



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA MECÁNICA

TESIS:

**OBTENCIÓN DE NANOMATERIALES DE
CARBONO A PARTIR DE DOS PRECURSORES
ECOLÓGICOS POR EL MÉTODO CVD,
APLICANDO PRINCIPIOS DE QUÍMICA VERDE**

Que para obtener el grado de Maestra en Ciencias en Ingeniería
Mecánica

Presenta:

Carmen Judith Gutiérrez García

Asesora:

Dra. Lada Domratheva Lvova

Morelia, Mich., Agosto 2016



AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo brindado a este trabajo a:

- La Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, particularmente al Departamento de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Mecánica por darme la oportunidad de seguir aprendiendo.
- CONACyT por la beca como alumna en el Programa de “Maestría en Ciencias en Ingeniería Mecánica”, así como por la beca mixta para movilidad nacional que me permitió realizar una estancia en la Universidad Veracruzana.
- La Coordinación de Investigación Científica de la UMSNH y a la Red de Colaboración de Cuerpos Académicos “Materiales Nanoestructurados” PRODEP-SEP.
- A la Universidad Veracruzana, particularmente al instituto de investigación en Micro y Nano tecnología por permitirme el uso de sus instalaciones y equipos.
- Al instituto de investigaciones metalúrgicas de la UMSNH por permitirme el uso de sus instalaciones y equipos.

AGRADECIMIENTOS Y DEDICATORIA

A mi asesora la Dra. Lada Domratcheva por darme la oportunidad de formar parte de su equipo de investigación, por brindarme su apoyo y confianza.

A mis compañeros: Gabriel, Jesús, Diana, Jael, Ulises y Alex por sus comentarios y consejos a este trabajo, por su apoyo en el laboratorio pero sobre todo por ser más que compañeros en esta aventura científica.

A Francisco Paz Zavala por sus aportes a este trabajo.

Al coordinador del programa de maestría, M. C. Víctor López Garza por todo el apoyo.

A mi mesa sinodal: Dra. Laura Alicia Ibarra, Dra. Alicia Aguilar, Dr. Miguel Villagómez y M. C. Francisco Granados por sus valiosas contribuciones, revisiones y comentarios a este trabajo.

A mis hermanas y hermano porque seguimos creciendo juntos.

A la maestra Aida Bejar por sus consejos y amistad.

A Chelis, Pichis, Panchillo y Aldo por ser buenos amigos.

A Vero por sus consejos, apoyo y amistad.

A mi esposo Luis Fernando Ortega, para él solo tengo palabras de agradecimiento por sus revisiones a este trabajo pero sobre todo por su amor, consejos y “porque en la calle codo a codo somos mucho más que dos”.

A mi pequeño “*nopiltze, nocoque, nocquetzale*”.

RESUMEN

Las propiedades del carbono pueden cambiar notablemente cuando su tamaño se reduce a escala nanométrica, desde el punto de vista tecnológico, las aplicaciones potenciales de los nanomateriales incluyen diversos usos. Debido a la diversidad de aplicaciones de los nanomateriales de carbono (CNMs) existe la motivación a través de distintos enfoques para avanzar en el desarrollo de más y mejores materiales, pero ahora mediante procesos verdes.

En el presente proyecto se evaluó al etanol y butanol por su bajo impacto ambiental como precursores ecológicos en la síntesis de nanomateriales de carbono; aplicando principios de química verde y empleando un método que es de fácil acceso, seguro, económico y que se puede escalar a nivel industrial como lo es la Deposición Química de Vapor (CVD). Como variables de proceso se seleccionaron el flujo, la temperatura y el tiempo de síntesis.

Los nanomateriales obtenidos en la investigación se evaluaron mediante distintas técnicas de caracterización. A través de la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) se observó un tipo de morfología tubular. A través de Espectroscopia de Energía Dispersa (EDS) se obtuvo la composición química, siendo el carbono el principal componente. La Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR) se utilizó para puntualizar los grupos funcionales presentes. La Difracción de Rayos X (XRD) mostró la cristalinidad de los nanomateriales obtenidos y la espectroscopia Raman identificó bandas características que corresponden a nanotubos de carbono.

Con base en el análisis de los resultados de caracterización se encontró que las nanoestructuras que predominan en todas las muestras son nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs).

El uso de los principios de química verde, etanol y butanol como precursores y un acero comercial como catalizador en la síntesis de nanoestructuras carbono, resultó en un proceso de síntesis económico y sustentable.

ABSTRACT

Carbon properties can change notably when they are reduced to nanometric particles; from technological point of view, the nanomaterial's potential applications include many usages. The wide application field of carbon nanomaterials leads to research through different approaches, to go forward in the development of more and best nanomaterials, through environmental friendly process.

In this research ethanol and butanol were evaluated as ecological precursors due to their low environmental impact. The proposed Chemical Vapor Deposition (CVD) method process is according to principles of green chemistry and is efficient, safe, low cost and industrially scalable. Flow, temperature and reaction time are process variables.

The obtained samples were evaluated through different characterization techniques. Tubular morphologies were observed by Scanning Electronic Microscopy (SEM). Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) determined the chemical composition with carbon as principal component. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) shown the functional groups. X-Ray Diffraction (XRD) demonstrate a crystallinity degree on the carbon nanostructures and Raman Spectroscopy identify characteristic bands of carbon nanotubes.

Supported on the characterization analysis results it can be conclude the presence of Multi Wall Carbon Nanotubes (MWCNTs) in the obtained materials.

Using the green chemistry principles, ethanol and butanol as carbon source and commercial steel as catalyst in the synthesis of carbon nanostructures resulted in an economic and sustainable synthesis process.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABLAS	10
ECUACIONES	10
ABREVIATURAS	11
GLOSARIO	13
CAPÍTULO 1	14
1.1 Introducción	14
1.2 Objetivos	16
1.3 Justificación	17
1.4 Hipótesis	18
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO	19
2.1 Nanomateriales	19
2.2 Nanomateriales de Carbono	20
2.2.1 Fullerenos	20
2.2.2 Nanotubos de carbono	21
2.2.3 Grafeno	25
2.2.4 Nanofibras de carbono	26
2.2.5 Otras nanoestructuras grafiticas	26
2.3 Aplicaciones de los CNMs	28
2.4 Mecanismos de crecimiento de CNMs	29
2.5 Métodos de síntesis	30
2.6 Alcoholes	34
2.7 Nanotecnología	35
2.8 Química verde	36
2.9 Técnicas de Caracterización	40
2.9.1 Microscopía Electrónica de Barrido	40
2.9.2 Espectroscopía de Energía Dispersa	42
2.9.3 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier	42
2.9.4 Difracción de Rayos X	43

2.9.5 Espectroscopía Raman	44
2.10 Antecedentes de alcoholes en la síntesis de CNMs	46
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA	49
3.1 Método	49
3.1.1 Reactivos y Materiales	50
3.1.2 Desarrollo experimental	52
3.1.3 Recolección de la muestra	53
3.2 Equipos utilizados para la caracterización	54
3.2.1 Microscopio electrónico de barrido	54
3.2.2 Espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier	55
3.2.3 Espectrómetro Raman	56
3.2.4 Difractómetro de rayos X	56
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	58
4.1 Microscopía electrónica de barrido	58
4.1.1 Butanol	58
4.1.2 Etanol	62
4.2 Espectroscopía de energía dispersa	66
4.3 Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier	68
4.4 Difracción de Rayos X	71
4.5 Espectroscopía Raman	74
CONCLUSIONES	79
APÉNDICE	82
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83
ANEXOS	90

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. a) C60 buckminsterfullereno, b) Cristal de C60.	21
Figura 2. Tipos de CNTs.	24
Figura 3. Esquema del vector y ángulo quiral.	25
Figura 4. Modelo de cono grafitico.	27
Figura 5. Nanoribbons.	28
Figura 6. Mecanismo de crecimiento de Baker.	29
Figura 7. Mecanismos de crecimiento de base.	30
Figura 8. Dispositivo experimental del método de arco eléctrico.	31
Figura 9. Esquema del método de ablación laser.	32
Figura 10. Esquema del método de deposición química de vapor.	33
Figura 11. Señales generadas en el microscopio electrónico.	41
Figura 12. Difracción de rayos X - Ley de Bragg.	43
Figura 13. Efecto Raman.	45
Figura 14. Proceso de síntesis.	49
Figura 15. Reactivos.	50
Figura 16. Equipos I.	51
Figura 17. Equipos II.	51
Figura 18. Catalizador.	52
Figura 19. Montaje de equipo para la síntesis de los CNMs.	52
Figura 20. Catalizador con muestra.	54
Figura 21. Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo.	55
Figura 22. Espectrómetro Infrarrojo.	55
Figura 23. Espectrómetro Raman.	56
Figura 24. Difractómetro Bruker.	57
Figura 25. Micrografías SEM a 700 °C.	58
Figura 26. Micrografías SEM a 750 °C.	59
Figura 27. Micrografías SEM a 800°C.	59
Figura 28. Micrografías SEM a 850°C.	60
Figura 29. Diámetros de CNMs a partir de butanol.	61
Figura 30. Micrografías SEM a 600°C.	63

Figura 31. Micrografías SEM a 650°C.	63
Figura 32. Micrografías SEM a 700°C.	64
Figura 33. Micrografías SEM a 750°C.	64
Figura 34. Diámetros de CNMs a partir de etanol.	65
Figura 35. Micrografías de electrones retrodispersados.	66
Figura 36. Análisis EDS.	67
Figura 37. Espectro FTIR I.	69
Figura 38. Espectro FTIR II.	70
Figura 39. Espectro FTIR III.	71
Figura 40. Difractograma XRD.	72
Figura 41. Comparativo XRD.	73
Figura 42. Espectro Raman I.	75
Figura 43. Espectro Raman II.	76
Figura 44. Relación ID/IG.	78

LISTA DE TABLAS

Tabla I. Propiedades de los CNTs.	23
Tabla II. Condiciones de síntesis.	53
Tabla III. Condiciones experimentales para butanol.	58
Tabla IV. Condiciones experimentales para etanol.	62
Tabla V. Porcentajes atómicos.	68
Tabla VI. Distancia interplanar.	72
Tabla VII. Tamaño de cristal en el plano (002).	73
Tabla VIII. Valores Raman para etanol.	75
Tabla IX. Valores Raman para butanol.	76
Tabla X. Anchura a media altura para las bandas D y G.	77

ECUACIONES

Ec. Quiralidad.	24
Ec. Bragg.	43
Ec. Scherrer.	44

ABREVIATURAS

Å	Ångström.	MgO	Óxido de Magnesio.
A/cm²	Amperios sobre centímetro cuadrado.	µm	Micrómetros.
Al₂O₃	Óxido de Aluminio.	ml/min.	Mililitros sobre minuto.
AISI	American Iron and Steel Institute - clasificación de aceros y aleaciones de materiales ferrosos.	Mn	Manganeso.
Ar	Argón.	MOCVD	Metal Organic Chemical Vapor Deposition
$\vec{a}_1 \vec{a}_2$	Vectores unitarios	MWCNTs	Multi Walled Carbon Nanotubes- Nanotubos de carbono multi pared.
C	Carbono	n,m	Índices quirales.
C₆₀	Forma alotrópica del carbono con 60 átomos.	Ni	Níquel.
C₇₀	Forma alotrópica del carbono con 70 átomos.	nm	Nanómetros.
Cm	Centímetros.	NNI	National Nanotechnology Initiative- Iniciativa Nacional de Nanotecnología.
cm²/Vs	Centímetro cuadrado sobre la velocidad por segundo.	O	Oxígeno.
CNF	Carbon Nano Fibers- Nanofibras de carbono	OH	Grupo funcional hidroxilo.
CNMs	Carbon Nano Materials.- Nanomateriales de Carbono.	Ωm	Ohm por metro.
CNOs	Carbon Nano Onions- Nanocebollas de carbono.	PACVD	Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition- Deposición química de vapor asistida con plasma.
CNTs	Nanotubos de carbono- Carbon Nanotubes.	PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition- Deposición química de vapor mejorada con plasma.
Co	Cobalto.	ppm	Partes por millón.
CPT	Concentración promedio ponderada en tiempo.	RBM	Radial Breathing Mode-Modo de respiración Radial.
Cr	Cromo.	Si	Silicio.

CVD	Chemical Vapor Deposition-Deposición química de vapor.	SiO₂	Óxido de Silicio.
°C	Grados centígrados.	SEM	Scanning Electron Microscopy- Microscopía electrónica de barrido.
C=O	Grupo funcional carbonilo.	SWCNTS	Single Walled Carbon Nanotubes- Nanotubos de carbono de pared única
C=C	Doble enlace de carbono.	T_{eb.}	Temperatura de ebullición.
Cu-ka	Vector quiral. Longitud de onda del cobre.	TPa	Tera Pascal.
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy- Espectroscopia de energía dispersa.	T_{pirólisis}	Temperatura de pirólisis.
eV	Electrón Volts.	W/mK	Watt sobre metro por Kelvin.
Fe	Hierro.	%WC	Por ciento en peso de carbono.
FeCr₂O₄	Oxido de cromo y hierro.	%WH	Por ciento en peso de hidrógeno.
FTIR	Fourier Transformed Infrared- Espectroscopia Infraroja por Transformada de Fourier.	%WO	Por ciento en peso de oxígeno.
°F	Grados Fahrenheit.	XRD	Difracción de Rayos X (X-Ray Diffraction).
g	Gramos.		
g/mol	Gramos sobre mol.		
GPa	Giga Pascal.		
H	Hidrógeno.		
Hz	Hertz		
KΩ	Kilo Ohm.		
Mg	Magnesio.		

GLOSARIO

Argón: elemento químico, el tercero de los gases nobles. Símbolo: Ar.

Benceno: Compuesto orgánico formado por átomos de carbono e hidrógeno de la familia de los compuestos aromáticos. Fórmula: C_6H_6 .

Butanol: Compuesto orgánico, de la familia de los alcoholes, formado por átomos de carbono e hidrógeno con un grupo funcional hidroxilo. Fórmula: $C_4H_{10}O$.

Etanol: Compuesto orgánico, de la familia de los alcoholes, formado por átomos de carbono e hidrógeno con un grupo funcional hidroxilo. Fórmula: C_2H_6O .

CPT: Concentración promedio ponderada en tiempo para jornada laboral de 8 horas al día y 40 horas a la semana, a la cual se puede estar expuesto sin sufrir daños adversos para la salud.

CAPÍTULO 1

1.1 INTRODUCCIÓN

Todos los seres vivos están constituidos de carbono, y basta con quemar algún material orgánico para que éste se carbonice. Asimismo, cuando escribimos con un lápiz o contemplamos la belleza de un diamante no imaginamos que tanto el grafito del lápiz, como la piedra preciosa están hechos por átomos del mismo elemento: carbono [1].

Las propiedades del carbono pueden cambiar notablemente cuando su tamaño se reduce a partículas en escala nanométrica (un nanómetro equivale a una millonésima de milímetro). Aunque la clasificación por el tamaño de las partículas es arbitraria, hablamos de nanomateriales cuando su dimensión está entre uno y mil nanómetros. El tamaño exacto de la nanopartícula donde pueden aparecer nuevas propiedades depende de la naturaleza del material y de cierta longitud característica [2].

Los nanomateriales de carbono han acaparado el interés de la investigación científica de las últimas dos décadas, debido al descubrimiento de sus excelentes propiedades disímiles a las que ofrecen los macromateriales [3].

En la actualidad los investigadores se centran en la identificación de nuevas características y usos de los nanomateriales. Consecuentemente se debe considerar un diseño de los procesos de producción con impacto mínimo ambiental. Las variaciones en los medios de reacción como la sustitución de un solvente, la reducción de la temperatura y/o presión y el uso de técnicas avanzadas que proporcionen un entorno propicio para generar productos de alta calidad. La química verde provee los fundamentos básicos para evitar la contaminación innecesaria y el uso eficiente de la energía en los procesos de síntesis de nanoestructuras [4].

El presente trabajo propone el uso de alcoholes como precursores en la síntesis verde de nanomateriales de carbono, aplicando el método de deposición química de vapor por ser un método seguro, de fácil acceso, económico y que se puede escalar para producción industrial. Se utilizan los principios de química verde

propuestos por Anastas y Warner a finales del siglo XX para valorar el impacto ambiental de la síntesis [5].

1.2 OBJETIVOS

Objetivo General

Utilizar precursores con bajo nivel de toxicidad como el alcohol etílico y butílico en la síntesis de nanomateriales de carbono, haciendo uso del método de deposición química de vapor; empleando los principios básicos de química verde y sustentabilidad.

Objetivos específicos

- Utilizar etanol y butanol como precursores en la síntesis de nanomateriales de carbono.
- Realizar la síntesis bajo distintas condiciones de temperatura y tiempos de reacción.
- Caracterizar los nanomateriales obtenidos mediante microscopía electrónica de barrido, espectroscopia de energía dispersa, espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier, difracción de rayos X y espectroscopia Raman.
- Analizar los resultados de las técnicas de caracterización para encontrar las mejores condiciones de síntesis de los nanomateriales de carbono.

1.3 JUSTIFICACIÓN

En las últimas décadas se han encontrado numerosas aplicaciones para los nanomateriales, con importancia en áreas clave como la ingeniería ambiental, la industria automotriz, la industria de las telecomunicaciones, la medicina, la ciencia de los materiales, entre otras, por lo que ha surgido un gran interés por desarrollar mejoras en las técnicas de síntesis y caracterización estructural.

Por ello existe la motivación de reemplazar los procesos existentes por otros que sean más limpios, con menores efectos nocivos hacia el ambiente y que favorezcan la minimización de los residuos, al mismo tiempo se busca que sean menos costosos. Los precursores renovables y amigables con el ambiente tienen ambas ventajas.

Se requiere avanzar en la aplicación de los nuevos nanomateriales por ello existe la necesidad de escalar las cantidades de material a nivel industrial, lo que conlleva a maximizar la cantidad de precursores tóxicos y catalizadores que se emplean en el proceso de síntesis, lo cual representaría un grave impacto al ambiente y a la salud, además de un incremento en el costo de producción de dichos nanomateriales.

De aquí la importancia de sintetizar nanomateriales de carbono mediante un proceso verde, es decir, haciendo uso de precursores con bajo nivel de toxicidad y que sean renovables, con lo cual se busca reducir el impacto ambiental y al mismo tiempo reducir los riesgos a la salud, de igual forma sustituir el uso de partículas metálicas como catalizadores por una barra de acero inoxidable, lo cual disminuye el costos de la síntesis. Todo esto a través de un método que sea más rentable y que permita escalar las cantidades de nanomateriales que se obtengan para hacerlo un proceso sustentable.

1.4 HIPÓTESIS

Es posible la producción de nanomateriales de carbono incorporando los principios básicos de la química verde y de sustentabilidad, haciendo uso de precursores con bajo nivel de toxicidad como el etanol y butanol en la síntesis de nanomateriales de carbono mediante el método de deposición química de vapor, obteniendo calidad similar a los reportados donde se utilizan precursores de mayor toxicidad que los alcoholes.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

2.1 Nanomateriales.

La ciencia de los nanomateriales se enfoca en la síntesis y caracterización de estructuras que se distinguen por tener al menos una de sus dimensiones en el rango de los nanómetros (nm), lo que equivale a la millonésima parte de un milímetro. Entre estas nanoestructuras se pueden nombrar a las nanofibras, los fullerenos, nanoalambres, puntos cuánticos, aglomerados de nanopartículas (clusters), nanocristales, nanobarras y nanotubos entre otros [6].

