

49



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

FLUORACION DE NUEVAS ESTRUCTURAS DE CARBON

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
I N G E N I E R O Q U I M I C O
P R E S E N T A :
J O R G E F E U C H T W A N G E R M O R A L E S

281499





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

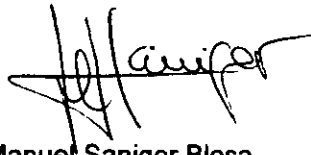
Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado:

Presidente	Prof. Hugo Torrens Miquel
Vocal	Prof. Josefina Elizalde Torres
Secretario	Prof. José Manuel Saniger Blesa
1er suplente	Prof. Angel Enrique Chavez Castellanos
2do suplente	Prof. Raul Alejandro Valenzuela Monjarás

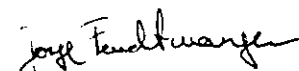
Laboratorio de Materiales y Sensores
Centro de Instrumentos
Universidad Nacional Autónoma de México



José Manuel Saniger Blesa
Asesor



José Ocotlan Flores Flores
Supervisor Técnico



Jorge Feuchtwanger Morales
Sustentante

"Carpe diem, quam minimum credula postero."

A mis padres sin quienes no hubiera llegado este momento

Al Centro de Instrumentos de la UNAM, en especial al Laboratorio de Materiales y Sensores por el apoyo para esta tesis.

A Jose Manuel Saniger por la dirección de esta tesis.

Al Dr. José Gonzalo González Reyes del IIM por la ayuda con el SEM y EELS

A mis amigos.

Al Grupo de Imágenes del CI por la ayuda con el análisis de la imagen de SEM.

Un agradecimiento muy especial a José Ocotlan Flores Flores, por todo el tiempo y paciencia. Sin él no hubiera podido acabar todo el trabajo a tiempo.

Indice

Indice	1
CAPÍTULO I INTRODUCCION	2
CPÍTULO II ANTECEDENTES	4
Grafito y materiales relacionados.....	6
Fullerenos	9
Nanotubos de carbono	12
Método de Arco para tubos multipared.....	14
Método de vapor de carbono para tubos de multipared.....	15
Otros métodos para tubos multipared	15
Método de arco catalítico para tubos de pared simple.....	16
Propiedades Del Fluor.....	16
Propiedades Fisicas.....	22
Propiedades Quimicas.....	24
Reacciones	26
Compuestos Inorgánicos.....	26
Metales.....	27
No Metales	28
Halógenos	28
Oxígeno.....	28
Hidrógeno	29
Gases Nobles y Nitrógeno.....	29
Amoniac.....	29
Hidrocarburos.....	30
Carbono y Grafito.....	32
Fullerenos y nanotubos	33
CAPÍTULO III METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	35
Procedimiento de fluoración	35
Descripción del equipo.....	35
Procedimiento de fluoración.....	38
Técnicas Analíticas.....	41
Análisis térmico gravimétrico	41
Espectroscopía Infrarroja	46
Microscopio electrónico de Barrido.....	50
CAPÍTULO IV RESULTADOS EXPERIMENTALES	53
Resultados del Análisis Termo-Gravimétrico(TGA).....	53
Resultados del Estudio por Espectroscopía Infrarroja	62
Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía de Pérdida de Energía de los Electrones (EELS).....	67
CAPÍTULO V CONCLUSIONES	70
Apéndice I	73
OPERACIONES CON EL FLUOR	73
MANEJO DEL FLUOR	74
Apéndice II	77
Referencias	78

CAPÍTULO I INTRODUCCION

Desde el descubrimiento de los fullerenos en 1985, la fascinación creada en amplios sectores de la comunidad científica por esta nueva forma de carbono, llevó a un estudio intensivo de sus propiedades fisico-químicas y a una serie de hipótesis sobre sus aplicaciones potenciales [1,2,4]. Una de las primeras líneas de investigación tuvo que ver con la funcionalización de estas moléculas, entendiendo como tal la unión covalente de grupos funcionales clásicos de la química orgánica a dichas estructuras. De manera inmediata se visualizó la posibilidad de obtener un compuesto como el per-fluorofullereno ($C_{60}F_{60}$) que aparte de su interés estructural, debería presentar propiedades lubricantes y de alta estabilidad química similares a la del poli(tetrafluoroetileno) o teflón. La obtención de esta molécula es aún cuestionable, aunque ha habido trabajos en la literatura científica [41,42,43,44] que informan de su presencia en la fase gaseosa generada al hacer reaccionar los fullerenos con diferentes compuestos fluorados gaseosos.

De cualquier manera, se han obtenido sistemáticamente fullerenos con diferentes grados de fluoración utilizando muy diversas estrategias experimentales que incluyen diferentes agentes de fluoración [42,43]. Independientemente de la posibilidad de encontrar un método eficiente para la obtención de cantidades significativas del arquetípico $C_{60}F_{60}$, la fluoración con distintos agentes y la definición de métodos específicos para obtener selectivamente una especie fluorada determinada ($C_{60}F_{46}$ por ejemplo) es una tarea interesante ya que puede ayudar a una comprensión más cabal de la química de los fullerenos y de sus derivados funcionales. El objetivo de esta tesis, es por tanto realizar una primera aproximación a la problemática experimental relativa a la síntesis y caracterización de derivados fluorados de los fullerenos, aprovechando para ello la disponibilidad del sistema de reacción con flúor molecular del Laboratorio de Materiales y Sensores del Centro de Instrumentos de la UNAM.

Para ello se presenta en el segundo capítulo de este trabajo un resumen sobre los antecedentes del Carbono, Flúor y las operaciones de fluoración. En el tercer capítulo se describe la metodología que se siguió para la fluoración de los fullerenos y se describen de forma breve los fundamentos de las técnicas analíticas usadas para caracterizar a los productos de la reacción. En el cuarto capítulo se presentan los resultados de los análisis de los productos de la fluoración que se obtuvieron durante el desarrollo experimental. Por último en el quinto capítulo se presentan las conclusiones que se obtuvieron de los resultados experimentales y del trabajo en general.

CPÍTULO II ANTECEDENTES

La química del carbono es una de las más antiguas, pero hasta hace poco solo se conocía al carbono sólido en forma de grafito y diamante. Esto se puede ver en los diagramas de fase publicados (Figura 2.1), que solo mostraban grafito, diamante y carbono líquido.

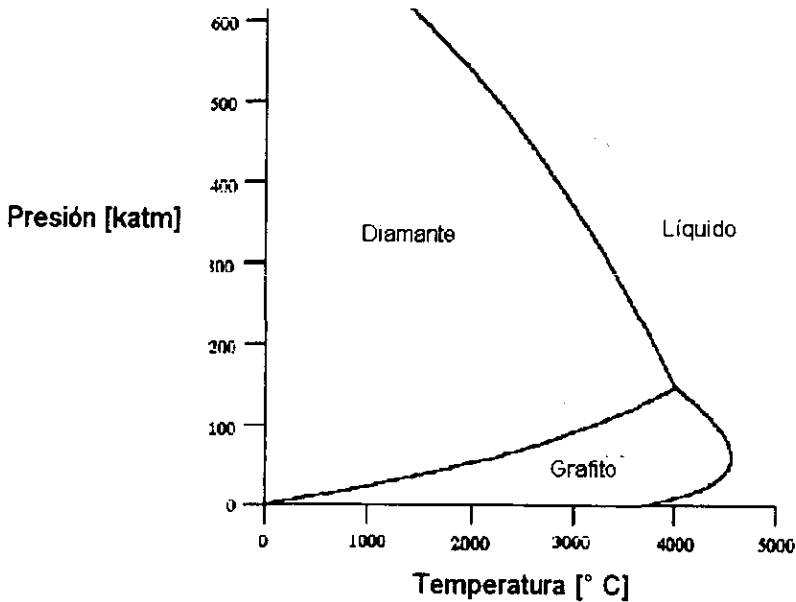


Figura 2.1 Diagrama Presión-Temperatura del Carbono

Pero en los últimos años se han descubierto una serie de nuevas formas de carbono. Estos descubrimientos han sido muy interesantes por las propiedades que estas fases presentan, como su elevada resistencia mecánica ó sus variadas propiedades eléctricas entre otras. Con el descubrimiento de los fullerenos se despertó el interés en la síntesis por pirólisis y por descarga de arco, conocidas como "química sucia" y esto ha llevado al descubrimiento de otras nuevas formas de carbono.

Estos nuevas fases de carbono comparten una característica, tienen electrones de enlace π , esto es que el carbono en ellos presenta una hibridación del tipo sp^2 , haciéndolos parecidos en sus propiedades al grafito que al diamante.

Justo después de la segunda guerra mundial el profesor Inokuchi de la universidad de Tokio propuso el concepto de "semiconductores orgánicos", basándose en sus estudios sobre la conductividad eléctrica de ciertos hidrocarburos aromáticos. En la segunda mitad de los años 50 se realizaron estudios extensivos sobre la fotoconductividad en mono cristales de hidrocarburos poliaromáticos altamente puros, como el antraceno, naftaleno o el tetraceno, y se discutieron extensamente los mecanismos para la formación de los portadores de carga. Estos estudios fueron tan exitosos que este tipo de compuestos actualmente se usan en impresoras láser y en fotocopiadoras.

A mediados de los años 60 se descubrió que algunos compuestos de intercalación de grafito eran superconductores eléctricos, pero desafortunadamente ha habido pocos estudios al respecto por la baja temperatura crítica de estos compuestos. La siguiente generación de semiconductores orgánicos fueron las sales de 7,7,8,9-tetracianoquinodimetano (TCNQ), la alta conductividad o fenómenos metálicos de los compuestos de TCNQ atrajeron poderosamente la atención.

En los años 80 se descubrieron los primeros superconductores orgánicos. Hoy en día se conocen más de 50 tipos de superconductores orgánicos, la temperatura crítica se ha llevado hasta los -260°C y se ha logrado pasar de una conducción en una dimensión a conducción en dos dimensiones.

Los compuestos de intercalación de grafito también se consideran como conductores bidimensionales y ha finales de los años 70 se descubrió que al intercalarlo con moléculas ácidas la conductividad eléctrica del grafito podía ser mayor que la del cobre o la plata. También se vio que al intercalar metales binarios se podían lograr superconductores con temperaturas críticas de hasta -270.6°C . El descubrimiento de los polímeros conductores generó dos décadas de investigación que ha llevado a una serie de dispositivos como baterías secundarias, capacitores de electrolito sólido, o dispositivos electroluminiscentes.

No sólo existen los polímeros conductores de la electricidad, que se sintetizan por vías químicas o electroquímicas. También hay otro tipo de polímeros de carbono conocidos como "Pirropolímeros", que son capaces de conducir la electricidad sin dopantes, y se caracterizan por su alta estabilidad, ya que son sintetizados calentando moléculas orgánicas a temperaturas de entre 400 y 1200° C. El proceso de síntesis para estos compuestos es el mismo que el usado para formar nuevas fases de carbono. Pero este tipo de síntesis se siguió viendo como "química sucia", probablemente por la dificultad para caracterizar a todos los productos de reacción por sus complicadas reacciones fuera del equilibrio. Pero con el descubrimiento de los fullerenos por ablación láser de grafito y la formación de nanotubos en descargas de arco entre electrodos de grafito esto cambió y se despertó un gran interés en esta química.[2]

Grafito y materiales relacionados

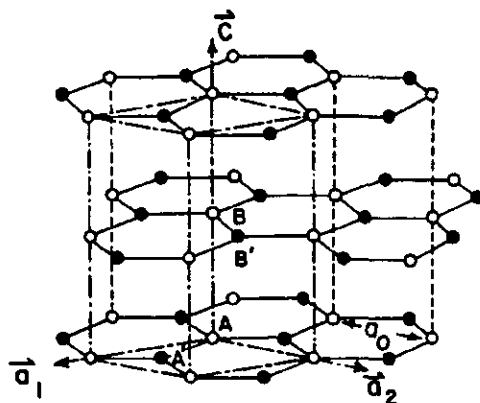


Figura 2.2 Celda Unitaria del Grafito

Aunque las propiedades del grafito en bulto (Figura 2.2) son ya bien conocidas su estudio sigue siendo de gran interés ya que es la base de la ciencia del carbono. El trabajo reciente en el grafito se ha enfocado en la síntesis y preparación de materiales mejorados de grafito, y el desarrollo de métodos más sensibles para la caracterización de grafito. Los compuestos más relacionados con

el grafito son los listones de grafito, los racimos de carbono dopados, el carbolite y los compuestos intercalados de grafito.

Los planos de grafito pueden terminar en forma de zig-zag o en forma de brazo de silla (figura 2.3).

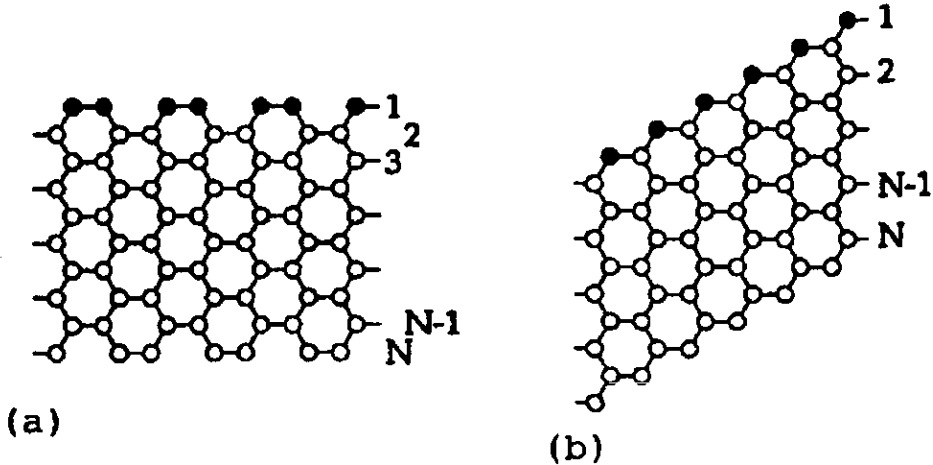


Figura 2.3 (a) Grafito con terminaciones en forma de brazo de silla
(b) Grafito con terminaciones en forma de zig-zag

Se ha visto que las terminaciones en zig-zag tienen niveles energéticos cerca del nivel de Fermi E_f , lo que confiere propiedades especiales. Esto es especialmente importante para los nuevos materiales como las fibras de carbono y el carbono vítreo que se pueden aproximar a cintas delgadas de grafenos con una gran cantidad de enlaces libres.

Los sitios en los bordes del grafito son más activos que el material de bulto por la gran cantidad de enlaces libres. Los racimos de carbono han sido estudiados por su gran cantidad de enlaces libres y la habilidad que estos enlaces tendrían para atrapar especies activas que se pudieran usar para la fabricación de baterías de carbono. Experimentalmente se ha encontrado que los carbones desordenados pueden aceptar aproximadamente 3 veces más litio que el grafito intercalado.

Unos compuestos de carbono similares al grafito son las carbinas, estas se han identificado en dos fases sólidas estables, una α y una β , ambas hexagonales con constantes de celda $a_\alpha = 0.894$ nm y $c_\alpha = 1.536$ nm, $a_\beta = 0.824$ nm y $c_\beta = 0.768$ nm. La fase α se puede convertir a la fase β si se le aplica presión. El número de átomos por celda unitaria y la densidad son respectivamente 144 y 2.68 g/cm³ para la fase α y 72 y 3.13 g/cm³ para la fase β . Las carbinas han sido identificadas en algunos meteoritos, pero es muy poco lo que se sabe sobre ellas. Actualmente el principal interés en este tipo de sustancias radica en el desarrollo de métodos de síntesis para poderlas estudiar de forma sistemática.[1,2]

El carbolite es una nueva forma de carbono en forma de cadenas cristalinas donde el carbono presenta una hibridación de tipo sp^1 . Se descubrió en 1995 cuando se trataba de encontrar un método de síntesis de carbinas. El nombre carbolite viene de la contracción de las palabras de inglés Carbon y Lite, que traducidas al español quieren decir carbono ligero, esto por la relativamente baja densidad de este tipo de compuestos ($\rho = 1.46$ g/cm³). Se han encontrado dos estructuras de este compuesto por difracción de rayos X, dependiendo de si había o no hidrógeno presente en el argón durante la descarga de arco. Las tipo I tienen una estructura de tipo hexagonal con constantes de celda $a_0 = 1.1928$ nm y $c_0 = 1.062$ nm, mientras que para el tipo II que se forman en una atmósfera de argón-hidrógeno, los valores de sus constantes de celda son $a_0 = 1.166$ nm y $c_0 = 1.568$ nm. Estudios de espectroscopía infrarroja sugieren que el enlace en este tipo de cadenas puede ser $-C\equiv C-C\equiv C-$. La resistividad eléctrica de este tipo de compuestos es muy alta, pero decae cuando se les intercala con K, Li e I_2 , con una reducción de hasta 6 órdenes de magnitud en el caso del K. Su similitud de estructura cristalina con la del grafito y la posibilidad de que sean superconductores cuando se les intercala con K han despertado gran interés.[2]

Fullerenos

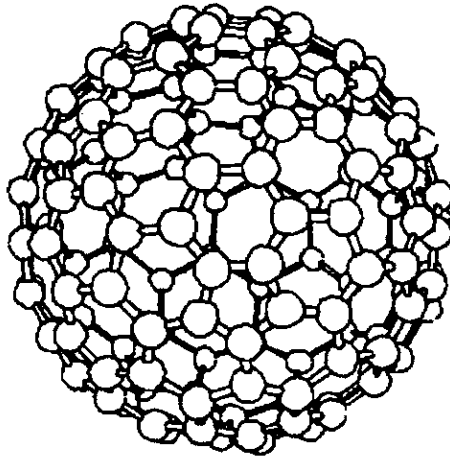


Figura 2.4 Fullerenos

En 1985 tratando de explicar espectros anormales de Infrarrojo y de Ultravioleta provenientes del espacio exterior Kroto y sus colaboradores descubrieron un nuevo racimo de carbono que se formaba en la fase vapor a altas temperaturas. Ya era bien conocido en ese tiempo que el carbono formaba racimos de átomos en la fase vapor, generalmente de C_3 . Ya desde la segunda guerra mundial se habían visto racimos de hasta C_{15} . También se vio que el número de racimos que se formaba en la fase vapor era suficientemente alto para tener un impacto en el calor de formación del carbono en fase vapor. Los primeros cálculos cuánticos a finales de los años 50 de cúmulos de hasta 20 átomos revelaron que el C_2 al C_{10} formaban cadenas lineales y que los superiores formaban anillos monocíclicos. Esto es impresionante si se considera que estos cúmulos siguen existiendo a temperaturas por encima de los 3000 K, todos los demás elementos refractarios como el Platino o el Wolframio que también forman racimos en la fase vapor no tienen la suficiente energía cohesiva para mantenerse en forma de racimos por encima de los 1000 K y forman vapores prácticamente monoatómicos. Todos los otros elementos de la tabla periódica, con la excepción del carbono, forman vapores mono o diatómicos a esa temperatura (700 a 2700° C).

