ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



Trabajo Fin de Grado

FUNCIONALIZACIÓN DE MATERIALES NANOCARBONOSOS CON POLIETIELENIMINA

(Functionalization of nanocarbon materials with polyethyleneimine)

Para acceder al Título de

Graduado/a en Ingeniería Química

Autor: Beatriz Santiago Barahona

ÍNDICE

		<u>Página</u>
1.	INTROD	UCCION1
2.	DESARR	OLLO10
	2.1 Meto	dología10
	2.1.1	Materiales y reactivos10
	2.1.2	Oxidación de la muestra de partida (MWCNT)11
	2.1.3	Adición del PEI a los materiales carbonosos por impregnación12
	2.1.4	Adición del PEI al óxido de grafeno por reacción química13
	2.2 Técni	cas experimentales14
	2.2.1	Análisis térmicos: ATG-CDB14
	2.2.2	Espectrometría de masas (EM)15
	2.2.3	Espectroscopia de infrarrojos (IR)16
	2.2.4	Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ 18
3.	RESULTA	ADOS23
	3.1 Análi	sis térmicos (ATG-CDB)23
	3.2 Espec	troscopia de infrarrojos (IR)40
	3.3 Isote	rmas de adsorción-desorción de N ₂ 46
4.	CONCLU	SIONES
5.	BIBLIOG	RAFÍA54

INDICE DE FIGURAS

n ′	
Daa	ina
ruu	mu
-	

Figura 1. Nanotubos de pared simple (SWCNTs) y de pared múltiple (MWCNTs)2
Figura 2. Características y estructuras del SWCNT, MWCNT y grafeno
Figura 3. Preparación de óxido de grafeno5
Figura 4. Esquema de funcionalización de SWCTN con aminas6
Figura 5. Reacciones de oxidación y amidaciones en nanotubos de carbono7
Figura 6. Preparación de sílice mesoporosa funcionalizada con aminas usando un
método de impregnación física7
Figura 7. Preparación de sílice mesoporosa funcionalizada con aminas mediante un
método de inyección química8
Figura 8. Representación del óxido de grafeno con PEI9
Figura 9. Conexión TG-EM16
Figura 10. Análisis termogravimétrico y variación de calor de la muestra de partida
MWCNT
Figura 11. Análisis termogravimétrico y variación de calor de la muestra O-
CNTR4H25
Figura 12. Análisis termogravimétrico y señales de masa de agua y CO ₂ de la muestra O-
CNTR4H26
Figura 13. Análisis termogravimétrico y variación de calor de la muestra
COG28
Figura 14. Análisis termogravimétrico y señales de masa de agua y CO ₂ de la muestra
COG28
Figura 15. Análisis termogravimétrico de la muestra SOG29
Figura 16. Análisis termogravimétrico y señales de agua y CO ₂ de la muestra SOG30
Figura 17. Análisis termogravimétrico y variación de calor de la muestra
PEI0.5OCNT
Figura 18. Análisis termogravimétrico y señales de agua y CO2 de la muestra
PEI0.5OCNT
Figura 19. Comparación del análisis termogravimétrico de las muestras O-CNTR4H,
PEI0.5OCNT, PEI1OCNT y PEI2OCNT

Figura 20. Análisis termogravimétrico y variación de calor de la muestra COG-PEI235
Figura 21. Análisis termogravimétrico y señales de agua y CO ₂ de la muestra COG-
PEI2
Figura 22. Comparación del análisis termogravimétrico de las muestras COG, COG-PEI2,
COG-PEI5 y COG-PEI1035
Figura 23. Análisis termogravimétrico y variación de calor de la muestra
PEI0.5SOG
Figura 24. Análisis termogravimétrico y señales de masa de agua y CO2 de la muestra
PEI0.5SOG
Figura 25. Análisis termogravimétrico y variación de calor de la muestra SOG-PEI139
Figura 26. Análisis termogravimétrico y señales de masa de agua y CO ₂ de la muestra
SOG-PEI1
Figura 27. Espectro de IR de la muestra MWCNT41
Figura 28. Espectro de IR de las muestras MWCNT y O-CNTR4H42
Figura 29. Espectro de IR de las muestras O-CNTR4H y PEI0.5OCNT43
Figura 30. Espectro de IR de las muestra COG44
Figura 31. Espectro de IR de las muestras COG y COG-PEI245
Figura 32. Espectro de IR de las muestras COG-PEI2, COG-PEI5 y COG-PEI1046
Figura 33. Isoterma de adsorción- desorción de N ₂ de la muestra MWCNT47
Figura 34. Isoterma de adsorción- desorción de N ₂ de la muestra O-CNTR4H48
Figura 35. Isoterma de adsorción- desorción de N2 de las muestras O-CNTR4H y
PEI0.50CNT
Figura 36. Volumen acumulado de las muestras MWCNT, O-CNTR4H y PEI0.5OCNT50
Figura 37. Distribución del tamaño de poro de las muestras MWCNT, O-CNTR4H y
PEI0.5OCNT

ÍNDICE DE TABLAS

<u>Página</u>

Tabla 1. Intervalo de temperaturas y pérdida de masa correspondiente a las muestras:
MWCNT y O-CNTR4H26
Tabla 2. Intervalo de temperaturas y pérdida de masa correspondiente a las muestras:
COG y SOG
Tabla 3. Intervalo de temperaturas y pérdida de masa correspondiente a la muestra O-
CNTR4H y las impregnadas con PEI33
Tabla 4. Intervalo de temperaturas y pérdida de masa correspondiente a las muestras:
COG-PEI2, COG-PEI5 y COG-PEI10
Tabla 5. Intervalo de temperaturas y pérdida de masa correspondiente a la muestra
PEI0.5SOG
Tabla 6. Intervalo de temperaturas y pérdida de masa correspondiente a la muestra
SOG-PEI1
Tabla 7. Números de onda y grupos funcionales de las bandas de IR de la muestra O-
CNTR4H42
Tabla 8. Números de onda y grupos funcionales de las bandas de IR de la muestra
COG44
Tabla 9. Números de onda y grupos funcionales de las bandas de IR de la muestra COG-
PEI246
Tabla 10. Parámetros texturales de las muestras MWCNT, O-CNTR4H y
PEI0.5OCNT
Tabla 11. Resultados del método BJH en las muestras MWCNT, O-CNTR4H y
PEIO SOCNT 51

1. INTRODUCCIÓN

La concienciación sobre las emisiones de CO₂ ha aumentado durante los últimos años llevando consigo un incremento de los esfuerzos para reducir el impacto medioambiental, incluyendo tanto métodos preventivos como otros métodos que actúan durante el proceso. Muchas de las investigaciones que se llevan a cabo están centradas en el diseño de nuevos adsorbentes de CO₂ efectivos y selectivos. [1]

Las principales técnicas disponibles para la captura de CO₂ y la separación incluyen el uso de sorbatos sólidos como carburos activados y zeolitas, y tecnologías de absorción de soluciones aminas. Durante las pasadas décadas, una gran variedad de materiales porosos han sido utilizados para ser funcionalizados con especies amino para la captura de CO₂, pero el desarrollo de la nanociencia y la nanotecnología en los recientes años ofrece numerosas oportunidades y soluciones innovadoras en este campo. Es por ello que existe una técnica prometedora que es la adsorción química sobre nanomateriales funcionalizados con moléculas orgánicas que contienen grupos aminos. [2]

Entre los distintos tipos de nuevos materiales descubiertos en la nanoescala, los nanomateriales basados en el carbón son familias que incluyen fullerenos, nanotubos de carbono, diamante y grafeno. En cuanto al alcance de las aplicaciones, dos de estos nanomateriales de carbono parecen estar más ampliamente desarrollados que el resto: los nanotubos de carbono y el grafeno.

Los nanotubos de carbono (CNTs en inglés) son nanoestructuras basadas en el carbono, descritas atómicamente por primera vez en 1991 por S. Ijima. Pueden ser compuestos de una (pared simple; SWCNT) dos (doble pared; DWCNT) o más (multipared; MWCNT) hojas de grafeno concéntricas y sin costura que consisten en átomos de carbono de hibridación sp² enrollados con la forma de delgados cilindros huecos. Estas estructuras tubulares se caracterizan por una alta relación dimensional y una alta área superficial que les ha hecho particularmente atractivas en varias aplicaciones. [3]

1

Los nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT) están constituidos por átomos de carbono dispuestos en una red hexagonal cilíndrica, de forma que su estructura es la misma que se obtendría si se enrollara sobre sí misma una lámina de grafito. Sus extremos pueden estar cerrados por media esfera de fullereno o pueden estar abiertos. Los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) tienen una estructura similar a varios SWCNT concéntricos con diferentes diámetros.



Figura 1. Nanotubos de pared simple (SWCNTs) y de pared múltiple (MWCNTs). [4]

En ambos casos su principal característica es que muestra una relación longitud/diámetro muy elevada; su diámetro es del orden de los nanómetros y su longitud puede variar desde unas micras hasta milímetros e incluso algunos centímetros.

Pese a que el grafeno se conoce desde la década de 1930, fue abandonado por considerarlo demasiado inestable. No fue hasta muchos años después, en 2004, cuando los científicos de origen ruso Novoselov y Geim consiguieron aislarlo a temperatura ambiente.