El interés en el estudio de las propiedades básicas de los nanomateriales por parte de científicos y empresarios ha crecido en las últimas dos décadas debido a que poseen características únicas que hacen de estos materiales candidatos idóneos para aplicaciones de tecnología avanzada [2].

Los nanomateriales se clasifican en cuatro tipos [7, 8]:

-Materiales de dimensión cero (0D) donde las tres dimensiones se ubican en el orden nanométrico, en esta categoría se encuentran las nanopartículas y los fullerenos.

-Materiales de una dimensión (1D) tienen longitud variable y conservan una dimensión en el orden de los nanómetros, como es el caso de los nanoalambres y nanotubos.

-Materiales de dos dimensiones (2D) con áreas de trabajo indefinido, mantienen su espesor en el orden de 1-100 nm; aquí se ubican las películas delgadas como el grafeno.

-Materiales de tres dimensiones (3D), son sólidos tridimensionales que presentan distintas propiedades, aquí se ubica el grafito.

De los nanomateriales en estudio, esta tesis se enfoca de manera particular en los nanomateriales de carbono de una dimensión.

2.2 Nanomateriales de carbono.

El carbono es un elemento abundante en la naturaleza y está revolucionando la ciencia de los materiales y la nanotecnología desde el inicio de este siglo [1].

El elemento químico carbono, con un número atómico de 6, posee una configuración electrónica abreviada $2s^2 2p^2$. Los átomos de carbono pueden adoptar tres tipos de hibridación de orbitales: sp^3 , sp^2 y sp , que dan lugar a tres estructuras básicas del carbono que encontramos de forma natural: diamante, grafito y carbinos, respectivamente. A los cuales corresponde una estructura de la geometría molecular: tetraédrica para sp^3 , trigonal plana para sp^2 y lineal para sp [9].

Los nanomateriales de carbono o CNMs por sus siglas en inglés (Carbon Nanomaterials) son compuestos a base de carbonos enlazados entre sí, con diferente arreglo estructural y en escala nanométrica. Entre ellos se encuentran los fullerenos, los nanotubos o CNTs (Carbon Nanotubes), el grafeno, las nanofibras, nanobarras, los nanodiamantes, nanoconos, nanocebollas, nanobeads entre otras nanoestructuras gráficas con diferentes topologías [10-12]. Las diferencias en el acomodo de los átomos de carbono dentro de la estructura química de estos nanomateriales determinan sus propiedades [1].

2.2.1 Fullerenos

Los fullerenos están formados por redes cerradas de carbono con enlaces covalentes, que contienen al menos 12 pentágonos y cualquier número de hexágonos (Fig. 1a) [10, 13, 14]. Fueron descubiertos en 1985 por Harold Kroto, de la Universidad de Sussex, y sus colegas Richard Smalley y Robert Curl, de la Universidad de Rice. Estos investigadores encontraron resultados en los espectros de masa de muestras de carbono evaporado, probando la existencia de los fullerenos y su estabilidad estructural [15]. En 1990, Wolfgang Kratschmer, Donald Huffman y sus colegas reportaron la obtención de cristales de C_{60} (Figura 1b) acomodados en los vértices de un cubo, con un diámetro de 0.7 nanómetros. La molécula C_{60} , que tiene la misma forma de una pelota de fútbol, fue llamada

buckminsterfullereno, en honor al arquitecto norteamericano que diseñó los primeros domos geodésicos: Robert Buckminster Fuller [10, 16].

Desde el descubrimiento de los fullerenos, la nanotecnología del carbono se ha desarrollado rápidamente, la investigación en este campo se centra en la síntesis limpia y las potenciales aplicaciones.

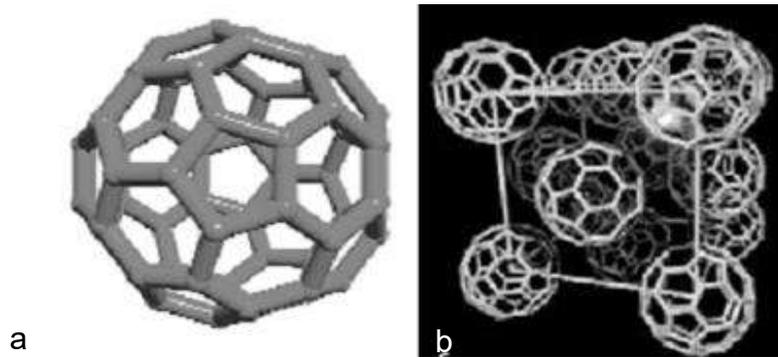


Figura 1. a) C_{60} buckminsterfullereno, b) Cristal de C_{60} [1].

2.2.2 Nanotubos de carbono

En 1991 Sumio Iijima encontró que el carbono podía formar fullerenos alargados, llamados nanotubos de carbono (CNTs) [1, 13, 14, 17]. Los CNTs han revolucionado la tecnología, ya que presentan una resistencia mecánica 100 veces mayor que el acero y son seis veces más ligeros; estos tubos también pueden llegar a conducir la electricidad y se comportan como superconductores a bajas temperaturas [1, 18].

El descubrimiento de los CNTs impulsó el desarrollo de nuevas tecnologías debido a las propiedades estructurales que poseen; por ejemplo el ángulo quiral, diámetro o presencia de defectos, derivando en un gran número de aplicaciones en pantallas de color, transistores y computadoras moleculares. Las propiedades de los nanotubos han abierto un mundo de posibles aplicaciones que los ha hecho el blanco de diversos estudios enfocados a explorar su potencial en numerosas áreas [19, 20].

Los nanotubos de carbono pueden ser abiertos o cerrados en la punta y se clasifican en dos tipos, dependiendo del número de paredes que los componen: los nanotubos monocapa (de una sola pared) y nanotubos multicapa (varias capas o paredes concéntricas) y sus propiedades electrónicas dependerán del tipo de nanotubo involucrado [13].

- **Nanotubos de carbono monocapa**

Los nanotubos de carbono monocapa o de pared simple, conocidos como SWCNTs (Single Walled Carbon Nanotubes) fueron reportados por primera vez en 1993, están constituidos por átomos de carbono dispuestos en una red hexagonal cilíndrica, de forma que su estructura es la misma que se obtendría si se enrollara sobre sí misma una lámina de grafito. Sus extremos pueden estar cerrados por media esfera de fullereno o pueden estar abiertos. Los diámetros de los SWCNTs varían en un rango de 0.8 a 2 nm y éstos poseen una conductividad térmica mayor a la del diamante a temperatura ambiente (3000 W/mK) [10, 21, 22].

- **Nanotubos de carbono multicapa**

Los nanotubos de carbono multicapa o MWCNTs por sus siglas en inglés (Multi-Wall Carbon Nanotubes) tienen una estructura similar a varios SWCNTs concéntricos con espacios entre capas de 3.4 Å y con diferentes diámetros. Dentro de los MWCNTs podemos ubicar a los nanotubos de doble capa o DWCNTs por sus siglas en inglés. En ambos casos su principal característica, es que muestran una relación longitud/diámetro muy elevada: su diámetro es del orden de los nanómetros, cuentan con un módulo de Young que va de 1-1.2 TPa y una resistencia a la tracción de 100 GPa, su longitud puede variar desde unas micras hasta milímetros e incluso algunos centímetros, lo que da lugar a propiedades únicas [13, 21, 23, 24].

Algunas propiedades varían entre los SWCNT y los MWCNT (ver Tabla I), éstas dependen fuertemente de sus dimensiones (diámetro y longitud) y de los defectos presentes en el nanotubo ya sea en los extremos o la pared lateral del mismo, algunos defectos son: las vacancias o impurezas ocupando el lugar de un átomo de carbono, deformaciones o inclinaciones (curvaturas cóncavas o convexas) debidas a la presencia de anillos pentagonales o heptagonales en lugar de hexágonos. Pero también dependen de la forma en que están dispuestos los hexágonos de la lámina de grafito, es decir de cómo se enrolla la hipotética lámina de grafito que da lugar al nanotubo [25, 26].

Tabla I: Propiedades de los CNTs, tomada y modificada de Teo [27].

Propiedades	SWCNTs	MWCNTs
Módulo de Young	1 Tpa	1-1.2 Tpa
Conductividad térmica	1750- 5800 WmK	>3000 WmK
Resistencia a la tracción	60GPa	-----
Resistividad	10-6 Ω m	10-6 Ω m
densidad de corriente máxima	$10^7 - 10^9$ Acm ²	$10^7 - 10^9$ Acm ²
Conductancia (medida teóricamente)	$(6.5 \text{ k}\Omega)^{-1} / (12.9 \text{ k}\Omega)^{-1}$	$(6.5 \text{ k}\Omega)^{-1} / (12.9 \text{ k}\Omega)^{-1}$

Existen tres tipos de arreglos atómicos en un nanotubo de carbono y están determinados por la forma en que se enrolla sobre si la red hexagonal: los nanotubos “tipo sillón” (arm-chair), los “zig-zag” y los quirales (Chiral) (Figura 2). En sillón, el tubo se cierra por los vértices de los hexágonos y la línea axial del cilindro pasa por un vértice de cada hexágono sucesivo. En zig-zag, el tubo se cierra por los lados de los hexágonos y la línea axial del cilindro pasa por un lado de cada hexágono alterno. Quiral es la forma más común de un CNT; hay inclinación, menor simetría y, como consecuencia, dos formas enantioméricas y la línea axial forma un ángulo con cualquier línea que una sucesivos átomos

equivalentes en los hexágonos. Se ha encontrado que todos los nanotubos tipo “sillón” son conductores de electricidad. Los “zig-zag” en algunos casos son conductores y en otros casos semiconductores, y los quirales son semiconductores (Hamada y colaboradores, 1993) [10, 26].

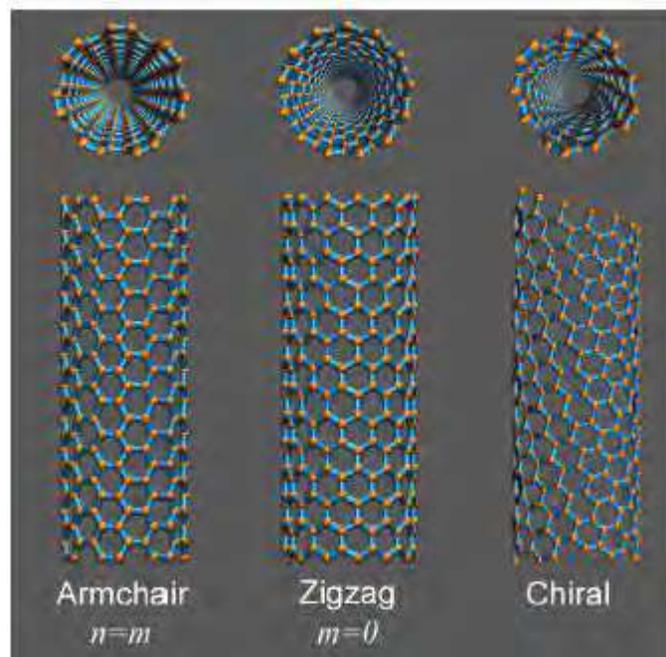


Figura 2. Tipos de CNTs [28]

La estructura atómica de los nanotubos descrita con anterioridad está en términos de la quiralidad (comportamiento de un objeto con su imagen especular) superpuesta del tubo, la cual es definida por el vector quiral \vec{C}_h y el ángulo quiral θ , el cual determina la cantidad de giro del tubo. Este vector puede ser descrito por medio de la ecuación 1.

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (1)$$

donde los enteros (n, m) representan el número de pasos a lo largo de los enlaces de carbono de la red hexagonal, se conocen como índices de Hamada y \vec{a}_1 y \vec{a}_2 son vectores unitarios (Fig. 3). La bibliografía indica que un nanotubo será “arm – chair” si $n = m$ y $\theta = 0^\circ$, será “zig-zag” si $m = 0$ y $\theta = 0^\circ$ y “chiral” si $n > m > 0$ y $0^\circ < \theta < 30^\circ$. La quiralidad del nanotubo de carbono tiene efectos principalmente en las propiedades eléctricas del material [29, 30]

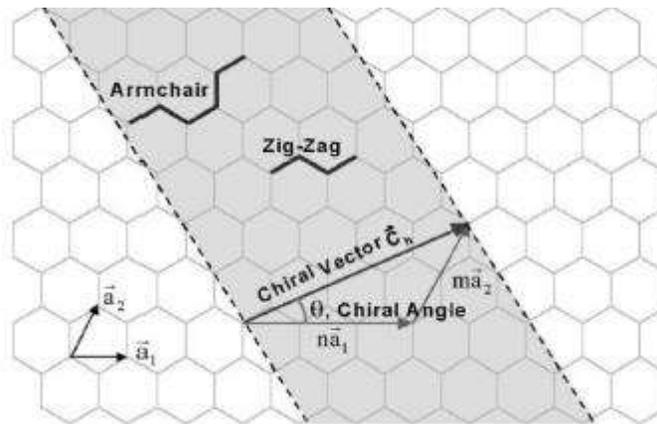


Figura 3. Esquema del vector y ángulo quiral [27].

2.2.3 Grafeno

El grafeno es una estructura laminar ligeramente plana, en dos dimensiones (2D) y del orden de un átomo de espesor y anchura aproximada de 3 Å. La red hexagonal formada por el grafeno se compone de átomos de carbono fuertemente cohesionados en dos subredes cristalinas mediante enlaces covalentes (tipo grafito) con hibridación sp^2 . El material bidimensional puede ir de una a hasta diez capas superpuestas y sus propiedades dependen de la dimensionalidad que presenta, de los materiales 2D es el más estudiado. Se obtuvo por primera vez en 2004 mediante exfoliación micromecánica por los científicos Andréy Gueim y Konstantín Novosiólov de la Universidad de Manchester [3, 9, 31].

Este material se ha vuelto relevante debido a que presenta pocos defectos y propiedades electrónicas excepcionales pero lo que realmente lo hace interesante es el hecho de que sus electrones se comportan como partículas que se mueven a velocidad constante sin sufrir dispersión, lo que lleva a que tenga una movilidad de $2 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ superior a los $14 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ del silicio, de aquí surge la iniciativa de usar al grafeno como sustituto del silicio en la electrónica. La problemática actual de este material radica en la síntesis del mismo debido a que está limitada por la cantidad de energía que se requiere para romper los enlaces químicos del grafito [26, 32, 33].

2.2.4 Nanofibras de carbono

Las nanofibras de carbono (CNFs) se puede decir que son las nanoestructuras más estudiadas a la fecha; son filamentos de carbono de entre 3 y 100 nm de diámetro y con longitudes que pueden ser en micrómetros, se clasifican en tres tipos de acuerdo al ángulo en el cual se acomodan las capas de grafito con respecto a los ejes: perpendiculares (platelet), inclinadas (fishbone) y paralelas (parallel), todos con un crecimiento unidireccional. Las CNF presentan distinta orientación de los planos grafiticos que la conforman. Existen varios métodos para sintetizar CNF, sin embargo resalta el uso del método de pirólisis de hidrocarburos con metales de transición (Co, Ni, Fe, etc.) como catalizadores o soportes catalíticos como SiO_2 , Al_2O_3 , etc. El crecimiento de las nanofibras se da cuando el hidrocarburo se adsorbe y descompone en la superficie catalítica rompiendo enlaces C-H y C-C, finalmente el H se desorbe como hidrógeno molecular (H_2) y el carbono forma las fibras con distinta hibridación. Las CNF presentan conductividad eléctrica que va de 20-900 S/m. Las nanofibras de carbono se asemejan a los CNTs en lo que se refiere a estructura y propiedades, la diferencia radica en la dirección en que se da el crecimiento, para las CNF la orientación de los planos es variable.[34-36].

2.2.5 Otras nanoestructuras grafiticas

Dependiendo de la geometría y topología de los CNMs, se pueden proponer diferentes estructuras con únicas e interesantes propiedades.

El grafito puede formar nanoestructuras cerradas (sin enlaces libres) más complejas. Se sabe que Iijima fue el primero en reconocer la estructura concéntrica de las partículas poliédricas de grafito presentes en películas delgadas de carbono amorfo depositadas en vacío. Posteriormente, en 1992, Daniel Ugarte observó dentro de un microscopio electrónico, que por medio de la irradiación de electrones era posible generar arreglos de carbono cuasiesféricos que recibieron

el nombre de “estructuras tipo cebolla” o Carbon Nano Onions por sus siglas en inglés (CNOs). Los arreglos tipo cebolla se suman a la familia de los fullerenos [26, 37]. Los CNOs pueden ser empleados como aditivos en aplicaciones aeroespaciales debido a la potente capacidad lubricante que presentan comparadas con otros materiales lubricantes derivados del grafito empleados hasta la fecha [26, 38].

Las nanoestructuras cónicas o nanoconos por láminas truncadas de grafeno (Fig. 4), se caracterizan por presentar diámetros entre 50 y 150 nm y longitudes de hasta 200 micras, estas estructuras están unidas por fuerzas de Van der Waals (enlaces químicamente débiles), por lo que debería ser sencillo separarlos en sus componentes cónicas para estudiar sus propiedades de transporte.

Una de las propiedades principales de los nanoconos de carbono es que son buenos emisores de electrones, que podrían usarse en pantallas de televisión ultra delgadas o en puntas de microscopios de tunelaje o fuerza atómica [10].

Nanofibras tipo Toroidal (Carbon nanotori) fueron observados por primera vez en 1997 por R.E Smalley y colaboradores mientras estudiaban la formación de SWCNTs, estas nanoestructuras están formadas por un tubo continuo y circular asemejando una dona cuyo diámetro oscila entre los 300 y 500 nm. Existen dos mecanismos de formación, uno consiste en unir los extremos del tubo mediante un enlace covalente, el segundo en la unión de varios fragmentos de nanotubo a partir de pentágonos y heptágonos que son los que otorgan cierta curvatura al tubo. Los carbón nanotori presentan buenas propiedades electrónicas [39].

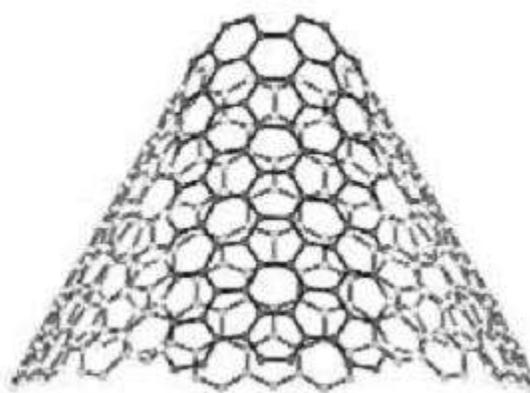


Figura 4. Modelo de cono grafitico [9].

Nanocintas de grafeno conocidas como nanoribbons son estructuras unidimensionales con una red hexagonal de átomos de carbono de dos dimensiones (Fig. 5). Se ha encontrado que sus propiedades electrónicas y magnéticas dependen del ancho, del arreglo atómico y de la orientación cristalográfica a lo largo del borde que puede ser tipo sillón o zig-zag. Si el ancho de la cinta es menor a 50 nm las propiedades son mejores. Kosynkin, fue pionero en la obtención de este tipo de nanoestructuras [40, 41].

