



*Facultad  
de  
Ciencias*

**Síntesis y caracterización de materiales  
nanocarbonosos funcionalizados con  
polietilenimina**

**(Synthesis and characterization of nanocarbon  
materials functionalized with  
polyethyleneimine)**

Trabajo de Fin de Grado  
para acceder al

**GRADO EN FÍSICA**

Autor: Gabriel Fernández Mencía

Directora: M. Carmen Pesquera

Co-Directora: Ana C. Perdigón

Septiembre – 2016

## **Agradecimientos**

En el momento de finalizar un Trabajo de Fin de Grado (TFG) aparece en nuestra mente un pensamiento de todo el trabajo realizado, de las dificultades que se han presentado en su elaboración y, en especial, el fin de una etapa de nuestras vidas. El análisis objetivo muestra a uno mismo la importancia de las personas que han facilitado que este trabajo llegue a un feliz término. Por ello, es para mí un verdadero placer disponer de esta sección para poder expresar mi agradecimiento hacia ellas.

En primer lugar, debo agradecer de manera especial y sincera a la Dra. M. Carmen Pesquera, por su dedicación y esfuerzo, por su capacidad para guiar el trabajo, por las horas dedicadas en mi aprendizaje, por su paciencia en el laboratorio, por su disponibilidad, y por despertar en mí un gran interés por la química. Me gustaría resaltar también a Ana C. Perdigón, codirectora del proyecto, por sus aportaciones e ideas y su respaldo a lo largo del mismo. Quiero expresar mi más sincero agradecimiento al Dr. Fernando González, por su gran aporte al proyecto, enseñándome el funcionamiento de las técnicas de caracterización y dedicando gran cantidad de su tiempo a que todo resultase correcto, además de resolver cualquier duda que se plantease. No se me escapa agradecer a Félix Gómez Cobo por su ayuda y horas dedicadas en el laboratorio.

Finalmente quiero expresar mi agradecimiento a mis padres y familia en general, por su apoyo y confianza plena durante estos años de estudio. Resaltar la ayuda Alicia Mencía, Ángel Nozal y Nicolás Nozal, por acogerme en su hogar y por el aprendizaje adquirido con ellos. No termino sin agradecer el apoyo de mis amigos, presentes en mi vida desde siempre, y en especial el de Paula Díaz, preocupada en todo momento del avance de este Trabajo de Fin de Grado.

## ÍNDICE

Agradecimientos.....	2
Resumen .....	4
Abstract .....	4
1. INTRODUCCIÓN.....	5
1.1 Nanomateriales de naturaleza carbonosa.....	6
1.2 Oxidación del grafito para la obtención del óxido de grafeno.....	8
1.3 Métodos de oxidación y purificación de los MWCNTs.....	8
1.4 Funcionalización de nanomateriales de naturaleza carbonosa.....	10
1.4.1 Funcionalización química de los nanotubos de carbono oxidados NTCs.....	10
1.4.2 Funcionalización química del óxido de grafeno.....	11
1.5 Antecedentes y Objetivos .....	11
2. DESARROLLO.....	12
2.1 Metodología.....	13
2.1.1 Materiales y reactivos.....	13
2.1.2 Síntesis con PEI de los materiales carbonosos oxidados.....	14
2.2 Técnicas experimentales.....	15
2.2.1 Análisis térmicos (ATG-CDB).....	15
2.2.2 Espectrometría de masas.....	16
2.2.3 Espectroscopia de infrarrojos (IR).....	18
2.3 Programa Informático para manejo de datos de EM.....	19
3. RESULTADOS.....	25
3.1 Análisis térmicos/Espectrometría de masas.....	25
3.2 Espectroscopia de infrarrojos (IR) .....	45
4. CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS.....	48
5. BIBLIOGRAFÍA.....	49
ANEXO 1: Lista de acrónimos.....	51
ANEXO 2: Código del programa.....	52

## RESUMEN

El creciente aumento antropogénico de emisiones de CO<sub>2</sub> y otros gases de efecto invernadero desde la revolución industrial se ha manifestado como la causa principal del cambio climático. Con el fin de mitigar los efectos derivados de la sociedad industrial en el medioambiente existe una demanda real de estrategias tecnológicamente novedosas y económicamente viables de captación de CO<sub>2</sub>. Una técnica prometedora es la adsorción química de CO<sub>2</sub> sobre nanomateriales funcionalizados con moléculas orgánicas que contienen grupos aminos. Por este motivo, el objetivo fundamental de este Trabajo Fin de Grado es un avance en la mejora del proceso de modificación de este tipo de materiales, para aumentar la capacidad de adsorber gases como el CO<sub>2</sub>.

En el presente TFG se han sintetizado con éxito muestras de óxido de grafeno y nanotubos de carbono oxidados funcionalizados con polietilenimina. El grado de oxidación y la presencia de los grupos aminados de las muestras se han caracterizado mediante Análisis Térmicos/Espectrometría de Masas. Para realizar de una manera más eficiente la extracción y análisis de datos del software específico del espectrómetro de masas ha sido necesario el desarrollo de una nueva herramienta informática (ImportarSac).

**Palabras clave:** Óxido de grafeno, nanotubos de carbono oxidados, polietilenimina, análisis térmicos/espectrometría de masas.

## ABSTRACT

The growing anthropogenic increase of CO<sub>2</sub> and other greenhouse gases has revealed as the main cause of climate change since the industrial revolution. In order to mitigate the effects of industrial society in the environment there is a real demand of technologically innovative and economically viable strategies of CO<sub>2</sub> capture. One promising technique is the chemical adsorption of CO<sub>2</sub> on nanomaterials functionalized with organic molecules which contain amino groups. Therefore, the main objective of this Final Degree Project is to improve the process of modifying these materials, to increase the capacity of adsorbing gases such as CO<sub>2</sub>.

In the present TFG it has been synthesized successfully samples of graphene oxide and carbon nanotubes oxidized functionalized with polyethylenimine. The degree of oxidation and the presence of the amine groups in the samples have been characterized by Thermal Analysis / Mass Spectrometry. In order to realize a more efficient extraction and data analysis for the specific software of the mass spectrometer a new informatics tool (ImportarSac) has also been developed.

**Keywords:** Graphene oxide, carbon nanotubes oxidized, Polyethylenimine, Thermal Analysis / Mass Spectrometry.

## 1. INTRODUCCIÓN

El calentamiento del sistema climático desde el año 1950 es un tema candente en la actualidad y se manifiesta en la subida de temperaturas de la atmósfera y los océanos, en la disminución de la extensión de las masas de hielo y nieve y en la subida del nivel del mar. La temperatura media global muestra un incremento de 0,89 °C (entre 0,69 y 1,08 °C) en el periodo 1901-2012 [1]. Su principal causante es el aumento antropogénico de emisiones de CO<sub>2</sub> junto con otros gases de efecto invernadero, originados por el uso de combustibles fósiles, y potenciados por la deforestación.

Con el objetivo de mitigar los efectos derivados de estas emisiones y con la dificultad que presenta aunar voluntad política y responsabilidad ecológica para reducirlas, surgen un gran número de investigaciones científicas para crear estrategias tecnológicamente novedosas y económicamente viables de captación del CO<sub>2</sub>.

Una tecnología prometedora es el uso de nanomateriales funcionalizados con moléculas orgánicas que contienen grupos aminos capaces de adsorber químicamente el CO<sub>2</sub>. Por este motivo, uno de los objetivos generales de este Trabajo de Fin de Grado consiste en la síntesis de nanomateriales de naturaleza carbonosa funcionalizados con una amina terciaria como es la polietilenimina (PEI).

Para poder sintetizar estos nanomateriales es necesario realizar un proceso de oxidación previo donde se funcionaliza el material, es decir, se modifican sus propiedades, como son la solubilidad y la dispersión, para lograr una mejor interacción mediante enlace químico con distintos tipos de moléculas orgánicas. Esta oxidación química permitirá agregar diversos grupos funcionales como ácidos carboxílicos, aminas y amidas, etc. El proceso de oxidación, más generalizado, se realiza con una mezcla de ácido nítrico y ácido sulfúrico (proporción 1:3) y un pequeño porcentaje de ácido clorhídrico, con lo cual se introducen grupos carboxílicos en sus extremos.

Una vez oxidado el material carbonoso es posible realizar el proceso de síntesis con la amina polietilenimina (PEI), la cual forma un enlace covalente con los grupos carboxilo, dando lugar a una amida. El PEI es un polímero obtenido a partir de monómeros de etilenimina, y su estructura posee una gran cantidad de grupos amino, cuya reactividad frente a moléculas de CO<sub>2</sub> es alta, por lo que presenta un gran interés tanto tecnológico como medioambiental. En este proyecto se usará el PEI ramificado (líquido a temperatura ambiente). Una forma de potenciar la unión del PEI con el grupo carboxilo es utilizar el 1-(3-Dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimide hydrochloride (EDC) como activador. Este compuesto es un agente de deshidratación que se emplea para activar ácidos carboxílicos en la formación de amidas o ésteres.

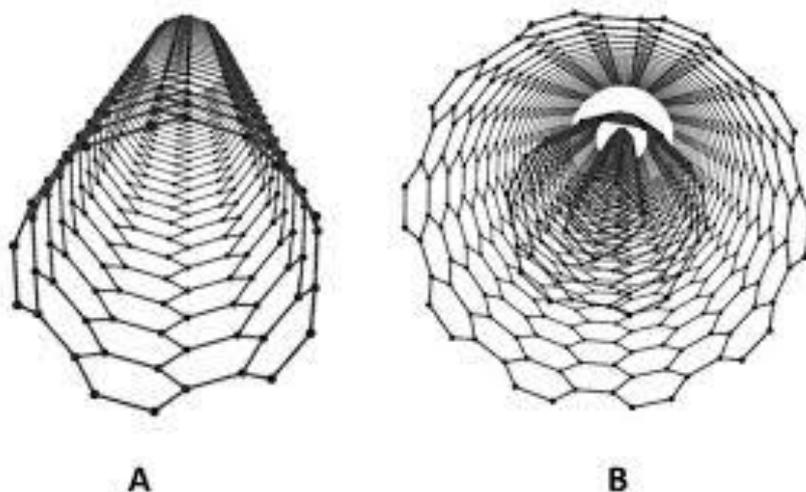
Una vez realizada la síntesis de las distintas muestras se procede a su caracterización mediante las técnicas de análisis termogravimétrico, calorimetría diferencial, espectrometría de masas y espectroscopia IR.

## 1.1 Nanomateriales de naturaleza carbonosa

En primer lugar, vamos a realizar una breve descripción de los dos materiales de naturaleza carbonosa que se van a utilizar en el presente TFG.

Por una parte, los nanotubos de carbono (NTC's) son nanoestructuras alotrópicas del carbono descritas atómicamente por primera vez en 1991 por S. Iijima [2], ingeniero japonés de la empresa NEC. Desde el principio mostraron importantes efectos cuánticos debidos a su estructura casi unidimensional, lo que incentivó a numerosos científicos a trabajar en ello, en búsqueda de una forma de producirlos en el laboratorio y de un avance en distintos métodos de síntesis así como caracterización, purificación y separación.

Existen varios tipos de NTCs en función de las capas de grafeno que los conforman. Pueden ser compuestos de una pared sencilla (SWCNT), de doble pared (DWCNT) o de pared múltiple (MWCNT). Los SWCNTs están constituidos por átomos de carbono de hibridación  $sp^2$ , dispuestos en una red hexagonal cilíndrica, como si una lámina de grafeno se enrollara sobre sí misma. Sus extremos pueden estar cerrados por media esfera de fullereno o pueden presentar apertura. Los nanotubos de pared múltiple poseen una estructura similar a varios SWCNTs concéntricos con diferentes diámetros, del orden del nanómetro. En ambos casos, su principal característica es que muestran una relación longitud/diámetro muy elevada, es decir, su longitud puede variar desde unas micras hasta milímetros e incluso centímetros. En la *Figura 1.1 (A)* se muestra la estructura de los SWCNTs y en la *Figura 1.1 (B)* la estructura de los MWCNTs.



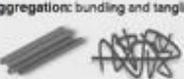
**Figura 1.1.** Estructura de los nanotubos de carbono: (A), de pared sencilla y (B), de pared múltiple.

Por otro lado, el grafeno es un material puramente bidimensional y puede ser considerado como el constituyente básico de los materiales de carbono grafiticos (basados en la hibridación  $sp^2$ ). No se creía posible su existencia como entidad aislada, ya que se suponía que los cristales estrictamente bidimensionales eran termodinámicamente inestables. Sería en el 2004 cuando un grupo de científicos encabezados por A.K. Geim y K.S. Novoselov

fueron capaces de obtener e identificar láminas individuales de grafeno empleando un método conocido como exfoliación micromecánica [3]. Consiste básicamente en la exfoliación repetida de la pieza de grafito empleando cinta adhesiva.

Por lo tanto, se define el grafeno como una lámina monoatómica plana de átomos de carbono unidos mediante enlaces covalentes  $sp^2$ , que los hace resistentes a las fluctuaciones térmicas. Debido a las excelentes propiedades que ostenta, el grafeno es considerado como un material muy prometedor en gran número de aplicaciones.

En la *Figura 1.2* se muestran algunas de las diferencias más importantes entre el grafeno y los nanotubos de carbono.

Physicochemical Characteristics	Graphene	Carbon Nanotubes	Difference
Shape	<b>Planar</b> – monolayer or multi-layer ; tunable structure/shape (sheet, ribbon, triangle, hexagon) 	<b>Cylindrical</b>  Single-walled SWCNT Multi-walled MWCNT	Completely different
Dimensions (typical)	Thickness: 0.34 - 100nm  Lateral size: 0.3 - 10µm	SWCNT: L: 10nm to 1cm D: 0.4 - 3 nm MWCNT: L: 10nm to few microns D: 2–200 nm	Similar
Surface • Area • Charge • Coating	<ul style="list-style-type: none"> <li>Up to 2675m<sup>2</sup>/g; decrease with layer number</li> <li>varies with functionalization or coating</li> <li>varies with chemical nature (polymer, lipid), type, density &amp; conformation</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>SWCNT (&gt;1000 m<sup>2</sup>/g) ; MWCNT (100-500m<sup>2</sup>/g)</li> <li>varies with functionalization or coating</li> <li>varies with chemical nature (polymer, lipid), type, density &amp; conformation</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Quite different</li> <li>• Similar</li> <li>• Similar</li> </ul>
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	<b>Dispersibility:</b> Graphene oxide in water  <b>Aggregation:</b> stacking 	<b>Dispersibility:</b> Oxidized CNT in water  <b>Aggregation:</b> bundling and tangling 	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

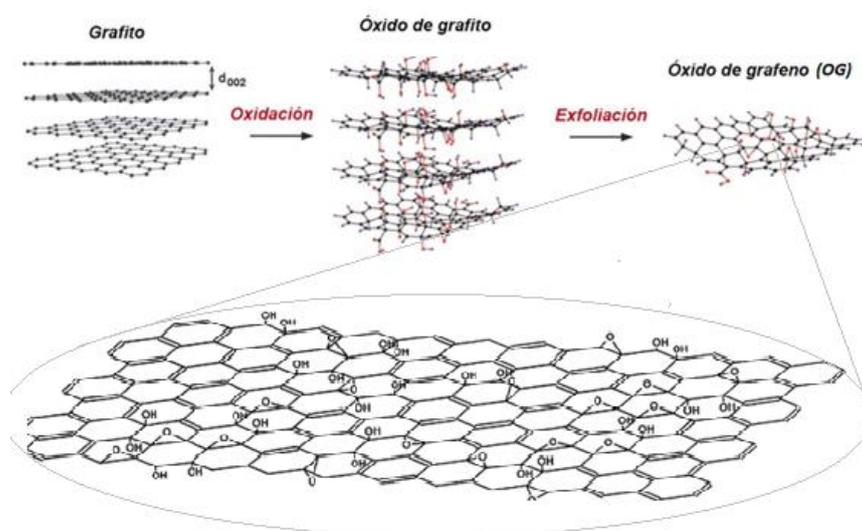
**Figura 1.2.** Características más importantes y estructuras del Grafeno y los Nanotubos de Carbono [4].

Debido a la inactividad superficial que presentan los dos materiales de naturaleza carbonosa, es interesante la incorporación de grupos superficiales que aumenten su dispersibilidad y solubilidad. Esta es la razón por la cual un área emergente de la química de este tipo de nanomateriales ha sido el desarrollo de los procesos de oxidación. Éstos, conocidos como procesos de activación, generan en la superficie de los mismos diversos grupos funcionales tales como grupos carboxilos (COOH), carbonilos (CO) e hidroxilos (OH). Una vez activado el material, es posible su funcionalización, un proceso químico por el cual se insertan nuevas moléculas, como por ejemplo aminas, a través de la creación de enlaces amida y, que facilitan la incorporación posterior de otras especies químicas.

## 1.2 Oxidación del grafito para la obtención del óxido de grafeno

El proceso de síntesis del óxido de grafeno consta normalmente de dos fases. En primer lugar se oxida el grafito, por lo general, con agentes químicos en un medio ácido para obtener óxido de grafito. Con este método se obtiene una gran cantidad de material estable en forma de dispersión orgánica o acuosa sin la necesidad del empleo de surfactantes o estabilizadores.

El óxido de grafito fue elaborado por primera vez por el químico B.C. Brodie [5] mediante un método que fue perfeccionado cerca de un siglo más tarde por W.S. Hummers y R.E. Offerman [6], y que involucra el empleo de sustancias fuertemente oxidantes ( $\text{KMnO}_4$ ) en medio ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Finalmente, se obtiene un material con una estructura laminar constituida por capas apiladas de óxido de grafito, altamente hidrófilas. En la segunda fase, el óxido es dispersado y exfoliado. Los grupos oxigenados y las moléculas de agua adsorbidas generan un aumento en la distancia entre capas y facilitan su exfoliación (*Figura 1.3*). Por este motivo, una de las formas más sencillas y efectivas para su obtención es someter el óxido de grafito a ultrasonidos en agua o agitarlo el tiempo suficiente para que se exfolie.



**Figura 1.3.** Preparación del óxido de grafeno. Reproducido de [7] y [8].

El método empleado en la oxidación condicionará las características estructurales tanto del óxido de grafito como del óxido de grafeno resultante.

## 1.3 Métodos de oxidación y purificación de los MWCNTs

Generalmente, los nanotubos de carbono contienen una gran cantidad de impurezas, entre las que se encuentran partículas del catalizador metálico usado en la síntesis de los nanotubos (como por ejemplo hierro o níquel) o impurezas de carbono como carbono

amorfo y grafitico y fullerenos. Por lo general, todas ellas presentan una concentración media del 5-10% del peso total de la muestra.

Por otro lado, los MWCNTs están electrostáticamente cargados y debido a que sus paredes exteriores son químicamente inactivas presentan un carácter hidrófobo. Por lo tanto, son difíciles de dispersar en agua y escasamente solubles en otros líquidos.

Con el fin de aumentar su solubilidad, su más fácil manejo y dispersión y mejorar su pureza, existen un gran número de estrategias de purificación, funcionalización y separación. Los métodos de purificación se clasifican básicamente en las categorías de purificación química, física y mixta. Se ofrece a continuación una descripción de la purificación química, ya que suele ser la técnica más empleada en el laboratorio.

La purificación química es un proceso de oxidación selectiva de los nanotubos de carbono que en beneficio provoca la oxidación y disolución de sus impurezas aunque por otra parte produce daños superficiales y disminución de su longitud.

La oxidación química puede llevarse a cabo mediante **agentes gaseosos** (tales como oxígeno, dióxido de carbono, vapor de agua) que incrementan la concentración de los grupos hidroxilos y carbonilos y eliminan impurezas carbonosas del carbono amorfo, o mediante **agentes en estado líquido**, capaces de aumentar la concentración de grupos carboxilos. Esta segunda técnica resulta ser más agresiva ya que la estructura de los nanotubos puede dañarse, reduciendo sus propiedades mecánicas y electrónicas. Sin embargo, en la primera existe la probabilidad de generar daños estructurales en los nanotubos aunada a la pérdida de muestra debido al alto flujo del gas en condiciones de purificación no optimizadas.

La mayoría de los procesos de oxidación se llevan a cabo con tratamiento líquido, por lo que es importante establecer una relación bien definida entre los parámetros de funcionalización (concentración del tratamiento ácido y tiempo de tratamiento) y el daño que un nanotubo es capaz de soportar sin deteriorar sus propiedades.