El grafeno es un material bidimensional donde cada átomos de carbono se une a otros tres mediante enlaces sp² para formar una lámina plana con una estructura semejante a la de un panel de abeja y cuyo espesor corresponde a un solo átomo de carbono

Para indicar algunas diferencias y con el fin de ver como diversas estructuras del carbón puede ser MWCNT, SWCNT al igual que el grafeno, se incluye la figura 2, que representa un breve resumen de sus principales características. [3]

Physicochemical Characteristics	Graphene	Carbon Nanotubes	Difference
Shape	Planar - monolayer or multi-layer : tunable strucuture/shape (sheet, ribbon, triangle, hexagon)	Cylindrical Single-walled SWCNT Multi-walled MWCNT	Completely different
Dimensions (typical)	Thickness: 0.34 - 100nm W Lateral size 0.3 - 10µm	SWCNT: MWCNT: L: 10nm to 1cm L: 10nm to few microns D: 0.4 - 3 nm D: 2-200 nm	Similar
Surface • Area • Charge • Coating	 Up to 2675m²/g; decrease with layer number varies with functionalization or coating varies with chemical nature (polymer, lipid), type, density & conformation 	 SWCNT (>1000 m²/g); MWCNT (100-500m²/g) varies with functionalization or coating varies with chemical nature (polymer, lipid), type, density & conformation 	• Quite different • Similar • Similar
Elasticity/Stiffness	Young modulus of 1100 GPa; able of bending and rippling; stiffness increases with number of layers	SWCNT from 1 to 5 TPa; able of bending MWCNT from 0.2 to 0.95 TPa	Similar
Colloidal stability • Aqueous dispersibility • Aggregation	Dispersibility: Graphene oxide in water Aggregation: stacking	Dispersibility: Codiced CNT in water	Very different
Durability	Enzymatic degradation by defects in plan	Enzymatic degradation by unzipping and decrease of L & D	Different
Impurities	Varies with manufacturing process: mainly graphite and chemical residues from processing	Varies with manufacturing process: metal catalysts (Fe, Co, Ni, Cr, Cu, Zn); carbon nanoparticles ; amorphous carbon	Very different

Figura 2. Características y estructuras del SWCNT, MWCNT y grafeno [3].

La funcionalización es un proceso químico que inserta grupos funcionales que pueden facilitar la incorporación de otras moléculas que pueden ser usadas para muchas aplicaciones. Requiere de la activación previa de los nanomateriales mediante un proceso ácido oxidativo.

Oxidación de los MWCNT

Los MWCNTs son electrostáticamente cargados e hidrofóbicos. Para hacerlos más solubles, hay que incrementar su comportamiento hidrofílico y reducir su toxicidad por oxidación de los nanotubos usando tratamientos ácidos como paso previo para después funcionalizarlos.

La oxidación puede llevarse a cabo mediante:

 Tratamiento de la fase gaseosa: Se emplea un agente gaseoso que incrementará la concentración de los grupos hidroxilos y carbonilos. También es capaz de eliminar impurezas carbonosas del carbón amorfo. Tratamiento de la fase líquida: Cuando el agente está en estado líquido es normalmente capaz de aumentar la concentración de los grupos ácidos carboxílicos. Es capaz de alargar y acortar los MWCNTs, junto con la eliminación de catalizadores de metal y otros alótropos del carbono. Como parte negativa, con una fuerte oxidación ácida o durante mucho tiempo, la estructura de los nanotubos puede dañarse, reduciendo sus propiedades mecánicas y electrónicas.

Por lo tanto, es importante estabilizar una relación bien definida entre los parámetros de funcionalización (concentración acida, tiempo de tratamiento) y el daño que un nanotubo puede soportar sin deteriorar sus propiedades.

La naturaleza hidrofílica de estos grupos funcionales que han sido insertados para una reducción de las interacciones de van de Waals, mejora la solubilidad de los MWCNTs, mientras que una disminución de la cantidad de impurezas puede resultar en una menor toxicidad. Entonces, usando un tratamiento en la fase liquida, se debería poder mejorar los dos factores mencionados anteriormente, por lo cual el enfoque tomado en el trabajo actual incluye el uso de ácidos líquidos. [5]

La oxidación de los MWCNTs es realizado ampliamente por reflujo con agentes oxidantes, como son el H₂SO₄, HNO₃, H₂SO₄/HNO₃, KMnO₄, KMnO₄/H₂SO₄, HNO₃/H₂O₂ y H₂O₂. Se ha observado que bajo el proceso de oxidación, una variedad de grupos funcionales como el carboxílico (-COOH), carbonilo (-C=O) y el hidroxilo (-OH) son formados en la superficie de los MWCNTs. Estos grupos funcionales promueven la reactividad química de los MWCNTs.

Recientemente se ha descubierto que los MWCNTs tratados con (NH₄)₂S₂O₈, H₂O₂ ó O₃ producen mayores concentraciones de grupos carbonilos e hidroxilos mientras que los tratados con KMnO₄, HNO₃ o H₂SO₄/HNO₃ producen grupos carboxilo. Además, los grupos carboxilos se incrementan linealmente con el aumento en tanto por cierto del HNO₃.

4

Por lo tanto, diferentes condiciones oxidantes afectan a la concentración de los átomos de oxigeno incorporados a los MWCNTs y a la distribución de los grupos funcionales que contiene oxígeno. [6]

Oxidación del grafito para la obtención del óxido de grafeno

El óxido de grafeno (OG) se suele sintetizar en dos pasos. En primer lugar se oxida el grafito, normalmente con agentes químicos en medio acido, para obtener el óxido de grafito. En una segunda etapa el óxido es dispersado y exfoliado (figura 3).



Figura 3. Preparación de óxido de grafeno.

Los métodos más utilizados hoy en día para oxidar grafito se desarrollaron hace más de medio siglo y se mantienen esencialmente sin cambios. Todos ellos tienen en común que emplean medios ácidos y agentes oxidantes fuertes. En este TFG, será empleado el método Hummers modificado, el más usado actualmente. [7-8]

Este método hace reaccionar el grafito con una mezcla de KMnO₄, NaNO₃ y H₂SO₄ concentrado. Este medio oxidante facilita la subsiguiente exfoliación o separación de las láminas del óxido de grafeno resultante.

Conviene aclarar que el método de oxidación que se seleccione tendrá una gran influencia en las características estructurales tanto del óxido de grafito como del óxido de grafeno resultante.

El óxido de grafito, al igual que el óxido de grafeno, es higroscópico e hidrófilo, por lo que las moléculas de agua se pueden intercalar entre sus láminas y, en función de la humedad, aumentar la distancia entre ellas. Por este motivo, una de las formas más sencillas y efectivas para obtener OG es someter el óxido de grafito a ultrasonidos en agua o agitarlo el tiempo suficiente para que se exfolie. [9]

Funcionalización química de NTCs

Por medio de la oxidación química de SWCNTs se pueden agregar diversos grupos funcionales como ácidos carboxílicos, aminas y amidas. La funcionalización con aminas ha sido ampliamente estudiada por la unión covalente con SWCNTs o la adsorción de diferentes aminas a la estructura de los NTCs, en la Figura 4 se esquematiza la funcionalización de grupos tipo amida.



Figura 4. Esquema de funcionalización de SWCTN con aminas.

Los NTCs funcionalizados pueden ser utilizados como materia prima para reacciones en solución homogénea.

La funcionalización por medio de enlaces de tipo covalente ha resultado muy prometedora, ya que se forma un enlace fuerte entre los grupos funcionales adicionados y los SWCNTs. Sin embargo, los NTCs pueden interaccionar con las moléculas de diversas maneras. Hay dos tipos de funcionalizaciones: las covalentes, en las cuales se introducen grupos funcionales creando enlace a los NTC, ejemplo de ello es la funcionalización con ácidos carboxílicos y aminas, y las no covalentes, que se basa en la adsorción de moléculas como surfactantes, compuestos aromáticos y polímeros como poliacrilamida, poliestireno, entre otros, que no alteran las propiedades de los NTCs.

La ruta sintética más común para funcionalizar a los MWCNTs al igual que los SWCNTs se basa en la reactividad de las paredes con grupos carboxílicos por medio de la oxidación con ácido nítrico. En la Figura 5 se muestra la funcionalización mediante oxidación y amidación. Los MWCNTs a veces presentan defectos en los cuales se pueden introducir grupos funcionales. [4]



Figura 5. Reacciones de oxidación y amidaciones en nanotubos de carbono.

Funcionalización del óxido de grafeno

En los últimos años, la polietilenimina (PEI) ha recibido una gran atención para la construcción de adsorbentes, como resultado de su alta densidad de amina y su fácil acceso a aminas primarias en los extremos de la cadena.

La interacción entre PEI y sílice mesoporosa se ha utilizado recientemente para formar materiales que exhiben una excelente capacidad de adsorción de CO₂. (Figura 6 y Figura 7)



Figura 6. Preparación de sílice mesoporosa funcionalizada con aminas usando un método de impregnación física. [10]



Figura 7. Preparación de sílice mesoporosa funcionalizada con aminas mediante un método de inyección química. [10]

Del mismo modo, OG contiene grupos funcionales de oxígeno en sus planos y bordes basales, por lo tanto, OG podría mostrar una alta afinidad a las aminas.

Si los polímeros de PEI se unen a sus capas, los grupos amina residuales pueden exhibir una buena capacidad de adsorción para gases ácidos o materiales aniónicos, tales como polianiones y sólidos orgánicos o inorgánicos con carga negativa.

Aunque los polímeros de PEI pueden interactuar fácilmente con los grupos oxigenados de las láminas de OG, sintetizar materiales porosos OG-PEI con gran superficie específica sigue siendo un gran desafío. Se prevé que este trabajo abre una posibilidad en la integración de OG y PEI con alta densidad de amina para la obtención de materiales porosos de alto rendimiento en el tratamiento de los temas de protección del medio ambiente. [11]



Figura 8. Representación del óxido de grafeno con PEI.

Por este motivo, **el objetivo fundamental** de este Trabajo Fin de Grado (TFG) es la síntesis de materiales adsorbentes a partir de nanomateriales de naturaleza carbonosa (MWCNT y óxido de grafeno, en este caso) con la amina terciaria: polietilenimina (PEI).

Por tanto, los objetivos específicos que se pretenden alcanzar en el presente TFG serán:

- Oxidar y caracterizar los nanotubos de carbón de pared múltiple (MWCNT) mediante tratamiento ácido.
- > Incorporar en MWCNT grupos amino mediante impregnación con PEI.
- Funcionalizar con grupos aminos óxido de grafeno con PEI por impregnación y reacción química.

2. DESARROLLO

En este apartado se presenta la metodología de trabajo seguida a lo largo del TFG. Se ha realizado en primer lugar la oxidación de los MWCNTs que servirá de base para la posterior funcionalización con polietilenimina. Después, MWCNTs y el óxido de grafeno serán caracterizados por distintas técnicas.

