Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

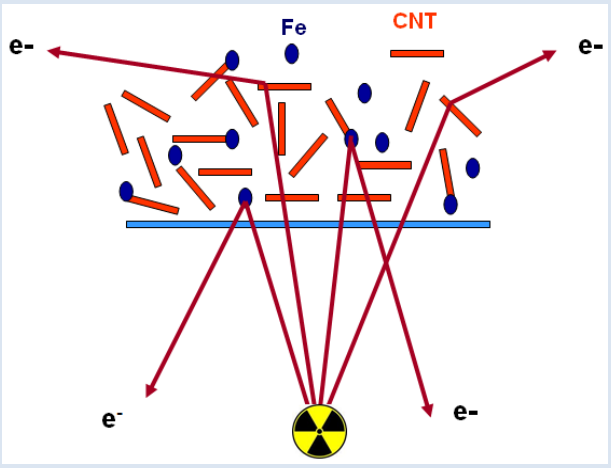
www.rlmm.org

MÉTODO PARA EL ANÁLISIS EXPRESO Y REPRESENTATIVO DE CATALIZADORES Y CONTAMINANTES METÁLICOS EN NANOMATERIALES DE CARBONO

Maridelin Ramos, Iván Pupo, Carlos A. Corcho, Juan R. Estevez, Luís F. Desdin.

Centro de Aplicaciones Tecnológicas y Desarrollo Nuclear (CEADEN). Miramar, C.Habana, Cuba.P.O.B6122.

** e-mail: desdin@ceaden.edu.cu*



RESUMEN

Muchas nanopartículas de naturaleza binaria carbono – metal se encuentran actualmente en los laboratorios y en las industrias. En unos casos constituyen el producto de síntesis deseado, en otros subproductos contaminantes. El contenido de metales en estos materiales es un parámetro importante y de trascendencia para algunas aplicaciones. En el presente trabajo, se exploran las potencialidades y limitaciones de la retrodispersión de electrones rápidos para la determinación del contenido de metal en materiales que combinan nanopartículas carbono – metal, de forma expresa, representativa y económica.

Palabras Claves: *Nanopartículas de Carbono, contaminantes metálicos, retrodispersión, electrones rápidos.*

METHOD FOR THE EXPRESS AND QUANTITATIVE ANALYSIS OF METAL CATALYSTS AND CONTAMINANTS WITHIN CARBON-BASED NANOMATERIALS.

ABSTRACT

Many binary carbon–metal nanoparticles can be found in laboratories and industries. In some cases, they are synthesized products while in other cases they are contaminant by-products. In any of both, the metal content is an important factor, and, for some applications, the metal content is crucial. In the present paper, the potential and limitations of a fast electron backscattering technique, for the express, representative and economic chemical analysis of metal content in carbon – metal nanoparticles materials are explored.

Keywords: *Carbon nanoparticle, metallic contaminant, backscattering, fast electrons*

Recibido: 20-11-2009 ; **Revisado:** 15-02-2011

Aceptado: 25-02-2011 ; **Publicado:** 29-03-2011

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2011; **31** (2): 182-186

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales reducidos a nanoescala pueden exhibir propiedades muy diferentes a las que poseen en su estado macro, permitiendo aplicaciones únicas.

La mayor parte de los nanomateriales que actualmente se comercializan en grandes volúmenes corresponden a los de "primera generación" o de "usos pasivos" con estructuras complejas y composiciones que incluyen sólo a dos o tres elementos químicos. A este grupo se adscriben las nanopartículas de naturaleza binaria carbono – metal.

Las nanopartículas carbono – metal en unos casos constituyen el producto de síntesis deseado y en otros subproductos contaminantes. Entre las primeras se puede citar a nanopartículas de metales de transición (ejemplos, Fe, Ni y Co) encapsuladas en capas de grafenos (M@CNPs) con aplicaciones promisorias en el campo de la biología y la medicina [1], así como nanotubos de carbono con nanopartículas de paladio incluidas con potencialidades para el almacenamiento de hidrógeno [2]. Entre los contaminantes más notorios se pudieran señalar las nanopartículas de catalizadores metálicos encapsuladas en carbono y originadas en los procesos de síntesis de nanotubos de carbono de pared simple. La presencia de tales impurezas requiere la aplicación de potentes procedimientos de purificación [3-5] lo cual conduce al incremento de los costos.

