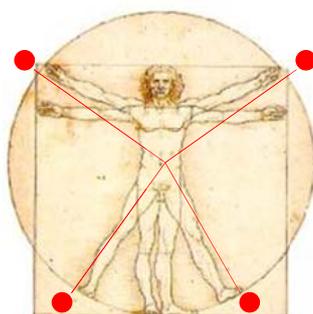


TECNOLOGÍ@ y DESARROLLO

Revista de Ciencia, Tecnología y Medio Ambiente

VOLUMEN XIII. AÑO 2015

SEPARATA



INFLUENCIA DEL AGUA EN LA FORMACIÓN DE CARBON NANO-ONIONS EN DEPÓSITOS DE HOLLÍN

Tomás García Martín, Pedro Rincón Arévalo, Gemma Campos Martín



UNIVERSIDAD ALFONSO X EL SABIO
Escuela Politécnica Superior
Villanueva de la Cañada (Madrid)

© Del texto: Tomás García Martín , Pedro Rincón Arévalo, Gemma Campos Martín
Mayo, 2015.

<http://www.uax.es/publicacion/influencia-del-agua-en-la-formacion-de-carbon-nano-onions-en-depositos.pdf>

© De la edición: *Revista Tecnol@ y desarrollo*

Escuela Politécnica Superior.

Universidad Alfonso X el Sabio.

28691, Villanueva de la Cañada (Madrid).

ISSN: 1696-8085

Editor: Javier Morales Pérez – tecnologia@uax.es

No está permitida la reproducción total o parcial de este artículo, ni su almacenamiento o transmisión ya sea electrónico, químico, mecánico, por fotocopia u otros métodos, sin permiso previo por escrito de la revista.

INFLUENCIA DEL AGUA EN LA FORMACIÓN DE CARBON NANO-ONIONS EN DEPÓSITOS DE HOLLÍN

Tomás García Martín (a), Pedro Rincón Arévalo (b), Gemma Campos Martín (c)

(a) Dr. en Ingeniería Química. Instituto de Logística y Transporte. Universidad Camilo José Cela, tgmartin@ucic.es. (b) Dr. en Ingeniería Química. Dpto. de Tecnología Industrial. Universidad Alfonso X El Sabio. Avda. de la Universidad 1, 28691, Villanueva de la Cañada, Madrid, princon@uax.es. (c) Dr. en Ingeniería de Medioambiente, CIEMAT, gemmacampos70@yahoo.es

RESUMEN: En el presente trabajo se indican las diferentes estructuras de los agregados de hollín producidos por la pirólisis de propano. Uno de los aspectos más significativo de este estudio es el hallazgo de Carbon Nano-onions (CNOs) entre los depósitos analizados. Cabe señalar que los CNOs se generan tan sólo cuando la temperatura de la superficie de deposición es superior o próxima a 450 K. Pero, siempre que la temperatura es inferior o alrededor de 400 K la formación de CNOs se detiene. Se concluye que las moléculas de agua condensadas en el interior de los depósitos son las responsables de este efecto. Además se muestra un sistema experimental con el que se puede estudiar el transporte y la deposición de partículas de hollín sobre una superficie de Al a distintas temperaturas. De la combustión de la mezcla de nitrógeno, oxígeno y propano se obtiene una corriente formada de los productos de combustión y de las partículas de hollín diluidas en su interior. Dicha corriente arrastra las partículas de hollín hasta una superficie donde se depositan. La rapidez con que se adhieren las partículas se mide por medio de "Medida Instantánea de la Reflectividad". También, se examinan tanto la morfología como los tamaños de los agregados de hollín mediante SEM y HRTEM.

PALABRAS CLAVE: Carbon Nano-onions (CNOs), HRTEM, SEM, carbón grafitizante (GC), carbón no grafitizante (NGC).

ABSTRACT: In this paper the different structures of the aggregates of soot produced by the pyrolysis of propane are described. One of the most significant aspects of this study is the finding CNOs between the deposits analyzed. Moreover, it should be noted that CNOs are generated only when the surface temperature is greater than or close to 450 K. When the surface temperature is less than or close to 400 K the formation of CNOs stops. This paper concludes that the condensed water molecules inside the tanks are responsible for this effect. Additionally, an experimental system is presented, by which transport and deposition of soot particles on an aluminum surface at different temperatures can be studied. From the combustion of a mixture of nitrogen, oxygen and propane a current stream is obtained. This current carries the soot particles to the surface where they are deposited. The speed by which the particles adhere is measured by means of the technique of "Instant Reflectivity Measurement". Both the morphology and the sizes of the aggregates of soot by SEM and HRTEM are also examined.

KEY-WORDS: Carbon Nano-onions (CNOs), HRTEM, SEM, graphitizing carbon (GC), non-graphitizing carbon (NGC).

SUMARIO: 1. Introducción, 2.1 Sistema experimental y procedimiento, 2.2 Resultados y análisis de aplicar la técnica "Medida Instantánea de la Reflectividad", 2.3 Resultados y análisis de las imágenes obtenidas por HRTEM, 2.4 Resultados del análisis de la segunda muestra por medio de difracción de rayos X. 2.5 Resultados y análisis de las imágenes obtenidas por SEM, 2.6 Velocidad de crecimiento del hollín, 2.7 Discusión de los resultados, 3. Conclusiones, 4. Agradecimientos, 5. Bibliografía.

1. Introducción

El carbono es uno de los elementos más singulares en la naturaleza. De la unión de sus átomos se obtienen diferentes estructuras o formas alotrópicas. Las más conocidas son el grafito y el diamante. Pero desde el descubrimiento del fullereno C_{60} han surgido otras nuevas formas, cuyas dimensiones son del orden de un nanómetro, como son: nanotubos CNT, fullerenos de mayor tamaño (C_{70} , C_{120} ,...), nanotoriodes (nanotorus), CNOs y el último, el grafeno (véase figura 1 y 2) [1].

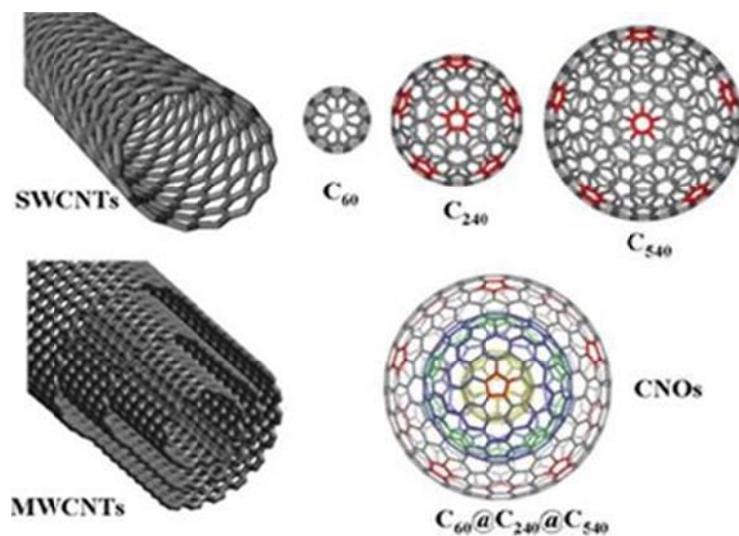


Figura 1. Diferentes estructuras del carbono: nanotubo con una sola capa (SWCNT), nanotubo con capas múltiples (MWCNT), fullerenos (C_{60} , C_{120} y C_{540}) y el último CNO.

Se considera que la estructura del CNOs (Carbon Nano-onions) se deriva de la del C_{60} la cual está formada de 60 átomos de C que se sitúan sobre una red. Ésta no es un plano bidimensional, sino una estructura tridimensional con forma cuasi-esférica como se puede apreciar en la figura 3. Los átomos de carbono enlazados en dicha red forman hexágonos y pentágonos unidos por sus lados. Los anillos pentagonales son los que proporciona la curvatura y el aspecto cuasi-esférico [2].

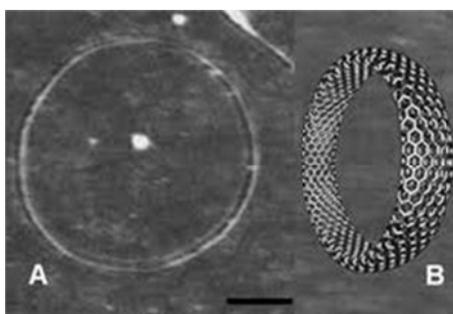


Figura 2. (a)

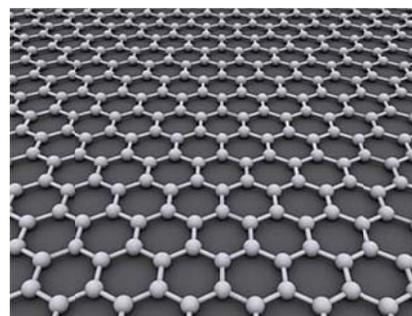


Figura 2. (b)

Figura 2. Diferentes nanoestructuras del carbono: (a) nanotorus y (b) grafeno.

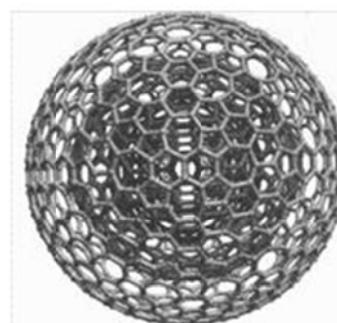
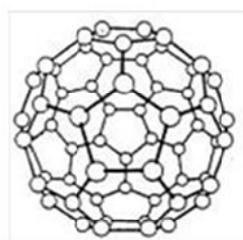


Figura 3. Diferencias entre la Configuración del C_{60} y la de un CNO. Ambas están constituidas por pentágonos y hexágonos.

S. Iijima, en 1980, descubre los CNOs en los depósitos de carbono originados a partir de la evaporación de carbón negro sobre una superficie cristalina [3]. En este estudio se señala que un Carbon Nano-onion se caracteriza por estar constituido por un conjunto de capas concéntricas y que la distancia entre dos capas consecutivas es próxima a 0,34 nm. Kroto y McKay [4-5] describen las estructuras descubiertas en 1980 como un conjunto de capas formadas de hexágonos y pentágonos que se crean en la nucleación de los átomos de carbono sublimados en el experimento de Iijima. Ellos proponen que cada capa es un fullereno. La configuración de todas las capas de nano carbon-onion es similar a las de una cebolla; aunque, cada envoltorio es un fullereno de diferente tamaño. Esta es la razón por la que se denominan a estas partículas como fullerenos multicapas o Carbon Nano-onions [6]. Cada capa anida en su interior a otro fullereno de menor diámetro. Iijima en 1987 propone que la partícula que anida en el centro es la molécula C_{60} [7]. En los trabajos de Kroto y McKay indican que un nano-

onion es un conjunto de fullerenos anidados entre sí que siguen la serie de Goldberg: $C_{60}@C_{240}@C_{540}\dots$. En 1992, ellos describen cada capa como un icosaedro formado por 20 triángulos que a su vez están compuestos de hexágonos (véase figura 3). Los pentágonos están situados estratégicamente en los vértices de los triángulos [4-5]. M. Terrones y sus colaboradores establecen otras dos nuevas series: $C_{140}@C_{380}@C_{740}\dots$ y $C_{260}@C_{560}@C_{980}\dots$ [8].

Hay que destacar que en este momento es difícil hallar estas partículas en la naturaleza. De hecho, P. Fraundorf y M. Wackenhut del departamento de Física y Astronomía de la Universidad de Missouri-St. Louis en 2002 observan fullerenos multicapas en restos de meteoritos [9]. En el caso específico de su molécula predecesora, el Buckminster fullereno C_{60} , inicialmente se descubrió en los espectros de absorción de polvo interestelar [2]. No obstante, investigaciones posteriores muestran la existencia del C_{60} entre las partículas de hollín procedentes de la combustión de diferentes materiales [10].

Actualmente se conocen los siguientes métodos para sintetizar este tipo de nanopartículas:

D. Ugarte de la escuela Politécnica de Lausana, en 1992, es el primero en inducir fullerenos multicapa por medio de irradiación de electrones. En esta técnica se irradia un haz de electrones sobre carbón amorfo en el interior de un microscopio electrónico de transmisión (HRTEM) a 300 kV. La radiación genera estructuras de fullerenos multicapas con formas cuasi esféricas de dos tipos: una con 47 nm de diámetro que contiene 70 capas y otra con 2,74 nm de tamaño que alberga cuatro envoltorios [11].

Cabe señalar que los nano-onions producidos por este procedimiento, en el que hollín es sometido a una irradiación de un haz de electrones, no son estables. G. Lulli, A. Parisoni y G. Mattei [12] demuestran que si cesa la emisión de electrones sobre la muestra, inmediatamente después el carbono compuesto de CNOs se retornan a su estado inicial, carbón amorfo.

Por otra parte, A. Walt y D. Ugarte en 1993 revelan que al calentar una muestra metálica cubierta de hollín a una temperatura superior a 2000 °C, el hollín se convierte en un conjunto de nano-onions. Este fenómeno se puede apreciar en la figura 4. El diámetro de estas últimas moléculas varía entre 4 nm y 10 nm [13].

Otro procedimiento para obtener fullerenos multicapas es el denominado de implantación de iones de carbono (Carbón-Ion Implantation) y fue elaborado por T. Cabioch, J. P. Riviera y J. Delafond en 1995. En una cámara de vacío se expone una lámina de Cu a elevada temperatura (700 °C) a un flujo de iones de Carbono (C^+) acelerados por una diferencia de potencial de 120 kV. Al cabo de seis horas, se forma una capa de fullerenos multicapa sobre el metal cuyos radios varían entre 3,78 nm y 137,56 nm [14].