Mediante el análisis termogravimétrico, se ha determinado, en los materiales previos a la funcionalización con el PEI, no sólo la cantidad de agua de hidratación presente en cada muestra, en función del grado de oxidación de cada una, sino los distintos saltos de pérdidas de masa que tienen lugar en los distintos materiales de base carbonosa. Posteriormente, se ha podido determinar las distintas pérdidas de masa atribuidas a la cantidad de materia orgánica presente en cada muestra funcionalizada.

A través de la espectroscopia de infrarrojos se ha podido estudiar, en primer lugar, la presencia de los grupos funcionales oxigenados presentes en los materiales oxidados y, más tarde, la interacción de los grupos aminos con los distintos soportes utilizados en una selección de muestras.

Finalmente, mediante el estudio de adsorción de gases en sólidos utilizando un método estático, se ha podido estudiar los parámetros texturales y el tamaño del poro de las muestras oxidadas y funcionalizadas.

2.1 Metodología

2.1.1 <u>Materiales y reactivos</u>

- Ácido nítrico (HNO₃) en disolución acuosa al 65%. PM=63,01 g/mol; densidad = 1,40 kg/L.
- Ácido sulfúrico (H₂SO₄) en disolución acuosa al 95%. PM 98,08 g/mol; densidad = 1,84 kg/L.

 Polietilenimina [(C₂H₅N)n] Densidad = 1,08 kg/L. PM típico en dispersión de luz = 800 g/mol. PM típico en cromatografía de permeación de gel = 600 g/mol (ALDRICH, CAS № 25987-06-8)). A lo largo de esta Memoria se va a denominar PEI.

Los materiales de naturaleza carbonosa con los que se va a trabajar en el presente Trabajo Fin de Grado (TFG) son los siguientes:

- Nanotubo de carbono multipared (Nanocyl 3100, 95% de pureza). Las características más importantes suministradas por el proveedor son:
 - o Longitud media: 1,5 μm.
 - Diámetro medio: 9,5 nm.

A lo largo de esta Memoria se va a denominar: MWCNT

- Polvo sólido de óxido de grafeno suministrado por Avanzare cuyas características más importantes suministradas por el proveedor son:
 - o Tamaño lateral: 70 μm (aprox.)
 - Espesor medio: 1-2 nm (aprox.)
 - o Número medio de láminas: 1-2

A lo largo del presente TFG este material se va a nombrar: COG.

- Polvo sólido de óxido de grafeno preparada oxidando grafito utilizando el método Hummers modificado [7-8] cuyas características más importantes son:
 - Espesor medio: 1-2 nm (aprox.)
 - o Número medio de láminas: 1-2.

De forma paralela al material anterior, a lo largo del presente TFG, se va a nombrar: SOG.

2.1.2 Oxidación de la muestra de partida (MWCNT)

Se ha llevado a cabo la oxidación de la muestra MWCNT mediante un tratamiento ácido. Para la obtención de un gramo de nanotubo oxidado, primero se debe calcular la cantidad de mezcla de H₂SO₄/HNO₃ (proporción 3:1, 6M) necesaria para el tratamiento ácido.

En primer lugar, se preparan las disoluciones de HNO_3 y H_2SO_4 6M a partir de las disoluciones comerciales.

Por otra parte, se pesa la cantidad a tratar de la muestra MWCNT en un vaso de precipitados de 100 mL en una balanza analítica. Después, se añade en un matraz de fondo redondo de 1 L la disolución de HNO₃ y la muestra pesada.

Se dispersa el sólido en el ácido en un baño de ultrasonidos durante 15 minutos. Transcurrido el tiempo, se le añade la disolución de H₂SO₄ y se lleva la mezcla a reflujo durante 4 horas.

Pasado este tiempo, lavar y filtrar con agua desionizada en un embudo Büchner con un papel de filtro de 0,45 µm hasta obtener pH neutro.

Finalmente, se coloca la muestra obtenida en la estufa a 65ºC durante 24 horas aproximadamente para eliminar la humedad.

El nombre de la muestra va a ser: O-CNTR4H.

2.1.3 Adición del PEI a los materiales carbonosos por impregnación

Se han utilizado diferentes proporciones en peso de PEI (1:0,5, 1:1, 1:2) y en todas ellas se sigue el mismo procedimiento descrito a continuación.

Esta preparación se ha llevado a cabo en dos materiales carbonosos pero con distinta estructura:

a) Muestra O-CNTR4H

Se pesan 200 mg del nanotubo oxidado en un vaso de precipitados de 100 mL en una balanza analítica y se añaden 20 mL de agua desionizada. Se introduce el vaso de precipitados en un baño de ultrasonidos durante 30 minutos, para que la muestra se disperse.

Se prepara la disolución de PEI. Ésta contendrá 1 mL de agua desionizada por cada 100 mg de PEI.

Una vez terminado el ultrasonido, se le añade la disolución de PEI a la muestra y se procede a agitar durante una hora.

Transcurrido el tiempo, se introduce la muestra en la estufa a 65ºC durante un día, aproximadamente, con el objetivo de eliminar el agua desionizada.

Las muestras se van a denominar:

- PEI0.5OCNT
- PEI1OCNT
- PEI2OCNT

b) Óxido de grafeno (SOG)

Previamente, ya se tiene una disolución de óxido de grafeno en relación de 200 mg – 40 mL de agua desionizada. A esta disolución se le añade otra de PEI en proporción 1:0,5.

Se agitará durante una hora y una vez transcurrido el tiempo, se introduce la muestra en la estufa a 65ºC durante un día, aproximadamente, con el objetivo de eliminar el agua desionizada.

La muestra se va a denominar:

• PEI0.5SOG

2.1.4 Adición del PEI al óxido de grafeno mediante reacción química

En esta fase se trabajará tanto con la muestra COG como con la SOG. Previamente, para ambas muestras, se tiene una disolución de óxido de grafeno en relación de 200 mg – 40 mL de agua desionizada. A esta disolución se le añade otra de PEI en distintas proporciones (1:1 para COG y 1:2, 1:5, 1:10 para SOG). La disolución de PEI contendrá 1 mL de agua desionizada por cada 100 mg de PEI. Se agitará durante dos horas a 80°C y una vez transcurrido el tiempo, se lavará y se filtrará con un embudo Büchner hasta conseguir un pH neutro. Después, se introduce la muestra en la estufa a 65°C durante un día, aproximadamente, con el objetivo de eliminar la humedad.

Las muestras se van a denominar, dependiendo del óxido de grafeno inicial:

- SOG-PEI1
- COG-PEI2
- COG-PEI5
- COG-PEI10

2.2 Técnicas experimentales

2.2.1 Análisis térmicos: ATG-CDB

El análisis térmico es una técnica de gran utilidad en la caracterización de materiales sólidos. Está basado en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando se le somete a un cambio de temperatura en una atmósfera controlada. Esta variación puede ser una pérdida o una ganancia de masa (análisis termogravimétrico). De este modo nos permite relacionar entre si la pérdida de peso con la naturaleza endotérmica y exotérmica de los procesos (calorimetría diferencial de barrido (CDB)) que tiene lugar durante el calentamiento de la muestra a temperatura programada. Los gases que emanan de la muestra son analizados por espectroscopia de masas (EM).

El contenido porcentual de pérdida de masa de una muestra (G) se calcula con la siguiente fórmula:

G (% de pérdida) =
$$(\Delta m/m_0) * 100$$
 Ecuación 1

Donde

- Δm es la pérdida de masa
- m_0 es el peso inicial de la muestra.
 - Condiciones de trabajo

Para realizar el análisis termogravimétrico se debe colocar la muestra en una micro balanza, la cual esta introducida en un horno de alta precisión.

Se trabaja con cantidades de muestra de unos 10 mg y con un rango de temperaturas desde los 30°C hasta los 1000°C aproximadamente, bajo atmósfera de aire. La velocidad de calentamiento es de 10°C/min y el flujo de aire de 20 cm³/min.

• Equipo de trabajo

El equipo TG-DSC termogravimétrico utilizado es un SETARAM, cuyo rango de temperatura abarca desde la temperatura ambiente hasta los 1500ºC. Es un equipo modular que incluye la posibilidad de utilizar simultáneamente diferentes tipos de técnicas basadas en el análisis térmico (ATG y CDB) y sus principales características son:

- Permite una velocidad de calentamiento entre 0 y 99,99 °C/min.
- Posee una sensibilidad de 0,1 μg.
- Permite realizar medidas es un régimen dinámico de flujo de gases.
- Consta de un sistema de vacío primario.
- Posibilidad de elección de diferentes tipos de atmósferas durante el análisis:
 - Atmósferas inertes: N₂, Ar o He
 - Atmósferas reactivas: O₂ o aire.

2.2.2 Espectrometría de masas (EM)

La EM es una poderosa técnica microanalítica usada para identificar compuestos desconocidos, para cuantificar compuestos conocidos, y para elucidar la estructura y propiedades químicas de moléculas. Está técnica está basada en la posibilidad de separar especies moleculares (y atómicas) según su masa.

El proceso de la espectrometría de masas comprende básicamente cuatro etapas:

- Ionización de la muestra
- Aceleración de los iones por un campo eléctrico
- Dispersión de los iones según su masa/carga
- Detección de los iones y producción de la correspondiente señal eléctrica.
- Condiciones de trabajo

El equipo detecta las diferentes sustancias formadas en forma de gases emitidos del equipo de análisis térmico mediante una interfase calefactada a 150° C. Estos gases se han formado durante el calentamiento progresivo de las muestras a analizar en el equipo TG-DSC SETARAM anteriormente descrito. La presión normal de trabajo varía entre 1.10⁻⁶ a 5.10⁻⁶ mbar.

Descripción del equipo

El equipo utilizado es de la casa comercial THERMOSTAR Modelo THERMOSTARTM GSD 301 T. El Software que utiliza el equipo es QUADSTARTM 422.

El equipo MS está conectado en serie a un equipo de análisis térmico (TG) y lo que detecta son los gases emitidos en el calentamiento progresivo de una muestra. Para ello, existe una interfase calefactada a 150º C que une el equipo de TG con el de MS (ver Figura 9).