En este tipo de oxidación la muestra es expuesta durante un cierto tiempo a oxidación por reflujo con agentes ácidos como por ejemplo ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) o una mezcla de ambos. También puede ser añadido ácido clorhídrico ( $\text{HCl}$ ) el cuál se ha identificado como ácido ideal para este tipo de técnica. Además, pueden ser utilizados los agentes  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Recientemente se ha descubierto que los MWCNTs tratados con  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  ó  $\text{O}_3$  producen mayores concentraciones de grupos carbonilos e hidroxilos mientras que los tratados con  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  o  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  producen grupos carboxilo. Además, los grupos carboxilos se incrementan linealmente con el aumento en tanto por ciento del  $\text{HNO}_3$ .

Por lo tanto, diferentes condiciones oxidantes afectan a la concentración de los átomos de oxígeno incorporados a los MWCNTs y a la distribución de los grupos funcionales que contiene oxígeno [9].

## 1.4 Funcionalización de nanomateriales de naturaleza carbonosa

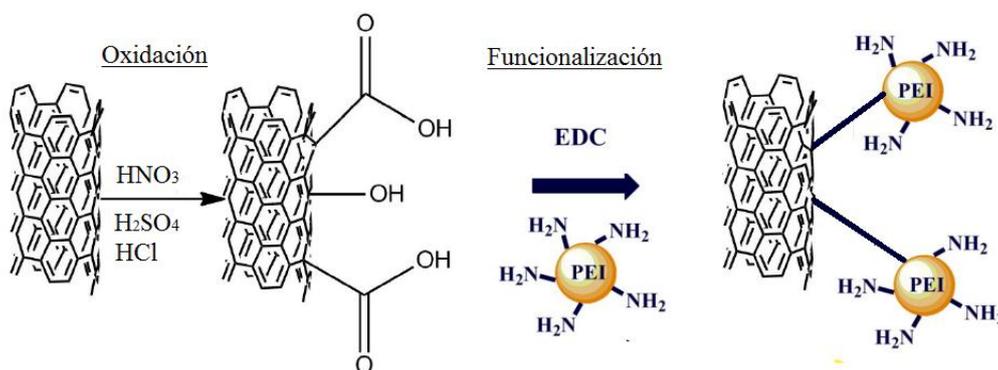
Se entiende por funcionalización como la modificación de propiedades por la adsorción de átomos o moléculas en las paredes exteriores o interiores de los nanotubos de carbono oxidados o en las capas del óxido de grafeno con el objetivo de obtener nuevas propiedades deseables para ciertas aplicaciones.

Atendiendo al tipo de unión con el nanomaterial ya oxidado se diferencia entre funcionalización covalente, donde los grupos funcionales se unen covalentemente al nanomaterial de naturaleza carbonosa generando cambios de hibridación de  $sp^2$  a  $sp^3$  y pérdida de conjugación, o funcionalización no covalente, donde se producen interacciones no covalentes del tipo  $\pi$ - $\pi$ , fuerzas de van der Waals y fuerzas electroestáticas [10-11].

### 1.4.1 Funcionalización química de los nanotubos de carbono oxidados NTCs

Como se ha descrito anteriormente, gracias a la oxidación química de los nanotubos de carbono se pueden agregar diversos grupos funcionales como ácidos carboxílicos, aminas y amidas. La funcionalización implica la unión de una o más moléculas a través de los extremos de los nanotubos, que permitirán posteriormente el anclaje de otras especies químicas como son polímeros o nanopartículas [12].

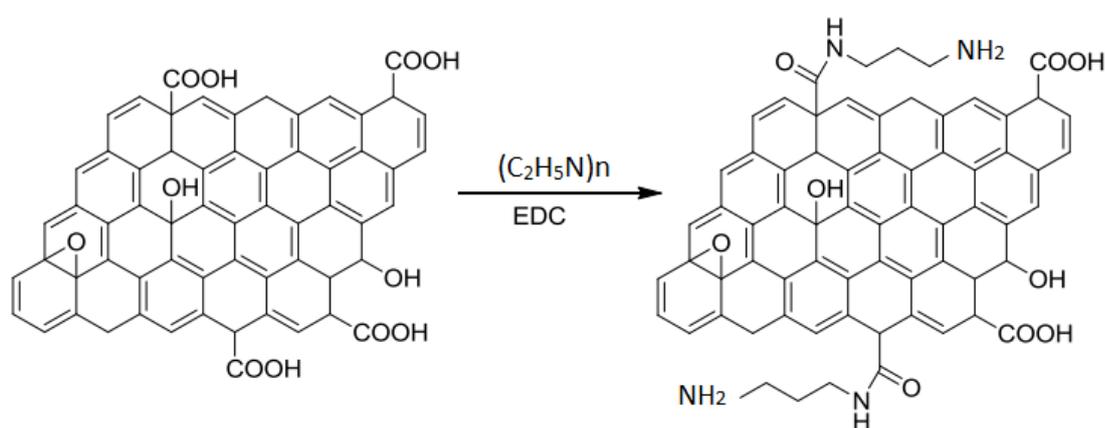
En la *Figura 1.4* se muestra el proceso de oxidación y posterior proceso de funcionalización.



**Figura 1.4.** Esquema del proceso de oxidación y posterior funcionalización de nanotubos de carbono.

### 1.4.2 Funcionalización química del óxido de grafeno

Con el proceso de oxidación se generan grupos funcionales oxigenados en la superficie del óxido de grafeno que se pueden emplear para enlazar covalentemente aminas u otros complejos orgánicos. En el caso de realizar el proceso de síntesis con un polímero, los grupos amina residuales no unidos a la capas del óxido de grafeno pueden exhibir una buena capacidad de adsorción para gases ácidos o materiales aniónicos, tales como polianiones y sólidos orgánicos o inorgánicos con carga negativa. A pesar de la facilidad de unión de los polímeros de PEI con los grupos oxigenados de las láminas del óxido de grafeno, su síntesis supone una tarea difícil. Una forma de potenciar esta unión es el uso del reactivo EDC como activador, obteniendo materiales con alta densidad de aminas y con un mayor rendimiento en los tratamientos utilizados para problemas medioambientales. En la *Figura 1.5* se muestra el proceso de funcionalización del óxido de grafeno.



**Figura 1.5.** Esquema del proceso de funcionalización del óxido de grafeno. Reproducido de [13].

## 1.5 Antecedentes y Objetivos

Este Trabajo Fin de Grado (TFG) se enmarca dentro de un proyecto más amplio sobre la funcionalización de materiales de naturaleza carbonosa que desarrolla el grupo de investigación de Química Inorgánica (QI) de la Universidad de Cantabria (UC). El trabajo se va a centrar en la síntesis y funcionalización y, su posterior caracterización de materiales de naturaleza carbonosa.

El grupo de investigación QI de la UC tiene una amplia experiencia en la preparación, modificación, y su posterior aplicación como adsorbentes, de materiales inorgánicos de base silícica. Estos materiales pueden ser, tanto naturales como sintéticos. En los últimos años se está aplicando todo el bagaje adquirido en estos campos de investigación para realizar la modificación y caracterización de materiales de naturaleza carbonosa y, su aplicación a la posible adsorción de  $CO_2$ .

El objetivo general del presente Trabajo Fin de Grado es un avance en la mejora del proceso de modificación de este tipo de materiales, para aumentar la capacidad de adsorber gases como el CO<sub>2</sub>, para reducir la emisión del mismo a la atmósfera y evitar posibles problemas tales como el cambio climático.

La consecución de este objetivo requiere el planteamiento de los siguientes objetivos específicos:

- Caracterizar mediante análisis térmico y espectrometría de masas una muestra de nanotubos de carbono multipared oxidados (OCNT) y una muestra de óxido de grafeno comercial (OGC).
- Funcionalizar con Polietilenimina (PEI) las dos muestras de naturaleza carbonosa.
- Caracterizar mediante distintas técnicas físico-químicas los materiales sintetizados.
- Desarrollar un programa informático para el tratamiento de los datos obtenidos del espectrómetro de masas para su posterior representación gráfica.

## **2. DESARROLLO**

A continuación, se presenta la metodología de trabajo llevada a cabo a lo largo del TFG. En primer lugar, se realiza el proceso de funcionalización con la amina polietilenimina (PEI) de los materiales de naturaleza carbonosa comerciales oxidados. Finalmente, se caracterizan todos los materiales, tanto los oxidados como los sintetizados mediante técnicas de análisis termogravimétrico, calorimetría diferencial, espectrometría de masas, espectroscopía de infrarrojos.

Mediante el análisis termogravimétrico se estudia la variación de masa con el incremento de temperatura de los diferentes materiales carbonosos de partida y la atribuida a la cantidad de materia orgánica presente en cada muestra funcionalizada. Además se determina la cantidad de agua de hidratación presente en cada muestra en función del grado de oxidación. Este análisis se complementa con la calorimetría diferencial de barrido, que nos permite realizar el estudio de variaciones de calor que tienen lugar en el proceso de calentamiento de las muestras bajo análisis. Por otra parte, los gases emitidos en el proceso de calentamiento se analizan mediante un espectrómetro de masas conectado en serie con el equipo de análisis térmico para realizar el seguimiento de determinadas masas.

A través de la espectroscopia de infrarrojos es posible determinar qué tipo de grupos funcionales poseen las distintas muestras en estudio. Se puede estudiar la presencia de grupos funcionales oxigenados de los materiales oxidados y la interacción de los grupos aminos.

## 2.1 Metodología

En primer lugar, se van a presentar los distintos materiales y reactivos utilizados para la síntesis de los materiales funcionalizados.

### 2.1.1 Materiales y reactivos

A continuación se muestran los materiales de naturaleza carbonosa empleados en el presente Trabajo Fin de Grado (TFG):

-Polvo sólido de óxido de grafeno suministrado por Avanzare cuyas características más importantes suministradas por el proveedor son:

- Tamaño lateral: 70  $\mu\text{m}$  (aprox.)
- Espesor medio: 1-2 nm (aprox.)
- Número medio de láminas: 1-2

A lo largo de la memoria este material se denominará: OGC.

- Nanotubos de carbono multipared oxidados utilizando el método Hummers [6] modificado cuyas características más importantes son:

- Espesor medio: 1-2 nm (aprox.)
- Número medio de láminas: 1-2.

A lo largo de la memoria este material se denominará: OCNT.

Para llevar a cabo el proceso de funcionalización con el reactivo PEI, se han utilizado los siguientes reactivos:

- Polietilenimina  $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{N})_n]$  Densidad = 1,08 kg/L. Peso Molecular (PM) típico en dispersión de luz = 800 g/mol. PM típico en cromatografía de permeación de gel = 600 g/mol, CAS 25987-06-8 (Aldrich). A lo largo de esta Memoria se denominará PEI.

- 1-(3-Dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimide:  $[\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}_3]$ , PM = 191.7 g/mol, CAS 25952-53-8 (Sigma-Aldrich). A lo largo de esta Memoria se denominará EDC.

- Ninhidrina:  $[\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4]$ , Densidad=0.862 kg/L, PM=178.14 g/mol, CAS 485-47-2 (Sigma-Aldrich).

- Urea:  $[\text{H}_2\text{NCONH}_2]$ , PM= 60.06 g/mol, CAS 57-13-6 (MERCK).

- Cloruro sódico:  $[\text{NaCl}]$ , PM= 58.44 g/mol, CAS 7647-14-5 (MERCK).

- Etanol:  $[\text{C}_2\text{H}_6\text{OH}]$ , Densidad = 0.79 kg/L, PM = 46.07 g/mol, CAS 64-17-5 (Scharlab S.L.).

En la preparación de las pastillas para realizar los espectros IR se ha utilizado el siguiente reactivo:

- Bromuro potásico:  $[\text{KBr}]$ , PM= 119.002 g/mol, CAS 7758023, (MERCK).

### 2.1.2 Síntesis con PEI de los materiales carbonosos oxidados

La síntesis se ha realizado en dos materiales de naturaleza carbonosa con distinta estructura [14,15]. Las proporciones de cada reactivo utilizado en la síntesis han sido las mismas y son las siguientes:

Previamente se realiza la preparación de la dilución del reactivo PEI y del EDC así como el test de la ninhidrina.

-PEI: se disuelven 500 mg de PEI en 50 mL de agua desionizada. (Proporción 1:100)

-EDC: Se disuelve 1 g de EDC en 100 mL agua desionizada y se añade a un matraz de 100 mL hasta su enrase. (Proporción 1:100)

-TEST Ninhidrina: se disuelven 100 mg de ninhidrina en 10 mL de etanol y 90 mL de agua desionizada, concentración 0.1%. [16]

#### a) Óxido de Grafeno, OGC

Se pesan 50 mg de la muestra en un vaso de precipitados de 100 mL en una balanza de precisión y se dispersan en 50 mL de agua desionizada. Se deposita en un matraz de fondo redondo de 200 mL y se introduce en ultrasonidos durante 15 minutos. Para conseguir una mejor dispersión, se utiliza una punta de ultrasonidos, la cual opera durante 20 minutos con una amplitud del 25% (Equipo: MS73).

Se añade la disolución de PEI y 25 mL de la disolución de EDC, y se mantiene bajo agitación constante durante 30 minutos. A continuación se añade la disolución restante de EDC (75 mL) y se agita durante 24 horas.

Transcurrido este tiempo, se realiza el proceso de filtrado y purificado. En primer lugar se añaden 8 gramos de NaCl y se disuelven. A continuación se limpia la muestra con una disolución de agua desionizada con un 10% de NaCl y 10% de Urea, la cual se encuentra en un embudo Büchner con un papel de filtro de 0.45  $\mu\text{m}$ . Cuando el pH se encuentra cercano a 8 se realiza el test de la ninhidrina. Para ello, se mezcla 1 mL de ninhidrina con 1 mL del líquido de filtrado en un tubo de ensayo y se introduce en el baño María a 90 °C durante aproximadamente 2 minutos. Cuando se observe que la mezcla presenta un color amarillo, significa que permanecen restos de PEI, y si finalmente no presenta ningún color, significa que se ha eliminado el exceso de PEI. En este último caso, se continúa con el filtrado hasta obtener un pH neutro. Si no se repite el proceso hasta obtener un resultado negativo en el test. Una vez conseguido, se realizan varios lavados con agua desionizada, para eliminar restos de NaCl o de Urea.

La muestra obtenida se introduce en la estufa a 60 °C durante 24 horas. Una vez seca, se pulveriza con un mortero de ágata y se introduce en un tubo de plástico con su etiqueta correspondiente.

La muestra a lo largo del TFG se va a nombrar: OGC-PEI.

## b) ONTC

Se realiza el mismo proceso descrito anteriormente. La muestra resultante del proceso de funcionalización con PEI se va a nombrar: OCNT-PEI.

## 2.2 Técnicas experimentales

### 2.2.1 Análisis térmicos (ATG-CBD)

El análisis termogravimétrico (ATG) es una técnica de gran utilidad en la caracterización de materiales sólidos que se fundamenta en la medida de la variación de peso de una muestra cuando se la somete a un determinado tratamiento térmico en una atmósfera controlada.

El equipo consta de una balanza equipada con un horno encargado de suministrar la energía térmica necesaria, donde se fijan la masa de la muestra a estudiar y las condiciones de trabajo, es decir, intervalo de temperatura y atmósfera. A partir de las fluctuaciones ocasionadas por los parámetros estipulados es posible extraer unos gráficos denominados termogramas, que ofrecen información sobre la variación de masa del material en función a la temperatura, permitiéndonos identificar la estabilidad térmica del material.

Esta variación puede ser una pérdida o una ganancia de masa ofreciendo una relación, por medio de la Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB), entre la pérdida de peso y la naturaleza endotérmica y exotérmica de los procesos originados al elevar la temperatura. Los gases que emanan de la muestra son analizados por espectrometría de masas (EM).

#### Condiciones de trabajo

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 y de Helio dependiendo de la información que necesitemos obtener. La velocidad de calentamiento es de 10°C/min y el flujo de aire o de He, en su caso, de 20 cm<sup>3</sup>/min.

#### Equipo de trabajo

El equipo TG-DSC termogravimétrico utilizado es un SETARAM (*Figura 2.1*), cuyo rango de temperatura abarca desde la temperatura ambiente hasta los 1500°C. 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:

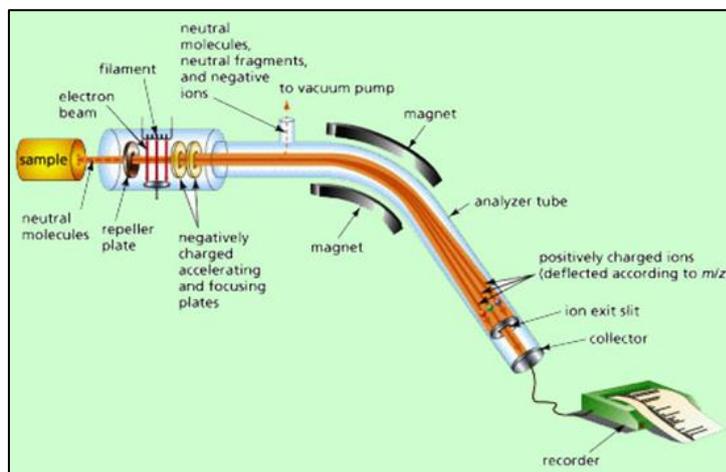
- Permite una velocidad de calentamiento entre 0 y 99,99 °C/min.
- Posee una sensibilidad de 0,1 µg.
- Permite realizar medidas es un régimen dinámico de flujo de gases.
- Consta de un sistema de vacío primario.
- Posibilidad de elección de diferentes tipos de atmósferas durante el análisis:
  - Atmósferas inertes: N<sub>2</sub>, Ar o He
  - Atmósferas reactivas: O<sub>2</sub> o aire.



**Figura 2.1.** Equipo termogravimétrico (A) y conectado en serie a un espectrómetro de masas (B).

### 2.2.2 Espectrometría de masas (EM)

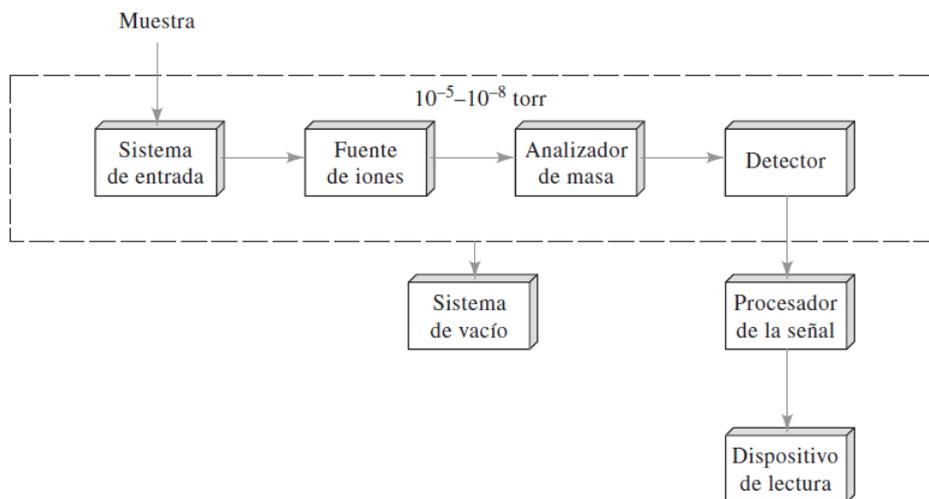
La EM es una técnica microanalítica que permite identificar y determinar estructuras así como analizar trazas de moléculas en una mezcla química, obteniendo de esta manera la masa molecular y la abundancia de los componentes de dicha mezcla. Se fundamenta en la obtención de iones a partir de moléculas en fase gaseosa. Una vez obtenidos se aceleran por un campo eléctrico y son dispersados según su masa y carga. Estos iones son detectados produciendo una señal eléctrica (*Figura 2.2*).



**Figura 2.2.** Esquematación del paso de una muestra por los principales componentes de un instrumento de espectrometría de masas.

El espectrómetro de masas consta de tres componentes principales. En primer lugar, se encuentra el **sistema de entrada** donde los componentes de la muestra introducida se convierten en iones gaseosos con una mínima pérdida de vacío. Los iones son acelerados hasta el **analizador de masas**, donde se dispersan en función de las relaciones masa-carga. Finalmente, un transductor convierte el haz de iones de una señal eléctrica que produce un patrón específico en el **detector**, permitiendo el análisis del compuesto. [17]

A diferencia de instrumentos ópticos, éste dispositivo requiere un sistema de vacío adecuado para mantener bajas presiones en todos los componentes del instrumento, con excepción del procesador de señal y el dispositivo de lectura. Con esto se evitan choques con componentes atmosféricos y se facilita la producción de iones. En la *Figura 2.3* se muestra un esquema de los componentes.