El contenido de metales en estos materiales es un parámetro importante y de trascendencia para algunas aplicaciones. La optimización de su producción a gran escala con apropiados estándares de calidad requiere desarrollar métodos expresos, representativos y económicos para determinar el contenido de metal.

Uno de los métodos de determinación de metales más usado en nanomateriales de carbono según se afirma en la revisión del estado del arte de caracterización es el análisis termogravimétrico (ATG) [6]. En éste la fracción de metal puede determinarse, midiendo el residuo del ATG, después que la temperatura haya superado los 1000 ^{0}C. Como resultado de la formación de los óxidos, al peso del residuo deberá sustraerse un valor de aproximadamente un 20% para corregir el peso del oxígeno presente en los productos de pirólisis.

Considerando la notable diferencia entre los números atómicos de los elementos presentes en las nanopartículas señaladas, el método de retrodispersión de electrones rápidos (RER) constituye uno de los candidatos que potencialmente pudiera satisfacer las exigencias mencionadas anteriormente. Métodos analíticos basados en la retrodispersión de electrones rápidos han recibido un amplio uso en el análisis de aleaciones y mezclas binarias y en la medición de recubrimientos de capas finas.

El coeficiente de retrodispersión beta R se define como la relación del número de partículas retrodispersadas (para una geometría dada) I y el número de partículas que alcanzan la superficie del material dispersor I_0:

$$R = I / I_0 \qquad (1)$$

I aumenta con el incremento del espesor del material irradiado hasta que alcanza el espesor de saturación, más allá del cual su crecimiento no tiene influencia en I. La relación básica que representa la dependencia entre la intensidad I y el número atómico del material dispersor puede describirse como:

$$R = \alpha Z^{\beta} \qquad (2)$$

donde α y β son constantes, la primera que depende de la energía máxima del espectro de electrones y la segunda que depende de la geometría de la instalación y Z el número atómico.

Cuando el material dispersor está compuesto por varios elementos la radiación retrodispersada es función de su número atómico efectivo. El número atómico efectivo puede expresarse como la suma de los productos de los números atómicos de los elementos presentes en el material por sus correspondientes fracciones en peso [7]:

$$Z = \Sigma\, C_i Z_i \qquad (3)$$

donde C_i es la fracción en peso y Z_i el número atómico del elemento i.

El presente trabajo esta dirigido a explorar las potencialidades y limitaciones de la retrodispersión de electrones rápidos (RER) para el análisis rápido, representativo y económico del contenido de metal en nanopartículas carbono - metal.

©2011 Universidad Simón Bolívar

2. PARTE EXPERIMENTAL

El esquema de la instalación experimental se muestra en la Fig. 1. El portamuestra (1) que contiene la muestra analizada (2) se elaboró con una ventana de acetato de polivinilo (3) de 5 mg/cm2 para reducir la absorción y retrodispersión de los electrones al mínimo posible. La instalación cuenta con un blindaje de plomo (5) que tiene un orificio en la parte superior que permite colimar a un haz estrecho de electrones (Φ = 1.5 mm), emitidos por una fuente 30 mCi (1.11· 10^9 Bq) de ^{90}Sr / ^{90}Y (6) contenida en el interior de dicho blindaje, que minimiza el fondo de electrones, radiación gamma y rayos X registrados por el sistema de medición. Un par de detectores Geiger – Muller (GM) (4) conectados en paralelo a un radiómetro sirven para registrar los electrones retrodispersados en la muestra.

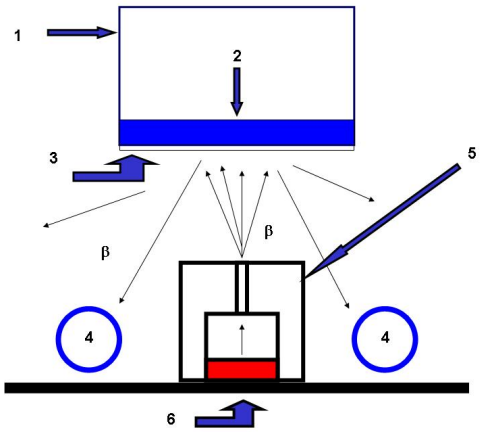


Figura 1. Esquema de la instalación experimental.