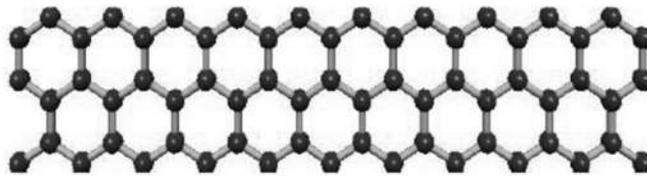


Figura 5. Nanoribbons [5].

2.3 Aplicaciones de los CNMs.

Las propiedades de los nanotubos de carbono resultan interesantes en la creación de pantallas planas a base de emisión de campo, en dispositivos nanoelectrónicos como transistores de efecto campo, tubos de rayos catódicos, lámparas, litografía por haz de electrones, fuentes de rayos X, amplificadores de microondas, tubos de descarga en redes de telecomunicaciones, nanotriodos, betatrones, diodos, dispositivos optoelectrónicos, así como en la creación de nuevos materiales como es el caso de polímeros reforzados con MWCNTs, con la finalidad de mejorar las propiedades mecánicas y eléctricas. En el área biológica se realizan estudios para utilizarlos como biosensores, en la administración de fármacos y en la regeneración de tejidos. Para utilizar los nanotubos en las aplicaciones antes mencionadas se requiere de una “funcionalización”, la cual algunos autores la definen como “la modificación de propiedades por la adsorción de átomos o moléculas en las paredes exteriores de los nanotubos de carbono o mediante la

inserción de estas especies en su interior”. Las aplicaciones de los CNTs van enfocados a miniaturizar los dispositivos actualmente utilizados ofreciendo al mismo tiempo mayor velocidad, densidad y eficiencia [42-45].

2.4 Mecanismo de crecimiento de CNMs.

Existen diferentes mecanismos de crecimiento en la síntesis de nanomateriales que dependen de la fuente de carbono, el catalizador y el método. Sin embargo de manera general se conocen dos: modelo de crecimiento de punta y modelo de crecimiento de base.

- **Modelo de crecimiento de punta (Mecanismo Baker y Harris).**

El equipo de investigación dirigido por Baker en los años setenta observó el crecimiento de nanofibras de carbono sintetizadas a partir de acetileno y partículas de níquel por microscopía electrónica, lo que les permitió proponer un mecanismo de crecimiento basado en la difusión de carbono a partir del catalizador metálico usado, durante la síntesis ocurre un proceso endotérmico que genera un gradiente de temperatura, razón por la cual se da la precipitación del carbono en el metal. Este mecanismo de crecimiento se da cuando la interacción entre el sustrato y el catalizador es débil debido al ángulo agudo de contacto ($<90^\circ$) que se da entre ambos y se detiene cuando la partícula metálica es recubierta por un exceso de carbono lo que se conoce como envenenamiento de la partícula [15, 46, 47]. El mecanismo de Baker y Harris se representa en la Figura 6.

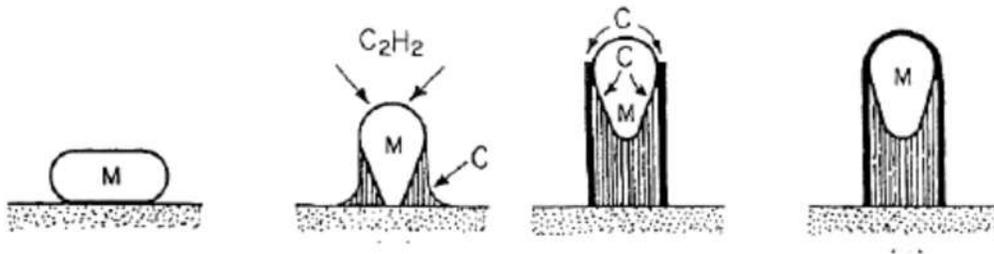


Figura 6. Mecanismo de crecimiento de Baker [14].

- **Modelo de crecimiento de base**

Este mecanismo ocurre cuando la interacción entre sustrato y catalizador es fuerte debido al ángulo obtuso ($90^\circ >$) que se forma entre la partícula metálica y el carbono. El carbón se difunde a lo largo del gradiente de concentración y el material carbonáceo precipita mientras que el catalizador permanece en el sustrato como base de la estructura, ver Figura 7 [46-48].

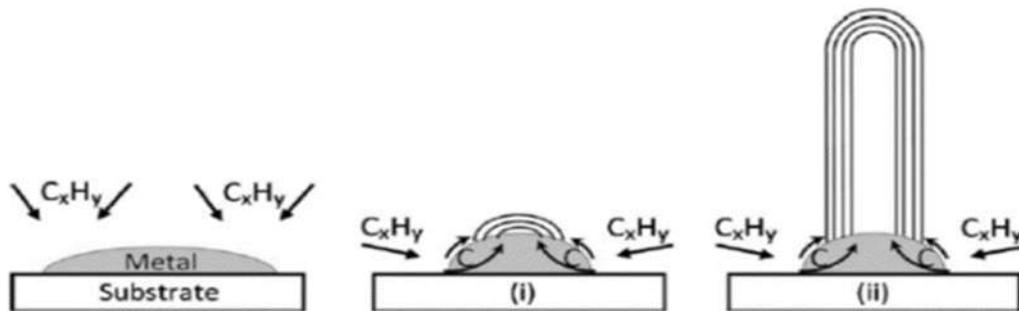


Figura 7. Mecanismos de crecimiento de base [45].

2.5 Métodos de síntesis.

Existen numerosos métodos para producir nanomateriales de carbono pero los más utilizados son arco eléctrico, ablación laser y deposición química de vapor, los cuales varían en cuanto a calidad, rendimiento y costo de producción.

a) Arco eléctrico

Este método consiste en un tipo de descarga eléctrica continua que genera luz y calor intensos; se forma entre dos barras (electrodos) de grafito: ánodo y cátodo, estos son sumergidos en nitrógeno líquido en una atmosfera inerte y se ponen en contacto para formar el arco eléctrico el cual va a evaporar los átomos de carbono para formar el material carbonáceo alrededor de los electrodos (Fig. 8) [1, 49, 50].

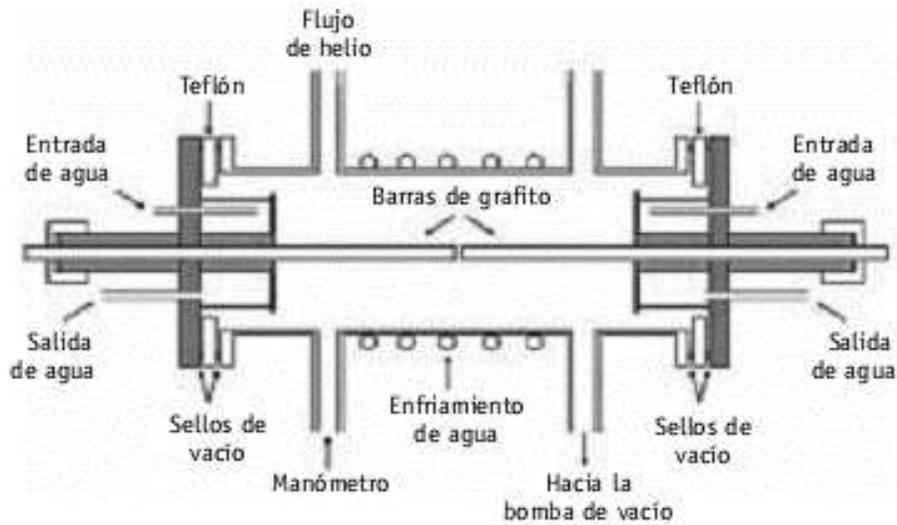


Figura 8. Dispositivo experimental del método de arco eléctrico [1].

Esta técnica tiene la desventaja de producir una mezcla de componentes que requiere de la separación de las nanoestructuras formadas del carbón amorfo también formado, así como de las partículas catalíticas aun presentes [15, 51].

Este método puede tener hasta un 30% de rendimiento en la producción de nanoestructuras de carbono [52, 53]. El rendimiento depende de la uniformidad del arco de plasma y de la temperatura a la que se forma el depósito de carbono [15, 52]. El método de arco eléctrico fue utilizado por lijima en la síntesis de MWCNTs la primera vez que se reportó la síntesis de éstos.

b) Ablación laser.

Un grupo de investigadores de la Universidad de Rice (EEUU) reportó la síntesis de nanotubos de carbono por vaporización láser por primera vez en 1995. En este método se forma una columna de vapor que se expande y enfría rápidamente. Al producirse el enfriamiento de las especies vaporizadas se condensan átomos y moléculas de carbono que dan lugar a la formación de las nanoestructuras (Fig. 9). Los catalizadores se adhieren a las estructuras de

carbono evitando que estas se cierren, lo cual promueve el crecimiento de los nanotubos. Los nanotubos producidos son multicapa en el caso de utilizar un blanco de grafito puro, y de capa única en el caso de añadir catalizadores metálicos al blanco [1, 15].

La vaporización por láser resulta en un mayor rendimiento en la producción de nanotubos de carbono que el arco eléctrico, además, los nanotubos presentan mejores propiedades, mayor pureza, y una distribución en diámetro y longitud más estrecha [14, 43, 54].



Figura 9. Esquema del método de ablación láser.

Usando este método de síntesis hasta un 70% del blanco utilizado se transforma en nanomateriales de carbono como los CNTs. Sin embargo presenta ciertas desventajas, como el costo del láser que se requiere y del mantenimiento del equipo, además es una técnica poco viable para reproducir a gran escala [52].

c) Deposición química de vapor.

La deposición química de vapor o CVD (de sus siglas en inglés Chemical Vapor Deposition) es un proceso químico de alto rendimiento que es utilizado para sintetizar productos de alta pureza de materiales sólidos (Fig. 10). De manera

general este método involucra la disociación de reactivos en fase gaseosa como hidrocarburos que estén activados ya sea por calor, luz o un plasma, para dar paso a la formación de un producto sólido estable. El método CVD utiliza la deposición del gas reactivo en la superficie de un sustrato (catalizador) abajo-arriba, así como en la fabricación arriba-abajo en presencia de un gas inerte. Es muy común utilizar la deposición química de vapor en la síntesis de nanomateriales de carbono como nanofibras, filamentos, nanotubos de pared múltiple y otras estructuras helicoidales. En la actualidad se reportan diversas variantes del método CVD, como PECVD y PACVD en los cuales solo cambia el recurso energético utilizado para activar la reacción química o bien MOCVD en la que se utilizan precursores organometálicos pero de manera general en todos aplica la misma metodología [55, 56].

Una de las ventajas de la deposición química de vapor es ser versátil en el uso de fuentes de carbono, tales como monóxido de carbono, metano, etileno, acetileno y benceno por mencionar algunas y de catalizadores como la combinación de partículas finas de metales de transición como Fe, Ni, o Co [1, 57-62], de igual forma varios autores reportan el uso de nanopartículas metálicas soportadas sobre óxidos Al_2O_3 , SiO_2 o MgO [60, 63-66].

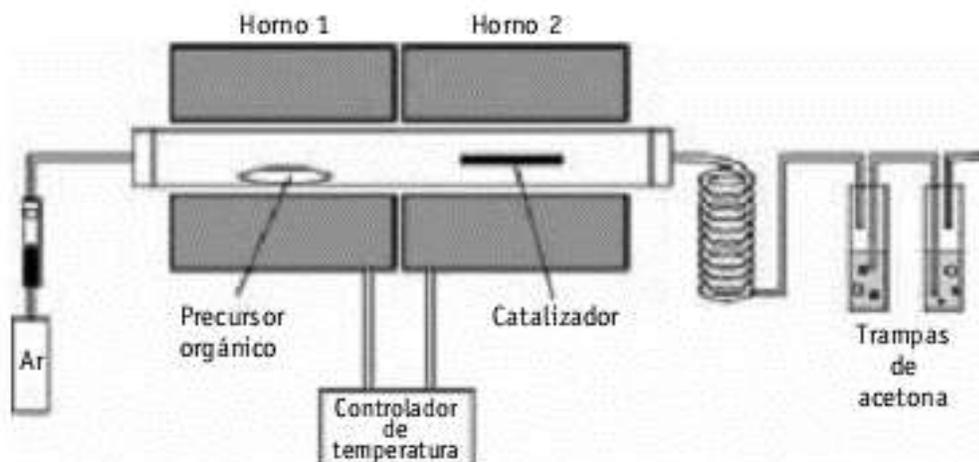


Figura 10. Esquema del método de deposición química de vapor [1].

El método CVD ha sido desarrollado para la producción a gran escala por su simplicidad y la seguridad, de los métodos de síntesis es el más prometedor por ser mejor a otros métodos respecto a pureza, concentración y linealidad controlada [18, 67-70]. Kumar y Cols. sugieren que las aleaciones son mejores catalizadores que los metales puros [46]. Los nanomateriales sintetizados por este método suelen tener alta densidad y un número significativo de defectos, tales como pentágonos o heptágonos lo que puede ser útil o no dependiendo de la aplicación que se les quiera dar [24, 43].

2.6 Alcoholes

El uso de hidrocarburos derivados del petróleo como precursores en la síntesis de nanomateriales de carbono ha sido estudiado y reportado por otros autores [71]. Entre los precursores más utilizados se encuentra el benceno, el cual presenta ciertas desventajas, si se desea escalar la síntesis de nanomateriales, el uso industrial de estas sustancias representa un impacto en el costo y en el medio ambiente, es por ello que se propone sustituir el uso de los hidrocarburos comúnmente usados por compuestos limpios, es decir menos tóxicos, que sea más segura su manipulación y que sean de fácil acceso como son los alcoholes. Los alcoholes están entre los compuestos orgánicos más versátiles, son importantes en la industria y tienen propiedades químicas inusualmente ricas. Son compuestos con grupos hidroxilos enlazados a átomos de carbono saturados, se encuentran ampliamente distribuidos en la naturaleza y tienen muchas aplicaciones sobre todo farmacéuticas. La producción de etanol por fermentación de granos y azúcares es una de las reacciones orgánicas conocidas más antiguas, al menos desde hace 2500 años. La fermentación se hace adicionando levadura a una solución acuosa de azúcar donde las enzimas rompen los carbohidratos en etanol y dióxido de carbono [72].

Recientes investigaciones han reportado estudios que se centran en la producción del butanol a base de la fermentación de azúcares por medio de bacterias con la finalidad de obtener el Bio-butanol [73, 74], lo que ha generado intereses políticos y económicos asociados con el aumento de la demanda de recursos energéticos no renovables [75]. Este proceso de fermentación bacteriana puede ser una alternativa renovable al proceso industrial de obtención de butanol, que es a base derivados del petróleo, y en un futuro usar este alcohol como un biocombustible [76].

Los alcoholes tienen un límite de exposición permisible mayor al de otros solventes utilizados en la síntesis de nanoestructuras de carbono, por ejemplo el alcohol etílico tiene una concentración promedio ponderada en tiempo (CPT) de 1000 ppm (Anexo I), que es muy alto en comparación con el benceno que tiene una CPT=10 ppm (II) y el alcohol butílico de 400 ppm (Anexo III).

2.7 Nanotecnología

En 1990 se formó la National Nanotechnology Initiative (NNI), esta iniciativa se creó con el fin de coordinar el financiamiento entre las agencias federales de Estados Unidos. “La NNI define a la nanotecnología como el entendimiento y control de la materia a nanoescala, en dimensiones aproximadas entre 1 y 100 nm, donde los fenómenos únicos permiten nuevas aplicaciones” [77].

La nanotecnología en la actualidad atrae a científicos, industriales, periodistas, gobiernos, e incluso gente común, por igual y los nanomateriales de carbono forman parte de esta ciencia [78].

Un aspecto muy importante, es su impacto latente en la investigación y en su conexión tanto con la química verde como con la sostenibilidad. Aunque mucho se ha trabajado en el desarrollo y el fortalecimiento de esta relación, no se han alcanzado avances importantes.

El vínculo de tres campos importantes de la ciencia, como lo son, la nanotecnología, la química verde y la sustentabilidad, podría resultar en una alternativa novedosa y de vital estudio, concretamente “Nanotecnología Verde”,

con el potencial de disminuir el uso de reactivos peligrosos para hacer frente a la generación de productos eficientes asociados a reducir el impacto ambiental [79].

La nanotecnología verde tiene como objetivo eliminar o minimizar sustancias contaminantes nocivas en la síntesis de nanomateriales o utilizar los productos de la nanotecnología para eliminar o minimizar estos contaminantes en los procesos químicos actuales. Además permite desarrollar nanotecnología de una manera responsable y sostenible mediante metodologías que modifiquen la naturaleza de los productos o procesos en producción [79, 80].

Los investigadores se centran en la síntesis de nuevos nanomateriales, así como en la identificación de sus características en nano escala y macro escala. Consecuentemente se debe considerar un diseño de los procesos de producción con impacto mínimo ambiental. Las variaciones en los medios de reacción como la sustitución de un solvente, la reducción de la temperatura y/o presión y el uso de técnicas avanzadas que proporcionen un entorno propicio para generar productos de alta calidad. La química verde provee los fundamentos básicos para evitar la contaminación innecesaria y el uso eficiente de la energía en los procesos de síntesis de nanoestructuras [4].

2.8 Química verde

Durante los últimos años, las cuestiones ambientales comenzaron a tener presencia en la opinión pública, lo que llevó a los gobiernos al reconocimiento del problema y de lo limitado de los recursos. Derivado de esto, se generó normatividad y con ello se iniciaron los primeros esfuerzos de la industria, el gobierno y la academia que contaba con el conocimiento de los mecanismos de acción de los contaminantes en el medio para desarrollar nuevos procesos y sustancias de menor toxicidad con la finalidad de reducir la emisión de contaminantes y al mismo tiempo dar cumplimiento al marco normativo. Finalmente, con la elaboración de la Pollution Prevention Act de los Estados Unidos de América en 1990, se comenzaron a buscar diferentes medios para prevenir la generación de contaminantes, entre los cuales podemos mencionar

controles de ingeniería, control de inventarios, optimización de procesos y el desarrollo de la química verde [80, 81].

La química verde se define como el “diseño de productos y procesos químicos para reducir o eliminar el uso y la generación de sustancias peligrosas” [82, 83].

Hasta la fecha, la técnica de la síntesis de CNMs se centra en la optimización de los parámetros de preparación para un grupo seleccionado de los materiales (fuente de carbono, catalizador y soporte) en un determinado montaje experimental. Los CNMs producidos no es más que un 10-20% de la materia prima utilizada. En otras palabras, el 80-90% de la carga de entrada al reactor se convierte en residuos y por consiguiente contribuye a la contaminación ambiental. Como se ve desde el punto de vista de la química verde, el sostenimiento del medio ambiente implica el mantenimiento de la civilización humana. Aparte de la preocupación inmediata hacia el ambiente y la salud, la clave a largo plazo de una sociedad sostenible radica en una economía estable que utiliza la energía y los recursos de manera eficiente. Por lo tanto, es importante evaluar las técnicas en la síntesis de CNMs existentes a partir de la optimización de estos parámetros [78].

La química verde intenta prevenir la contaminación desde su origen, por ello no es de sorprenderse que la tendencia global a buscar técnicas amigables o “verdes” con el ambiente se manifestara en la química de los CNMs [11].

A finales de 1990 Anastas y Warner formularon los principios básicos de la química verde que se pueden resumir de la siguiente manera [5]:

1. Prevenir la producción de residuos.
2. “Economía atómica”, evitar productos secundarios.
3. Uso de metodologías que utilicen y generen productos con toxicidad nula o reducida para la salud humana y medio ambiente.
4. Generar productos eficaces, pero no tóxicos.
5. Reducir el uso de sustancias auxiliares.
6. Disminuir el consumo energético, tratar de realizar procesos a presión y temperatura ambiente.