Figura 9. Conexión TG-EM.

2.2.3 Espectroscopia de infrarrojos (IR)

Los métodos espectroscópicos se basan en la absorción o emisión de radiación por una molécula o grupo funcional químico de un material, mediante el paso de un nivel cuántico bajo a otro superior (absorción), o viceversa (emisión), cuando es ubicado ante un campo electromagnético.

La diferencia de energía entre estos dos estados cuánticos viene dada por:

$$\Delta E = h * f$$
 Ecuación 2

Dónde:

• h es la constante de Plank (6,63·10⁻³⁴ J/s).

f es la frecuencia de radiación incidente a la que tiene lugar la absorción (ΔE >0)
 o emisión (ΔE<0). La energía de la radiación incidente tiene que ser E_i= h * f para que se produzca un salto cuántico de energía.

Para una molécula determinada, cuando la energía es E_i, se puede obtener un espectro único para dicha molécula, representando generalmente el porcentaje de la intensidad de la radiación absorbida o transmitida en función de la frecuencia, y las bandas aparecen cuando se cumple la ecuación 2.

Normalmente, para señalar posiciones en un espectro se utiliza un número de onda en cm⁻¹ que viene definido por la ecuación 3:

$$n = 1/\lambda$$
 Ecuación 3

En la región correspondiente al infrarrojo (de 5000 a 200 cm⁻¹), los estados de excitación que se producen son de vibración–rotación, y se refieren a las deformaciones que se producen en los enlaces de los átomos de la molécula de estudio.

Las posibles configuraciones de masas atómicas y energías de enlace dan lugar a sistemas que vibran a diferentes frecuencias cuando la molécula absorbe radiación electromagnética.

Además, los diferentes movimientos vibracionales del átomo en la misma molécula dan lugar a absorciones características a diferentes longitudes de onda.

Por lo tanto, con radiación en el rango IR se pueden determinar grupos funcionales químicos en cada una de las muestras estudiadas.

Condiciones de trabajo

Para el estudio de los grupos funcionales presentes en la muestra se prepara una pastilla de cada una de ellas, siendo introducidas posteriormente en un porta muestras para realizar el correspondiente espectro de IR.

La técnica consiste en preparar pastillas de KBr, el cual es transparente a la radiación IR, con un bajo porcentaje de la muestra a analizar. Para obtener dichas pastillas se introduce el KBr mezclado con un porcentaje de muestra dentro de la matriz de un troquel.

El primer paso es poner en la estufa a 90ºC una cantidad de KBr y dejarlo, al menos, 24 horas. A continuación, se pesa en una balanza analítica en un vidrio de reloj la cantidad exacta de KBr y de la muestra y se pulveriza en un mortero de Ágata hasta obtener una mezcla homogénea.

Es importante tener en cuenta la presión que será necesaria aplicar. En este caso, la presión ha sido en torno a 5 toneladas durante 5 minutos.

• Equipo de trabajo

El equipo que se utiliza para hacer pastillas de KBr está formado por una prensa hidráulica que puede alcanzar un máximo de 25 toneladas y un troquel cuya matriz tiene un diámetro de 13 mm.

El equipo infrarrojo utilizado es de la casa comercial JASCO, modelo IRTF-4200 con las siguientes características:

- Intervalo: 4000-400 cm⁻¹
- Resolución: 4 cm⁻¹
- Número de barridos: 264

2.2.4 Isotermas de adsorción-desorción de N₂

La isoterma de adsorción de N₂ está basada en el estudio de las cantidades de gas que son absorbidas por un sólido en función de la presión relativa del gas en contacto a temperatura constante. La curva característica de estas medidas es la isoterma de adsorción, que se puede obtener por la aplicación de distintos métodos.

Basándonos en su análisis a la temperatura normal de saturación del gas nitrógeno (77 K), sobre la superficie de un sólido, se procede a la caracterización de la estructura porosa y superficial de los distintos materiales. El método volumétrico estático es el usado normalmente, en el que se mide el volumen de gas absorbido en la muestra cuando se produce una disminución de la presión en la fase gaseosa. Se introduce una cantidad conocida de gas puro en un volumen cerrado que contiene el adsorbente (muestra), manteniendo una temperatura constante, a medida que la adsorción progresa, la presión en el volumen cerrado va disminuyendo hasta que se establece el equilibrio.

La cantidad de gas adsorbida a la presión de equilibrio, viene dada por la diferencia existente entre la cantidad de gas introducida y la cantidad de gas requeridas para llenar el espacio alrededor del material adsorbente, es decir, el volumen muerto, a la presión de equilibrio.

La isoterma de adsorción se construye punto a punto mediante la introducción de cargas sucesivas de gas sobre el adsorbente con la ayuda de una técnica volumétrica de dosificación y con la aplicación de las leyes de los gases. El volumen muerto se conoce con precisión por admisión de un gas cuya adsorción es despreciable, como es el caso del helio.

Antes de la determinación de una isoterma de adsorción es necesario desgasificar la muestra, es decir, eliminar todas las especies fisisorbidas de las superficie de la misma. Una vez alcanzada, mediante adsorciones sucesivas de gas, presiones relativas próximas a la unidad, es posible determinar la cantidad de adsorbato que permanece retenido para valores decrecientes de P/Po. La curva resultante es la isoterma de desorción. Ambas curvas, desorción y absorción, no tienen porque coincidir en todo el rango de presiones relativas. La diferencia entre una y otra se conoce como curva de histéresis.

Para un tipo de sólido la forma de la isoterma y del ciclo de histéresis están determinados por la estructura porosa. Así pues, la primera fuente de información sobre la textura de un sólido se obtiene de la forma de la isoterma de adsorción y del ciclo de histéresis.

19

Área superficial

Para su medida, la IUPAC recomienda la utilización del método desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller (método BET). Los autores, propusieron un método de análisis e interpretación de resultados basados en la adsorción física de gases a temperaturas próximas a las temperaturas de condensación de los mismos.

Este método se basa en las siguientes premisas:

- 1. Los experimentos deben realizarse de manera que la quimisorción no sea relevante.
- 2. El mecanismo de adsorción es interpretado suponiendo que la superficie del solido es completamente homogénea
- El estado físico de las moléculas adsorbidas se identifica con el estado líquido y de los datos en este estado se obtiene los parámetros que se emplearán en el método.
- 4. El calor de adsorción de la segunda capa es menor que el calor de la primera e igual que el de las sucesivas capas.
- 5. Se desprecia la interacción lateral entre los adsorbatos en direcciones paralelas a la superficie.

En la mayor parte de los casos reales no se cumplen estas condiciones. Sin embargo, la teoría se ha revelado útil incluso para estos casos, permitiendo datos reproducibles.

Mediante consideraciones cinéticas bajo las suposiciones anteriores se llega a la ecuación BET:

$$\frac{P}{V_{ads}(P_o - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_o}$$
 Ecuación 4

Siendo

- P: presión parcial del gas que se adsorbe.
- Po: tensión de vapor del gas a la temperatura que se realiza la adsorción.
- V_m: volumen de gas adsorbido cuando se ha formado una monocapa.
- C: constante dependiente del calor de condensación y adsorción del adsorbato.
- V_{ads}: volumen de gas adsorbido a la presión P.

Una vez conocido el volumen de la monocapa, la superficie específica viene dada por:

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot N \cdot A_m}{M_g} \qquad Ecuación 5$$

Siendo

- N: número de Avogadro
- V_m: volumen molar
- Mg: Peso de la muestra de adsorbente empleado.
- Am: superficie ocupada por la molécula adsorbida, que se puede calcular asimilando el estado adsorbido al estado líquido; para el caso de N₂, a la temperatura de condensación (-196ºC), se admite 0,162 nm² (IUPAC).
- Mesoporosidad

Se llevara a cabo un estudio de la mesoporosidad de las muestras, para ello, se presenta la clasificación que realiza la IUPAC de la porosidad en función del tamaño de poro:

- Microporos: < 2 nm
- Mesoporos: entre 2 y 50 nm
- Macroporos: > 50 nm

En el transcurso de una adsorción, tienen lugar los dos efectos simultáneos:

- La adsorción sobre la superficie libre o sobre caspas adsorbidas, representado por la ecuación BET.
- La condensación en capilares o poros.
- Estudio de la distribución del tamaño de poros (BJH)

El método BJH (Barrett, Joyner y Halenda) está basado en un modelo de poros cilíndrico. Se aplica el método BJH a los datos de la rama de adsorción de las isotermas, para estudiar el volumen acumulado y el tamaño de poro de las distintas muestras sintetizadas.

Condiciones de trabajo

Las muestras de aproximadamente 0,3 gramos se desgasificaron con anterioridad a 110°C durante aproximadamente 18 horas, hasta llegar a completar este proceso, con una presión final del orden de 10⁻³ mm Hg.

El análisis fue realizado en un portamuestras de vidrio, a temperatura de nitrógeno líquido, -196ºC (77 K).

• Equipo de trabajo

Para realizar el análisis de las muestras se ha utilizado un equipo volumétrico de adsorción - desorción de nitrógeno, marca Micromeritics ASPA-2000 con las principales características:

- Rango de presión: 0 a 950 mm Hg
- Relación de presión (P/Po) mínima: 0,00007
- Vacío alcanzado: 5·10⁻⁴ mm Hg
- Rango de temperatura: Temperatura ambiente hasta los 350ºC.
- Gas de llenado: Nitrógeno.

3. RESULTADOS

El análisis termogravimétrico se realizó a las muestras: MWCNT, O-CNTR4H, PEI0.5OCNT, PEI1OCNT, PEI2OCNT, COG, COG-PEI2, COG-PEI5, COG-PEI10, SOG, SOG-PEI1 y PEI0.5OG.

En el caso de la espectroscopia de infrarrojos se ha realizado el análisis, en pastillas con KBr, de las muestras: MWCNT, O-CNTR4H, PEI0.5OCNT, COG, COG-PEI2, COG-PEI5, COG-PEI10 y PEI0.5OG.

