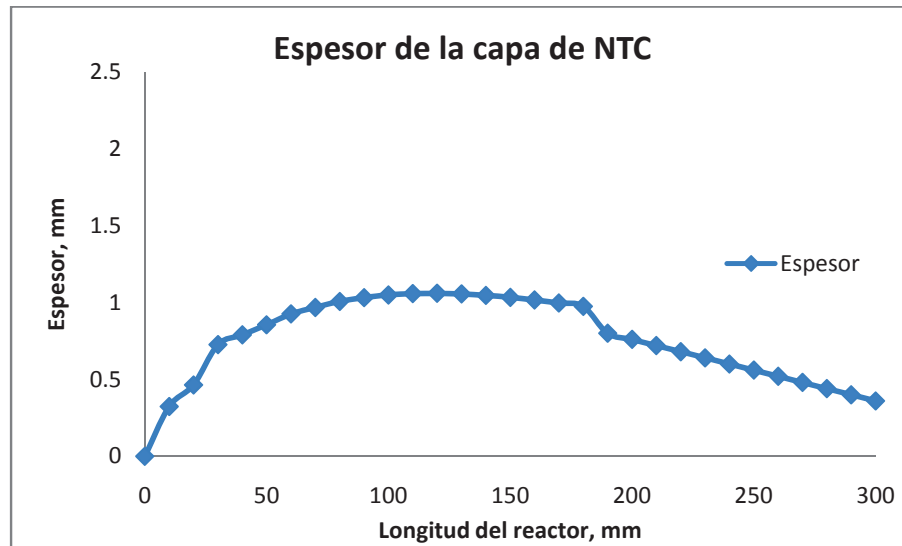


Figura 4.15. Espesor de la capa de los NTC del experimento 1 (Alfa pineno como fuente botánica de carbono, temperatura de reacción 800° C, ferroceno como catalizador, y flujo de argón de 5 lpm).

La Figura 4.14 muestra el perfil de velocidad de depositación de los NTC, se observa como es que al inicio de la reacción se tiene una velocidad elevada, para después caer, lo cual es un indicativo de que se va haciendo lenta la formación de los NTC. Y la Figura 4.15 indica el espesor de la película formada de los NTC en función de la longitud del reactor.

4.3.2. Modelado para los NTC obtenidos a partir de alfa pineno

Experimento 2

Bajo las siguientes condiciones:

Flujo del gas acarreador (Argón) = 7.5 lpm

Temperatura = 800° C

Masa del catalizador = 0.93 gramos de Ferroceno

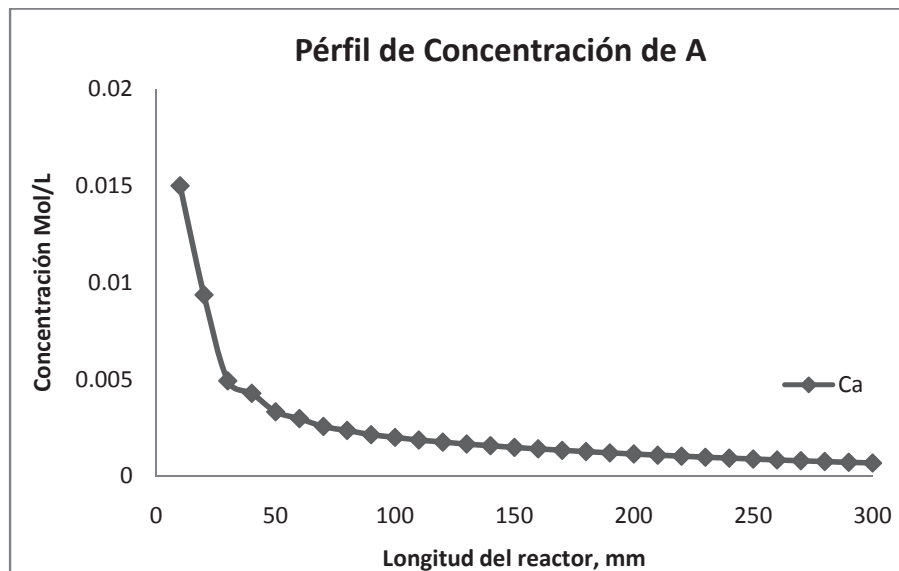


Figura 4.16. Perfil de concentración para el Alfa Pineno (A) del experimento 2 (Alfa pineno como fuente botánica de carbono, temperatura de reacción 800° C, ferroceno como catalizador, y flujo de argón de 7.5 lpm).

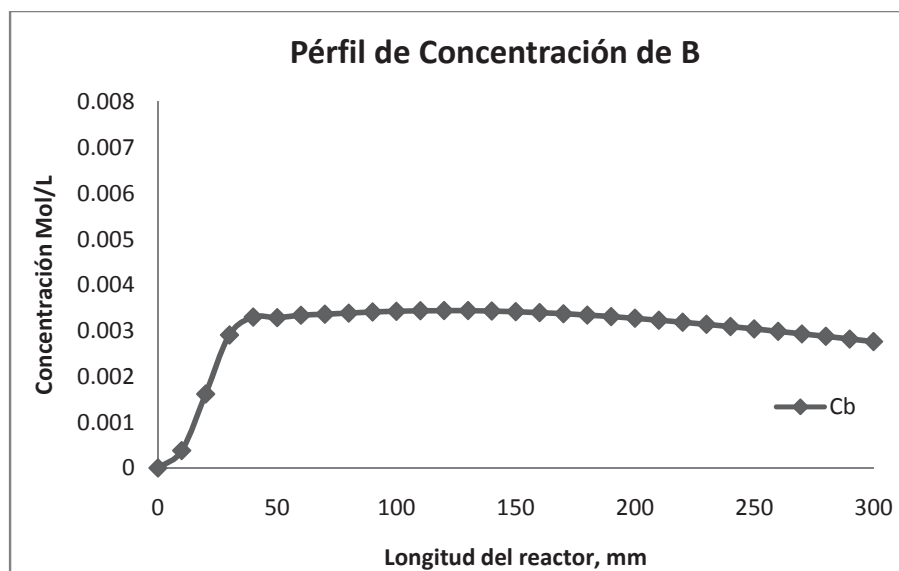


Figura 4.17. Perfil de concentración de la molécula precursora (B) del experimento 2 (Alfa pineno como fuente botánica de carbono, temperatura de reacción 800° C, ferroceno como catalizador, y flujo de argón de 7.5 lpm).

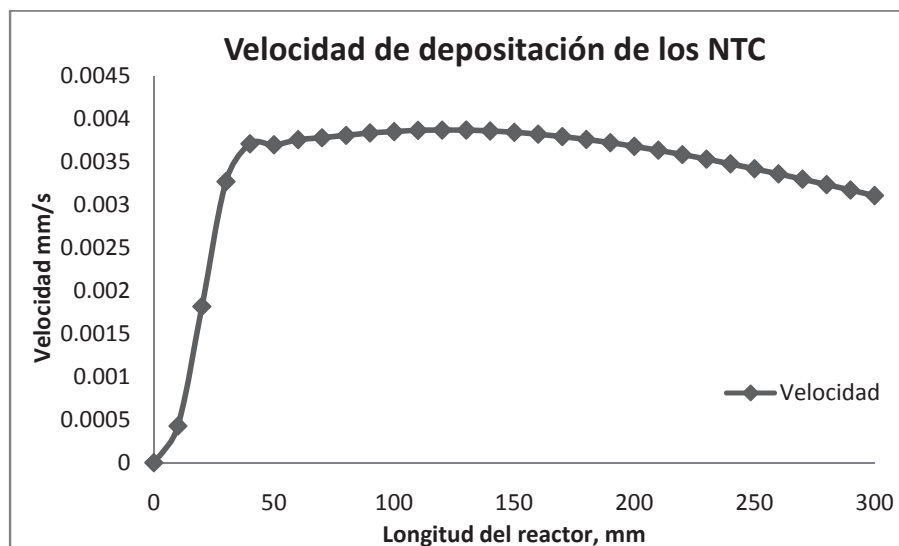


Figura 4.18. Perfil de la velocidad de deposición de los NTC del experimento 2 (Alfa pineno como fuente botánica de carbono, temperatura de reacción 800° C, ferroceno como catalizador, y flujo de argón de 7.5 lpm).