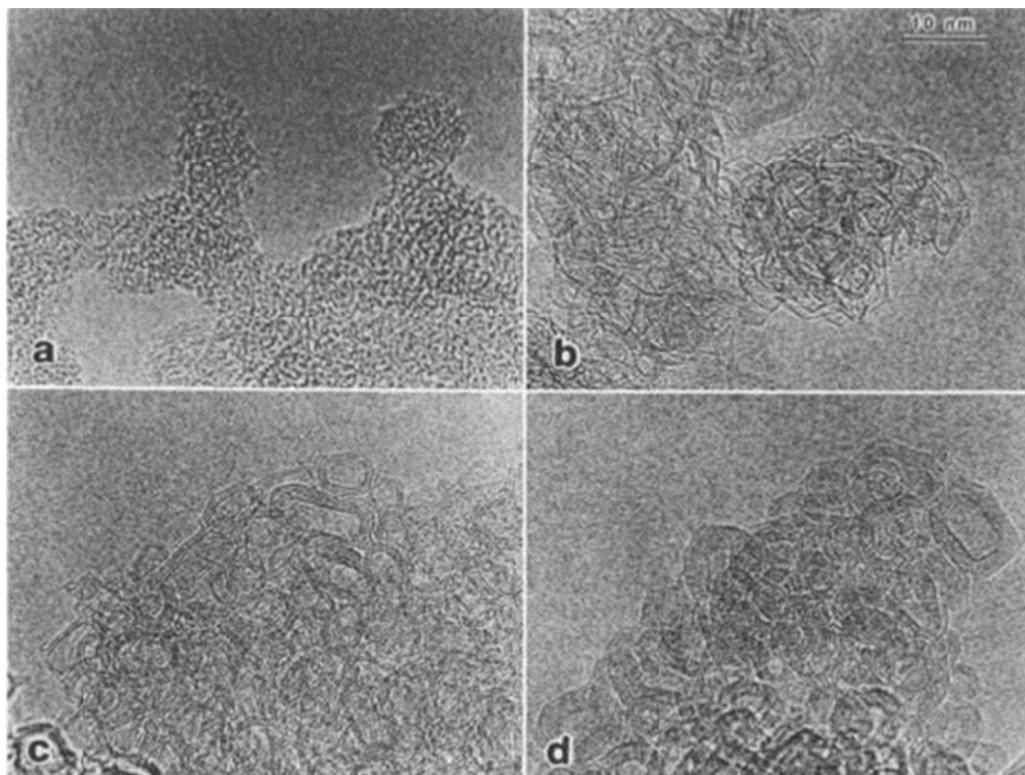


Figura 4. Micrografías HRTEM del alineamiento térmico del hollín. a) Estructura del hollín antes del calentamiento. b) Alineamiento tras 18 h de calentamiento y alcanzar 1700 °C de temperatura. c) Transformación del hollín al elevar su temperatura desde 1700 °C hasta 2100 °C durante 1 h. d) Formación de nanopartículas al calentar una hora más y aumentar la temperatura a 2250 °C.

Además, en 2001 N. Sano, H. Wang, M. Chhowalla, I. Alexyrou y G. A. J. Amaratunga diseñan otro método para generar fullerenos multicapas. Sumergen un par de electrodos de grafito en el interior de una cubeta que contiene agua destilada. Entre el cátodo y ánodo se aplica una diferencia de voltaje entre 16 V y 17 V y una corriente de 30 A. La descarga eléctrica produce nano-onions cuyo diámetro medio está comprendido entre 25 nm y 30 nm [15].

Otra técnica totalmente diferente para obtener fullerenos multicapas fue descubierta en 1994 por V. L. Kuznetsov y V. Butenko [16-17]. Se basa en el alineamiento térmico de una muestra de nano-diamantes. Estos son resultado de una detonación. Se introducen en una cámara de vacío y se eleva la temperatura progresivamente desde 1170 K hasta 2140 K. Finalmente, se convierte las partículas de nanodiamantes en fullerenos multicapas. Otro método, capaz de sintetizar elevadas cantidades de esta sustancia, está basado en la deposición termoquímica de vapor de nano-onions sobre Co y Co-SiO₂ [18].

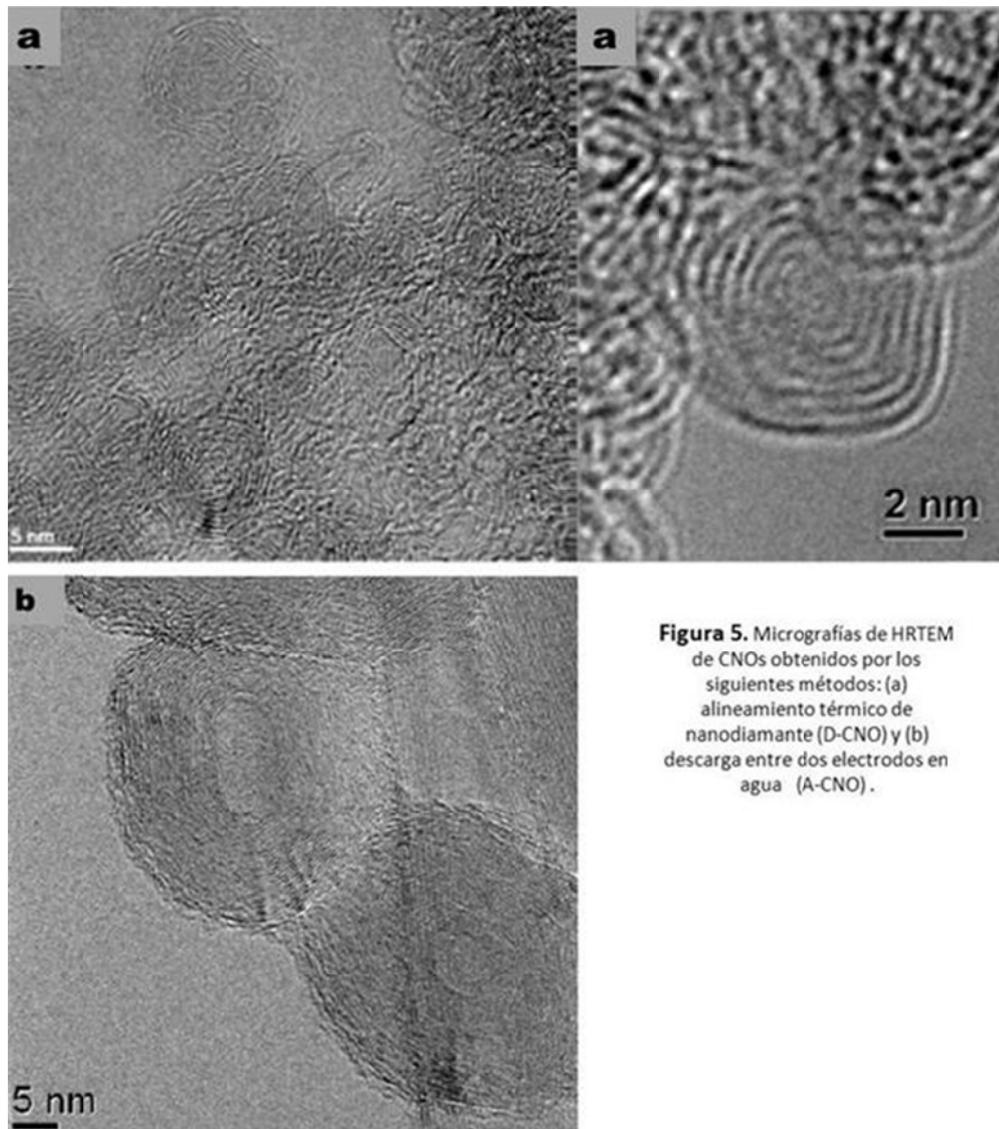


Figura 5. Micrografías de HRTEM de CNOs obtenidos por los siguientes métodos: (a) alineamiento térmico de nanodiamante (D-CNO) y (b) descarga entre dos electrodos en agua (A-CNO).

Respecto la utilización de la combustión como método para sintetizar nanopartículas, un grupo dirigido por J. B. Howard en 1991 obtiene las moléculas C_{60} y C_{70} de la combustión de Benceno con Oxígeno [19]. Continuó en esta línea de investigación, J. B. Howard y D. F. Kronholm perfecciona este procedimiento y actualmente se sintetizan fullerenos (C_{60} y C_{70}) a escala industrial y con bajo coste [20]. Otro método habitual es introducir una rejilla metálica en el interior de una llama. En ella se van depositando nanopartículas [21]. El procedimiento más reciente, que sigue esta línea de investigación y obtiene CNOs, se desarrolló en 2010. Los CNOs del hollín son resultados de la combustión de etileno. La corriente de los productos de la combustión arrastran el hollín hasta hilos de Ni donde se depositan. La llama está

sometida a una onda acústica cuya frecuencia varía entre 20 Hz y 70 Hz durante el proceso de deposición [22]. Esta técnica no permite obtener elevadas concentración de CNOs.

Actualmente, se producen CNOs por dos procedimientos que se han citado anteriormente. El primero está basado en descarga entre dos electrodos de carbono en el interior de agua destilada [15] y los fullerenos multicapas sintetizados por esta vía se denominan A-CNOs. El segundo procedimiento es el alineamiento térmico de nanodiamantes que previamente se producen por detonación [16-17, 23]. Por este método resultan carbon onions que son llamados D-CNOs [24]. En la figura siguiente se puede observar estos tipos de CNOs.

Ahora bien, uno de los beneficios fundamentales de estas nanopartículas es su uso como encapsulamiento de moléculas de cualquier tipo. En general, se ha observado que el resultado de envolver una molécula en el interior de CNO se caracteriza por tener una gran estabilidad térmica. Por ejemplo: se ha obtenido CNOs que enjaulan a CeC_2 . El producto de esta unión es una nueva estructura con una elevada temperatura de fusión, próxima a 2000 °C, y también, tiene una gran resistencia al ácido sulfúrico y al agua [25]. Incluso se ha llegado a insertar hidrógeno y aleaciones de Fe-Ni dentro de los envoltorios de fullerenos multicapas [26]. Si se introduce estaño o plomo en los fullerenos multicapas de carbono, se incrementa su punto de fusión. De hecho, D. Ugarte en 1993 fue el primero en mostrar cómo se encapsulan átomos de oro en el interior de estas moléculas y precisamente este metal es uno de los materiales que se utiliza como conexión eléctrica [27]. F. Banhart, Ph. Redlich y P. M. Ajayan en 1998 perfeccionan este último método y logran alojar oro y cobalto en el interior de fullerenos multicapas [28]. Todo ello implica que el encapsulamiento de CNOs se puede aplicar en el campo de la electrónica.

El pequeño tamaño de los CNOs y su resistencia a la oxidación y a las elevadas temperaturas de los fullerenos multicapas los hacen idóneos como componentes de lubricantes líquidos. Incluso se piensa en aplicarlo en el sector aeroespacial [29-30]. En el trabajo realizado por Fu-Dong Han en 2011 se indica que los CNOs se puede emplear como material base en las baterías de Lithium-Ion [31]. Los CNOs se pueden aplicar como catalizadores en la fabricación de poliestireno. Su utilización incrementa la producción de este plástico hasta un 15 % más respecto a la obtenida por medio de los catalizadores empleados habitualmente [32].

En general los CNOs de gran tamaño no son solubles en disolventes inorgánicos ni en disolventes orgánicos. Esto significa que los fullerenos multicapa no se pueden integrar directamente en otros materiales. Para solucionar este problema, el grupo dirigido por Luis Echegoyen han desarrollados numerosos métodos cuya finalidad es modificar la superficie de los CNOs. Ellos añaden grupos funcionales en la última capa de los CNOs. Esto posibilita que los CNOs sean solubles en diferentes disolventes [33-34]. Las modificaciones en los CNOs permiten su utilización en el campo de la medicina y en el sector alimenticio como biosensores. En lo referente a la alimentación es posible la aplicación de biosensores en la detección de contaminantes tóxicos o de

microorganismos patógenos. Actualmente se puede emplear un tipo de biosensor para examinar la cantidad de glucosa en sangre [35-36].

Por una parte, en el presente estudio se describe un nuevo procedimiento del cual se obtiene CNOs a partir de la pirólisis de propano. Dado que la síntesis de fullerenos multicapa tiene lugar a partir de un proceso tan sencillo como una deflagración débil. La futura implementación de dicho procedimiento a escala industrial resultaría fácil de llevar a cabo [37].

Por otra, en este trabajo se analiza la morfología y configuración de los distintos tipos de estructuras del hollín al variar la temperatura de la superficie de deposición en este trabajo. Actualmente, existe un registro detallado de las diferentes estructuras de estos agregados. De ellas se han determinado cuáles son las configuraciones del hollín que pueden generar nanopartículas como los fullerenos, CNOs o nanotubos. Pero, se conoce poco sobre las condiciones a las que se pueden tratar dichas estructuras para favorecer la formación de nanopartículas. Recordemos que en este apartado se menciona algunos métodos que emplea hollín para obtener CNOs. Uno de ellos es el de A. Walt y D. Ugarte en el cual se calienta hollín, producido mediante arco voltaico, a una temperatura superior a 2000 °C [13] (véase la figura 4). De este método se deduce que las elevadas temperaturas favorecen la formación de nanopartículas. Por lo tanto, la temperatura es uno de los parámetros claves para obtener CNOs a partir de hollín.

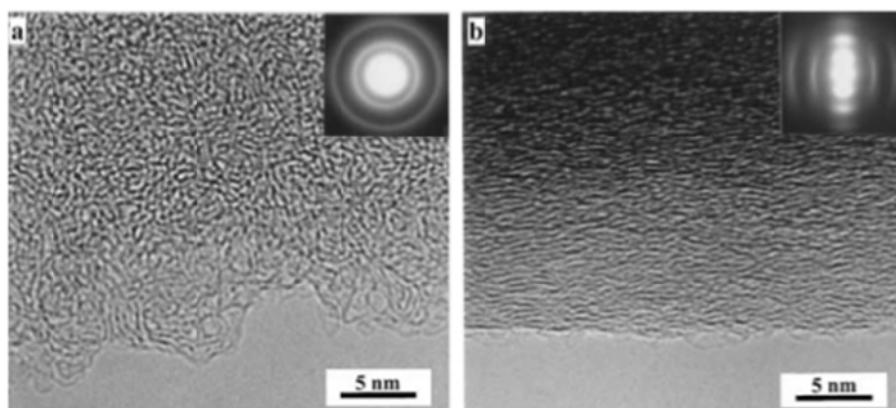
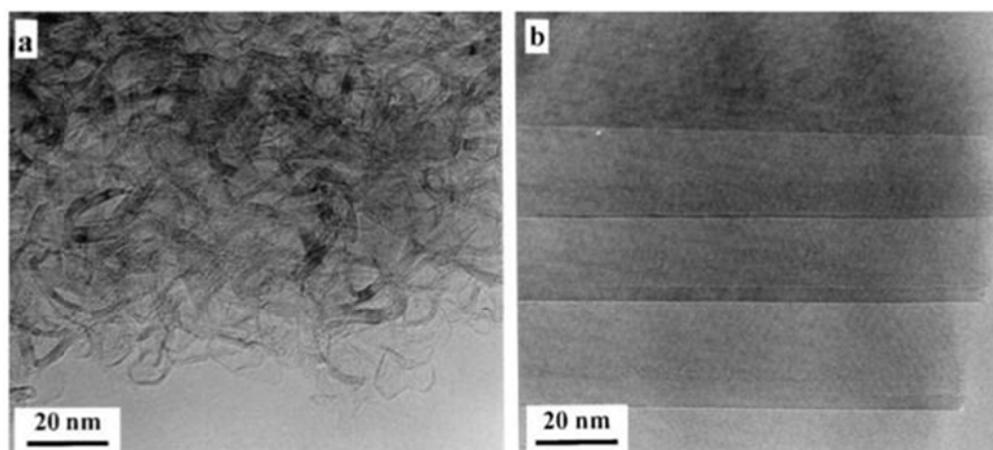


Figura 6. Comparación de la estructura del NGC con la del GC a baja temperatura. a) Micrografía TEM del hollín que se forma al calentar sacarosa a 1000 °C. b) Micrografía TEM del material resultante de calentar antraceno a 1000 °C. La figura 6.a muestra la estructura de NGC (non-graphitizing carbon), mientras que la micrografía de la figura 6.b indica la estructura de hollín a estructura de GC (graphitizing carbon)

En numerosos estudios los productos de la pirólisis o hollín se clasifica como carbón grafitizante GC (graphitizing carbón), carbón no grafitizante NGC (non-graphitizing carbon) y carbón negro (carbon black) [38-39].