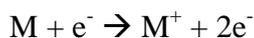


**Figura 2.3** Componentes de un espectrómetro de masas.

Como sistema de entrada existen fuentes de fase gaseosa donde en primer lugar se volatiliza la muestra y después se ioniza, o las fuentes de desorción donde se convierte a la muestra en estado líquido o sólido directamente en iones gaseosos. Estas últimas son útiles para muestras térmicamente inestables. Ambos tipos de fuente se pueden utilizar en un mismo espectrómetro de manera intercambiable.

La técnica más utilizada para la formación de iones es ionización por impacto de electrones, que consigue una gran sensibilidad, pero produce excesivas fragmentaciones. Éstas pueden ser un inconveniente, ya que es posible que desaparezca el pico del ión molecular, impidiendo establecer con facilidad la masa molecular del analito. También requiere la volatilización de la muestra con una posible degradación térmica.

Los electrones son emitidos por un filamento caliente de wolframio o de renio y se les acelera mediante la aplicación de un potencial entre el filamento y el ánodo. Las trayectorias de los electrones y las moléculas son perpendiculares entre si y se cruzan en el centro de la fuente, donde chocan y tiene lugar la ionización. El producto principal son iones con una única carga positiva que se forman cuando los electrones de elevada energía se acercan lo suficiente a las moléculas para hacerles perder electrones por repulsión electrostática.



Finalmente, los iones generados pasan a través de la rendija del espectrómetro de masas, en donde se clasifican de acuerdo con sus relaciones masa-carga y forman el espectro.

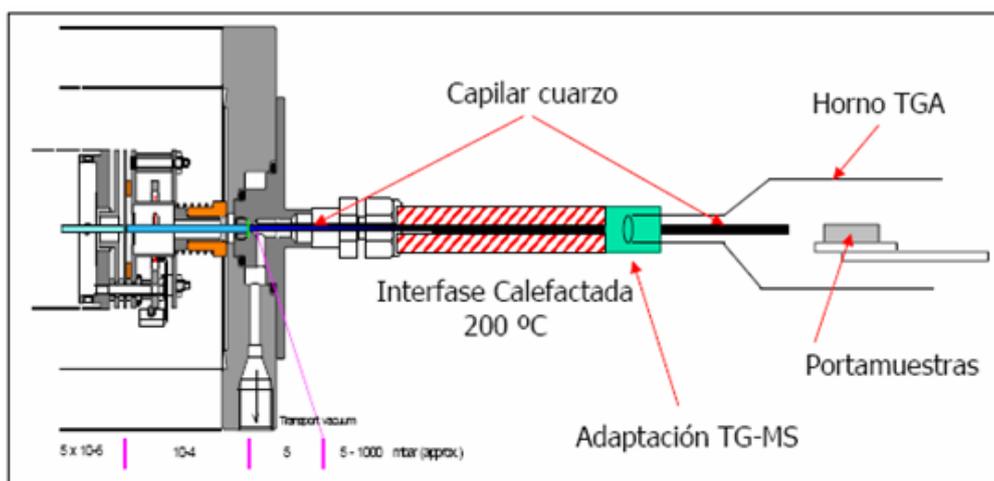
Los complejos espectros de masas que se obtienen en la ionización por impacto de electrones son útiles para la identificación de compuestos.

### 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  $1 \cdot 10^{-6}$  a  $5 \cdot 10^{-6}$  mbar (Figura 2.4).

### Descripción del equipo

El equipo empleado es de la casa comercial THERMOSTAR, modelo THERMOSTARTM GSD 301 T, con el Software QUADSTARTM 422.



**Figura 2.4.** Conexión TG-EM.

## **2.2.3 Espectroscopia de infrarrojos (IR)**

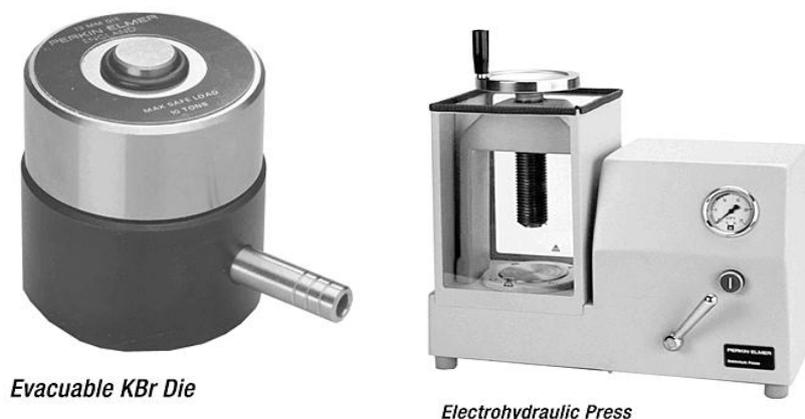
La espectroscopia de infrarrojos es una técnica basada en la interacción de la radiación infrarroja con la materia, provocando en ésta cambios en el estado vibracional de moléculas o grupos funcionales químicos. El espectro vibracional se considera una propiedad física única y por tanto característica de cada molécula, permitiéndonos identificar muestras desconocidas mediante la comparación con espectros de referencia.

### Condiciones de trabajo

El espectro IR se realiza sobre una pastilla que se elabora a partir de la mezcla de un pequeño porcentaje de la muestra a caracterizar y 150 mg de KBr, transparente a la radiación. Previamente es necesario introducir el KBr en una estufa a 90°C durante, al menos, 24 horas. La elaboración de la pastilla requiere en primer lugar un proceso de pulverización para obtener una mezcla homogénea. Se realiza sobre 60 mg extraídos de la mezcla y una vez pulverizados se introducen en el compresor. Se aplica un aumento de la presión cada dos minutos hasta alcanzar las 5 toneladas de presión.

### Equipo de trabajo

El equipo empleado en la elaboración de las pastillas consta de una prensa hidráulica capaz de alcanzar un máximo de presión de 25 toneladas y un troquel cuya matriz tiene un diámetro de 13 mm (Figura 2.5).



**Figura 2.5.** Troquel y prensa hidráulica.

El equipo infrarrojo utilizado (Figura 2.6) es de la casa comercial JASCO, modelo IRTF-4200 con las siguientes características:

- Intervalo: 4000-400  $\text{cm}^{-1}$
- Resolución: 4  $\text{cm}^{-1}$
- Número de barridos: 264



**Figura 2.6.** Equipo infrarrojo utilizado, casa comercial JASCO, modelo IRTF-4200.

## **2.3 Programa Informático para manejo de datos de EM**

Por otra parte, dado el software que posee el equipo, existía una gran dificultad en el tratamiento de datos para poder realizar el seguimiento de sólo un producto determinado con la temperatura. Por ello, fue necesario plantear un programa informático utilizando el lenguaje VisualBasic, así como varias funciones de Windows, para el tratamiento de datos obtenidos del espectrómetro de masas. (Ver ANEXO 2).

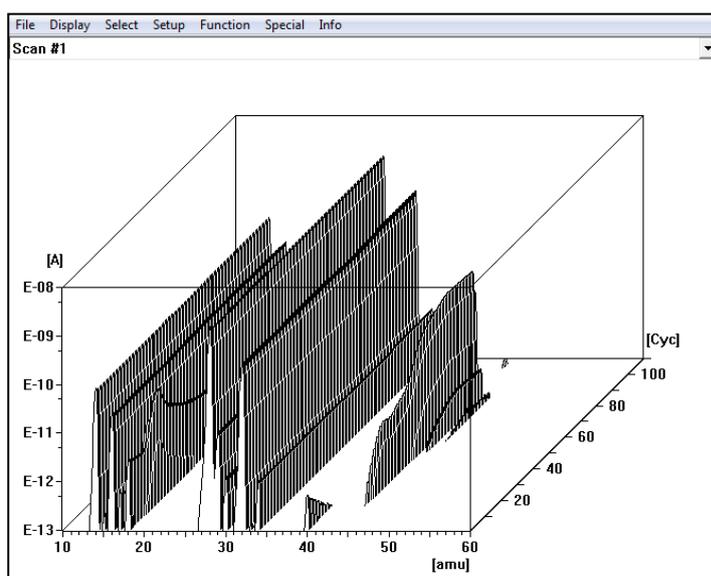
Ante la posibilidad de una mejora en la eficiencia de obtención de datos en el software QUADSTARTM 422 se ha desarrollado un programa capaz de extraer la variación de la señal de una determinada masa en los gases emitidos por el calentamiento progresivo de la muestra a caracterizar. El equipo nos ofrece una medida de la intensidad de un continuo de masas para un determinado ciclo, correspondiente a una temperatura. La temperatura aumenta aproximadamente 10°C por ciclo, hasta formar, por lo general, un total de 128 ciclos. El software nos ofrece la señal de la masa que deseamos analizar en cada ciclo, por lo que si se desea realizar un seguimiento de la señal de una determinada masa con el aumento de temperatura es necesario una exportación de datos por cada ciclo, sin existir ninguna opción de exportar todos los ciclos al mismo tiempo. Esto supone un trabajo costoso ya que se deben exportar los datos de cada ciclo a documentos ascii individuales y posteriormente reunir todos los datos en un único documento Excel.

El programa “importarSAC” envía órdenes al software del equipo para exportar los datos de los ciclos deseados de una forma secuencial y automatizada. Además, se encarga de reunir todos los datos obtenidos en un único documento.

A continuación se presenta una explicación más detallada:

En primer lugar, se muestra como se extraen los datos del software del equipo del Espectrómetro de Masas (EM) sin ayuda del programa diseñado.

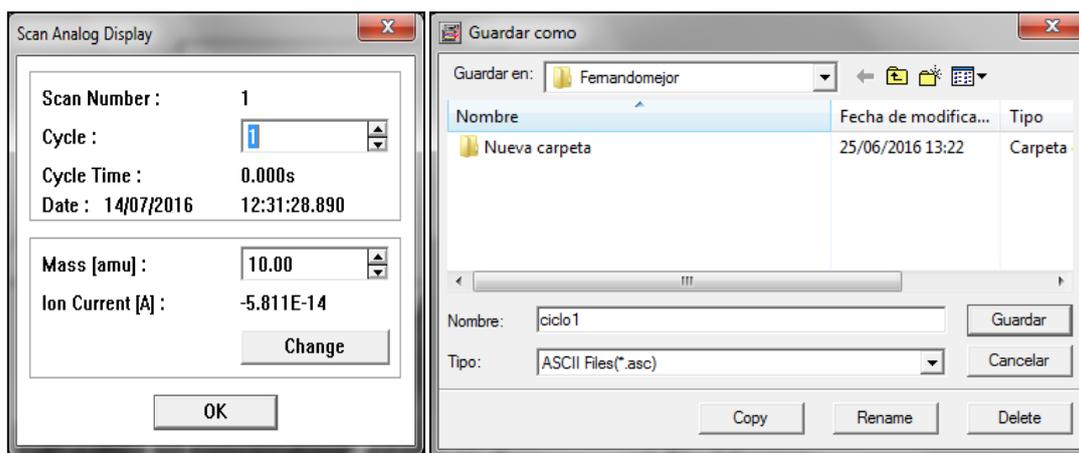
En la *Figura 2.7* se representa una primera vista de lo que ofrece el software al introducir el archivo de la muestra deseada, donde el eje x representa el seguimiento de masas [amu], el eje y [Cyc] representa el número de ciclos (que se corresponden con la temperatura), y el eje z [A] que representa la intensidad de la señal de cada masa para cada ciclo (temperatura).



**Figura 2.7.** Seguimiento de la señal masas con la temperatura con el software Dispsav.

Como se observa en la *Figura 2.7* varias señales de diferentes masas no son visibles, ya que se encuentran las señales de otras masas impidiéndolo. Por lo tanto, si se desea realizar un estudio de la variación de la señal de determinadas masas con la temperatura es necesaria la extracción de los datos. Esto supone un trabajo costoso que se muestra a continuación.

En la *Figura 2.8* se muestra como se extraen los datos de un ciclo, es decir, la señal de todas las masas a estudio para una determinada temperatura. Se observa cómo es necesario abrir dos ventanas emergentes, una primera para la selección del ciclo y una segunda para su guardado.



**Figura 2.8.** Extracción de datos.

Si se desea conocer la señal de las masas para un continuo de temperatura es necesaria la extracción de los datos de todos los ciclos, por lo general, hasta un total de 128 ciclos. Por lo que habría que hacer el proceso descrito anteriormente 128 veces. Pero no solo eso, si no que el software extrae los datos de cada ciclo en un documento *asci*, por lo que al extraer todos los ciclos tendríamos 128 documentos con la información que se visualiza en la *Figura 2.9*.

Como se observa en la *Figura 2.9*, de la fila 1 hasta la 21 el documento ofrece información acerca del ciclo que se ha extraído, fecha, masas estudiadas... y a continuación presenta el continuo de masas (columna 1) y la intensidad de la señal de cada masa (columna 2).

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1	ASCII SCAN	ANALOG DATA:		pr0057 m10 en aire.sac							
2	DATE:	14/07/2016	TIME:	12:31:28							
3											
4		Number of stored SCA cycles		110							
5		Converted SCA cycle		1							
6											
7	INFO SCAN:		1								
8	Data Titel	Ion Current									
9	Data Unit	A									
10	Scan Titel	Mass									
11	Scan Unit	amu									
12	Comment										
13	First Mass	10									
14	Scan Width	50									
15	Values/Mas	32									
16	Zoom Start	10									
17	Zoom End	60									
18											
19	Cycle	CycleDate	CycleTime								
20	1	14/07/2016	12:31:28.89								
21	ScanData	1									
22	10	-5.81E-14									
23	10.03	-5.74E-14									
24	10.06	-5.77E-14									
25	10.09	-5.79E-14									
26	10.13	-5.79E-14									
27	10.16	-5.84E-14									
28	10.19	-5.94E-14									
29	10.22	-6.06E-14									
30	10.25	-6.19E-14									
31	10.28	-6.38E-14									
32	10.31	-6.55E-14									
33	10.34	-6.59E-14									
34	10.38	-6.37E-14									
35	10.41	-5.96E-14									
36	10.44	-5.61E-14									
37	10.47	-5.52E-14									

**Figura 2.9.** Información que ofrece el documento extraído del software Dispsav de cada ciclo.

Finalmente, el software no ofrece la temperatura que se corresponde a cada ciclo, que depende de los parámetros introducidos en el equipo, como son el incremento de temperatura, el tiempo que se mantiene la muestra a temperatura constante o el tiempo que requiere la lectura de cada ciclo. Por lo tanto, debido a las dificultades que presentaba el software Dispsav a la hora de realizar un seguimiento de la señal de una determinada masa con la temperatura se decide desarrollar un programa que facilite la extracción y tratamiento de datos obtenidos en el espectrómetro de masas. Este programa se ha nombrado como: “ImportarSac”, capaz de extraer los datos de todos los ciclos de manera automática y además, ponerlos todos juntos en un mismo documento. Finalmente, calcula la temperatura correspondiente a cada ciclo. En la *Figura 2.10* se muestra la interfaz del programa.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1		0	Ciclos convertidos						
2		0	Ciclos importados						
3					Fichero :	hola.sac			
4					espera :	<input type="text" value="2"/>		' seg,	
5					Nº de Ciclos :	<input type="text" value="10"/>		de 128	
6					<input type="checkbox"/>	Todos			
7									
8									
9									
10									
11					<input type="button" value="Seleccionar Fichero scan"/>	<input type="button" value="Importar Ciclos scan"/>			
12									
13									
14					Incremento T	<input type="text" value="10"/>		°C/min	
15					Tiempo ciclo	<input type="text" value="52.5"/>		s	
16					Tiempo T cte	<input type="text" value="300"/>		s	
17									
18									
19									

**Figura 2.10.** Interfaz del programa ImportarSac.

En primer lugar, se observa en la *Figura 2.10* dos botones con los títulos “Seleccionar Fichero scan” e “Importar Ciclos scan”. El primero abre el explorador de Windows y nos permite seleccionar el fichero obtenido en el ensayo a estudiar. Con el segundo, se ejecuta el programa. Antes de la ejecución del programa es posible seleccionar varios parámetros que se describen a continuación:

**-Tiempo de espera (5F):** Cada ordenador requiere un tiempo determinado a la hora de abrir una ventana, por lo que si realizamos varias órdenes seguidas es posible que no tenga tiempo de finalizar una y proceder a la siguiente. Por lo tanto, se ofrece un tiempo de espera que cada usuario ajusta a su ordenador para realizar un proceso lo más eficiente posible.

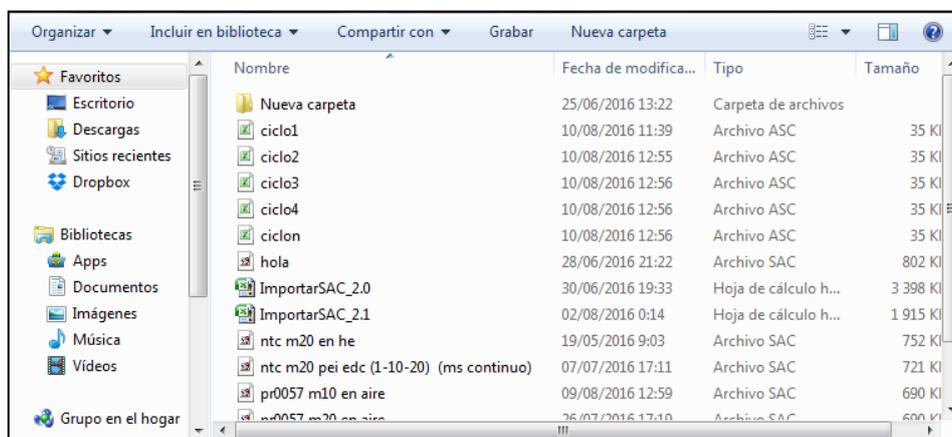
**-Número de ciclos (7F):** En esta celda se selecciona el número de ciclos que se desea extraer. Ofrece una casilla (8F) que permite la selección directa de todos los ciclos, además de analizar muestras con más de 128 ciclos.

**-Incremento de Temperatura (14F):** Selección del aumento de temperatura, en grados por minuto.

**-Tiempo ciclo (16F):** Tiempo que requiere la lectura de la señal de todas las masas para una determinada temperatura, en segundos.

**-Tiempo temperatura constante (18F):** Tiempo que se mantiene la muestra a temperatura constante (30°C) antes de comenzar el calentamiento.

Finalmente, la celda 1A nos ofrece información acerca de los ciclos que han sido exportados al instante en el que se están exportando. La celda 2A nos ofrece información acerca de los documentos *ascii* que han sido importados, de lo que hablaremos a continuación. En la *Figura 2.11* se muestra la carpeta donde se encuentra el programa con los documentos *ascii* que han sido exportados (ciclo n). El programa se encarga de importar los datos de todos estos archivos *ascii* en un mismo documento Excel.



**Figura 2.11.** Documentos *ascii* emergentes de cada ciclo.

Una vez importados los datos de todos los documentos *ascii*, el programa muestra todos los datos en una nueva hoja de Excel, como se observa en la *Figura 2.12*, donde en la columna A se encuentra el continuo de masas, y las siguientes columnas muestran las intensidades de cada masa correspondientes a cada ciclo (fila 1).