7. Implementar el uso de materias primas renovables.
8. Evitar la derivatización innecesaria (evitar productos intermediarios).
9. Usar catálisis más selectiva.
10. Generar productos biodegradables.
11. Desarrollar metodologías analíticas para la monitorización en tiempo real de producción de sustancias tóxicas.
12. Minimizar el potencial de accidentes químicos.

Una vez definida la química verde, diremos entonces que un proceso verde consiste en el desarrollo de las metodologías para modificar la naturaleza de los productos o procesos de producción para reducir los riesgos que estos representan para la salud y el ambiente. En México recientemente se han dado algunos esfuerzos para el desarrollo de nuevas sustancias, productos y procesos amigables con el ambiente, pero hace falta incentivar las investigaciones al respecto [11, 80].

Una parte importante de este proyecto se trata de aplicar algunos de estos principios, ya sea de forma parcial o total, con la finalidad de contribuir de manera significativa a la reducción de contaminantes al entorno. Los principios con los que se pretende hacer de la obtención de nanomateriales de carbono un proceso verde son los siguientes:

1.- Prevenir la producción de residuos.	Debido a que la reacción ocurre en fase vapor, no se producen residuos sólidos secundarios.
2. "Economía atómica", tratar de evitar productos secundarios	El único precursor reacciona en fase vapor en cada caso, formando el material carbonáceo en el catalizador y se produce una pequeña cantidad de gases como productos secundarios, los cuales son atrapados en una trampa de

	acetona.
3. Uso de metodologías que utilicen y generen productos con toxicidad nula o reducida para salud humana y medio ambiente.	Los alcoholes etanol y butanol son de toxicidad reducida en comparación con los precursores actuales (Anexo I y III) y al descomponerse no generan toxicidad superior a la que tienen inicialmente.
4. Generar productos eficaces pero no tóxicos.	Se obtienen CNMs que son productos de alta tecnología y eficaces.
5. Reducir el uso de sustancias auxiliares	No se requieren solventes como sustancias auxiliares, la reacción procede con sustancias puras en fase vapor.
6. Disminuir el consumo energético, tratar de realizar procesos a presión y temperatura ambiente.	El proceso es a presión atmosférica.
7. Implementar el uso de materias primas renovables.	El alcohol etílico se obtiene comúnmente de la caña de azúcar y otras plantas con alta cantidad de azúcares al igual que de la madera. El butanol: existe la propuesta de obtenerlo por medio de la Clostridium Pasteurianum, una bacteria capaz de convertir los azúcares (celobiosa, xilosa, arabinosa, etc.) en acetona, butanol y etanol.
8. Evitar la derivatización innecesaria	La síntesis del material es directa por lo que no hay productos intermediarios en el proceso.
9. Usar catálisis más selectiva.	Haciendo uso de un tubo de acero

	inoxidable, como catalizador se hace selectivo el proceso y se evita la generación de residuos secundarios.
012. Minimizar el potencial de accidentes químicos.	Con el uso de un gas inerte como el argón, disminuye la posibilidad de que ocurra un proceso de combustión durante la obtención de los CNMs. Debido a que el proceso no utiliza vacío o altas presiones, ni precursores o productos explosivos, sumado al uso del gas inerte se evita la posibilidad de accidentes químicos.

2.9 Técnicas caracterización.

Caracterizar es obtener información a partir de la respuesta de un material al ser perturbado por una señal. Es importante debido a que al conocer o predecir las propiedades de un material se valora su utilidad en diversas aplicaciones.

La información que se genera al usar la caracterización en un material es abundante, por ejemplo: la composición, estructura, topología, topografía, morfología, algunas propiedades como color, temperatura, etcétera [84].

2.9.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

La microscopía electrónica de barrido, es una técnica que permite obtener información minuciosa acerca de la naturaleza física de la superficie de un material.

El patrón de barrido resultante es similar al que se usa en el tubo de rayos catódicos de un televisor en el cual el haz de electrones primero barre la superficie en línea recta en la dirección X, posteriormente vuelve a la posición inicial y por

último se desplaza hacia abajo en la dirección X y un incremento estándar. El proceso se repite hasta que el área deseada de la superficie ha sido barrida.

En el microscopio el haz electrónico se enfoca sobre el área a analizar, posteriormente se hace pasar por la muestra en un barrido de trama mediante bobinas de barrido. De la interacción entre los electrones incidentes con los átomos de la muestra generan señales, las cuales son captadas con detectores específicos. El detector capta una señal y la convierte en señal electrónica que es proyectada en un tubo de rayos catódicos. En este proceso se producen varios tipos de señales desde la superficie resultantes de la interacción del haz con la muestra, incluidos electrones retrodispersados, secundarios y Auger; fotones debidos a la fluorescencia de rayos X y otros fotones de diversas energías como se muestran en la figura 11[84, 85].

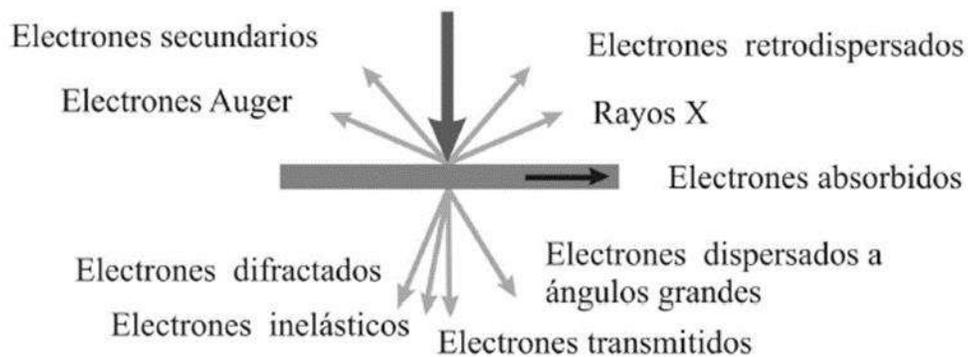


Figura 11. Señales generadas en el microscopio electrónico [91].

-Los electrones retrodispersados, dependen del número atómico medio de los átomos en la muestra, así los átomos más pesados producen mayor cantidad de electrones retrodispersados. Una imagen por los electrones retrodispersados revela diferencias en la composición química por contraste.

-Los electrones secundarios dan información de la superficie debido a que son de baja energía se generan entre 5 y 10 nm de profundidad por ello se pueden obtener imágenes de la superficie [86].

2.9.2 Espectroscopía de energía dispersa (EDS).

El SEM cuenta con un detector de electrones secundarios, los cuales son electrones de baja energía (2 a 5 eV) y se producen cuando un electrón del haz incidente interacciona con los electrones que están dentro de los orbitales de los átomos de la muestra de tal manera que se desprenden como electrones libres. Si los electrones en los orbitales en lugar de desprenderse del átomo son llevados a un nivel de mayor energía, queda el átomo excitado. Al volver a su estado de energía estable puede radiar la diferencia de energía como radiación X cuya longitud de onda es característica de los elementos presentes en la muestra y la intensidad para una determinada longitud de onda es proporcional a la concentración relativa del elemento; estos datos permiten realizar un análisis químico e identificar los elementos presentes en el material [87].

2.9.3 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).

El espectro infrarrojo es como una huella digital de un compuesto específico. La mayor parte de los grupos funcionales tienen bandas características de absorción infrarroja que no cambian de un compuesto a otro. Si se sabe dónde se encuentra la absorción de los grupos funcionales característicos, es posible obtener información estructural de los espectros infrarrojos [72].

La región del infrarrojo electromagnético se extiende desde el extremo del rojo del espectro visible hasta la región de las microondas. Esta región incluye radiación de longitudes de onda comprendidas entre 0.7 y 500 μm o en número de onda, entre 14 000 y 20 cm^{-1} . La región espectral más utilizada es la región intermedia, que va de 4000 a 200 cm^{-1} (2.5 a 50 μm). La espectrometría de infrarrojo involucra

el examen de los modos rotacionales y vibracionales de torsión y flexión de los átomos en una molécula [88, 89].

2.9.4 Difracción de Rayos X (XRD).

La difracción de rayos X proporciona un medio adecuado y práctico para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos ya que cada sustancia presenta un patrón de difracción único.

La posición y orientación de cada familia de planos respecto a los ejes cristalográficos vienen dadas por los índices h , k y l denominados índices de Miller, los cristales pueden estar orientados en todas las direcciones posibles y, por tanto, cuando un haz de rayos X los atraviesa, son difractados en un ángulo θ , se puede esperar que una cantidad importante de partículas esté orientada de tal manera que cumpla la Ley de Bragg (Fig. 12) dada por la ecuación 2 de la reflexión desde todas las posiciones interplanares posibles [84].

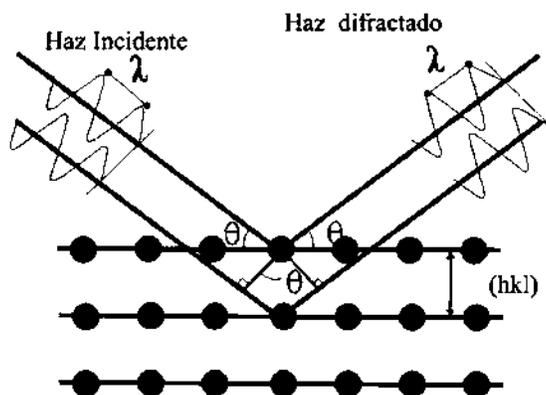


Figura 12. Difracción de rayos X - Ley de Bragg [91].

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2)$$

Donde d es la distancia entre los planos de la red con los índices de Miller en la dirección de incidencia θ el ángulo entre el haz incidente y el plano. La técnica XRD permite medir la distancia interplanar, determinar la estructura cristalina de

un material, así como la orientación cristalográfica, además de medir microesfuerzos y microtensiones internas en un pequeña región cristalina [86].

La difracción de rayos X además permite determinar el tamaño promedio de cristal de un material a partir de la ecuación de Scherrer (ec. 3), el tamaño de cristal de un material es un factor determinante para conocer el grado de cristalinidad del mismo.

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3)$$

donde λ es la longitud de onda del rayo en nm, β es el ancho del pico de difracción a media altura máxima (FWHM-Full Width Half Maximum) y K una constante relacionada con la forma del cristal, puede tomarse el valor de 0.89 o 0.90 para cristales esféricos con celdas cubicas [90].

2.9.5 Espectroscopía Raman.

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica basada en la dispersión inelástica; resulta cuando un haz intenso de radiación monocromática pasa a través de una muestra e interacciona con la nube electrónica de los enlaces de las moléculas excitándolas hasta un estado de energía virtual (dispersión Raman Stokes), posteriormente la molécula excitada pasa a un estado menor de energía (dispersión Raman anti-Stokes), el cambio en el nivel energético provoca la dispersión de la luz incidente con un cambio en la frecuencia lo que se conoce como efecto Raman (Fig. 13). El efecto Raman produce un cambio en la polarizabilidad de las moléculas como resultado de sus movimientos vibratorios y rotatorios, a cada uno de estos movimientos le corresponde un valor determinado de la energía molecular lo cual es característico de la naturaleza química de la muestra e independiente del haz incidente. En espectroscopía Raman las vibraciones se originan en enlaces relativamente no polares contrario a la técnica de FTIR [91].

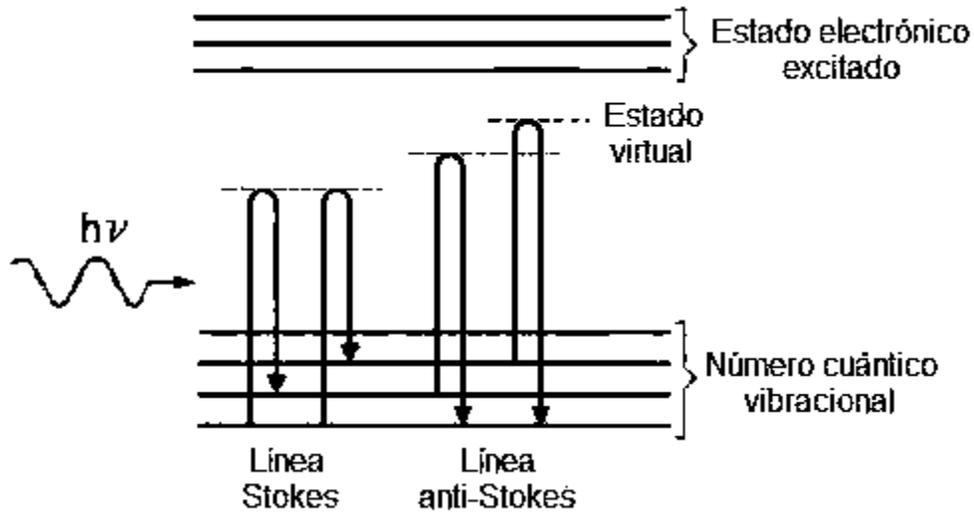


Figura 13. Efecto Raman.

El espectro Raman presenta modos fundamentales de vibración que son sensibles a los índices quirales (m, n) y al vector quiral de los nanotubos de carbono, dentro de estos modos dos son muy intensos y simétricos. El primero es el modo de respiración radial o RBM por sus siglas en inglés Radial Breathing Mode, es un modo de baja frecuencia y corresponde a la vibración de los átomos de carbono en la dirección radial, es sensible al diámetro de los CNTs, en específico a diámetros muy pequeños (menores a 2nm) como es el caso de los SWCNTs, las vibraciones del RBM aparecen en el rango de 100 a 500 cm^{-1} dentro del espectro Raman. El segundo es un modo tangencial de alta frecuencia de grafito denominado G, éste origina bandas con distinto perfil espectral según sea el tipo de nanotubo (metálico o semiconductor) y se considera de primer orden. Además del RBM y la banda G, Raman muestra modos de segundo orden tales como D (Desorden inducido) y G', los cuales corresponden a una doble resonancia. La banda D se atribuye a la presencia de defectos (vacantes, impurezas o la sustitución de anillos hexagonales por anillos pentagonales y/o heptagonales) y G' a la dependencia de la quiralidad y el diámetro de los CNTs [92-94].

2.10 Antecedentes de alcoholes en la síntesis de CNMs.

Recientes investigaciones reportan el uso de diferentes alcoholes en la síntesis de nanomateriales de carbono, donde se utilizaron técnicas similares a la deposición química de vapor y compuestos o partículas metálicas como catalizadores.

Maruyama S. y colaboradores en 2002 sintetizaron SWCNTs a partir de etanol y una zeolita como catalizador, usando deposición química de vapor como método de síntesis, usaron vacío de 5 Torr y argón como gas inerte a razón de $200\text{cm}^3/\text{s}$. El rango de temperaturas que reportaron va de los $600\text{-}900^\circ\text{C}$ [70].

Murakami Y. y colaboradores en 2003 reportaron la síntesis de SWCNTs utilizando un catalizador Fe/Co soportado sobre óxido de silicio, usando la técnica de deposición química de vapor, tiempos de 30 min y presiones de 300 Torr. Manejaron temperaturas de los 500 a los 1000°C [95].

Su L. et al. sintetizaron nanotubos de pared única usando la técnica de pirólisis por aspersión (spray pyrolysis) y una solución de ferroceno y alcohol etílico como fuente de carbono, la solución se envió al reactor mediante una bomba a flujo de $50\text{-}80\text{ ml/h}$, como catalizador utilizaron una zeolita. El rango de temperatura de síntesis fue de $900\text{ a }1150^\circ\text{C}$, utilizaron argón como gas inerte con un flujo de $80\text{-}120\text{ l/h}$, los tiempos utilizados fueron de horas. Concluyen que el etanol se descompone por encima de 900°C para dar lugar a la formación de SWCNTs y que cuando la temperatura es elevada se genera una cantidad importante de carbón amorfo [60].

Grüneis A. et al. reportaron en 2006 la síntesis de nanotubos de carbono de doble pared por medio de la técnica CVD, utilizando alcohol etílico a razón de 100 mg/min , como catalizador se utilizaron Co – Mo y polvo de MgO. La temperatura de reacción usada fue $900\text{ a }1000^\circ\text{C}$, se utilizó H_2 como gas inerte a razón de $10\text{ cm}^3/\text{s}$, se utilizó vacío durante el experimento a 10 mbar [65].

Inami N. reportó en 2007 la síntesis de SWCNTs, usando deposición catalítica de vapor de alcohol, usaron cobalto soportado sobre óxido de silicio como catalizador

con temperatura de 900°C. Se utilizó H₂/Ar como gas de arrastre, con un flujo de etanol de 800 cm³/s y tiempos de síntesis de 30 y 60 minutos [96].

En 2008 Oshima et al. utilizaron un sistema convencional de CVD para sintetizar películas de nanotubos de carbono de una pared alineados verticalmente, empleando un catalizador bimetalico de Co-Mo, tiempos de 30 a 90 minutos. Su investigación es novedosa debido a que encierran al etanol en fase vapor dentro del reactor, es decir, sin flujo y utilizan sustratos recubiertos de Co-Mo como catalizador. [97].

Brystrzejewski, M., reportan síntesis de nanotubos de carbono por deposición química de vapor con alcoholes alifáticos como fuente de carbono. Lo hacen en dos zonas, una de precalentamiento de 200°C y otra de reacción con temperaturas de 800 y 850°C a presión atmosférica y utilizando ferroceno como catalizador. Los alcoholes utilizados van de metanol a heptanol y además decanol. En sus resultados describen la presencia de nanopartículas de carbono además de CNTs con partículas de Fe encapsuladas [98].

Ordoñez-Casanova et al. reportan la síntesis de nanotubos de carbono a partir de alcoholes de cadena lineal, utilizando la técnica de pirólisis por aspersión y ferroceno como catalizador, usando temperaturas de 700 a 900°C con incrementos de 50°C, los alcoholes usados van de metanol a butanol, con un flujo de gas argón de 32 l/min y tiempos de 25 minutos [99].

Otros estudios investigan el uso de alcoholes alifáticos, en solución con algún otro hidrocarburo como el benceno o hexano como fuente de carbono en la síntesis de nanoestructuras y usando partículas metálicas como catalizadores [100].

Los antecedentes muestran el creciente interés en desarrollo de métodos de síntesis de nanomateriales de carbono con precursores alcohólicos, sin embargo presentan el uso de catalizadores compuestos, con condiciones de síntesis con altas energías y/o vacío y reactores complejos. Por estas razones se realizó la presente investigación.

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA

En este capítulo se describen los materiales y métodos utilizados en la síntesis de nanomateriales de carbono, así como los equipos utilizados en la caracterización de los mismos.

3.1 Método.

Para la síntesis de los CNMs se utilizó el método de deposición química de vapor para el cual se requiere un sistema de proceso como el que se muestra en la Figura 14, éste consta de un reactor de cuarzo, un horno tubular, gas inerte con la función de que arrastre la fuente de carbono al reactor y una trampa de acetona con la finalidad de atrapar los gases emitidos a la salida.