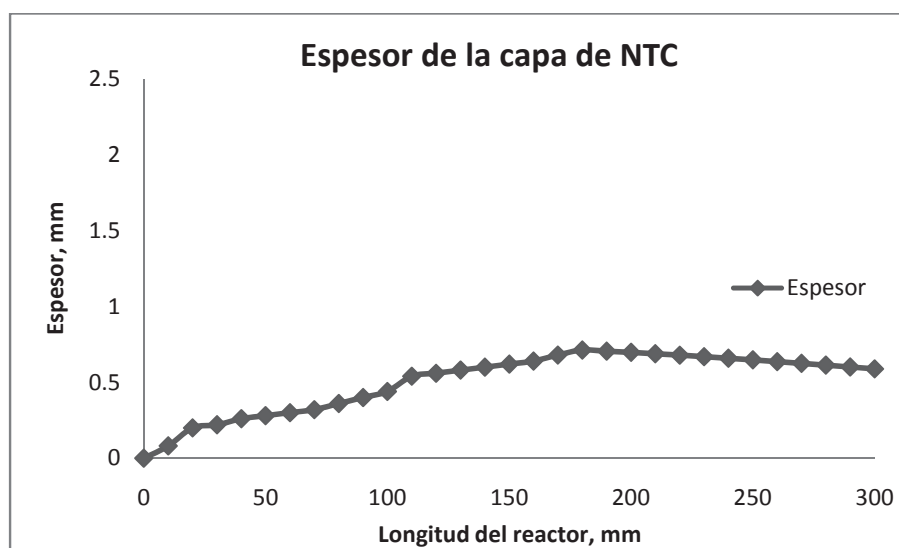


Figura 4.19. Espesor de la capa de los NTC del experimento 2 (Alfa pineno como fuente botánica de carbono, temperatura de reacción 800° C, ferroceno como catalizador, y flujo de argón de 7.5 lpm).

Las Figuras 4.16 a la 4.19 representan lo mismo que en las 4.12 a la 4.15, solo que en este caso es para condiciones diferentes, se observa aquí que los NTC tienen un espesor más uniforme a lo largo del reactor, esto debido a que la velocidad

aumento, pero el espesor de esta también es ligeramente menor a los encontrados para el experimento 1, donde el flujo es de 5 lpm.

4.3.3. Modelado para los NTC obtenidos a partir de alfa pineno

Experimento 3

Bajo las siguientes condiciones:

Flujo del gas acarreador (Argón) = 2.5 lpm

Temperatura = 800° C.

Masa del catalizador = 0.93 gramos de Ferroceno

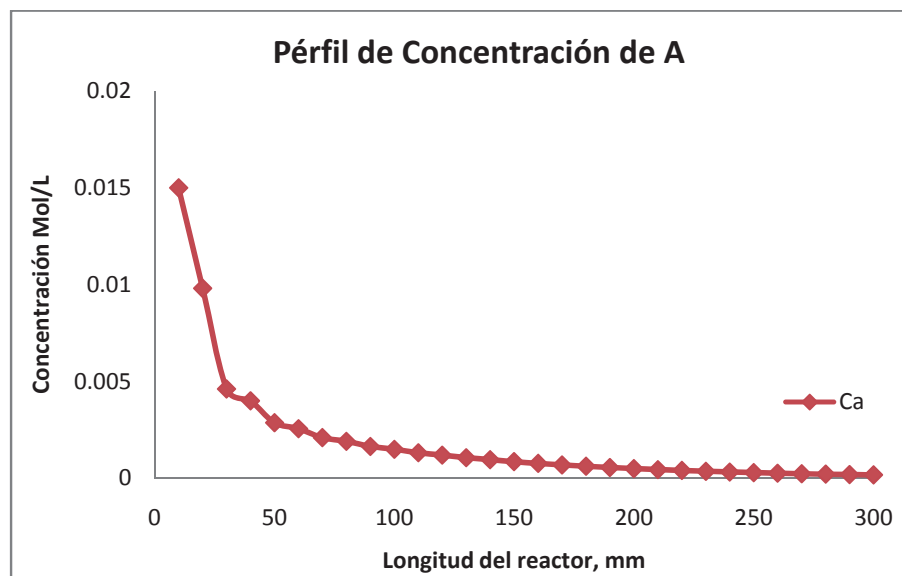


Figura 4.20. Perfil de concentración para el Alfa Pineno (A) del experimento 3 (Alfa pineno como fuente botánica de carbono, temperatura de reacción 800° C, ferroceno como catalizador, y flujo de argón de 2.5 lpm).

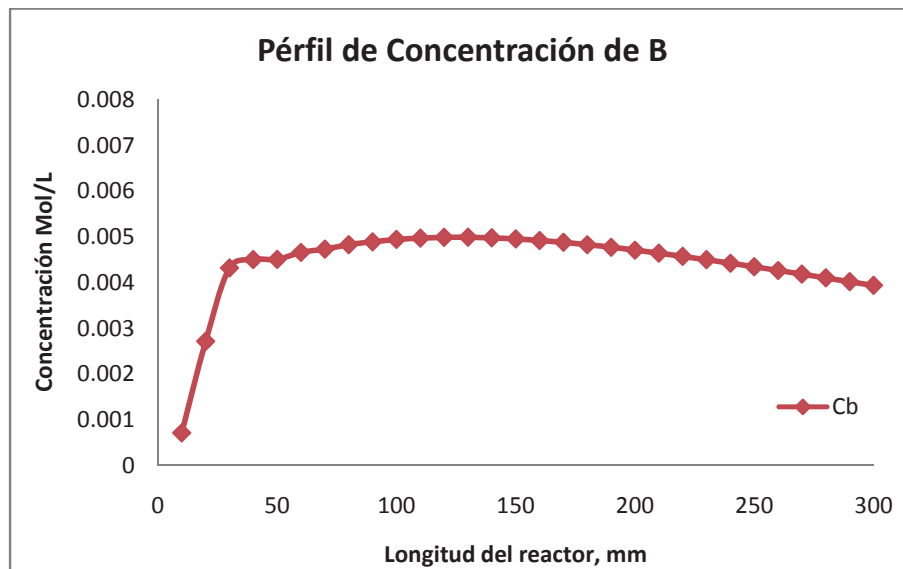


Figura 4.21. Perfil de concentración de la molécula precursora (B) del experimento 3 (Alfa pineno como fuente botánica de carbono, temperatura de reacción 800° C, ferroceno como catalizador, y flujo de argón de 2.5 lpm).

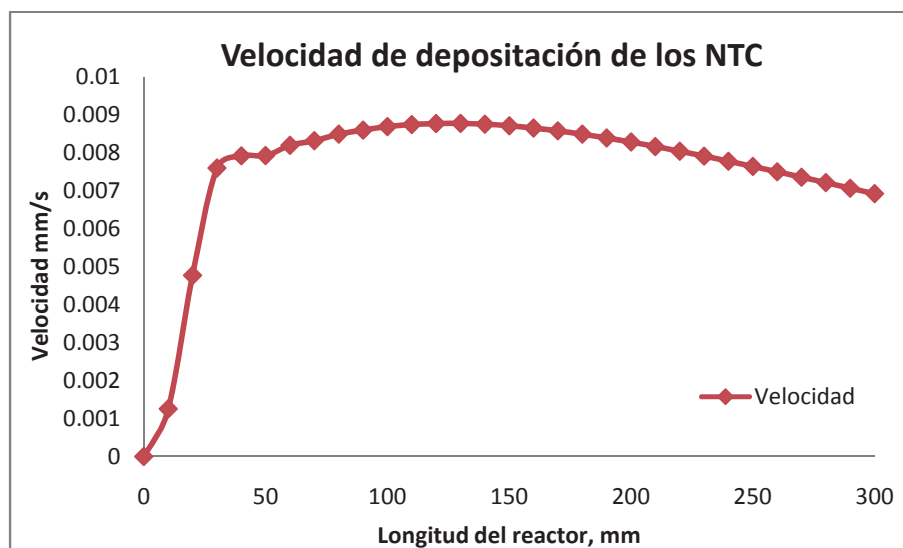


Figura 4.22. Perfil de la velocidad de deposición de los NTC del experimento 3 (Alfa pineno como fuente botánica de carbono, temperatura de reacción 800° C, ferroceno como catalizador, y flujo de argón de 2.5 lpm).