MASA	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
10.00	-5.81E-14	-3.99E-14	-3.90E-14	-4.34E-14	-4.09E-14	-3.82E-14	-4.16E-14	-3.74E-14	-3.62E-14	-4.40E-14	-4.76E-14	-5.03E-14	-4.09E-14	-3.76E-14	-4.56E-14	-4.19E-14	-5.14E-14	-4.70E-14	-4.55E-14	-4.13E-14
10.03	-5.74E-14	-4.18E-14	-4.07E-14	-4.61E-14	-4.21E-14	-4.05E-14	-4.32E-14	-4.00E-14	-3.81E-14	-4.62E-14	-4.96E-14	-5.22E-14	-4.20E-14	-4.08E-14	-4.55E-14	-4.35E-14	-5.16E-14	-4.79E-14	-4.63E-14	-4.23E-14
10.05	-5.77E-14	-4.31E-14	-4.28E-14	-4.96E-14	-4.37E-14	-4.21E-14	-4.36E-14	-4.22E-14	-4.05E-14	-4.82E-14	-4.90E-14	-5.28E-14	-4.36E-14	-4.33E-14	-4.57E-14	-4.50E-14	-5.24E-14	-4.84E-14	-4.70E-14	-4.39E-14
10.09	-5.79E-14	-4.41E-14	-4.48E-14	-5.21E-14	-4.64E-14	-4.41E-14	-4.35E-14	-4.46E-14	-4.25E-14	-5.03E-14	-4.69E-14	-5.15E-14	-4.56E-14	-4.55E-14	-4.68E-14	-4.77E-14	-5.40E-14	-4.90E-14	-4.72E-14	-4.57E-14
10.13	-5.79E-14	-4.52E-14	-4.71E-14	-5.27E-14	-4.97E-14	-4.73E-14	-4.46E-14	-4.74E-14	-4.41E-14	-5.23E-14	-4.60E-14	-4.94E-14	-4.77E-14	-4.77E-14	-4.86E-14	-5.13E-14	-5.05E-14	-4.68E-14	-4.73E-14	-4.73E-14
10.16	-5.84E-14	-4.66E-14	-5.04E-14	-5.24E-14	-5.20E-14	-5.09E-14	-4.72E-14	-5.03E-14	-4.55E-14	-5.40E-14	-4.77E-14	-4.85E-14	-4.94E-14	-4.97E-14	-5.07E-14	-5.45E-14	-5.69E-14	-5.27E-14	-4.69E-14	-4.88E-14
10.19	-5.94E-14	-4.85E-14	-5.39E-14	-5.23E-14	-5.27E-14	-5.35E-14	-5.02E-14	-5.23E-14	-4.66E-14	-5.48E-14	-5.08E-14	-4.98E-14	-5.04E-14	-5.10E-14	-5.23E-14	-5.56E-14	-5.63E-14	-5.49E-14	-4.83E-14	-5.06E-14
10.22	-6.06E-14	-5.11E-14	-5.63E-14	-5.29E-14	-5.25E-14	-5.46E-14	-5.26E-14	-5.33E-14	-4.73E-14	-5.47E-14	-5.32E-14	-5.23E-14	-5.01E-14	-5.15E-14	-5.33E-14	-5.52E-14	-5.56E-14	-5.68E-14	-5.01E-14	-5.26E-14
10.25	-6.19E-14	-5.38E-14	-5.74E-14	-5.36E-14	-5.24E-14	-5.50E-14	-5.39E-14	-5.42E-14	-4.81E-14	-5.38E-14	-5.39E-14	-5.48E-14	-4.88E-14	-5.14E-14	-5.41E-14	-5.46E-14	-5.60E-14	-5.84E-14	-5.13E-14	-5.42E-14
10.28	-6.38E-14	-5.55E-14	-5.78E-14	-5.45E-14	-5.20E-14	-5.56E-14	-5.39E-14	-5.60E-14	-4.91E-14	-5.20E-14	-5.31E-14	-5.81E-14	-4.78E-14	-5.15E-14	-5.46E-14	-5.40E-14	-5.79E-14	-5.12E-14	-5.53E-14	-5.53E-14
10.31	-6.55E-14	-5.83E-14	-5.78E-14	-5.58E-14	-5.06E-14	-5.69E-14	-5.26E-14	-5.01E-14	-5.15E-14	-5.18E-14	-5.18E-14	-5.54E-14	-4.80E-14	-5.23E-14	-5.42E-14	-5.38E-14	-5.61E-14	-6.16E-14	-5.04E-14	-5.84E-14
10.34	-6.59E-14	-5.42E-14	-5.81E-14	-5.76E-14	-4.84E-14	-5.86E-14	-5.10E-14	-6.08E-14	-5.12E-14	-5.20E-14	-5.16E-14	-5.29E-14	-4.87E-14	-5.35E-14	-5.25E-14	-5.06E-14	-5.50E-14	-4.92E-14	-4.97E-14	-5.76E-14
10.38	-6.37E-14	-5.27E-14	-5.91E-14	-5.97E-14	-4.62E-14	-5.98E-14	-5.04E-14	-6.10E-14	-5.31E-14	-5.45E-14	-5.34E-14	-5.05E-14	-4.94E-14	-5.48E-14	-5.07E-14	-4.97E-14	-6.72E-14	-6.32E-14	-5.08E-14	-5.82E-14
10.41	-5.96E-14	-5.03E-14	-6.02E-14	-6.22E-14	-4.45E-14	-5.13E-14	-5.83E-14	-5.84E-14	-5.61E-14	-5.08E-14	-5.14E-14	-5.65E-14	-5.07E-14	-5.11E-14	-6.61E-14	-6.02E-14	-5.44E-14	-5.81E-14	-5.81E-14	-5.81E-14
10.44	-5.61E-14	-4.67E-14	-6.01E-14	-6.52E-14	-4.31E-14	-6.17E-14	-5.37E-14	-5.42E-14	-6.16E-14	-6.29E-14	-5.84E-14	-5.40E-14	-5.48E-14	-5.97E-14	-5.33E-14	-5.40E-14	-6.31E-14	-5.50E-14	-5.94E-14	-5.76E-14
10.47	-5.52E-14	-4.42E-14	-5.93E-14	-6.71E-14	-4.28E-14	-6.42E-14	-5.69E-14	-5.13E-14	-6.57E-14	-5.98E-14	-5.81E-14	-5.85E-14	-6.42E-14	-5.73E-14	-5.67E-14	-6.11E-14	-5.01E-14	-6.40E-14	-5.77E-14	-5.77E-14
10.50	-5.69E-14	-4.53E-14	-5.95E-14	-6.66E-14	-4.48E-14	-6.66E-14	-5.95E-14	-5.12E-14	-6.68E-14	-6.79E-14	-6.06E-14	-6.11E-14	-6.12E-14	-6.73E-14	-6.12E-14	-5.85E-14	-6.15E-14	-4.81E-14	-6.71E-14	-5.81E-14
10.53	-5.95E-14	-4.92E-14	-6.09E-14	-6.50E-14	-4.83E-14	-6.69E-14	-6.05E-14	-5.28E-14	-6.48E-14	-6.60E-14	-6.06E-14	-6.19E-14	-6.29E-14	-6.65E-14	-6.40E-14	-5.95E-14	-6.27E-14	-4.99E-14	-6.78E-14	-5.79E-14
10.56	-6.20E-14	-5.29E-14	-6.18E-14	-6.53E-14	-5.14E-14	-6.52E-14	-6.02E-14	-6.18E-14	-6.24E-14	-6.04E-14	-6.11E-14	-6.39E-14	-6.32E-14	-6.50E-14	-6.02E-14	-6.12E-14	-5.35E-14	-6.66E-14	-6.66E-14	-6.66E-14
10.59	-6.37E-14	-5.44E-14	-6.09E-14	-6.75E-14	-5.28E-14	-6.39E-14	-5.98E-14	-5.45E-14	-6.01E-14	-5.94E-14	-6.03E-14	-6.11E-14	-6.50E-14	-6.15E-14	-6.47E-14	-6.13E-14	-6.28E-14	-5.64E-14	-6.56E-14	-5.61E-14
10.63	-6.38E-14	-5.51E-14	-5.95E-14	-6.85E-14	-5.28E-14	-6.41E-14	-5.99E-14	-5.46E-14	-5.95E-14	-5.80E-14	-6.05E-14	-6.27E-14	-6.58E-14	-6.27E-14	-6.37E-14	-6.28E-14	-6.30E-14	-5.82E-14	-6.54E-14	-5.55E-14
10.66	-6.19E-14	-5.71E-14	-5.92E-14	-6.52E-14	-5.28E-14	-6.43E-14	-6.11E-14	-5.47E-14	-5.94E-14	-5.80E-14	-6.11E-14	-6.43E-14	-6.61E-14	-6.40E-14	-6.26E-14	-6.37E-14	-6.27E-14	-5.97E-14	-6.47E-14	-5.45E-14
10.69	-5.85E-14	-6.16E-14	-5.94E-14	-5.94E-14	-5.39E-14	-6.31E-14	-6.42E-14	-5.97E-14	-5.84E-14	-6.30E-14	-6.43E-14	-6.66E-14	-6.20E-14	-6.21E-14	-6.35E-14	-6.04E-14	-6.13E-14	-6.26E-14	-5.44E-14	-5.44E-14
10.72	-5.59E-14	-6.75E-14	-5.80E-14	-5.48E-14	-5.59E-14	-6.21E-14	-6.88E-14	-4.99E-14	-6.12E-14	-5.86E-14	-6.67E-14	-6.39E-14	-6.89E-14	-5.74E-14	-6.35E-14	-6.36E-14	-5.68E-14	-6.26E-14	-6.07E-14	-5.69E-14
10.75	-5.99E-14	-7.19E-14	-5.45E-14	-5.39E-14	-5.83E-14	-6.32E-14	-7.22E-14	-4.65E-14	-6.36E-14	-5.87E-14	-7.02E-14	-6.51E-14	-7.39E-14	-5.34E-14	-6.67E-14	-6.47E-14	-5.44E-14	-6.35E-14	-6.11E-14	-6.13E-14
10.78	-5.82E-14	-7.23E-14	-5.11E-14	-5.63E-14	-5.98E-14	-6.57E-14	-7.23E-14	-4.56E-14	-6.54E-14	-5.88E-14	-7.07E-14	-6.69E-14	-7.71E-14	-5.28E-14	-6.96E-14	-6.57E-14	-5.46E-14	-6.35E-14	-6.34E-14	-6.51E-14
10.81	-6.05E-14	-6.92E-14	-4.99E-14	-5.91E-14	-6.01E-14	-6.70E-14	-6.98E-14	-4.74E-14	-6.47E-14	-5.85E-14	-6.82E-14	-6.70E-14	-7.68E-14	-5.50E-14	-6.99E-14	-6.49E-14	-5.67E-14	-6.30E-14	-6.50E-14	-6.93E-14
10.84	-6.09E-14	-5.58E-14	-5.08E-14	-6.03E-14	-6.00E-14	-6.61E-14	-6.84E-14	-4.91E-14	-6.22E-14	-5.81E-14	-6.57E-14	-7.23E-14	-6.81E-14	-6.33E-14	-6.81E-14	-6.33E-14	-5.77E-14	-6.24E-14	-6.44E-14	-6.95E-14
10.88	-5.97E-14	-6.44E-14	-5.16E-14	-5.96E-14	-6.02E-14	-6.46E-14	-6.88E-14	-4.96E-14	-5.92E-14	-5.83E-14	-6.51E-14	-6.33E-14	-6.78E-14	-5.64E-14	-6.70E-14	-6.26E-14	-5.63E-14	-6.23E-14	-6.30E-14	-6.79E-14
10.91	-6.40E-14	-6.40E-14	-5.13E-14	-5.77E-14	-6.04E-14	-6.38E-14	-6.86E-14	-5.02E-14	-5.16E-14	-6.44E-14	-6.29E-14	-6.60E-14	-6.60E-14	-5.44E-14	-6.78E-14	-6.29E-14	-5.45E-14	-6.24E-14	-6.26E-14	-6.65E-14
10.94	-5.64E-14	-8.97E-14	-5.11E-14	-6.08E-14	-6.08E-14	-6.78E-14	-6.54E-14	-5.76E-14	-5.18E-14	-6.70E-14	-6.15E-14	-6.75E-14	-6.55E-14	-5.55E-14	-6.79E-14	-6.33E-14	-5.45E-14	-6.78E-14	-6.73E-14	-6.50E-14

Figura 2.12 Datos extraídos en un mismo documento (Hoja Datos).

Pero en realidad, el objetivo final es poder representar la variación de la intensidad de la señal de una determinada masa con la temperatura. Para ello basta con realizar doble click en la celda de la masa deseada, que nos direcciona a una tercera hoja de Excel, denominada "Gráfica", donde se representa automáticamente la variación de intensidad de la señal de la masa seleccionada con la temperatura, como se muestra en la *Figura 2.13*. Esta temperatura se calcula con los parámetros introducidos previamente a la ejecución del programa, donde cada ciclo se corresponde con una determinada temperatura.

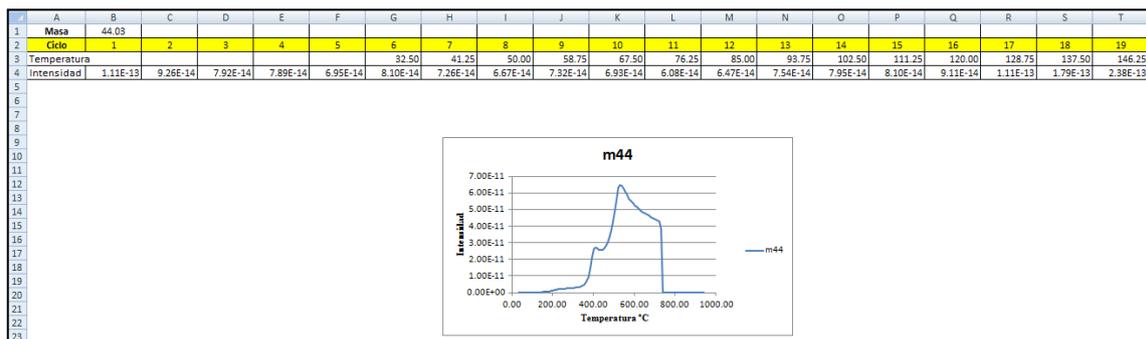


Figura 2.13. Representación de la intensidad de la señal de una determinada masa en función de la temperatura.

Si se desea realizar el estudio de otra muestra sólo es necesario la selección del fichero, y ejecución del programa.

Finalmente, se dispone de una cuarta hoja (Informe) que proporciona información de la fecha y hora en la que se ha realizado el estudio así como, el intervalo de las masas estudiadas y el número total de ciclos importados.

### 3. RESULTADOS

En este apartado se van a presentar los resultados obtenidos de los análisis realizados a cada muestra con las diferentes técnicas de caracterización utilizadas.

Se han caracterizado mediante análisis termogravimétrico las muestras: MWCNT, OCNT, OGC, PEI, OGC-PEI y OCNT-PEI

Mediante espectroscopia de infrarrojos se han caracterizado las muestras OGC y OGC-PEI.

#### 3.1 Análisis termogravimétrico/Espectrometría de Masas

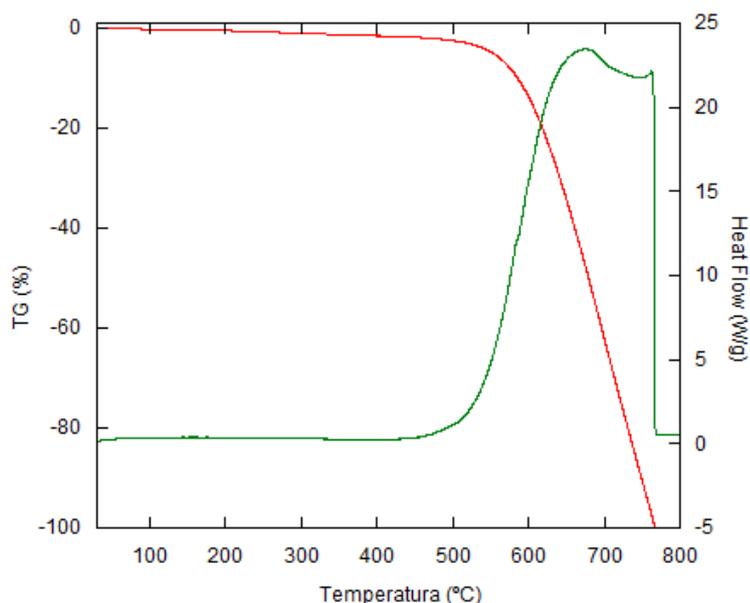
En este apartado, todas las Figuras en donde se representa la variación de peso de la muestra en porcentaje (%) con la temperatura la curva tendrá un color rojo y, la curva que represente la variación de energía en W/g en el mismo intervalo de temperatura, será de color verde.

Esta sección se va a organizar, en primer lugar, en función de la atmósfera a la que han sido sometidos los materiales oxidados para realizar el análisis termogravimétrico. Primero se va a llevar a cabo el estudio del material de partida (MWNTC) para poder compararlo con el material oxidado a partir del mismo (OCNT), además del óxido de grafeno (OCG) en atmósfera de aire para posteriormente, realizar el estudio termogravimétrico en atmósfera de Helio pero sólo sobre los dos materiales oxidados. Por último, se va a realizar el estudio del análisis termogravimétrico tanto del compuesto PEI como de los materiales funcionalizados con el PEI bajo atmósfera de aire (OGC-PEI y OCNT-PEI).

##### Muestra MWNTC en atmósfera de aire

En la *Figura 3.1* se muestra el análisis termogravimétrico y la variación de calor de la muestra de nanotubos de carbono sin oxidar (MWCNT) en atmósfera de aire desde 30°C hasta 800°C.

En la *Figura 3.1* se observa que la muestra comercial de partida (MWCNT) presenta una pequeña pérdida de masa del 0.24% relativa al agua de hidratación en el intervalo de temperaturas entre 30°C y 150°C. La pequeña cantidad de agua presente en la superficie del material, indica que se considere hidrófobo. Entre 150°C y 450°C presenta una pérdida de masa continua de 1.46%.



**Figura 3.1.** Análisis termogravimétrico y variación de calor de la muestra MWCNT en aire.

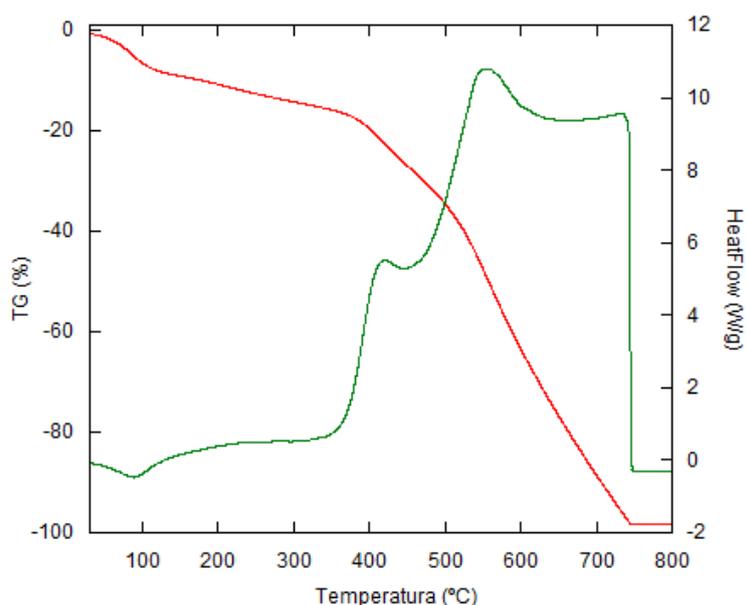
Finalmente, la curva del análisis térmico de la muestra de partida entre 450°C y 860°C presenta un gran salto con una gran pérdida de masa del 98.30%, debida a la combustión de la base carbonosa del material. La pérdida total de masa es del 100%.

Con respecto a la curva de la variación de calor, en la *Figura 3.1* no se aprecia ningún pico endotérmico debido a la pequeña cantidad de agua presente en la muestra, ni tampoco el pico correspondiente a la pequeña pérdida de masa que tiene lugar entre 150 °C y 450°C. Esto es debido, principalmente, al gran pico exotérmico que aparece en el intervalo de temperatura de 450°C a 767°C, con dos máximos a 685°C y 764°C y, que corresponde a la combustión de toda la base carbonosa del material que tiene lugar en un amplio rango de temperatura.

### **Muestra OCNT en atmósfera de aire**

En la *Figura 3.2* se muestra el análisis termogravimétrico y la variación de calor de la muestra de nanotubos de carbono oxidados (OCNT) en atmósfera de aire desde 30°C hasta 800°C.

El primer intervalo a estudio se encuentra entre 30°C y 144°C, donde la muestra OCNT presenta una pérdida de masa del 8.83 %, relativa al agua de hidratación. La curva de la variación de calor presenta un pequeño pico endotérmico en ese intervalo de temperatura ya que se ha absorbido calor para la evaporación del agua. El material ha perdido una cantidad de agua considerable debido a la modificación de su superficie como consecuencia del proceso de oxidación. Por este motivo, la muestra OCNT se puede considerar hidrófila. A continuación, se observa una pérdida de masa continua del 6.10% en el intervalo entre 144°C y 329°C, que no tenía lugar en la muestra de partida y que se puede atribuir a la combustión/descomposición de los grupos funcionales generados en el proceso de oxidación, en donde se intuye un ancho y pequeño pico exotérmico.