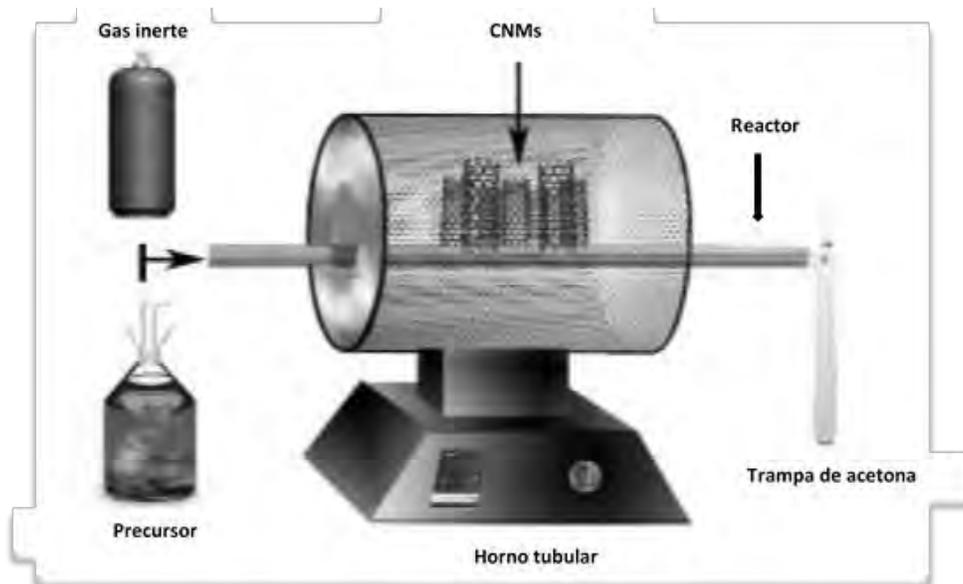


Fig. 14 Esquema ilustrativo de síntesis [5].

3.1.1 Reactivos y materiales

- **Argón (Ar):** es un gas inerte, incoloro e inodoro. Se utilizó argón de alta pureza y sin tratamiento previo. Proveedor: Infra.
- **Etanol:** líquido inflamable, incoloro, volátil, con un olor característico y sabor picante. También se conoce como alcohol etílico, su fórmula química es $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{PM} = 46\text{g/mol}$, $\%w_C = 52.2$, $\%w_H = 13.1$, $\%w_O = 34.8$. Se utilizó etanol grado analítico (Fig.15 a). Proveedor: HYCEL.
- **Butanol:** líquido incoloro y volátil. También se conoce como 1-Butanol, Alcohol butílico o n-Butanol, su fórmula química es $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$, $\text{PM} = 74\text{g/mol}$, $\%w_C = 64.9$, $\%w_H = 13.5$, $\%w_O = 21.6$. Se utilizó butanol grado analítico (Fig. 15 b). Proveedor: Sigma Aldrich.



Figura 15. Reactivos: a) etanol, b) butanol.

- **Reactor:** Consistió en un tubo de cuarzo con medidas de 2.54 cm de diámetro y 60 cm de largo; sellado en los extremos.
- **Horno tubular:** Thermo scientific, modelo: F21135 de 120 Volts, 11.3 amps, 50/60 Hz y 1350 watts (Fig. 16 a).
- **Flujómetro para gases:** Marca AALBORG, modelo GFM 17 con un rango de 0-110 ml/min (Fig.16 b).

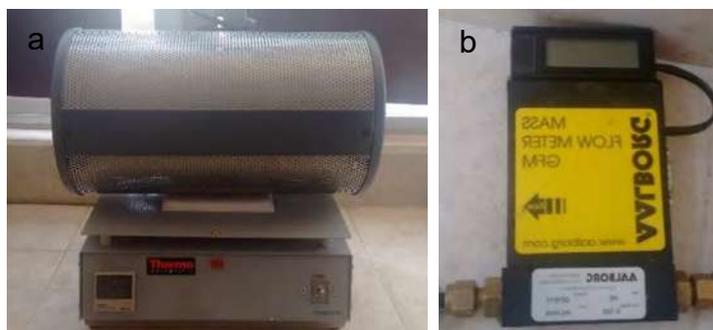


Figura 16. Equipo: a) horno eléctrico, b) flujómetro.

- **Parrilla eléctrica:** Thermo scientific, modelo: SP131325 de 120 Volts, 8.9 amps y 60 Hz. (Fig.17 a). Se utilizó para calentar el precursor hasta su T_{eb} .
- **Balanza analítica:** Adventurer OHAUS Corp. Modelo AR 2140 con sensibilidad de 0.0001g (Fig.17 b).



Figura 17. Equipo: a) parrilla, b) balanza analítica.

- **Catalizador:** Es un acero Inoxidable austenítico (18% Cr. y 8% Ni.), antimagnético sin templado, con excelentes propiedades de ductilidad y resistencia al golpe. Posee buena resistencia a la corrosión a temperatura de hasta 920°C (1700°F) en servicio continuo y 870°C (1600°F) en servicio intermitente y su bajo contenido de carbono lo hace muy apropiado para someterse a procesos de soldadura. Se clasifica como acero AISI 304.

Composición química (porcentaje en peso): Carbono (0.08 máx.), cromo (18.0-20.0), níquel (8.0-11.0), manganeso (2 máx.), silicio (1 máx.), fósforo (0.04 máx), azufre (0.03 máx). Proveedor: Aceros La Paloma (Fig. 18)



Figura 18. Acero AISI 304.

3.1.2 Desarrollo experimental.

Una vez que está constituido el equipo para la síntesis (Fig. 19), lo primero es colocar el catalizador dentro del tubo de cuarzo apoyado sobre un soporte de cuarzo en cada extremo, posteriormente se coloca el reactor de forma horizontal en el interior del horno y se sellan los extremos. Lo siguiente es hacer pasar argón a flujo constante y prender el horno a la temperatura deseada (T cercana a la de pirólisis del precursor utilizado). Cuando el horno alcanza la T deseada, se pone a calentar el precursor hasta llegar a su temperatura de ebullición. Cuando el precursor se encuentra en fase vapor es arrastrado por el gas hacia la zona de reacción, al llegar a dicha zona el precursor se descompone en sus radicales principales e inicia la deposición de los radicales de carbono sobre el catalizador, los gases a la salida son atrapados por la trampa de acetona.



Figura 19. Montaje de equipo para la síntesis de los CNMs.

Para la síntesis de los CNMs se realizaron cuatro experimentos para cada alcohol variando tiempo, temperatura y flujo (Tabla II), de acuerdo a la bibliografía consultada.

Tabla II.- Condiciones de síntesis utilizadas de CNMs.

N° Experimento	Precursor utilizado	Tiempo (min)	Flujo (ml/min)	Temperatura (°C)
1	Butanol	30	90	700
2	Butanol	60	80	750
3	Butanol	30	80	800
4	Butanol	60	80	850
5	Etanol	60	30	600
6	Etanol	30	60	650
7	Etanol	30	60	700
8	Etanol	60	30	750

Al finalizar los experimentos, se apaga el horno, se cierra el flujo de gas y las válvulas de entrada y salida del reactor para evitar que se introduzca aire y contamine la muestra. Por último se deja enfriar a temperatura ambiente para posteriormente recoger la muestra.

3.1.3 Recolección de muestra.

Cabe mencionar que al inicio de la parte experimental se utilizó como catalizador un tubo de acero AISI 304 el cual se reemplazó por una barra sólida del mismo material y con características idénticas (Fig. 18) debido a que era complicado retirar la muestra (sin dañarla) que se formaba en el interior del tubo por las dimensiones de éste.

Una vez transcurrido el tiempo necesario para que el equipo se enfríe, con mucho cuidado se saca el catalizador donde quedaron depositadas las nanoestructuras sobre la superficie del tubo de cuarzo, se coloca de forma vertical sobre un recipiente que sirve para coleccionar la muestra (caja petri) y se procede a raspar suavemente con una pequeña espátula (Fig. 20), por último el material coleccionado se pesa.



Figura 20. Catalizador con muestra.

3.2 Equipos utilizados para la caracterización.

3.2.1 Microscopio electrónico de barrido.

La morfología de los nanomateriales se obtuvo mediante un microscopio JEOL JSM-5910LV que se encuentra en las Instalaciones del Tecnológico de Morelia y en los microscopios de emisión de campo JEOL-JSM-7600F que se encuentran en las instalaciones de la Universidad Veracruzana y en el Instituto de Investigaciones Metalúrgicas (IIM) de la UMSNH (Fig. 21). Debido a que las muestras son en estado sólido y presentan conductividad no fue necesario el uso de recubrimientos especiales para ser observadas.

La composición química, el porcentaje en peso y atómico contenidos en las muestras se obtuvo a través de un detector de energía dispersa acoplado a los microscopios electrónicos arriba mencionados.



Fig. 21. Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (IIM).

3.2.2 Espectrómetro por Transformada de Fourier.

Para conocer los grupos funcionales presentes en la muestras, se utilizó un equipo TENSOR 27 BRUKER (Fig. 22). Para realizar el análisis se formaron pastillas con bromuro de potasio, aplicando dos toneladas de fuerza durante un minuto.



Fig. 22. Espectrómetro Infrarrojo -TF (IIM)

3.2.3 Espectrómetro Raman.

Los espectros de Raman se obtuvieron a través del equipo Raman Thermo Scientific DXR (Fig. 23). Las condiciones utilizadas fueron laser 10 mW, apertura de 25 micras, objetivo de 50x, tiempo de 5 segundos. La muestra no requirió de tratamiento especial.



Fig. 23. Espectrómetro Raman (UV-MicroNa)

3.2.4 Difractómetro de Rayos X.

La estructura cristalina de las muestras se obtuvo mediante un difractómetro Bruker D8 Advance (Fig. 24) con una radiación de cobre ($\text{Cu-K}\alpha$) de 1.5406 Å. Las muestras fueron analizadas en un rango de 2θ de 5 a 65°, con un tamaño de paso de 0.02° y un tiempo de paso de 1 segundo.



Figura 24. Difractómetro Bruker D8 (UV- MicroNa).

CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos a partir de cada una de las técnicas de caracterización realizada para todas las muestras, así como una discusión de los mismos.

4.1 Microscopía Electrónica de Barrido

4.1.1 Butanol

Tabla III. Condiciones experimentales para butanol.

N° Experimento	Tiempo (min)	Flujo (ml/min)	Temperatura (°C)	Peso muestra (g)
1	30	90	700	0.1752
2	60	80	750	0.0033
3	30	80	800	0.0133
4	60	80	850	0.3118

Las micrografías de las muestras obtenidas en los experimentos a partir de butanol muestran dos tipos de estructuras: las primeras son tubulares con apertura en la punta y cierta linealidad (Fig. 25 y 26) de las cuales podemos decir que se trata de nanotubos de carbono.

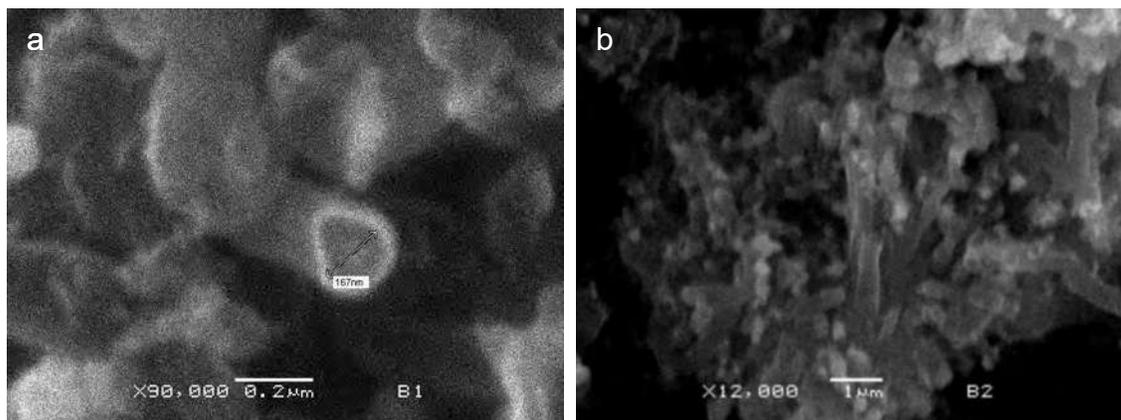


Figura 25. Micrografías de muestras obtenidas a 700 °C.

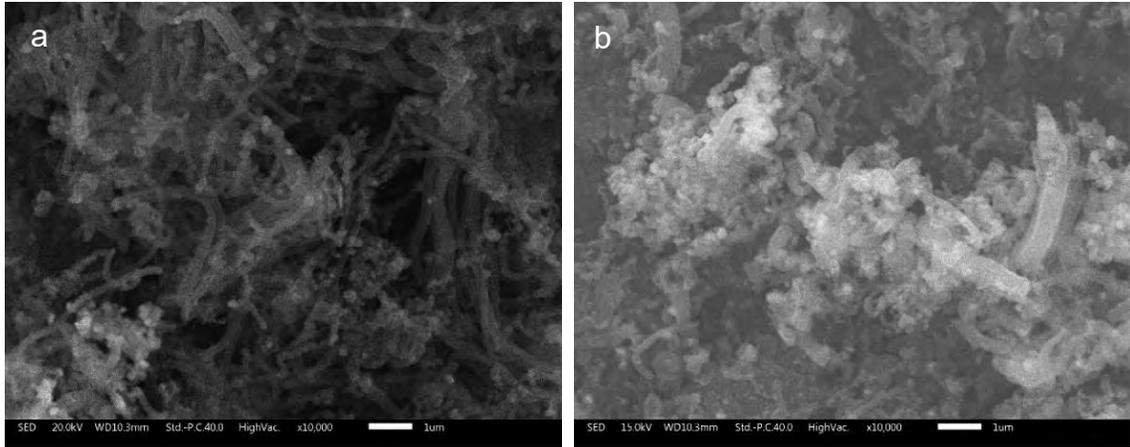


Figura 26. Micrografías de muestras obtenidas a 750 °C.

Las segundas son estructuras en espiral de dimensiones mayores con crecimiento disperso y poco lineal (Fig. 27). La formación de nanotubos de carbono helicoidales ha sido reportada también por Yong, Z y Cols. en 2011, quienes utilizaron etanol como precursor orgánico [101].

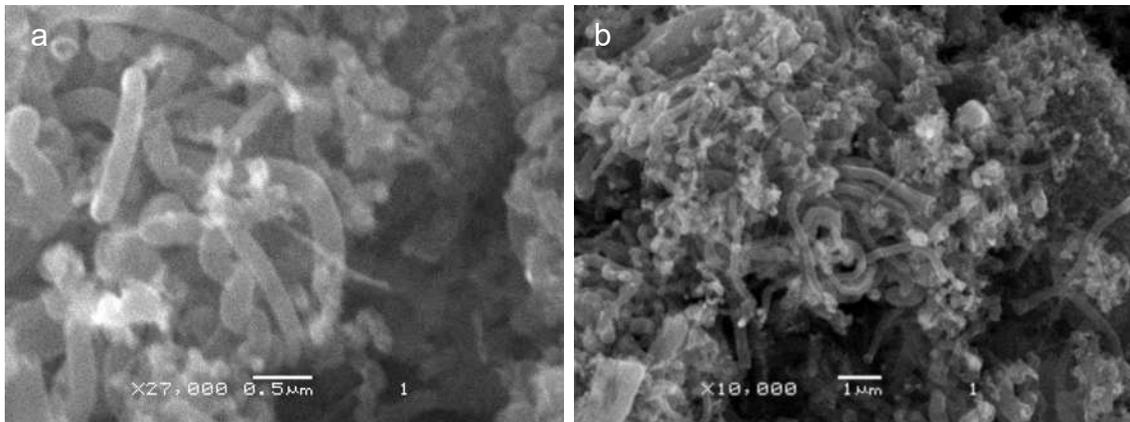


Figura 27. Micrografías de muestras obtenidas a 800°C.

En la figura 28 se puede observar una cantidad considerable de otras nanoestructuras de carbono tales como las carbon nanoflakes o nanohojuelas de carbono, este tipo de nanoestructuras se atribuyen a la fragmentación de nanotubos de carbono o al crecimiento trunco de algún otro tipo de nanoestructuras, así como a la formación de aglomerados, lo anterior se debe a la elevada temperatura utilizada en el proceso de síntesis [102, 103].

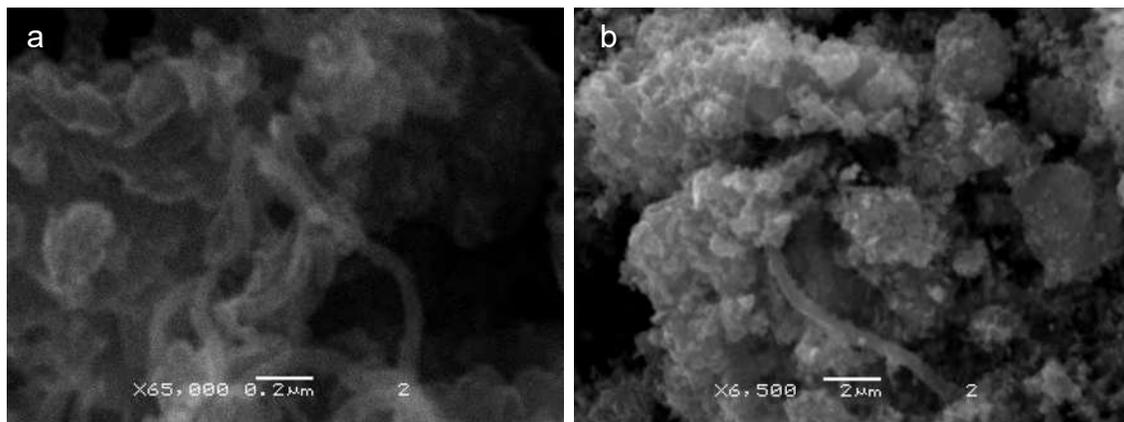


Figura 28. Micrografías de muestras obtenidas a 850°C.

Para las nanoestructuras sintetizadas a partir de butanol, se puede observar que al aumentar la temperatura se pierde linealidad (Fig. 25b, 26b, 27b y 28b) y el crecimiento de nanotubos que inicialmente se da en forma de racimos pasa a ser desordenado hasta el punto de perderse las estructuras tubulares que se observan en las micrografías de las muestras obtenidas a 700 y 750 °C (Fig. 25 y 26).

La microscopía electrónica de barrido permite realizar mediciones de diámetros y longitudes para las nanoestructuras. En la figura 29 se muestran estructuras que van desde los 53 hasta los 150 nm considerados CNTs y otras estructuras que superan los 300 nm de diámetro. En cuanto a la longitud de las nanoestructuras, fue difícil de medir debido a la poca linealidad que presentan.