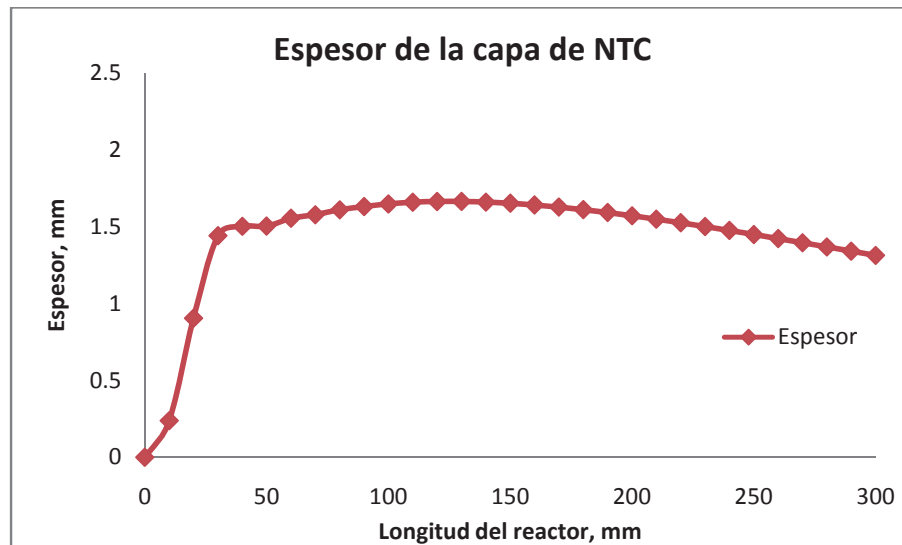


Figura 4.23. Espesor de la capa de los NTC del experimento 3 (Alfa pineno como fuente botánica de carbono, temperatura de reacción 800° C, ferroceno como catalizador, y flujo de argón de 2.5 lpm).

En este conjunto de gráficas (Figuras 4.20 a 4.23) se puede observar que el espesor es mayor y más uniforme, presentando un decaimiento ya hasta la parte final del tubo, esto debido a que la velocidad del gas acarreador, se hizo disminuir a 2.5 lpm.

4.4. Validación del modelo matemático

Comparamos los espesores obtenidos de manera teórica y experimental para de esta manera poder hacer conclusiones acerca de la efectividad del modelado realizado.

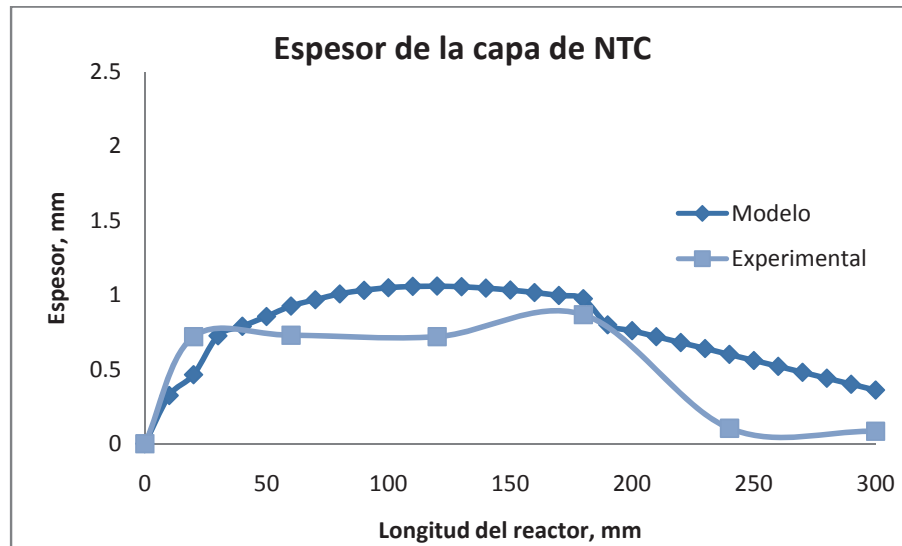


Figura 4.24. Comparación entre los valores teóricos y experimentales de los espesores del experimento 1 (Alfa pineno como fuente botánica de carbono, temperatura de reacción 800° C, ferroceno como catalizador, y flujo de argón de 5 lpm).

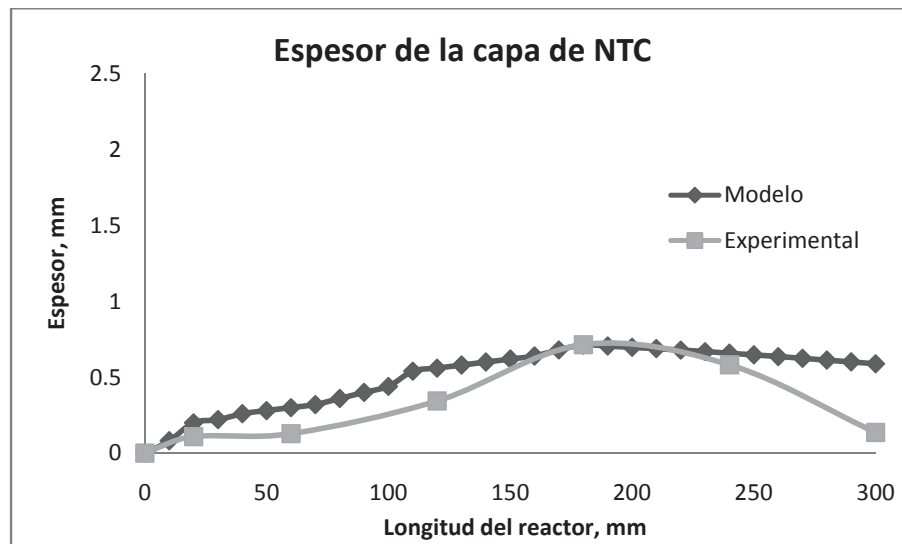


Figura 4.25. Comparación entre los valores teóricos y experimentales de los espesores experimento 2 (Alfa pineno como fuente botánica de carbono, temperatura de reacción 800° C, ferroceno como catalizador, y flujo de argón de 7.5 lpm).

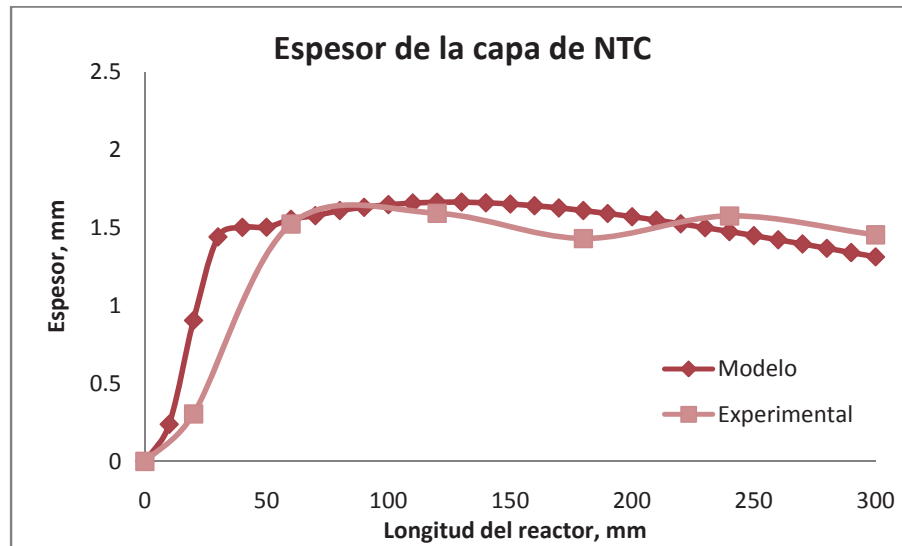


Figura 4.26. Comparación entre los valores teóricos y experimentales de los espesores experimento 3 (Alfa pineno como fuente botánica de carbono, temperatura de reacción 800° C, ferroceno como catalizador, y flujo de argón de 2.5 lpm).

En las graficas anteriores (4.24 a 4.26) se hace la comparación de los resultados obtenidos mediante el modelo matemático y los resultados experimentales, obtenidos con SEM, se puede ver que en las comparaciones existen algunas variaciones, lo cual son pequeñas variaciones debidas a que en el modelo se hicieron algunas consideraciones a fin de hacer más fácil la solución de este. Aun así el modelo a pesar de ser una primera aproximación, se considera bueno, ya que logra ajustar de una manera buena.