El primero se caracteriza por ser blando, no poroso y poseer una alta densidad, mientras que el NGC (non-graphitizing carbon) es duro y microporoso y tiene una baja densidad. No obstante, la propiedad que marca la diferencia entre estos dos últimos materiales es que el carbón GC (graphitizing carbon) se transforma en grafito, cuando se calienta a temperaturas elevadas. Estas varían entre 2000 °C y 3000 °C. En cambio el material NGC (non-graphitizing carbon) no se convierte en grafito; aunque, esté sometido a temperaturas próximas a 3000 °C. En la anterior figura 6.b se observa una muestra de GC (graphitizing carbon) que se forma al calentar antraceno a 1000 °C. Se eleva la temperatura hasta 2300 °C y el resultado se representa en la siguiente figura 7.b. Se puede apreciar en la figura 6.b un conjunto de capas fragmentadas con alto alineamiento, mientras que en la figura 7.b las líneas pasan a ser continuas y todas ellas forman láminas de grafito. En esta última figura se puede contemplar la grafitización de la carbono una vez que es sometido a 2300 °C.

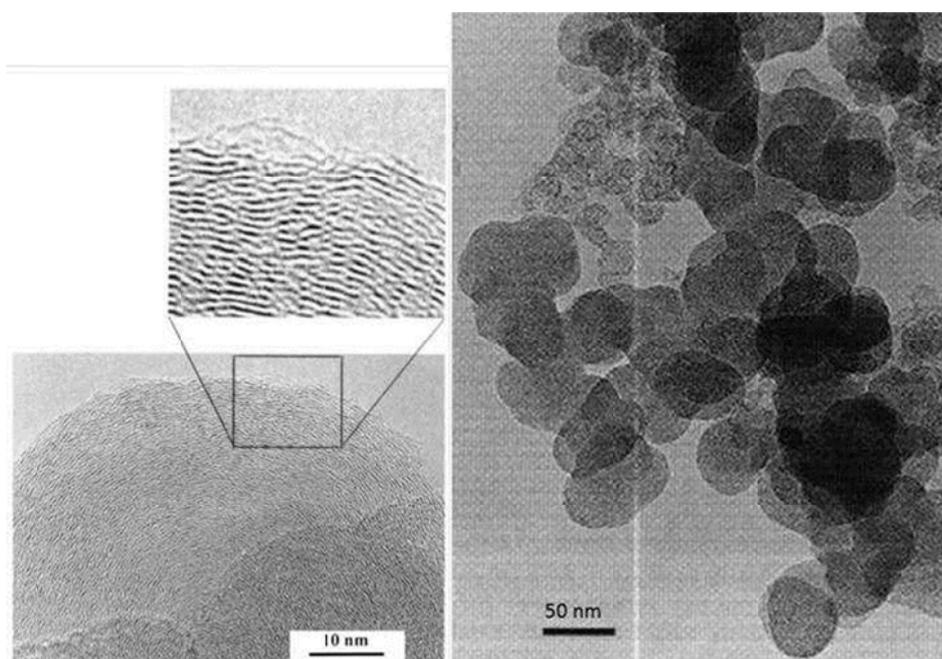
En la figura 6.a se aprecia el efecto de la pirólisis sobre sacarosa a 1000 °C. Este material se clasifica como carbón NGC (non-graphitizing carbon). En dicha imagen las láminas se distribuyen de forma aleatoria e incluso, se puede distinguir bucles sobre el sustrato. No hay un alineamiento como en el caso de la figura 6.b. Los efectos de incrementar la temperatura sobre este material del tipo NGC se pueden contemplar en la figura 7.a. En ella se puede observar la formación de anillos y nanopartículas en el NGC. El comportamiento de la sacarosa al elevar su temperatura es similar al del hollín de la figura 4 empleado por Ugarte y Walt para generar CNOs.



sacarosa
4 del
00 °C

El carbón negro (carbon black) es otra de las estructuras más habituales en los depósitos de hollín y se representa en la siguiente figura. Como se puede apreciar, es una estructura globular con un tamaño que puede variar entre 10 nm y 200 nm y suelen estar unidas entre sí. Al igual que en los CNOs o los nanotubos con capas múltiples (MWCNT), el carbón negro está compuesto de capas concéntricas; aunque, poseen

líneas discontinuas, como se puede ver en el fragmento de la figura siguiente. A diferencia de las capas concéntricas de los CNOs, las del carbón negro no rodean al anillo central. Numerosos trabajos muestran que el calentamiento del carbón negro también genera nanopartículas, pero depende del tipo del material orgánico que fue sometido a la pirólisis. Por lo tanto estos estudios concluyen que a partir del calentamiento de carbón negro y NGC (non-graphitizing carbon) se pueden producir nanopartículas [38].

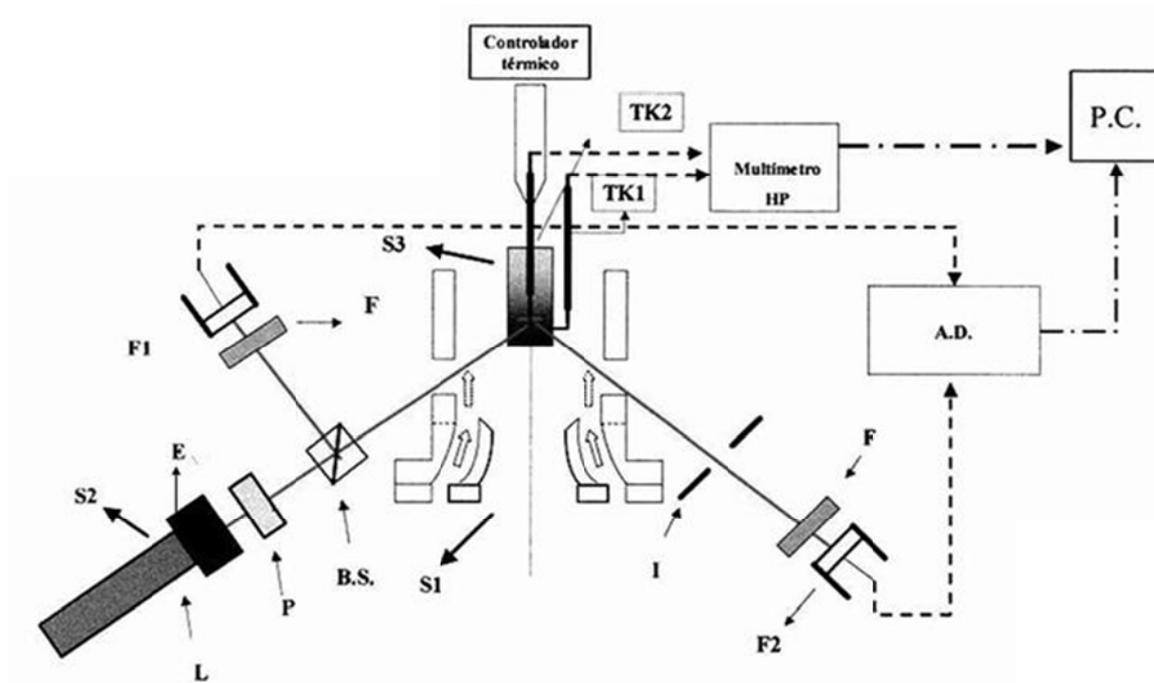


Ahora bien, las micrografías de la figura 4 nos revelan los rasgos más característicos de la transformación del NGC (non-graphitizing carbon) en nanopartículas. Las láminas curvadas de la figura 4.a se alargan hasta formar una maraña. Cuando la temperatura aumenta, surgen los contornos cerrados que originan el conjunto de capas concéntricas propias de CNOs. Cabe señalar que los anillos pentagonales permiten curvar la capa que constituyen los fullerenos o los extremos de los CNT (ver figura 3). En el libro de Harris se muestra que los anillos pentagonales permiten curvar la capa de grafeno que envuelve a la partícula hacia fuera, mientras que los heptágonos permiten flexionarla hacia dentro [2]. Las investigaciones de Cataldo y Harris apuntan que la formación de nanopartículas por calentamiento tiene lugar porque existe dentro de NGC (non-graphitizing carbon) y el carbón negro (carbon black) fragmentos llamados “fullerene –like structure” [38 - 40]. Según los trabajos de Cataldo

[40], estos se definen como láminas de grafeno que incluyen en su interior defectos. Esto son anillos pentagonales, heptagonales o bien ambos tipos.

2.1. Sistema experimental y procedimiento

En este apartado se describirá el sistema experimental y el procedimiento seguido para obtener el número de partículas depositadas de hollín por segundo mediante la técnica “Medida Instantánea de la Reflectividad”



Como se ilustra en la figura anterior, el sistema experimental se divide en las siguientes partes:

1) Sistema de conducción

Este sistema se identifica como (S1) en la figura y tiene una doble función. En primer lugar conduce la corriente portadora de hollín hasta la superficie de deposición S3. En segundo lugar permite que la corriente de los productos de la combustión, en la cual se sumerge la superficie de deposición, sea laminar y estacionaria.

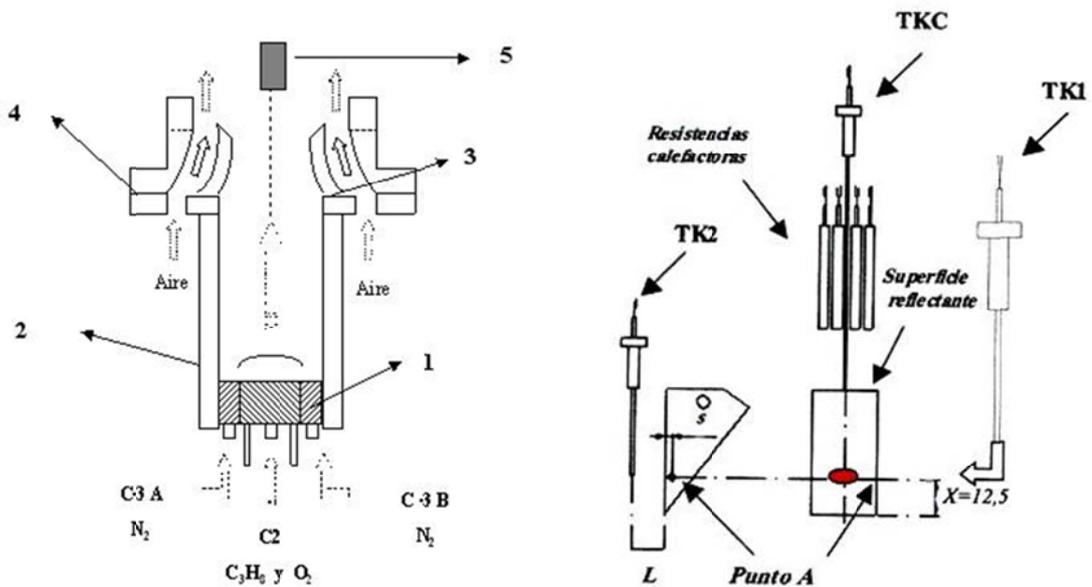
En la figura 10 se muestra cada uno de los elementos que constituyen este sistema y son los siguientes:

- **Combustor de premezcla.** Este dispositivo (1) consiste en dos compartimentos cilíndricos concéntricos: uno es un disco central en el que se inyecta la mezcla de propano y oxígeno por el canal (C2) y el otro es un anillo externo en el que se introduce una corriente de nitrógeno por medio de dos vías, C3A y C3B (véase figura

10). El quemador de premezcla fue fabricado en el laboratorio de CORIA-CERN de la Universidad de Rouen y es similar al modelo de quemadores de premezcla de J. Powling [41].

- **Vías de conducción de los productos de la combustión.** Están formadas por un cilindro (2) de Bronce y por una tobera (3) del mismo material. Cuando se produce la ignición, los productos de la combustión son conducidos a través de (2) y (3) hasta el precipitador (5).

- **Sistema de corriente exterior.** Esta estructura (4) inyecta una corriente de aire alrededor de la corriente portadora de las partículas de carbono. Su función principal es la de proteger dicha corriente de las perturbaciones del medio exterior.



ión

res. El
 el gas
 o sonda
 ≤ 1 estima
 im por
 te.

2) Sistema óptico

La finalidad del dispositivo (S2) de la figura 9 es la estimar el número de partículas de hollín depositadas por unidad de tiempo por medio de la técnica “Medida Instantánea de la Reflectividad”. Este método estima la velocidad de crecimiento del hollín sobre superficie de deposición por medio de las variaciones de la intensidad reflejada a lo largo del tiempo. En la figura 10 se ha representado cada uno de los elementos del sistema óptico que nos permite medir los cambios de reflectividad. Siguiendo este esquema: el haz de un láser (L) de He-Ne (632,8 nm de longitud de onda y 3 mW de

intensidad) atraviesa un polarizador (P), un dispositivo que aumenta el diámetro del haz (E) y después, un divisor de haz (B.S.). Este último dispositivo divide el haz en dos rayos perpendiculares entre sí. Uno de ellos, el que recorre menor trayectoria, pasa a través de filtro interferencial (F) y posteriormente, incide sobre un fotodiodo (F1) (3.5 mm² de área efectiva). La función de este detector es registrar las fluctuaciones térmicas del haz láser a lo largo del experimento. La intensidad que recoge F1 es llamada intensidad de referencia.