**Figura 3.2.** Análisis termogravimétrico y variación de calor de la muestra OCNT en aire.

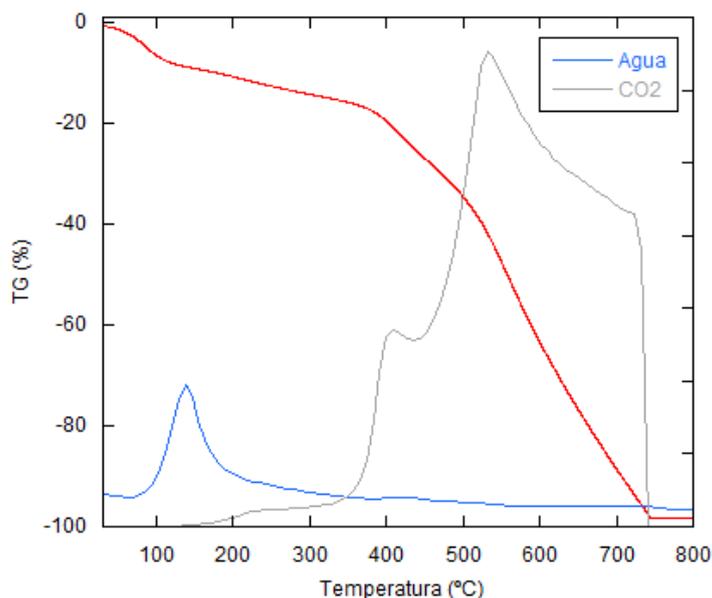
Por otra parte, en la curva de la variación de calor (*Figura 3.2*) se observa otro salto en el intervalo entre 329°C y 450°C con una pérdida de masa del 11.86% que, probablemente sea debido a la combustión/descomposición de los grupos oxidados de la muestra. Si este salto fuese debido al proceso de combustión de la base carbonosa, el mismo se iniciaría a una temperatura mucho menor que el material de partida, que comenzaba a 450°C. Ello indicaría que el material MWCNT se ha deteriorado mucho con el tratamiento de oxidación.

Debido a que la atmósfera a la que se ha sometido la muestra para el tratamiento térmico es aire, no se puede discernir si este salto exotérmico es debido a la combustión de los grupos oxidados y/o de la base carbonosa. Por ello, se va a realizar un estudio posterior del comportamiento térmico de esta muestra oxidada en ausencia del oxígeno del aire.

Por último, en dicha *Figura 3.2* se presenta un gran salto exotérmico, en donde se intuyen dos picos solapados, en el intervalo entre 450°C y 800°C con una pérdida de masa total del 71.52%. Posiblemente, en este caso, debido a la combustión de la base carbonosa del material, que sucede en dos etapas solapadas debido a diferentes tipos de enlace presentes en el mismo.

La pérdida total de masa del material (OCNT) bajo estudio es del 98.31%.

En la *Figura 3.3* se muestra el análisis termogravimétrico de la muestra de nanotubos de carbono (OCNT) en atmósfera de aire junto con el seguimiento en el espectrómetro de masas de las señales relativas a las masas de CO<sub>2</sub> y agua que se forman este tratamiento térmico.



**Figura 3.3.** Análisis termogravimétrico y señales de EM de las masas de agua y CO<sub>2</sub> de la muestra OCNT en aire.

Si nos fijamos en la *Figura 3.3*, en primer lugar se observa una gran señal de agua debida a la pérdida de agua de hidratación en el intervalo de temperaturas entre 30°C y 144°C, que se corresponde con el pico endotérmico que se observaba en la *Figura 3.2*. En los intervalos de temperatura en los que aparecen tanto el ancho y poco intenso pico exotérmico, como el otro pico más intenso (144-329°C y 329-450°C), se observa una señal ancha y poco intensa y otra mucho más clara de CO<sub>2</sub>, que como hemos indicado anteriormente se pueden atribuir a la combustión/descomposición de los grupos funcionales presentes en el material oxidado.

Por último, se observa una gran señal de CO<sub>2</sub> (450-800°C) que se solapa con la anterior y que corresponde al pico exotérmico anteriormente observado, indicando que a esa temperatura ya tiene lugar la combustión de la base carbonosa de la muestra ONTC.

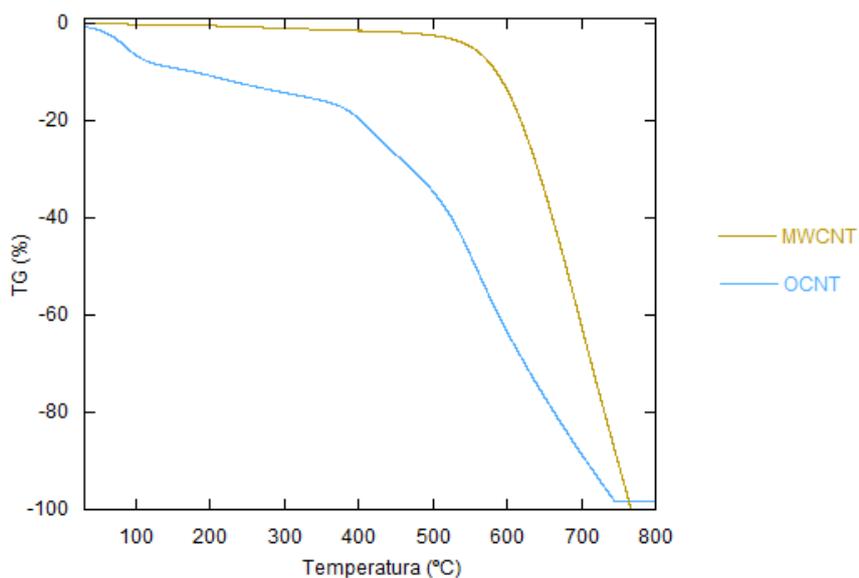
A continuación en la *Tabla 3.1* se compara la pérdida de masa con la temperatura de la muestra de partida MWCNT con la muestra oxidada OCNT. Lo más destacado es la diferencia del agua de hidratación presente, muy superior en el caso de la muestra oxidada como consecuencia de la presencia de los grupos oxidados en la superficie de la misma y, también, la mayor pérdida de peso en el intervalo de 150 a 450°C, atribuidos a la presencia de esos grupos oxidados.

Por otra parte, en la *Figura 3.4* se han representado las curvas de los análisis termogravimétricos de las dos muestras, tanto la de partida (MWCNT) como la oxidada (OCNT) para poder observar con mayor claridad los cambios que se han producido con el

tratamiento de oxidación. En primer lugar, como ya se ha comentado anteriormente, en la muestra OCNT se producen diferentes saltos de pérdidas de peso como consecuencia de los diferentes grupos oxidados presentes en este material. La otra diferencia que se aprecia entre las dos muestras es que la combustión de la base carbonosa de la muestra oxidada comienza a una temperatura algo menor que en la muestra de partida pero, tiene lugar de forma más suave. Este hecho, probablemente es debido a una mayor heterogeneidad de la muestra OCNT. Todo ello indica que el proceso de oxidación que se ha llevado a cabo en esta muestra ha generado grupos oxidados y que no se ha deteriorado mucho la estructura de la misma.

**Tabla 3.1.** Comparación de la pérdida de masa con la temperatura de las muestras MWCNT y OCNT en atmósfera de aire.

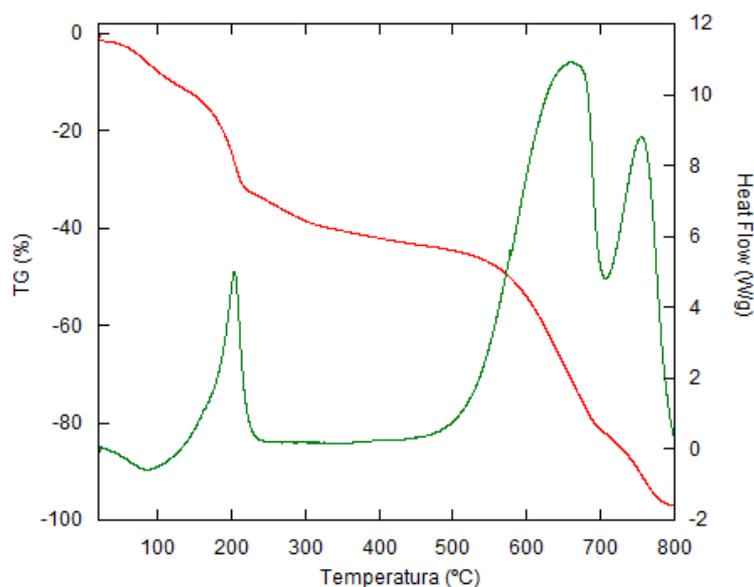
Muestra	$\Delta$ Masa (%)			$\Delta$ Masa total (%)
	30-150°C	150-450°C	450-800°C	
MWCNT	0.24	1.46	98.30	100
OCNT	8.83	17.96	71.52	98.31



**Figura 3.4.** Comparación de los análisis termogravimétricos de las muestras MWCNT y OCNT en atmósfera de aire.

### Muestra OGC en atmósfera de aire

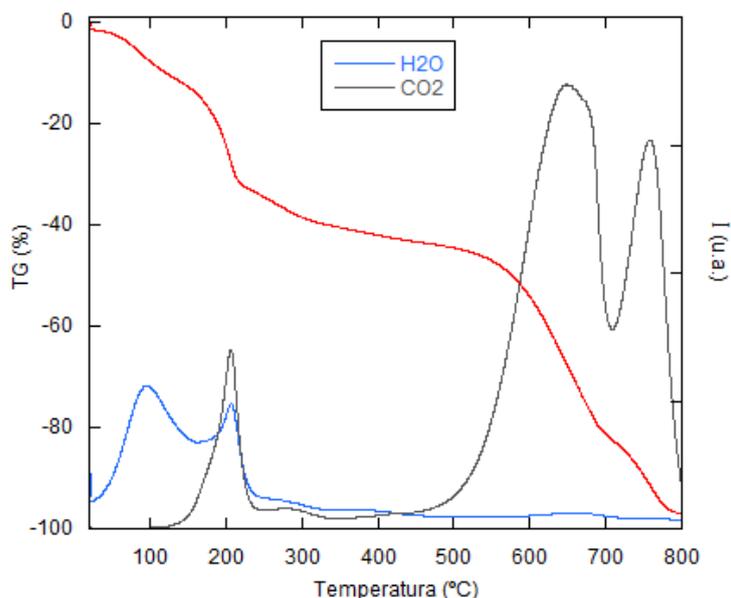
En la *Figura 3.5* se muestra el análisis termogravimétrico y la variación de calor de la muestra de Óxido de grafeno comercial (OGC) en atmósfera de aire desde 30°C hasta 800°C.



**Figura 3.5.** Análisis termogravimétrico y variación de calor de la muestra OGC en aire.

En primer lugar, en la *Figura 3.5* se observa que en el intervalo de temperaturas entre 30°C y 134°C la muestra OGC presenta una pérdida de masa del 8.89 %, relativa al agua de hidratación. La curva de la variación de calor presenta un pequeño pico endotérmico en ese intervalo de temperaturas ya que se corresponde con el calor absorbido para la evaporación del agua. El material ha perdido una cantidad de agua considerable (8.89%) y se puede considerar un material hidrófilo, debido principalmente a la presencia en su superficie de grupos polares que interaccionan con las moléculas de agua, como pueden ser; grupos carboxilos, hidroxilos, etc. A partir de 134°C se presentan una serie de saltos atribuidos a pérdidas de masa, posiblemente debidos a la combustión/descomposición de los grupos hidroxilos y ácidos carboxílicos generados en el proceso de oxidación. Entre 134°C y 230°C la pérdida de masa es del 19.55%. En este intervalo de temperatura se presenta un pico exotérmico corroborando la combustión/descomposición de estos grupos funcionales. A continuación, se observa una pérdida continua de masa entre 230°C y 510°C, alrededor de un 13%. La mayor pérdida de masa tiene lugar entre los intervalos 510-677°C, y 677-800°C, donde se produce la combustión del material carbonoso, disminuyendo su masa un 37.22% y 17.47%, respectivamente. En esos dos intervalos de temperatura se observan dos picos exotérmicos atribuidos a la combustión de la base carbonosa del material. Esto indica que el material carbonoso posee dos diferentes tipos de enlace y, por eso el proceso de combustión se produce claramente en dos etapas que solapan. La pérdida total de masa del material bajo estudio es del 96.13%.

En la *Figura 3.6* se muestra el análisis termogravimétrico de la muestra de Óxido de grafeno comercial en atmósfera de aire junto con el seguimiento en el espectrómetro de masas de las señales relativas a las masas de CO<sub>2</sub> y agua que se forman en el tratamiento térmico de la misma.



**Figura 3.6.** Análisis termogravimétrico y señales de EM de las masas de agua y CO<sub>2</sub> de la muestra OGC en aire.

En dicha *Figura 3.6* se observa una primera señal de agua debida a la pérdida de agua de hidratación en el intervalo de temperaturas entre 30°C y 134°C que se correspondía con el pico endotérmico que aparecía en la curva de calor de la *Figura 3.5*. En la zona en la que se ha observado el primer pico exotérmico (134-230°C) aparecen las dos señales de agua y CO<sub>2</sub>, indicando que a esa temperatura ya tiene lugar la combustión/descomposición de los grupos funcionales presentes en la muestra OGC. Entre 230-510°C se observan pequeñas señales de CO<sub>2</sub> aunque no se apreciaban cambios de calor y, sin embargo, en ese intervalo existe una pérdida de peso de forma continua de aproximadamente el 13%.

Por último, en el rango de temperaturas de 510 a 800°C aparecen las dos grandes señales de formación de CO<sub>2</sub> correspondiente a las dos etapas de combustión de la base carbonosa, semejante en la forma a los dos picos exotérmicos producidos en este material. Los dos máximos corresponden a 650°C y 760°C, respectivamente.

En la *Tabla 3.2* se recogen las pérdidas de masa de la muestra OGC correspondientes a diferentes intervalos de temperatura.

En primer lugar, si se comparan los datos de la *Tabla 3.2* con los de la muestra OCNT mostrados en la *Tabla 3.1*, se puede indicar que la muestra OGC posee mayor cantidad de grupos oxidados, por ser mayor en esta muestra el porcentaje de pérdida de masa en el intervalo de temperatura de 140 a 500°C. Además, el residuo final que queda presente en el crisol tras el tratamiento térmico, es algo mayor en esa misma muestra (OGC).

**Tabla 3.2.** Pérdida de masa con la temperatura de la muestra OGC en atmósfera de aire.

Muestra	$\Delta$ Masa (%)					$\Delta$ Masa total (%)
	30-134°C	134-230°C	230-510°C	510-677°C	677-800°C	
<b>OGC</b>	<b>8.89</b>	<b>19.55</b>	<b>13</b>	<b>37.22</b>	<b>17.47</b>	<b>96.13</b>

Como ya se ha comentado anteriormente, es necesario un estudio termogravimétrico más profundo para poder diferenciar la pérdida de peso que corresponde al proceso de combustión/descomposición de los distintos tipos de grupos funcionales originados por el proceso de oxidación en las muestras bajo estudio y, la pérdida atribuida a la combustión propiamente de la base carbonosa del material. Ya que, cuando los tratamientos térmicos de las muestras oxidadas se realizan en atmósfera oxidante de aire, las señales de CO<sub>2</sub> y agua que aparecen en el espectrómetro de masas pueden corresponder a la combustión/descomposición de los grupos funcionales generados en el material oxidado y/o al proceso de combustión del material carbonoso.

Para poder asignar los diferentes fenómenos que se producen en el tratamiento térmico de las muestras se ha utilizado un gas inerte, en concreto Helio. Se podía haber utilizado nitrógeno, pero su masa molecular coincide con la del monóxido de carbono, CO (PM=28), y nos interesa también conocer si los grupos oxidados cuando se descomponen por efecto del calor dan lugar a la formación de ese compuesto.

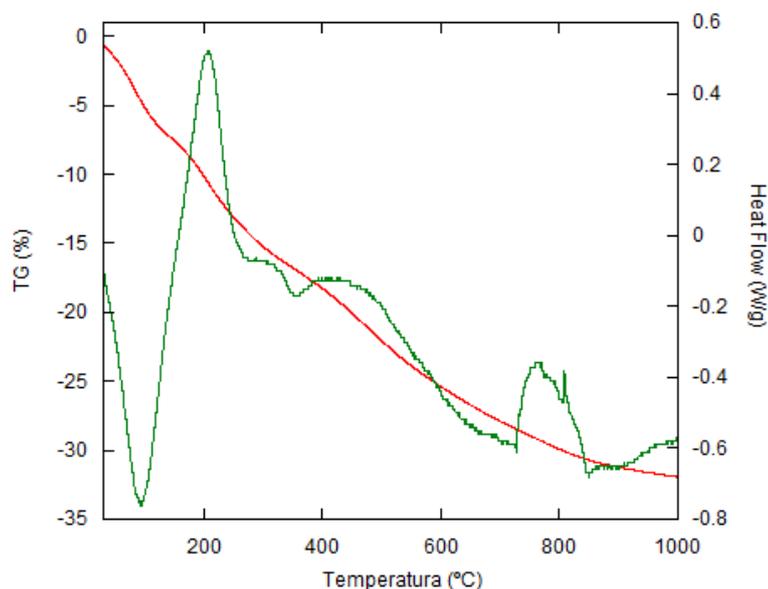
Además, para hacer un seguimiento de los diferentes gases emitidos a lo largo del tratamiento térmico al que se ha sometido a las muestras en estudio bajo atmósfera de Helio, se ha realizado un barrido en las señales obtenidas del espectrómetro de masas de 10 a 60 u.m.a.

Una vez que se ha implementado el programa anteriormente explicado para poder seguir con facilidad las distintas señales de gases emitidos en el tratamiento térmico de las muestras en atmósfera de Helio, se presentan los análisis termogravimétricos realizados a las muestras oxidadas en dicha atmósfera.

La metodología utilizada en este análisis difiere un poco de la empleada anteriormente, cuando se realizaba en atmósfera de aire, ya que es necesario eliminar el aire que contiene tanto la parte del equipo en el que se coloca el crisol como el crisol de Platino donde se encuentra la muestra. Para ello se mantiene todo el sistema bajo flujo constante de helio durante unas horas para arrastrar el aire a temperatura ambiente. Esta etapa requiere gran tiempo ya que el helio es más ligero y posee gran dificultad para arrastrar el aire. Como consecuencia de esto es posible que se arrastre también parte del agua de hidratación de la muestra, originando después una menor señal de agua en el análisis. Para comprobar qué realmente todo el aire está eliminado del sistema, se ha seguido en todo momento las señales del N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> presentes en el aire en el espectrómetro de masas.

### Muestra OCNT en atmósfera de Helio

En la *Figura 3.7* se presenta el análisis termogravimétrico de la muestra de nanotubos de carbono oxidados (OCNT) en atmósfera de Helio desde 30 a 1000°C.

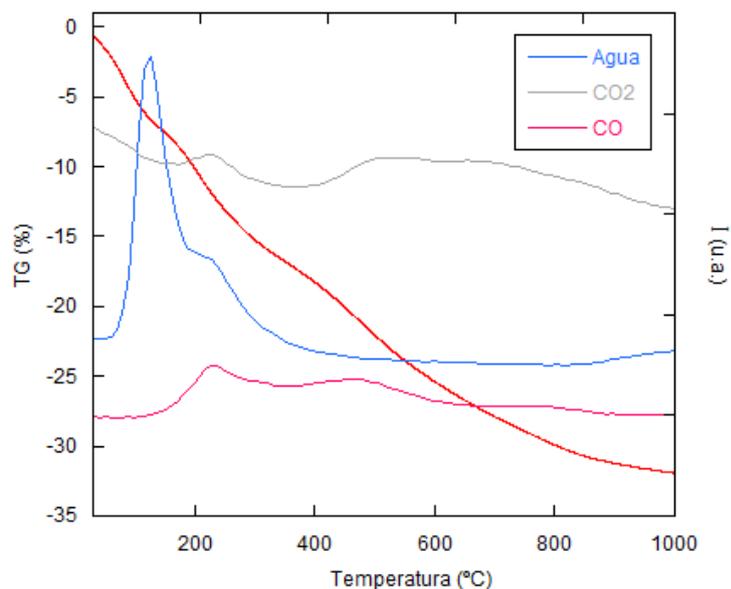


**Figura 3.7.** Análisis termogravimétrico y variación de calor de la muestra OCNT en He.

El primer intervalo a estudio se encuentra entre 30°C y 141°C, donde la muestra OCNT presenta una pérdida de masa del 7.04%, relativa al agua de hidratación. La curva de la variación de calor presenta un pico endotérmico en ese intervalo de temperaturas ya que se ha absorbido calor para la evaporación del agua. A continuación, se observa un salto con una pérdida del 9.79 % en el intervalo entre 141°C y 356°C, relativo posiblemente a la descomposición de todos los grupos oxidados generados en el proceso de oxidación. Correspondiente a dicho intervalo la curva de variación de calor presenta un pico exotérmico, corroborando la descomposición de dichos grupos funcionales. Entre 360 a aproximadamente 560°C hemos considerado la pérdida de peso que tiene lugar en la muestra ( $\approx 8.69\%$ ). El motivo es que se observan las señales de CO y CO<sub>2</sub>, indicando que hasta esa temperatura se descomponen los grupos oxidados. Finalmente, en el intervalo entre 600°C y 1000°C se observa una pérdida de masa continua del 6.76%, debido a la descomposición del material carbonoso.