Por último, en el equipo de Micromeritics ASAP 2010 las muestras analizadas han sido: MWCNT, O-CNTR4H, PEI0.5OCNT.

3.1 Análisis térmicos (ATG-CDB)

Mediante el análisis térmico realizado a las distintas muestras sintetizadas, se puede obtener información sobre:

- La estabilidad térmica del material según la pérdida de peso que se produce con el aumento progresivo de la temperatura.
- El carácter endotérmico o exotérmico de los cambios que tienen lugar en el mismo con el aumento de la temperatura.

A continuación se presenta en la figura 10 el análisis térmico de la muestra de partida del nanotubo de carbono (MWCNT).

La curva azul representa la variación de peso en % desde 20ºC hasta 860ºC, y la curva naranja representa la variación de energía en W/g en el mismo intervalo de temperatura.

Se observa que la muestra tiene una pequeña pérdida de masa del 0,24% relativa al agua de hidratación entre 20°C y 150°C. La pequeña cantidad de agua indica que el material se considere hidrófobo. Entre 150°C y 450°C hay otra pérdida de masa continua de 1,46%.

Entre 450°C y 860°C hay una gran pérdida de masa del 98,30% que corresponde a la combustión del material de partida con el oxígeno del aire, formando CO₂. La pérdida total de masa es del 100%.

Con respecto a la curva de la variación de calor, la combustión tiene lugar en un amplio rango de temperatura, que corresponde al pico exotérmico que aparece en la Figura 10 en el intervalo de temperatura de 445°C a 767°C, apareciendo dos máximos a 685°C y 764°C.



Figura 10. Análisis termogravimétrico y variación de calor de la muestra de partida MWCNT.

En la figura 11 se representa la pérdida de masa (curva azul) en % y la variación de calor (curva naranja) en W/g obtenidos del análisis térmico de la muestra O-CNTR4H en atmósfera de aire hasta 1000ºC.

Se observa que la muestra tiene una pérdida de masa del 2,49% relativa al agua de hidratación entre 20°C y 150°C. La cantidad de agua de hidratación presente en el material oxidado es mucho mayor que en el material de partida, indicando la formación de grupos hidroxilos y ácidos en el proceso de oxidación y ello genera un mayor carácter hidrófilo del material oxidado. Entre 150°C y 450°C hay una continua pérdida de masa del 5,88%, bastante superior a la pérdida de peso que tenía lugar en el material de partida (1,46%), posiblemente debido a la descomposición y/o combustión de parte de los grupos hidroxilos y ácidos generados en la superficie del material oxidado. Entre 450°C y 1000°C tiene lugar la mayor pérdida de masa del 86,27% que se corresponde

con la descomposición de la base carbonosa del material de partida. La pérdida total de masa es del 94,64%.

Con respecto a la curva de la variación de calor, se observan dos picos exotérmicos. El primero, muy pequeño 332°C, no se observaba en el material de partida, por este motivo, se supone que es debido a la descomposición y/o combustión de los grupos hidroxilos y ácidos originados en el proceso de oxidación y, donde se ha producido una pérdida de masa superior a la originada en el material de partida en esta misma zona. El otro pico de mayor magnitud, es similar al material de partida pero, el rango de temperatura se ha desplazado hacía valores algo superiores, con un amplio rango de temperaturas (de 470°C a 780°C) apareciendo dos máximos a 697°C y 775°C.



Figura 11. Análisis termogravimétrico y variación de calor de la muestra O-CNTR4H.

En la figura 12 se representa el análisis termogravimétrico (curva azul) frente a las señales de EM del agua y CO₂ (curvas naranja y gris, respectivamente) de la muestra O-CNTR4H.



Figura 12. Análisis termogravimétrico y señales de masa de agua y CO₂ de la muestra O-CNTR4H.

En dicha Figura 12 se observa una pequeña señal debida a la pérdida de agua frente a la gran señal de formación de CO₂ en el material oxidado. En la zona en la que se ha observado el pequeño pico exotérmico (332ºC) aparecen las señales de agua y CO₂. Indicando que a esa temperatura ya tiene lugar la descomposición y/o combustión de grupos generados en la muestra tratada en el proceso de oxidación. Por último, se observa en el rango de temperaturas de 480 a 785ºC la gran señal de formación de CO₂ correspondiente a la combustión de la base carbonosa, semejante al pico exotérmico producido en el material de partida.

En la tabla 1 se recogen las pérdidas de masas y los rangos de temperatura a los que tienen lugar, tanto la muestra de partida, MWCNT, como la muestra oxidada, como se ha comentado anteriormente.

Tabla 1. Intervalo de temperaturas y pérdida de masa correspondiente a las muestras: MWCNT yO-CNTR4H.

Muestre		Δ Masa		
widestra	20 - 150ºC	150 – 450⁰C	450 - 1000 ⁰C	(%) Total
MWCNT	0,24	1,46	98,30	100
O-CNTR4H	2,49	5,88	86,27	94,64

En la figura 13 se representa la pérdida de masa (curva azul) en % y la variación de calor (curva naranja) en W/g obtenidos del análisis térmico de la muestra COG en atmósfera de aire hasta 1000°C.

Se observa que la muestra tiene una pérdida de masa del 12,36% relacionada con el agua de hidratación entre 20°C y 150°C. A partir de esa temperatura, se observa diferentes saltos debidos a pérdidas de masa, originadas, posiblemente, por la combustión de los grupos –OH y ácidos generados en el proceso de oxidación, con distinto grado en el material. Entre 150°C y 220°C hay una pérdida de masa del valor de 19,47%. Entre 220°C y 535°C hay una nueva pérdida de masa del valor de 14,26%. Entre 535°C y 1000°C tiene lugar la mayor pérdida de masa producida en los distintos intervalos que se consideran. Esto es debido a la combustión del material de carbonoso de partida (49,82%). La pérdida total de masa del material es del 95,91%.

Con respecto a la curva de la variación de calor de la muestra COG están representados claramente un pequeño pico endotérmico y varios picos exotérmicos. En primer lugar, se observa un pico endotérmico centrado a la temperatura de 87°C, correspondiente a la pérdida del agua de hidratación de la muestra. Posteriormente, se observan dos picos exotérmicos, uno estrecho y bien definido a 202°C, probablemente originado por la combustión de los grupos funcionales presentes en el óxido de grafeno comercial. El segundo pico aparece en un amplio rango de temperaturas (de 470°C a 818°C) apareciendo dos máximos en 667°C y 759°C atribuidos a la combustión de la base carbonosa del material de partida.

27



Figura 13. Análisis termogravimétrico y variación de calor de la muestra COG.

En la figura 14 se representa el análisis termogravimétrico (curva azul) frente a las señales de EM del agua y CO_2 (curvas naranja y gris, respectivamente) de la muestra COG.





En dicha Figura 14 se observa claramente la señal del EM correspondiente al agua en el rango de temperaturas de 20 a 150°C, atribuida a la pérdida de agua de hidratación. Esta señal solapa algo con la siguiente señal cuyo máximo es a 215°C y que, a esa misma temperatura aparece la señal de formación de CO₂, lo cual indica la descomposición y/u oxidación de los grupos funcionales presentes en este material oxidado.

Por último, indicar que aparecen las dos señales de CO₂ en el intervalo de temperatura en el que aparecía el pico exotérmico correspondiente a la combustión de la base carbonosa del material de partida.

En la figura 15 se representa la pérdida de masa (curva azul) en % y la variación de calor (curva naranja) en W/g obtenidos del análisis térmico de la muestra SOG en atmósfera de aire hasta 1000°C.

En primer lugar, se observa que la muestra tiene una pérdida de masa del 3,77% relativa al agua de hidratación entre 20°C y 150°C. A partir de esa temperatura, de forma paralela a lo que se observó en el análisis termogravimétrico de la muestra COG, en la curva aparecen diferentes saltos debidos a pérdidas de masa originadas, posiblemente, por la combustión de los grupos –OH y ácidos generados en el proceso de oxidación, con distinto grado en el material. Entre 150°C y 230°C hay una pérdida de masa del valor de 4,15%. Entre 230°C y 535°C hay una nueva pérdida de masa del valor de 14,70%. Entre 535°C y 1000°C se vuelve producir la mayor pérdida de masa del material (73,70%), debido como en la muestra COG, a la combustión de la base carbonosa del mismo. La pérdida total de masa es del 96,32%.



Figura 15. Análisis termogravimétrico de la muestra SOG.

En la figura 16 se representa el análisis termogravimétrico (curva azul) frente a las señales de EM del agua y CO₂ (curvas naranja y gris, respectivamente) de la muestra SOG.



Figura 16. Análisis termogravimétrico y señales de agua y CO₂ de la muestra SOG.

En la figura 16 se aprecia una señal correspondiente al agua en el rango de temperaturas de 20 a 150°C, atribuida a la pérdida de agua de hidratación.

Posteriormente, aparece otra señal de agua más pequeña, cuyo máximo corresponde a 230°C y en ese mismo intervalo aparece la señal de formación de CO₂, lo cual indica la descomposición y/u oxidación de los grupos generados en este material oxidado.

Por último, indicar que aparecen dos señales de CO₂, una cuyo máximo corresponde a 520°C y otra más intensa y más amplia que se encuentra en el intervalo de temperatura entre 580-890°C que corresponden a la base carbonosa del material.

En la tabla 2 se recogen las pérdidas de masa correspondiente a las muestras COG Y SOG.

Muostro		Δ Masa			
widestra	20 - 150ºC	150 - 230ºC	230- 535⁰C	535 - 1000ºC	(%) Total
COG	12,36	20,34	13,39	49,82	95,91
SOG	3,77	3,51	15,34	73,70	96,32

En ella se ve que en el intervalo de pérdida de agua (20 – 150°C), la muestra que más pérdida de masa ha tenido es la COG, indicando que es el material más hidrófilo y, con ello el más oxidado. Por otra parte, la mayor pérdida de peso en la muestra COG, en el intervalo de temperatura entre 150-230°C correspondiente a la descomposición de los grupos funcionales generados en el proceso de oxidación de los mismos, también indica una mayor oxidación de este material.