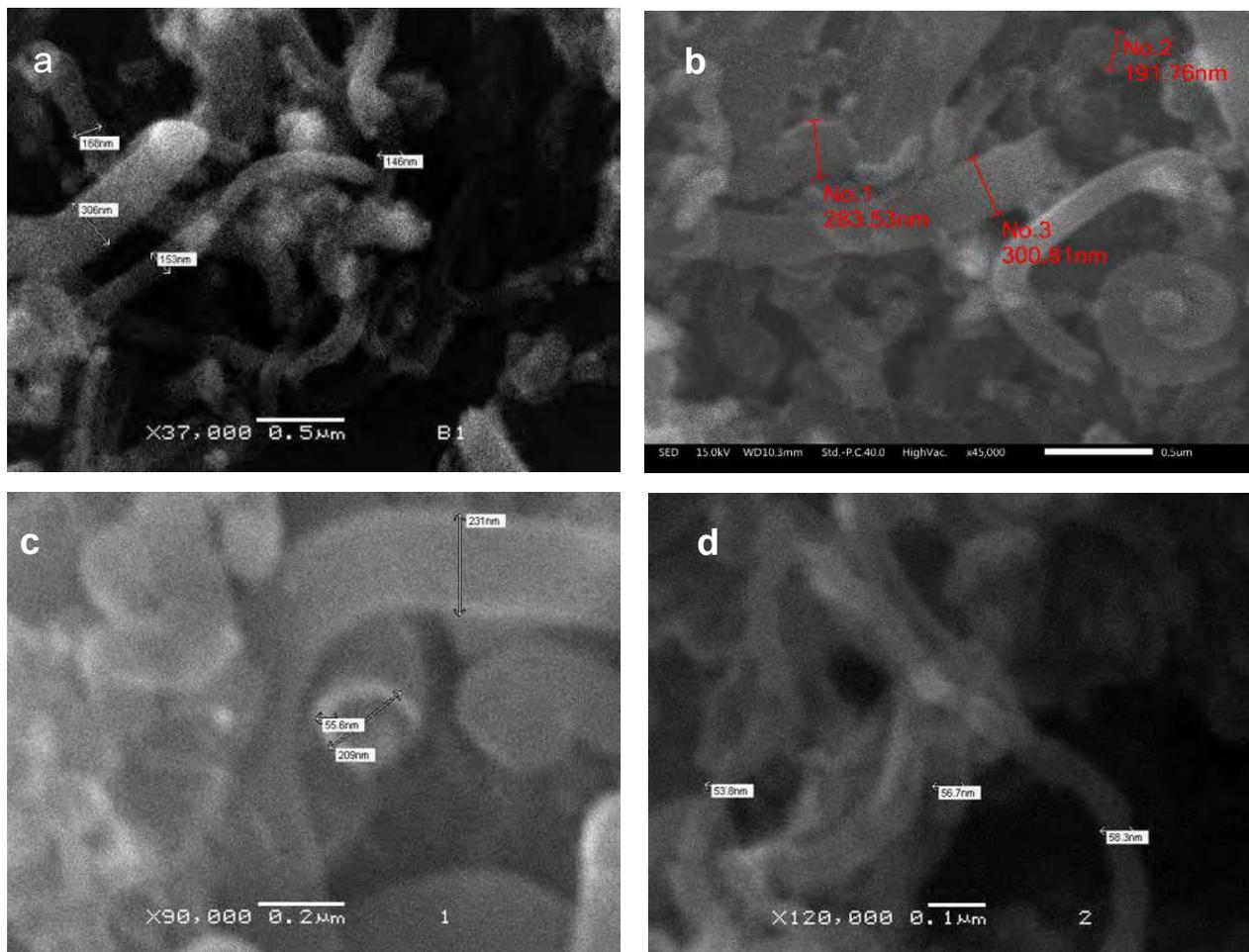


Figura 29. Diámetros de las CNMs a partir de butanol a diferentes T (°C): a) 700, b) 750, c) 800 y d) 850.

4.1.2 Etanol

Tabla IV. Condiciones experimentales para etanol.

N° Experimento	Tiempo (min)	Flujo (ml/min)	Temperatura (°C)	Peso muestra (g)
5	60	30	600	0.0300
6	30	60	650	0.0189
7	30	60	700	0.2857
8	60	30	750	0.0430

Las micrografías para las muestras obtenidas a partir de alcohol etílico (Fig. 30-33) también exponen estructuras tubulares con apertura en la punta, pero con mayor linealidad en comparación con las obtenidas a partir de butanol. Choy K., 2001 reporta que cambios en parámetros como la linealidad, la geometría o la dimensión se deben a variables como la temperatura, que al modificarla ligeramente (25°) afecta la cinética de las reacciones y por consecuencia se ve afectada la velocidad de deposición de las capas de carbono en el catalizador [56]. En el presente trabajo, las variaciones de temperatura fueron de 50°C, de acuerdo con lo reportado por Choy K. los incrementos de 50 grados centígrados pueden influir en la formación de estructuras con curvatura pronunciada como las que se observan en las figuras 30 y 31 en comparación con la formación de nanotubos de carbono en racimos o paquetes y con menor curvatura como los que se observan en las figuras 32 y 33.

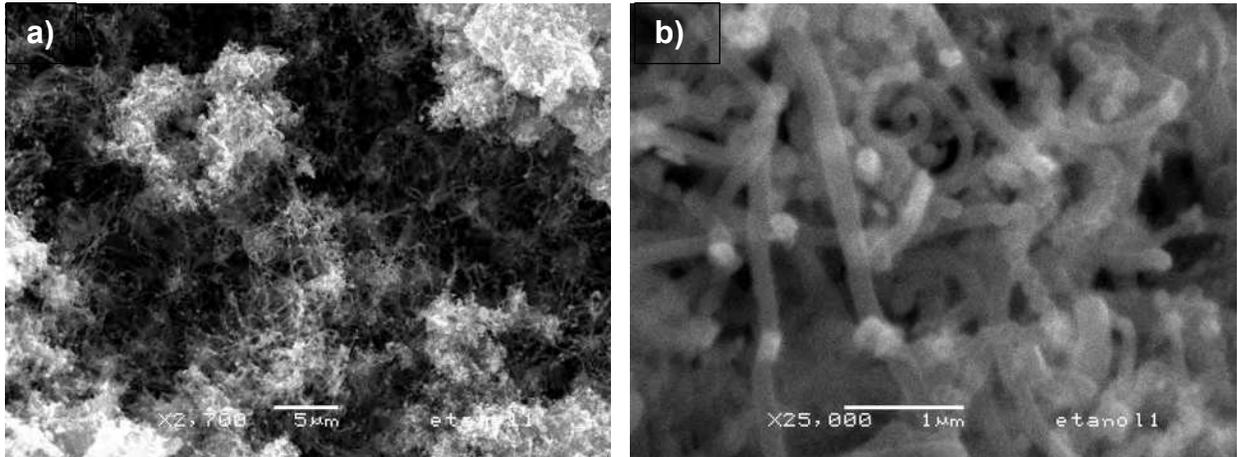


Figura 30. Morfología de los CNMs sintetizados a 600°C.

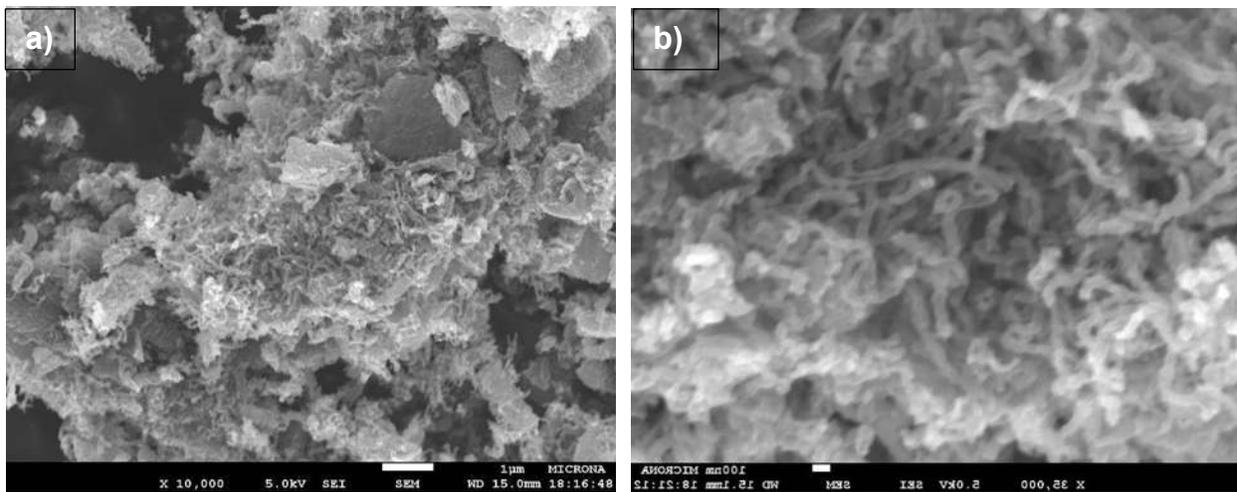


Figura 31. Morfología de los CNMs sintetizados a 650°C.

En las figuras 32 y 33 se puede observar que predomina la formación de estructuras tubulares como los CNTs con buena linealidad y una menor cantidad de nanoestructuras en forma de espiral.

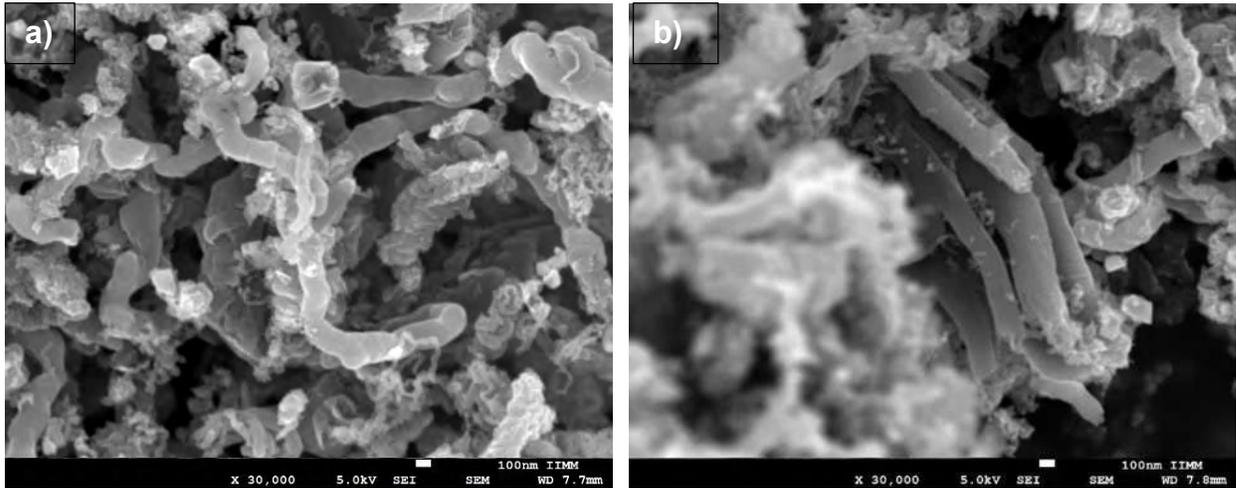


Figura 32. Morfología de los CNMs sintetizados a 700°C.

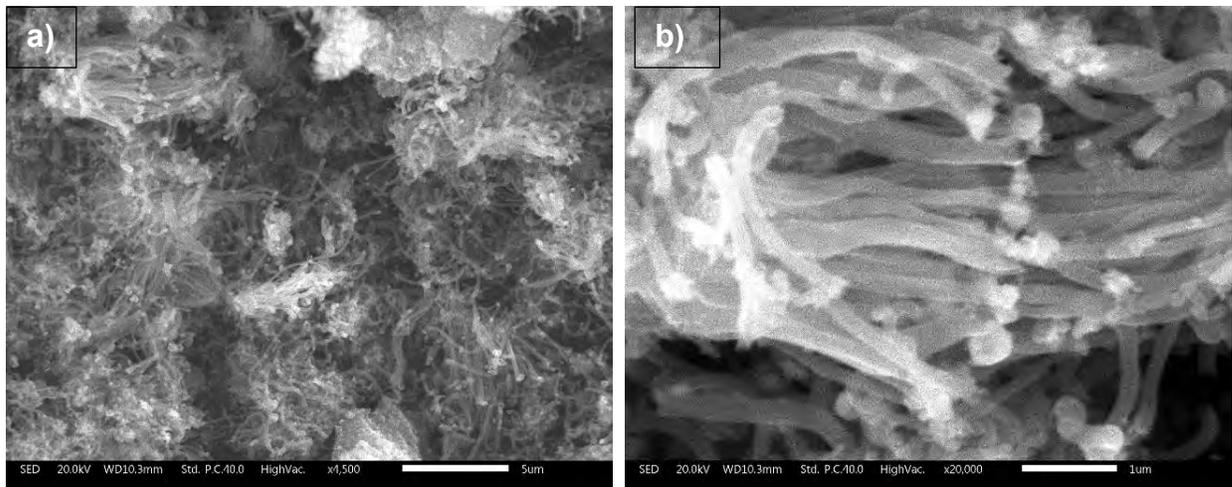


Figura 33. Morfología de los CNMs sintetizados a 750°C.

Los diámetros para los CNTs obtenidos a partir de etanol oscilan en un rango de 17-150nm, sin embargo al igual que con butanol, también se observan nanoestructuras más grandes que van de 200 a 480 nm.

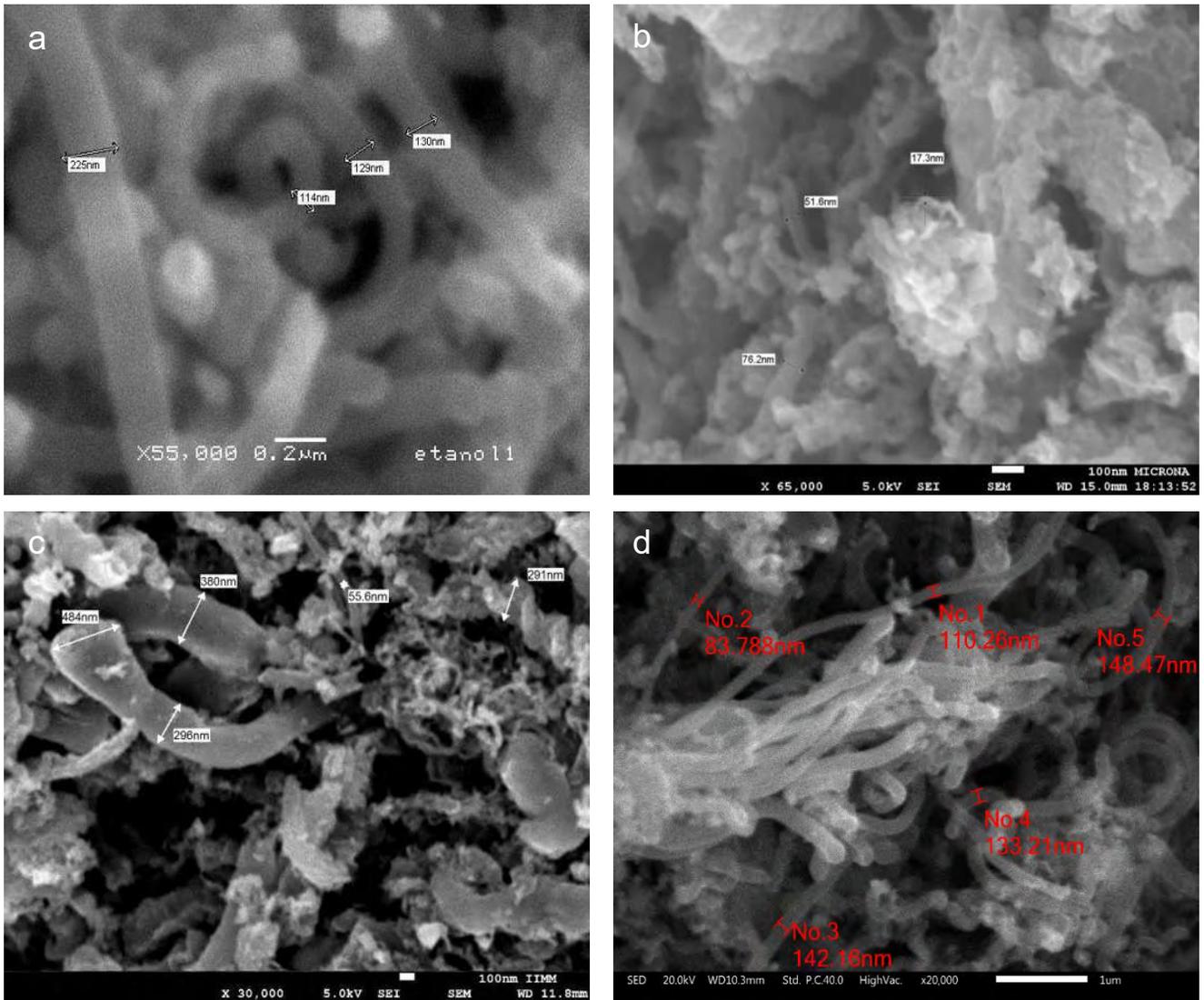


Figura 34. Diámetros de las CNMs a partir de etanol a diferentes T (°C): a) 600, b) 650, c) 700 y d) 750.

El análisis por electrones retrodispersados mostró partículas metálicas de mayor masa atómica (Fe) en la punta de algunas nanoestructuras en todas las muestras (Fig. 35), esto indica que el catalizador empleado en la síntesis favoreció un modelo de crecimiento mixto, es decir, de crecimiento en la punta al mismo tiempo que de crecimiento en la base.

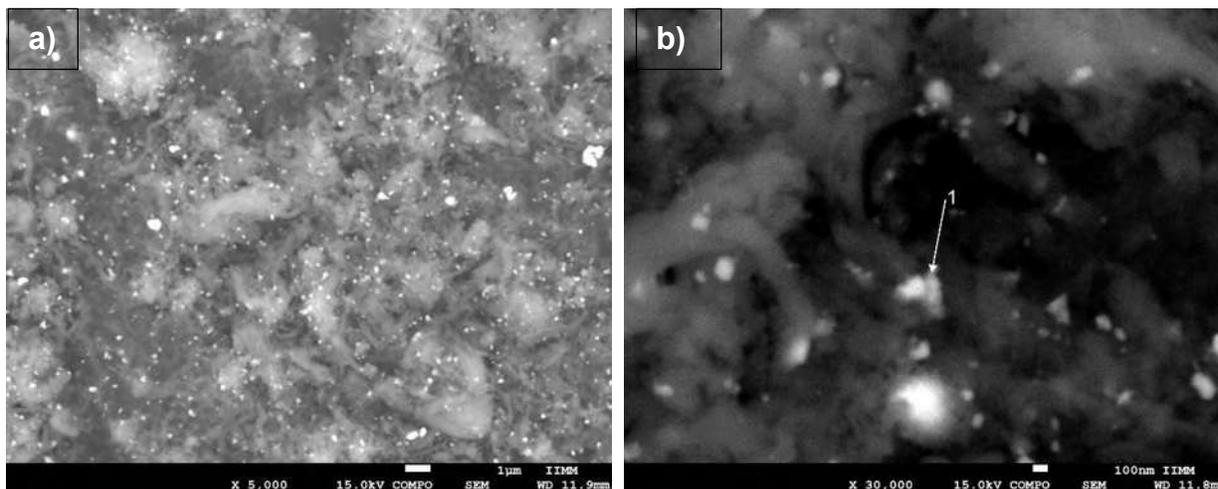


Figura 35. Micrografías por electrones retrodispersados.

4.2 Espectroscopia de energía dispersa.

Para cada muestra se realizaron análisis puntuales y por área para determinar los elementos y en qué cantidad se encontraban presentes (Fig. 36). La mayor parte de los análisis dieron como resultado la presencia de carbono, hierro y oxígeno. También se encontraron otros elementos presentes como manganeso y silicio pero en mínima cantidad, se puede decir que despreciable.

La presencia de oxígeno, puede deberse a dos razones: la primera a que forma parte de la estructura química de los alcoholes como el grupo funcional hidroxilo (OH), la segunda es posible que se absorba en la muestra durante el proceso de enfriamiento, ya que el reactor no es completamente hermético. Los elementos hierro y manganeso provienen del catalizador (acero inoxidable) debido a un desgaste del materiales por someterlo a altas temperaturas de forma constante [104]. La presencia de silicio se debe a las bases de cuarzo que se utilizan para soportar el catalizador durante el proceso de pirólisis.