La pérdida total de masa del material bajo estudio es del 32.28%.

En la *Figura 3.8* se representa el análisis termogravimétrico de la muestra OCNT en atmósfera de Helio con el seguimiento de las señales de las masas del agua, CO<sub>2</sub> y CO del espectrómetro de masas, siguiendo el programa informático específico planteado y desarrollado para este equipo en este TFG.



**Figura 3.8.** Análisis termogravimétrico y señales de EM de las masas de agua, CO<sub>2</sub> y CO de la muestra OCNT en He.

Cabe recordar que el análisis termogravimétrico de la muestra OCNT se ha realizado en atmósfera de helio por lo que las señales de CO, CO<sub>2</sub> y agua que se forman en el intervalo de temperatura entre 141°C y 360°C sólo pueden proceder de la descomposición térmica de los grupos hidroxilos y/o de los grupos carboxílicos de la superficie del material oxidado.

Por este motivo, se puede indicar que, las señales de los gases CO, CO<sub>2</sub> y agua que aparecen en la *Figura 3.8*, y que se asocian con la señal exotérmica, entre 141°C y 360°C, que se observaba con claridad en la *Figura 3.7*, sólo se pueden atribuir a la descomposición térmica de los grupos oxidados del material OCNT. Estas señales coinciden en el mismo rango de temperatura y son los únicos gases que se han observado en todo el rango de masas estudiado. Posteriormente, aparece una segunda señal de CO entre 400-600°C y que coincide con una señal más amplia de CO<sub>2</sub> y que se asocia a otros saltos más suaves de pérdidas de peso que se observan en el TG y que sólo pueden atribuirse a progresivas descomposiciones de los grupos oxidados presentes en el material OCNT, en concreto este segundo pico de CO hay autores que lo atribuyen a la descomposición de grupos anhídridos los cuales originan en su descomposición estos dos gases [18].

Por último, en la *Figura 3.8* se intuye otra señal de CO mucho más pequeña alrededor de 800°C, que sigue coincidiendo con la señal amplia de CO<sub>2</sub> y que los mismos autores atribuyen a la existencia en la superficie del material de grupos fenólicos y carbonil/quinona.

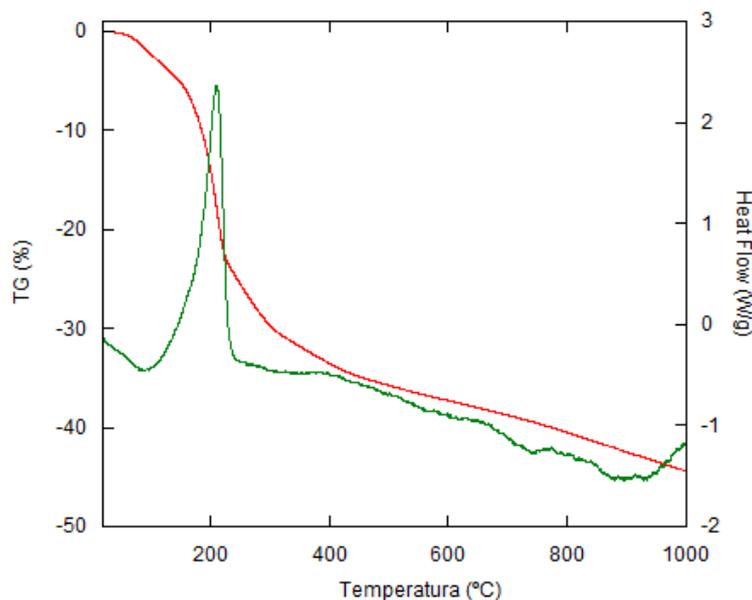
Todos estos resultados indican la presencia en la superficie del material oxidado de distintas especies químicas con diferente estabilidad térmica, lo cual está de acuerdo con

los criterios generales propuestos en la literatura correspondientes a grupos de desorción de ácido carboxílico, anhídridos carboxílicos, etc. respectivamente [19].

Todo ello nos indica que, las distintas pérdidas de masa, al menos hasta 450°C, atribuidas a los distintos grupos funcionales en esta muestra OCNT, cuando se realizó el tratamiento térmico en atmósfera de aire, son correctas (Tabla 3.1).

### Muestra OGC en atmósfera de Helio

En la Figura 3.9 se representa el análisis termogravimétrico de la muestra de Óxido de grafeno comercial (OGC) en atmósfera de Helio desde 30 a 1000°C.



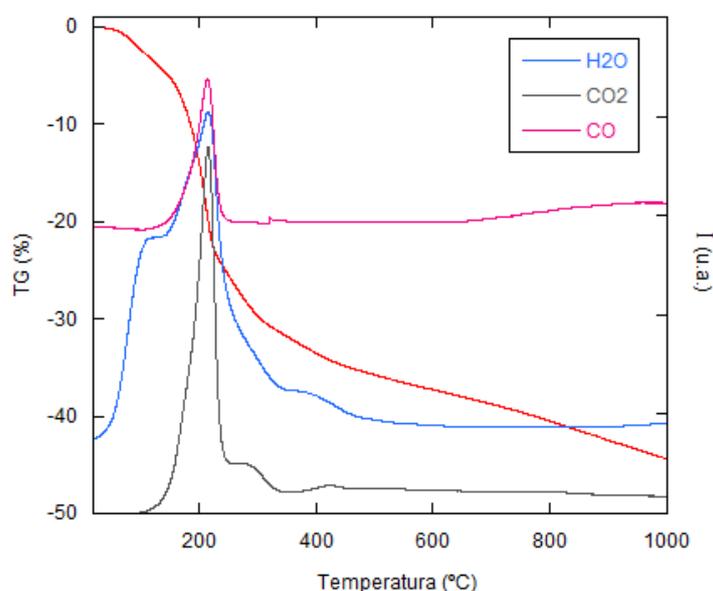
**Figura 3.9.** Análisis termogravimétrico y variación de calor de la muestra OGC en He.

En la Figura 3.9 se observa que en el intervalo de temperaturas entre 30°C y 127°C la muestra OGC presenta un pequeño salto con una pérdida de masa del 3.68 %. Se atribuye a la pérdida de agua por deshidratación ya que coincide un pequeño pico endotérmico con este salto. Como se ha comentado anteriormente, en este análisis la cantidad de agua presente en la muestra OGC es menor que cuando se realizó sobre este mismo material el tratamiento térmico en atmósfera de aire (8.89%), dado el protocolo utilizado para eliminar todo el aire presente en el sistema de la balanza.

A continuación, se aprecia una gran caída en la curva TG en el intervalo entre 127°C y 244°C con una gran pérdida de masa del 21.14% y que corresponde con el gran salto exotérmico que se observa en la curva del calor. Tanto el valor de pérdida de masa obtenido como el intervalo de temperatura coinciden de forma aproximada con los datos obtenidos cuando la muestra OGC se sometió al tratamiento térmico bajo la atmósfera oxidante (Tabla 3.2). A partir de esta temperatura y hasta los 1000°C aparecen distintas pérdidas de masa muy suaves y sin un claro cambio de calor. Entre 244°C y 330°C la pérdida de masa es del 6.21%. Por otra parte, se ha determinado de forma aproximada la

pérdida de peso correspondiente al intervalo hasta 475°C, en donde todavía se observan las señales de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O (≈4.42%). Finalmente, hasta 1000°C la muestra presenta una pérdida de masa continua del 9.16%. La pérdida total de masa es del 44.61%. La gran cantidad de material que permanece después del tratamiento térmico hasta los 1000°C, en atmósfera inerte, corresponde a todo el residuo de carbono que no puede descomponerse.

En la *Figura 3.10* se presenta el análisis termogravimétrico de la muestra de Óxido de grafeno comercial (OGC) en atmósfera de Helio con el seguimiento de las señales de las masas del agua, CO<sub>2</sub> y CO del espectrómetro de masas, siguiendo el programa informático específico planteado y desarrollado para este equipo en este TFG.



**Figura 3.10.** Análisis termogravimétrico y señales de EM de las masas de agua, CO<sub>2</sub> y CO de la muestra OGC en He.

Teniendo en cuenta que el tratamiento térmico de la muestra OGC se ha realizado en atmósfera de Helio, los gases CO, CO<sub>2</sub> y agua que se formen a temperaturas superiores a 127°C sólo pueden proceder de la descomposición térmica de los grupos hidroxilos, epóxidos y/o de los grupos carboxílicos de la superficie del material oxidado. Por este motivo, se puede indicar que, las señales de esos gases que aparecen en la *Figura 3.10* y que se asocian con la señal exotérmica que se observaba con claridad en la *Figura 3.9* sólo se pueden atribuir a la descomposición térmica de los grupos funcionales del material OGC. Estas señales coinciden en el mismo rango de temperatura y son los únicos gases que se han observado en todo el rango de masas estudiado. Posteriormente, aparecen señales de CO<sub>2</sub> y agua mucho menos intensas y que se pueden atribuir a los otros saltos más suaves de pérdidas de peso que se observan en el TG hasta temperaturas próximas a 500°C.

En la *Tabla 3.3* se encuentran recogidos los valores de pérdidas de peso de las dos muestras OGC y OCNT en atmósfera de Helio. No para su comparación, ya que se trata de muestras con distinta morfología, sino para poder observar las pérdidas de peso atribuidas a los grupos oxidados presentes en cada una de las mismas. De todas formas, se puede indicar, de manera aproximada, que la cantidad de grupos oxidados presentes en la muestra OGC (32%) es superior a los que contiene la muestra OCNT (18%).

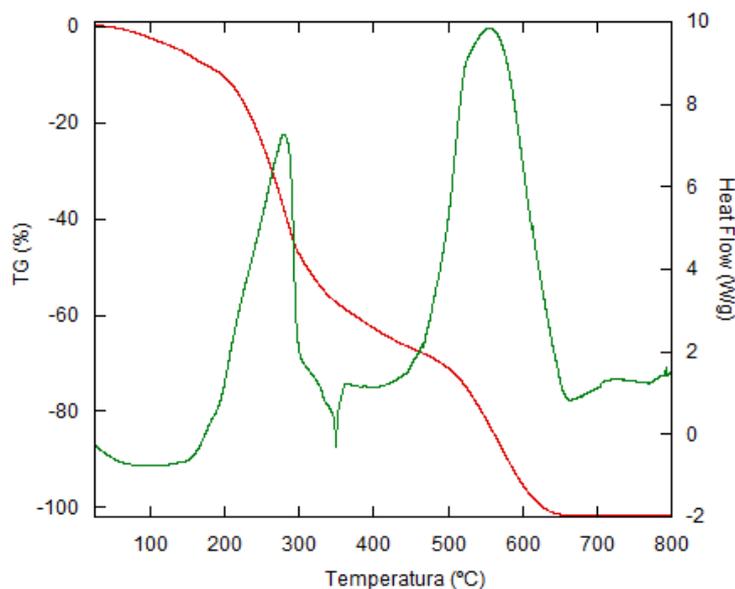
**Tabla 3.3.** Comparación de la pérdida de masa con la temperatura de las muestras OGC, OCNT en atmósfera de Helio.

Muestra	$\Delta$ Masa (%)					$\Delta$ M total (%)
	30-130°C	130-244°C	244-360°C	360-475/600°C	475/600-1000°C	
OGC	3.68	21.14	6.21	4.42	9.16	44.61
OCNT	7.04	9.79		8.69	6.76	32.28

Una vez realizado el análisis termogravimétrico de las muestras tanto de la de partida (MWCNT), como de las muestras oxidadas, se procede al estudio de las muestras sintetizadas con la amina PEI. Por lo tanto, es necesario un primer estudio de la amina PEI utilizada en el proceso aminado para conocer cómo se comporta frente al tratamiento térmico.

### Reactivo aminado PEI en atmósfera de aire

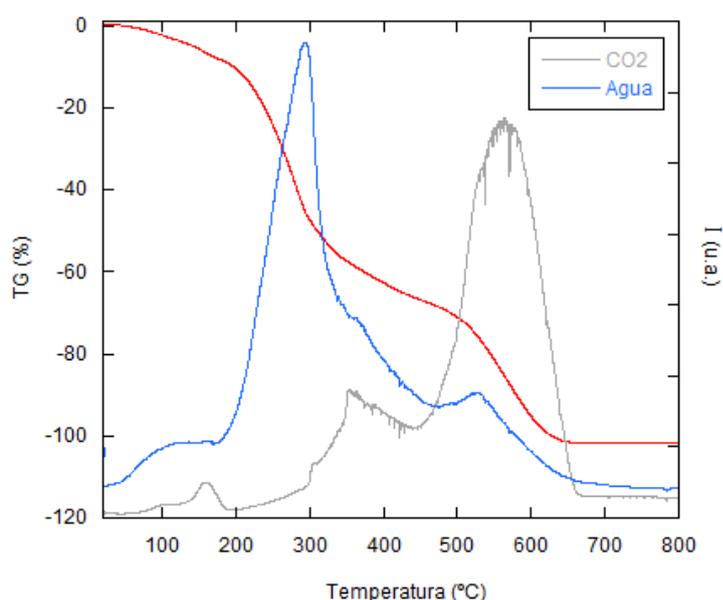
En la *Figura 3.11* se refleja el análisis termogravimétrico de la muestra de PEI en atmósfera de aire desde 30°C hasta 800°C.



**Figura 3.11.** Análisis termogravimétrico y variación de calor del reactivo PEI en aire.

En la *Figura 3.11* se observa que el reactivo PEI en el intervalo de temperaturas entre 30°C y 178°C presenta una pequeña pérdida continua de masa del 8.30 %, relativa a la posible contaminación de la muestra por la presencia de humedad, ya que se observa un pequeño pico endotérmico en ese intervalo de temperatura. A continuación, se observan dos saltos en los intervalos 178-456°C, y 456-656°C con pérdidas de masa del 59.00% y 32.70% respectivamente. Posiblemente, estos saltos pueden ser atribuidos a la combustión tanto de la parte de la cadena hidrocarbonada como, de la amina del reactivo PEI. En ese mismo rango de temperaturas se observan dos picos exotérmicos atribuidos a la combustión del material PEI. La pérdida total de masa es de 100%.

En la *Figura 3.12* se representa la variación de la masa en % del reactivo PEI con el seguimiento de las señales del agua y CO<sub>2</sub> del espectrómetro de masas.

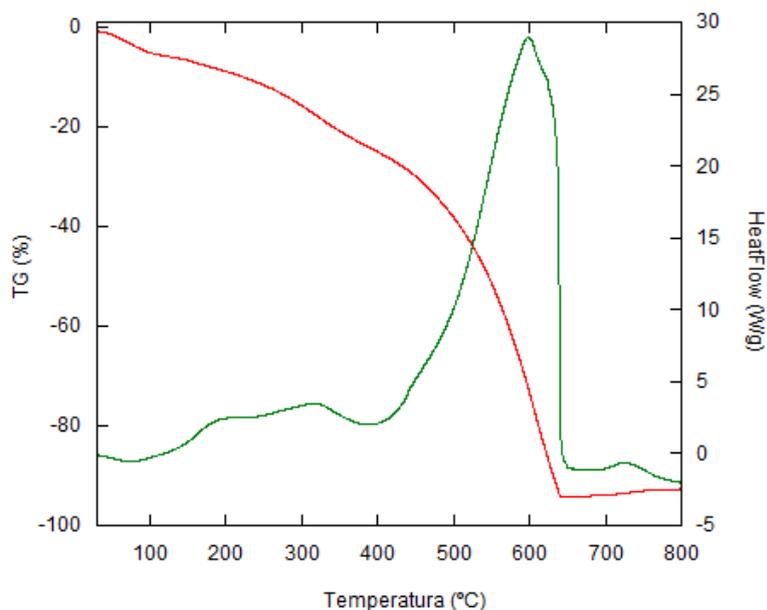


**Figura 3.12.** Análisis termogravimétrico y señales de EM del agua y CO<sub>2</sub> del reactivo PEI en aire.

En primer lugar, se observa una señal pequeña de agua y CO<sub>2</sub> desde los 30°C hasta 190°C debido a probablemente al agua y CO<sub>2</sub> adsorbidos por el reactivo PEI. Entre 190°C y 456°C presenta una gran señal de agua y una pequeña señal de CO<sub>2</sub> debidas a la combustión del PEI con el oxígeno del aire. Finalmente, entre 456°C y 656°C se observa un gran pico de CO<sub>2</sub> y una pequeña señal de formación de agua debido a la combustión de la cadena hidrocarbonada del PEI. Las señales que aparecen en ambos rangos de temperatura corresponden con los dos picos exotérmicos que se observaban en la *Figura 3.19*. La última señal de CO<sub>2</sub> presenta el máximo a 570°C.

### Muestra OCNT-PEI en atmósfera de aire

En la *Figura 3.13* se presenta el análisis termogravimétrico de la muestra OCNT-PEI en atmósfera de aire desde 30°C hasta 800°C.

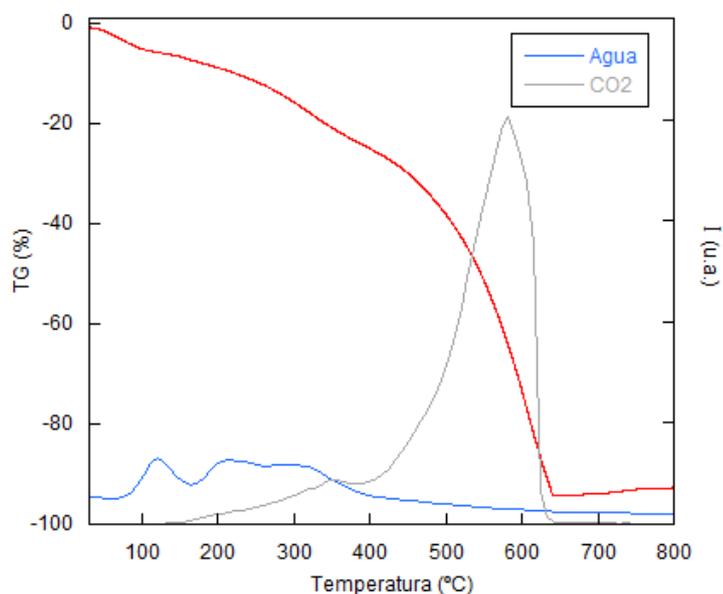


**Figura 3.13.** Análisis termogravimétrico y variación de calor de la muestra OCNT-PEI en aire.

En la *Figura 3.13* se observa que en el intervalo de temperaturas entre 30°C y 125°C la muestra presenta una pérdida de masa del 5.51 %, relativa al agua de hidratación y menor que la muestra sin PEI, que era del 9.81%, indicando un menor carácter hidrófilo, por la presencia de la amina, que se supone ha sustituido a los grupos oxidados. Se corrobora con un pequeño pico endotérmico que se observa en ese intervalo de temperatura.

Entre 125°C y 192°C la muestra OCNT-PEI presenta una pérdida de masa continua del 2.59 %, debido a la combustión/descomposición de los grupos funcionales presentes en la muestra oxidada, así como a la combustión del reactivo PEI incorporado en la muestra. Ya que conviene recordar que, a partir de 178°C cuando el PEI está sin enlazar comienza la combustión del mismo, por lo que probablemente, no toda esa señal se debe al material de partida, como acabamos de señalar. Entre 192°C y 390°C se observa una pérdida de masa del 15.82% atribuida a la misma combustión y/o descomposición que en el salto anterior. En estos dos intervalos de temperatura se aprecia en la curva del calor dos pequeños saltos exotérmicos. Por último, se observa un gran salto exotérmico en el intervalo entre 390°C y 638°C, donde se aprecia la existencia de un hombro a bajas temperaturas, atribuido a la combustión/descomposición final de los grupos oxidados todavía presentes en la muestra y el resto del pico será debido a la combustión total, tanto de la base carbonosa del material como del reactivo PEI que se quemaba totalmente hasta alcanzar esa temperatura. La pérdida total en este último gran salto atribuida a todos esos fenómenos es del 68.99%.