4.5 Números adimensionales

De acuerdo a la Tabla 4.1 el flujo del gas, que es la variable involucrada afecta de manera directa al número de Peclet, ya que entre mayor sea la velocidad, el número de Peclet ha de ser mayor, pues para flujos de 2.5 lpm se tiene un Pe de 30, para un flujo de 5 lpm se tiene un Pe de 50 y para un flujo de 7.5 lpm un Pe de 80. De igual manera con los demás números adimensionales.

Para una reacción de primer orden el criterio ampliamente aceptado para descartar la influencia de la difusión intrapartícula en los resultados de actividad de reacciones heterogéneas es que el modulo de Thiele sea menor a la unidad, ya que con esto se garantiza que el factor de eficiencia sea mayor a 0.95. Es decir que la difusión dentro de la partícula sea más rápida que la reacción.

El número de Biot másico es útil para poder explicar la transferencia de masa. Un mayor valor de la Difusividad efectiva constituye una resistencia interna más baja a la transferencia de masa y un menor valor del número de Biot másico. Como se observa en la Tabla 4.1 el número de Biot másico más pequeño corresponde al del experimento 3, ya que en este se deposito la mayor cantidad de NTC.

Tabla 4.1. Resumen de los valores de los números adimensionales utilizados en el modelo para cada uno de los experimentos modelados.

Número adimensional	Experimentos		
	1	2	3
Δz	0.03448	0.03448	0.03448
$\Delta \xi$	0.1	0.1	0.1
Peclet	50	80	30
Modulo de Thiele	0.75	0.89	0.62
Biot másico	2.5	3.5	1.5

4.6. Cantidad obtenida de NTC en los diferentes experimentos

Se determino de manera analítica la cantidad de los NTC obtenidos en cada experimento realizado, en la siguiente tabla se muestran los resultados.

Tabla 4.2 Cantidad obtenida de NTC en los diferentes experimentos.

Experimento	Fuente de Carbono	Peso promedio en gr de NTC
1	Alfa-pineno	0.93
2	Alfa-pineno	0.37
3	Alfa-pineno	1.88
4	Aguarrás	0.97
5	Beta-pineno	0.88

De los resultados de la tabla 4.2 se observa que el experimento 3 fue el que presento mejores resultados en cuanto a la cantidad de masa obtenida, ya que tiene la mayor cantidad de masa, y en la caracterización mediante TGA se determino también que es con el alfa-pineno que se obtienen nanotubos de carbono con una mayor estabilidad térmica.

4.7. Determinación del contenido de hierro en los NTC

Esto se realiza mediante los resultados de los termogramas, los cuales nos indican el peso final de la muestra, la cual será Oxido de hierro II.

Oxido de hierro III (Fe_2O_3)

Peso molecular de $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 159.69 \text{ gr/mol}$

Porcentaje de Oxígeno en el $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 30\%$

Mediante estequiometria obtenemos el hierro contenido en los NTC.

$$\text{Masa de hierro en NTC} = \left(\frac{pmf - 0.3 * pmf}{pmi} \right) * 100$$

Experimento 1

Tabla 4.3 Contenido de Hierro por sección del experimento 1.

Sección	Contenido de Hierro, %
1	15.82
2	8.028
3	18.68
4	11.53
5	9.63
6	7.094

Se presenta en la tabla 4.3 el contenido de hierro en el experimento 1 solamente debido a que fue el que mostro de acuerdo al TGA y al micro-Raman, mejores resultados en cuanto a estabilidad térmica y menores defectos en la superficie.

Experimento 2

Tabla 4.4 Contenido de Hierro por sección del experimento 2.

Sección	Contenido de Hierro, %
1	19,94
2	4,33
3	5,66
4	5,75
5	1,14
6	14,21

Experimento 3

Tabla 4.5 Contenido de Hierro por sección del experimento 3.

Sección	Contenido de Hierro, %
1	6,38
2	4,71
3	0,111
4	0,652
5	4,85
6	7,36

En las tablas 4.4 y 4.5 que muestran la cantidad de hierro en los experimentos 2 y 3 respectivamente, se observa que la mayor cantidad de hierro depositado se encuentra en las secciones 1 y 6 de cada tubo, lo que significa que los NTC con menos hierro están en la parte central, lo cual significa que la reacción de formación de los NTC se presenta mejor en la parte central del tubo vycor.

Conclusiones

El objetivo principal de este trabajo fue el de sintetizar nanotubos de carbono mediante el método de Spray pirólisis así como desarrollar un modelo matemático que muestre el crecimiento de los NTC a lo largo del tubo vycor así como la validación experimental del mismo. Mediante este se obtienen las siguientes conclusiones.

Se evaluaron nuevas condiciones en la producción de los NTC, al variar el flujo del gas acarreador (Argón) a 2.5 lpm, manteniendo las condiciones de temperatura en 800° C, la masa del catalizador en 0.93 gramos, y utilizando alfa pineno como fuente de carbono, se obtuvo la mayor cantidad de NTC. Debido a que al disminuir el flujo del gas acarreador se tenía una mayor transferencia de masa y por lo tanto la depositación de los NTC se lleva a cabo de mejor manera.

Mediante los análisis de SEM, se logró determinar de manera cuantitativa el espesor de la película de NTC formados en el tubo vycor, se observó que se obtuvo la película con mayor espesor cuando se disminuyó el flujo del gas acarreador a 2.5 lpm, mientras que cuando se aumentó a 7.5 lpm el espesor de la película fue ligeramente menor debido a que no se promovía una adecuada depositación al llevarse a cabo la formación de la molécula precursora.

El análisis termogravimétrico es utilizado para determinar la estabilidad térmica de los NTC, en un intervalo que está entre 500° C - 600° C es cuando la descomposición de las moléculas de NTC se empieza a llevar a cabo, los NTC obtenidos con alfa pineno, mostraron una mayor estabilidad térmica, además mediante el TGA es posible determinar la cantidad de hierro contenida en los NTC, para la sección central de los NTC (sección 3 y 4 del tubo vycor) se encontró que existe una mayor cantidad de hierro.

El método de Crank-Nicholson fue aplicado para desarrollar el modelo matemático, ya que se tienen un par de reacciones, la primera es una reacción homogénea, la cual es la que propicia la formación de la molécula precursora (B) al

descomponerse a altas temperaturas la molécula del hidrocarburo. La segunda reacción es heterogénea ya que se lleva a cabo entre la molécula precursora y el ferroceno, dando pie a la formación de los NTC en el reactor. El método de Crank-Nicholson es ideal para este tipo de problemas donde se tienen concentraciones muy bajas y donde obtenemos ecuaciones diferenciales parciales (EDP) cuadráticas.

Las condiciones de la experimentación (Temperaturas, Flujo del gas y Concentración del catalizador) están en base a los números adimensionales utilizados y aplicados en el método de Crank-Nicholson, los cuales son Peclet, Biot másico y el Módulo de Thiele.

Al comparar los resultados de teóricos con los experimentales se observa que existe una muy buena aproximación entre estos, lo cual es un indicativo de la confiabilidad de este modelo para la síntesis de NTC mediante el método de spray pirólisis.

Recomendaciones

- » Cortar los tubos en secciones más pequeñas para lograr visualizar de manera óptima el comportamiento de crecimiento de la película de los NTC.
- » Caracterizar mediante Espectrometría de Masas, y de esta manera determinar las partes en las que se fracciona la fuente botánica.
- » Hacer las caracterizaciones de los flujos de salida de los NTC in situ mediante Espectrometría de Masas y así poder hacer un análisis más detallado de lo que no reacciona para poder decir de manera exacta cuál o cuáles son las moléculas precursoras.
- » Hacer espectroscopia de energía de dispersión en la muestra final del análisis del TGA, para determinar los compuestos que se formaron después de la descomposición de los NTC.

Bibliografía

- [1] Lijima S., 1993, *Mat. Sci. Eng.* B19, 172.
- [2] Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S., 1998, "Physical Properties of Carbon Nanotubes", Imperial college press, London, 74-77.
- [3] Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Aveouris Ph., 2006, "Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties and applications" Springer, Primera Edición, Alemania, Capítulo 1, 12-22.
- [4] Mc Murry J., 2000, "Fundamentals of Organic Chemistry", Quinta Edición, Brooks/Cole, USA, Capitulo 1, 16-22.
- [5] Dai H., 2002, "Carbon Nanotubes: Synthesis, Integration, and Properties", *Acc. Chem. Res.* 35 1035-1044.
- [6] Terrones, M y Terrones, H., 2004," Nanotubos de carbono" *Revista Investigación y Ciencia*: 333.
- [7] Andrews R. J., Smith C. F., Alexander A. J., 2005, " Mechanism of carbon nanotube growth from camphor and camphor analogs by chemical vapor deposition", (2005), *Carbon*, 07.025.
- [8] M. Monthioux, V. L. Kuznetsov., 2006," Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?" *CARBON* 44, 1621-1625.
- [9] Bacon R., 1960, "Growth, structure, and properties of graphite whiskers", *J. Appl. Phys.* 31(2) , 283–290.
- [10] Meyyappan M., 2005, "Carbon nanotubes science and applications", CRC Press, California,2005, Capítulo 3, 65-75.