Una vez que se ha estudiado el distinto comportamiento térmico y de calor de los materiales oxidados de base carbonosa con el aumento de temperatura en atmósfera de aire, se va a realizar un estudio paralelo con los distintos materiales sintetizados a partir de los mismos con el PEI, con objeto de comprobar las diferencias producidas por los procesos de síntesis de los mismos.

En la figura 17 se presentan las curvas correspondientes a los cambios de calor endotérmicos y exotérmicos, y la pérdida de masa de la muestra PEI0.5OCNT que tienen lugar en la muestra al ser calentada desde temperatura ambiente hasta 1000°C, bajo atmósfera de aire. La curva azul representa la pérdida de masa en % y la naranja la variación de calor en W/g, ambas para el mismo intervalo de temperatura, desde 20°C a 1000°C.

Se observa que la muestra PEI0.5OCNT tiene una pérdida de masa del 16,04% atribuida al agua de hidratación entre 20°C y 150°C. Probablemente, como consecuencia de que la muestra impregnada con PEI se ha secado a muy baja temperatura y, por ello presenta una gran humedad. Entre 150°C y 450°C hay una pérdida de masa de un valor de 8,66%, correspondiente a la descomposición/ combustión del PEI impregnado en la muestra. Entre 450°C y 1000°C hay una nueva pérdida de masa del 75,30% que se corresponde con la combustión de la materia carbonosa del material de partida. La pérdida total de masa es del 100%.

Con respecto a la curva de la variación de calor, se observa un pico endotérmico a la temperatura de 84ºC correspondiente a la pérdida del agua de hidratación de la muestra. Además, se observan tres picos exotérmicos, uno a 149ºC y otros dos picos exotérmicos muy amplios. El primer pico va desde 187 hasta 450ºC y, corresponde con

la descomposición del PEI. El segundo, corresponde a un gran pico exotérmico de 470°C a 830°C, apareciendo dos máximos en 697°C y 804°C.



Figura 17. Análisis termogravimétrico y variación de calor de la muestra PEI0.5OCNT.

En la figura 18 se representa el análisis termogravimétrico (curva azul) de la muestra PEI0.5OCNT frente a las señales de EM de agua (curva naranja) y del CO₂ (curva gris).



Figura 18. Análisis termogravimétrico y señales de agua y CO₂ de la muestra PEI0.5OCNT.

En la señal del agua se pueden observar dos picos. El primero corresponde con la pérdida de la humedad de la muestra y los otros dos picos son debidos a la descomposición del PEI incorporado al material, que corresponden con las dos primeras señales de CO₂. En cuanto a la última señal del CO₂ se atribuye a la combustión de la base carbonosa.

Con respecto a las muestras PEI1OCNT y PEI2OCNT sintetizadas en las mismas condiciones pero, variando la proporción de PEI impregnado en la muestra, ambas son análogas a PEI0.5OCNT como se comprueba en los perfiles de las curvas de los ATG recogidos en la figura 19 y en la tabla 3. De los datos de la Tabla 3 se observa que, cuanto mayor es la proporción de PEI introducida en la muestra, mayor es el porcentaje de pérdida de peso en el intervalo de 150 a 450°C, ya que es donde el PEI se descompone/oxida con el oxígeno del aire.



Figura 19. Comparación del análisis termogravimétrico de las muestras O-CNTR4H (azul), PEI0.50CNT (naranja), PEI10CNT (gris) y PEI20CNT (amarillo).

Tabla 3. Intervalo de temperaturas y pérdida de masa correspondiente a la muestra O-CNTR4	Нy
las impregnadas con PEI.	

Muestre		∆ Masa		
widestra	20 - 150ºC	150 – 450⁰C	450 - 1000ºC	(%) Total
O-CNTR4H	2,49	5,88	86,27	94,64
PEI0.5OCNT	16,04	8,66	75,30	100
PEI1OCNT	12,07	20,09	67,84	100
PEI2OCNT	24,25	41,63	34,12	100

En la figura 20 se presentan las curvas correspondientes a los cambios de calor endotérmicos y exotérmicos, y la pérdida de masa de la muestra COG-PEI2 (muestra COG donde se ha incorporado el PEI mediante reacción química) que tienen lugar en la muestra al ser calentada desde temperatura ambiente hasta 1000°C, bajo atmósfera de aire. La curva azul representa la pérdida de masa en % y la naranja la variación de calor en W/g, ambas para el mismo intervalo de temperatura, desde 20°C a 1000°C.

Se observa que la muestra tiene una pequeña pérdida de masa del 5,18% relativa al agua de hidratación entre 20°C y 150°C. Entre 150°C y 185°C y entre 185°C y 450°C se observan claramente dos saltos de pérdida de masa que se corresponden con la combustión de la materia orgánica en el material incorporado (24,74%). Entre 450°C y 680°C hay una nueva pérdida de masa de un valor de 47,24% y, entre 680°C y 1000°C la pérdida de masa es del 19,21%. Estos dos últimos tramos corresponden con la combustión del material carbonoso, aunque tienen lugar a una temperatura un poco inferior a la del material sin la adición del PEI mediante reacción química. La pérdida total de masa es del 96,37%.

Con respecto a la curva de la variación de calor, se observa un pico endotérmico a la temperatura de 85°C correspondiente a la pérdida del agua de hidratación de la muestra. Se observan dos picos exotérmicos; uno a 160°C, y uno ancho muy pequeño, los dos son debido a la descomposición del PEI incorporado en el material y, el otro es un pico con un amplio rango de temperaturas (de 440°C a 825°C) con dos máximos a 625°C y 735°C, que corresponden claramente a la combustión del material de partida.

34



Figura 20. Análisis termogravimétrico y variación de calor de la muestra COG-PEI2.

En la figura 21 se representa el análisis termogravimétrico (curva azul) frente a las señales de EM del agua y CO₂ (curvas naranja y gris, respectivamente) de la muestra COG-PEI2.





Se observan tres señales de agua, la primera de ellas, a 96ºC correspondiendo al agua de hidratación de la muestra, las otras dos a 160ºC y a 335ºC, que coinciden con las dos primeras señales del CO₂ debido a la descomposición del PEI incorporado al material. En cuanto a la última señal, con dos picos bien diferenciados, del CO₂ se atribuye a la combustión de la base carbonosa del material de partida.

En cuanto a las muestras COG-PEI5 y COG-PEI10, son análogas a COG-PEI2 como se comprueba en la figura 22 y la tabla 4.



Figura 22. Comparación del análisis termogravimétrico de las muestras COG (azul), COG-PEI2 (naranja), COG-PEI5 (gris) y COG-PEI10 (amarillo).

Tabla 4. Intervalo de temperaturas y pérdida de masa correspondiente a las muestras: COG-PEI2,COG-PEI5 y COG-PEI10.

Muestre	Δ Masa (%)					Δ Masa
iviuestra	20 - 150ºC	150 - 185ºC	185 - 450ºC	450 – 680ºC	680 - 1000ºC	(%) Total
COG-PEI2	5,18	7,11	17,63	47,24	19,21	96,37
COG-PEI5	7,08	6,92	13,52	50,04	19,41	96,97
COG-PEI10	7,08	8,28	14,30	49,62	19,46	98,75

A partir de los datos de la Tabla 4 se puede indicar que, aunque se haya intentado introducir mediante reacción química en el material COG mayor cantidad de PEI, los valores obtenidos en el rango entre 150-450°C son similares. Ese intervalo de temperatura es donde se descompone el PEI introducido en la muestra.

En la figura 23 se presentan las curvas correspondientes a los cambios de calor endotérmicos y exotérmicos, y la pérdida de masa de la muestra PEI0.5SOG que tienen lugar en la muestra al ser calentada desde temperatura ambiente hasta 1000°C, bajo atmósfera de aire. La curva azul representa la pérdida de masa en % y la naranja la

variación de calor en W/g, ambas para el mismo intervalo de temperatura, desde 20ºC a 1000ºC.

Se observa que la muestra tiene una pérdida de masa del 16,79% entre 20°C y 150°C atribuida a la humedad presente en la muestra por el proceso de síntesis y secado de la misma. Entre 150°C y 325°C hay una pérdida de masa total del 19,98% correspondiente a la descomposición/combustión del PEI incorporado. Entre 325°C y 1000°C aparecen otros tres saltos de pérdida de masa de 61,83%, atribuido al material carbonoso de partida. La pérdida total de masa es del 98,60%.

Con respecto a la curva de la variación de calor, se observa un pico endotérmico a la temperatura de 70°C correspondiente a la pérdida del agua de hidratación de la muestra. La combustión de materia orgánica introducida en el material tiene lugar en el rango entre 150°C y 325°C y se observan dos picos exotérmicos a 196°C, 311°C. Los otros dos picos exotérmicos a 570°C y 730°C, son debidos a la combustión del material de partida.



Figura 23. Análisis termogravimétrico y variación de calor de la muestra PEI0.5SOG.

En la figura 24 se representa el análisis termogravimétrico (curva azul) frente a las señales de EM del agua y CO_2 (curvas naranja y gris, respectivamente) de la muestra PEI0.5SOG.



Figura 24. Análisis termogravimétrico y señales de masa de agua y CO₂ de la muestra PEI0.5SOG.

En ella se observan varios picos continuos de pérdida de agua, que son debidos a la humedad de la muestra que se solapan con las señales de agua correspondiente a la descomposición del PEI impregnado en el material de partida. Si se comparan con la figura 18 del PEI0.5OCNT, en ésta aparecen menos picos y es debido a la distinta naturaleza del soporte.

Con respecto a la señal del CO₂, el primer pico aparece aproximadamente a 160°C, coincidiendo con el inicio de la combustión del PEI impregnado en el soporte. Los otros dos picos corresponden a la combustión del material de partida.

En la tabla 5 aparecen los porcentajes de pérdida de masa de la muestra, en donde se aprecia una gran pérdida de peso en el primer intervalo de temperatura, probablemente por la humedad presente en la misma.

Tabla 5. Intervalo de temperaturas y pérdida de masa correspondiente a la muestra PEI0.5SOG.