Los primeros experimentos que llevaron a la producción de fullerenos se llevaron a cabo en la universidad de Rice en Texas por el equipo de Smalley, Curl y Kroto, cuando Kroto viajó a Texas para experimentar con el equipo de Smalley en la formación de grandes cúmulos de carbono, con el equipo de *laser-supersonic cluster beam apparatus* ó *Aparato Láser-Supersónico de Haz de Racimos* que Smalley había diseñado y construido. Durante este tiempo se dieron cuenta que era posible influenciar el tamaño de los racimos que se formaban, también descubrieron que en las medidas de espectrómetro de masas había dos números mágicos, el 60 y el 70. Estos resultados llevaron al grupo a pensar que estos racimos probablemente no eran estructuras unidimensionales como las que Kroto esperaba encontrar sino que se trataba de estructuras tridimensionales. La estructura que les pareció más probable para estos cúmulos de 60 átomos fue la de un isooctahedro truncado ya que la alta estabilidad de estos racimos sugería una estructura cerrada con un alto grado de simetría.[5,2]

A esta molécula se le dio de nombre de Buckminsterfullerene en honor al arquitecto-ingeniero americano Buckminster Fuller, inventor de los domos geodésicos.

Para los químicos esta estructura era especialmente bella, ya que corresponde a un sistema aromático tridimensional en el cual se alternan enlaces dobles y sencillos que no viola ninguna ley de la química orgánica. Era un ejemplo completamente nuevo de los sistemas aromáticos que los químicos orgánicos habían estudiado desde hace años.

Para tratar de entender mejor a estas nuevas moléculas trataron de hacerlas reaccionar con otros compuestos inyectando otros gases a la corriente gaseosa. Entre los gases que probaron se encontraban hidrógeno, óxido nitroso, monóxido de carbono, dióxido de azufre, oxígeno y amoníaco, pero las medidas del espectrómetro de masas no registraron ninguna alteración en el pico de C_{60} . Esto demostró que se trataba de una molécula de baja reactividad. También descubrieron que todos los cúmulos con un número par de átomos entre 40 y 80 reaccionaban igualmente lento. Por analogía estos racimos también deberían formar estructuras cerradas en forma de jaulas. Esto coincidía con la ley de Euler,

que dice que para cada polígono con n lados, donde n sea un número par mayor a 22 se puede formar por lo menos un poliedro con 12 pentágonos y $(n-20)/2$ hexágonos. Esto quiere decir que para los cúmulos con una n grande incluido 60 hay más de una estructura posible. Se puede asumir que el alto grado de simetría de la molécula propuesta le diera la preferencia sobre las otras posibles configuraciones.[5,6,1]

Pero mucho de esto permaneció como una especulación puesto que el método de síntesis no permitía que se pudieran generar cantidades lo suficientemente grandes para llevar a cabo todos los análisis que aclararían las dudas existentes. No fue sino hasta 5 años después del descubrimiento de los fullerenos que un par de astrofísicos, W. Kratschmer y D.R. Huffman, reportaron él haber obtenido cantidades macroscópicas de C_{60} y C_{70} . El proceso que estas dos personas diseñaron es el que actualmente se utiliza para la síntesis de grandes cantidades de fullerenos. El equipo que se usa se muestra en la Figura 2.5.

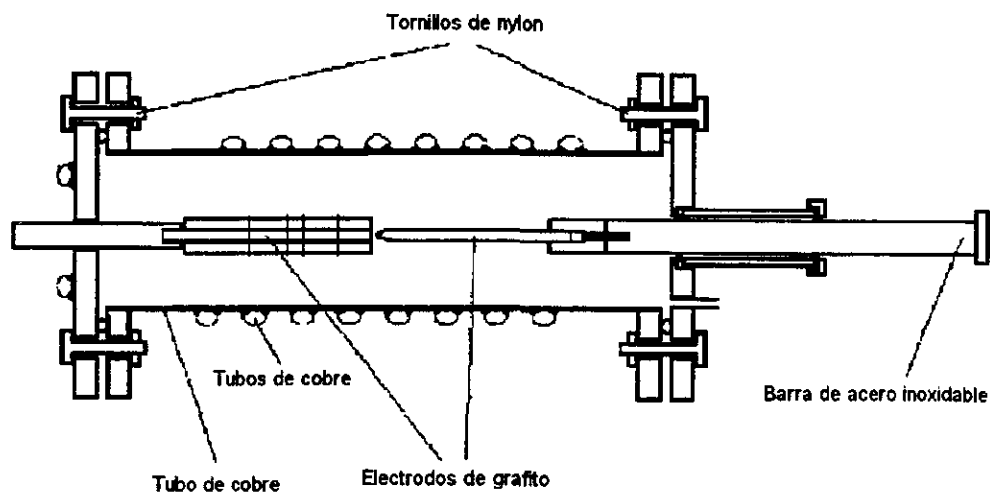


Figura 2.5 Equipo de descarga de arco

El equipo consta de una cámara que se evacúa y posteriormente se llena con helio a una presión absoluta de entre 100 y 300 torr, cuando la cámara tiene la presión apropiada se hace pasar una corriente eléctrica de 25 a 40 amperes entre los dos electrodos de grafito que se mantiene juntos por la presión de un resorte. Esto genera un arco voltaico que evapora al carbono. En este punto es cuando la presencia del gas inerte se vuelve crítica, si la cámara estuviera a vacío el carbono vapor simplemente se trasportaría a la pared formando carbono amorfo. El helio en la cantidad apropiado evita que el carbono llegue demasiado rápido hasta la pared permitiendo que se formen los cúmulos de carbono cerca de la fuente de energía permitiendo que se ordenen en su forma preferida antes de que se condensen en la pared fría. Poco después de esto el grupo de Smally descubrió que se podía aumentar el rendimiento de la síntesis por su método de ablación láser si se usaba un blanco rotatorio de grafito y el vapor formado no se dejaba enfriar instantáneamente sino que se pasaba a través de una mufla a 1200° C llevando a un rendimiento de 30 a 40% de fullerenos en el hollín depositado.

Una forma de explicar la formación de los fullerenos es la conocida como "el camino de los pentágonos". Esto simplemente dice que conforme crecen las láminas de grafito estas tienden a doblarse antes de crecer demasiado grandes, rotando para llegar a la forma energéticamente más estable formando la mayor cantidad posible de pentágonos, pero a la vez evitando que los pentágonos se toquen uno al otro. Lo más interesante de esto es que conforme el camino de los pentágonos se sigue los productos tienden hacia el C₆₀, es por esto que la formación de este se ve favorecida.[2]

Nanotubos de carbono

En 1993 Iijima descubrió que si agregaba pequeñas cantidades de ciertos metales al grafito que se usaba para formar los fullerenos se obtenía un resultado inesperado pero muy excitante. En lugar de que sólo se formaran esferas de carbono se formaban también pequeños tubos. En un principio se creía que estos tubos estaban relacionados directamente a los fullerenos, y hasta la fecha se les

llega a llamar "Tubos Bucky", pero estudios posteriores mostraron que estos tubos guardan una relación más cercana al grafito que a los fullerenos. La formación de estos tubos fue prevista por el grupo de Kroto, Smally y Curl desde poco después del descubrimiento de los fullerenos pero jamás investigaron nada al respecto.

El desarrollo de los nanotubos es probablemente el campo mas activo de investigación de carbono hoy en día. La base de los nanotubos son los tubos de pared sencilla, que existen en tres geometrías básicas, los que terminan en forma de brazo de silla, en zig-zag o en forma quiral como se muestra en la Figura 2.6.[2]

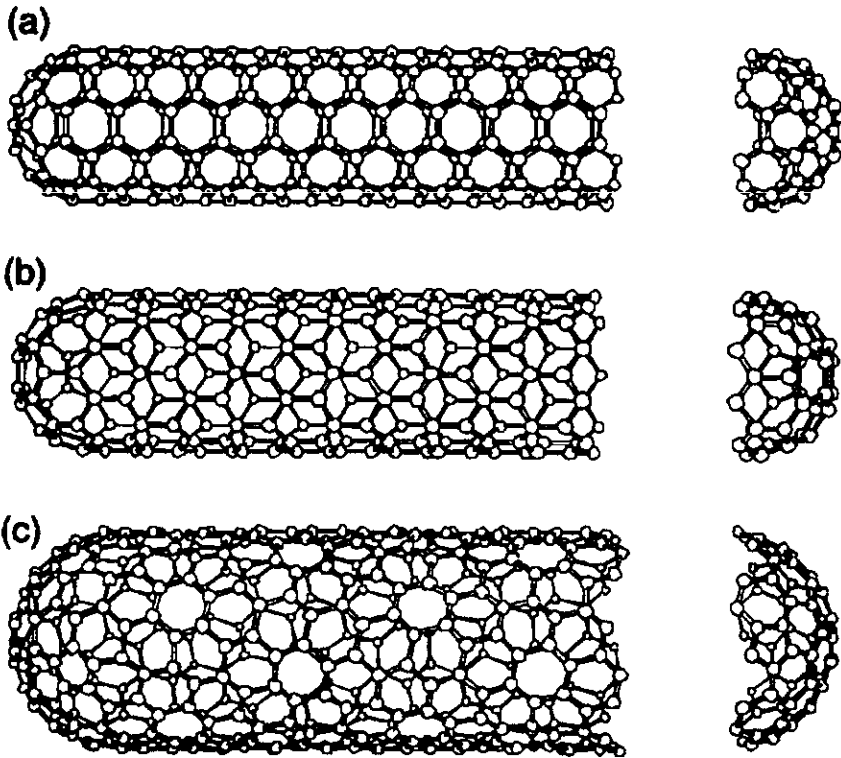


Figura 2.6 Nanotubos con diferentes terminaciones (a) Brazo de silla (b) Zig-zag (c) Quiral

Este descubrimiento despertó un gran interés en esta nueva estructura de carbono, especialmente en los tubos de pared monoatómica. Desgraciadamente la dificultad para sintetizar este tipo de tubos llevó a las personas a realizar la mayor parte de los estudios en los tubos de pared múltiple.

Los nanotubos pueden ser vistos como la intersección entre los fullerenos y las fibras de carbono. Es por esa razón que mucho se ha aprendido del extensivo trabajo sobre fibras de carbono realizado en las últimas décadas. El secreto para la formación de fibras resistentes de carbono es el tener una red de hexágonos tipo grafito a lo largo de su eje más largo. Para lograr esto se han desarrollado varios métodos para la preparación de fibras, como la carbonización de fibras de polímeros, la descomposición de hidrocarburos en presencia de catalizadores, la formación en arcos voltaicos con electrodos de grafito y el bombardeo con iones de superficies de carbono.

De entre las fibras generadas por estos métodos los bigotes ó *Whiskers* descubiertos en los años 50 por el método de arco eran los que más se acercaban a la estructura de los planos de grafito hasta el descubrimiento de los nanotubos. Se vio que estos tenían forma de rollos, teniendo las propiedades de un monocristal de grafito a lo largo de su eje. Los primeros nanotubos se encontraron en el depósito de carbono de un equipo de arco para la formación de fullerenos. Método que mirando hacia atrás se relaciona estrechamente con los métodos para la síntesis de fibras de carbono.

Hay una serie de métodos para la producción de nanotubos de carbono, cada uno tiene ventajas y desventajas con respecto a los otros métodos

Método de Arco para tubos multipared

El arco voltaico de carbono es una forma conveniente de generar una gran variedad de materiales a partir de carbono por las altas temperaturas de plasma que genera, las cuales se acercan a los 3700° C. Se ha usado para producir estructuras como bigotes de carbono, hollín, y fullerenos. Uno de los factores primordiales que determinan el tipo de estructuras que se formaran en el arco es la presión del gas inerte dentro de la cámara.

Este método aparenta ser muy simple pero la obtención de buenos rendimientos en la producción de nanotubos implica un control cuidadoso de todos los parámetros experimentales. El equipo es el mismo que se mostró para la síntesis de fullerenos (Figura 2.5). Las condiciones experimentales a las que se debe

operar el equipo para obtener nanotubos de multipared son: hasta 200 A y 20 V de corriente directa bajo una presión de 500 torr absolutos de helio, este gas es el que ha mostrado los mejores rendimientos. El depósito de los nanotubos tiene la misma forma que el electrodo positivo, si este tiene una perforación el depósito también lo tendrá. Los nanotubos no se encuentran en ningún otro lugar. Ni siquiera en el hollín como en el caso de los fullerenos.

Un rendimiento típico para este tipo de aparato es de 70% tubos y 30% nanopartículas. El diámetro de los tubos varía entre 2 y 20 nm, su longitud se encuentra en el orden de micrómetros.

Este es el método más práctico para la fabricación de nanotubos por su alto rendimiento y la posibilidad de purificación del producto.

Método de vapor de carbono para tubos de multipared.

Este método consiste en la evaporación de carbono por medio de un láser o por calentamiento resistivo al alto vacío (alrededor de 10^{-8} torr). El vapor se condensa posteriormente en un sustrato frío (aproximadamente -30° C). Este método da rendimientos pequeños pero puede ser muy importante para entender los mecanismos que llevan a la formación de nanotubos ya que las condiciones experimentales pueden controlarse con mayor precisión que en el método de arco.[3]

Otros métodos para tubos multipared

Se han desarrollado otros métodos para la producción de nanotubos entre ellos el de descomposición de benceno en una antorcha de plasma, esto da como resultado tubos más largos que los formados por otros métodos pero con rendimientos muy bajos.[3]

Método de arco catalítico para tubos de pared simple

Este método fue descubierto por un equipo trabajando para IBM que trataba de llenar los tubos multipared con metales como cobalto, níquel o hierro, pero lo que descubrieron fueron tubos de pared simple. El procedimiento para la síntesis de estos tubos es el mismo que el usado en el método de arco para tubos de pared múltiple, con la excepción de que los electrodos de grafito contienen pequeñas trazas de los catalizadores metálicos.[3,5]

Propiedades Del Fluor

Los nombres de flúor y fluorita son derivados del latín, "fluere", significan flujo o fluir. El uso de la fluorita como fundente fue descrito en 1529, aunque ya se usaba para este fin por los romanos. En 1670 se dio a conocer el grabado de vidrios por tratamiento ácido con fluorita. El flúor elemental fue aislado por Moissan en 1886[7], quien aplicó un método originalmente sugerido y probado sin éxito por Davey y Ampere en 1810 - 1812. El triunfo de Moissan fue debido al uso de una disolución de fluoruro de potasio en fluoruro de hidrógeno completamente anhidro, dando un electrólito de composición aproximada $KF \cdot 12HF$. [49]

El flúor se produjo comercialmente por vez primera aproximadamente 50 años después de su descubrimiento. Durante esos años, la química del flúor estuvo restringida al desarrollo de varios tipos de celdas electrolíticas a nivel laboratorio. La demanda de fluoruros inorgánicos, ha crecido desde principios de siglo, especialmente en la industria de aluminio. También fue de gran importancia desde principios de los años treinta en la producción de clorofluorocabones para su uso en aplicaciones de refrigeración o como propelentes para diversos tipos de aereosoles, aunque hoy en día la producción de estos compuestos está prohibida en un buen número de países. En 1938 se encontró un nuevo uso en la fabricación del politetrafluoretileno (PTFE), comúnmente conocido por su nombre comercial, Teflón.

Durante la Segunda Guerra Mundial, la demanda de hexafluoruro de uranio UF_6 en los Estados Unidos e Inglaterra y el trifluoruro de cloro, ClF_3 , en Alemania, llevó al desarrollo de celdas comerciales para la generación de flúor. La gran fuerza oxidante del flúor y de muchos de sus compuestos con nitrógeno y oxígeno les hace particularmente interesantes como propulsores de cohetes y ahí han sido desarrolladas aplicaciones industriales a gran escala del HF anhidro.

Un uso industrial del flúor es la producción de UF_6 , compuesto intermedio en la obtención de combustibles nucleares como UO_2 enriquecido, utilizado para la producción de energía eléctrica en reactores nucleares. El amplio uso del UF_6 también ha estimulado el desarrollo de compuestos orgánicos fluorados empleados como materia prima para lubricantes y sellos que son resistentes a su acción corrosiva, y que pueden obtenerse en forma de aceites, grasas o polímeros. Otro importante uso del flúor es en la producción de SF_6 como dieléctrico gaseoso para equipo eléctrico y electrónico. Su fuerza dieléctrica alta, inercia química, estabilidad térmica y fácil manejo, condujo al incremento en su uso como dieléctrico, permitiendo reducciones en tamaño, peso y costo de una gran variedad de equipos eléctricos. El flúor elemental es también usado para producir tetrafluoruro de azufre, SF_4 , por la reacción de azufre y flúor bajo condiciones controladas. El tetrafluoruro de azufre es un agente fluorante selectivo usado como intermediario en la industria farmacéutica y como herbicida.[13]

El flúor reacciona con los halógenos para producir varios interhalógenos, compuestos de importancia industrial. El trifluoruro de cloro se usa en el tratamiento de UF_6 por la industria de energía eléctrica nuclear. El trifluoruro de bromo es usado en el corte químico por la industria de pozos de aceites. El pentafluoruro de yodo es usado como un agente fluorante selectivo en la producción de intermediarios fluoroquímicos.

La fluoración de wolframio y renio produce sus hexafluoruros correspondientes. Estos fluoruros metálicos volátiles son usados en la industria de deposición de

vapor químico para producir capas de metales y compuestos en forma de complejos.[49]

El flúor reacciona con amoníaco en presencia de fluoruro ácido de amonio para dar trifluoruro de nitrógeno, NF_3 , fuente de flúor de HF/DF en láseres químicos de alta potencia. El flúor elemental es también usado en estos sistemas de láser, pero el NF_3 es la fuente predominante de flúor debido a su facilidad manejo comparado con el flúor gas.

Recientemente, la industria de moldeado por soplado ha desarrollado la producción de contenedores de poliolefina resistentes a disolventes agresivos[9]. En esta aplicación el aire el cual es normalmente usado en el moldeo de los contenedores, se ha reemplazado por una mezcla de nitrógeno y flúor en baja concentración.

El flúor no se encuentra libre en la naturaleza, excepto por rastros en materiales radioactivos. pero es común encontrarlo en combinación con otros elementos. Su concentración aproximada es de 0.065% en peso de la corteza terrestre [10] y entre los elementos es el treceavo en abundancia.

Los minerales más importantes están listados en la Tabla I. De los cuales, la fuente natural más importante de flúor, para propósitos industriales, es el mineral fluorita, CaF_2 , que contiene alrededor del 49% de flúor en peso.

El fluoruro de calcio (fluorita) reacciona con ácido sulfúrico para dar fluoruro de hidrógeno, el reactivo más común para la producción de compuestos fluorados.

Los depósitos de fluorita se encuentran en muchos continentes, y están disponibles en casi todas las naciones industrializadas, siendo México el primer productor mundial, sin contar a Rusia y Mongolia . Actualmente, se ha tenido una

disminución del abastecimiento de fluorita de alto grado de pureza, por lo que la fluoropatita ha incrementado su importancia como fuente secundaria de flúor[11].

Se estima que las reservas actuales de fluorita se agotarán hacia fines de siglo, por lo que se requiere la búsqueda de nuevos depósitos de fluoropatita o piedra fosfática, así como aumentar la efectividad de recuperación en los usos industriales [12]. Se anticipa, por esto, que la explotación de piedra fosfática se volverá predominante, ya que estas reservas son suficientes para abastecer bien la demanda mundial hasta avanzado el próximo siglo. Los principales depósitos de fluoropatita se encuentran en los Estados Unidos, la Rusia, el norte de África, las Islas del Pacífico y Brasil.

La fluoropatita (piedra fosfática), $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, contiene cantidades variables de flúor [9-40] y, se encuentra en muchas formas y presentaciones. Por otra parte, con este mineral, debido a la rápida pirohidrólisis de fluoruros a ácido fluorhídrico y, a la baja solubilidad del fluoruro de calcio y de los fluorofosfatos de calcio, se ha desarrollado un ciclo geoquímico a partir del cual puede obtenerse flúor.