Siguiendo el recorrido del haz de la figura 9, el otro haz incide sobre la superficie de recubrimiento y posteriormente, el rayo reflejado atraviesa un iris (I) de 3 mm de diámetro y un filtro interferencial (F). Por último, incide sobre un fotodiodo (F2) que tiene las mismas características técnicas que el fotodiodo (F1). Este último dispositivo detecta la intensidad reflejada en la superficie de deposición.

3) Superficie reflectora

La superficie reflectora (S3) actúa tanto como blanco de la corriente gaseosa y como plano especular en sistema óptico. Una de las condiciones experimentales requeridas es mantener la temperatura superficial estacionaria en la zona en la que se analiza el flujo de partículas depositadas. Por tanto, se unió un controlador térmico al precipitador, dispositivo en el cual se recoge el hollín, que permite regular y variar la temperatura superficial. En centro de la figura 11 se muestra el precipitador que tiene forma de cuña. Una de las caras es la superficie reflectora de 39 mm de largo y 20 mm de ancho. Además está unido al controlador térmico Crioterm K-20. Este dispositivo se divide en tres partes. Un conjunto de cuatro resistencias calefactoras que permite variar la temperatura de la superficie reflectante. Un termopar tipo K (TKC) en el interior del precipitador, que sirve como sonda de control y mide la denominada, temperatura de referencia. Un controlador térmico con retroalimentación [42] del tipo Proporcional Derivativo e Integral (PID) y este último mantiene estable la temperatura del precipitador durante la medida. El termopar (TKC) está unido a dicho controlador. Cabe destacar que se colocó un termopar tipo K (TKI) a 2,5 mm de distancia de la pared reflectora en la posición señalada por el punto A de la figura 11 y por medio de él se estima la temperatura de la superficie.

Por otra parte, como se puede observar en la figura 11, durante el experimento se localizó enfrente de la zona iluminada por el haz láser de la superficie reflectantes otro termopar tipo K (1 mm de diámetro y 150 mm de longitud). Dicho termopar se identifica como TK2 en dicha figura y mide la temperatura del gas fuera de la capa límite. La distancia de separación entre su punta y la superficie es L . Se requiere que la distancia L sea superior a la longitud de la capa viscosa, en este caso en particular L es igual a 6 mm.

Con el fin de calcular la temperatura de la superficie T_s en la zona iluminada por el haz señalada por la elipse de la figura 11, se utiliza la siguiente relación del libro de M. Necati Özisik [43]. Esta relación se aplica siempre que una corriente gaseosa asciende

sobre una superficie plana y la corriente gaseosa se caracteriza por un bajo número de Reynolds y el número Pr está comprendido entre $0,6$ y 10 y es la siguiente:

$$T_s = \frac{\gamma T_g + T_A}{1 + \gamma} \quad \text{tal que } \gamma = \frac{0,332 \cdot l \cdot Pr^{1/3} \sqrt{Re_x}}{x} \quad \text{y } Re_x = \frac{\rho x v_\infty}{\mu} \quad (\text{Ec. 2.1})$$

donde l es la distancia separación entre el punto A y la superficie, Re_x es el número de Reynolds fuera de la capa límite. En este caso se considera que $l \cong 2,5 \text{ mm}$, $Pr \cong 0,7$, $\mu \cong 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ Pas} \cdot \text{s}$, $x = 12,5 \text{ mm}$ y $\rho \cong 0,7 \text{ Kg/m}^3$.

La lectura de la temperatura del gas T_g y la del precipitador en el punto A T_A la lleva a cabo un multímetro (HP-34970) a una frecuencia de 10 Hz. Este último dispositivo se conecta al PC (véase figura 9).

Inicialmente, se inyecta los gases reactantes en la base del combustor de la figura 9 a 1 bar de presión y a temperatura ambiente. La pureza del propano es de 99,95 % y la del nitrógeno y del oxígeno es de 99,999 %. La mezcla gaseosa formada por la combinación del oxígeno y el propano tiene un coeficiente de estequiométrico de 1,8. Los flujos volumétricos suministrados de nitrógeno, de oxígeno y de propano son respectivamente $4,6 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$, $4 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ y $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$. Al cabo de 3 horas y media, se inyecta la corriente de aire externa alrededor del gas portador y se pone en funcionamiento.

Es necesario esperar 4 h desde la ignición para que el sistema genere un gas estacionario y laminar. En tales condiciones, la temperatura del gas en la zona en la que se medirá la variación de la intensidad reflejada es alrededor de 480 K. La velocidad del gas portador en esta misma posición es próxima a 0,1 m/s.

Una vez transcurrido las cuatro horas, el precipitador se conecta al controlador térmico al cual se le asigna una temperatura de referencia determinada. Después se protege la superficie de deposición con una cubierta y se sumerge el precipitador en el interior del gas portador de hollín. A partir de ese momento se inicia el registro de las señales de todos los termopares señalados en la figura anterior. Cabe recordar que los termopares TK2 y TK1 de la figura 11 miden respectivamente la temperatura del gas T_g y la del punto A , T_A (situado a 2,5 mm de la superficie). De ambas temperaturas se deduce la temperatura de la superficie T_s mediante la anterior ecuación. Una vez que la temperatura llega a ser estacionaria se inicia el registro de las señales enviadas por los dos fotodiodos (F1 y F2 de la figura 9). Las lecturas de las señales de la intensidad reflejada y la de referencia son tomadas por el sistema de Adquisición de Datos a 10 Hz, mientras que la temperatura del gas y la temperatura T_A son recogidas por el multímetro. Se repite el mismo procedimiento y se cambia la temperatura superficial de un experimento a otro. En general, en la primera tanda de medidas el tiempo experimental se prolonga hasta una hora. En algunos casos al finalizar el experimento, la superficie expuesta a la corriente portadora se introduce en la cámara del microscopio de barrido en la cual se analiza los depósitos de hollín sobre la superficie mediante la técnica SEM.

Además, se realizaron otra serie de experimentos en la que la superficie de deposición se examina por HRTEM

2.2. Resultados y análisis de aplicar la técnica “Medida Instantánea de la Reflectividad”

En numerosos trabajos se ha utilizado la técnica “Medida Instantánea de la Reflectividad” para estimar el número de partículas depositadas por unidad de tiempo. Konstandopoulos [44] en 1991 y Rosner y Kim en 1984 [45] empleaban esta técnica para medir la velocidad de crecimiento de los depósitos de óxido de magnesio sobre una superficie de Pt. Siempre analizaban las curvas de intensidad reflejada I frente al tiempo en intervalos en los cuales se verificaba que el cociente I/I_0 se comportaba como una función lineal decreciente, siendo I_0 la intensidad reflejada sobre la superficie limpia del metal. Este cociente se denomina como intensidad reflejada normalizada I_{rN} . En dichos trabajos se verifica que la intensidad reflejada normalizada I_{rN} se comporta como una recta con pendiente m y su expresión es la siguiente

$$I_{rN} = 1 - mt \quad (\text{Ec. 2.2})$$

Al igual que en los anteriores estudios, en el presente trabajo se observa el crecimiento de partículas transportadas por un gas sobre una superficie, pero con la variante de que las partículas depositadas son los agregados de hollín y el sustrato es aluminio. También se cumple que la relación lineal anterior. En este estudio se analizan los cambios perceptibles de la intensidad reflejada en tiempos suficientemente pequeños para considerar que la superficie se cubre de núcleos de hollín y el crecimiento transcurre dentro de la nucleación. Además se supone que el proceso de unión entre las partículas de hollín (adsorbato) y las partículas del sustrato es la fisioadsorción. El enlace formado es lo suficientemente débil como para que una molécula fisioadsorbida mantenga su identidad y su tamaño. En consecuencia, se supone que las partículas de hollín depositadas son del mismo tamaño, d . Esta magnitud se denomina diámetro del adsorbato [46-48].

Como se demuestra en la tesis de G. Campos de 2014 [47] la expresión que relaciona el número de partículas de hollín que depositan por segundo o la velocidad de crecimiento del hollín sobre el aluminio v y la pendiente m se puede escribir como

$$v = \frac{4A_T m}{\pi[1-|r|^2]d^2} \quad (\text{Ec. 2.3})$$

donde r es el coeficiente de reflexión al reflejarse el haz láser sobre el plano de separación entre el aire y el hollín ($|r|^2 \cong 0,2$) y A_T es área iluminada por el láser.

De la anterior ecuación se deduce que si se quiere estimar la velocidad de crecimiento, es necesario conocer la pendiente m de la recta de la ecuación (2.2) y el tamaño del adsorbato d .

De acuerdo con el procedimiento mencionado anteriormente, la superficie de deposición se sumerge paralela a la corriente formada por los gases de combustión y se sitúa a 5 mm por encima de la tobera. Se mide la variación de la intensidad reflejada frente al tiempo mediante la técnica, “Medida Instantánea de la Reflectividad”. Se determina la pendiente de cada curva de la intensidad reflejada normalizada frente al tiempo y en la siguiente tabla se exponen los resultados de aplicar la técnica de la “Medida Instantánea de la Reflectividad” variando la temperatura de la superficie. Cabe señalar que en la tabla I también se incluye el tiempo en el que la intensidad reflejada normalizada se comporta como una función lineal y éste se define como tiempo total, t_T . Los resultados de dicha tabla se representan en la gráfica 1

<i>Temperatura del gas</i> T_g (K)	<i>Temperatura de la superficie</i> T_s (K)	<i>Pendiente</i> m (s^{-1})	<i>Temperatura</i> T_A (°C)	<i>Tiempo total</i> t_T (s)
475 ± 8	382 ± 3	(1,3919142±0,000005).10 ⁻⁴	77	630
482 ± 8	388 ± 2	(1,533458±0,000002).10 ⁻⁴	83	770
479 ± 6	395 ± 2	(1,65474±0,000002).10 ⁻⁴	95	773
476 ± 6	397 ± 2	(1,730054±0,000004).10 ⁻⁴	101	720
485 ± 7	448 ± 3	(2,357760±0,000006).10 ⁻⁴	157	482
466 ± 6	465 ± 3	(1,689492±0,000002).10 ⁻⁴	191	625
466 ± 9	469 ± 4	(1,40613±0,00001).10 ⁻⁴	196	583
472 ± 9	494 ± 4	(1,1286528±0,000001).10 ⁻⁴	217	2152
486 ± 10	510 ± 4	(1,06441701±0,000001).10 ⁻⁴	248	3187
480 ± 4	572 ± 2	(0,93040±0,00003).10 ⁻⁴	308	282

Tabla. I. Resultados de aplicar la técnica de la “Medida Instantánea de la Reflectividad”

Por una parte, cabe señalar que durante las medidas se observaron los siguientes hechos:

- Cuando la temperatura de la superficie es superior o igual a 448 K, el ángulo incidente es igual que el reflejado, siendo el valor de dicho ángulo de 44°.

- En el caso en el que la temperatura de la superficie T_s reflectante varía entre 380 K y 397 K, el cono de la luz reflejada se divide en dos haces: uno cuyo ángulo reflejado es igual que el incidente y otro, mucho más tenue, que se propaga en otra dirección diferente a la especular. Por lo tanto, se produce reflexión difusa que es un fenómeno típico de superficies granuladas. Esto permite deducir que en este intervalo de temperaturas existe un cambio en las estructuras depositadas sobre el metal.

- En el experimento en el que la temperatura de la superficie se mantuvo a 383 K y la temperatura T_A es de 77 °C, se contempla la formación de pequeñas gotas de agua sobre el área expuesta al gas.

Por otra, en el gráfico anterior se puede observar una curva dividida en dos ramas: una es creciente y otra decreciente. Es significativo que cuando el gráfico se comporta como una función creciente, surge el fenómeno de la reflexión difusa. En la otra rama se mantiene la reflexión especular. Puesto que la pendiente de la recta de la intensidad reflejada normalizada y la velocidad de deposición de partículas son linealmente proporcionales, se puede deducir de los datos indicados en la anterior gráfica que la velocidad de crecimiento decrece a medida que la temperatura de la superficie aumenta. Este hecho tiene lugar siempre que la temperatura de la superficie sea superior o igual a 448 K. Esto significa que en este rango de temperatura de la superficie el principal responsable es la termofóresis.

En cambio, si la temperatura T_s varía entre 382 K y 397 K, la velocidad de crecimiento o la pendiente m se incrementa conforme aumenta la temperatura de la superficie, esta magnitud tiende a decrecer. Consecuentemente, el transporte debido a la termofóresis es minoritario en este rango de temperaturas. Claramente el elevado gradiente térmico entre la superficie y el gas tendría que aumentar el flujo termoforético, pero esto no ocurre.

De las anteriores observaciones se deduce que existe un cambio del comportamiento de la velocidad de crecimiento y este se percibe en dos rangos de temperatura de la superficie diferenciados claramente en la gráfica. Uno de los rangos se caracteriza porque la temperatura es superior y alrededor de 450 K, mientras que en el otro la temperatura es inferior o próxima a 400 K. El primer rango se denominará como rango de altas temperaturas de la superficie y el segundo, como rango de bajas temperaturas a lo largo de este artículo.

La curva anterior señala que la pendiente y la velocidad de crecimiento dependen de la temperatura de la superficie. No obstante, cabe la posibilidad de que otro factor como la morfología de los depósitos pueda influir en el cambio que se refleja en la curva. Además, tal y como se indicó en la ecuación (2.3), uno de las variables de las que depende la velocidad de crecimiento es el tamaño del adsorbato.

Con el fin de estimar este parámetro d y de determinar un posible cambio en la morfología de los depósitos en ambos rangos de temperaturas de la superficie, se analizan los diversos agregados de hollín acumulados mediante HRTEM y SEM. En los siguientes apartados se mostrarán dichos análisis.

2.3. Resultados y análisis de las imágenes obtenidas por HRTEM

De acuerdo con el anterior procedimiento, la superficie de deposición se sumerge paralela a la corriente formada por los gases de combustión y se sitúa a 5 mm por encima de la tobera. Una vez depositadas las partículas de hollín, se corta la superficie en tiras que han sido expuestas al gas portador. Esta muestra se introduce en el interior de un microscopio de transmisión (JEM-2000-FX del centro de Microscopía de Universidad Complutense de Madrid) en el que las partículas de hollín son analizadas por HRTEM. Se realizó el análisis de las siguientes muestras:

- La primera está formada de las partículas de hollín que se depositaron sobre el área metálica cuando la temperatura medida en el punto A, T_A , en el momento que fue expuesta al gas portador era alrededor de 150°C y el tiempo de exposición al gas portador era de 14 horas. En este caso la temperatura de la superficie es de 450 K. La temperatura de la superficie está dentro rango de temperaturas de altas temperaturas.
- La segunda muestra está compuesta del hollín acumulado en la misma zona, pero esta vez la temperatura T_A resultó ser de 71°C y el tiempo en el que el blanco fue sumergido a los productos de combustión fue de 12 minutos. El valor de T_S es de 383 K por lo que pertenece al rango de bajas temperaturas.