Muostro	Δ Masa (%)				Δ Masa	
iviuestra	20-150ºC	150-325ºC	325-550ºC	550-600ºC	600-1000ºC	(%) Total
PEI0.5SOG	16,79	19,98	23,24	13,96	24,63	98,60

En la figura 25 se presentan las curvas correspondientes a los cambios de calor endotérmicos y exotérmicos, y la pérdida de masa de la muestra SOG-PEI1, donde el PEI ha sido incorporado al soporte mediante reacción química, que tienen lugar en la muestra al ser calentada desde temperatura ambiente hasta 1000°C, bajo atmósfera de aire. La curva azul representa la pérdida de masa en % y la naranja la variación de calor en W/g, ambas para el mismo intervalo de temperatura, desde 20°C a 1000°C.

Se observa que la muestra SOG-PEI1 tiene una pequeña pérdida de masa del 2,31% relativa al agua de hidratación entre 20°C y 150°C. Entre 150°C y 425°C hay dos saltos debidos a pérdida de masa por el material orgánico incorporado de 19,43%%. Entre 425°C y 1000°C hay dos nuevas pérdidas de masa de 76,73% que corresponde con la combustión del material carbonoso de partida. La pérdida total de masa es del 98,47%.

Con respecto a la curva de la variación de calor, se observa un pico endotérmico a la temperatura de 85°C correspondiente a la pérdida del agua de hidratación de la muestra. La combustión de materia orgánica incorporada tiene lugar en el rango entre 150°C y 425°C. En esa zona se observa un pequeño pico exotérmico a 160°C debido a la combustión del PEI incorporado en el material. Por otra parte, se aprecian los dos picos exotérmicos característicos de la combustión del material de partida a 561°C y 735°C.



Figura 25. Análisis termogravimétrico y variación de calor de la muestra SOG-PEI1.

En la figura 26 se representa el análisis termogravimétrico (curva azul) frente a las señales de EM del agua y CO₂ (curvas naranja y gris, respectivamente) de la muestra SOG-PEI1.



Figura 26. Análisis termogravimétrico y señales de masa de agua y CO₂ de la muestra SOG-PEI1.

En la Figura 26 se observan tres señales de agua, la primera de ellas, a 100°C correspondiendo a la hidratación de la muestra, las otras dos a 180°C y a 345°C, que coinciden con las dos primeras señales del CO₂ debido a la descomposición del PEI incorporado al material. Por otra parte, las dos últimas señales del CO₂ se atribuye a la combustión de la base carbonosa del material de partida.

Muestre	Δ Masa (%)				
wuestra	20 - 150ºC	150 - 425ºC	425 – 600ºC	600 - 1000ºC	(%) Total
SOG-PEI1	2,31	19,43	17,89	58,84	98,47

Tabla 6. Intervalo de temperaturas y pérdida de masa correspondiente a la muestra SOG-PEI1.

En la Tabla 6 se encuentran recogidos los porcentajes de pérdida de masa de la muestra SOG-PEI1, en donde se aprecia una pequeña pérdida de agua, así como un aumento de pérdida de peso en el intervalo de 150 a 425°C, con respecto al material de partida, debido a la incorporación del PEI en el soporte mediante reacción química.

3.2 Espectroscopia de infrarrojos (IR)

En el equipo de espectroscopia de infrarrojos se obtienen representaciones de % de transmitancia respecto a la longitud de onda en cm⁻¹.

En la figura 27 se representa el espectro IR del nanotubo de carbono de partida (MWCNT). En el espectro IR se observa una banda ancha y poco intensa centrada a aprox. 3400 cm⁻¹, atribuida a las vibraciones de tensión de los grupos -OH del agua de hidratación. Las dos bandas correspondientes a la deformación del agua de hidratación aparecen, así mismo con baja intensidad, en la región de 1600 cm⁻¹. [12]



Figura 27. Espectro de IR de la muestra MWCNT.

En la figura 28 se presentan la comparativa de los espectros de IR de las muestras MWCNT y O-CNTR4H.



Figura 28. Espectro de IR de las muestras MWCNT (azul) y O-CNTR4H (naranja).

En la tabla 7 se muestran las bandas nuevas que corresponden a los grupos funcionales más significativos de la muestra oxidada.

La banda más característica del espectro de O-CNTR4H aparece a 3436 cm⁻¹ debido a la presencia de –OH del H_2O .

Otras de las bandas más características de los espectros aparecen a 2913 y 2840 cm⁻¹, que corresponden a los modos de vibración de tensión asimétrica y simétrica de los grupos CH₂ de la cadena alquílica.

Las bandas a aprox. 1722 cm⁻¹ y 1627 cm⁻¹ se atribuyen a los grupos carboxilo y carbonilo, respectivamente, debido al proceso de oxidación.

№ de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional
3436	Modo de vibración de tensión de los enlaces -OH del H ₂ O de hidratación
2913 - 2840	Modo de vibración de tensión de grupos CH ₂
1722	Modo de vibración de tensión del grupo carboxilo
1627	Modo de vibración de tensión del grupo carbonilo

 Tabla 7. Números de onda y grupos funcionales de las bandas de IR de la muestra O-CNTR4H. [12]

En la figura 29 se presentan la comparativa de los espectros de IR de las muestras O-CNTR4H y PEI0.5OCNT.



Figura 29. Espectro de IR de las muestras O-CNTR4H (azul) y PEI0.5OCNT (naranja).

Se observan prácticamente las mismas bandas en las dos muestras, con alguna diferencia, como por ejemplo, la banda que aparece a 1644 cm⁻¹ que corresponde a la absorción de los grupos N-H procedentes del PEI impregnado en la muestra.

También se observa la distinta intensidad en ambas muestras respecto a la banda referente a la humedad, y es debido al mayor o menor tiempo que ambas estuvieron en la estufa.

La banda que aparece a 1398 cm⁻¹, correspondiente a la vibración de los grupos C-H, no aparece en la muestra oxidada, lo que significa que es debida a la incorporación del PEI.

En la figura 30 se representa el espectro IR de la muestra COG.



Figura 30. Espectro de IR de las muestra COG.

En la tabla 8 se encuentran recogidas las bandas que corresponden a los grupos funcionales más significativos de la muestra COG.

La banda más característica del espectro aparece a 3400 cm⁻¹ debido a la presencia de -OH del H₂O.

Las bandas de los espectros que aparecen a 2920 y 2840 cm⁻¹, corresponden a los modos de vibración de tensión asimétrica y simétrica de los grupos CH₂ de la cadena alquílica. Las bandas a 1720 cm⁻¹, 1629 cm⁻¹ y 1383 cm⁻¹ se atribuyen a los grupos carboxilo, carbonilo y -OH, respectivamente, debido al proceso de oxidación. Las bandas a 1228 cm⁻¹ y 1065 cm⁻¹ corresponden a los grupos epoxi y alcoxi respectivamente, debidos al proceso de oxidación también. [13]

№ de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional
3400	Modos de vibración de tensión de los enlaces -OH del H ₂ O de hidratación
2919-2851	Modos de vibración de tensión grupos CH ₂
1720	Modo de vibración de tensión del grupo carboxilo
1590	Modo de vibración de tensión del grupo carbonilo
1383	Modo de vibración de flexión del grupo -OH
1228	Modo de vibración de flexión del grupo epóxido
1065	Modo de vibración de flexión del grupo alcoxi

 Tabla 8. Números de onda y grupos funcionales de las bandas de IR de la muestra COG.

En la figura 31 se presentan la comparativa de los espectros de IR de las muestras COG y COG-PEI2.



Figura 31. Espectro de IR de las muestras COG (azul) y COG-PEI2 (naranja).

En la tabla 9 se muestran las bandas nuevas que corresponden a los grupos funcionales más significativos de la muestra funcionalizada con PEI.

Respecto a la banda más característica de los espectros que aparece a 3400 cm⁻¹ debido a la presencia de –OH del H₂O, se observan diferencias en la intensidad debido a que la muestra funcionalizada con PEI se introdujo previamente en la estufa, eliminado la humedad.

Por otra parte, en el espectro IR de la muestra con PEI aparecen dos nuevas bandas alrededor de 1644 cm⁻¹ que corresponde a los modos de vibración de tensión de las amidas, y otra alrededor a 1560 cm⁻¹ que se puede atribuir a la banda de tensión N-H y que se observan sólo en la muestra COG-PEI2 y, prácticamente ha desaparecido la banda a 1720 cm⁻¹ correspondiente a los modos de vibración de tensión del grupo carboxilo, así como la banda a 1383 cm⁻¹ correspondiente a los grupos –OH. Indicando la formación de nuevos enlaces, lo que quiere decir que el PEI ha reaccionado químicamente con el soporte carbonoso.

Tabla 9. Números de onda y grupos funcionales de las bandas de IR de la muestra COG-PEI2. [12]

№ de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional
3400	Modos de vibración de tensión de los enlaces -OH del H2O de hidratación
1644	Modos de vibración de tensión de los enlaces C-N de las amidas
1560	Modos de vibración de tensión de los enlaces N-H de las aminas

En la figura 32 se presentan la comparativa de los espectros de IR de las muestras COG-PEI2, COG-PEI5 y COG-PEI10.



Figura 32. Espectro de IR de las muestras COG-PEI2 (azul), COG-PEI5 (naranja) y COG-PEI10 (gris)

Por analogía, se puede deducir según la figura 32, que las muestras COG-PEI2, COG-PEI5 y COG-PEI10 poseen las mismas bandas pero con distintas intensidades. La única diferencia distintiva es la banda a 3400 cm⁻¹, que es debido a que las muestras estuvieron más o menos tiempo en la estufa.

3.3 Isotermas de adsorción-desorción de N₂

La isoterma de adsorción de nitrógeno está basada en el estudio de las cantidades de gas que son adsorbidas por un sólido, en función de la presión relativa del gas en contacto, a la temperatura constante.

El mecanismo de adsorción de nitrógeno en el poro es el siguiente: la pared del poro irá adsorbiendo moléculas de nitrógeno en sucesivas capas, hasta que las capas de lados opuestos se encuentran tan próximas entre sí que se solapan, momento en el que el gas condensa y el poro se ha completado.