Otro mineral rico en flúor es la criolita, Na_3AlF_6 , que contiene alrededor del 45% en peso de flúor. El depósito comercial mayor está en Groenlandia. La criolita natural no puede ser considerada como un material útil por la industria química del flúor, ya que su abastecimiento está relativamente limitado y porque para costos bajos de flúor hay otras fuentes.

TABLA I
Minerales Que Contienen Flúor

Mineral	Formula	% de Flúor en peso
Fluorita	CaF_2	49
Criolita	Na_3AlF_6	45
Fluorapatita	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	3-4
Topacio	$\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH},\text{F})_2$	
Sellaíta	MgF_2	61
Villiaumita	NaF	55
Bastnaesita	$(\text{Ce},\text{La})(\text{CO}_3)\text{F}$	9
Hidrosilicatos de Flúor	$n \text{Mg}(\text{OH},\text{F})_2 + m \text{TiO}_2 + 4\text{Mg}_2\text{TiO}_2$	

La Sellaíta (MgF_2) reacciona lenta e incompletamente con el ácido sulfúrico por lo que el fluoruro de magnesio no es un sustituto competitivo con el fluoruro de calcio en la manufactura de ácido fluorhídrico.

La Villisumita (NaF) es venenosa si se ingiere, si se inhala o se tiene contacto produce irritación de la piel, ojos y tracto respiratorio. Minerales, tales como topacio y bastnaesita también contienen flúor en cantidades variables.

El agua natural contiene trazas de flúor, en algunos casos las cantidades son ya significativas, por ejemplo, el agua de mar contiene alrededor de 0.3 mg/l. Trazas de flúor se presentan también en plantas y materia animal, principalmente en las partes calcáreas de la anatomía en organismos animales, mientras que en las plantas está concentrado en los extremos, los cuales son ricos en fósforo.

Por otra parte, el flúor se produce por electrólisis de bifluoruro de potasio anhidro, KHF_2 o $\text{KF}\cdot\text{HF}$, conteniendo concentraciones variables de HF libre. Ya que, el fluoruro de hidrógeno no puede ser usado directamente como electrólito debido a su baja conductividad eléctrica.

Para la generación de flúor, se utilizan celdas electrolíticas, en las cuales los iones fluoruro se oxidan en el ánodo liberando gas flúor y los iones hidrógeno se reducen en el cátodo liberando hidrógeno. Para esto, se usaron diferentes celdas, las cuales fueron clasificadas en tres distintos tipos, dependiendo de su temperatura de operación: celdas de temperatura baja (-80 a 20°C), celdas de temperatura media (60 a 110°C) y celdas de temperatura alta (220 a 300°C). Las celdas de baja y alta temperatura fueron desarrolladas primero, pero cayeron en desuso debido a que presentaron diversos problemas, entre ellos el de corrosión.

Las celdas de temperatura media son las que han prevalecido, ya que ofrecen las siguientes ventajas:

- a) la presión de vapor de HF sobre el electrólito es menor;
- b) la composición del electrólito puede variar en un rango relativamente amplio, sin perjudicar las condiciones de operación de la celda o la eficiencia;
- c) los problemas de corrosión se reducen;
- d) el agua templada puede usarse como líquido refrigerante; y
- e) la formación de una película de alta resistividad sobre la superficie del ánodo se reduce considerablemente si se compara con la celda de temperatura alta.

La primera celda de temperatura media tuvo una composición de electrólito correspondiente a $KF \cdot 3HF$ y operaba a 65 – 75°C con un cátodo de cobre y un ánodo de níquel. Una celda posterior operó a 75°C usando $KF \cdot 2HF$ como electrólito y níquel y grafito como materiales del ánodo.

Actualmente, todas las instalaciones de flúor comercial emplean celdas de temperatura media con corriente de operación de 6000 A o más, empleando ánodos de carbono para evitar la corrosión excesiva encontrada en el metal. El electrólito para las celdas se prepara mezclando $KF \cdot HF$ con HF para formar $KF \cdot 2HF$. El

material puro básico, fluoruro de hidrógeno anhidro. se almacena y carga en un tanque apropiado, desde el cual se está alimentando continuamente a la celda. EL contenido de fluoruro de hidrógeno se mantiene entre 40 y 42% mediante adiciones continuas. Las celdas se operan a 95 – 105°C y se enfrían con agua a 75°C.

Propiedades Físicas

El flúor es un gas amarillo pálido que condensa a un líquido naranja amarillento a -188°C . Este se transforma en un sólido amarillo a -220°C que se vuelve blanco por una transición de fase a -228°C . El flúor tiene un olor fuerte el cual es fácilmente detectable en concentraciones tan bajas como 20 ppb. El olor se parece al de otros halógenos y se compara en cuanto a su intensidad al del ozono.

El isótopo natural existente tiene un peso atómico de 18.9984 y forma una molécula diatómica con un peso molecular de 37.9968. Otros isótopos radiactivos con pesos atómicos entre 17 y 22 se preparan artificialmente y tienen vidas medias que oscilan entre 4 seg para ^{22}F y 110 min para ^{18}F [13].

Debido a la extrema dificultad en el manejo del flúor, los valores experimentales obtenidos por distintos autores presentan ligeras diferencias, las propiedades físicas presentadas en la Tabla II muestran los valores generalmente aceptados [14].

TABLA II
Propiedades Físicas Del Fluor

PROPIEDADES	VALOR
Punto de Fusión [°C]	-219.61
Punto de Ebullición Normal[°C]	-88.13
Temperatura de Transición de Fase [°C]	-227.60
Temperatura Crítica [°C]	- 129.2
Presión Crítica [kPa]	5571.0
Calor de Vaporización a -188.44°C y98.4 KPa [J/mol]	6544.0
Calor de Fusión [J/mol]	510.0
Calor de Transición [J/mol]	7276
Capacidad Calorífica [J/(mol-K)]	
sólido a -223° C	49.338
sólido a -238° C	31.074
sólido a -253° C	12.987
liquido	57.312
gas Cp	31.46
Densidad del liquido en el punto de ebullición [Kg/m3]	1516.0
Densidad de Sólido [Kg/m3]	1900.0
Indice de Refraccion	
del liquido en el punto de ebullición	1.2
del gas a 0°C y 101.3 Kpa	1.000214
Tensión Superficial [dina/cm]	
liquido a -193.26° C	14.8
liquido a -192.16° C	14.60
Viscosidad [cp]	
liquido a -187.96° C	0.257
liquido a -203.96° C	0.414
gas a 0°C y 101.3 kPa	0.218
Conductividad Térmica	
gas a 0°C y 101.3 kPa [W/(m K)]	24.77 x 10 ⁻⁷
Constante Dieléctrica E	
a -189.95° C	1.517
a -215.76° C	1.567
Presión de Vapor [kPa]	
a -219.59° C	0.22
a -209.66° C	279
a -200.59° C	18.62
a -190.09° C	80.52
a -183.75° C	162.11

Propiedades Químicas

El flúor tiene su lugar en el extremo superior derecho de la tabla periódica, y es el primer elemento del grupo VIIA (halógenos). En condiciones de presión y temperatura ambientales, se presenta como un gas amarillo pálido formado por moléculas diatómicas, F_2 .

Los átomos de flúor tienen nueve electrones los cuales ocupan los niveles de energía $1s^2 2s^2 2p^5$. EL tipo de enlace que presentan va de iónico a covalente, pero siempre con algún grado de carácter iónico.

Por otra parte, se tiene que los iones fluoruro son muy estables lo cual se refleja en el potencial electrodo estándar, $E_o = -2.85 \text{ eV}$, para la transición $2F^- \rightarrow F_2 + 2e^-$.

Además, el flúor es el elemento más oxidante de toda la clasificación periódica, por lo que puede inducir estados de oxidación extraordinariamente altos en los elementos con los que reacciona, p.ej. IF_7 , PtF_6 , PuF_6 , BiF_5 , TbF_4 , CmF_4 y AgF_2 .

El flúor presenta diferencias cuantitativas importantes en sus propiedades, con respecto a los demás elementos de su grupo. La Tabla III muestra las energías de enlace de las moléculas de los cuatro halógenos[15], así como los haluros de hidrógeno, carbono, boro[16] y aluminio[17]. La energía de enlace del flúor con otros elementos es mayor que la de otros halógenos, lo que indica que las reacciones de fluoración ocurren más rápidamente con desprendimiento de calor intenso y frecuentemente en condiciones en las que otros halógenos no reaccionan.

Esta alta reactividad es atribuida a diferentes propiedades del flúor, como son:

- a) su alta afinidad electrónica (79.49 Kcal/mol);
- b) su baja energía de disociación (37.9 Kcal/mol);
- c) su alto potencial de ionización (401 Kcal/mol).

Sin embargo, tanto la alta reactividad del flúor como sus propiedades, se atribuyen principalmente a que los átomos de flúor tienen un tamaño muy pequeño (radio iónico - 133 pm), distancia F - F 149 pm (en F₂). Es decir, cuando el átomo de flúor se combina consigo mismo para dar la molécula diatómica F₂, las separaciones internucleares son muy pequeñas (debido a que el tamaño del átomo de flúor es pequeño) por lo que sus pares electrónicos no ligantes se repelen.

También, debido al pequeño tamaño del átomo de flúor, la atracción del núcleo hacia los electrones es mayor que en los demás halógenos, por lo que los electrones están bien sujetos y no son ionizados o polarizados fácilmente como en los últimos miembros del grupo.

Por tanto, la energía de ionización es mucho mayor para el flúor que para los otros halógenos, por eso la formación de estados de oxidación positiva es virtualmente imposible de conseguir. En consecuencia, el flúor es exclusivamente univalente negativo y sus compuestos son formados cada uno por ganancia de 1 electrón para dar F⁻ (2s² 2p⁶) o por compartición de 1 electrón en un enlace simple covalente. Debe hacerse notar, sin embargo, que la presencia de pares electrónicos sin compartir permiten que el mismo ion fluoruro y también ciertos fluoruros moleculares actúen como base de Lewis en las cuales el número de coordinación del F es mayor de 1.

TABLA III

Energías De Enlace (Kcal/Mol) Para Compuestos De Los Halogenos

	XX	HX	BX3	AlX3	CX4
F	37.71	135.99	154.16	139.10	108.00
Cl	58.25	103.01	106.12	102.06	78.15
Br	46.13	87.95	87.95	86.04	65.01
I	36.11	70.98	65.01	68.12	57.12

Reacciones

El elemento más reactivo de toda la clasificación, es el flúor, el cual se combina con la mayoría de los materiales orgánicos e inorgánicos a temperatura menor o igual a la ambiente.

EL flúor reacciona virtualmente con todos los elementos y algunos de los gases nobles. Se han preparado fluoruros de xenón, radón y kriptón por combinación directa con flúor elemental. Los átomos de flúor, debido a su pequeño tamaño, pueden ser geoméricamente arreglados en número relativamente grande alrededor de un átomo dado de otro elemento. Esta propiedad, combinada con su alta afinidad electrónica, resulta en la formación de muchos fluoruros simples y complejos en los cuales los elementos muestran sus valencias altas (AgF_2 , BiF_5 , OsF_8 , K_2NiF_6 , IF_7 , UF_6). Esto también es la causa de que muchos fluoruros inorgánicos tengan propiedades físicas y químicas completamente diferentes de los correspondientes ioduros, bromuros y cloruros. Muchos compuestos fluorados, tal como hexafluoruro de azufre, trifluoruro de nitrógeno y los fluorocarburos, son extremadamente estables; otros, tal como ácido fluorhídrico y los fluoruros de halógenos, son extremadamente reactivos.

Compuestos Inorgánicos

EL flúor reacciona con la mayoría de los compuestos inorgánicos. Con las sales se producen reacciones de desplazamiento que dan origen a fluoruros metálicos.

Con el agua forma ácido fluorhídrico, oxígeno y difluoruro de oxígeno. El flúor oxida sales cobaltosas a cobálticas y sales de cromo (III) a ácido crómico, H_2CrO_4 .

Metales

A temperatura ambiente el flúor reacciona vigorosamente con los metales formando los fluoruros correspondientes. Algunos metales, entre los que se incluyen aluminio, cobre, hierro y níquel, reaccionan con flúor formando una película compacta de fluoruro en la superficie, con lo cual retardan ataques posteriores.

El aluminio forma tres fluoruros, AlF , AlF_2 y AlF_3 , y una serie de fluoroaluminatos de los cuales la criolita es la más importante. El monofluoruro de aluminio no se conoce en el estado condensado, ya que a bajas temperaturas se descompone en trifluoruro de aluminio y aluminio. EL difluoruro de aluminio, se ha detectado en equilibrio entre el aluminio y sus fluoruros a alta temperatura.

El trifluoruro de aluminio es un sólido cristalino blanco en el cual los átomos de aluminio están coordinados a 6 átomos de flúor en un octaedro asimétrico con tres distancias Al-F de 0.17 nanómetros (nm) y tres a 0.189 nm. La separación F-F es 0.253 nm. Los octaedros AlF_6 están conectados uno a otro por sus vértices, con separación Al-Al de 0.351nm[18]. El AlF_3 se forma por tratamiento a $700^\circ C$ de Al_2O_3 con HF gaseoso.

EL estaño reacciona completamente con flúor alrededor de $150^\circ C$ en una proporción que depende fuertemente del tamaño de partícula. La conversión de titanio a tetrafluoruro de titanio, TiF_4 , es completa alrededor de $200^\circ C$. EL flúor reacciona con circonio alrededor de $190^\circ C$, sin embargo, la formación de la capa de tetrafluoruro de circonio, ZrF_4 , impida la conversión completa, la cual llega a ser de 90% a $420^\circ C$ [19]. EL hierro se quema en atmósfera de flúor a $672^\circ C$; el cobre macizo a $692^\circ C$ y la lana de cobre a $121^\circ C$. El níquel se quema en flúor a $1147^\circ C$, mientras que el aluminio lo hace por arriba de su punto de fusión[20]. La

susceptibilidad al ataque depende en gran medida del estado físico del metal. EL polvo de hierro, tamaño de malla 20, no es atacado por flúor líquido, mientras que el tamaño de malla 100 se enciende y funde violentamente. No hay reacción aparente entre flúor líquido y polvo de níquel tan fino como el de malla 100.

Los fluoruros metálicos no iónicos tienen la propiedad única de su volatilidad. Algunos compuestos volátiles, tales como hexafluoruro de wolframio, WF_6 , y hexafluoruro de molibdeno, MoF_6 , se obtienen mediante la reacción del metal con flúor elemental.

No Metales

El silicio reacciona fácilmente con el flúor formando SiF_4 , reactivo volátil incoloro, cuyo descenso en el punto de fusión es enorme comparándolo con el Al que pertenece al mismo periodo de la tabla periódica (p.f. $AlF_3 = 1291^\circ C$ (sublima), p.f. $SiF_4 = -90^\circ C$)[21]. El boro se quema en flúor formando trifluoruro de boro, BF_3 . El antimonio, arsénico y fósforo forman tri- o pentafluoruros; selenio y telurio forman hexafluoruros. La reacción de flúor y azufre produce el singularmente estable hexafluoruro de azufre, SF_6 a la vez que una mezcla de fluoruros inferiores tales como difluoruro de diazufre, S_2F_2 , decafluoruro de diazufre, S_2F_{10} , y tetrafluoruro de azufre, SF_4 , se producen también si hay deficiencia de flúor.[13]

Halógenos

El flúor reacciona con otros halógenos formando interhalógenos, tales como ClF , ClF_3 , ClF_5 , BrF_3 , BrF_5 , IF_5 y IF_7 .

Oxígeno

EL oxígeno no reacciona directamente con flúor bajo condiciones ordinarias, aunque, se conocen cuatro fluoruros de oxígeno[22]: difluoruro de oxígeno, OF_2

difluoruro de dióxígeno, O_2F_2 , difluoruro de trióxígeno, O_3F_2 , y difluoruro de tetraóxígeno, O_4F_2 . Estos fluoruros se producen con la ayuda de una descarga eléctrica a temperaturas criogénicas controlando la relación flúor-oxígeno.

Hidrógeno

La reacción entre el flúor y el hidrógeno es de autoencendido y extremadamente energética. Esta ocurre espontáneamente a temperatura ambiente.

Gases Nobles y Nitrógeno

Con helio o nitrógeno, el flúor no reacciona en forma espontánea; el último es comúnmente usado como diluyente para flúor en reacciones fase vapor. Sin embargo, se puede producir trifluoruro de nitrógeno, NF_3 , por métodos radioquímicos[23], descarga de arco [24], o síntesis de plasma[25].

EL flúor reacciona con xenón a temperatura ambiente con radiación ultravioleta para producir un difluoruro, XeF_2 [26]. EL tetrafluoruro, XeF_4 , se obtiene por la reacción de 5 volúmenes de flúor y un volumen de xenón, calentando a $400^\circ C$ [26], o por el paso de una chispa eléctrica. El flúor y xenón a $300^\circ C$ bajo una presión de 60 a 67 atmósferas producen el hexafluoruro, XeF_6 [27]. EL flúor reacciona con radón produciendo el fluoruro a $400^\circ C$. La reacción entre 1 volumen de kriptón y 2 volúmenes de flúor en un recipiente de descarga eléctrica a temperatura de aire líquido y, aproximadamente 10 mm de presión, producen difluoruro de kriptón[28].

Amoniaco

El amoniaco reacciona con exceso de flúor en fase vapor produciendo N_2 , NF_3 , N_2F_2 , HF y NH_4F . Esta reacción es difícil de controlar en fase vapor, debido al

intenso calor de reacción y en algunos casos sólo se producen N_2 y HF. EL trifluoruro de nitrógeno se obtuvo con un 6% de rendimiento en una reacción fase Os sobre cobre[29].

Compuestos Orgánicos

Generalmente, la reacción de flúor con compuestos orgánicos va acompañada por ignición o explosión violenta. Puesto que el calor desprendido en estas reacciones es siempre alto, su eliminación es el problema principal en la fluoración directa. Las velocidades de reacción pueden moderarse por el uso de grandes cantidades de gas inerte diluyente, tal como nitrógeno, o por la presencia de relleno metálico finamente dividido. EL último se usa en la también llamada fluoración "catalítica" de vapores orgánicos; este proceso, originalmente desarrollado en los Estados Unidos por Bigelow[30] y colaboradores, se produce sobre un reactor empacado con metal. Este puede ser tela metálica de cobre, un tamizado metálico, alambre, rebabas, cordón, o tiras, y controla la reacción por reducción del calentamiento local.

Hidrocarburos

Los hidrocarburos saturados, bajo condiciones controladas reaccionan con flúor elemental para dar perfluorocarburos, esta reacción va usualmente acompañada por alguna fragmentación y polimerización. De aquí, el metano produce tetrafluoruro de carbono, CF_4 ; difluorometano, CH_2F_2 ; fluoroforno, CHF_3 ; fluoruro de metilo, CH_3F ; perfluoroetano, C_2F_6 ; y perfluoropropano, C_3F_8 [31]. El etano produce altos rendimientos de perfluoroetano, bajo condiciones controladas con pequeños desdoblamientos de polimerización[32].

Por otra parte, los principales productos resultantes de la fluoración completa de metanol son fluoruro de carbonilo, COF_2 , y trifluorometil hipofluorito, CF_3OF [33]. La fluoración directa de acetona produce tetrafluoruro de carbono, CF_4 ; fluoruro de

carbonilo, COF_2 ; trifluoro-acetil de flúor, CF_3COF ; perfluoroacetona, CF_3COCF_3 ; monofluoroacetona, $\text{CH}_2\text{FCOCH}_3$; y fluoruro de oxalito, $(\text{COF})_2$ [34].