2.3.1. Resultados del análisis de las imágenes de las partículas de la primera muestra por HRTEM

El resultado del análisis por HRTEM de la primera muestra son las micrografías mostradas en las siguientes figuras. En general, la escala de estas imágenes es de 10 nm, que es equivalente a 108 pixels, y a partir de estos valores se calcula la resolución de la imagen a escala real que es de 0,09 nm/pixel. Este resultado indica que pueden estimarse hasta longitudes del orden de 1 Å, lo que permite distinguir moléculas en dichas micrografías.

En las micrografías de las figuras 12 y 13 se observan numerosas nanopartículas, formadas por envoltorios concéntricos, siendo la distancia capa a capa próxima a 0,34 nm. En la figura 12 se puede contemplar dos nanopartículas: una, señalada por la flecha 1, que tiene las características descritas anteriormente y otra, indicada por la flecha 2, que no posee las mencionadas características. Los envoltorios de esta última tienen forma irregular y su centro no está bien definido. Para distinguir con claridad estas nanoestructuras del resto, algunas de las nanopartículas de este tipo se han extraído de las micrografías obtenidas de la primera muestra; se pueden observar todas ellas en figura 14.

Figura 14. Fragmentos de micrografías anteriores que muestran fullerenos multicapas (o CNOs) del hollín depositado sobre el metal. Las nanopartículas de las figuras (a) y (b) tienden a una forma

cuasiesférica y las representadas en (c) y (d) tienen una estructura poliédrica. El contorno de la figura (d) es semejante a un anillo hexagonal.

Figura 15. Micrografía de HRTEM de carbon nano-onions identificado por Iijima en 1980. Ambos CNOs tienen un contorno poliédrico. Escala de 2 nm. **Figura 15.a.** La forma de este Nano-onion tiende a ser cuasiesférica. **Figura 15.b.** El perfil de este Nano-onion es semejante a un anillo hexagonal.

Como se indicó en el apartado anterior, el autor S. Iijima en 1980 descubre un tipo de nanopartículas en los depósitos de carbono originados a partir de la evaporación de carbón negro sobre una superficie cristalina [3]. Se pueden contemplar algunos de sus resultados en la figura 15; son nanopartículas formadas a partir de un conjunto de láminas concéntricas, siendo la distancia entre capa a capa próxima a 0,34 nm. En 1992, estas partículas se denominaron carbon nano-onions (CNOs) [4-5]. Las anteriores características son las claves para distinguir los CNOs del resto de nanopartículas.

Ahora bien, se puede observar la gran similitud entre las estructuras de las micrografías de figura 15 con los fragmentos de las micrografías de la figura 14 que contienen algunas de las nanoestructuras detectadas en la primera muestra. El objetivo es identificar las nanopartículas de figura 14 como nano-onions.

La finalidad es comparar los nano-onions de micrografías reflejadas en la figura 15 -que son los descubiertos por Iijima en 1980- con los fragmentos de las micrografías de la figura 14 que contienen algunas de las nanoestructuras detectadas en la primera muestra. Por una parte se puede apreciar que las partículas de la figura 14 poseen las características atribuidas a los nano-onions; es decir, están formadas por capas concéntricas alrededor de una molécula embrión. Además, cabe señalar que la distancia interlaminar es próxima a 0,34 nm en las nanopartículas de la figura 15. Por otro lado, existe gran semejanza en la estructura y en la forma de los “nano-onions” identificados por Iijima con las que se reflejan en la figura 14 [40]. En general, los contornos de los CNOs descubiertos en 1980 de la figura 15 están limitados por líneas, es decir, los CNOs presentan estructuras poliédricas. No obstante, el contorno de carbon nano-onion de la figura 15.a tiende a ser cuasi esférico, mientras que el perfil del de la figura 15.b es semejante a un anillo hexagonal. Se puede apreciar que la forma de los fullerenos multicapas mostrados en la figura 14 (a) y en la figura 14 (b) también tiende a ser cuasi esférica y es similar a la de la figura 15.a. Además, los contornos de las nanopartículas representadas en las figuras 14 (c) y 14 (d) son semejantes al de la figura 15.b. En el caso de las partículas de las figuras 14 (a) y 14 (c), ambas poseen aproximadamente el mismo número de capas y tienen un diámetro de 23 nm; aunque, sus formas son diferentes [49].

En la figura 12 los diámetros de las nanopartículas están dentro del rango de 18 nm a 25 nm, mientras que los tamaños de algunas de las partículas representadas en parte derecha de la figura 13 se sitúan en el intervalo comprendido entre 9 nm y 12 nm. A

partir de estos resultados se puede deducir que las nanopartículas agrupadas en la figura 14 son carbon nano-onions o fullerenos multicapa.

Como se citó anteriormente, los nano-onions se caracterizan por poseer un envoltorio interior que es un fullereno llamado molécula embrión. El modelo teórico de Kroto y McKay [4-5] marca que la molécula embrión es C_{60} . Tiene un diámetro de 0,7 nm. El diámetro del anillo interior de las nano-estructuras representadas en las figuras 14 (a) y 14 (b) es del orden de 3 nm. El tamaño del envoltorio central de la nanopartícula de la figura 14 (c) varía entre 5 nm y 7 nm. En este estudio los datos indican que la molécula central no concuerda con el C_{60} . En general, se observa que el diámetro del anillo central de los CNOs obtenidos por diferentes procedimientos es próximo al tamaño de C_{60} . No obstante, el anillo central de los CNOs, sintetizados por el procedimiento de descarga entre dos electrodos de carbono en agua, tiene un tamaño mayor que 5 nm [15, 50] y su tamaño no coincide con los valores teóricos propuesto por Kroto y McKay.

La figura 16 muestra numerosos partículas ovaladas con un grosor que varía entre 25 nm y 28 nm. La distancia interlaminar es próxima a 0,33 nm. En el capítulo 8 del libro de P.J. F. Harris se distinguen a estas nanoestructuras como carbón negro [2].

Resulta importante señalar que en la imagen de la figura 12 se puede distinguir una estructura tubular, si se observa con detalle la parte izquierda de la imagen. Esta estructura es similar a un nanotubo y posee un diámetro exterior de 27 nm y otro interior de 3 nm. La distancia interlaminar es próxima a 0,39 nm.

Por otra parte, cuando se contempla con detenimiento la estructura del carbón sobre el que se deposita las nanopartículas de las figuras 12, 13 y 16, se puede apreciar que su estructura es similar a la de figura 6.a. Por lo tanto, este material se puede clasificar como NGC (non-graphitizing carbon).

2.3.2. Resultados del análisis de las imágenes de las partículas de la segunda muestra por HRTEM

La segunda muestra está compuesta por el hollín resultante de sumergir el precipitador en el seno de los productos gaseosos de la combustión durante 12 minutos. La temperatura del blanco T_A en este experimento es de 71°C y T_s es 383 K. En primer lugar, esta muestra se analiza por SEM y posteriormente, se examinan por la técnica difracción de rayos X. Por último, se cuartea la superficie en tiras y finalmente, se examina por HRTEM (microscopía electrónica de alta resolución). En este apartado tan sólo se mostrarán los resultados de este último análisis.

En las siguientes micrografías se pueden contemplar nanopartículas sobre carbón amorfo. Tanto en la micrografía de la figura 17 como en la micrografía de la figura 18, los tamaños estimados de las nanopartículas más pequeñas están dentro del intervalo

comprendido entre 8 nm y 10 nm. Existen otras con mayor diámetro cuyo valor está en el entorno de los 30 nm en ambas figuras. Todas ellas tienen en común sus contornos poliédricos y su estructura formada de capas concéntricas. No obstante, las líneas, que perfilan cada envoltorio o capa, son irregulares y estas nanoestructuras no presentan sus centros bien definidos. En realidad, resulta bastante difícil distinguir el contorno de cada una de ellas. En estas figuras se puede apreciar que dichas nanopartículas se encuentran aglutinadas entre sí. Se ha estimado el valor de la distancia interlaminar de la nanopartícula de mayor diámetro de la figura 17, siendo este próximo a 0,38 nm.

Figura 17

Figura 18

Figura 19.a. Micrografía de HRTEM de la muestra del hollín depositado sobre la superficie metálica en la que temperatura T_A se mantuvo a 71°C.

Figura 19.b. Fragmento de la imagen de la Figura 19.a.

En cambio, si contempla la figura 19.a, hay una nanopartícula de gran tamaño a la izquierda. Las líneas de esta nanopartícula que delimitan sus envoltorios están mucho más marcadas que en los casos anteriores. La distancia interlaminar es próxima a 0,4 nm. El valor de su diámetro es de 20 nm y contiene alrededor de unos 20 envoltorios o capas. El tamaño de la capa interna con forma poliédrica varía entre 4 nm y 5 nm. Es significativo que esta nanopartícula es semejante, tanto en la forma como en la estructura de capas concéntricas, a los CNOs de las figuras, 14. (c) y 14 (d).

Cuando se examina el centro de la nanopartícula de la figura 19.a detalladamente, es posible distinguir otro envoltorio más pequeño, con aspecto de geometría hexagonal de 1,5 nm de tamaño, localizado en el interior de la capa inicialmente señalada. La situación de este último no es central sino que está muy próximo al envoltorio que le rodea. En la figura 19.b se muestra un fragmento de la imagen correspondiente a la figura 19.a. En ella, se puede apreciar otro envoltorio minúsculo cuyo tamaño es de alrededor de 0,5 nm, situado en el interior de la capa hexagonal que se mencionó anteriormente.

Cabe señalar que el diámetro del C_{60} (0,7 nm) se encuentra próximo a los 0,6 nm, y el tamaño de C_{240} , cuyo diámetro es de 1,45 nm, se puede situar dentro del intervalo comprendido entre 1,4 nm y 2 nm. Estos dos fullerenos pertenecen a la serie propuesta por Kroto, M. Terrones y H. Terrones [4-5 y 8]. El diámetro de la molécula minúscula de la figura 19.b coinciden con el tamaño del primer fullereno C_{60} y el tamaño de la partícula con aspecto hexagonal es próximo al del segundo fullereno.

En la figura 20 se pueden contemplar otras dos nanoestructuras: una en la parte superior con 9 nm de diámetro y otra situada en la parte inferior de 25 nm. Las líneas de los envoltorios de esta última no son irregulares ni discontinuas como las de nanopartículas señaladas en el apartado anterior. En cambio en la nanopartícula de mayor tamaño de la figura 20 se puede contemplar que su centro está dividido en zonas poliédricas. Una de esas divisiones es un anillo incompleto de 6,5 nm de diámetro con forma poliédrica pegado a otro que le rodea. En este caso parece que el proceso de formación de esta nanopartícula se haya interrumpido. Si se hubiera completado el proceso, las paredes, en las cuales se divide su centro, deberían haberse desligado de las adyacentes y después, situarse en la parte central como ocurre en los CNOs. Cabe la posibilidad de que esta partícula se encuentre en un estado incipiente y no haya logrado tomar la configuración de las anteriores nanoestructuras.

- **Observaciones**

-Los depósitos de hollín de la primera muestra analizada contienen una serie de nanopartículas formadas sobre carbón amorfo. Todas ellas se caracterizan por estar compuestas por capas concéntricas entre sí, siendo la distancia entre dos envoltorios consecutivos del orden de 0,34 nm. Por este motivo, estas nanopartículas responden a la forma de un nano-onion. Sus diámetros están situados dentro de dos intervalos: uno limitado por el intervalo 18 nm y 25 nm y otro que está comprendido entre 9 nm y 12 nm. Los CNOs se forman cuando la temperatura de la superficie pertenece al rango de altas temperaturas.

- En la primera muestra también se pueden apreciar estructuras tubulares y de carbón negro.

- En la segunda muestra la mayoría de las nanopartículas de hollín halladas tienen en común sus contornos poliédricos y su estructura, que también está formada por capas concéntricas. Sin embargo, las líneas que perfilan cada envoltorio son irregulares y no tienen sus centros bien definidos. Los intervalos para los diámetros de estas nanoestructuras coinciden con los señalados en la primera muestra.

- Una pequeña proporción de las nanopartículas localizadas en la segunda muestra presenta envoltorios más marcados y posee en su interior dos capas: una exterior con forma hexagonal, cuyo diámetro se sitúa en el intervalo comprendido entre 1,5 y 2 nm, y otra de menor tamaño de 0,6 nm. La distancia interlaminar estimada está dentro del rango de 0,36 nm a 0,39 nm.

-Las nanopartículas de ambas muestras se diferencian porque las de la segunda muestra están pegadas entre sí y la distancia interlaminar es superior a 0,34 nm. Esto implica que las nanopartículas detectadas en el rango de bajas temperaturas de la superficie no se pueden clasificar como CNOs.

2.4. Resultados del análisis de la segunda muestra por medio de Difracción de Rayos X

Como se mencionó anteriormente, la segunda muestra es el resultado de sumergir el precipitador en los productos gaseosos de combustión durante 12 minutos, cuando se mantuvo a una temperatura T_A de 71°C. Una vez depositado el hollín sobre la superficie metálica, ésta sufre un proceso metalización en el interior de una cámara (SC – 7620 - Mini-Sputter Coater) a $4 \cdot 10^{-1}$ Pa. Se deposita una capa de Au/Pd de 60 Å de espesor. En primer lugar se analizan los depósitos mediante la técnica SEM. En segundo lugar se examina mediante difracción de rayos X (Centro de Microscopía Electrónica de U.C.M) y por último, se aplica la técnica de HRTEM.

La razón del análisis exhaustivo de esta muestra es debido a que la temperatura de la superficie de la misma pertenece al intervalo de bajas temperaturas, en el cual se han detectado ciertos fenómenos anómalos. Los resultados muestran que, para este intervalo de temperaturas, el flujo termofóretico es minoritario; a pesar de que el gradiente térmico entre la temperatura del gas y de la superficie es muy elevado. Además, las nanopartículas halladas son similares en tamaño y forma a los CNOs, aunque la aparición de capas irregulares en su estructura no permite clasificarlos como tales. Al parecer, estos compuestos se encuentran en un estado incipiente de formación de CNOs. Por otra parte, se ha observado la presencia gotas de agua condensada en los depósitos. Todo esto significa que existe alguna sustancia que provoca estos efectos. En principio, se puede suponer que las gotas de agua condensada son las responsables. Sin embargo, es posible la existencia de algún aditivo en la superficie que sea el causante, por lo que se analiza la muestra por XRD. A continuación se muestran tanto el espectro de rayos X como los resultados de este último análisis que se presentan en la siguiente tabla.