La pérdida total de masa de la muestra OCNT-PEI es del 92.91%, algo menor que el material sin PEI (98.31%).



**Figura 3.14.** Análisis termogravimétrico y señales del EM del agua y CO<sub>2</sub> de la muestra OCNT-PEI en aire.

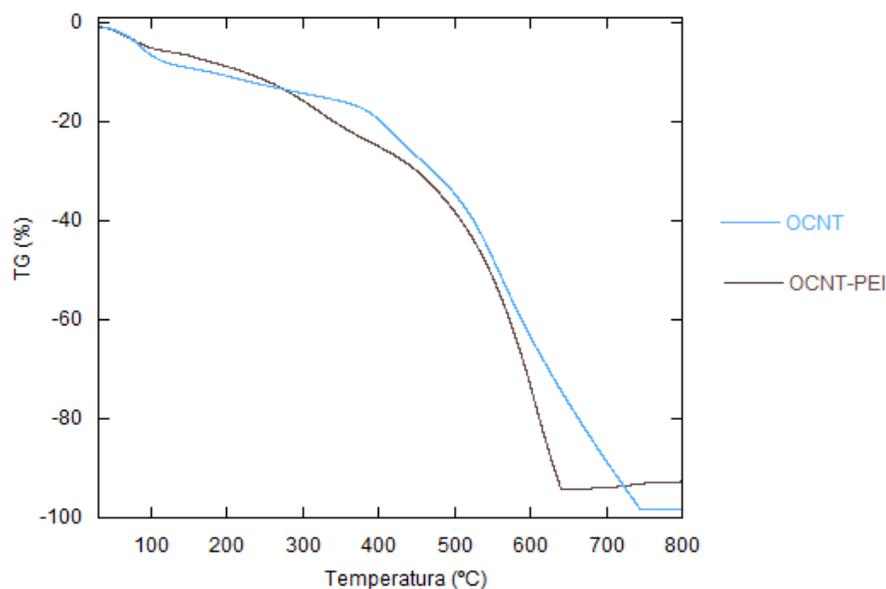
En la *Figura 3.14* en el intervalo de temperaturas entre 30°C y 160°C se observa una señal de agua, que se corresponde con la pérdida de masa por deshidratación y con el pico endotérmico, antes observados. En el siguiente intervalo de temperaturas, entre 160°C y 192°C se observa otra señal de agua que se solapa con la siguiente señal que tiene lugar entre 192°C y 390°C. En el primer intervalo de temperatura, no se observa de manera clara la señal de CO<sub>2</sub>, aunque sí que aparece claramente en el segundo intervalo, lo que quiere decir que en este último intervalo ya se está produciendo tanto la combustión/descomposición de los grupos oxidados todavía presentes en la muestra, como del reactivo PEI incorporado en el material OCNT-PEI. Finalmente, entre 390°C y 638°C se presenta una gran señal de CO<sub>2</sub> coincidente con el pico exotérmico observado en la curva de calor y que acabamos de atribuirlo a varios fenómenos de combustión/descomposición.

Si nos fijamos en los datos de la muestra OCNT-PEI de la *Tabla 3.4* y los comparamos con los datos de la muestra OCNT de la *Tabla 3.1*, observaremos que la muestra OCNT presenta una gran diferencia de pérdida de peso en el intervalo de temperatura entre 130-200°C respecto a la muestra OCNT-PEI. Es posible que sea debido a que los grupos funcionales producidos en el proceso de oxidación son más difíciles de quemar al estar unidos mediante enlace químico a la amina del reactivo PEI formando una amida.

**Tabla 3.4.** Comparación de la pérdida de masa con la temperatura de las muestras OCNT y OCNT-PEI en atmósfera de aire.

Muestra	$\Delta$ Masa (%)				$\Delta$ Masa total (%)
	30-125°C	125-192°C	192-390°C	390-638°C	
OCNT-PEI	5.51	2.59	15.82	68.99	92.91

Para un mejor análisis de las modificaciones que se han producido en la muestra OCNT una vez sintetizado con el PEI, se muestran en la *Figura 3.15* los análisis termogravimétricos de las mismas.



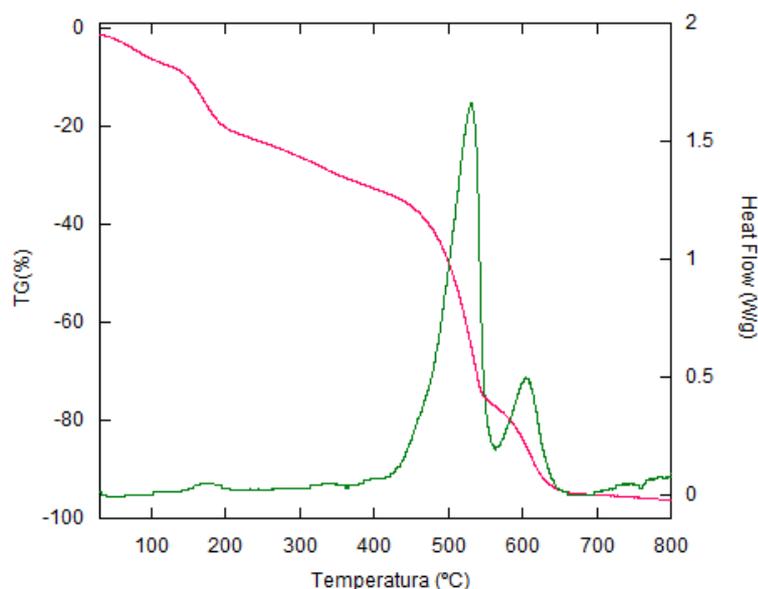
**Figura 3.15.** Comparación de los análisis termogravimétricos de las muestras OCNT y OCNT-PEI.

En ella se puede observar que, la forma de la curva se ha modificado bastante, no sólo en los distintos saltos producidos a temperatura por debajo de 640°C, comentados anteriormente, sino también por el último tramo donde se aprecia que la muestra OCNT-PEI a la temperatura de aproximadamente 640°C ya no se modifica la curva y que el salto de ese tramo tiene lugar con mayor pendiente, a diferencia de la muestra de partida OCNT que continúa su pérdida de peso hasta los 750°C. Todo esto nos indica que el reactivo PEI ha reaccionado con el material oxidado y, por lo tanto el proceso de síntesis se ha realizado.

### **Muestra OGC-PEI en atmósfera de aire**

En la *Figura 3.16* se representa el análisis termogravimétrico de la muestra de Óxido de grafeno comercial sintetizada con PEI (OGC-PEI) en atmósfera de aire desde 30°C hasta 800°C.

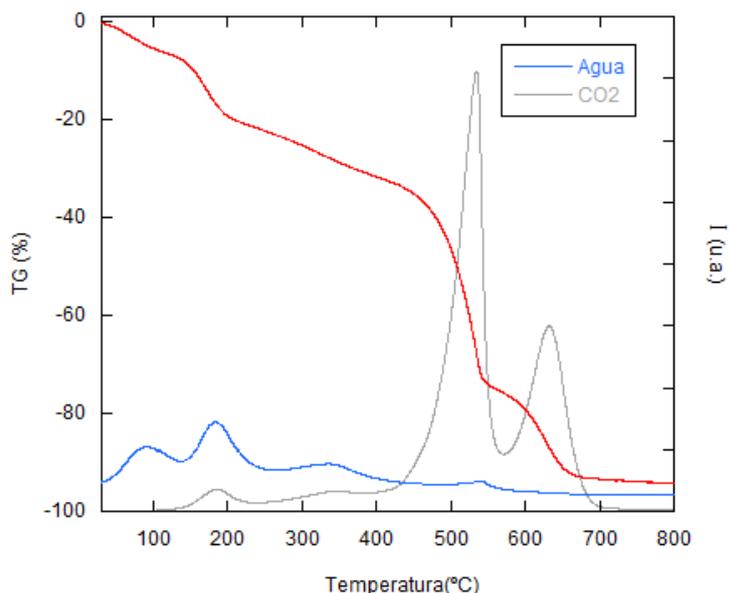
Se observa que en el intervalo de temperatura entre 30°C y 120°C la muestra OGC-PEI presenta una pérdida de masa del 6.33 %, relativa al agua de hidratación, algo menor que la muestra sin PEI, que era del 8.89%, indicando un menor carácter hidrófilo, por la presencia del PEI. Se corrobora con la presencia en la curva de calor de un pequeño pico endotérmico en ese intervalo de temperatura.



**Figura 3.16.** Análisis termogravimétrico y variación de calor de la muestra OGC-PEI en aire.

Entre 120°C y 226°C la curva del análisis térmico presenta una pérdida de masa del 14.54 %, relativa a la combustión/descomposición tanto de los grupos funcionales que posee el material oxidado, así como a la combustión del reactivo PEI incorporado en la muestra OGC. En ese intervalo de temperatura aparece un pequeño pico exotérmico debido a la emisión de calor por la combustión de los distintos grupos indicados anteriormente. Entre 226°C y 425°C se observa una pérdida de masa continua del 12.17%, algo menor a la pérdida de masa que tenía lugar en el material sin PEI. Una explicación podría ser que, debido a la formación del grupo amida al sintetizar el material con PEI, no es posible a esa temperatura la descomposición y/o combustión de esos grupos de la superficie del material oxidado. Por último, se observan dos caídas abruptas en el intervalo entre 425°C y 800°C debido a la combustión de la muestra y del PEI incorporado en la misma. Entre 425°C y 560°C tiene lugar la mayor pérdida de masa, un 42.53% que se corresponde con la combustión de la base carbonosa del material de partida y del PEI incorporado en la misma. Presenta un gran pico exotérmico en dicho intervalo. Finalmente, la muestra pierde un 18.96 % de su masa en el intervalo entre 560°C y 800°C presentando también un pico exotérmico pero mucho más pequeño, en proporción al primero, que el que se formaba cuando sólo era la muestra OGC. La pérdida total de masa de la muestra OGC-PEI es del 94.53%, algo menor que el material sin PEI.

En la *Figura 3.17* se representa la variación de la masa en % de la muestra de óxido de grafeno sintetizada con PEI (OGC-PEI) con el seguimiento de las señales del agua y CO<sub>2</sub> del espectrómetro de masas.



**Figura 3.17.** Análisis termogravimétrico y señales del EM del agua y CO<sub>2</sub> de la muestra OGC-PEI en aire.

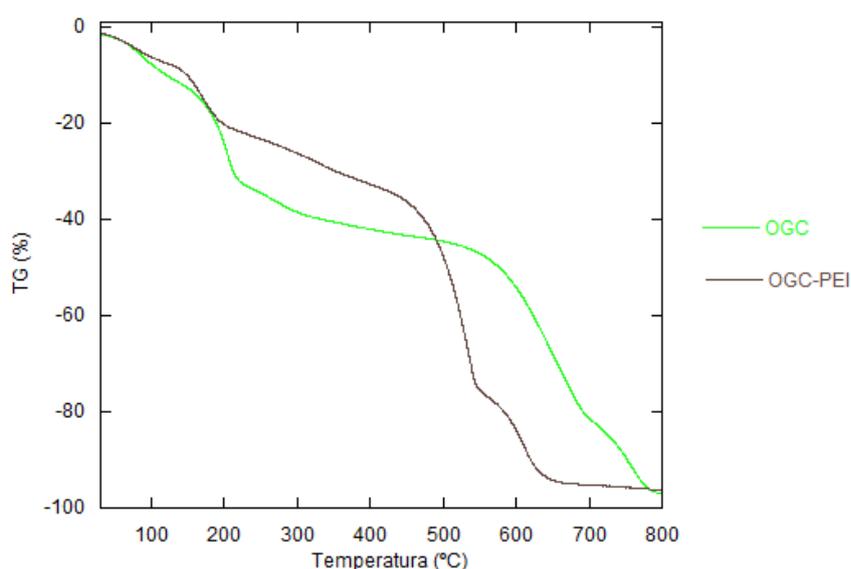
En el intervalo de temperaturas entre 30°C y 120°C se observa una señal de agua, que se corresponde con la pérdida de masa por deshidratación y con el pico endotérmico, antes observados. En el siguiente intervalo, entre 120°C y 226°C se observa otra señal de agua y una pequeña formación de CO<sub>2</sub> debida a la combustión/descomposición no sólo de los grupos oxidados que todavía tiene la muestra OGC sino también del PEI que ha reaccionado con el soporte, por lo que aparecía un pico exotérmico. En la pérdida continua de masa entre 226°C y 425°C se observa la formación de una pequeña cantidad de agua y CO<sub>2</sub>. Por el contrario, en el intervalo entre 425°C y 800°C se observan dos grandes picos de CO<sub>2</sub>, frente a una pequeña señal de agua, probablemente asociado a la combustión de la cantidad de PEI incorporado en el material, ya que a esa temperatura se observaba una pequeña señal de formación del agua (*Figura 3.12*). Estas dos señales de CO<sub>2</sub> son coincidentes con los picos exotérmicos debido a la combustión de la base carbonosa del material y en ella se encuentra englobada la señal de CO<sub>2</sub> debido a la combustión del PEI incorporado en la muestra OGC.

Se muestra en la *Tabla 3.5* los datos de la pérdida de masa de la muestra OGC-PEI con la temperatura. Si los comparamos con los datos de la muestra OGC (*Tabla 3.2*) observaremos que la muestra OGC presenta una gran diferencia de pérdida de peso en el intervalo de temperatura entre 120-226°C respecto a la muestra OGC-PEI. Es posible que sea debido a que los grupos funcionales producidos en el proceso de oxidación son más difíciles de quemar al estar unidos mediante enlace químico a la amina del reactivo PEI formando una amida como ocurría en el caso de la muestra OCNT-PEI. La pérdida total de masa es aproximadamente un 2% menor que en el material sin sintetizar.

**Tabla 3.5.** Datos de la pérdida de masa con la temperatura de la muestra OCNT-PEI en atmósfera de aire.

Muestra	$\Delta$ Masa (%)					$\Delta$ Masa total (%)
	30-120°C	120-226°C	226-425°C	425-560°C	560-800 °C	
OGC-PEI	6.33	14.54	12.17	42.53	18.96	94.53

Por otra parte, en la *Figura 3.18* se han representado las dos curvas de análisis térmicos de las muestras OGC y OGC-PEI para observar mejor los posibles cambios producidos por la incorporación del reactivo PEI.



**Figura 3.18.** Análisis termogravimétrico de las muestras: OGC y OGC-PEI en aire.

En primer lugar, se observa una clara disminución de la pérdida de masa de la muestra OGC-PEI con respecto a la muestra de partida hasta una temperatura próxima a 450°C. Por otra parte, se aprecia que se necesita una menor temperatura para que se produzca la combustión final, no sólo de la base carbonosa sino también del reactivo PEI que se encuentra presente en el material OGC-PEI (a partir de 425°C) que en la muestra sin PEI (a partir de 510°C). En definitiva, así como la muestra OCNT presentaba un perfil similar a la muestra OCNT-PEI, aquí la muestra OGC-PEI difiere en mayor medida de la muestra OGC. Este hecho indica que se ha realizado de manera satisfactoria la incorporación del reactivo PEI en la estructura del material OGC.

Finalmente se comparan en la *Tabla 3.6* las pérdidas de masa de las muestras sintetizadas con la amina PEI, pese a sus diferencias estructurales y a que se han modificado algo los valores de los rangos de la temperatura para poder realizar mejor su comparación.

La muestra OGC-PEI presenta una mayor pérdida de masa, principalmente en el intervalo entre 130-200°C, correspondiente a la combustión/descomposición de los grupos funcionales.

**Tabla 3.6.** Comparación de la pérdida de masa con la temperatura de las muestras OGC-PEI, OCNT-PEI en atmósfera de aire.

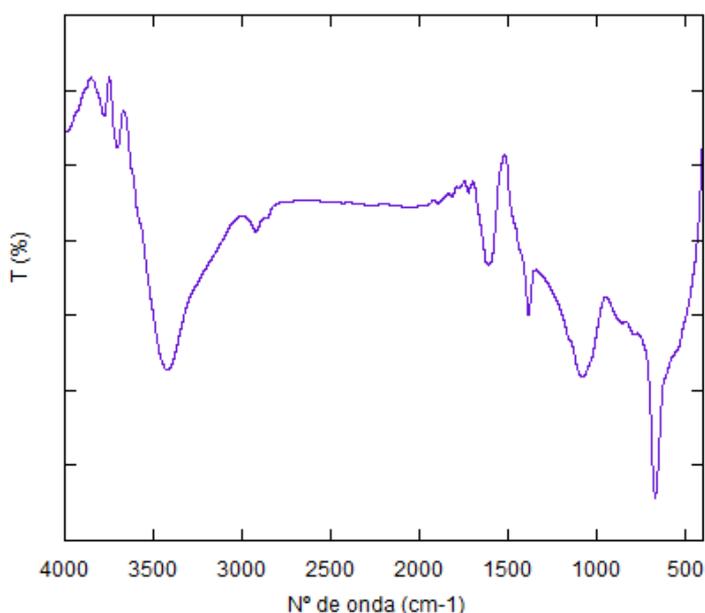
Muestra	$\Delta$ Masa (%)				$\Delta$ Masa total (%)
	30-130°C	130-200°C	200-400°C	400-800°C	
OGC-PEI	6.33	14.54	12.17	61.49	94.53
OCNT-PEI	5.51	2.59	15.82	68.99	92.91

### 3.2 Espectroscopia de Infrarrojos

En esta sección se realiza el análisis de las muestras OGC y OGC-PEI mediante Espectroscopía de Infrarrojos. En primer lugar se estudian las bandas características de la muestra OGC para posteriormente estudiar las bandas que aparecen o desaparecen después de la síntesis con el PEI en la muestra OGC-PEI.

#### Muestra óxido de grafeno comercial (OGC)

El equipo de espectroscopia de infrarrojos ofrece representaciones de la transmitancia que presenta una muestra en % en función de la longitud de onda en  $\text{cm}^{-1}$ . En la *Figura 3.19* se muestra el espectro IR de la muestra OGC.



**Figura 3.19.** Espectro IR de la muestra OGC.

En la *Figura 3.19* se observa en primer lugar una banda ancha situada en  $3418\text{ cm}^{-1}$  que se corresponde posiblemente con las vibraciones producidas en los grupos hidroxilos procedentes del agua de hidratación. Además, los grupos OH libres generan dos bandas a energías superiores que se encuentran sobre  $3770\text{ cm}^{-1}$  y  $3704\text{ cm}^{-1}$ . A continuación, aparecen dos pequeñas bandas situadas en  $2915\text{ cm}^{-1}$  y  $2855\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, que se deben a las vibraciones de los enlaces C-H de los grupos  $\text{CH}_2$  de la base carbonosa. La primera posee una energía mayor, por lo que se corresponde con un modo de tensión asimétrico, mientras que la segunda se corresponde con un modo de tensión simétrico. La banda situada a  $1603\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a los modos de vibración de tensión de los grupos carbonilo C=O, generados en el proceso de oxidación. Seguidamente aparece una banda estrecha cuyo máximo se encuentra a  $1386\text{ cm}^{-1}$ , que puede asignarse a vibraciones de flexión de C-OH junto con la banda correspondiente a las vibraciones de flexión de C-OH (fuera del plano) cuyo máximo aparece a  $666\text{ cm}^{-1}$ .

Finalmente, se observa una banda ancha e intensa situada alrededor de  $1080\text{ cm}^{-1}$  que es posible asignar a los modos de vibración de tensión de los enlaces C-O de los grupos epóxidos C-O-C característicos del óxido de grafeno.