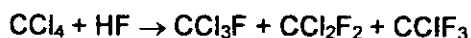
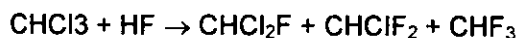
Generalmente, la reacción de flúor con compuestos aromáticos puede dar productos de degradación, polímeros, compuestos insaturados inestables o derivados de ciclohexano altamente fluorados. Cabe señalar que no se obtienen compuestos aromáticos.

En la adición de flúor a dobles enlaces, la situación energética sea menos severa que en la adición a enlaces simples, p.ej. la adición de flúor a enlaces simples C-C es 351.5 - 368.2 KJ/mol (84 - 88 Kcal/mol) y para dobles enlaces C=C es sólo 251.4 - 292.9 KJ/mol (60 -70 Kcal/mol) [35]. Esta energía no es suficiente para afectar la estructura del carbono, lo cual se ha establecido experimentalmente. En la adición de flúor a hidrocarburos insaturados, se da una fragmentación menor que en la adición a los hidrocarburos saturados y, consecuentemente, se obtiene un alto rendimiento en la mayoría de los procesos de fluoración convencionales usando como reactivo inicial un hidrocarburo insaturado.

Hidrocarburos Clorados

Aunque, los clorofluorocarbonos no son tan estables como los fluorocarbonos, si son compuestos extremadamente estables. EL diclorodifluor anetano, CCl_2F_2 , es estable a 500° C en cuarzo; CCl_3F y CHClF_2 inician su descomposición a 450° C y 290° C, respectivamente[36]. La mayoría de los clorofluorocarbonos son hidrolíticamente estables. Los clorofluoracetanos y etanos se desproporcionan en presencia de cloruro de aluminio. Por ejemplo, CCl_3F y CCl_2F_2 dan CClF_3 y CCl_4 ; CHClF_2 se desproporciona a CHF_3 y CHCl_3 .

EL método comercial más importante para manufactura de clorofluorocarbonos es el sucesivo reemplazamiento de cloro por flúor usando fluoruro de hidrógeno[38].



El grado de intercambio de cloro puede ser controlado por la variación de concentración de ácido fluorhídrico, el tiempo de contacto o la temperatura de reacción.

Carbono y Grafito

EL flúor reacciona con formas amorfas de carbono tales como lana de carbono, iniciándose la reacción en condiciones ambientales pero continuando a temperaturas elevadas, para formar tetrafluoruro de carbono con pequeñas cantidades de fluoro carburos, tales como C_2F_6 , C_3F_8 , C_4F_{10} . Este es la base para un método simple y económico de destrucción de desechos de flúor[38].

El interés en la fluoración del carbono surgió de la investigación del efecto del flúor gas que se producía en las celdas electrolíticas de criolita para la producción de aluminio. Estas celdas presentaban un aumento del voltaje de la celda que trabajaban con electrodos de grafito. Esto llevaba a una disminución en la corriente y a una disminución en la eficiencia de la celda. A este fenómeno se le conoce como efecto anódico. El fluoruro de grafito es un fluorocarburo no estequiométrico con una fórmula empírica CF_x ($0.5 \leq x \leq 1.3$), donde el valor de x es fuertemente dependiente de la temperatura de fluoración y de la estructura del material por fluorarse. Hasta la fecha se han descubierto dos tipos de fluoruros de grafito; el poli(monofluoruro de carbono) $(\text{CF})_n$ y el poli(fluoro de dicarbono) $(\text{C}_2\text{F})_n$, estos dos tipos de fluoruros difieren en su estructura. Estos son compuestos covalentes de grafito, pero se pueden considerar como compuestos de

intercalación de grafito por su estructura en forma de capas derivada de la inserción de flúor unido de manera covalente entre los planos de grafito.

El poli(monofluoruro de carbono) se ha conocido desde 1934 cuando Ruff y colaboradores prepararon un compuesto gris de composición $CF_{0.94}$. Poco después reportaron compuestos con composiciones entre $CF_{0.676}$ y $CF_{0.98}$. Estos compuestos se obtuvieron de la reacción directa de grafito con flúor elemental a temperaturas entre $410^{\circ}C$ y $550^{\circ}C$

El poli(flúoro de tetracarbono) fue preparado por primera vez en por Rüdorff y Rudorff por la reacción de grafito con una mezcla de flúor con ácido fluorhídrico. Este sólido negro es inestable en aire a temperaturas superiores a los $100^{\circ}C$ y contiene una gran cantidad de carbono no saturados lo que es impresionante si se le compara con la alta estabilidad del $(C_2F)_n$ y el $(CF)_n$. A pesar de estos trabajos pioneros no hubo ningún estudio sistemático de estos compuestos hasta los años 60. Hoy en día los compuestos de intercalación de C-F son usados como lubricantes de alta temperatura y en el cátodo de baterías de litio.[39,40]

Fullerenos y nanotubos

Desde el descubrimiento de los fullerenos El grupo de Kroto y colaboradores especuló sobre la posibilidad de fluorar fullerenos para formar la molécula de $C_{60}F_{60}$. Por analogía se esperaba que esta pequeña esfera cubierta de átomos de flúor en toda su superficie pudiera ser un excelente lubricante con propiedades similares a las del teflón[4]. No fue hasta que se tuvieron cantidades macroscópicas de los fullerenos, a principio de los años 90, que se pudo experimentar en la fluoración de estas moléculas. Estos estudios demostraron la posibilidad de la formación de $C_{60}F_x$, donde los valores de X podían ir desde 2 hasta 102. También se ha podido ver que no se forman moléculas con más de 48 átomos de flúor en forma sólida. El $C_{60}F_{60}$ se encontró en la fase gas de la reacción en cantidades muy pequeñas, menos del 1% de la masa de los fullerenos alimentados, y no se han podido sintetizar como sólidos a temperatura ambiente. Las moléculas con más de 60 átomos de flúor son compuestos hiperfluorados que

se forman bajo condiciones extremas de fluoración y llevan a la descomposición de los fullerenos.[42]

También se ha experimentado con la fluoración de nanotubos. Dicha fluoración se da a temperaturas mayores a las de fluoración de los fullerenos. La fluoración de los nanotubos se da en las paredes de los tubos y se logran relaciones carbono:flúor de casi 1:1. La fluoración de los tubos tiene un fuerte efecto en la conductividad eléctrica de los mismos, reduciéndola en varios ordenes de magnitud. La reacción de fluoración en los tubos es reversible y al retirarles el flúor a los tubos sus propiedades físicas solamente sufren pequeñas alteraciones.[44]

CAPÍTULO III METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

El manejo de flúor gaseoso requiere de muchas precauciones por las razones que se dan en el capítulo anterior. Por esto es muy importante el establecer procedimientos de fluoración para garantizar la seguridad del personal del laboratorio donde se realiza la fluoración. A continuación se presenta el procedimiento seguido para la fluoración de los fullerenos.

Procedimiento de fluoración

Descripción del equipo.

El sistema de fluoración está construido principalmente con tubería de acero inoxidable AISI 316, cuenta con válvulas especiales para el manejo de flúor probadas contra fugas mediante helio, de cuerpo de monel y sellos metal-metal. Uniones especiales para vacío, y bridas de tipo Varian con cuerpo de monel para sellos de tipo metal-metal. Todo el sistema está montado al interior de una campana de extracción para permitir la evacuación del flúor en caso de fuga. Para fines descriptivos el equipo de fluoración puede dividirse en cuatro secciones principales, las cuales se nombran a continuación;

- Almacenamiento y distribución de flúor.
- Zona de reacción.
- Línea de Nitrógeno para lavado.
- Bomba de vacío y trampa de flúor.

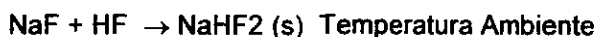
La función que sirven cada una de las secciones descritas anteriormente se detalla a continuación;

Almacenamiento y distribución de flúor.

En esta parte del sistema se encuentra el tanque de flúor elemental a presión. Este tanque cuenta con un regulador de presión de seguridad especial para flúor,

con una válvula levógira, como medida de seguridad, de membrana y una válvula dextrógira de paso. Esto aparte de la válvula principal del tanque.

Conectada a la salida del tanque de fluoración se encuentra una trampa química para ácido fluorhídrico. Esta trampa consiste en un recipiente cilíndrico al cual se le alimenta el flúor que proviene directamente del tanque, que se encuentra lleno de fluoruro de sodio. El fluoruro de sodio sirve para atrapar al ácido fluorhídrico que se forma al momento de envasar el gas. El flúor libre de HF sale por la parte superior de la trampa química. La reacción por medio de la cual se atrapa al HF es reversible y la dirección en la que ocurre la reacción depende de la temperatura.



Esta trampa cuenta con un sistema de calentamiento que permite calentarla hasta 300° C . Esto permite regenerar la trampa periódicamente para asegurar que el flúor usado para las reacciones esté libre de HF.

La siguiente etapa en el sistema de alimentación de flúor es una bureta de contención. La bureta de contención es un pequeño cilindro con un volumen de 500 cm^3 que tiene un manómetro con escala de 0 a 30 psig. La función de este cilindro es almacenar pequeñas cantidades de flúor a bajas presiones para evitar que accidentalmente se alimente flúor a demasiada presión al sistema pudiendo causar esto un efecto indeseado el sistema.

Zona de reacción

La zona de reacción se encuentra conectada al sistema de alimentación de flúor y consta de tres salidas con válvulas y bridas de tipo Varian para sellos metal-metal a las cuales se pueden conectar diferentes tipos de reactores. Para la fluoración

de los fullerenos se usó un reactor de monel con un volumen de 250 cm³ donde se llevó a cabo la reacción. En la segunda salida se conectaba una celda para gases de acero inoxidable con ventanas de fluoruro de calcio, que permite analizar por medio de espectroscopía infrarroja los productos gaseosos de la reacción. En la tercera salida se puede conectar opcionalmente un dedo frío lleno de zeolita que permite retirar la humedad antes de alimentar el flúor al sistema. Toda esta sección del sistema se puede cerrar con una válvula y cuenta con un medidor de presión absoluta que permite controlar la presión del flúor alimentado.

Línea de Nitrógeno para el lavado del sistema

El sistema de fluoración está conectado a un tanque de Nitrógeno de ultra alta pureza libre de humedad. Esto sirve para "lavar" el sistema de fluoración una vez concluida la reacción. El nitrógeno se usa para arrastrar el flúor que haya quedado en el sistema después de evacuarlo. Esto se hace para evitar que el operador quede expuesto al flúor cuando abra el reactor para retirar la muestra.

Bomba de vacío y trampa química para flúor.

La bomba de vacío sirve para evacuar el sistema y retirar el flúor no reaccionado al terminar el experimento. Esta bomba es una bomba de vacío de tipo mecánico que puede alcanzar presiones de hasta $5 \cdot 10^{-2}$ mbar, especialmente diseñada para manejar derivados del flúor. La bomba succiona los gases a través de una trampa de química para flúor. La trampa de flúor es un cilindro de acero inoxidable con dos válvulas, lleno de una mezcla de óxido de calcio y sosa, esta mezcla reacciona rápidamente con el flúor cuando se les pone en contacto. Esto evita que se descargue flúor a la atmósfera.

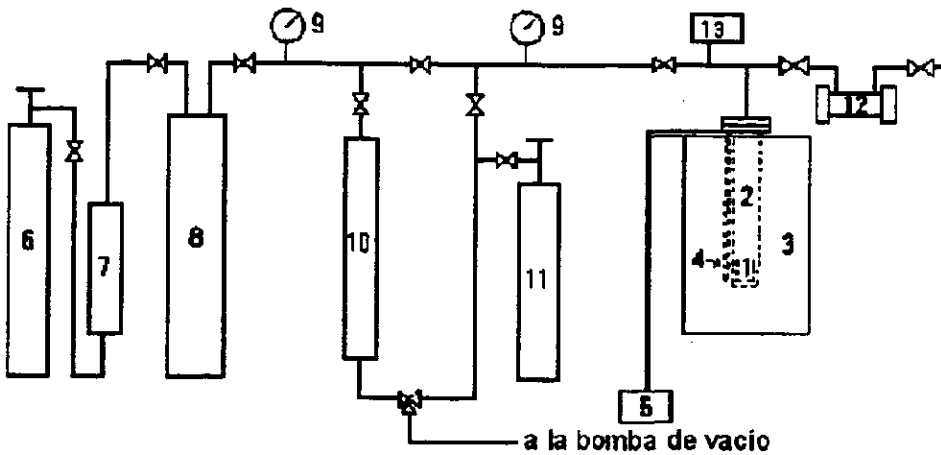


Figura 3.1 Sistema de Fluoración, 1 Crisol, 2 Reactor de monel, 3 mantilla de calentamiento, 4 termopar, 5 controlador de temperatura, 6 tanque de flúor, 7 trampa de HF, 8 bureta para flúor, 9 manómetro, 10 trampa de flúor, 11 tanque de nitrógeno, 12 celda de gas, 13 medidor de presión absoluta

Procedimiento de fluoración

Como se describe en el primer capítulo hay algunos materiales que tienen la propiedad de formar una capa cerrada de fluoruro en su superficie que retarda el ataque del flúor al resto de material. Esta es una característica indispensable en los materiales que se usan para contener las reacciones con flúor. El primer paso antes de poder fluorar cualquier muestra es el formar esta capa pasiva en los materiales que se usaran en la reacción, logrando así que estos no compitan posteriormente con la muestra por el flúor. Esto se logra exponiendo al reactor y crisol vacíos a las mismas condiciones a las que se fluora la muestra durante un tiempo apropiado para lograr la pasivación de ambos. Hecho esto se puede pasar a la fluoración de la muestra. El respetar este procedimiento es importante por dos razones. La primera es el garantizar que el equipo de fluoración se maneje de una forma segura para minimizar el riesgo de accidentes que involucren al flúor, y la segunda, el evitar introducir nuevos parámetros a la fluoración cada vez, que

dificulten la interpretación de los resultados obtenidos. El procedimiento que se siguió para las fluoraciones se detalla a continuación.

Primero se pesaba aproximadamente 0.03g de fullerenos en polvo sobre una charola plana de níquel tratando que el polvo cubriera toda la superficie de la charola. La charola con el polvo se inserta en el reactor de monel evitando en todo momento tocarla o al interior del reactor con las manos para no introducir materia orgánica que reaccione con el flúor.

Se coloca un sello nuevo de aluminio previamente reblandecido y lavado entre el cuerpo y la tapa del reactor para que esta unión selle perfectamente. La tapa del reactor se fija al cuerpo mediante 6 tornillos y tuercas, las que se aprietan gradualmente en pares diametralmente opuestos, y alternando los pares en forma de cruz. Una vez cerrado el reactor este se conecta al sistema de fluoración usando también un sello de aluminio en la unión, y apretando con turcas y tornillos de la misma forma que se cerro el reactor. Para comprobar que todos los sellos funcionen adecuadamente se efectúa una prueba estática de vacío. Esto consiste en evacuar el sistema hasta que el medidor digital marque aproximadamente cero, hecho esto se cierra la sección de reacción del sistema y se espera 15 minutos, si la presión no se incrementa en más de .2 mbar en este tiempo el sistema está listo para la fluoración. De lo contrario deberán revisarse los sellos, si esto no arreglara el problema se desmonta el sistema y se cambian los sellos en las uniones, se repite la prueba estática de vacío.

Con el sistema perfectamente cerrado se calienta el polvo de fullerenos de temperatura ambiente hasta 100° C en media hora mediante una mantilla externa de calentamiento y se mantienen a 100° C durante otra media hora para quitar la humedad que tanto el sistema como los fullerenos puedan tener. Al final de esta media hora se alimenta el flúor al sistema hasta alcanzar una presión de 155 mbar en el medidor de presión absoluta que se encuentra en la zona de reacción, y se cierra la válvula que conecta al reactor. Después de esto se calienta el reactor en media hora hasta la temperatura de reacción donde se mantiene caliente por una hora. Pasada la hora se deja enfriar lentamente y se mantiene en atmósfera de flúor hasta el día siguiente.

Pasado este tiempo se evacua el sistema con excepción del reactor, cuando el sistema se encuentra a vacío se hace pasar gas parte del gas de reacción a la celda de gases hasta que esta alcanza una presión de 10 mbar, y se cierra el reactor. Se llena el sistema con nitrógeno hasta que se llega a 800 mbar y se cierra la celda de gases. Se evacua el sistema y se lava tres veces con nitrógeno. Con el sistema limpio se puede separar la celda de gases del sistema para poder analizar su contenido mediante infrarrojo.

Al terminar la medición es necesario volver a montar la celda de gases al sistema de fluoración para poder evacuar los gases que contiene de una manera segura. Esto se hace conectando a la celda de gases de la misma forma que se conecta el reactor. El reactor no se evacua antes para tener suficiente gas de reacción en caso de tener que repetir el análisis de los gases.

El siguiente paso es lavar el sistema completo (incluyendo el reactor y la celda de gases) con nitrógeno tres veces, evacuando el sistema hasta que el manómetro marque cero y luego llenando el sistema con nitrógeno. Al terminar este procedimiento se cierra la válvula que conecta al reactor y se separa el reactor del sistema. Con esto se puede proceder a abrir el reactor para poder caracterizar los productos de la reacción.

Los fullerenos usados para la fluoración son fullerenos refinados mixtos de la compañía MER, y el fabricante reporta el siguiente análisis:

C ₆₀	76.0%
C ₇₀	21.3%
Fullerenos mayores C _{>70}	2.1%
Oxido de C ₆₀	0.5%
Oxido de C ₇₀	0.1%

El flúor gas usado es flúor grado técnico de Air Products

La presión de trabajo del reactor se calculó suponiendo un modelo de gas ideal, lo cual es bastante aceptable ya que se trabaja a bajas presiones y a temperaturas moderadas.

Los cálculos se hicieron para tener cantidades estequiométricas de flúor y carbono en el reactor:

$$0.03g \cdot \frac{1mol}{12g} = 0.0025mol \quad \text{de carbono elemental}$$

como el flúor es una molécula diatómica se requieren $0.0025 \text{ mol}/2 = 0.00125 \text{ mol}$ de F_2

Despejando de la ecuación de gas ideal la presión queda la siguiente ecuación:

$$P = \frac{nRT}{V} \quad \text{sustituyendo valores se tiene}$$

$$P = \frac{0.00125mol \cdot 83.1451 \left(\frac{bar \cdot cm^3}{mol \cdot K} \right) \cdot 373.13K}{250cm^3} = 0.155bar$$

lo que equivale a 155 mbar.

A continuación se describen las técnicas de caracterización que se usaron.

Técnicas Analíticas

Análisis térmico gravimétrico

El termino análisis térmico se aplica a cualquier medición de una propiedad que varíe conforme cambia la temperatura de la muestra que se está analizando. Entre las técnicas mas comunes de análisis térmico se encuentran el Análisis Térmico Diferencial (DTA, por sus siglas en inglés) con el que se puede ver la temperatura a la que una sustancia tiene cambios de tipo endo o exotérmicos conforme con otra sustancia de referencia. La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC, por Differential Scanning Calorimeter) que es muy semejante al DTA pero mide diferencias de calor en lugar de temperatura.

El Análisis Térmico Gravimétrico (TGA) mide la variación del peso de una muestra conforme esta se calienta. El sistema que se usa para este tipo de análisis se puede describir de una forma muy simple como una balanza de precisión conectada a un registro dentro de un horno controlado por un controlador de temperatura. La forma en que cada una de las partes funciona en el sistema se detalla a continuación.[47]

Balanza

La balanza que se usa en este tipo de equipos debe ser semejante a cualquier balanza analítica, se requiere de exactitud, sensibilidad y reproducibilidad, junto con estabilidad y rapidez de respuesta. Hay dos tipos de balanza que se usan comúnmente;

- Balanzas de punto nulo
- Balanzas de desviación

Las Balanzas de punto nulo tiene un sensor sobre el brazo, cuando este sensor registra un cambio en la posición del brazo con respecto al estado inicial el sistema aplica una fuerza del lado opuesto de la palanca de forma que el brazo regrese a su punto original. Este es el tipo más común de balanza usada para este tipo de equipos. En el diagrama se muestra la forma en que esto se hace comercialmente.