La ventana de los detectores GM esta elaborada de una aleación (Fe 75.82%, Cr 17%, Ni 6.7%, Ti 0.36% y Mo 0.12%) con un espesor de 45.22 mg/cm^2) lo que determina que sólo se registren electrones con E > 250 keV provenientes de la dispersión en el campo de los núcleos y se discrimine a la mayoría de los electrones provenientes de la dispersión múltiple en los electrones de la muestra. La circunstancia de que la energía de los electrones registrados está confinado en el intervalo entre 250 keV y 2.18 MeV (valor máximo del espectro de emisión de la fuente) muy superior a las energías de los enlaces químicos permite emplear patrones constituidos por mezclas de reactivos que simulen la composición de los nanomateriales, ya que debido al valor de la longitud de onda de los electrones registrados, éstos sólo han interactuado electromagnéticamente con una colección núcleos y electrones independientes. La naturaleza del enlace y la estructura del nanomaterial no aportan ninguna contribución detectable.

Se prepararon dos grupos de patrones para la determinación de Fe y Ni, el primer grupo a partir de una mezcla de Fe_2O_3 más grafito puro y el segundo por la mezcla de Ni_2O_3 más grafito puro. En ambos casos se efectuó un procedimiento previo de homogenización. La comprobación de la homogeneidad de los patrones se realizó empleando el propio método de RER. Para ello se elaboraron 200 g de mezcla para cada patrón y se procedió a tomar una fracción de 50 g del total, a la cual se le media I (magnitud proporcional a su capacidad de retrodispersión) en conteos por segundo. A continuación la fracción medida se añadía nuevamente al total (200 g) y se volvía a tomar del total otra nueva muestra de 50 g para ser medida. Este procedimiento se repetía 20 veces. El valor de la desviación estándar correspondió a un rango que se explica perfectamente por la naturaleza estocástica de la emisión de la fuente, lo cual demuestra que el nivel de homogeneización es satisfactorio para la naturaleza del método analítico empleado. Cada muestra contó con tres réplicas y los valores de la intensidad de electrones retrodispersados es el promedio de las mediciones en dichas réplicas.

La elección de los óxidos metálicos en lugar de metal en polvo obedece a la necesidad de evitar la alteración del número atómico efectivo de la muestra como resultado de los procesos de oxidación. Las concentraciones en peso de los metales en los patrones fueron de 0, 5, 10, 15, 20, 25 y 30 %. Para evaluar la exactitud de la técnica de RER se elaboraron 10 muestras de oxido de Ni + carbono con concentraciones de Ni de 3, 5, 8, 10, 12, 15, 18, 20, 22 y 28 % en peso, procediéndose a medirlas simultáneamente por RER y por el método de Fluorescencia de Rayos X (FRX). El método de FRX empleado fue la variante de calibración de sensibilidades implementado en el programa AXIL facilitado por el Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA) [8]. Este método es una técnica muy exacta y de amplio uso en la determinación de Fe y Ni en variadas matrices, pero que exige el

©2011 Universidad Simón Bolívar

empleo de un equipamiento mucho más costoso y sofisticado demandando tiempo de mediciones en estas muestras unas 5 veces mayor (10^3 s) que con el empleo de la RER.

Las muestras empleadas tenían una masa de 50 g y su tiempo de medición fue de 200 s.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los patrones analizados pueden considerarse como un sistema binario con una matriz de bajo valor de Z (carbono más oxigeno presente en el óxido) y otra de alto valor de Z (Metal (Fe, Ni)). Al emplear un óxido metálico en lugar del metal puro se aumenta el valor de Z de la matriz con respecto al que tendría de usarse solo el metal. Ello conduce a una reducción de la sensibilidad y el límite de detección en aras de eliminar los errores que introduce la oxidación del metal. El hecho de que para la instalación experimental empleada se cumple que $\beta \approx 1$, permite que a partir de las ecuaciones 1, 2 y 3 se pueda obtener la siguiente dependencia de la intensidad de conteo por segundo I (c.p.s.) en función de la concentración (%) del metal analizado:

$$I(\%M) = B \bullet (\%M) + A \qquad M = Fe, Ni \qquad (3)$$

donde A y B son constantes.