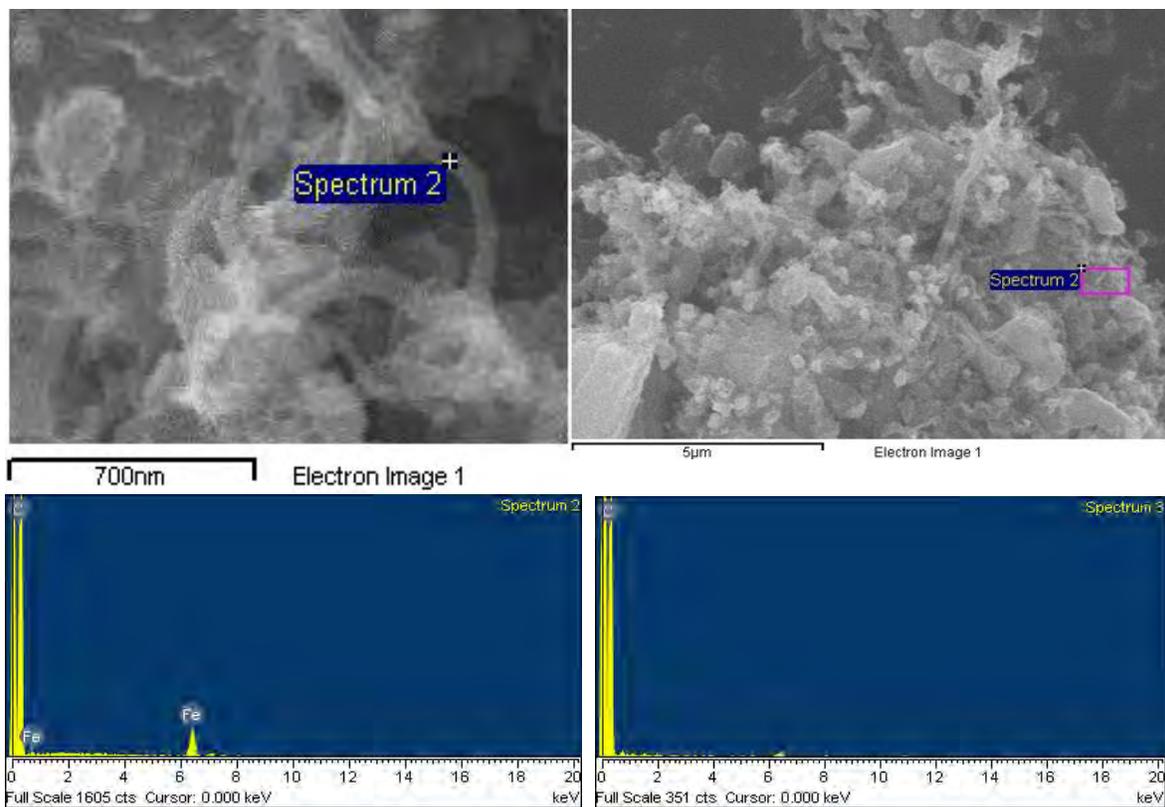


Figura 36. Análisis EDS puntual y por área.

En la tabla V se presentan los porcentajes atómicos promedio de los elementos químicos hallados en cada muestra.

Tabla V. Porcentajes atómicos por elemento.

Precursor	Temperatura (°C)	% Atómico					Total
		C	Fe	O	Si	Mn	
Etanol	600	70.70	7.69	21.60	0.00	0.00	100
Etanol	650	93.62	0.07	6.25	0.06	0.00	100
Etanol	700	90.81	1.49	7.53	0.17	0.00	100
Etanol	750	97.00	0.97	2.03	0.00	0.00	100
Butanol	700	91.26	0.62	8.07	0.00	0.05	100
Butanol	750	84.73	1.65	13.50	0.00	0.12	100
Butanol	800	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100
Butanol	850	97.04	2.96	0.00	0.00	0.00	100

4.3 Espectroscopia FTIR

La técnica FTIR ayuda a determinar los grupos funcionales polares y se muestra en un rango de 400 a 4000 cm^{-1} .

En la figura 37 se presentan los espectros para las muestras sintetizadas a partir de etanol a las diferentes temperaturas. En la curva correspondiente a 650°C se puede observar la presencia de picos bien definidos en 1176 cm^{-1} , la cual se atribuye a las vibraciones para los grupos C-O, la bibliografía indica que los modos de vibración característicos para los nanotubos de carbono multicapa están reportadas en los valores de 868, 874, 1445, 1575, 1598 y 1736 cm^{-1} , este espectro muestra un pico en 1573 cm^{-1} que cae en este rango [105, 106]. Los picos bien definidos indican que hay una interacción química entre los grupos funcionales polares presentes en la muestra, a diferencia de las curvas a 700 y 750°C donde estos mismos picos se observan disminuidos, indica que no hay interacción química. En las tres curvas se observa la banda correspondiente al grupo hidroxilo (OH) en 3406 cm^{-1} [46]. Los grupos CHx se observan en el doblete aproximadamente en 2848 y 2917 cm^{-1} [107]. En 881 cm^{-1} se observa un pico que correspondiente al doble enlace de carbono (C=C). La presencia de estas bandas es muy tenue debido a que son grupos no polares.

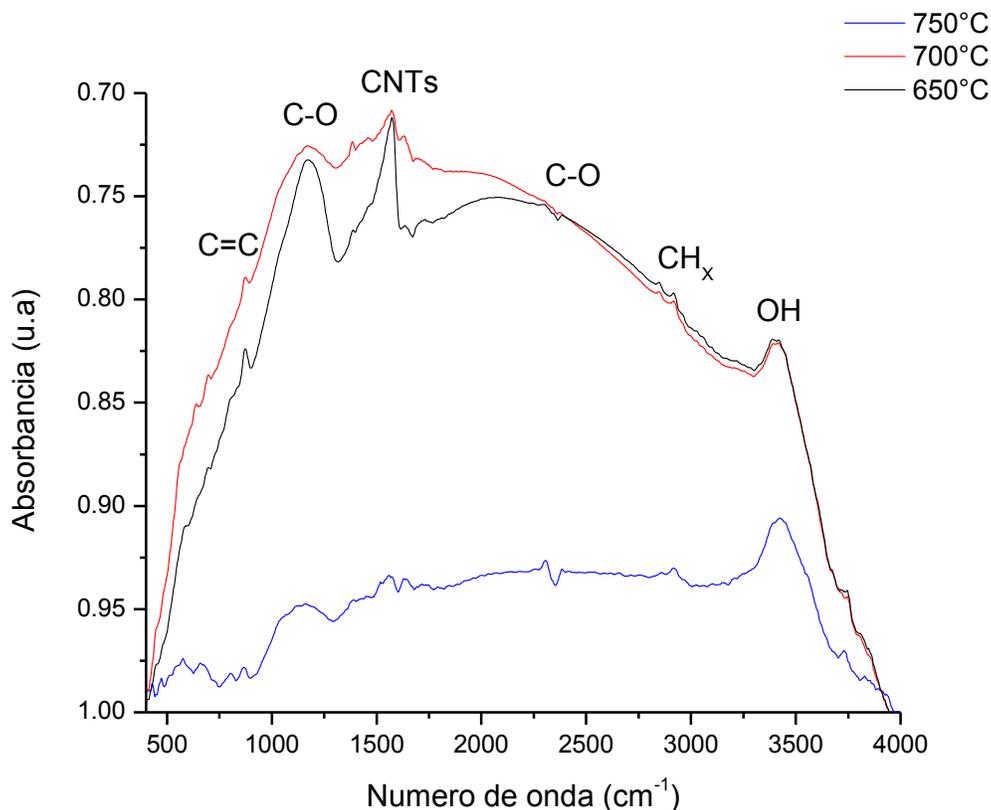


Figura 37. Espectro FTIR de las muestras sintetizadas a partir de etanol a diferentes temperaturas.

La figura 38 muestra el espectro FTIR para la muestra sintetizada a 600°C, se observan varios picos en la región donde vibran los grupos carbonilo (C=O) y al igual que en la curvas anteriores la presencia de los picos para los CH_x (CH₂ y CH₃) están muy tenues.

El análisis EDS arrojó que el contenido de carbono para esta muestra (600°C) está alrededor del 70%, lo que es bajo en comparación con las otras muestras a partir de etanol y un 21.6 % de oxígeno; el espectro FTIR indica que la elevada presencia de oxígeno se debe a los grupos funcionales que se encuentran interactuando con las nanoestructuras, esto puede verse como un beneficio, ya que no es necesaria una funcionalización adicional.

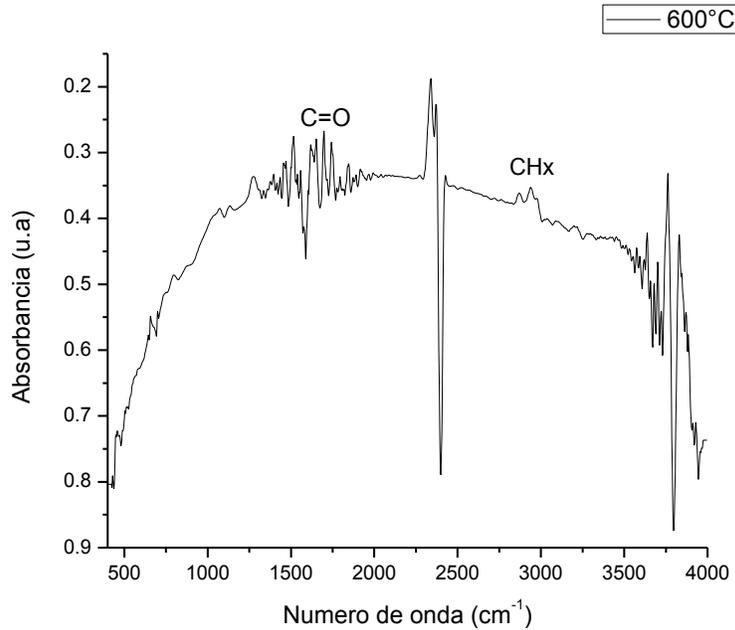


Figura 38. Espectro FTIR de las muestras sintetizadas a partir de etanol a 600°C.

El espectro FTIR sugiere que hay una interacción química (enlace) de los grupos funcionales presentes con las nanoestructuras cuando las bandas presentan un incremento en la intensidad y en anchura, así como un ligero desplazamiento [108].

Para las muestras sintetizadas a partir de butanol, los espectros FTIR (Fig. 39) exponen picos correspondientes a grupos funcionales similares a los presentes en las muestras obtenidas a partir de alcohol etílico.

Los picos en 2892 y 2976 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de los CH_2 y CH_3 respectivamente en procesos por CVD. En 3040 cm^{-1} se presenta el estiramiento sp^2 - C-H en anillos aromáticos. La banda que corresponde a los grupos hidroxilo se observa muy disminuida [109]. En la región comprendida entre 1550 y 1750 cm^{-1} , las crestas pueden ser asignadas al estiramiento de C=O y al doble enlace de carbono en anillos aromáticos. En el rango de 1300 a 950 cm^{-1} se encuentran las vibraciones correspondientes a grupos C-O. Las vibraciones de C-H fuera del plano son encontradas en la región de 900 a 600 cm^{-1} [110, 111].

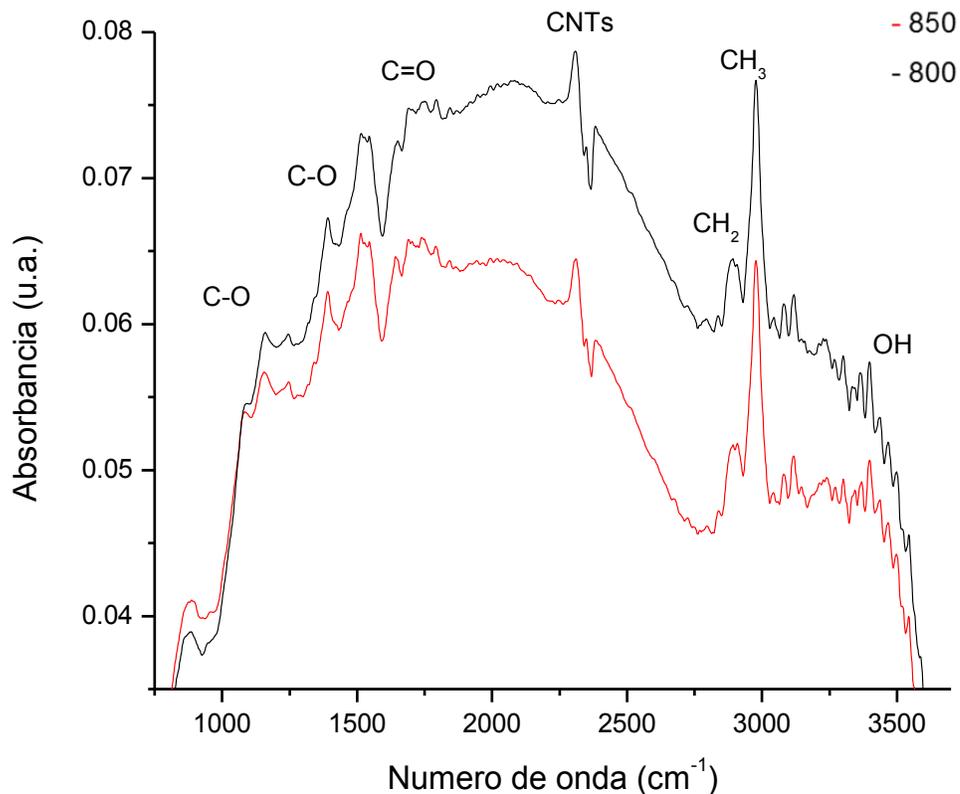
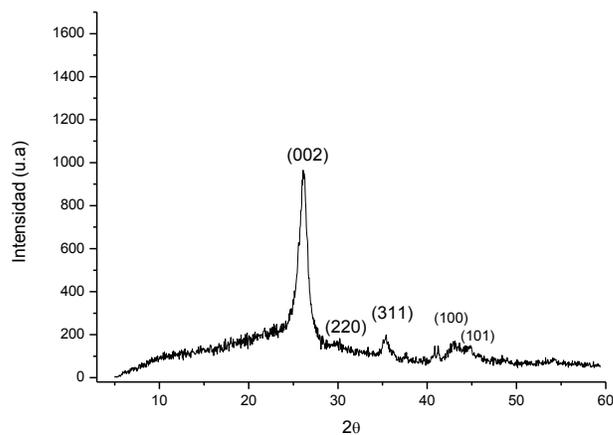
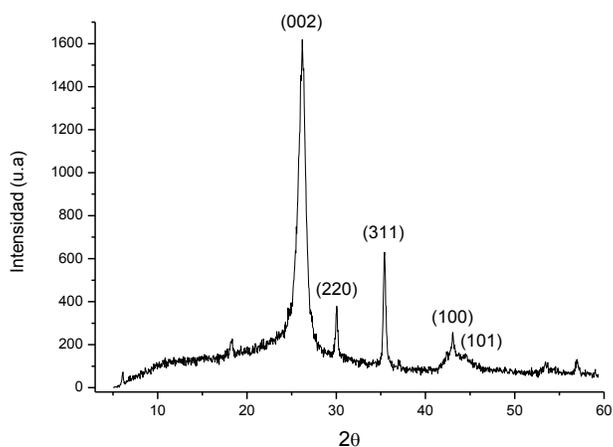


Figura 39. Espectro FTIR representativo de las muestras sintetizadas a partir de butanol

4.4 Difracción de Rayos X

Los espectros XRD representativos para las muestras sintetizadas a partir de alcohol etílico (Fig. 40a) y para las sintetizadas a partir de alcohol butílico (Fig. 40b), muestran un pico ubicado en $2\theta \approx 26^\circ$, esta difracción se atribuye a la estructura hexagonal de grafito en el plano (002), característica de los nanotubos de carbono multicapa [112-115]. Esto confirma lo dicho con anterioridad respecto a los valores de MWCNTs encontrados en los espectros FTIR antes mencionados. Las reflexiones en los picos: $2\theta \approx 30^\circ$, $2\theta \approx 36^\circ$ y $2\theta \approx 43^\circ$ corresponden a los planos (220), (311) y (100) respectivamente reportados para el óxido de cromo y hierro, conocido como cromita (FeCr_2O_4) [116-118]. La presencia de este compuesto se debe al catalizador utilizado en la síntesis.



a) Difractograma representativo de las muestras obtenidas a partir de etanol.

b) Difractograma representativo de las muestras obtenidas a partir de butanol.

Figura 40. Difractograma XRD representativo.

La difracción de rayos X permite obtener además de los planos, la distancia (d) entre éstos (Tabla VI) por medio de la ecuación de Bragg, con esta información y la anchura a media altura (FWHM del inglés Full Width at Half Maximum) se puede calcular el tamaño de cristal en las nanoestructuras, el cual se reporta en la Tabla VII, haciendo uso de la ecuación de Scherrer. El tamaño de cristal es un indicador del grado de cristalinidad de un material, los resultados obtenidos para estas muestras sugieren que las nanoestructuras sintetizadas a partir de etanol son más cristalinas, ya que su tamaño de cristal (8.14 nm) es mayor al de las muestras sintetizadas a partir de butanol (6.50 nm).

Tabla VI. Distancia interplanar.

Etanol				Butanol			
compuesto	hkl	2θ	d (nm)	compuesto	hkl	2θ	d (nm)
Grafito	002	26.200	0.340	Grafito	002	26.147	0.340
Grafito	101	44.526	0.203	Grafito	101	44.765	0.202
Grafito	100	42.405	0.213	Grafito	100	42.903	0.211
Cromita	311	35.405	0.253	Cromita	311	35.414	0.253
Cromita	220	30.060	0.297	Cromita	220	30.202	0.296

Tabla VII. Tamaño de cristal en el plano (002).

Precursor	λ (Å)	Posicion del pico	FWHM	Tamaño de cristal
		(°)		(nm)
Etanol	1.5406	26.0000	1.0135	8.1390
Butanol	1.5406	26.0000	1.2682	6.5020

La figura 41 muestra un difractograma comparativo entre los espectros anteriormente mencionados, en el cual se puede observar un incremento en la intensidad en los picos de la curva "A" (de etanol) respecto a los de la curva "B" (butanol), esto se debe a que existe una mayor cristalinidad en las muestras obtenidas a partir de etanol como precursor [105, 119].