Gráfico 2. Espectro de XRD de muestra del hollín depositado sobre la superficie de aluminio a $T_A = 71^\circ\text{C}$.

Factor de escala	Compuesto
0,967	Al
0,026	C ₆₀
0,010	Pd O
0,019	Al Au ₄

0,023	Zn O ₂
-------	-------------------

Tabla.II. Resultados de aplicar la técnica XRD sobre una muestra del hollín depositado sobre la superficie de aluminio a $T_A = 71^\circ\text{C}$

Como puede observarse en la anterior tabla (Tabla II), aproximadamente el 97% de la muestra analizada por difracción de rayos X (XRD) se encuentra compuesta por Aluminio, tal y como era de esperar. En el 3% de moléculas restantes, sobresale el valor de la concentración del fullereno, C_{60} frente a los demás componentes. Esta molécula forma parte de los depósitos de carbono analizados mediante HRTEM. Debido a que el tamaño de dicha molécula está dentro del intervalo comprendido entre 0,6 nm y 1 nm, es difícil localizar los C_{60} en las micrografías del apartado anterior. El C_{60} se podría situar bien alrededor de las nanopartículas detectadas o bien dentro del propio sustrato de carbono. En el trabajo de W. Zhu y colaboradores se muestran distintos depósitos de hollín resultantes de la combustión y todos ellos contienen el fullereno C_{60} . Algunas de las imágenes HRTEM expuestas en dicho trabajo presentan cúmulos de hollín constituidos de carbón negro o bien de carbón del tipo NGC (non-graphitizing carbon). W. Zhu y colaboradores revelan que el C_{60} hallado coexiste con las anteriores estructuras [50].

Cabe señalar que existen otras moléculas formadas por Au y Pd, dentro de los resultados de la tabla anterior, que se corresponden con los elementos utilizados en la metalización de la segunda muestra antes de introducirla en el microscopio SEM. Así como, la presencia de óxido de cinc (IV) puede explicarse por la aleación de Aluminio empleada para el montaje experimental (SERTU-DUR-5083H111), la cual contiene cinc en su composición.

2.5. Resultados y análisis de las imágenes obtenidas por SEM

En el presente trabajo se ha llevado a cabo una serie de experimentos en los que las muestras cubiertas de hollín son analizadas mediante SEM. El precipitador se coloca en la posición indicada en la figura 11 y se sumerge en la corriente gaseosa de los productos de combustión de tal manera que el área de recubrimiento se sitúa paralela a la corriente portadora. A continuación, se regula el tiempo de exposición del blanco al flujo de gas portador, de tal modo que dicho tiempo este dentro de los intervalos de tiempo de exposición medidos al aplicar la técnica “Medida Instantánea de la Reflectividad”. Una vez depositado el hollín sobre la superficie metálica, ésta se somete a un proceso de metalización en el interior de una cámara (SC- 7620- Mini-Sputter Coater) a $4 \cdot 10^{-1}$ Pa. Habitualmente, se suele cubrir de una capa de Au/Pd de 60 Å de espesor, para finalmente, llevar a cabo el análisis de los depósitos mediante la técnica SEM. Para ello se ha empleado el microscopio de barrido (JSM-6400F del centro de Microscopía Electrónica de U.C.M.) que trabaja a un voltaje máximo de 30 kV. El área

examinada mediante la técnica SEM coincide con la superficie expuesta al gas portador que está iluminada por el láser. Esta zona se corresponde con la señalada por la elipse de la figura 11.

Las siguientes micrografías son el resultado de aplicar la técnica SEM sobre la superficie de aluminio cubierta de hollín. En ellas, se pueden apreciar claramente que los depósitos de carbono que son de color blanco, mientras que el sustrato es de color gris oscuro. A partir de estas imágenes se estiman el área recubierta por los agregados de carbono y la distribución de diámetro de las partículas de hollín. Para obtener estos resultados se ha utilizado un método basado en la digitalización de imágenes, el cual se describe brevemente a continuación. Con el fin de facilitar esta descripción se toma como referencia la micrografía de SEM de la Figura 21.

La micrografía de la figura 21 presenta a una superficie de Al cubierta de depósitos de hollín. Ésta es el resultado de exponer la superficie al gas portador, cuando el tiempo de exposición al gas portador es de 40,5 minutos y la temperatura T_A es de 217 °C. Esta micrografía se caracteriza por ser una imagen con una elevada resolución, de 1024 pixels x 1024 pixels y profundidad de 24 bits. Cada imagen constituye un mapa (matriz) de píxel y a cada píxel se le asigna su correspondiente nivel de intensidad luminosa. En la imagen de la figura 25. se puede observar que la escala horizontal tiene una longitud de 3 μm a la que le corresponde 500 pixels, por lo tanto la resolución de la imagen en escala real es de 0,006 $\mu\text{m}/\text{pixel}$ (6 nm/pixel) [47 y 51].

Uno de los objetivos es calcular el diámetro equivalente de los depósitos acumulados sobre la superficie de la imagen y comparar los diámetros de las partículas de menor tamaño con los diámetros de los CNOs hallados por medio HRTEM. Por lo que se digitaliza la imagen y más tarde, se analiza mediante Imagen Tool.3.

Con la herramienta Imagen Tool se segmenta este mapa de píxel (imagen) en manchas y después, se clasifica según su área evaluada en número de pixels. Uno de los criterios de selección, que se emplea para distinguir las partículas de ruido, es considerar tan sólo las áreas cuya superficie sea mayor o igual a la formada por 6 pixels. De las seis subimágenes extraídas de la imagen de la micrografía de la figura 21 se han estimado 1874 partículas y a partir de la superficie de cada partícula se ha calculado su diámetro equivalente. Las partículas examinadas se distribuyen según el histograma de la gráfica 3.

Figura 21. Micrografía SEM de la muestra del hollín depositado sobre la superficie metálica en la que temperatura T_A se mantuvo a 217,5 °C y el tiempo de exposición al gas portador es de 40,5 min. (experimento A).

Gráfica 3. Histograma de la distribución de diámetros de depósitos de hollín sobre la superficie de Al correspondiente a la micrografía de la figura 21.

En este caso, el menor de los diámetros equivalentes estimados, el cual se corresponde con un área de 6 pixels, alcanza un valor de 16,58 nm. En otros experimentos se han obtenido imágenes con mayor resolución. Para poder comparar las

distintas distribuciones de diámetros obtenidas entre sí, se considera como límite inferior para el primer intervalo un valor de 10 nm.

Se han realizado otros experimentos similares al descrito inicialmente en los que también se mantiene la corriente gaseosa del gas portador paralela a la superficie que actúa como blanco del hollín. La diferencia entre ellos realizados estriba en los distintos valores de temperatura de la superficie. Una vez concluido cada experimento, se ha procedido al análisis de la superficie con hollín por medio de la técnica SEM. Posteriormente, las micrografías obtenidas mediante la técnica de barrido electrónico se digitalizan y, a partir de las imágenes resultantes, se elaboran las correspondientes distribuciones de tamaños siguiendo las mismas pautas que se han aplicado en la imagen de la micrografía de la figura anterior.

Los experimentos correspondientes a esta serie, en los que se ha aplicado la técnica SEM se clasifican como:

-Experimento A: Temperatura en el punto A, $T_A=217,5$ °C y tiempo de exposición al gas portador es de 2431 s (40,52 min).

-Experimento B: Temperatura en el punto A, $T_A =164,8$ °C y tiempo de exposición al gas portador es de 1182 s (19,7 min).

-Experimento C: Temperatura en el punto A, $T_A =157,5$ °C y tiempo de exposición al gas portador es de 500 s (8,3 min).

-Experimento D: Temperatura en el punto A, $T_A =151.5$ °C y tiempo de exposición al gas portador es de 185 s (3,08 min).

-Experimento E: Temperatura en el punto A, $T_A = 71$ °C y tiempo de exposición al gas portador es de 729,6 s (12,16 min).

Los experimentos correspondientes a esta serie, en los que se ha aplicado la técnica SEM se clasifican como A, B, C, D y E. Para poder relacionar esta serie de experimentos con los anteriores, en los que se evaluó los cambios de reflectividad, las temperaturas de la superficie y los tiempos de exposición considerados en esta tanda son próximos a los experimentos anteriores. En la siguiente tabla se muestra tanto las condiciones en que se han realizado como los resultados obtenidos.

Ahora bien, Teniendo en cuenta las condiciones de temperatura y de tiempo de exposición descritas en la micrografía de la figura 21, se puede comprobar que dicha micrografía es uno de los resultados del experimento A. Por otra parte, cabe señalar que las temperaturas de las superficie de los experimentos A, B, C y D están dentro del rango de temperaturas altas, mientras que la temperatura del E pertenece al rango de las bajas. Posteriormente, se mostrarán algunas de las micrografías obtenidas mediante SEM.

	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>
Temperatura	(217,5 ± 3,4)	(164,8 ± 3,4)	(157,3 ± 3,6)	(151,5 ± 3,5)	(71 ± 3)

$T_A(^{\circ}C)$					
Temperatura del gas $T_g(^{\circ}C)$	(202,1 ± 13,4)	(212 ± 8)	(203 ± 13)	(193 ± 13)	(211 ± 7)
Temperatura de la superficie $T_s(K)$	(483 ± 6)	(461 ± 5)	(453 ± 6)	(445 ± 6)	(386 ± 5)
Tiempo de exposición	2431 s (40,5 min)	1182 s (19,7 min)	500 s (8,3 min)	185 s (3,08 min)	729,98s (12,17 min)
Resolución espacial	6 nm	6,67 nm	8 nm	4,54 nm	120 nm
Diámetro mínimo (nm)	16,58	18,43	12,56	22,11	331,67
Diámetro medio (nm)	(49,2 ± 28,5)	(56,6 ± 30,2)	(72,5 ± 41,2)	(57,7 ± 37,6)	(1131,92 ± 193,02)
Índice de ocupación superficial porcentual $\beta(\%)$	9,73 %	14,35 %	8,10 %	6,17 %	10,93 %
Diámetro medio de los depósitos con tamaño inferior a 30 nm (nm)	(22,5 ± 4,8)	(23,6 ± 3,5)	(25,8 ± 2,6)	(21,6 ± 0,8)	No se han medido diámetros inferiores a 30 nm
Factor de forma medio de los depósitos con tamaño inferior a 30 nm	(1,00 ± 0,18)	(0,99 ± 0,17)	(0,99 ± 0,18)	(0,87 ± 0,13)	No se han medido diámetros inferiores a 30 nm

Tabla III. Resultados de la digitalización de las micrografías SEM de los experimentos A, B, C, D y E.

Figura 22.a. Micrografía SEM de la muestra del hollín depositado sobre la superficie metálica en la que temperatura de la superficie se mantuvo a 453 K y T_A es de 157,3 °C (experimento C).

Figura 22.b. Micrografía SEM de la muestra del hollín depositado sobre la superficie metálica en la que temperatura de la superficie se mantuvo a 445 K y T_A es de 151,5 °C (experimento D).

Figura 22. Estructura de los depósitos hollín, cuando las temperaturas de la superficie están dentro del rango de altas temperaturas.

Figura 23.a

Figura 23.b

Figura 23. Estructura de los depósitos hollín cuando la temperatura de la superficie está dentro del rango de bajas temperaturas. Micrografías SEM de la figura 23.a y 23.b muestran agregados de hollín depositado sobre la superficie metálica en la que temperatura de la superficie se mantuvo a 386 K y T_A es de 71°C (experimento E).

En general en las micrografías obtenidas de los experimentos A, B, C y D se pueden contemplar agregados redondeados de hollín que cubren homogéneamente el metal; aunque, sólo se han mostrado en este texto las micrografías de los experimentos A, C y D (véase figura 21, figura 22.a y 22.b).

En las micrografías SEM del experimento E de la figura 23.a y de la figura 23.b se puede observar a simple vista un cambio radical en la morfología de los depósitos de hollín acumulados sobre el metal respecto a las micrografías SEM de los experimentos A, C y D. Las micrografías del experimento E se presentan cúmulos con formas muy variadas, cuyos tamaños son superiores. Se contempla en la figura 23.b láminas de hollín y también se observa una capa cristalina de hollín en la parte superior que aglutina partículas más pequeñas con formas cuasicirculares.

A partir de cada una de las superficies de los depósitos localizados en las imágenes digitalizadas se estiman los siguientes parámetros: el diámetro equivalente de cada depósito detectado y la longitud del eje mayor de cada área. Seguidamente, se obtienen las distribuciones de tamaños representadas en las anteriores gráficas del conjunto de diámetros equivalentes y, a partir de cada una de ellas, se determina el diámetro medio. Como se puede observar en la Tabla III, el diámetro medio estimado de los experimentos A, B, C y D varía entre 49 y 72 nm, mientras que en el experimento E dicho diámetro resultó ser de 1.131 nm.

Los experimentos A, B, C y D tienen distribuciones similares a la gráfica 3. Todas ellas se extienden desde 10 nm y hasta 220 nm y tienen en común que el intervalo modal varía entre 20 y 30 nm. En la siguiente gráfica se representa la distribución de diámetros del experimento E. Se puede apreciar que los tamaños están dentro de un rango, muy distinto a los anteriores experimentos, de 300 nm a 15.700 nm. Además, el intervalo modal en E es [330 nm, 650 nm].

Adicionalmente, se seleccionan los diámetros con tamaños menores de 30 nm (0,03 μm) y de este grupo se halla el diámetro medio con el fin de determinar si dicho parámetro está correlacionado con el tamaño de los nano-onions localizados en las micrografías HRTEM (ver Figura 14). De acuerdo con este último parámetro, se calcula una magnitud adimensional denominada “factor de forma”, la cual representa el cociente entre el diámetro equivalente y la longitud del eje mayor de cada partícula. Cuando la geometría del hollín depositado se aproxima a una circunferencia, el factor de forma tiende a la unidad, mientras que en el caso de que el contorno sea elíptico o tubular, el valor de dicho parámetro resulta ser muy inferior a uno. Esta magnitud ayuda a discriminar las partículas circulares del resto.