En la Fig.2 se muestra las curva de calibración I como función del % Fe y en la Fig.3 la curva de calibración I como función del. % Ni. Las curvas experimentales pueden ajustarse apropiadamente a la ecuación de una recta:

$$I(\%\ Fe) = (1.24 \pm 0.03) \cdot (\%\ Fe) + (54.3 \pm 0.5)$$

$$(R = 0.996) \qquad (4)$$

$$I(\%\ Ni) = (1.38 \pm 0.03) \cdot (\%\ Ni) + (54.4 \pm 0.3)$$

$$(R = 0.998) \qquad (5)$$

La proximidad en los valores de las pendientes se explica porque estos metales sólo difieren en dos unidades en sus números atómicos. Los valores del intercepto (carbono puro) coinciden dentro de los márgenes del error asociado a la estadística de conteo. El limite de detección del Fe resultó de 1.3%, mientras que para el Ni es de 1.1%, en ambos casos se empleo el criterio definido en [9]. Para evaluar la exactitud del método se compararon los resultados obtenidos por la RER con los del método de FRX, cuyos valores se tomaron como el valor exacto del contenido del metal. En la tabla 1 se muestran los resultados obtenidos por RER y por FRX para las muestras de óxido de Ni más grafito.

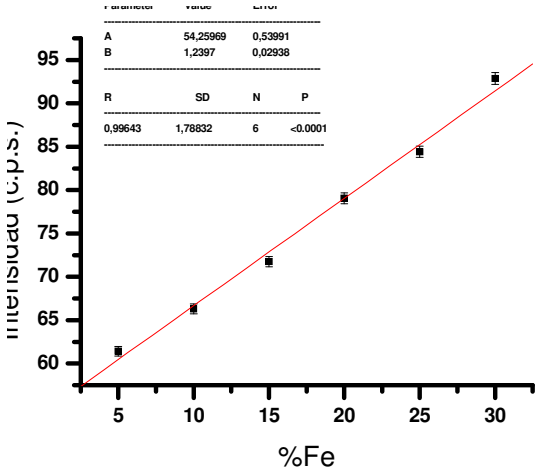


Figura 2. Dependencia del número de electrones retrodispersadas en función de la concentración de Fe.

Tabla 1. Comparación de los contenidos de Ni en las muestras obtenidos por RER y FRX.

Muestra No.	*Contenido Ni (%)*			
	Añadido	*RER*	*FRX*	*(RER–FRX) / FRX (%)*
1	3.0	2.5±0.1	2.4	4.2
2	5.0	5.0±0.1	4.9	2.0
3	8.0	7.8±0.2	7.6	2.6
4	10.0	10.1±0.2	9.8	3,1
5	12.0	11.9±0.3	11.6	2.6
6	15.0	15,1±0.4	14.9	1.3
7	18.0	17.9±0.4	17.7	1.3
8	20.0	20,1±0.5	19.9	1,0
9	22.0	21,9±0.5	21.7	1.0
10	28.0	28,1±0.7	27.8	1.1

Aunque los valores de RER coinciden con los de FRX en los márgenes de los intervalos de los errores, los primeros resultan sistemáticamente mayores a los segundos como consecuencia de la aproximación adoptada de considerar al oxigeno presente en los óxidos metálicos como carbono.

Si se compara la RER que emplea muestras del orden de los 50 g con la técnica de ATG cuyas muestras típicas se encuentran en el entorno de 1 mg

©2011 Universidad Simón Bolívar

a 5 mg se concluye que el primero es mucho más representativo. En el caso de la producción a escala industrial la RER se puede implementar para el control de nanomateriales de carbono – metal en bandas transportadoras, logrando aumentar aun más la representatividad del análisis integrando el valor de la intensidad de electrones retrodispersados durante un periodo T.