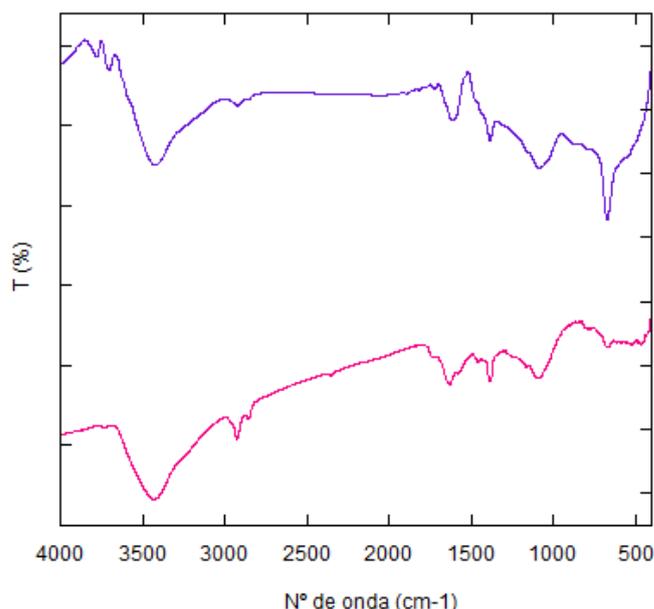
En definitiva, el óxido de grafeno comercial presenta sus bandas más características alrededor de  $1603\text{ cm}^{-1}$  y  $1080\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a las vibraciones de tensión del grupo C=O del ácido carboxílico y al grupo epóxido C-O-C respectivamente, generados en el proceso de oxidación. [20,21]

En la *Tabla 3.7* se encuentran recogidas las bandas que corresponden a los grupos funcionales más significativos de la muestra OGC.

**Tabla 3.7** Bandas características del Espectro IR de la muestra OGC.

Nº de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupo funcional
3773/3704	Modo de vibración de tensión de grupos OH libres del agua de hidratación
3418	Modo de vibración de tensión del enlace -OH del agua de hidratación
2915	Modo de vibración de tensión asimétrica del enlace C-H de los grupos $\text{CH}_2$
2855	Modo de vibración de tensión simétrica del enlace C-H de los grupos $\text{CH}_2$
1603	Modo de vibración de tensión del enlace C=O del grupo carbonilo
1386	Modo de vibración de flexión del grupo C-OH
1080	Modo de vibración de tensión del enlace C-O del grupo epóxido C-O-C
666	Modo de vibración de deformación del grupo C-OH

Por otra parte, se muestra en la *Figura 3.20* una comparación del espectro IR de la muestra OGC con el de la muestra OGC-PEI, con el fin de estudiar que grupos funcionales se han originado o bien han desaparecido en el proceso de síntesis con el PEI.



**Figura 3.20.** Espectros IR de las muestras: OGC (morado) y OGC-PEI (rosa).

Si nos fijamos en la *Figura 3.20* la banda ancha observada alrededor de  $3400\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a los modos de tensión de los grupos OH del agua de hidratación han disminuido en intensidad. Este hecho ya se ha observado en los resultados de los análisis térmicos obtenidos, en donde se comprobó que debido a la interacción de la muestra OGC con el reactivo PEI el agua de hidratación disminuía (Tabla 3.2 y 3.5). Además, las bandas con energías mayores alrededor de  $3700\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a los grupos OH libres han desaparecido. Sin embargo, alrededor de  $3400\text{ cm}^{-1}$  la banda se atribuye también a los modos de tensión de los grupos N-H característicos de la amida, por lo que la intensidad no decrece notablemente. Además, aparece una nueva banda sobre  $1621\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a los modos de flexión de los grupos N-H presentes en el reactivo PEI. Las bandas debidas a los modos de tensión de los grupos  $\text{CH}_2$  tanto simétrico como asimétrico se pronuncian. Este hecho es atribuido a la mayor cantidad de grupos  $\text{CH}_2$  como consecuencia de la introducción del reactivo PEI en la muestra OGC. Finalmente, la banda de  $666\text{ cm}^{-1}$  debida a los modos de vibración de deformación de C-OH se observa mucho menos intensa, probablemente debido a la sustitución de esos grupos por la amina correspondiente. Por lo tanto, es posible afirmar y corroborar los resultados obtenidos en los análisis térmicos, que mostraban que se había producido la síntesis con la amina PEI formando una amida. [22]

## 4. CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS

Como conclusión general, es posible afirmar que se ha avanzado en la búsqueda de un proceso de modificación eficiente en nanomateriales como el Óxido de Grafeno o Nanotubos de Carbono. A continuación, se muestran las conclusiones más importantes obtenidas referentes a los objetivos más específicos del trabajo realizado:

- Los materiales carbonosos oxidados de partida (OGC y OCNT) se han caracterizado mediante Análisis Térmicos/Espectrometría de Masas (ATG/EM) para determinar la presencia de los grupos oxidados. Con estas técnicas se ha comprobado que hay una mayor cantidad de grupos oxidados en la muestra OGC ( $\approx 33\%$ ) que en la muestra OCNT ( $\approx 18\%$ ).
- Se han sintetizado con éxito las muestras de Óxido de Grafeno comercial (OGC-PEI) y Nanotubos de Carbono oxidados (OCNT-PEI) funcionalizadas con la amina PEI para su posterior aplicación en la captura de  $\text{CO}_2$ .
- Las técnicas de caracterización empleadas (ATG, CDB, EM e IR) han resultado de gran utilidad, permitiendo demostrar la existencia de grupos oxidados funcionales generados en el proceso de oxidación y la formación de la amida en la síntesis con el PEI.
- Se ha desarrollado un programa informático (ImportarSac) que permite realizar de una manera más eficiente la extracción y análisis de datos del software específico del espectrómetro de masas. Añade la posibilidad de análisis de la señal de una determinada masa dentro de un espectro continuo de masas.

Por último, cabe señalar posibles nuevas rutas de investigación y desarrollo para la continuación del estudio realizado en este TFG. En primer lugar, determinar el contenido de nitrógeno químicamente incorporado en cada uno de los materiales de naturaleza carbonosa utilizados. En segundo lugar, realizar isotermas de adsorción de  $\text{CO}_2$  para estudiar su posible aplicación como adsorbente.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] T. F. Stocker, D. Qin, G. Plattner, M. M. B. Trignor, S. K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, y. Xia, V. Bex, P. M. Midgley. "Cambio climático 2013, Bases físicas". *Grupo intergubernamental de expertos sobre el cambio climático*, 2-3, 2013.
- [2] S. Iijima. "Helical microtubules of graphitic carbon". *Nature*, 354 (6348), 56–58, 1991.
- [3] A. K. Geim, K. S. Novoselov. "The rise of graphene". *Nature Materials*, 6, 183-191, 2007.
- [4] C. Bussy, H. Ali-Boucetta, K. Kostarelos. "Safety Considerations for Graphene: Lessons Learnt from Carbon Nanotubes". *Acc. Chem. Res*, 46 (3), 692-701, 2013.
- [5] B. C. Brodie. "On the Atomic Weight of Graphite". *Phil. Trans R. Soc. London*, 149 249-259, 1859.
- [6] W. S. Hummers, R. E. Offeman. "Preparation of Graphitic Oxide". *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 1339–1339, 1958.
- [7] H. Bai, C. Li, G. Shi. "Functional composite materials base on chemically converted graphene". *Adv Mater.*, 9, 1089-1115, 2011.
- [8] D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff. "The chemistry of graphene oxide". *Chem Soc Rev.*, 39(1), 228-240, 2010.
- [9] Y. Chiang, W. Lin, Y. Chang. "The influence of treatment duration on multi-walled carbon nanotubes functionalized by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> oxidation". *Applied Surface Science*, 257(6), 2401–2410, 2011.
- [10] A. Hirsch. "Functionalization of Single-walled Carbon Nanotubes". *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, 1105-1136, 2006.
- [11] E. T. Thostenson, T. W. Chou. "Processing structure-multi-functional property relationship in carbon nanotube/epoxy composites". *Carbon*, 3022-3029, 2006.
- [12] A. N. Enyashin, A. L. Ivanovskii. "Functionalization of carbon nanotubes by covalently bonded graphite nanoplatelets: a theoretical study". *Mendeleev Commun.*, 17(4), 199-201, 2007.
- [13] L. Kou, H. He, C. Gao. "Click chemistry approach to functionalize two-dimensional macromolecules of graphene oxide nanosheets". *Nano-Micro Lett.*, 2, 177, 2010.
- [14] L. Zhang, Z. Lu, Q. Zhao, J. Huang, H. Shen, Z. Zhang. "Enhanced Chemotherapy Efficacy by Sequential Delivery of siRNA and Anticancer Drugs Using PEI-Grafted Graphene Oxide". *Small*, 4, 460-464, 2011.

- [15] Y. Lv, L. Tao, S. W. A. Bligh, H. Yang, Q. Pan, L. Zhu. "Targeted delivery and controlled release of doxorubicin into cancer cells using a multifunctional grapheme oxide". *Materials Science and Engineering C*, 59, 652-660, 2016.
- [16] E. Kaiser, R. L. Colescott, C. D. Bossinger, P. I. Cook. "Color test for detection of free terminal amino groups in the solid-phase synthesis of peptides". *Anal. Biochem.*, 34, 595-598, 1970.
- [17] D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, "Principios de análisis instrumental". *CENCAGE Learning Editores*, 6 edición, 550-570, 2008.
- [18] J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, "The role of surface chemistry in catalysis with carbons". *Catalysis Today*, Vol. 150 1-2, 2-7, 2010.
- [19] A.B. Dongil, L. Pastor-Pérez, J.L.G. Fierro, N. Escalona, A. Sepúlveda-Escribano. "Effect of the surface oxidation of carbon nanotubes on the selective cyclization of citronellal". *Applied Catalysis A: General*, 324, 25-31, 2016.
- [20] F. Zhang, H. Jiang, X. Li, X. Wu, H. Li. "Amine-functionalized GO as an active and reusable acid-base bifunctional catalyst for one-pot cascade reactions". *ACS Catalysis*, vol. 4, nº 2,394-401, 2013.
- [21] S. Mallakpour, A. Zadehnazari. "Functionalization of multi-wall carbon nanotubes with amino acid and its influence on the properties of thiadiazol bearing poly(amide-thioester-imide) composites". *Synthetic Metals*, 169, 1-11, 2013.
- [22] K. A. Rubinson, J. F. Rubinson. "Análisis Instrumental". *Ed. Pearson Educación*, 1 edición, 2001.

## **ANEXO 1: Lista de acrónimos**

<b>ATG</b>	Análisis Termogravimétrico
<b>CDB</b>	Calorimetría Diferencial de Barrido
<b>CNT</b>	Nanotubos de Carbono
<b>DWCNT</b>	Double Wall Carbon Nanotube
<b>EDC</b>	1-(3-Dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimide hydrochloride
<b>EM</b>	Espectrometría de Masas
<b>IR</b>	Espectroscopia de Infrarrojos
<b>MWCNT</b>	Multi Wall Carbon Nanotube
<b>OCNT</b>	Nanotubos de Carbono oxidados
<b>OCNT-PEI</b>	OCNT sintetizado con Polietilenimina
<b>OGC</b>	Óxido de Grafeno comercial
<b>OGC-PEI</b>	OGC sintetizado con Polietilenimina
<b>PEI</b>	Polietilenimina
<b>PM</b>	Peso Molecular
<b>SWCNT</b>	Single Wall Carbon Nanotube
<b>u.a.</b>	Unidades arbitrarias
<b>u.m.a</b>	Unidad de masa atómica

## ANEXO 2: Código del programa

```
#If Win64 Then
Declare PtrSafe Function FindWindow Lib "user32" Alias "FindWindowA" (ByVal lpClassName As String, ByVal
lpWindowName As String) As Long
#Else
Declare Function FindWindow Lib "user32" Alias "FindWindowA" (ByVal lpClassName As String, ByVal
lpWindowName As String) As Long
#End If
```

---

Sub SeleccionFichero()

```
Dim RutaArchivo As String
On Error Resume Next
```

```
MyPath = Application.ActiveWorkbook.Path
ChDrive MyPath
ChDir MyPath
```

```
RutaArchivo = Application.GetOpenFilename(Title:="Selección ficheros muestra", filefilter:="Ficheros Scan
 (*.sac), *.sac")
```

```
If Not RutaArchivo = "Falso" Then
    a = InStrRev(RutaArchivo, "\")
    If a > 0 Then Cells(3, 6) = Mid(RutaArchivo, a + 1)
End If
```

End Sub

---

Sub Espera(s)

```
a = Timer
While Abs(Timer - a) < s
    DoEvents
Wend
```

End Sub

---

Function ActivarV(v)

```
On Error GoTo ErrorV
Handle = 0
a = Timer

While Handle = 0 And Abs(Timer - a) < 5
    Handle = FindWindow(vbNullString, v)
    DoEvents
Wend
```

```
If Handle = 0 Then GoTo ErrorV
AppActivate v
ActivarV = True
```

Sal:

```
Exit Function
```

ErrorV:

```
ActivarV = False
Resume Sal
```

End Function

Sub Botón1\_Haga\_clic\_en()

Dim ReturnValue, I

Application.ScreenUpdating = True  
Sheets("Programa").Select  
Cells(1, 1).Value = 0  
Cells(2, 1).Value = 0  
Application.ScreenUpdating = False

t = Replace(Cells(5, 6), ",", ".")  
t = Val(t) / 10  
a = Dir(Application.ActiveWorkbook.Path & "\\*.asc")

If a <> "" Then Kill Application.ActiveWorkbook.Path & "\\*.asc"

NP = "[D1] Display Saved Values < " & Cells(3, 6).Value & ">"  
If Not ActivarV(NP) Then MsgBox "El programa no está abierto", vbCritical, "ERROR": Exit Sub

SendKeys "%F", True  
SendKeys "v", True

Espera t  
NP = "Guardar como"

If Not ActivarV(NP) Then MsgBox "El programa no está abierto", vbCritical, "ERROR": Exit Sub

SendKeys Application.ActiveWorkbook.Path & "\Ciclo0", True  
SendKeys "%g", True

Espera t

cHoja = "Ciclo0.asc"  
Importar (Application.ActiveWorkbook.Path & "\" & cHoja)

Sheets("Informe").Select  
Cells.Select  
Selection.ClearContents

Sheets("Aux").Select  
tCiclos = Cells(4, 4).Value  
Fila0 = buscarScan("ScanData", 1)  
ActiveCell.SpecialCells(xlLastCell).Select  
Filaf = ActiveCell.Row

Range("A1:F" & Fila0 - 4).Select  
Selection.Copy  
Sheets("Informe").Select  
Range("A1").Select  
ActiveSheet.Paste  
Range("B2").Select

Sheets("Datos").Select  
Cells.Select  
Selection.ClearContents  
Cells(1, 1).Value = "MASA"

Sheets("Aux").Select  
Range("A" & Fila0 + 1 & ":A" & Filaf).Select  
Selection.Copy

```

Sheets("Datos").Select
Cells(2, 1).Select
ActiveSheet.Paste

Columns("A:A").Select
Selection.Interior.Color = RGB(151, 72, 7)
Selection.Borders.LineStyle = xlContinuous
Selection.Font.Color = RGB(255, 255, 255)
Selection.NumberFormat = "0.00"

Sheets("Programa").Select
Cells(7, 8).Value = " de " & tCiclos
nciclos = Cells(7, 6).Value
If nciclos > tCiclos Then nciclos = tCiclos
If Cells(10, 1).Value Then nciclos = tCiclos: Cells(7, 6).Value = tCiclos

For n = 1 To nciclos
    Application.ScreenUpdating = True

    Sheets("Programa").Cells(1, 1).Select
    Cells(1, 1).Value = n
    Application.ScreenUpdating = False

    NP = "[D1] Display Saved Values < " & Cells(3, 6).Value & " >"

    If Not ActivarV(NP) Then MsgBox "El programa no está abierto", vbCritical, "ERROR": Exit Sub

    SendKeys "%D", True
    SendKeys "v", True

    Espera t
    NP = "scan analog display"

    If Not ActivarV(NP) Then MsgBox "El programa no está abierto", vbCritical, "ERROR": Exit Sub

    If Fila0 > 25 Then SendKeys "{TAB}", True
    SendKeys n, True
    SendKeys "{TAB}", True
    SendKeys "{TAB}", True
    SendKeys "{TAB}", True
    SendKeys "{ENTER}", True

    Espera t
    SendKeys "%F", True
    SendKeys "v", True

    Espera t
    NP = "Guardar como"
    If Not ActivarV(NP) Then MsgBox "El programa no está abierto", vbCritical, "ERROR": Exit Sub

    SendKeys Application.ActiveWorkbook.Path & "\Ciclo" & n, True
    SendKeys "%g", True
    Espera t
Next

For n = 1 To nciclos
    Application.ScreenUpdating = True
    Sheets("Programa").Select
    Cells(2, 1).Value = n
    Application.ScreenUpdating = False
    cHoja = "Ciclo" & n & ".asc"

```

```

        Importar (Application.ActiveWorkbook.Path & "\" & cHoja)
        Sheets("Aux").Select
        Range("B" & Fila0 + 1 & ":B" & Filaf).Select
        Selection.Copy
        Sheets("Datos").Select
        Cells(2, n + 1).Select
        ActiveSheet.Paste
        Cells(1, n + 1).Value = n
    Next

    Cells(1, 1).Select
    Sheets("aux").Select
    Cells.Select
    Selection.ClearContents
    Sheets("datos").Select
    Cells(1, 1).Select
    a = Dir(Application.ActiveWorkbook.Path & "\*.asc")
    If a <> "" Then Kill Application.ActiveWorkbook.Path & "\*.asc"

    Application.ScreenUpdating = True
    'Windows(ActiveWorkbook.Name).Activate
End Sub

```

---

```

Function buscarScan(b, nf)
    f = nf
    While Sheets("Aux").Cells(f, 1).Value <> b Or f > 64000
        f = f + 1
    Wend
    buscarScan = f
End Function

```

---

```

Sub Importar(xHoja)
    p = ActiveWorkbook.Name
    Workbooks.OpenText Filename:= _
    xHoja, Origin:=xlMSDOS, _
    StartRow:=1, DataType:=xlDelimited, TextQualifier:=xlDoubleQuote, _
    ConsecutiveDelimiter:=False, Tab:=True, Semicolon:=False, Comma:=False _
    , Space:=False, Other:=False, FieldInfo:=Array(1, 1), _
    TrailingMinusNumbers:=True
    Cells.Select
    Selection.Copy
    'p = ActiveWorkbook.Name
    Windows(p).Activate
    Sheets("Aux").Select
    Cells.Select
    ActiveSheet.Paste
    Application.CutCopyMode = False
    rh = InStrRev(xHoja, "\")
    If rh > 0 Then h = Mid(xHoja, rh + 1)
    Windows(h).Close
    Sheets("Programa").Select
    Cells(1, 1).Select
End Sub

```

---

```

Sub BorrarH(h)
    Sheets(h).Select
    Cells.Select

```

```
Selection.ClearContents
End Sub
```

---

```
Sub Copiadatos(n)
```

```
Sheets("Datos").Select
Rows(n & ":" & n).Select
Selection.Copy
Sheets("Grafica").Select
Rows("4:4").Select
ActiveSheet.Paste
Sheets("Datos").Select
Rows("1:1").Select
Application.CutCopyMode = False
Selection.Copy
Sheets("Grafica").Select
Rows("2:2").Select
ActiveSheet.Paste
Cells(1, 2).Value = Cells(4, 1).Value
Cells(1, 1).Value = "Masa"
Cells(2, 1).Value = "Ciclo"
Cells(3, 1).Value = "Temperatura"
Cells(4, 1).Value = "Intensidad"
Range("2:2").Interior.Color = RGB(255, 255, 0)
'Selection.Borders.LineStyle = xlContinuous
Range("2:200").Font.Color = RGB(0, 0, 0)
Range("3:3").Interior.Color = RGB(255, 255, 255)
Range("4:4").Interior.Color = RGB(255, 255, 255)
Range("3:4").Borders.LineStyle = xlContinuous
```

```
End Sub
```

```
Private Sub Worksheet_BeforeDoubleClick(ByVal Target As Range, Cancel As Boolean)
a = ActiveCell.Row
```

```
AT = Sheets("Programa").Cells(14, 6).Value
tc = Sheets("Programa").Cells(16, 6).Value
Tcte = Sheets("Programa").Cells(18, 6).Value
```

```
BorrarH "Grafica"
Copiadatos a
```

```
tc = tc / 60
Tcte = Tcte / 60
t = Tcte / tc 'numero de ciclos para estabilizar T
e = Int(t) 'ciclo antes de que comience a subir la temperatura
d = t - e 'decimal de 5.7
d1 = (1 - d) * tc
Tciclo = tc * AT 'lo que se calienta en cada ciclo
Tc1 = 30 + d1 * AT 'Temperatura en el primer ciclo de calentamiento, a partir de aqui ya es sumar el AT
Cini = e + 1
nciclos = Sheets("Programa").Cells(7, 6).Value
For n = Cini To nciclos
    Sheets("Grafica").Cells(3, n + 1).Value = Tc1 + (n - Cini) * Tciclo
Next
```

```
End Sub
```