Los nano-onions observados en micrografías HRTEM, en general presentan formas con perfiles poliédricos (ver Figura 14). Estas configuraciones se obtienen al aplicar la técnica de HRTEM sobre el hollín depositado. Este análisis se realiza a distancia cercana, no obstante la técnica SEM examina los depósitos a gran distancia. Esta diferencia resulta relevante, ya que los contornos de los fullerenos multicapa vistos a

distancias lejanas deben aproximarse a una circunferencia. Por tanto, el valor del factor de forma de los nano-onions detectados por HRTEM debe aproximarse a la unidad.

Los factores de forma de las partículas menores de 30 nm de los experimentos A, B, C y D son próximas a uno lo que indican que su formas son redondeadas y no tubulares. Esto significa que las partículas detectadas en este rango no están formadas por unión en línea de otras más pequeñas. Recordemos que los diámetros de los CNOs encontrados son de alrededor de 20 nm y de 10 nm. Pero, la baja resolución de las imágenes SEM no posibilita detectar las nanopartículas de 10 nm de diámetro. Puesto que los diámetros de estas moléculas inferiores a 30 nm son alrededor de 20 nm en todo los experimentos analizados en la Tabla III, las partículas detectadas por SEM corresponde con las de mayor tamaño halladas por HRTEM. Cabe señalar que los CNOs sólo se han detectado en el rango de altas temperaturas de superficie y las temperaturas de los experimentos A, B, C y D están dentro de dicho rango.

Por otra parte, se determina el índice de ocupación superficial porcentual $\beta(\%)$, que se define como la razón entre el área cubierta por el hollín y la superficie total por cien. Los valores del recubrimiento porcentuales de la tabla anterior, observados en la serie de experimentos del A al E, son próximos al 10%. Es decir, que los valores del recubrimiento β unitarios son muy pequeños y alrededor de 0,1, por lo que $(1 - \beta) \cong 1$. El número de centros no ocupados por los adsorbato coincide con $(1 - \beta)$. El resultado anterior indica que la zona no cubierta por el hollín es muy elevada. Este hecho confirma la suposición de que en la nucleación las partículas incidentes se depositan pocos núcleos sobre el sustrato y son monómeros de tamaño d en la nucleación. Puesto que el tamaño de adsorbato coincide con el diámetro de la partícula de menor tamaño, se deduce de los resultados anteriores que el tamaño del adsorbato es de 20 nm en la serie de experimentos del A a D. En cambio en el caso del experimento E, el tamaño de los adsorbato es mayor que los anteriores experimentos. Se considera que es el menor detectado en la distribución del E y es de 300 nm.

Recordemos que siempre que las temperaturas de la superficie están dentro del rango de bajas temperaturas, se ha observado la reflexión difusa. Este tipo de reflexión es un indicio de la existencia de moléculas de agua entre los depósitos. Estas son responsables de que las moléculas de hollín se aglutinasen entre sí y aumentasen el tamaño medio del adsorbato. Puesto que la temperatura de la superficie en el experimento E pertenece al rango de bajas temperaturas, las moléculas de agua serian la razón del incremento del tamaño del adsorbato.

2.6. Velocidad de crecimiento del hollín

De la variación de la intensidad reflejada frente al tiempo mediante la técnica, “Medida Instantánea de la Reflectividad”, se ha determina la pendiente de cada curva de la intensidad reflejada normalizada y de aplicar SEM se ha estimado el tamaño del adsorbato d para los dos distintos rangos de temperatura. Por consiguiente se calcula la

velocidad de crecimiento de los resultados de la tabla I mediante la ecuación (2.3). A continuación, se muestran los resultados en la siguiente tabla.

<i>Temperatura del gas</i> T_g (K)	<i>Temperatura de la superficie</i> T_s (K)	<i>Pendiente</i> m (s^{-1})	<i>Velocidad de Crecimiento</i> v (n° de ads. /s)	T_A ($^\circ C$)	<i>Temperatura reducida</i> $\theta_w = \frac{T_s}{T_g}$
475 \pm 8	382 \pm 3	1,39191. 10^{-4}	9,28. 10^3	77	0,804 \pm 0,019
482 \pm 7	388 \pm 2	1,53346. 10^{-4}	1,02. 10^4	83	0,805 \pm 0,016
479 \pm 6	395 \pm 2	1,65474. 10^{-4}	1,10. 10^4	95	0,825 \pm 0,015
476 \pm 6	397 \pm 2	1,73005. 10^{-4}	1,15. 10^4	101	0,834 \pm 0,015
485 \pm 7	448 \pm 3	2,35776. 10^{-4}	3,21. 10^6	157	0,924 \pm 0,019
467 \pm 6	465 \pm 3	1,68949. 10^{-4}	2,53. 10^6	191	0,996 \pm 0,021
466 \pm 9	469 \pm 4	1,40614. 10^{-4}	2,11. 10^6	196	1,006 \pm 0,027
472 \pm 9	494 \pm 4	1,12865. 10^{-4}	1,69. 10^6	217	1,047 \pm 0,028
486 \pm 10	510 \pm 4	1,06426. 10^{-4}	1,60. 10^6	248	1,05 \pm 0,03

Tabla IV. Resultados de aplicar la técnica “Medida Instantánea de la Reflectividad”.

Los resultados de la tabla IV se representan en los anteriores gráficos. La gráfica 5.a representa la velocidad de crecimiento del depósito de hollín en función del cociente entre la temperatura de la superficie y la del gas, (θ_w temperatura reducida), cuando la temperatura de la superficie es mayor o próxima a 450 K (rango de altas temperaturas de la superficie). La Gráfica 5.b, por su parte, muestra la relación entre la velocidad y la temperatura reducida a temperaturas de la superficie inferiores o alrededor de 400 K (rango de altas temperaturas de la superficie). Como puede apreciarse, la curva de la Gráfica 5.a decrece conforme la temperatura reducida aumenta, mientras que en el gráfico 5.b puede observarse un incremento de la velocidad conforme la temperatura reducida crece.

Gráfica 5.b. Velocidad de crecimiento en función de la

temperatura reducida $\theta_w = T_s/T_g$, cuando la temperatura de la superficie está dentro del rango de bajas temperaturas

2.7. Discusión de los resultados

Claramente se observa que en la Gráfica 5.a el principal responsable del flujo partículas depositadas es la termofóresis. Pero, este efecto no tiene lugar en la curva de la Gráfica 5.b donde la temperatura de la superficie es menor o próxima a 400 K. Es lógico pensar que existe un proceso paralelo a la termofóresis que produce la variación de la velocidad de crecimiento frente a la temperatura reducida descrita.

En el trabajo experimental desarrollado por Sanz, Muñoz-Bueno, Hontañón y Espigares en 2001 [52] también se estudia el flujo másico depositado sobre un sólido a diferentes temperaturas superficiales. Estos autores llegaron a estimar el flujo de carbón depositado sobre una superficie de acero inoxidable en $\text{mg} / \text{cm}^2 \cdot \text{s}$, y observaron que dicha magnitud no era proporcional al gradiente térmico. Hallaron otra contribución al flujo total de partículas depositadas. Esta es debida a los procesos de condensación del vapor recibido del propio gas portador.

Muñoz, Hontañón y Espigares en 2003 [53] estudian los procesos de difusión térmica de un aerosol generado a partir de la atomización de una disolución acuosa de Cl_2Ni , arrastrada por una corriente de aire. Este último estudio está basado en los trabajos previos de Sanz. Las medidas que tomaron para evitar los posibles procesos de condensación fueron las siguientes: aumentar la temperatura del gas a valores superiores a $200\text{ }^\circ\text{C}$ y pasar el fluido a través de un desecador de difusión que eliminaba el vapor de agua.

En el artículo de Rosner y Castillo en 1988 [54] se indica que cuando la temperatura de la superficie es baja, el flujo total del depósito está formado por dos componentes. Una es el flujo de moléculas del vapor condensadas sobre la superficie y otra contribución es la de las partículas diluidas y transportadas por la corriente gaseosa. Siempre que las temperaturas superficiales son muy bajas, se condensan moléculas de vapor procedentes del gas portador en el interior de las partículas diluidas, mientras estas atraviesan la capa límite viscosa. En este mismo estudio se señala que si la temperatura de superficie supera a la temperatura de rocío, el flujo del vapor condensado sobre la superficie tiende a cero.

El fenómeno encontrado a bajas temperatura de la superficie en este estudio puede responder al efecto descrito por la teoría de 1988. Es decir, los depósitos deben contener moléculas de agua condensadas junto al hollín. Nótese que este hecho se lleva a cabo siempre que la temperatura T_A varía entre $70\text{ }^\circ\text{C}$ y $100\text{ }^\circ\text{C}$ (véase Tabla IV). En este intervalo se puede condensar vapor de agua mientras las partículas atraviesan la capa

límite. En ella descenderá tanto la presión del vapor de agua como la temperatura. Esto podría ser la razón de la condensación de las moléculas de agua.

Las moléculas de agua podrían actuar como un elemento que une entre sí las partículas de hollín cuando la temperatura de la superficie es inferior o próxima a 400 K. Este efecto explica el cambio de morfología visto en las imágenes SEM del experimento E. Por otra parte, las imágenes HRTEM de la muestra segunda - caracterizada porque la temperatura T_A se mantiene a 71 °C durante la deposición - revelan que las nanopartículas están aglutinadas. La mayoría de ellas se encuentran en un estado incipiente a la formación de CNOs. El agua condensada es la responsable de que no se formen CNOs a temperaturas de la superficie menores o próximas a 400 K.

Referente al carbón amorfo de las micrografías de los resultados HRTEM y SEM obtenidos en este estudio, se observan en ellas que el carbón tienen las curvaturas desordenadas marcadas en la micrografía del NGC (non-graphitizing carbon) de la figura 6.a. Como se indicó en la introducción, numerosas investigaciones indican que las nanopartículas se generan a partir del calentamiento de NGC. Los trabajos Cadalzo y Harris [38, 40] indican que NGC contienen fragmentos de carbon “fullerene –like structure”, que poseen anillos pentagonales o bien heptagonales. Cabe señalar que en este trabajo se han encontrado CNOs, a temperaturas de la superficie mayores que 450 K, y el fullereno C_{60} a temperaturas de la superficie, menores o próximas a 400 K. Puesto que CNOs y C_{60} contienen anillos pentagonales en sus estructuras, se puede deducir que el hollín depositado sobre la superficie posee “fullerene –like structure”.

Por una parte, los trabajos de Harris y de Jankowska se señalan que el vapor de agua y CO_2 actúan como agentes oxidantes [38, 55]. El ataque sobre superficie de las nanopartículas de carbono de ambas agentes se centra en eliminar los pentágonos. De hecho se puede contemplar en el libro de P.J Harris la imagen de un CNT que ha perdido uno de sus extremos redondos- donde se situaba un pentágono -por la acción de CO_2 [2]. En el presente estudio los resultados apuntan que siempre que la temperatura es igual o próxima a 400 K, existen moléculas condensadas de agua en los depósitos. Además, los centros de las nanopartículas están divididos en varias parcelas. Parece que en la zona del núcleo el proceso de formación se detiene y las capas del centro no adquieren su curvatura esperada, como ocurre en los CNOs. Los anteriores trabajos señalan que las moléculas de agua actúan como oxidantes sobre los envoltorios de carbono y tienden a romper los anillos pentagonales que los permiten curvarse. Es razonable suponer que en el presente trabajo el agua condensada puede actuar también como oxidante y destruir los anillos. Una de las consecuencias sería producir la fragmentación de los núcleos que se puede observar en la micrografía de la figura 20. Otra sería que la aparición de líneas discontinúas e irregulares que limitan los envoltorios de las nanopartículas.

Ahora bien, el trabajo realizado por Shengliang y colaboradores trata una suspensión de carbón negro en agua líquida (de-ionized water) [56]. Esta es calentada al ser irradiada por un láser Nd:TAG de 1064 nm de longitud de onda durante 1 h. La anchura de los pulsos de este láser es de 0,4 ms. Se observa que los agregados de carbón

negro se transforman en nanopartículas. En las siguientes micrografías de las figuras 24.a y 24.b se puede contemplar las nanopartículas formadas en el caso en el que la intensidad del haz es de 10^4 W/cm^2 . Como se puede observar, estas nanopartículas son semejantes al carbón negro. No obstante, Shenghang y colaboradores clasifican a las nanopartículas mostradas en la figura 24.c y 24.d como CNOs defectuosos. Este tipo se obtiene en el caso en el que la intensidad del haz se incrementa a 10^7 W/cm^2 . El centro de la nanopartícula de la figura 24.d está dividido en huecos de diferentes tamaños. Estos también aparecen en los borde de la partícula.

Respecto a la micrografía de la figura 24.c, las nanopartículas están unidas entre sí. En las superficies de las nanopartículas representadas en la figura 24.c y 24.d se han detectado por medio de XPS grupos funcionales como -OH y -COOH. Ambos grupos dotan a las nanopartículas de propiedades hidrofílicas. Esta es la razón por la que las nanopartículas se presentan unidas entre sí. Shengliang y colaboradores llegan a la conclusión que los pulsos del haz incrementan la temperatura de la suspensión que está formada por agua y carbón negro y esto conlleva que parte del agua pasa a estado gaseoso. Además se crean microburbujas que rodean a los agregados de carbono. En ese momento tiene lugar dos tipos reacciones química entre los átomos de carbono situados en la superficie de los agregados de hollín y el agua: un tipo de reacción que aumenta el alineamiento de las capas de grafeno, y otras reacciones que rompen los enlaces que unen los átomos de carbono de los agregados. De ellas se obtiene monóxido de carbono y dióxido de carbono. Rápidamente estos enlaces no saturados tienden a combinarse con átomos de H, CO y o bien, con iones OH^- . El resultado es que se introducen los grupos funcionales -OH y -COOH en la superficie.

Figura 24. Micrografías TEM de agregados de carbono de una suspensión formada por carbón negro y agua que están sometidos a una radiación pulsada del láser Nd: TAG. a) y b) Nanopartículas que son resultados de la radiación de un láser con una intensidad de 10^4 W/cm^2 ; c) y b) Nanopartículas que son resultados de la radiación un láser con una intensidad de 10^7 W/cm^2 .

Por otra parte, en este estudio también se contempla, en el rango de temperaturas en el cual se depositan moléculas de agua condensadas, que las nanopartículas se adhieren entre sí formado conglomerados y el tamaño medio de las islas formadas se eleva hasta el orden de una micra. Estos efectos puede ser resultado de la existencia de grupos funcionales señalados en el trabajo de Shengliang y colaboradores. Cabe señalar que la nanopartículas de las figuras 24.b y 24.d son similares a las de figura 18 y 20 respectivamente. En la micrografía de la figura 20 se observa también que el núcleo de la nanopartícula posee varios huecos.