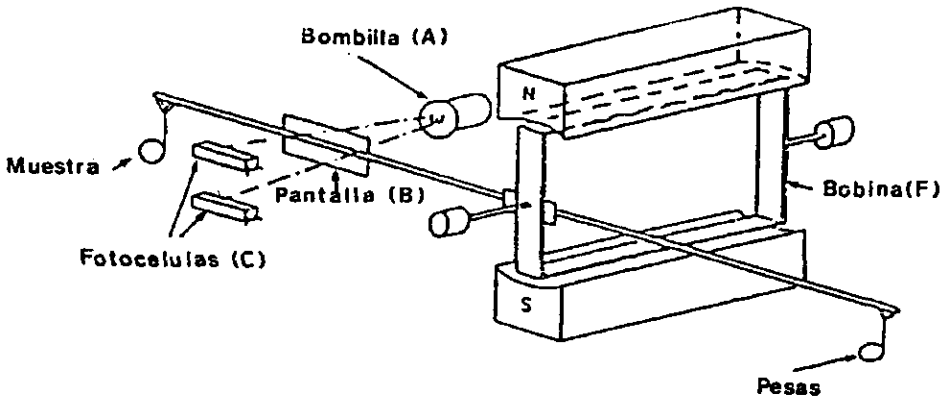


Figura 3.2 Diagrama de la balanza del TGA

Por lo general las balanzas tienen una capacidad de 1g incluida la masa de la charolilla para poner la muestra, lo que permite acomodar muestras de hasta aproximadamente 500 mg. Cuando el brazo de la balanza se desvía por un cambio en la masa de la muestra, un exceso de corriente fluye a través de una de las fotoceldas. Esto se debe a que la cantidad de luz que incide sobre ella es mayor, ya que la pantalla conectada al brazo deja pasar más luz a una de las celdas al moverse. La corriente generada es proporcional al incremento de masa, y una vez amplificada pasa a la bobina y regresa el brazo a su posición original. Junto con la corriente también se opera un medidor de peso que registra la masa durante toda la medición.

Horno

El horno tiene que acomodar al portamuestras y asegurar un calentamiento lineal en un amplio intervalo de temperaturas y mantener la temperatura constante. Esto se logra mediante un horno con un embobinado no inductivo, esto es un alambre de material apropiado enrollado alrededor de un núcleo cerámico recubierto por un

aislante y situado dentro de una carcasa. El horno se conecta directamente al control de temperatura. Para hornos que trabajan hasta 1000° C el embobinado esta hecho de alambre de "Nichrome" mientras que los hornos que llegan hasta 1500° C tienen resistencias de platino o de una aleación de Pt-Rh.

Es muy importante que el horno posea una zona caliente uniforme. Las dificultades que esto presenta para hornos tan pequeños hace que esto varíe considerablemente de fabricante a fabricante. Algunos hornos están diseñados para manejar diferentes atmósferas.

La medida de temperatura en el horno por lo general se lleva a cabo con un termopar. En los Hornos de hasta 1000° C se usan termopares de chromel-alumel, y de Pt/Pt-Rh para los que llegan hasta 1500° C. Los termopares deben ser químicamente inertes a altas temperaturas y debe estar posicionado en un lugar que registre la temperatura de la muestra.

Control de Temperatura

El controlador de temperatura se encarga de controlar el horno para que este siga el programa que se le haya alimentado previamente. Está conectado directamente al horno y recibe la lectura del termopar dentro del horno.

Registro

El registro se encarga de registrar continuamente la temperatura, masa y tiempo transcurrido durante toda la medición. Hoy en día la mayoría de los controladores pueden conectarse a una computadora para facilitar el posterior análisis de los datos obtenidos.

Los resultados de TGA se pueden presentar de diferentes formas, los datos de masa se pueden presentarse directamente, o se puede presentar como su primera derivada. La curva de estos datos se puede trazar contra la temperatura o contra el tiempo. Cuando las curvas se trazan contra el tiempo se agrega la curva de temperatura contra tiempo para poder leer la temperatura a la que ocurren los cambios.

La información que se obtiene de la curva de masa y de la derivada de la masa son complementarias la una a la otra, la curva de la masa contiene toda la información, pero es muy difícil encontrar en ella los puntos donde se tienen las transiciones, ya que algunas veces estas no son aparentes a la vista, en cambio son fáciles de detectar en la curva de la derivada. El problema de la curva de la derivada es que no contiene toda la información, no se puede saber la cantidad relativa de masa de cada una de las fases presentes en la muestra. Usando las dos graficas en conjunto se obtienen mejores lecturas que si solo se usara la curva de la masa.

El análisis térmico diferencial(DTA) consiste en colocar la muestra en un pequeño crisol de platino que esta en contacto con un termopar dentro de un horno junto con otra sustancia de referencia también en un crisol igual sobre otro termopar independiente en el interior de un horno con un control de temperatura programable. Las temperaturas de las dos muestras se registran constantemente durante el experimento. La muestra de referencia debe ser inerte y no sufrir ninguna transición a lo largo del proceso térmico. Ya que las dos muestras se encuentran en el interior del mismo horno a distancias semejantes de la pared las dos muestras reciben en una primera aproximación la misma cantidad de calor. Ya que las capacidades calorificas de los dos sólidos difícilmente es la misma el aumento de temperatura que registra cada muestra es diferente. Esto se ve en la gráfica como una línea con una cierta pendiente. Esto no es lo más importante que se puede ver en este tipo de equipo, cuando se llega a una temperatura donde la muestra presenta alguna transición de fase o se descomponga esto se vera como un pico en la gráfica ya que todos estos cambios tienen una cierta energía asociada. Si el cambio es exotérmico esto se ve como una diferencia de temperaturas positiva, por el contrario si este es endotérmico se registra una diferencia de temperaturas negativa.

Para esta tesis sólo se realizó una medida de DTA con el fin de ver si el número de transiciones que se veía era el mismo que el registrado en el TGA, y para saber si las muestras se estaban quemando o sublimando.

Especroscopia Infrarroja.

Los intervalos del especto óptico se dividen en las regiones; infrarroja (10- 12800 cm^{-1}), visible (780- 300 nm) y ultravioleta (380- 200nm).

Tradicionalmente el infrarrojo se divide en tres regiones:[47]

- Infrarrojo lejano (10- 200 cm^{-1}), en esta región tienen lugar los movimientos rotacionales, en general, y translacionales en los sólidos. Los aparatos convencionales no cubren esta región, pues se necesitan equipos a vacío o purgados con nitrógeno seco.
- Infrarrojo medio (200- 4000 cm^{-1}), esta es la región conocida con el nombre de infrarrojo y en ella tienen lugar tanto las vibraciones moleculares o de grupos atómicos (OH^- , CO_3^{-2}) como las vibraciones de red en los sólidos. Esta región está cubierta por los espectrómetros convencionales y en ella son transparentes materiales como el AgCl, KBr, CsI, los cuales se usan como matriz.
- Infrarrojo próximo (4000- 12800 cm^{-1}), en esta región tiene sobre todo lugar absorciones debidas a sobretonos y modos de combinación.

La interacción de la radiación electromagnética con un sólido es una de las herramientas con las que contamos para conocer la materia. Aunque esta interacción dependa tanto de la longitud de onda de la radiación como de la naturaleza del sólido los fenómenos generales que tienen lugar son:

Absorción y transmisión

Las propiedades ópticas de un sólido no magnético vienen determinadas por los valores de su índice de refracción (m), que varía con la frecuencia y viene dado por un número complejo

$$m = n + i k$$

donde n es la parte real y k , la parte compleja, se le conoce como el coeficiente de extinción k solo tiene un significado frente a n cuando la absorción de radiación es importante. Ya que según la ley de Lambert y Beer $I=I_0 e^{-\alpha x}$, la absorbancia A viene dada por

$$A = \ln I_0/I = \alpha x$$

Siendo α el coeficiente de absorción
x el espesor de la muestra.

Por otra parte α esta relacionada al coeficiente de extinción k por la ecuación

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$$

La transmitancia está dada por la ecuación

$$T = I/I_0$$

Consecuentemente cuando un material es transparente a la radiación k es aproximadamente 0, el índice de refracción es $n = c/v$ donde c es la velocidad de la luz en el vacío y v es la velocidad de la luz en el material.

Espectros de absorción infrarroja

Incluso a 0 K los átomos en una molécula o en una celda unitaria en el caso de los cristales se encuentran en movimiento, por los diferentes modos de vibración. Estos movimientos corresponden a un alargamiento o a un balanceo de los átomos alrededor de su posición de equilibrio, lo que puede originar en algunos casos cambios en el momento dipolar. Sólo estas vibraciones que conllevan un cambio en el momento dipolar son activas en el infrarrojo.

Cuando la frecuencia de uno de estos movimientos, con cambio de momento dipolar es aproximada o igual a la frecuencia de la radiación incidente se produce un fenómeno de resonancia con absorción de energía por parte del sólido.

El espectro infrarrojo de un sólido está formado por un número de bandas (absorciones) correspondientes a modos de vibración energéticamente diferentes. Cada una de las bandas está caracterizada por dos parámetros principales: posición e intensidad. El número de bandas queda determinado por el número de átomos y la simetría del sólido, mientras que su posición o frecuencia e intensidad son características de la naturaleza química del mismo. Se puede considerar en los sólidos vibraciones de tensión o de deformación dependiendo de si el movimiento de los átomos es en la dirección de los enlaces o no.

Espectrofotómetro Infrarrojo.

Un espectrofotómetro dispersivo contiene los siguientes elementos;

- Fuente de radiación, en general es un cilindro de material refractario calentado a una temperatura a la que emite luz visible. Este elemento es común para los espectrómetros por transformada de Fourier. Las dos fuentes más usadas son las lámparas de Nernst y las de Globar. El Globar consiste en un cilindro de carburo de silicio que se calienta hasta 1200° C por la corriente que fluye a través de él. La fuente de Nernst consiste en un cilindro de 2 mm de óxido de Zr, Th y Ce que se calientan hasta 1800° C. Esta fuente requiere de un calentamiento previo ya que a temperaturas cercanas a ambiente estos óxidos no son conductores.
- Monocromadores, el monocromador consiste en una serie de espejos junto a un prisma o red de difracción con el fin de seleccionar las frecuencias de interés en la medida. Este elemento es el que diferencia a los espectrómetros dispersivos de los por transformada de Fourier. En el caso del material usado para el prisma este debe tener un gran poder dispersivo y ser transparente a la radiación infrarroja. Los materiales más comunes

son KBr, CaF_2 , NaCl y TlBr. Cabe mencionar que algunos de estos materiales son muy sensibles a la humedad.

- Detectores, el detector debe producir una señal eléctrica proporcional a la intensidad de radiación a cualquier frecuencia y sobre todo el intervalo del espectro. Su eficiencia se mide por la relación señal/ruido que debe ser lo más grande posible. Este elemento es común en ambos tipos de espectrómetros. Existen dos tipos de detectores, térmicos y de fotones. En los térmicos la radiación incidente causa un aumento en la temperatura del detector, entre estos se tiene los de tipo termopar, los piroeléctricos y los de bolómetro(termómetro de resistencia muy sensibles). Los detectores de fotones emplea semiconductores.
- Portamuestras, las características de los portamuestras dependen del estado de agregación de la muestra. Para los sólidos los materiales mas usados son el KBr (hasta 400 cm^{-1}) o CsI (hasta 200 cm^{-1}). Si no hace falta llegar a por debajo de 800 cm^{-1} se puede usar CaF_2 por su estabilidad ante la humedad.

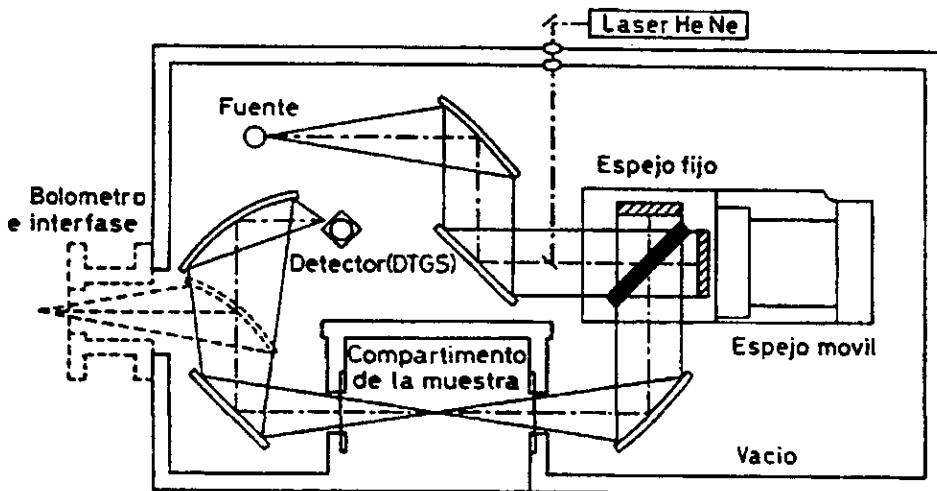


Figura 3.3 Diagrama de un Espectrofotómetro IR por transformada de Fourier

Los espectrómetros por transformada de Fourier, como el que se usó en este caso, están basados en el principio del interferómetro de Michelson. La radiación de la fuente pasa a través de un divisor de haz que dirige la mitad de la radiación a un espejo móvil y la otra mitad a un espejo fijo. Los dos rayos se recombinan en el divisor de haz de manera constructiva o destructiva dependiendo de la posición del espejo. El resultado es un interferograma (Intensidad como función del tiempo) el cual se convierte via la Transformada de Fourier en un diagrama en función de la frecuencia (espectro).

Para una radiación monocromática como la de un láser el resultado es una onda senoidal, que es la transformada de Fourier de la función delta en la frecuencia del láser. Cuando la fuente emite todo el rango de frecuencias, las ondas senoidales sólo interaccionan de manera constructiva cuando el espejo móvil y el fijo se encuentran a la la misma distancia del divisor de haz. Esto sirve para calibrar internamente la frecuencia del aparato.

Los espectrofotómetros por transformada de Fourier poseen las siguientes ventajas sobre los aparatos dispersivos:

1. Un simple recorrido del espejo móvil contiene toda la información por lo que es fácil obtener altas relaciones de señal/ruido. Esto permite el uso de aditamentos para reflectancia difusa.
2. La energía que llega al detector está sólo limitada por la fuente y la absorción de la muestra y no por la apertura de la rendija.
3. El láser suministra una calibración de 0.01 cm^{-1} aproximadamente.

Microscopio electrónico de Barrido.

El microscopio electrónico de Barrido (SEM, Scanning Electron Microscope) se usa para estudiar la superficie de las muestras. La forma en la que funciona haciendo incidir un haz de electrones sobre la superficie de la muestra y detectando los electrones que salen de la superficie de la muestra formando así una imagen. La forma en que esto se logra es la siguiente;

El haz de electrones generado en el cañón de electrones pasa a través de los lentes condensadores y del lente objetivo, las bobinas de barrido se encargan de

que el haz de electrones "barra" toda la muestra (haga un recorrido de la superficie). Conforme esto ocurre un detector se encarga de contar los electrones secundarios de baja energía que son emitidos por la superficie de la muestra sobre la que inciden los electrones en ese momento. Se usa el foco de un tubo de rayos catódicos y los electrones del detector para formar la imagen de la muestra en un monitor similar al de una televisión.

El voltaje de trabajo para este tipo de microscopios varía entre 2 y 40 kV. Las muestras que se usan en este tipo de microscopio requieren de poca preparación, lo único hace falta hacer es recubrirlas con una delgada capa de metal en caso de que no sean conductoras para evitar que se acumule una carga estática en ellas como consecuencia del bombardeo de electrones al que se somete. La resolución que se obtiene con este tipo de microscopios es mejor a la que se puede obtener con un microscopio óptico, se puede usar para analizar estructuras cuyos tamaños se encuentren entre 10^{-2} y 10^2 μm . [47,48]

Algunos de estos microscopios son capaces de realizar una función adicional muy valiosa, pueden proporcionar información sobre la composición química de la superficie. Hay una variedad de formas en las que se puede obtener este tipo de información, las técnicas más comunes son EPMA; análisis de microsonda de electrones; EMMA microscopio electrónico de microanálisis o AEM; microscopio electrónico analítico. De forma general estos métodos funcionan detectando la radiación X que emiten las muestras al ser bombardeadas por electrones de alta energía. La radiación X emitida es característica para cada elemento, ya que se genera cuando los electrones internos regresan a las capas interiores después de haber sido excitados a las capas superiores por el haz de electrones. Si el equipo ha sido calibrado apropiadamente se pueden realizar análisis cuantitativos de la muestra. Este tipo de técnicas permiten ver elementos cuya masa sea mayor o igual a la del sodio.

Para elementos mas ligeros existen técnicas alternativas, estas son la espectroscopia Auger y el EELS; espectroscopia de pérdida de energía de los electrones. La generación de electrones Auger es otro proceso que se da como consecuencia de del bombardeo de la muestra, la energía de los electrones Auger

es característica del elemento que los emitió. EELS detecta la relación de energía entre los electrones transmitidos y los reflejados, que son responsables de la ionización inicial de los átomos. Los electrones de EELS son de baja energía en comparación con los del haz incidente ya que estos son los electrones que se usan para generar rayos X en los átomos y como consecuencia pierden una buena parte de su energía. Esta técnica se puede usar para ver elementos ligeros como carbono o nitrógeno. Esta técnica se usó para el análisis elemental de las muestras de fullerenos fluorados. Esta técnica complementa el análisis por fluorescencia de rayos X cuando hay elementos ligeros por determinar.[48]

CAPÍTULO IV RESULTADOS EXPERIMENTALES

Las muestras obtenidas de la reacción de fluoración a temperatura ambiente no mostraban ninguna señal a simple vista de que hubiera ocurrido una reacción. Por el contrario las muestras fluoradas a 100, 200 y 300° C claramente mostraban señales de que una reacción había ocurrido. La muestra que se obtenía de la fluoración presentaba una capa de color blanco en la superficie, esta capa de color blanca no era un polvo suelto como la muestra original, los pequeños granos estaban adheridos entre si y formaban una capa cerrada. Cuando se levantaba esta capa se podía ver polvo suelto de color casi negro, semejante al polvo de fullerenos que se usó para la fluoración.

A continuación se presentan los resultados de los análisis instrumentales que se realizaron a los fullerenos que se fluoraron.

Resultados del Análisis Termo-Gravimétrico(TGA)

Todas las muestras analizadas por medio de TGA se midieron usando los mismos parámetros. Las muestras se analizaron en aire con un flujo de 150 ml/min, se llevaron hasta 900°C a razón de 20° C/min. La cantidad de muestra usada fue de 10 mg aproximadamente. La medición se realizó en un equipo DuPont Instruments modelo 951 Thermogravimetric Analyzer.

En la Gráfica 4.1 se presentan los resultados comparativos de las fluoraciones a varias temperaturas, en ella se puede ver que los productos de la reacción son diferentes al reactivo inicialmente usado, ya que la temperatura a la que se empieza a perder masa es aproximadamente 200° C menor a la que los fullerenos empiezan a perder masa.

Se puede ver que hay formación de productos a temperatura ambiente, y que estos tienen diferentes características que los productos obtenidos a mayores temperaturas.