[11] Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C., Curl R. E., Smalley R. F., 1985, "C60: Buckminsterfullerene", *Nature*, 318(No.6042), 162-163.

[12] Qiu J., Wang G., Zhao C., 2008, "Preparation and characterization of amphiphilic multi-walled carbon nanotubes" *J Nanopart Res* 10:659–663.

[13] Smith J. M., "Ingeniería de la Cinética Química", CECSA, Tercera Edición, México 2001, Capítulo 13, 658-671.

[14] Young L. C., Finlayson B. A., 1975, "Mathematical models of the monolith catalytic converter: Part I. Development of model and application of orthogonal collocation", *AIChE Journal*, Volume 22 Issue 2, Pages 331 – 343.

[15] Froment F. G., Bischoff K. B., 1979, "Chemical Reactor Analysis and Design" EUA, John Wiley and Sons.

[16] Bird R. B., Stewart W. E., Lightfoot E. N., 2002, "Transport Phenomena", John Wiley and Sons, Inc. United States, Segunda Edición, Capítulo 19, 582-592.

[17] Colbert D. T., Smalley R. E., "Past, Present and Future of Fullerene Nanotubes: Buckytubes", *Carbon Nanotechnologies, Inc., 16200 Park Row, Houston, TX 77084.*

[18] <http://www.neoteo.com/nanotubos-de-carbono.neo>

[19] Endo M., Takeuchi K., Kobori K., Takahashi K., Kroto, H. W., Sarkar A., 1995, "Pyrolytic carbon nanotubes from vapor-grown carbon fibers", Pergamon.

[20] Jeong H. J., Kim K. K., Jeong S. Y., Park M. H., Yang C. W., Y. H. Lee., 2004, "High-Yield Catalytic Synthesis of Thin Multiwalled Carbon Nanotubes", *J. Phys. Chem. B*, 108 (46).

[21] **Meyyappan M.** , 2005 “Carbon nanotubes science and applications”, CRC Press, California, Capitulo 3, 65-75.

[22] **Ebbeser T., Pullickel M. Ajayan.**

[23] **Dai H., Rinzler A. G., Nikolaev P., Thess A., Colbert D.T., Smalley R.E.,** 1996, Chem. Phys. Lett. 260, 471.

[24] **Shlyakhova E. V., Yudanov N. F., Okotrub A. V., Shubin Y. V., Yudanov L. I., Bulusheva L. G.,** 2008, “Growth of Carbon Nanotubes via Chemical Vapor Deposition on Co Catalyst Nanoparticles Dispersed in CaO”, *Inorganic Materials*, Vol. 44, No. 3, pp. 213–218.

[25] **Huang L., Cui X., White B., O’Brien S. P.,** 2004,” Long and Oriented Single-Walled Carbon Nanotubes Grown by Ethanol Chemical Vapor Deposition”, *J. Phys. Chem. B* , 108, 16451-16456.

[26] **Nikolaev A. V., Bibikov A. V., Avdeenko A. V., Bodrenko I. V., Tkalya E. V.,** 2009, “Electronic and transport properties of rectangular grapheme macromolecules and zigzag carbon nanotubes of finite length”, Phys. Rev. B **79**, 045418.

[27] **Aguilar-Elguézabal A., Antúnez W., Alonso G., Paraguay Delgado F., Espinosa F., Miki-Yoshida M.,** 2006, “Study of carbon nano tube synthesis by spray pyrolysis and model of growth”, *Diamond and Related materials*, 15(9) 1329-1335.

[28] **Biró L. P., Horváth Z. E., Koós A. A., Z. Osváth, Z. Vértesy, Darabonta Al., Kertész K., Neamtub C., Sárközia Zs., Tapasztó L.,** 2003,” Direct synthesis of multi-walled and single-walled carbon nanotubes by spray-pyrolysis” , *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 661 – 666.

[29] Tang, Z K, Zhang, L Y, Wang, N, Zhang, X X, Wen, G H, Li, G D, Wang, J N, Chan, C T & Sheng, P., 2001,” Superconductivity in 4 Angstrom Single-Walled Carbon Nanotubes “, *Science*, 2462, 2465.

[30] Yoshida H., Uchiyama T., Takeda S., 2007,” Environmental transmission electron microscopy observations of swinging and rotational growth of carbon nanotubes”, *J. Appl. Phys.* L917-L919.

[31] Rana, Rohit K; Pol, Vilas G; Felner, Israel; Meridor, Ehud; Frydman, Aviad; Gedanken, Aharon., 2004, “Encapsulating a superconducting material, MgCNi₃, in a *carbon nanoflask*”, *Advanced Materials (FRG)*. Vol. 16, no. 12, pp. 972-975.

[32] Lombardi, I; Bestetti, M; Mazzocchia, C; Cavallotti, P L; Ducati, U., 2004,” Electrochemical characterization of *carbon nanotubes* for *hydrogen* storage”, *Electrochemical and Solid-State Letters*. Vol. 7, no. 5, pp. A115-A118.

[33] Wilson S. R., “Nanomedicine: Fullerene and Carbon Nanotube Biology”, C Sixty, Inc., 10 Fairmont Avenue, Chatham, NJ 07928.

[34] Yang, Wenrong; Thordarson, Pall; Gooding, Justin J; Ringer, Simon P; Braet, Filip, 2007,” *Carbon nanotubes* for biological and biomedical *applications*”, *Nanotechnology*. Vol. 18, no. 41, pp. 412001 (12pp).

[35] Barberio, M; Camarca, M; Barone, P; Bonanno, A; Oliva, A; Xu, F; 2007,” Electric resistivity of multi-walled *carbon nanotubes* at high temperatures”, , *Surface Science*. Vol. 601, no. 13, pp. 2814-2818.

[36] Regoliosi, P; Brunetti, F; Reale, A; di Carlo, A; Tamburri, E; Orlanducci, S; Terranova, M L; Lugli, P., 2005,” *Carbon nanotubes* dispersions in polymer matrix for strain sensing applications”, *Proc. SPIE*. Vol. SPIE-5118, pp. 77-84.

[37] Ning G. Q., Wei F., Luo G. H., Wang Q. H., Wu Y. L., Yu H., 2002, "Hydrogen storage in multi-wall carbon nanotubes using samples up to 85 g", *Appl. Phys. A* 78, 955–959.

[38] Kuwana K., Saito K., 2005, "Modeling CVD synthesis of carbon nanotubes: Nanoparticle formation from ferrocene", *Carbon* 43, 2088–2095.

[39] Zavarukhin S. G., Kuvshinov G. G., 2004, "The kinetic model of formation of nanofibrous carbon from CH₄-H₂ mixture over a high-loaded nickel catalyst with consideration for the catalyst deactivation", *Appl. Catal. A* 272 219–27.

[40] Scott C. D., 2004, "Chemical models for simulating single-walled nanotube production in arc vaporization and laser ablation processes", *J. Nanosci. Nanotechnol.* 4 368–76.

[41] Dateo C. E., Gokcen T., Meyyappan M., 2002, "Modeling of the HiPco process for carbon nanotube production: I. Chemical kinetics", *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2 523–34.

[42] Zhang Y., Smith K. J., 2005, "A detailed model of CH₄ decomposition and filamentous carbon formation on supported Co catalysts", *J. Catal.* 231 354–64.

[43] Naha S., Puri I. K., 2008, "A model for catalytic growth of carbon Nanotubes", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41 065304, 6 pp.

[44] Liu H., Dandy D. S., 1996, "Nucleation kinetics of diamond on carbide-forming substrates during chemical vapor deposition", *J. Electrochem. Soc.* 143 1104–9.

[45] Naha S., Sen S., De A., Puri I. K., 2007, "A detailed model for the flame synthesis of carbon nanotubes and nanofibers", *Proc. Combust. Inst.* 31 1821–9.

[46] **Calva J.C., 2007**, “Modelo para reactor bidimensional pseudo estacionario de spray pyrolysis”, México.