3. Conclusiones

En este trabajo se han estimado los diámetros de las partículas depositadas por medio de las técnicas SEM y HRTEM. Los resultados de estas técnicas muestran que la morfología y tamaños de las partículas depositadas dependen de la temperatura de la superficie. Se puede constatar que existen grandes variaciones en los dos intervalos

diferenciados de temperatura de superficie recogidos en estos artículos. El primero de ellos viene dado por todos los valores de la temperatura superiores o alrededor de 450 K, mientras que el segundo intervalo está constituido por todos los valores de temperatura de la superficie de deposición inferior o próxima a 400 K.

Respecto a la morfología de los depósitos, cuando los tiempos de exposición son inferiores a una hora, el proceso de recubrimiento se caracteriza por el crecimiento en forma de islas. En el caso en el que la temperatura de la superficie es superior o alrededor de 450 K, los agregados de hollín son redondeados y cubren homogéneamente el metal. Siempre que la temperatura es inferior o próxima a 400 K, se presentan cúmulos con formas muy variadas y plaquetas de hollín que aglutinan otras partículas más pequeñas.

En relación al tamaño de los depósitos, cuando la temperatura de la superficie es mayor o alrededor de 450 K y el tiempo de exposición de la superficie al gas portador de hollín es inferior a una hora, en general, el tamaño de las partículas examinadas pertenece al intervalo limitado por 10 nm y 220 nm. El intervalo modal de todas las distribuciones de diámetros obtenidas se corresponde con [20 nm, 30 nm]. Además, el diámetro medio varía entre 50 nm y 80 nm. No obstante, si la temperatura es inferior o próxima a 400 K y el tiempo de exposición es corto, se ha podido apreciar que los tamaños están dentro un intervalo comprendido entre 0,3 μm y 16 μm . El diámetro medio resultante es del orden de 1 μm .

Siempre que la temperatura de la superficie de deposición es mayor o alrededor de 450 K, el hollín depositado forma estructuras de CNOs (Carbon Nano-onions) , black carbon y NGC (non-graphitizing carbon). También se han podido detectar nanopartículas con estructuras tubulares similares a las de los nanotubos, que se caracterizan por tener una distancia interlamina próxima a 0,39 nm.

En consecuencia, el sistema experimental genera CNOs en último intervalo de temperaturas establecido (mayor o alrededor de 450 K). Los CNOs se pueden agrupar en dos tipos: uno está caracterizado porque los diámetros se sitúan en el intervalo comprendido entre 18 nm y 25 nm, y el otro tipo con tamaños que varían entre 9 nm y 12 nm. En general el diámetro de anillo central de la mayoría de los CNOs está dentro del intervalo de 3 nm a 4 nm.

En los casos en los que la temperatura de la superficie es inferior o próxima a 400 K, se producen algunas nanopartículas que presentan tanto contornos poliédricos como estructuras formadas por capas concéntricas. Los tamaños estimados de estas varían entre 30 nm y 50 nm o bien, están dentro del intervalo de 8 nm a 10 nm.

En la mayoría de ellas, las líneas que perfilan cada envoltorio resultan irregulares y sus centros no están bien definidos o fragmentados en varios núcleos. Las nanopartículas se presentan aglutinadas entre sí. Sin embargo, la distancia de entre dos capas sucesivas resulta siempre superior a 0,34 nm. Consecuentemente, no se han identificado como NCOs. Los anillos centrales de algunas nanopartículas detectadas en este rango de temperaturas tienen diámetros próximos al de la estructura C_{60} . También

se ha determinado C_{60} en el hollín depositado en el rango de temperaturas inferiores o próximas a 400 K

Los resultados de la técnica “Medida Instantánea de la Reflectividad” muestran que la velocidad de crecimiento de los depósitos de hollín crece según la temperatura de la superficie se incrementa, cuando la temperatura de la superficie es inferior o próxima a 400 K. En este mismo rango de temperaturas se observa que se refleja dos haces sobre la superficie, es decir, reflexión difusa. Todo ello implica que la existencia de agua condensada en el sustrato junto al hollín depositado.

El agua condensada es la responsable tanto del cambio de la estructura señalada de las nanopartículas de carbono como del hecho de que estén unidas entre sí. Las posibles reacciones redox, inducidas por las moléculas de agua en la superficie de dichas nanopartículas, pueden convertirlas en sustancias polares. Esta es la razón por la que tienden a adherirse entre ellas. Este hecho es consistente con las micrografías SEM que muestran que las nanopartículas se presentan formando islas de gran tamaño.

4. Agradecimientos

Nos gustaría agradecer la excelente labor realizada por Juan Luis Baldonado Rodríguez, perteneciente al Centro de Microscopía Electrónica “Lluís Bru” de la Universidad Complutense de Madrid, sin la cual no se podría haber realizado este artículo.

5. Bibliografía

- [1] DELGADO J. L., HERRANZ M. A. y MARTÍN N. (2008), *J. Mater. Chem.*, Vol. 18, (pp. 1417-1426).
- [2] HARRIS P.J. F (Reprinted 2001), “Carbon Nanotubes y Related Structures; New Materials for the Twenty-first Century”, Cambridge University Press.
- [3] IJIMA S. (1980), *Journal Cristal of Growth*, Vol. 50 (3), pp. 675-683
- [4] KROTO H. W. y MCKAY K. (1988), *Nature*, Vol.331, pp. 328-331.
- [5] KROTO H. W. (1992), *Nature*, Vol. 359, pp. 670-671.
- [6] KROTO H. W., WALES D. J. y McKay K. (1992), *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, Vol. 88 (19), pp. 2815-2821.
- [7] IJIMA S. (1987), *J. Phys. Chem.*, Vol.91, pp. 3466-3467.
- [8] TERRONES M., TERRONES G. y TERRONES H. (2002), *Structural Chemistry*, Vol. 13, Nos.3/4, pp. 373-384.
- [9] FRAUNDORF P. y WACKENHUT M. (2002), *The astrophysical Journal*, Vol. 578, pp.:L153-L156.
- [10] EBERT L.B. (1993), *Carbon*, Vol. 31, pp. 999-1000.
- [11] UGARTE D. (1992), *Nature*, Vol. 359, pp. 707-709.
- [12] LULLI G., PARISONI A. y MATTEI G. (1992), *Ultramicroscopy*, Vol. 60, pp. 187-190.

- [13] WALT de HEER A. y UGARTE D. (1992), *Chemical Physics Letters*, Vol. 207, Issues 4-6, pp. 480-486.
- [14] CABIOC'H T., RIVIERAY J. P. y DELAFOND J. (1995), *Journal of Materials Science*, Vol. 30, pp. 4787-4792.
- [15] SANO N., WANG H., CHHOWALLA M. , ALEXYROU I. y AMARATUNGA G. A. J. (2001), *Nature*, Vol. 414, pp. 506-507.
- [16] KUZNETSOV V. L., CHUVILIN L. A., BUTENKO Yu. V., MAL'KOV Yu y TITOV V. M. (1994), *Chemical Physics Letters*, Vol. 222, pp. 343-346.
- [17] KUZNETSOV V. L., CHUVILIN A. L., BUTENKO I., OKOTRUB A.V.y HEGGIE M. I., *J. Phys. Chem. A.* , Vol. 105, pp. 9781-9787, (2001).
- [18] XIAO-HUAN, GUO-TAO W. y aa. vv. (2001), *Acta Physica Sinica*, Vol. 50, N°. 7, pp.:1264-1267.
- [19] HOWARD B., MCKINNON T. y aa. vv. (1991)., *Nature*, Vol. 352, pp.:139-141.
- [20] HOWARD J. B. y KRONHOLM D. F. (2004), "Separation y Purification of Fullerenes", Patente, N°.US20040057896 A1.
- [21] MERCHAN –MERCHAN W., SAVELIEV A., KENENDY L. A. y FRIDMAN A. (2002), *Chem. Physic Letters*, Vol. 354, pp. 20-24.
- [22] DE-HUA CHUNG, TA-HUI LIN y SHUHN-SHYURNG HOU (2011), *Nanotechnology*, Vol. 21, 435604 (11pp).
- [23] KUZNETSOV V.L., KOUDOUMAS E., KOKKINAKI O., KONSTANTAKI M., COUIS S., KOROVIN S., DETKOV S., PIMENOV S. y PUSTOVOI V. (2002), *Chemical Physics Letters*, Vol.(357),pp. 336-340.
- [24] SREERAMOJU M. K., Thesis (2013), "Preparation, Characterization y Applications of Functionalized Carbon Nano-onions", College of Arts y Science at the University of Kentucky.
- [25] YOSITAKA YOSIDA (1993), *Applied Physics Letters*, Vol. 62, N° 26, pp. 3447-3448.
- [26] CHENGUANG ZHANG, JIAJUN LI, ENZUO LIU, CHUNNIAN HE y CHUNSSHEN SHI (2010), *Carbon*, Vol. 50, pp.:3513-3521.
- [27] UGARTE D. y WALT de HEER A. (1993), *Chemical Physics Letters*, Vol. 209, pp. 99-104.
- [28] BANHART F., REDLICH Ph. y AJAYAN P. M. (1998), *Chemical Physics Letters*, Vol. 292, pp. 554-560.
- [29] STREET K.W., VYER WAL R. L. y MARCHETTI M. (2004), *Tribology Letters*, Vol. 16.N°.1-2, pp. 143-149.
- [30] JOLY-POTTUZ L. , MARTIN J. M., EPICIER T., VACHER B. y OHMAE N. (2008), *Tribology Letters*, Vol. 30, pp. 69-80.
- [31] FU-DONG Han y aa. vv. (2011), *The Journal of Physical chemistry C*, Vol. 115, pp. 8923-8927.
- [32] KELLER N., MAKSIMOVA N. I., RODDATIS V. V., SCHUR M., SCHLÖGL R. y KUZNETSOV V. L. (2002), *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 41, N°.11, pp. 1885-1888.

- [33] ECHEGOYEN L., LUSZCZYN J. y aa.vv. (2010), *Chemistry A. European Journal*, Vol. 16, pp. 4870-4880.
- [34] ECHEGOYEN L., PLONSKA-BRZEZINSKA M. E. y aa.vv. (2012), *Chemistry A. European Journal*, Vol. 18, pp. 2600-2608.
- [35] CASTRO-ORTÍZ L. P., LUNA PABELLO V. M. y VILLALOBOS Pietrini (2007), *Rev. Int. Contam. Ambient.*, Vol. 23 (1), pp. 35-45.
- [36] LIANGHAO D., STILWELL J., TINGTING Z., GRAY J. W., OMEED E., HUIJIAN J. , SELEGUE J. P. y FANQING F. C. (2005), *Nano Letters*, Vol. 5, N°. 12, pp. 2448-2464.
- [37] CAMPOS MARTÍN G. “Procedimiento para Obtener Fullerenos Gigantes Mediante Pirólisis de Propano” (2004). Patente de invención N° de Solicitud: P200402265; N° de Publicación: 2262407.
- [38] HARRIS P. J. F. (2005), *Critical Reviews in Solid State y Materials Sciences*, Vol. 30, pp. 235-253.
- [39] ZHILI Z., BRYDSON R., REDDY S., WESTWOOD A. y BROWN A. (2010), *Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 241, 012094, pp: 1-4 (Electron Microscopy y Analysis Group Conference 2009 (EMAG 2009)) .
- [40] CATALDO F. (2002), *Carbon*, Vol. 40, pp. 157-162.
- [41] POWLING J. (1949), *Fuel*, Vol. 28 (2), pp.:(25-28).
- [42] DISTEFANO J. J., STUBBERUD A. R. y WILLIAMS I. J. (1992), “Retroalimentación y Sistemas de Con”. 2nd Edition. McGraw-Hill.
- [43] NECATI ÖZISIK M., “Transferencia de Calor”. Ed. McGraw-Hill Latinoamericana . (1979).
- [44] KONSTANDOPOULOS A. G., Tesis (December 1991), “Effects of Particle Inertia on Aerosol Transport y Deposit Growth Dynamics”, Department of Chemical Engineering- Yale University.
- [45] ROSNER D. E. y KIM S. (1984), *Chem. Eng. J.* ,Vol. 29. pp.:147-157.
- [46] LÜTH H. (1993), “Surfaces y Interfaces of Solids”. Second Edition. Springer, Serie in Surfaces Science. John Wiley & Sons.
- [47] CAMPOS MARTÍN G., Tesis Doctoral (2014), “Estudio Experimental sobre La Influencia de la Termofóresis en la Formación de Depósitos de Hollín sobre Superficies Frías”, UAX, escuela politécnica superior, Programa de doctorado de Ingeniería del Medio Ambiente, Villanueva de la Cañada, Madrid.
- [48] OHRING M. (2001), “Materials Science of Thin Films; Deposition y Structure”. 2nd Edition. Ed. Willey.
- [49] GARCÍA.MARTÍN T., RINCÓN AREVÁLO P. y CAMPOS-MARTÍN G. (2013), *Cent. Eur. J. Phys.*, VOL.11 (11) pp.: 1548-1558.
- [50] ZHU W., MISER D. E., CHAN W. G. y HAJALIGOL M. R. (2004), *Carbon*, Vol. 42, pp. 1463-1471.
- [51] GONZÁLEZ R.C. y WOODS R. E. (1993), “Digital Image Processing”, Addison-Wesley Publishing Company.
- [52] SANZ D. y Aa. Vv. (2013), *J. Aerosol Sci.*, Vol. 32, S 1, pp.:S589-S590.

- [53] MUÑOZ BUENO R. Tesis Doctoral (2003), “Generación, Transporte y deposición de Aerosoles en flujos Laminares no isoterms a alta temperatura. Estudio experimental y simulación numérica”. U.C.M., Facultad de Ciencias Químicas. Dpto. de Ingeniería Química, Madrid.
- [54] CASTILLO J. L. y ROSNER D. E. (1988), *Int. J. Multiphase Flow*, Vol. 14, Nº. 1, pp. 99-120.
- [55] JANKOWSKA H., SWIATKOSKI A. y CHOMA J. (1991), “Active Carbon”, Ellis Horwood, New York.
- [56] SHENGLIANG Hu, PEIKANG Bai, FEI Tian, SHIRUI Cao y JING Sun (2009), *Carbon*, Vol. 47, pp. 876-883.