Lo más importante que se debe notar es que las curvas para los experimentos a 100°, 200° y 300° prácticamente se empalman unas sobre otras, esto indica que los productos obtenidos en todos estos experimentos son muy semejantes.

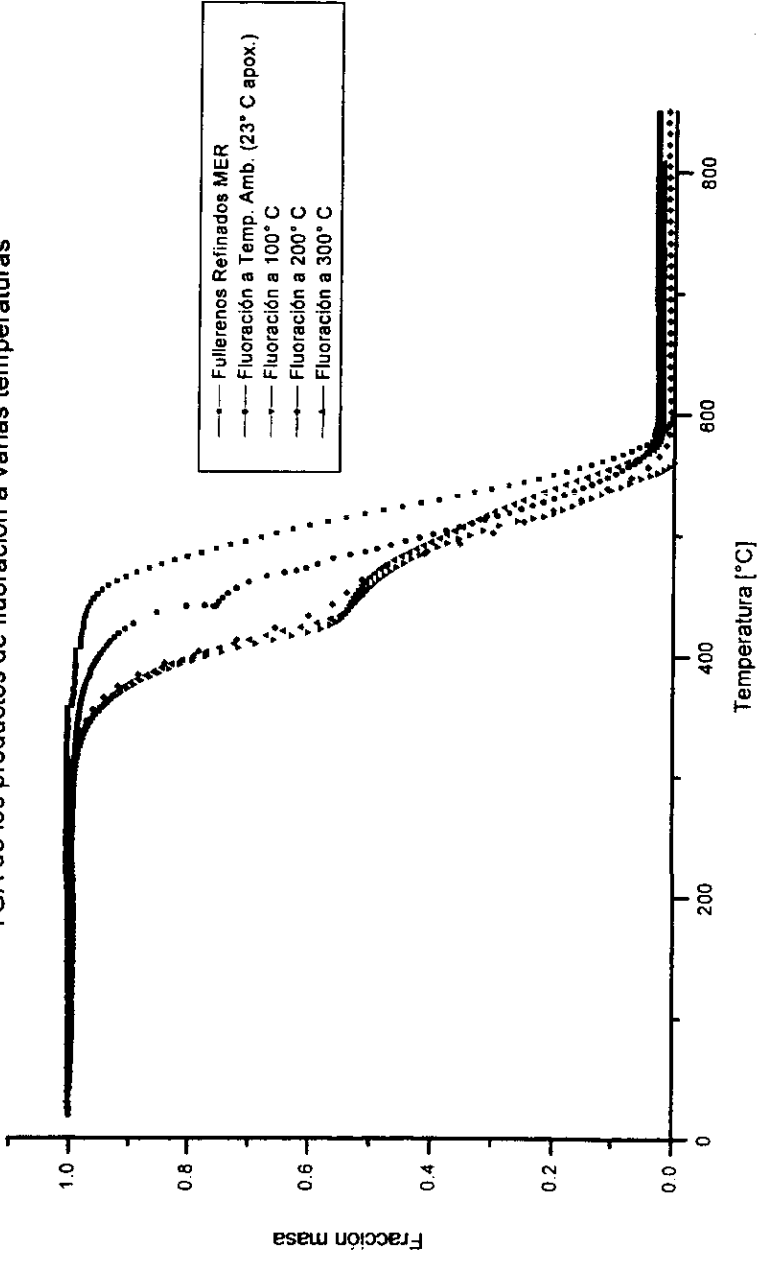
Las Gráficas 4.2 a 4.6 muestran de manera individual las curvas trazadas en la Gráfica 4.1 junto con su primera derivada, esto permite ver transiciones que no son aparentes a simple vista.

La Gráfica 4.2 se presenta como referencia, en la derivada se puede ver que hay dos transiciones, lo que indica que en efecto los fullerenos no eran puros. Como se menciona anteriormente los fullerenos usados son una mezcla de C_{60} Y C_{70} mayoritariamente. Es razonable asumir que la primera caída que se observa se debe al C_{70} ya que este es menos simétrico que el C_{60} lo que lo hace más inestable.

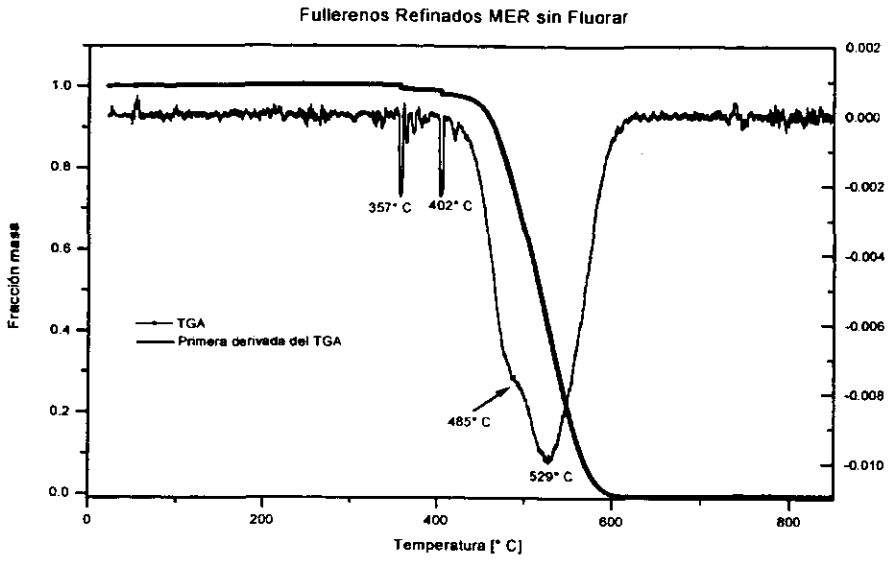
En la Gráfica 4.3, que corresponde a los fullerenos fluorados a temperatura ambiente (aproximadamente $23^{\circ} C$) se ve un cambio drástico en la derivada alrededor de $440^{\circ} C$ que coincide con un punto donde la temperatura baja. Esto puede ser un indicio de que la muestra contenía una cantidad de gas quimisorbido que se libero repentinamente e hizo que la temperatura disminuyera. Se pueden ver 3 transiciones en la curva, a 439, 470 y $485^{\circ} C$.

En las Gráficas 4.4, 4.5 y 4.6 se puede ver que los productos de fluoración presentan varias fases y que estas fases son comunes a las tres muestras. Todas ellas presentan un primer pico en la derivada que empieza a formarse a aproximadamente $330^{\circ} C$ y alcanza un mínimo cerca de los $410^{\circ} C$. Después de esto se puede ver una región que varía un poco mas de muestra en muestra, pero que en general presenta picos alrededor de $490^{\circ} C$ y $535^{\circ} C$. Parece desprenderse de estos resultados la formación de una fase de menor estabilidad térmica, junto con otra mezcla de fases más estables, pero de composición más variable. Sin embargo es difícil aventurar más resultados sobre la composición de las fases formadas ya que el reactivo del que se partió no era puro. Cabe notar que en todos los casos la derivada regresa a cero alrededor de los $600^{\circ} C$.

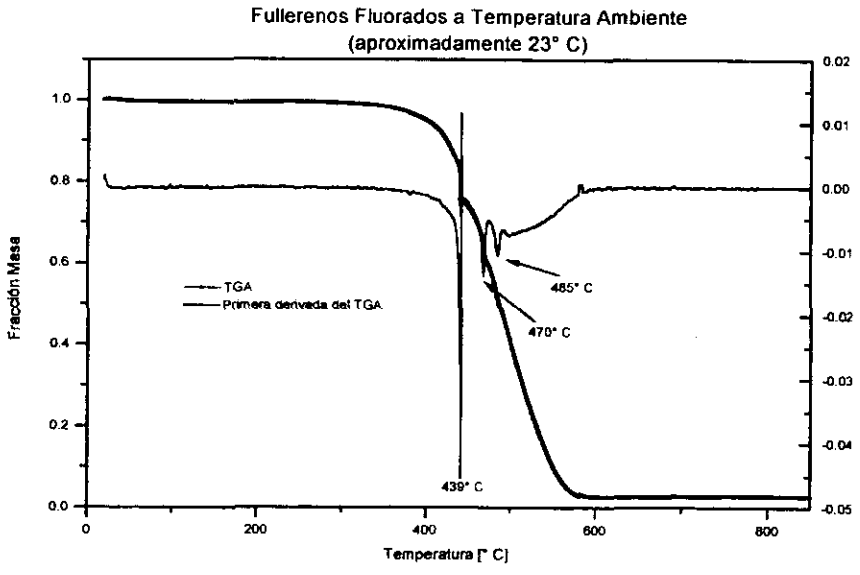
TGA de los productos de fluoración a varias temperaturas



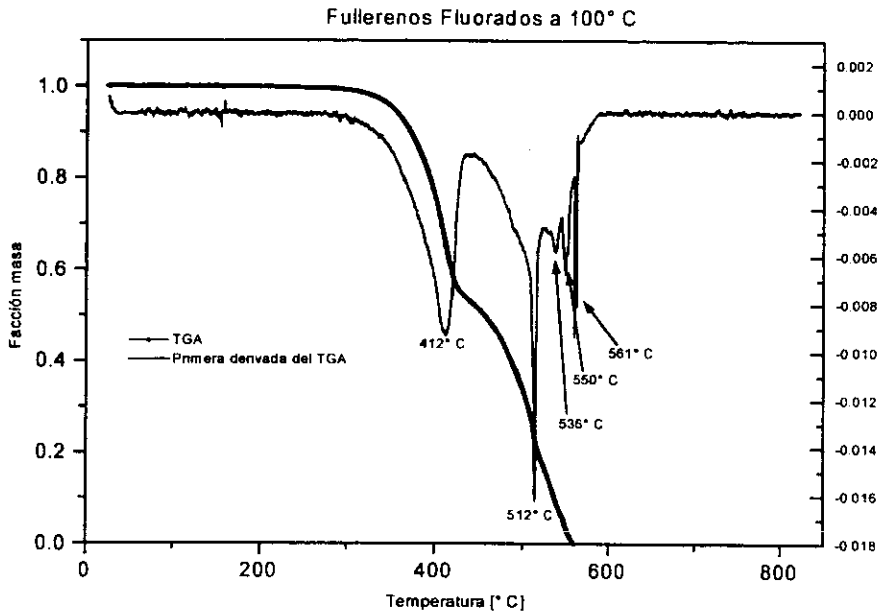
Gráfica 4.1



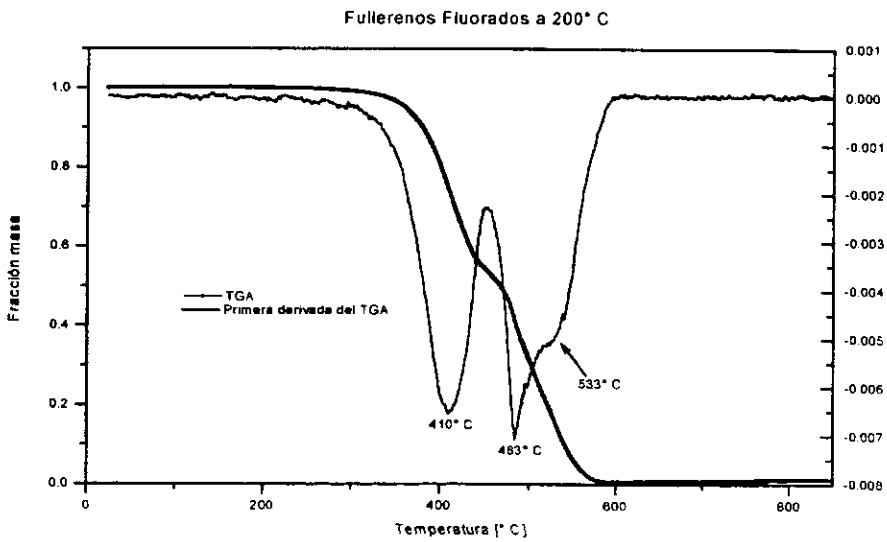
Gráfica 4.2



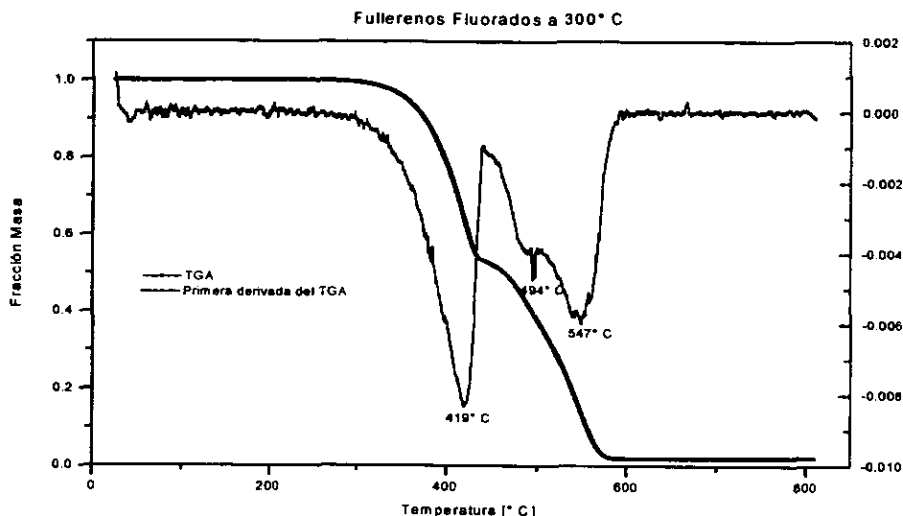
Gráfica 4.3



Gráfica 4.4



Gráfica 4.5



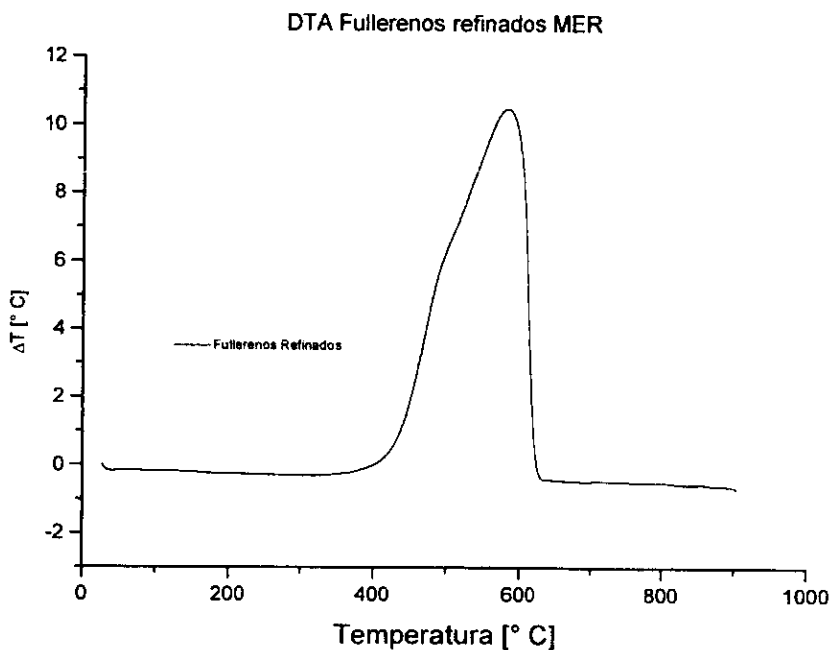
Grafica 4.6

Con el fin de buscar confirmación complementaria para los resultados anteriores se realizaron ensayos de DTA a los fullerenos refinados y a los fluorados a 200° C. Estas pruebas se realizaron con un flujo de aire de 150 ml/min. Las muestras se calentaron hasta 900° C a razón de 20°C/min, usando un equipo TA Instruments DSC 910S Differential Scanning Calorimeter con una celda 1600 DTA

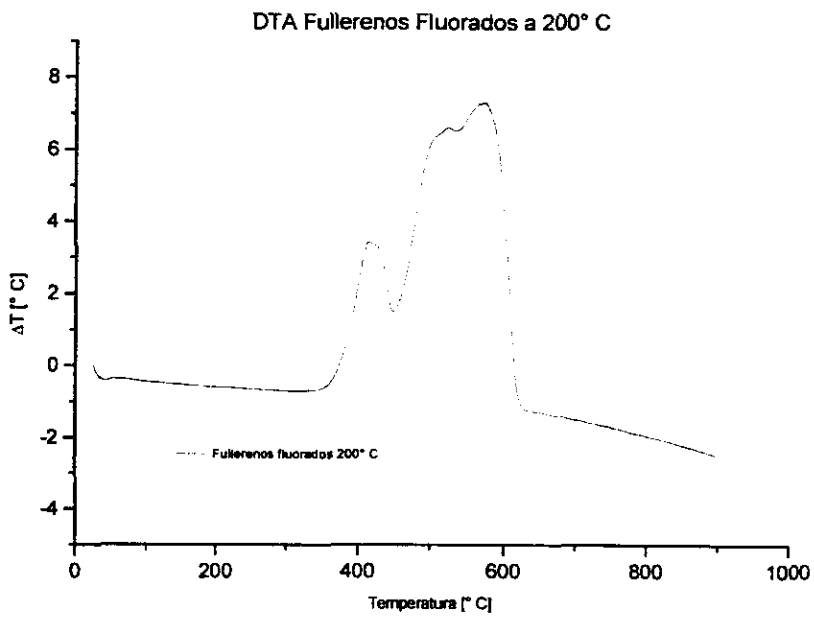
Las Gráficas 4.7 y 4.8 presentan los resultados del análisis térmico diferencial de los fullerenos refinados y la muestra fluorada a 200° C. La grafica de los fullerenos fluorados nos muestra dos transiciones exotérmicas claramente visibles, lo que era de esperarse ya que estos están formados por dos especies diferentes. La gráfica 4.8 confirma lo observado en las curvas de TGA ya que muestra tres pico claramente, todos ellos de tipo exotérmico.

Si se analizan matemáticamente estas gráficas y se deconvolucionan para ver de cuantos picos estan formados se obtienen los resultados que se muestran en las Figuras 4.9 y 4.10. Como se puede ver en el resumen numérico de la curva de DTA de los fullerenos refinados se puede descomponer en tres picos, logrando una correlación de 0.9998. Este resultado era de esperar ya que se sabe que la muestra de fullerenos utilizada es una mezcla formada por tres componentes

principales. Los porcentajes de área que cada pico cubre no coinciden exactamente con los datos de composición reportados en el capítulo anterior, lo que puede deberse a que este no es el grado más puro de fullerenos disponibles y las composiciones reportadas son valores promedio. Al analizar de la misma manera a los fullerenos fluorados se puede ver que se puede reconstruir la curva del DTA con tres picos logrando una correlación de 0.9992, lo que confirma lo que se especuló cuando se analizaron las curvas de TGA. Dado el grado de pureza de los fullerenos de los que se partió es demasiado aventurado tratar de asignar alguna fase a los picos obtenidos.