[47] **Calva J.C., 2008**, “Optimización de la temperatura de síntesis de NTC por pirólisis de alfa y beta pineno y su uso como soporte de nanopartículas catalíticas”, México, 57-63.

[48] **Schnitzler M. C., Zarbin A. J. G., 2007**, “The effect of process variables on the characteristics of carbon nanotubes obtained by spray pyrolysis”, Journal of Nanoparticle Research An Interdisciplinary Forum for Nanoscale Science and Technology.

[49] **Zwillinger D., 1997**, “Handbook of Differential Equations”, Academic Press, Tercera Edición, Capítulo IV, 792-805.

[50] **Santos B. Y., 2006**, “Métodos Matemáticos Avanzados para Científicos e Ingenieros”, Colección de manuales UEX-48, Universidad de Extremadura Servicio de Publicaciones, España, Capitulo 4, 257-261.

[51] **Finlayson B. A., 1992**, “Numerical methods for problems with moving fronts”, Washington, Ravenna Park Publishing, Capítulo 12, 434-436.

[52] **Crank J., 1975**, “The mathematics of diffusion”, second edition, England, Oxford University Press, Capítulo 5, 69-88.

[53] **Crank J., Nicolson P., 1947**, "A practical method for numerical evaluation of solutions of partial differential equations of the heat conduction type". *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 43, 50–64.

[54] **Wilmott P., Howison S., Dewynne J., 1995**, “*The Mathematics of Financial Derivatives: A Student Introduction*”, Cambridge University Press.

[55] **Skoog D. A., Leary J. J., 1999**, "Análisis Instrumental" Mc Graw Hill , Cuarta edición, México, Capitulo 23, 662-666.

[56] **Tuncer, Cebeci, 2002**, "Convective *Heat Transfer*", Springer. ISBN 0966846141.

[57] **Dodd, J.W. and Tange, K.H., 1987**, "*Thermal methods. Analytical chemistry by open learning*". John Wiley & Sons, Chichester.

[58] **Rollet, A.P. et Bouaziz, R., 1972**, "*L'analyse thermique*" Gauthier-Villars, París.

[59] **Skoog, D.A. y West, D.M., 1984**, "*Análisis instrumental*". Ed. Interamericana, México.

[60] **Darabont A, Nemes-Incze P., Kertésza K., Tapasztó L., Koósa A. A., Osvátha Z., Sárközi Z., Vértesya Z., Horvátha Z. E., Biró L. P., 2005**, "Synthesis of carbon nanotubes by spray pyrolysis and their investigation by electron microscopy", *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* Vol. 7, No. 2, p. 631 – 636.

[61] **Qin L.C., 1997**, " CVD synthesis of carbon nanotubes", *Journal of materials science letters*" **16**, 457–459.

[62] **Huber, J.G.; Romero, J.M.; Rosolen, J.D.; and Luengo, C.A., 2002**, " Síntesis de nanotubos de carbono de paredes simples por sublimación de grafito en atmósfera de helio", *Quim.Nova* 25, 59-61.

[63] **Pan Z. W., Xie S. S., Chang B.H, Sun L. F., Zhou W. Y., Wang G., 1999**, "Direct growth of aligned open carbon nanotubes by chemical vapor deposition," *Chem. Phys. Lett.* Vol. 299, pp. 97–102.

[64] Falvo M. R., Clary G. J. , Taylor R. M., Chi V, Brooks F. P., Washburn S., 1997, "Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain". *Nature* 389:582–584.

[65] Zhang X. X., Deng C. F., Xu R., Wang D. Z., 2007, "Oxidation resistance of multi-walled carbon nanotubes purified with sulfuric and nitric acids", *J Mater Sci* 42:8377–8380.

[66] Illeková E., Csomorová K., 1997, "Kinetics oxidation in various forms of carbon", (2005), *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 80 103–108.

[67] Dimitrakopoulos G. P., Dravid V. P., Karakostas T.H., Pond R. C., "The Defect Character of Carbon Nanotubes and Nanoparticles", *Acta Cryst.*, A53, 341-35

[68] <http://www.oviedo.es/personales/carbon/curiosidades/diamantes.htm>

[69] Taguchi. G."Introduction to Quality Engineering", Asian Productivity Organization, Tokio, 1990.

Apéndices

Apéndice 1. Técnicas de caracterización

Apéndice 1.1. Microscopía Electrónica de Barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es una técnica que permite la observación y la caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, proporcionando información morfológica del material analizado [59]. Produce distintos tipos de señal que se generan a partir de la muestra y se utilizan para examinar características tales como aspectos morfológicos de zonas microscópicas, como textura, tamaño y forma de la muestra; además las imágenes obtenidas pueden procesarse y analizarse. Las principales cualidades del SEM son la alta resolución ($\sim 100 \text{ \AA}$), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras. Las aplicaciones del microscopio electrónico de barrido son muy variadas y van desde la industria de la metalurgia hasta la medicina forense.

Principios básicos

Se hace incidir un delgado haz de electrones acelerados, con energías desde unos cientos de eV hasta unas decenas de keV (50 KeV), sobre una muestra gruesa, opaca a los electrones. Este haz se focaliza sobre la superficie de la muestra de forma que realiza un barrido de la misma siguiendo una trayectoria en líneas paralelas. De todas las formas de radiación resultantes de la interacción del haz incidente y la muestra hay dos realmente fundamentales: los electrones secundarios y los electrones retrodispersados. Los primeros son electrones de baja energía (decenas de eV) que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie) debido a la colisión con el haz incidente. Los electrones retrodispersados son electrones del haz incidente que han interactuado (colisionado) con los átomos de la muestra y han sido reflejados.

La señal emitida por los electrones y radiación resultantes del impacto se recoge mediante un detector y se amplifica para cada posición de la sonda. Las variaciones en la intensidad de la señal que se producen conforme la sonda barre la superficie de la muestra, se utilizan para variar la intensidad de la señal en un tubo de rayos catódicos que se desplaza en sincronía con la sonda. De esta forma existe una relación directa entre la posición del haz de electrones y la fluorescencia producida en el tubo de rayos catódicos. El resultado es una imagen topográfica muy ampliada de la muestra (Figura Ap. 1.1). El aumento de la imagen producido por el microscopio de barrido resulta de la relación entre las dimensiones de la imagen final y el área de la muestra que ha sido barrida. El poder de resolución del microscopio es determinado directamente por el área mínima que la sonda es capaz de barrer; a menor diámetro de la sonda corresponde un número menor de electrones.

Si la muestra no es buena conductora, se acostumbra a recubrirla con una película conductora metálica o de carbono para evitar que se cargue cuando sea irradiada.

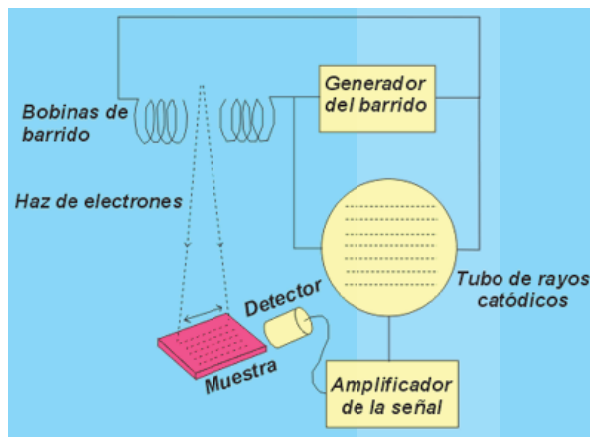


Figura Ap. 1.1. Diagrama general de los componentes del SEM.

Modo de Operación

Si el microscopio dispone de varios sistemas de detección es posible diferenciar entre energías electrónicas, principalmente entre la señal producida por los electrones secundarios y la generada por los electrones retrodispersados. A partir de los electrones secundarios se obtiene una imagen de apariencia tridimensional de la

muestra. La intensidad de emisión de los electrones - retrodispersados depende del promedio del número atómico de los átomos de la muestra; así los átomos más pesados producen mayor cantidad de electrones retrodispersados. Una imagen originada por electrones retrodispersados revela diferencias en la composición química por diferencias de contraste.