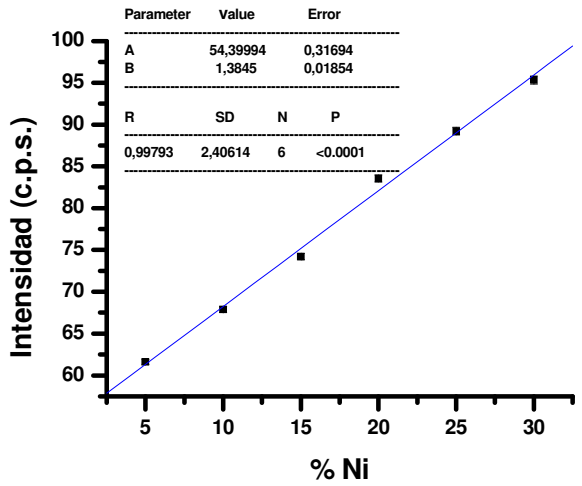


Figura 3. Dependencia del número de electrones retrodispersadas en función de la concentración de Ni.

En el caso del tiempo de medición de una muestra con la RER se requieren 200 s, mientras que en ATG el incremento de la temperatura es típicamente de 5 0C/min lo que exige para estas mediciones más de 3 horas.

4. CONCLUSIONES

El método de RER por su naturaleza no destructiva, representativa, rápida y económica, constituye un candidato promisorio para su empleo en el análisis a escala industrial del contenido de metal en nanopartículas carbono – metal o en nanomateriales de carbono donde el metal constituya un contaminante. También, resulta prometedor como herramienta para el ajuste de los procesos de síntesis por su rapidez y representatividad. El método de RER resulta apropiado para estos tipos de nanomateriales debido a la notoria diferencia del número atómico del metal (Fe, Ni) con respecto al del carbono y el oxígeno. En casos como el del CNT decorados con paladio por ejemplo, donde la diferencia de números atómicos es aún mayor, el método es más sensible. También el método es aplicable a la determinación de metales en fullerenos endohedricos. Frecuentemente se encuentran en el mercado productos que no han sido sometidos a procesos de purificación, ya que los usuarios prefieren adquirirlos a menor precio para efectuar ellos mismos el proceso de purificación, con la garantía que ello representa. En este caso específico la RER puede ser de utilidad. La mayor limitación del método radica en los relativamente altos límites de detección.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos a M. Rapado por las facilidades brindadas para la ejecución de este trabajo y a D. Soguero por su ayuda en el montaje de la instalación y en los aspectos de la Protección Radiológica.

6. REFERENCIAS

[1]. Y.L. Hsin, C.F. Lin, Y.C. Liang, K.C. Hwang, J.C. Horno, J.A. Ho, C.C. Lin, J.R. Hwu. *Adv. Func. Mater.*, No.18, pp. 2043 – 2056, (2008).

[2]. D. Bera, S.C. Kuiry, M. McCutchen, A. Kruize, H. Heinrich, M. Meyyappan, S. Seal. *Chem. Phys. Letters* No. 386, pp. 361 – 368 (2004).

[3]. A.G. Rinzler, J. Liu, J. Dai, P. Nikolaev, C.B. Huffmann, F. Rodríguez – Macias, P.J. Boul, A.H. Lou, D. Heyman, D. Colbert, R.S. Lee, J.E. Fisher, A.M. Rao, P.C. Eklund, R.E. Smalley. *Appl. Phys. A*, 67, pp. 29 – 37, (1998).

[4]. A.C. Dillon, T. Gennett, K.M. Jones, J.L. Alleman, P.A. Parrilla, M.J. Heben. *J. Adv. Mate*r 11, pp. 1354 – 1358, (1999).

[5]. H. Hu, B. Zhao, M.E. Itkis, R.C. Haddon. *J. Phys. Chem*. B. 107, 13838 – 13842, (2003).

[6]. M.E. Itkis, D.E. Perea, R. Jung, S. Niyogi, R.C. Haddon. *J. AM. Chem. Soc.* V. 127, pp. 3439 – 3448, (2005).

[7]. N.S.Batchvarob, I.D. Vankov, L.P. Dimitrov, Ch.D. Shukob, P.A. Pavlov. *Isotopenpraxis*. 19, 9, pp.312 – 314, (1983).

[8]. Manual for QXAS . Quantitative X-Ray Analysis System (version 3.2) IAEA, Vienna, (1995)

[9]. L. Currie. *Anal. Chem*. 40, 3, pp.586- 593, (1968).

©2011 Universidad Simón Bolívar