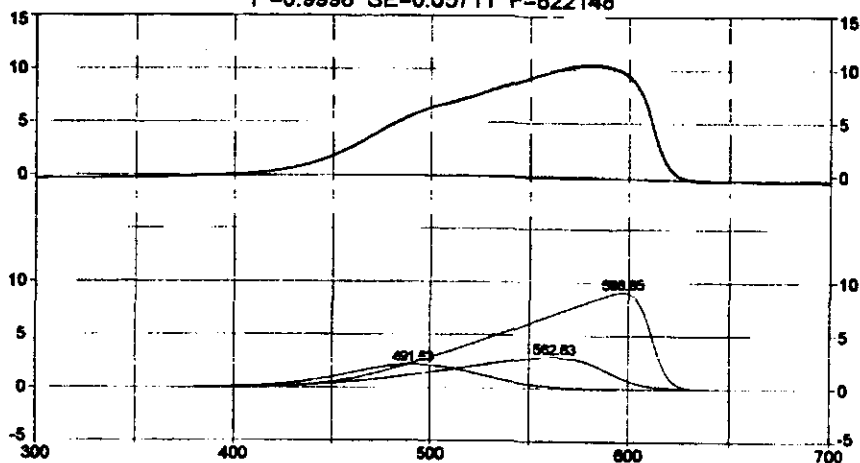


Gráfica 4.7



Gráfica 4.8

Pk=HVL 3 Peaks Bg=Quadratic
 $r^2=0.9998$ SE=0.05711 F=822148



File Source: c:\ms documents\jorge\dtat\ref.dat

Fitted Parameters

r^2 Coef Det 0.99980030 DF Adj r^2 0.99978600 Fit Std Err 0.05710966 F-value 8.2215e+05

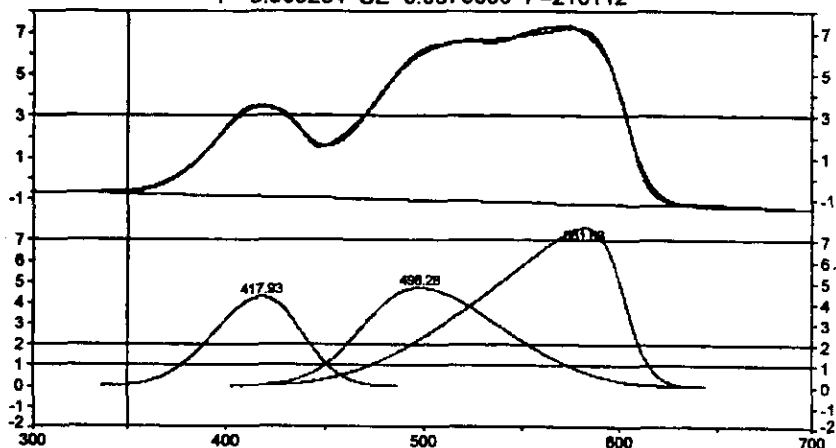
Peak	Type	μ_0	μ_1	μ_2	μ_3
1	HVL	177.193155	484.566306	32.3474420	-1.1629154
2	HVL	281.757797	479.784594	33.7113644	-18.592492
3	HVL	812.919781	473.198995	23.8255118	-23.349485
B	Quadratic Bg	-2.4962598	0.01028467	-1.062e-05	

Measured Values

Peak	Type	Amplitude	Center	FWHM	Asym50	Int Area	% Area
1	HVL	2.18267660	491.629708	76.2555181	0.93196298	177.193154	13.9316953
2	HVL	2.84016128	562.633400	90.1372690	0.45651204	281.757793	22.1530213
3	HVL	9.08755758	598.850388	85.4552436	0.21823800	812.919781	63.9152834
Total						1271.87073	100.000000

Figura 4.9 Resultados de la deconvolución de DTA de los fullerenos refinados

Pk=HVL 3 Peaks Bg=Quadratic
 $r^2=0.999234$ SE=0.0875359 F=216112



File Source: c:\bzor\dt\fluorados.dat

Fitted Parameters

r^2 Coef Det DF Adj r^2 Fk Std Err F-value
 0.99923376 0.99922863 0.08753593 2.1611e+05

Peak	Type	a_0	a_1	a_2	a_3
1	HVL	235.736237	407.575933	21.7899896	-1.3953323
2	HVL	415.622937	537.662909	33.8546381	6.41436330
3	HVL	654.786067	492.548999	28.3393704	-15.539070
B	Quadratic Bg	-0.0915368	-0.0017874	-2.475e-07	

Measured Values

Peak	Type	Amplitude	Center	FWHM	Asym50	Int Area	% Area
1	HVL	4.29314805	417.932970	51.5768272	0.65783626	235.736181	18.0482384
2	HVL	4.74613069	496.262299	62.1853210	1.45471146	415.622826	31.8205710
3	HVL	7.62065425	581.626353	81.0629096	0.37200261	654.786067	50.1311905
Total						1306.14510	100.000000

Figura 4.9 Resultados de la deconvolución del DTA de los fullerenos fluorados a 200° C

Resultados del Estudio por Espectroscopia Infrarroja

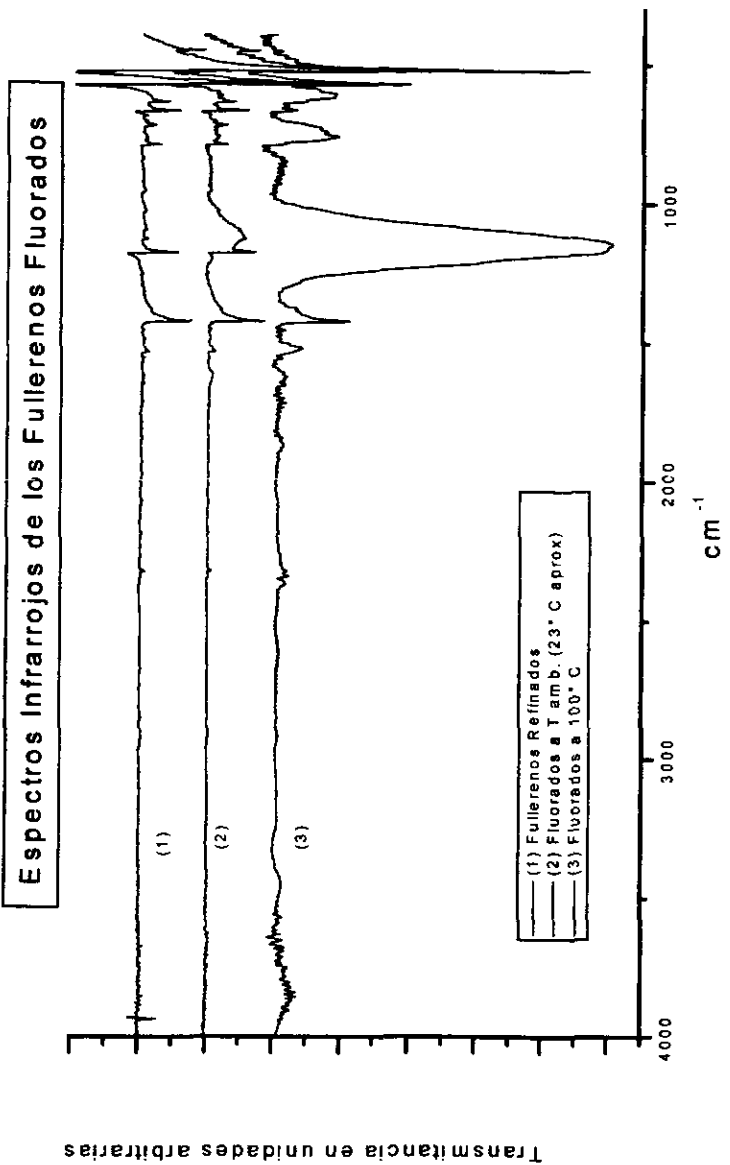
Los análisis por medio de espectroscopia infrarroja se hicieron con un espectrofotómetro por transformada de Fourier marca Nicolet modelo 5PC FT-IR Spectrometer, todas las muestras se midieron en forma de pastillas en KBr al 1% en masa de la muestra.

La Gráfica 4.11 muestra claramente la evolución del fluoración de las muestras, en ella se presentan los espectros infrarrojos de las fluoraciones a temperatura ambiente y 100° C junto con los fullerenos refinados como comparación. El

espectro marcado con (1) en esa figura corresponde a los fullerenos que se usaron para la reacción, y presenta las bandas que típicamente se reportan en la literatura para los fullerenos, las bandas que se reportan en la literatura para esta fase son : 526, 576, 1182 y 1428 cm^{-1} . En la curva experimental correspondiente se pueden ver bandas a los siguientes números de onda: 524, 580, 1180 y 1429 cm^{-1} . esto indica que la muestra original reproduce adecuadamente el espectro esperado para los fullerenos[1].

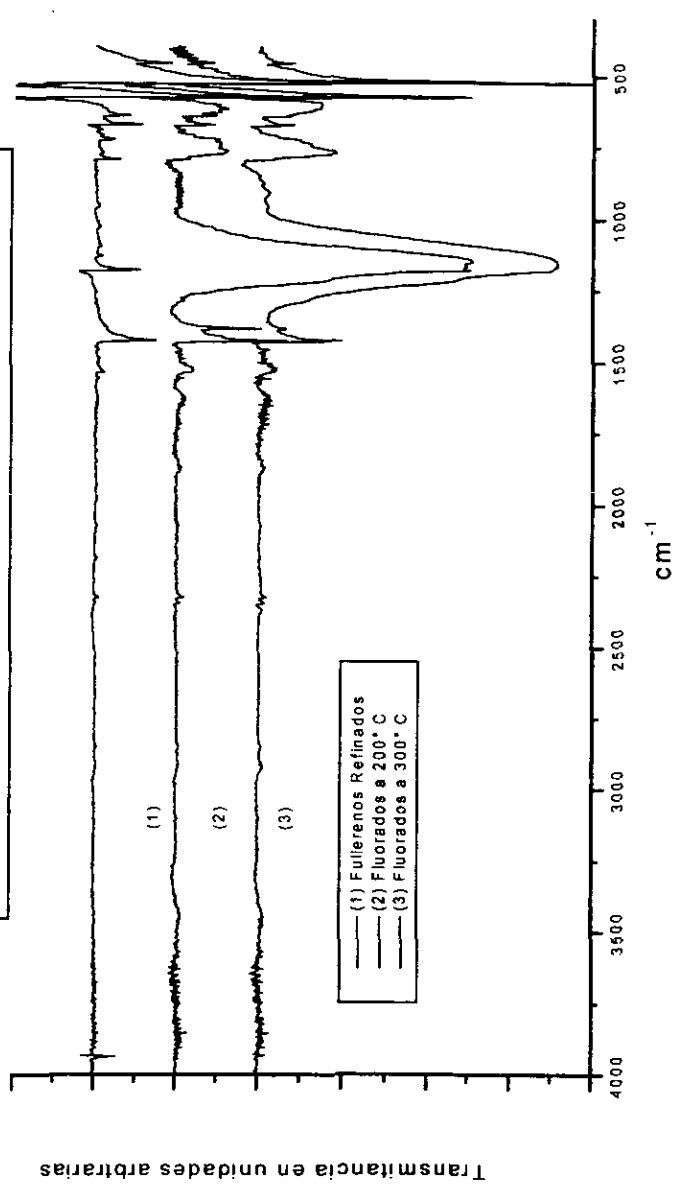
Los siguientes espectros que se presentan en la Gráfica 4.11 corresponden a los fullerenos fluorados a temperatura ambiente y 100° C. En la literatura se reportan dos bandas como características para los fullerenos fluorados, una muy fuerte a 1150 cm^{-1} y las segunda más fuerte a 750 cm^{-1} . Como se puede ver en la figura estaos dos bandas están presentes en el espectro, lo que indica que aun a temperatura ambiente se pueden fluorar los fullerenos, pero a temperatura ambiente la banda a 1150 cm^{-1} no es tan grande como en la fluoración a 100° C lo que indica que hay una menor formación de enlaces C-F. En estas dos curvas se siguen observando las bandas a 524, 580, y 1429 cm^{-1} , que son característicos de los fullerenos, esto nos indica a pesar de la fluoración se conservó la estructura de los fullerenos. [41]. Los espectros de las fluoraciones a 200° y 300° C (Grafica 4.12) muestran las mismas bandas que el espectro de los fullerenos fluorados a 100° C lo que nos dice que el producto obtenido a esas temperaturas tiene los mismos tipos de enlace que las muestras formadas a 100° C

La Grafica 4.13 muestra dos ejemplos de los espectros infrarrojos de los gases resultantes de la fluoración de los fullerenos, en estos se puede observar una banda muy fuerte cerca de 1250 cm^{-1} y una serie de bandas alrededor de 3800 cm^{-1} , la primera corresponde a la banda del CF_4 y los segundos a las bandas de HF, esto nos indica que durante la reacción algunos de los reactivos se descompusieron para formar CF_4 . A pesar de todos los cuidados que se tuvieron algo de humedad logró permanecer en el sistema.

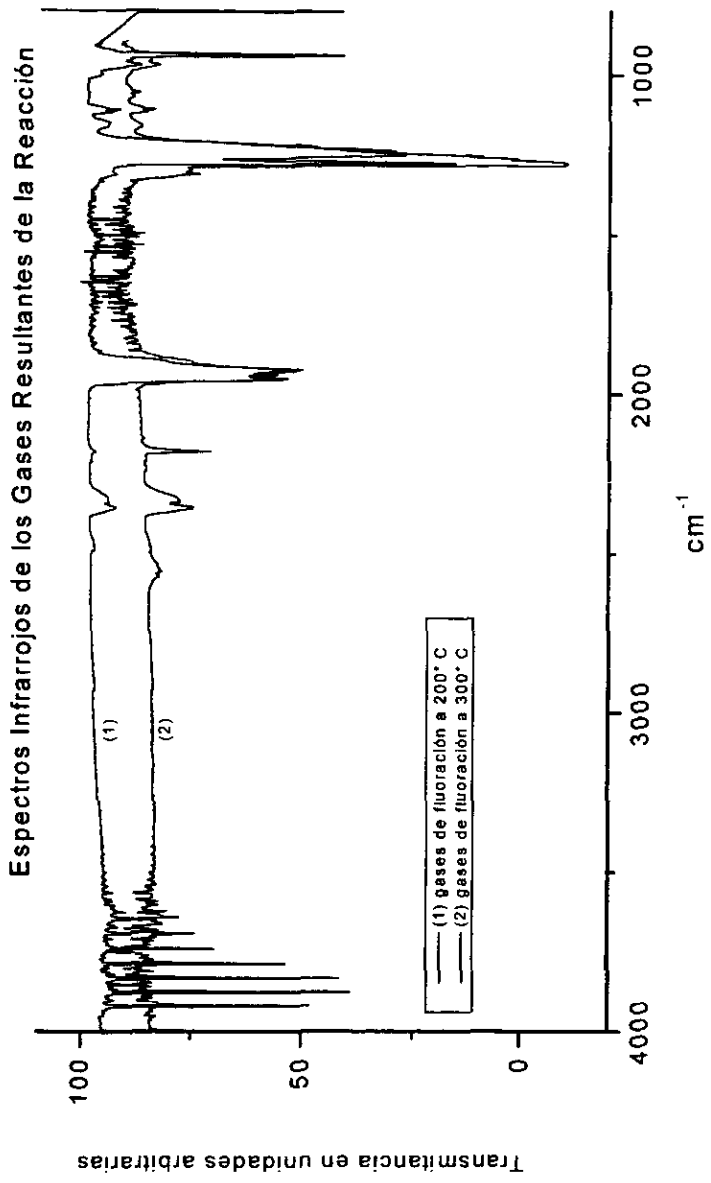


Gráfica 4.11

Espectros Infrarrojos de los Fullerenos Fluorados



Gráfica 4.12



Gráfica 4.13

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía de Pérdida de Energía de los Electrones (EELS)

La fotografía que se presenta a continuación de la muestra fluorada a 100° C se tomó en un microscopio electrónico de barrido Leica modelo Stereoscan 440. En ella no es importante la imagen en sí, ya que no tiene ningún caso analizar la superficie, ésta no nos da ninguna información relevante. Lo que es importante de esta imagen son los tonos de gris, la imagen fue tomada con lo que se conoce en microscopía electrónica como "contraste químico" esto quiere decir que los tonos de la fotografía (Figura 4.14) dependen del número atómico de las sustancias que se encuentran en cada lugar, y se tiene una resolución de 2 números atómicos. Lo que implica que es posible ver diferencias entre C y F. Las regiones más claras tienen un número atómico mayor que las oscuras. La muestra que se vio en el microscopio fue una pastilla del polvo obtenido en la fluoración a 100° C, el polvo no se homogenizó antes de hacer la pastilla, sino que se trato de conservar su heterogeneidad para obtener más información. Este resultado era de esperarse ya que en la fluoraciones se formaba una capa blanca en la superficie de la muestra y

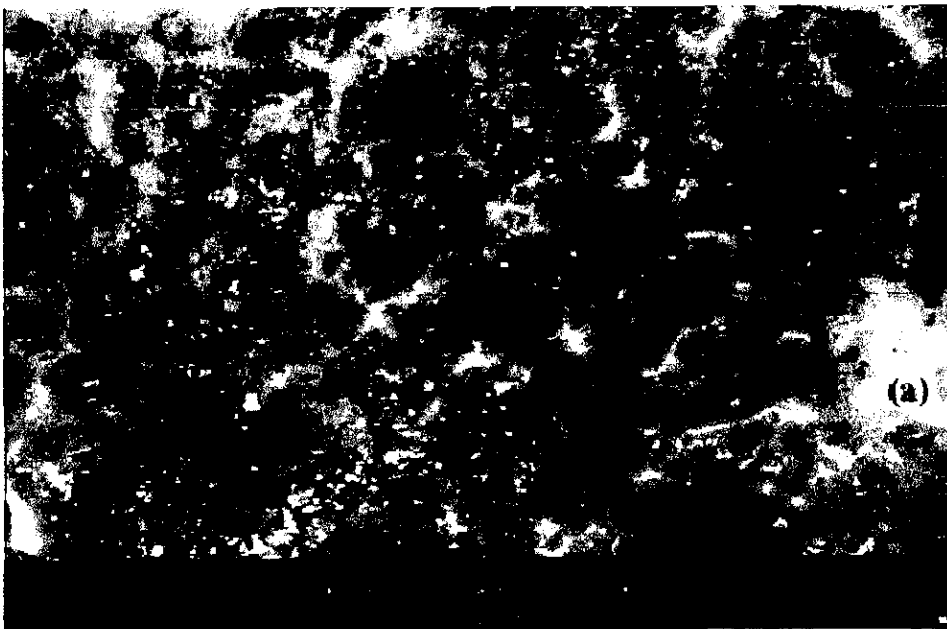


Figura 4.14 Análisis por SEM

el polvo debajo de esta quedaba de un color oscuro.

En el mismo microscopio se realizó un análisis de EELS, espectroscopia de pérdida de energía de los electrones, esto nos sirve para saber cantidades relativas de carbono y flúor en la muestra. Los resultados para el análisis en 10 puntos diferentes de la superficie que se eligieron de manera aleatoria por el operador del equipo para tener resultados mas representativos, con la excepción de los últimos cuatro que se eligieron tomando un punto en cada una de las regiones de gris discernibles a simple vista se muestra en la siguiente tabla:

Medición	% atómico de Carbono	% atómico de Flúor	Átomos de flúor molécula de C₆₀
1	52.86	47.14	53.50
2	59.02	40.98	41.66
3	51.02	48.98	57.60
4	50.92	49.08	57.83
5	61.17	38.83	38.08
6	63.83	36.17	33.99
7	49.45	50.55	61.33
8	53.27	46.73	52.63
9	57.46	42.54	44.42
10	88.36	11.64	7.90
promedio	58.736	41.264	42.15

Como se puede ver en estos resultados se obtuvo un grado bastante alto de fluoración, pero también se ve que hay puntos donde la fluoración fue muy baja. Los datos presentados en la última columna no indican las especies presentes, solamente representan las especies a las que corresponderían los valores de por ciento atómico que se dan en las columnas anteriores, los valores demasiado altos, que corresponden a especies que en la introducción se describieron como no existentes en la fase sólida se explicarán en las conclusiones.