A medida que aumenta P/Po el poro adsorbe una nueva capa, si es que aún no ha terminado de completarse. Luego cuanto mayor sea el diámetro del poro, más capas de nitrógeno podrá contener y, por tanto, mayor será la P/Po a la que adsorbe (mayores presiones relativas suponen mayor diámetro de poro).

En las isotermas se puede observar como a presiones relativas determinadas hay incrementos bruscos en el volumen de adsorción. Esto es debido a la presencia de una gran cantidad de poros del mismo tamaño. A presiones relativas pequeñas se van llenando los poros de menor tamaño. Al ir aumentando las presiones va aumentando el tamaño de los poros llenados. Los incrementos a bajas presiones relativas, cercanas a P/Po=0, son debidos a la presencia de microporos, mientras que a altas presiones cercanas a P/Po=1, se deben a los macroporos o gran cantidad de poros presentes en las muestras.







Según la clasificación Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT), esta isoterma es de tipo II. A bajas presiones es cóncava respecto al eje de la presión relativa (*P/Po*), luego aumenta linealmente y finalmente se vuelve convexa. Puede ser interpretada como la formación de una capa adsorbida cuyo espesor es incrementado progresivamente a medida que aumenta la presión. Es característica de procesos de adsorción en sólidos no porosos o macroporosos.

A presiones bajas, hay un relleno rápido de poros dentro del tamaño molecular, que indica que hay microporos. La parte linear, entre 0,01 y 0,7 representa un proceso de adsorción superficial, como una monocapa. La zona de más alta presión, corresponde a un proceso de condensación capilar en mesoporos.

En la figura 34 se representa la isoterma para la muestra O-CNTR4H incluyendo las ramas de adsorción-desorción de N₂ mostrando el ciclo de histéresis formado entre ellas.



Figura 34. Isoterma de adsorción (azul) - desorción (naranja) de N₂ de la muestra O-CNTR4H.

A partir de la Figura 34 se puede indicar que la isoterma de adsorción del material oxidado es paralela a la del material de partida, la única diferencia es que a iguales presiones relativas adsorbe mayor cantidad de nitrógeno, indicando mayores valores de los parámetros texturales, tales como la superficie específica y el volumen total de nitrógeno adsorbido. Esto es debido, probablemente, a que el nanotubo por el tratamiento de oxidación se abre y crea nuevas cavidades interiores. Esto indica que la estructura y el tamaño de los poros permanece constante.

En la Figura 35 se representa la comparación de las isotermas de adsorción - desorción de N₂ de las muestras O-CNTR4H y PEI0.5OCNT.



Figura 35. Isoterma de adsorción (oscuro) - desorción (clara) de N₂ de las muestras O-CNTR4H (naranja) y PEI0.5OCNT (azul).

Se observa en la figura 35 que el salto que se produce de volumen adsorbido de gas de nitrógeno es mayor para la muestra de partida O-CNTR4H y disminuye cuando se le añade el PEI, en relación 1-0,5 en este caso.

Este salto se produce a menor presión lo que indica que el tamaño de poro es menor cuando se le añade el PEI.

En la tabla 10 se recogen los parámetros texturales obtenidos a partir de las isotermas de adsorción - desorción de nitrógeno para las muestras MWCNT, O-CNTR4H y PEI0.5OCNT.

Tabla 10. Parámetros texturales de las muestras MWCNT, O-CNTR4H y PEI0.5OCNT.

Muestra	S _{BET} (m ² /g)	Vads (P/Po=0,98) (cm ³ /g)
MWCNT	396	1,21
O-CNTR4H	407	1,79
PEI0.5OCNT	153	0,93

En la tabla 10 se observa que la muestra oxidada es la que presenta mayor superficie específica S_{BET}, siendo por tanto su capacidad de adsorción de nitrógeno mayor. Esta capacidad de adsorción disminuye al introducir el PEI en la muestra, lo que indica que el sistema poroso se va taponando con las moléculas de PEI añadidas.

Distribución del tamaño de poro

Aplicando el método BJH se obtiene las siguientes gráficas, en las cuales se representa el diámetro medio de poro frente al volumen acumulado de nitrógeno y frente a la relación de incremento de volumen entre el incremento de diámetro de poro.

En la figura 36 se representa el volumen de nitrógeno acumulado en función de su diámetro medio de poro para las muestras MWCNT, O-CNTR4H, PEI0.5OCNT.

En ella se puede observar que, la muestra que mayor volumen de nitrógeno adsorbido corresponde a la muestra oxidada. Al contrario, la muestra que se ha impregnado con PEI es la que menor cantidad de nitrógeno acumula ya que se han taponado los poros con las moléculas de PEI.



Figura 36. Volumen acumulado de las muestras MWCNT (azul), O-CNTR4H (naranja) y PEI0.5OCNT (gris).

En la figura 37 se representa la distribución del tamaño de poros de las muestras MWCNT, O-CNTR4H y PEI0.5OCNT.

La distribución del tamaño de poro viene determinada por la anchura de la base del cono: cuanto más ancha sea la base mayor será el rango de diámetro de poros.

En la figura 37 se observa que, tanto la muestra de partida como la muestra oxidada presentan una distribución de poros bastante homogénea y con poco diferencia entre ellas. Sin embargo, la muestra impregnada con PEI ya no presenta ninguna distribución de poro.



Figura 37. Distribución del tamaño de poro de las muestras MWCNT (azul), O-CNTR4H (naranja) y PEI0.5OCNT (gris).

Todo esto se encuentra reflejado en los datos de la tabla 11, donde se recogen los valores obtenidos del volumen acumulado y radio medio de poro para las muestras MWCNT, O-CNTR4H y PEI0.5OCNT, siendo:

Vacum: La representación del máximo volumen acumulado por cada muestra,
 Se obtiene de la gráfica de volumen acumulado, siendo el valor que el volumen
 toma cuando la curva se aproxima a una recta tras el salto.

 Rp: representa el radio medio de poro y se obtiene de la gráfica dV/dw -Diámetro medio de poro. El valor de Rp se obtiene dividiendo entre dos el diámetro medio de poro que marca el pico de la curva (Rp=Dp/2)

Muestra	Vacum (cm ³ /g)	Rp (A)
MWCNT	29,67	13,5
O-CNTR4H	33,82	12,5
PEI0.5OCNT	16,02	-

 Tabla 12. Resultados del método BJH en las muestras MWCNT, O-CNTR4H y PEI0.5OCNT.

4. CONCLUSIONES

Las conclusiones más importantes obtenidas a lo largo del desarrollo del TFG son:

- Se ha oxidado y caracterizado un nanotubo de carbono multipared (MWCNT) comercial mediante tratamiento ácido.
- Se han caracterizado los tres soportes carbonosos oxidados mediante análisis térmico, siendo el óxido de grafeno comercial el material más oxidado.
- Se ha sintetizado con éxito los nanomateriales de naturaleza carbonosa con la amina terciaria polietilenimina.
- Se ha observado mediante espectroscopia de infrarrojos la interacción de la polietilenimina con los materiales nanocarbonosos.
- Se ha determinado mediante análisis térmicos que la proporción de PEI ensayada no influye en la cantidad de PEI incorporada en el óxido de grafeno mediante reacción química.

5. BIBLIOGRAFÍA

[1] C. Song. "Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO₂ for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing". *Catalysis Today*. 2006, 115, 2-32.

[2] G. Oye, J. Sjoblom, M. Stocker. "Synthesis, characterization and potential applications of new materials in the mesoporous range". *Adv. Colloid Interface Sci.* 2001, 89-90, 439-466.

[3] C. Bussy, H. Ali-Boucetta, K. Kostarelos. "Safety Considerations for Graphene: Lessons Learnt from Carbon Nanotubes". *Acc. Chem. Res.* 2013, 46 (3), 692-701.

[4] M. Andrade Guel, L. López, A. Galindo. "Nanotubos de carbono: funcionalización y aplicaciones biológicas". *Rev. Mex. Cienc. Farm.* 2012, 43 (3).

[5] Y. Kim, T. Mitani. "Oxidation treatment of carbon nanotubes: An essential process in nanocomposite with RuO₂ for supercapacitor electrode materials". *Applied Surface Science*. 2011, 257(6), 2401-2410.

[6] Y. Chiang, W. Lin, Y. Chang. "The influence of treatment duration on multi-walled carbon nanotubes functionalized by H_2SO_4/HNO_3 oxidation". *Applied Surface Science*. 2011, 257 (6), 2401–2410.

[7] W. S. Hummers, R. E. Offeman. "Preparation of Graphitic Oxide". J. Am. Chem. Soc. 1958, 80, 1339–1339.

[8] N. I. Kovtyukhova, P. J. Ollivier, B. R. Martin, T. E. Mallouk, S. A. Chizhik, E. V. Buzaneva, A. D. Gorchinskiy. *Chem. Mater*. 1999, 11, 771–778.

[9] R. Menéndez, C. Blanco. 2014. "Cómo se obtiene el grafeno imperfecto más útil, el óxido de grafeno". ¿Qué sabemos de...? El grafeno. Madrid: Los Libros de la Catarata, 46-50.

[10] C. Chao, K. Jun, A. Wha-Seung. "CO₂ capture by amine-functionalized nanoporous materials: A review". *Korean J. Chem. Eng.*, 2014, 1919-1931.

[11] Z. Sui, Y. Cui, J. Zhu, B. Han. "Preparation of Three-Dimensional Graphene Oxide– Polyethylenimine Porous Materials as Dye and Gas Adsorbents". *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2013, 5 (18), 9172–9179.

[12] E. Pretsch, T. Clrec, J. Seibl, W. Simon. 1980. "Espectroscopia de infrarrojo. *Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos"*.
 Madrid: Alhambra S.A., 178-229.

[13] H. Liu, T. Kuila, N. Hoon Kim, B. Kud, J. Lee. "In situ synthesis of the reduced graphene oxide–polyethyleneimine composite and its gas barrier properties". *J. Mater. Chem. A*, 2013, 1, 3739-3746.