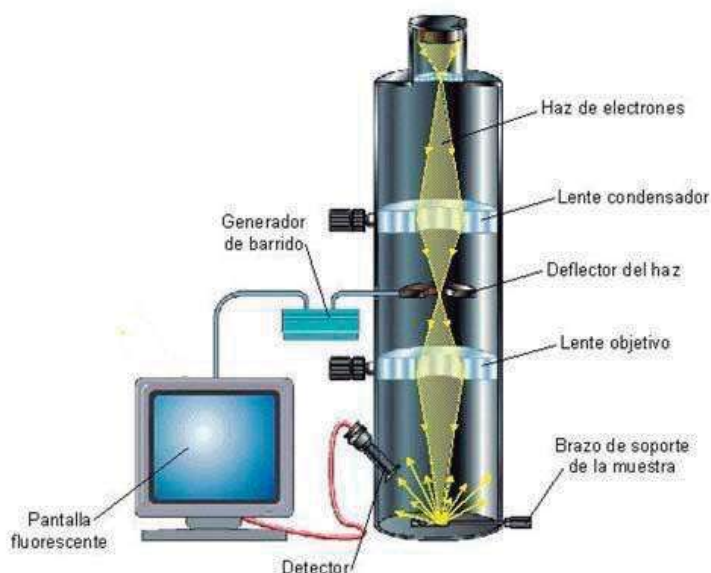


Figura Ap. 1.2. Esquema de un microscopio electrónico de barrido.

Apéndice 1.2. Microscopía Electrónica de Transmisión

La microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) utiliza un haz de electrones para visualizar un objeto; esta visualización produce ampliaciones mayores a la de un microscopio óptico debido a que la potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible. Ver Figura Ap. 1.3.

Principios básicos

Debido a que los electrones son muy pequeños y fácilmente desviados por moléculas, es necesario usar el haz de electrones en un ambiente de vacío. Se utilizan una serie de bombas para lograr un vacío adecuado para este propósito. Las

bombas rotatorias son las primeras en esta serie, son llamadas “bombas ásperas” debido a que son utilizadas inicialmente a bajas presiones dentro de la columna a través de la cual los electrones deberán viajar en un intervalo de 10 mm_{Hg}-3 mm_{Hg}. Las bombas de difusión se utilizan para alcanzar alto vacío en un intervalo de 5 mm_{Hg}-10 mm_{Hg} , pero deben ser respaldadas por las bombas rotativas. Las bombas de difusión por lo tanto se encargan de conservar la presión a niveles de alto vacío. Los electrones muestran características tanto de onda como de partícula. Cuando se atiende a su comportamiento ondulatorio se pueden observar variaciones tanto en la amplitud como en la fase de la onda al atravesar la muestra y ambos tipos de variación dan lugar al contraste en la imagen. (Se define el contraste como diferencias en intensidad entre dos zonas adyacentes). Así, en TEM se hace una distinción fundamental entre contraste de amplitud y contraste de fase. En la mayoría de situaciones ambos tipos contribuyen a la formación de la imagen, pero uno de ellos tiende a dominar.

El cañón de electrones es la fuente emisora del haz de electrones, se encuentra ubicado en la parte superior de la columna. Está constituido por un filamento (cátodo), un cilindro con una apertura central, llamado cilindro de Wehnelt, que rodea al filamento y tiene un potencial ligeramente más negativo que éste. El ánodo se encuentra debajo del cilindro de Wehnelt. El filamento es calentado al paso de corriente (alrededor de 2800 K). Los electrones emitidos termoiónicamente por el cátodo son acelerados hacia el ánodo, pasan por la apertura circular central de éste y un haz de alta energía es emitido hacia la columna del microscopio. Existen dos lentes condensadoras en los microscopios más modernos. La primera, proyecta la imagen al punto de entrecruzamiento, mientras que la segunda controla su diámetro y el ángulo de convergencia en que incide sobre la muestra, limitando al haz que incide sobre la muestra. La pantalla del microscopio electrónico de transmisión está recubierta por una pintura fluorescente de fluoruros de Zn y Cd, que cuando es bombardeada por electrones genera una imagen en el intervalo longitudes de onda del visible.



Figura Ap. 1.3. Esquema de un microscopio electrónico de transmisión

Apéndice 1.3. Análisis termogravimétrico

La definición generalmente aceptada de análisis térmico abarca al grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de una sustancia y/o de sus productos de reacción en función de la temperatura mientras la sustancia se somete a un programa de cambio controlado de temperatura.

Métodos termogravimétricos

En un análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés) continuamente se registra la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada en función de la temperatura o del tiempo al ir aumentando la temperatura de la muestra (normalmente de forma lineal con el tiempo). La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica [58].

Instrumentación

Los instrumentos comerciales modernos empleados en termogravimetría constan de: (1) una balanza analítica sensible, (2) un horno, (3) un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte (o algunas veces reactivas) y (4) un microprocesador/microordenador para el control del instrumento y la adquisición y visualización de datos (Figura Ap. 1.4).

Las temperaturas máximas de los hornos dependen del material con el que están fabricados, así, un horno de platino puede calentar hasta 1400° C, uno de rodio hasta 1800° C y uno de tungsteno hasta 2800° C (utilizado en el estudio de explosivos). La temperatura a la que se someten las muestras debe estar de 100° C a 200° C por debajo de la temperatura máxima del horno, a efectos de no estropearlo.

El régimen de calentamiento puede ser isotérmico (estrictamente hablando no existe, puesto que siempre habrá una etapa inicial de calentamiento), no isotérmico, dinámico (las velocidades de calefacción (VC) más comunes varían entre 1° C y 200° C/min) o quasi-isotérmico (con etapas sucesivas de calentamiento y mantenimiento a una temperatura determinada).

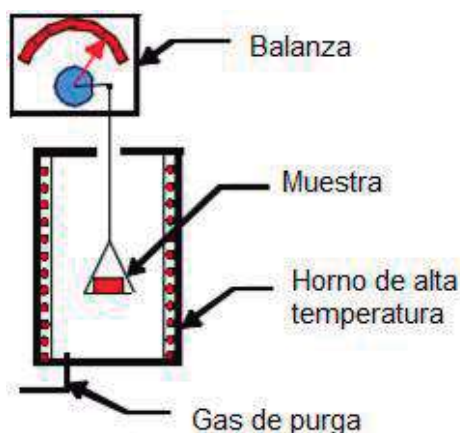


Figura Ap. 1.4. Esquema de un equipo para TGA.

Apéndice 1.4. Espectroscopía Raman

Principios básicos

Los espectros Raman se obtienen irradiando una muestra con una potente fuente láser de radiación monocromática visible o infrarroja. Durante la irradiación, se registra con un espectrómetro adecuado el espectro de la radiación dispersada a un cierto ángulo. Como mucho, las intensidades de las líneas Raman son el 0.001% de la intensidad de la fuente y, en consecuencia, su detección y medición resulta difícil. Una excepción a lo afirmado se produce con las líneas de resonancia Raman, las cuales son considerablemente más intensas.

El efecto Raman es un fenómeno de dispersión de la luz. Para explicar este efecto, consideramos a la radiación electromagnética como partícula. Cuando un fotón interactúa con una molécula, este puede ser dispersado de tres maneras:

- » Dispersión elástica: el fotón emitido tiene la misma longitud de onda (misma frecuencia y energía) que el fotón incidente.
- » Dispersión inelástica: hay un cambio en la frecuencia (energía y longitud de onda) entre el fotón incidente y el emitido. Este cambio o desplazamiento puede ocurrir de dos maneras: cuando el fotón le cede energía a la molécula, la energía de la radiación dispersada es menor que la de la radiación incidente (dispersión Stokes); en cambio, si el fotón obtiene energía de la molécula se observa lo contrario (dispersión anti-Stokes). El desplazamiento en la frecuencia corresponde a energías vibracionales, rotacionales o de transiciones electrónicas de la molécula (ν_{int}).

La dispersión de Raman comprende a una fracción muy pequeña de los fotones incididos (aproximadamente una millonésima parte). Podemos esquematizar las tres formas de dispersión en un diagrama de energía (Figura Ap. 1.5).