En la fotografía (figura 4.14) anterior los puntos mas claros (a) corresponden a la medición numero 7. Los dos tonos intermedios (b) y (c) a las mediciones 8 y 9 respectivamente y los mas oscuros (d) a la medición 10. Posteriormente se realizo un análisis de la imagen para determinar la cantidad relativa de cada una de las cuatro fases presentes en los puntos 7 al 10, esto se hizo mediante un programa sencillo escrito para MATLAB, el cual se presenta en el apéndice II, usando los intervalos de gris según la gráfica de distribución de grises del PHOTOSTYLER de ALDUS para esta imagen. Estos resultados se muestran en la siguiente tabla,

Punto	Número de pixeles	% Área en la imagen	% atómico de Flúor
7	63170	10.84	50.55
8	297103	50.99	46.73
9	184273	31.63	42.54
10	38123	6.54	11.64

Si se calcula un promedio de % atómico de flúor en la muestra a partir de estos cuatro puntos ponderándolos con sus áreas relativas se obtiene que la muestra contiene en promedio 43.52 % atómico flúor lo que indica que se logro un nivel alto de fluoración en la muestra.

CAPÍTULO V CONCLUSIONES

Se llevó a cabo una fluoración de fullerenos refinados comerciales que consistían en su mayor parte de C_{60} y C_{70} . El aspecto de las muestras resultantes indicó que se habían fluorado pero de forma heterogénea. Estas primeras observaciones se confirmaron después por una serie de análisis instrumentales realizados en las muestras obtenidas.

El análisis térmico TGA, derivada del TGA y DTA mostró que la fluoración ocurre incluso a temperatura ambiente, aunque parte del flúor parece desorberse de forma diferente que en las muestras fluoradas a temperaturas mayores. Todas las muestras fluoradas entre 100 y 300° C muestran curvas de descomposición térmica prácticamente iguales, originadas por una mezcla de compuestos con diferentes grados de fluoración. En todos los casos se pueden ver dos regiones claras, una primera de un compuesto menos estable y una segunda formada por varios compuestos, ésto se confirma por la curva de DTA de los fullerenos fluorados a 200° C. Esta primera fase parece ser la más homogénea en todas las muestras. Esto nos muestra cierto grado de independencia del nivel de fluoración con la temperatura e intrínsecamente con la presión y confirma lo reportado en la literatura [42]

Los espectros de Infrarrojo nos muestran que la fluoración no rompe la estructura molecular básica de los fullerenos, a la vez que evidencia la formación de enlaces covalentes entre el carbono y el flúor en las muestras fluoradas entre 100 y 300° C. Las muestras fluoradas a temperatura ambiente también muestran las bandas características de la fluoración pero de mucha menor intensidad, lo que indica un menor número de enlaces C-F, sugiriendo un menor grado de adición de flúor.

El análisis de los gases de la reacción muestra la formación de CF_4 como posible consecuencia de la descomposición de las impurezas de la muestra (fullerenos superiores, óxidos de los fullerenos) y hasta de una pequeña parte de la muestra.

La observación de la muestra por microscopía de barrido electrónico, asociado a una microsonda de análisis de EELS permite evaluar el grado de fluoración promedio de la muestra, el mapeo de la superficie permite conocer de manera aproximada la cantidad de cada una de las fases presentes en la muestra.

El que en los análisis de los resultados se presenten compuestos con más de 48 átomos de flúor, aunque en los antecedentes se dijo que estos compuestos no existían como sólidos se debe a dos razones. El C_{70} puede adicionar hasta 56 átomos de flúor por molécula y seguir siendo sólido, y probablemente algunos fullerenos se hayan descompuesto y dado lugar a moléculas sólidas con más de un flúor por átomo de carbono, ésto explicaría en parte la formación de CF_4 .

Entre los trabajos que se podrían realizar como una continuación a esta tesis se encuentra la fluoración de fullerenos más puros, el análisis de la reversibilidad de la fluoración a temperatura ambiente e inferiores y el análisis por medio de espectrometría de masas como una forma de caracterización, junto con el ensayo de formas alternativas de fluoración.

Un comentario que vale la pena hacer, es que se pudo ver que el fluoruro de níquel parece ser un catalizador para la reacción, esto se vio en los primeros experimentos a temperatura ambiente donde se usaron crisoles de Teflón y níquel. Los experimentos se siguieron realizando en crisoles de níquel a pesar de ésto porque éste era el único material disponible que podía resistir temperaturas más altas de fluoración, por eso se usó en todas para no agregar un parámetro experimental más que dificultara el análisis de los resultados. También se sospecha que la presencia de ácido fluorhídrico evite la reacción de fluoración, debido a que en los experimentos donde no se obtuvo una buena fluoración se vio una gran cantidad de HF en el gas. Ésto es difícil de asegurar ya que no se tienen mediciones que indiquen la cantidad de fluorhídrico presente al inicio de la reacción y las medidas de los gases de reacción tienen mucha incertidumbre con respecto al fluorhídrico, porque es difícil controlar la cantidad de humedad en el

interior de la celda de gases, que puede ser responsable de la formación del ácido fluorhídrico, en el proceso de llenado de dicha celda.

Apéndice I

OPERACIONES CON EL FLUOR

EL flúor, como ya se ha indicado, es el elemento más reactivo conocido, es, por tanto, un material peligroso, pero que puede ser manejado con seguridad tomando las precauciones apropiadas.

EL gas flúor de color amarillo pálido es extremadamente corrosivo e irritante de los tejidos de la piel. La inhalación a concentraciones medias o bajas irrita el tracto respiratorio, a altas concentraciones se origina una seria congestión pulmonar.

Stockinger dio a conocer que el flúor es más tóxico que el ácido fluorhídrico(35). Los niveles de "tolerancia" de exposición crónica son 1 y 7 ppm respectivamente. Aunque los efectos de F_2 y NF_3 son ligeramente diferentes, los efectos tóxicos más agudos son los mismos.

La inhalación de altas concentraciones de flúor podría causar asfixia, y subsecuentemente podría resultar en seria congestión pulmonar. La persona vencida por flúor debe llevarse a un área no contaminada e inmediatamente se debe recibir atención médica, siendo la administración de oxígeno el primer auxilio, que deberá darse por personal entrenado solamente. La inhalación de oxígeno puede ser continua y tanto como sea necesario para mantener el color normal del cutis y membranas mucosas.

En contraste con las quemaduras tipo térmico que se producen por contacto con concentraciones altas de flúor sobre la piel, las concentraciones bajas de flúor producen un quemado tipo químico parecido a aquéllas producidas por ácido fluorhídrico[45]. Cuando se ha tenido contacto con flúor la persona debe someterse inmediatamente a un baño con chorro de agua, retirándole las ropas tan rápidamente como sea posible. Es esencial que el área expuesta de la piel sea lavada con cantidades generosas de agua por un periodo suficiente para eliminar

todo el flúor de la piel. Las áreas expuestas de la piel podrán entonces ser limpiadas con solución acuosa de amoníaco 2 - 3%, seguido por enjuagues de agua fresca. A continuación se le aplicará por un mínimo de 30 minutos una solución saturada helada de sulfato de magnesio o alcohol helado al 70%.

Si los ojos han estado en contacto con flúor, deberán ser irrigados inmediata y copiosamente con agua limpia por un mínimo de 15 minutos. aplicar una o dos gotas de solución de pentocaina al 0.5% o un anestésico tópicó-acuoso igualmente efectivo, seguido por una segunda irrigación por 15 minutos.

EL flúor causa toxicidad crónica. El efecto crónico de asimilación de flúor y fluoruros, está limitado a la fluorosis. Esta enfermedad es causada por un incremento de contenido de flúor en el hueso y se ha observado principalmente en animales. La fluorosis en el hombre ocurre sólo después de la exposición a grandes cantidades de fluoruros por un periodo de muchos años (absorción diaria de 20 - 80 mg, o más, de fluoruros en el cuerpo por 10 - 20 años)[46]. La fluorosis clínicamente puede ser determinada por rayos X. Este síndrome clínico representa un cambio en la estructura del hueso pero casi nunca llega a quedar imposibilitado.

La Conferencia Americana de Higienistas Industriales Gubernamentales (ACGIH) ha establecido un valor limite, de 1 ppm o 2 mg de flúor por m³ de aire, para ambientes de trabajo.

MANEJO DEL FLUOR

EL flúor no es más difícil de manejar que otro reactivo o químico tóxico. EL flúor gaseoso puede ser manejado sin peligro con una variedad de materiales y aleaciones tales como níquel, monel, aluminio, magnesio, cobre, latón, acero inoxidable y acero al carbón. Monel y níquel son útiles hasta 550° C, aluminio hasta 450° C, magnesio alrededor de 400° C, acero al carbón y acero inoxidable abajo de 200° C. EL material recomendado para equipos está dado en la Tabla IV.

Polímeros altamente fluorados, tal como el tetrafluoroetileno, son resistentes al gas bajo condiciones estáticas nominalmente.

Todo el equipo, líneas y futuras partes para servicio de flúor, tiene que estar exentas de humedad, y perfectamente limpio de toda materia extraña antes de usarse. La hermeticidad del sistema será comprobada por lo menos a la presión de trabajo con burbujas de jabón y aire seco, o nitrógeno a presión; si la presión en las condiciones de trabajo es menor a la atmosférica, debe comprobarse la hermeticidad del sistema en vacío. Después de la limpieza con un solvente desengrasante no acuoso, tal como cloruro de metileno, debe procederse a un purgado con una corriente de nitrógeno seco y hacer vacío para asegurarse de que se eliminen los posibles volátiles presentes. Toda materia ajena no eliminada puede reaccionar con el flúor e iniciar un fuego. Después de limpiado el sistema será llenado con nitrógeno seco.

La resistencia a la corrosión de todos los materiales usados con flúor depende de la pasivación del sistema. Esta es una operación para eliminar las últimas trazas de materias extrañas. y para formar una película de fluoruro pasiva sobre la superficie del material. Para llevarlo a cabo el nitrógeno seco del sistema es lentamente reemplazado con flúor gaseoso en pequeños incrementos hasta alcanzar la concentración y presión aproximada a las condiciones de trabajo.

EL gas flúor se envasa y transporta en cilindros de acero, conforme a las especificaciones ICC 3AA-1000, bajo una presión de 2.86 MPa(415 Psi). Todos los cilindros van equipados con válvulas especiales para flúor, las salidas de las cuales tienen una rosca izquierda, conforme a la especificación 670 de la CGA (Asociación de Gas Comprimido). Las regulaciones actuales, estipuladas por la DOT(Departamento de Transporte), permiten que los cilindros se transporten sin dispositivo de alivio de seguridad y deben estar equipados con cápsula de protección de válvula. La cantidad de flúor está limitada a 2.7 Kg y la presión no debe exceder de 2.86 MPa (415 Psi) a 21° C.

TABLA IV

MATERIAL RECOMENDADO PARA EQUIPO

COMPONENTE	MATERIAL.
Líneas Instalaciones y Rebordes.	Níquel Monel Cobre Latón Acero Inoxidable; serie 300 Aluminio 2017; 2024; 5052; 6061; 7075 Acero Suavizado (presión baja)
Tanques de Almacenamiento	Acero Inoxidable; serie 300 Aluminio 6061 Acero Suavizado (presión baja)
Cuerpo válvula	Acero Inoxidable serie 300 Bronce Latón
Ajustes válvula	Cobre Aluminio 1100 Acero Inoxidable; serie 300 Latón
Tapón válvula	Acero Inoxidable; serie 300 Monel
Embalaje válvula	Polímero tetrafluoroetileno (presión baja)
Fuelle válvula	Acero Inoxidable; serie 300 Monel Bronce
Juntas Planas(Gasket)	Aluminio 1100 Cobre Polímero Tetrafluoroetileno (baja presión) Plomo Caucho rojo (< 5 psig) Neopreno (< 5 psig)

Apéndice II

Listado del programa en MATLAB ver. 5.3 para el análisis de la imagen obtenida del SEM.

```
clear all
%-----
%Apiori information
MAP=gray(256);
[Y,MAP]=imread('c:\temp1\cortgs.tif','tif');
Y=double(Y);
%figure(4)
%imshow(Y,[min(Y(:)) max(Y(:))])

for k=min(min(Y)+1): max(max(Y)+1),
    [n,m]=find(Y==k);
    p(k)=length(n);
end;
figure(5)
plot(p)
s1=0;
for k=123: 140,
    s1=p(k)+s1;
end;
s2=0;
for k=141: 168,
    s2=p(k)+s2;
end;
s3=0;
for k=169: 193,
    s3=p(k)+s3;
end;
s4=0;
for k=194: 222,
    s4=p(k)+s4;
end;

Total=s1+s2+s3+s4

q=[s1 s2 s3 s4]
figure(6)
plot(q)
```

Referencias

- [1] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, E.C. Eklund; Science of Fullerenes and Nanotubes, Academic Press 1996
- [2] S. Yoshimura, R.P.H. Chang; Supercarbon Synthesis, Properties and applications, Springer Verlag 1998
- [3] T.W. Ebbesen; Carbon Nanotubes. Preparation and Properties, CRC Press 1997
- [4] H. Aldersey-Williams; The Most Beautiful Molecule. The Discovery of the Bucky Ball, Jhon Wiley and Sons Inc, 1995
- [5] R. Smalley, Discovering the Fullerenes, Nobel Lecture, dec. 7 1996
- [6] The Royal Swedish Academy of Sciences, Nobel price Award, 1996
- [7] H. Moissan, Comp. Rend. 102, 1534(1886); Gmeling Handbuch der Anorganische Chemie System 5, 8a ed. Deutsche Chemische Gesellschaft, Verlag Chemie 1926, pp.4-16
- [8] M.N. Greenwood and A. Earnshaw; Chemistry of the Elements, 1984, pp. 922-923. 1st ed.
- [9] J.F. Gentilecore, M.A. Triolo, and A.J. Woytek, Plast. Eng. 34(9), 40(1978).
- [10] G.C. Fingers in M. Stacey, J.C. Tatlow, and A. G. Sharpe, eds. Advances in Fluorine Chemistry, Vol.2. Butterworths, London, Eng., 1962.
- [11] H Torrens (compilador), Antología de la Fluorita, Academia Mexicana de Química Inorgánica, A.C., México, 1988
- [12] Fluorine, Mineral Commodity Profiles, MCP-20, U.S. Bureau of Mines, Washington, D.C., Aug. 1978.
- [13] "Fluorine" in D.N. Lapedes, ed., Encyclopedia of Science and Technology, Vol.5, McGraw-Hill, New York, 1977, pp.389-393.
- [13] J.F. Tompkins et al., The Properties and Handling of Fluorine, Technical Report No. ASD-TDR-62-2739 Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, Pa., 1963.
- [14] I.G. Stamper and R.F. Barrow, Trans. Faraday Soc., 54, 1592(1958).

ESTR
TERR
NO
BIDE
REACTIO

[15] D. Johnson, Some Thermodynamic Aspects of Inorganic Chemistry, Cambridge University Press, New York, 1968, p.158.

[16] E.L. Mudeterties and C.W. Tullock in W.L. Jolly, ed., Preparative Inorganic Reactions, Vol.2, Interacience Publishers, New York, 1965, p.243.

[17] F. Hanic et al., Acts Chim. Acad. S.A. Hung 32, 309(1962); Chem. Abstr., 58. 3977f(1963).

[18] H.M. Haendler et al., J. Am. Chem. Soc., 76, 2177(1954).

[19] T.W. Godwin and C.F. Lorenzo "Ingnition of Several Metals in Fluorine", Paper No. 740, American Rocket Society, 13th Annual Meeting ARS, New York, Nov.-17-21, 1958.

[20] N.N. Greenwood and A. Earnslaw, Chemistry of The Elements, Pergamon Press, 1st ed., 1984, pp.391-392.

[21] A.G. Streng, Chem. Rev. 63, 607(1963).

[22] V.A. Dmitrievskii, V.N. Cherednikov, and E.K. Illin, Khim Vys. Energ. 7(3), 206(1973).

[22] I.V. Nikitin and V. Ya. Rosolovsky, Izv. Akad. Nauk SSR, Ser. Khim 7, 1464(1970).

[23] U.S. Pat 3,304,248(Feb.14, 1967), H.T. Fullan and H.V. Scklemian.

[24] G.W. Elverum, Jr., and R.N. Doeschev, J. Chems Phvs., 20, 1834(1952).

[25] H.H. Classen, H. Sleig, and J.G. Malm, J. Am,Chem. Soc., 84, 3593(1962).

[26] E.E. Weaver, B. Weinstock and C.P. Knop, J. Am. Chem. Soc., 85, 111(1963).

[27] A.V. Grosse et al., Chem. Eng. News, 41, 47(Jan.7, 1963).

[28] S.I. Morrow et al., J. Am. Chem. Soc., 82, 5301(1960).

[29] L.A. Bigelow, "The Action of Elementary Fluorine Chemistry", Vol.I, Academic Press, Inc., New York, 1950, Ch.11, pp.377-378.

[30] E.H. Hadley and L.A. Bigelow, J. Am. Chem. Soc., 62, 3302-3303(1940).

[31] E.A. Tyczkowaki and L.A. Bigelow, J. Am. Chem. Soc., 77, 3007-3008(1955).

[32] L.K.B. Kellog and G.H. Cady, J. Am. Chem. Soc. 70, 3986-3990(1948).

- [33] N. Fukuhara and L.A. Bigelow, J. Am. Chem. Soc., 63, 788(1941).
- [34] D.R. Stull and co-eds., JANAF Thermochemical Tables, 2nd ed., NSRDS-NBS37, U.S. Government Printing Office, Washington D.C., June 1971, and subsequent revisions.
- [35] Freon Fluorocarbons, B-2, E.I. duPont de Nemours and Co., Inc., Wilmington, Del., 1969.
- [36] M. Hudlicky, Chemistry of Fluorine Compounds, 2nd ed., Ellis Horwood Ltd., Chichester, Eng., 1976.
- [38] H.W. Schmidt, Design and Operating Criteria for Fluorine Disposal by Reaction with Charcoal, NASA Memo 1-27-59E, National Aeronautics and Space Administration, Washington D.C., 1969.
- [39] T. Natkajima, N. Watanabe, Graphite Fluorides and Carbon-Fluorine Compounds, 1st. ed., CRC Press., EUA., 1991.
- [40] T. Natkajima, N. Watanabe, H. Touhara, Studies in inorganic Chemistry 8 Graphite Fluorides, 1st. ed., Elsevier., Netherlands, 1988.
- [41] A. Tuinman, P. Mukherjee, J. Adcock, R Hettich, J Adock, J. Phys. Chem., 96, 7584-7589 (1992).
- [42] O. Boltalina, Journal of Fluorine Chemistry, 101, 273-278 (2000).
- [43] H. Touchara, F. Okino, Carbon, 38, 241-267 (2000).
- [44] E. Mickelson, C. Huffman, A. Rinzler, R. Smalley, R. Hauge, J Margrave, Chemical Physics Letters, 296, 188-194 (1998)
- [45] H Stockinger, The Pharmacology and Toxicology of Uranium, McGraw-Hill, USA, 1949.
- [46] R Eagers, Toxic Properties of inorganic Fluorine Compounds, Elsevier, Netherlands, 1969.
- [47] J Arabela, A Cintas Introducción a la ciencia de materiales. Técnicas de preparación y caracterización. Consejo superior de investigaciones científicas, España 1993

[48] A. West, Solid State Chemistry and it's Applications, 6th ed, Jhon willey and Sons, 1996

[49] J. Flores, N. Sánchez, Tesis Estudio de la Fluoración de Zeolita Tipo 4 A, Facultad de Química UNAM, México 1989