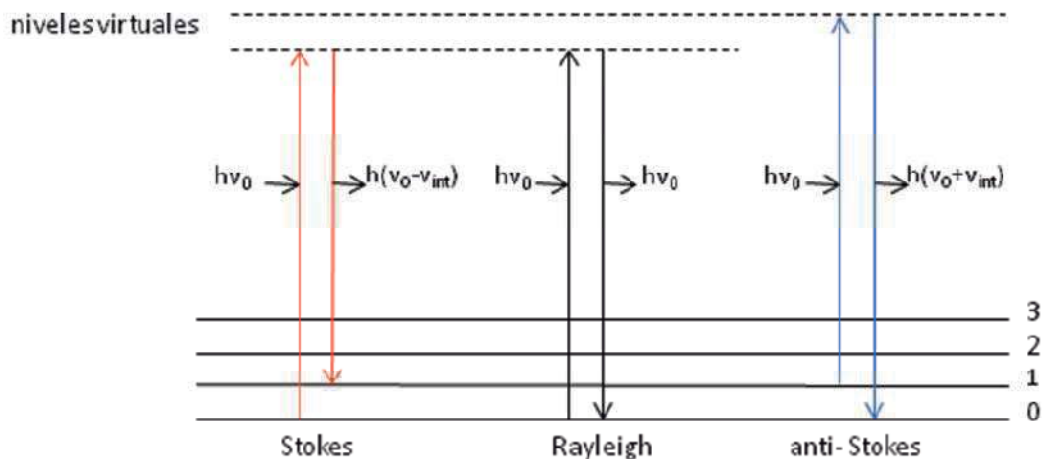


Figura Ap. 1.5. Diagrama de niveles de energía mostrando las tres formas de dispersión de la radiación electromagnética. La energía de la radiación incidente ($h\nu_0$) es igual a la de la radiación emitida en la dispersión de Rayleigh, menor ($h(\nu_0 - \nu_{int})$) en la de Stokes y mayor ($h(\nu_0 + \nu_{int})$) en la anti-Stokes.

La región espectroscópica en la que se observa el efecto Raman depende de dos factores: la energía de la radiación incidente y la energía de los niveles moleculares involucrados en el desplazamiento. La mayoría de las veces ambas energías se encuentran en la región del visible aunque hay casos en los que se observa en la región del UV y la región cercana al IR.

El efecto Raman de mayor importancia es el que se refiere a la energía vibracional, aunque también se estudian los efectos rotacionales y electrónicos. En todas las espectroscopias hay un mecanismo que explica la interacción de la radiación incidente con los niveles moleculares de energía. Como ya se mencionó anteriormente, el efecto Raman se explica con la dispersión de la luz. Este fenómeno tiene su origen en la interacción de la radiación electromagnética con una nube electrónica deformable (polarizable). Para que una vibración sea activa en Raman, la polarizabilidad de la molécula debe cambiar con el movimiento vibracional. Tanto la espectroscopia de IR como la de Raman miden energías vibracionales, pero estas se basan en diferentes reglas de selección siendo así complementarias.

Instrumentación

En un espectro de Raman analizamos la diferencia entre la energía (número de onda) de la radiación incidente y la emitida por lo que es necesario que la fuente sea monocromática; los sistemas láser tienen estas propiedades. Un sistema de espectroscopia de Raman consiste típicamente de las siguientes partes:

- » Fuente de radiación (láser)
- » Dispositivo colector, detector
- » Espectrógrafo

Al graficar la intensidad de la radiación dispersada como función de la diferencia de su frecuencia con la de la radiación incidente obtenemos un espectro de Raman. La información que podemos obtener de este espectro es referente a la estructura de la molécula estudiada (modos vibracionales), en otras palabras, la diferencia de frecuencia (energía) es característica para cada modo vibracional (Figura Ap. 1.6).

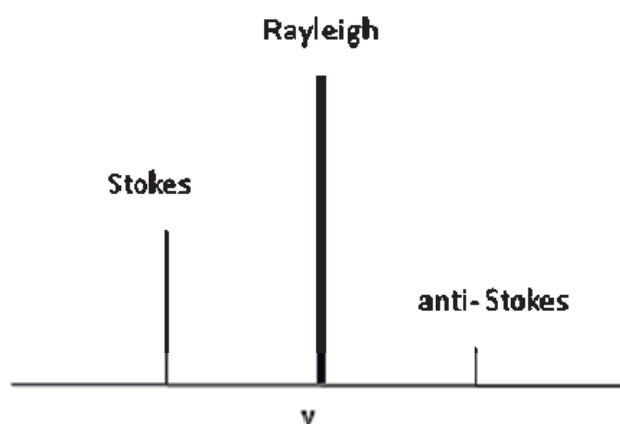


Figura Ap. 1.6 Espectro esquemático de Raman. La línea anti-Stokes es mucho menos intensa que la línea Stokes porque a temperaturas normales la población en el estado basal es mayor que en uno de mayor energía (distribución de Boltzmann), entonces las transiciones anti-Stokes tienen menor probabilidad de ocurrir. En la espectroscopia de Raman normalmente sólo se mide la línea Stokes.

Esta espectroscopia tiene muchas ventajas, entre ellas, se puede utilizar para analizar soluciones acuosas debido a la débil respuesta del agua, casi nunca requiere la preparación de muestras, además de que estas pueden encontrarse en diferentes formas (cristales, polvos, filamentos de polímeros, muestras líquidas, soluciones). También, ha resultado un método muy útil en el análisis de sistemas biológicos. La técnica es no destructiva y el análisis se realiza en tiempos cortos.

Una de las limitantes en el análisis por espectroscopia de Raman es la fluorescencia. La intensidad de la fluorescencia es varios órdenes de magnitud más grande que la de la dispersión Raman. Es frecuente que al querer obtener un espectro de Raman observemos solamente fluorescencia y, aunque esto no ocurre en todos los casos, muchas veces esta nos impide analizar moléculas por este método, por lo que se han desarrollado técnicas que permiten eliminar o reducir la emisión por fluorescencia.

Apéndice 2. Método de Crank-Nicholson

En el campo matemático del análisis numérico, el método de Crank-Nicholson es un método de diferencias finitas usado para resolver numéricamente la ecuación de calor y ecuaciones diferenciales parciales (EDP)[AE]. Este es un método de segundo orden, implícito en el tiempo y es numéricamente estable. El método fue desarrollado por John Crank y Phyllis Nicholson a mediados del siglo XX [53]. Para ecuaciones de difusión (y muchas otras ecuaciones), puede ser presentado como método de Crank-Nicholson y es incondicionalmente estable.

Aplicación del método

El método de Crank-Nicholson se basa en diferencias centrales en el espacio, y en la regla trapezoidal en el tiempo, dando convergencia de segundo orden en el tiempo. De manera equivalente, este es un promedio entre el Euler hacia adelante y Euler hacia atrás en el tiempo. Por ejemplo, en una dimensión, si la ecuación diferencial parcial es:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = F\left(u, x, t, \frac{\partial u}{\partial x}, \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}\right) \quad (\text{Ap.1})$$

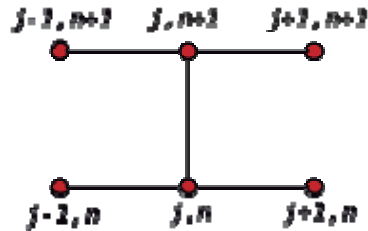


Figura Ap. 2.1. Método de Crank-Nicholson para un problema 1D.

Entonces, considerando que el método de Crank-Nicholson es el promedio entre el Euler hacia adelante es n y Euler hacia atrás es $n+1$:

$$\frac{u_i^{n+1} - u_i^n}{\Delta t} = F_i^n\left(u, x, t, \frac{\partial u}{\partial x}, \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}\right) \quad (\text{Ap. 2})$$

$$\frac{u_i^{n+1} - u_i^n}{\Delta t} = F_i^{n+1}\left(u, x, t, \frac{\partial u}{\partial x}, \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}\right) \quad (\text{Ap. 3})$$

$$\frac{u_i^{n+1} - u_i^n}{\Delta t} = \frac{1}{2} \left(F_i^{n+1}\left(u, x, t, \frac{\partial u}{\partial x}, \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}\right) + F_i^n\left(u, x, t, \frac{\partial u}{\partial x}, \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}\right) \right) \quad (\text{Ap. 4})$$

La función F debe ser discretizada espacialmente con una diferencia central. Se debe notar que este es un método implícito: para conseguir el siguiente valor de u en el tiempo se debe de resolver un sistema de ecuaciones algebraicas. Si la EDP es no lineal, la discretización deberá ser no lineal de tal manera que al avanzar en el tiempo deberá involucrar la solución de un sistema de ecuaciones no lineales, aunque es posible linealizar. En muchos problemas, especialmente en difusión lineal, el problema algebraico es trigonal y puede ser resuelto de manera eficiente con el algoritmo de la matriz trigonal.