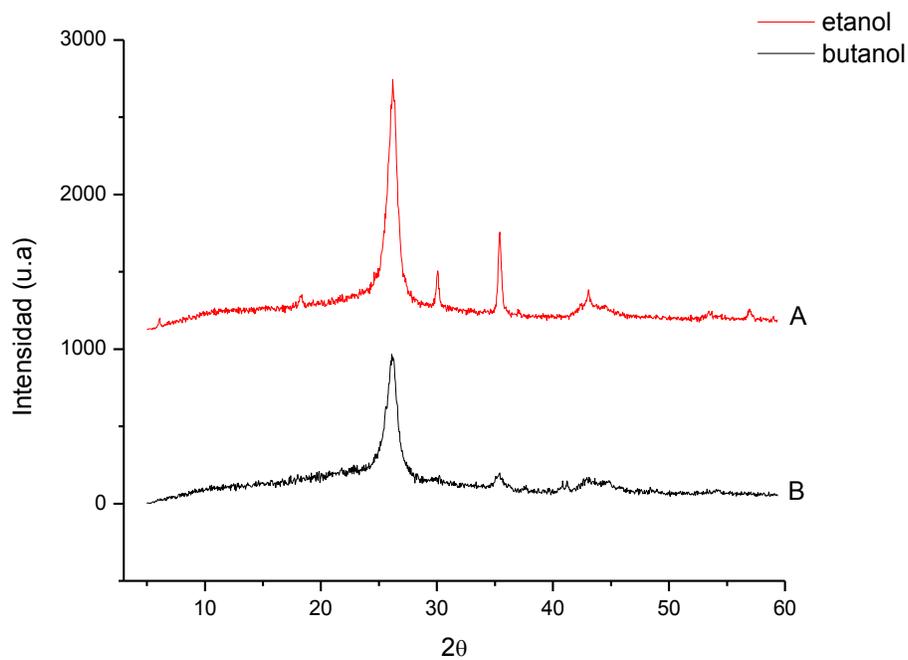


Figura 41. Comparativo XRD

4.5 Espectroscopía Raman

Esta técnica es la más utilizada para encontrar el espectro de los nanotubos de carbono, por lo general se presenta en el rango de 100 a 3000 cm^{-1} . Raman contrario a FTIR muestra vibraciones de grupos no-polares.

En la figura 42 se observan los espectros Raman para las muestras sintetizadas a partir de alcohol etílico y en la figura 43 los espectros de las muestras sintetizadas a partir de alcohol butílico, en ambas imágenes están presentes las bandas características para nanotubos de carbono, los valores de las bandas, así como las relaciones de intensidades se encuentran resumidos en las Tablas VIII y IX para las muestras obtenidas a partir de etanol y butanol respectivamente.

La banda D se encuentra aproximadamente en 1350 cm^{-1} y G aproximadamente en 1600 cm^{-1} , los cuales son valores característicos para nanotubos de carbono de acuerdo con lo que otros autores reportan [105, 120]. La banda D' se observa como un pequeño hombro en el rango de 1620 cm^{-1} [121]. El modo correspondiente al segundo orden denominado G' puede ser observado en el rango de 2450 a 2700 cm^{-1} aproximadamente y han sido reportados por Antunes y colaboradores (2006), estos autores sugieren que un aumento en la relación IG'/IG indica mayor cristalinidad, si vamos a las tablas VIII y IX, el valor más alto de $IG'/IG = 0.3654$ que corresponde a la síntesis a $T=750$ y usando etanol como precursor lo que confirma lo reportado por Antunes [94]. Se puede considerar que la intensidad y el ancho de la banda G' se debe a la presencia de nanoestructuras alargadas de carbono con diámetros grandes, además la similitud del ancho de las bandas D y G puede indicar diámetros parecidos en los CNTs obtenidos por ambos precursores.

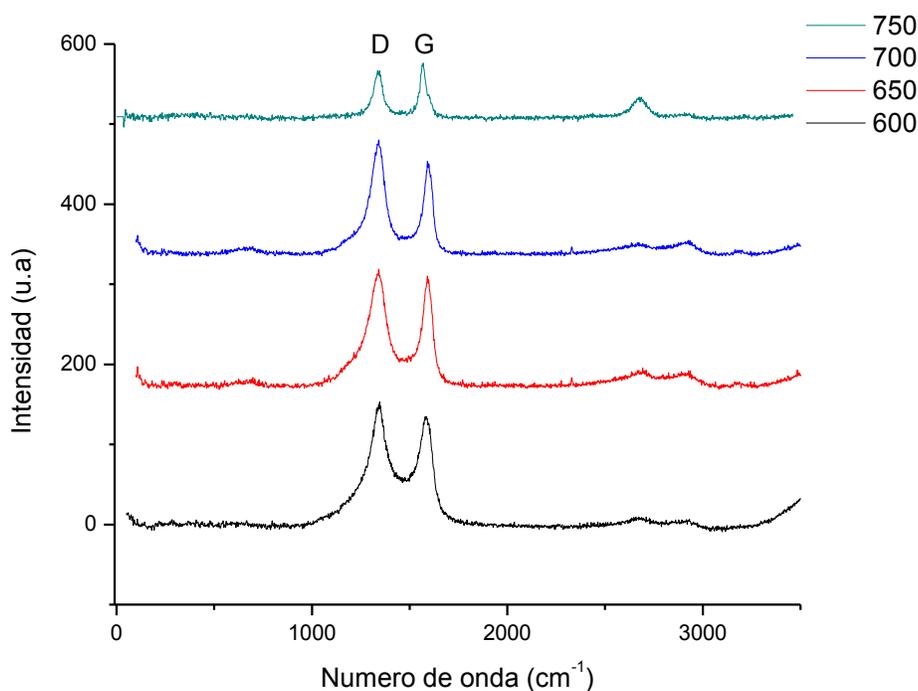


Figura 42. Espectro Raman para las muestras a partir de etanol.

Tabla VIII. Valores para las bandas características de CNTs.

Etanol								
T	D	G	G'	ID	IG	IG'	ID/IG	IG'/IG
600	1347.86797	1579.8331	2672.51352	152.937093	134.944864	8.59148098	1.14045891	0.0636666
650	1341.52391	1591.2223	2693.47668	145.324725	136.295075	21.8440674	1.06423385	0.16027041
700	1341.35407	1591.92377	2673.39763	142.332869	115.423265	14.038139	1.23393257	0.12162313
750	1336.59893	1568.94593	2677.77546	57.5684905	66.9359106	24.428493	0.86167884	0.36545912

El espectro Raman para las muestras sintetizadas a partir de butanol (Fig. 43) muestra además de las bandas D y G, las frecuencias del modo de respiración radial (RBM) sensibles a la resonancia de nanoestructuras de diámetros muy pequeños como los nanotubos de pared única de acuerdo a lo reportado por otros autores [95, 115]. Tomando en cuenta el RBM y lo que se muestran en las micrografías (Fig.29) en las que se observan estructuras en dos rangos de diámetros, nos hace sugerir que en estas muestras se dió el crecimiento de SWCNTs y de MWCNTs.

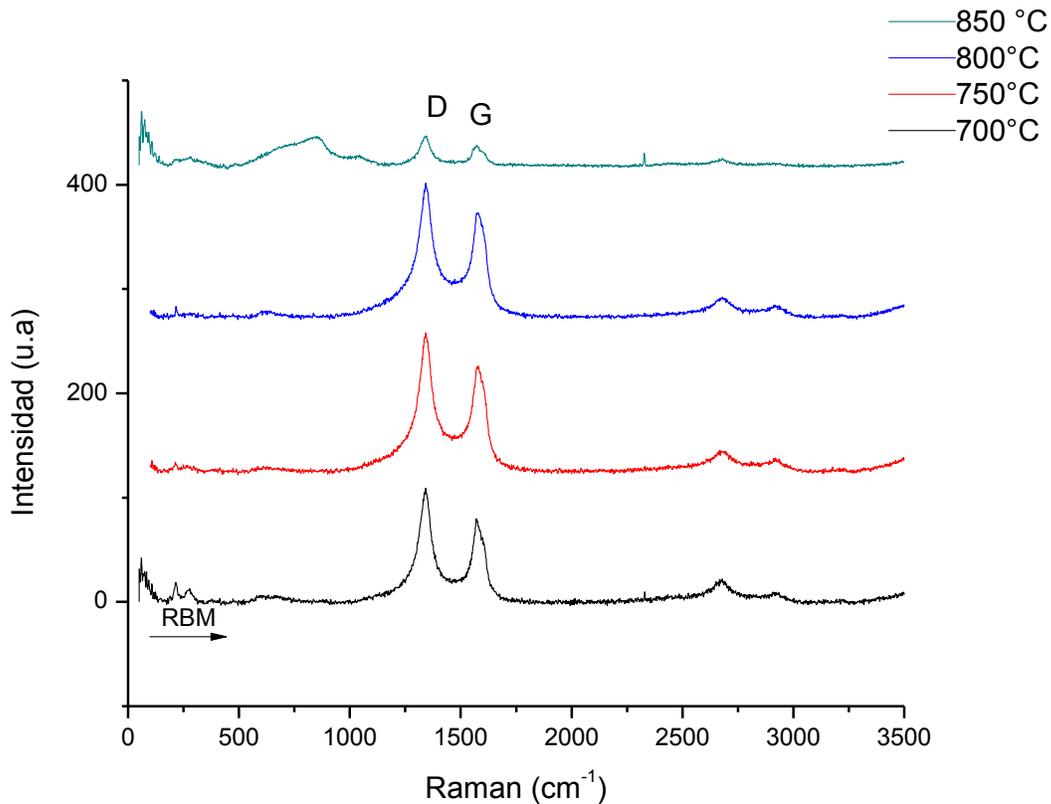


Figura 43. Espectro Raman para las muestras sintetizadas a partir de butanol.

Tabla IX. Valores para las bandas características de CNTs.

Butanol								
T	D	G	G'	ID	IG	IG'	ID/IG	IG'/IG
700	1342.2169	1570.65294	2678.90252	109.14886	80.2007307	22.1663348	1.36094595	0.2763857
750	1342.34511	1579.89315	2669.02279	131.972462	100.510496	19.3747875	1.3130217	0.19276382
800	1342.30207	1576.92696	2679.74895	128.039112	99.3109038	18.4540829	1.28927547	0.18582132
850	1345.195	1572.23893	2679.42898	27.7666259	18.869652	6.37640315	1.47149645	0.33791843

En la tabla X se encuentra resumida la anchura promedio a media altura (FWHM) de las bandas D y G para todas las muestras, el FWHM se encuentra en un rango de 34 – 116, valores aceptables que indican un alto grado de grafitación.

Tabla X. Anchura a media altura para las bandas D y G.

Anchura a media altura (FWHM)			
Precursor	T	D	G
	(°C)	(cm-1)	(cm-1)
Etanol	600	116.49309	99.36175
	650	109.5215	63.39243
	700	86.50179	54.3666
	750	50.72601	34.17368
Butanol	700	72.18488	69.41105
	750	76.43104	55.17289
	800	80.67721	79.47149
	850	57.2168	65.12808

La relación ID/IG es sensible a defectos por lo que se utiliza para medir la pureza estructural de los nanotubos de carbono, un valor pequeño de ID/IG indica un menor número de defectos, si observamos la figura 44 el punto marcado en rojo indica la temperatura de síntesis en la cual se obtuvieron nanoestructuras con una menor cantidad de defectos, para el etanol en T= 750 °C (Fig. 44a) y para butanol en T= 800 °C (Fig. 44b), Velasquez y Colaboradores [122] reportan la síntesis de MWCNTs a partir de una mezcla de etanol – glicerol donde afirman que al aumentar la temperatura de síntesis de los CNTs, la intensidad en la banda D decrece con lo cual la relación de intensidades se ve disminuida. En la síntesis de CNMs a partir de etanol se observa el mismo comportamiento, sin embargo no es el mismo caso para los CNMs donde se utilizó butanol como precursor.

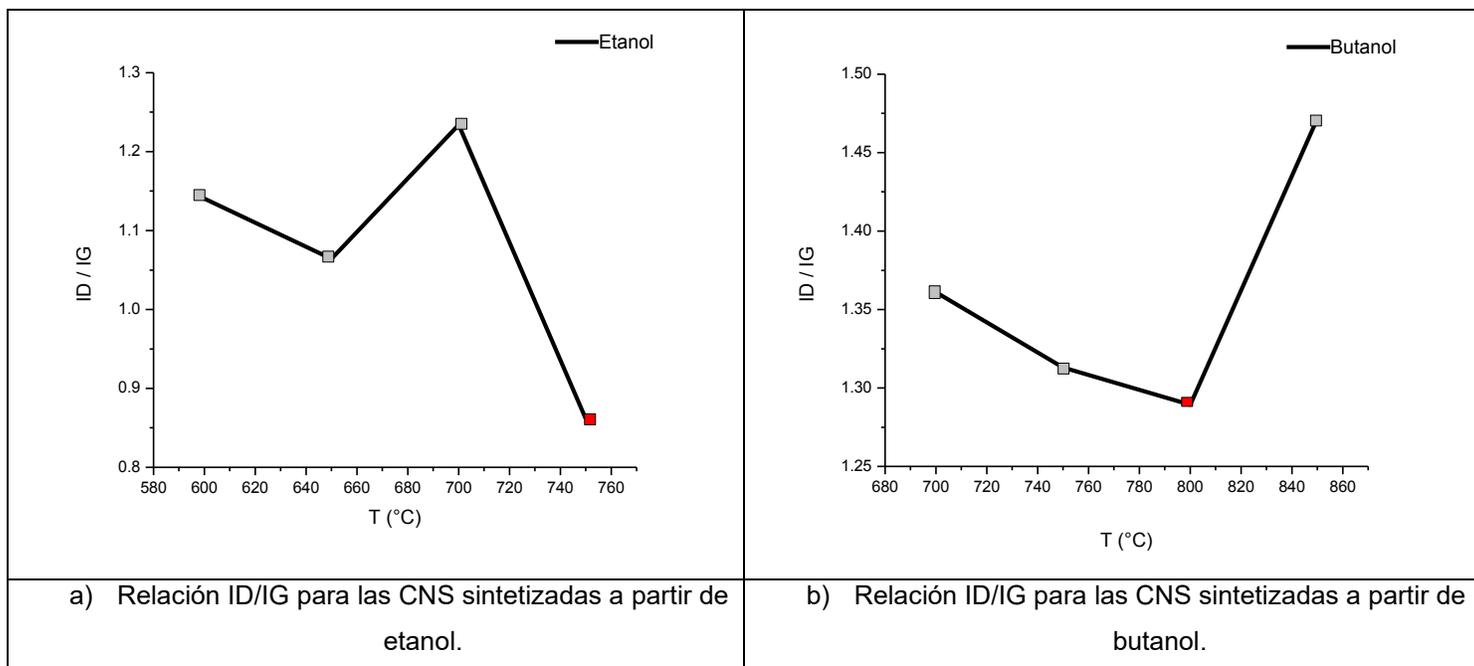


Figura 44. Relación ID/IG respecto a la temperatura para todas las muestras.

CONCLUSIONES

- Fue posible la producción de nanomateriales de carbono incorporando los principios básicos de la química verde y de sustentabilidad, haciendo uso de precursores con bajo nivel de toxicidad como el etanol y butanol en la síntesis de nanomateriales de carbono mediante el método de deposición química de vapor, obteniendo calidad similar a los reportados donde se utilizan precursores de mayor toxicidad que los alcoholes.
- Se utilizaron los alcoholes etílico y butílico en la síntesis de nanomateriales de carbono como precursores con bajo nivel de toxicidad, haciendo uso del método de deposición química de vapor; empleando los principios básicos de química verde y sustentabilidad.
- La síntesis se realizó bajo distintas condiciones de temperatura y tiempos de reacción.
- Se caracterizaron los nanomateriales obtenidos mediante microscopía electrónica de barrido, espectroscopia de energía dispersa, espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier, difracción de rayos X y espectroscopia Raman.
- Se analizaron los resultados de las técnicas de caracterización para encontrar las mejores condiciones de síntesis de los nanomateriales de carbono.
- Las mejores condiciones de síntesis al utilizar etanol como precursor se encontraron en 750 °C, a esa temperatura la relación I_D/I_G es menor en comparación con las relaciones de las bandas a las otras temperaturas utilizadas, lo que indica un menor número de defectos en los CNTs que se

sintetizan a esta temperatura. Los CNTs obtenidos a 750°C presentan mayor alineación y diámetros menores a 150 nm.

- Las mejores condiciones de síntesis para obtener MWCNT a partir de butanol se encontraron en 800°C, al trabajar en un rango cercano a esta temperatura la relación I_D/I_G en Raman es baja en comparación con las relaciones de las bandas a las otras temperaturas utilizadas, lo que indica un menor número de defectos en los CNTs al utilizar estas condiciones.
- Mediante la técnica de difracción de Rayos X se determinó el tamaño de cristal demostrando que los CNTs obtenidos a partir de etanol son más cristalinos que los obtenidos a partir de butanol, debido a que presentan un tamaño de cristal mayor.
- El análisis de EDS demostró que todas las muestras presentan un alto contenido de carbono además de la presencia de otros elementos químicos como oxígeno y hierro en mínima cantidad.
- El análisis EDS arrojó que las muestras sintetizadas a partir de butanol a una $T=800$ °C no contienen otros elementos químicos que no sean carbono, además presentan diámetros que van desde los 50 nm.
- EL análisis de los espectros Raman confirma la presencia de nanotubos de carbono multicapa en todas las muestras. La presencia de las bandas RBM en los CNTs obtenidos de butanol sugiere la presencia de nanotubos de pared única.
- Utilizar la técnica CVD en conjunto con alcoholes alifáticos como fuente de carbono permitió realizar una síntesis limpia de nanoestructuras.

- Utilizar acero inoxidable como catalizador hizo al proceso poco contaminante porque no hay producción de residuos sólidos, además de sustentable porque la barra de acero se puede reutilizar hasta agotar su tiempo de vida útil.
- Las diferentes técnicas de caracterización utilizadas permitieron identificar que el tipo de nanoestructuras de carbono que predominan son nanotubos de carbono.

APÉNDICE

La investigación realizada permitió la divulgación de los datos como ponencias en congresos nacionales e internacionales, así como en la publicación de dos artículos en revistas indexadas. A continuación se citan las participaciones.

“Carbon Nanotubes Synthesis from Four Different Organic precursors by CVD”

Revista: Materials Research Society Proceedings.

doi: <http://dx.doi.org/10.1557/opl.2016.53>

Published online: 14 April 2016

“MWCNTs Synthesis from butanol, diethyl ether, ethyl acetate and hexane by chemical vapor deposition with a stainless steel core as catalyst”

Revista: Superficies y vacío, vol. 28, num.4, diciembre, 2015 pp.108-110.

ISSN: 1665-3521.

- 4ta Reunión Anual de la División de Materia Condensada (CMD) de la Sociedad Mexicana de Física. UNAM.
- 5th International Symposium on Bioengineering.
- XXIV International Materials Research Congress (IMRC).
- VIII International Conference on Surfaces Materials and Vacuum (ICSMV).
- 10 Congreso Estatal de Ciencia, Tecnología e Innovación (CECTI).
- 12 Foro de Materiales organizado por el Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la UMSNH.
- XXII Reunión de la Academia Mexicana de Química Orgánica (AMQO).
- XXXVII Encuentro Nacional de la Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química (AMIDIQ).
- XXV International Materials Research Congress (IMRC).
- The American Society of Mechanical Engineers (ASME).
- 11 Congreso Estatal de Ciencia, Tecnología e Innovación de la SICDET.
- IX International Conference on Surfaces Materials and Vacuum (ICSMV).

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Terrones, M., *La nanotecnología del carbono*. Academia Mexicana de Ciencias, 2003. **54**(1): p. 30-39.
2. Mendoza, D., *Nanomateriales*. Academia Mexicana de Ciencias, 2003. **54**(1): p. 23-29.
3. González, C.R. and O.V. Kharissova, *Propiedades y aplicaciones del grafeno*. Ingenierías, 2008. **11**(38): p. 2.
4. Salinas-EstevanéA, P. and E.M.S. CervantesB, *La química verde en la síntesis de nanoestructuras*. Ingenierías, 2012. **15**(54): p. 7.
5. Anastas, P.T. and J.C. Warner, *Green chemistry: theory and practice*. 2000: Oxford university press.
6. González Velázquez, V.J., *Nanomateriales de carbono, síntesis, funcionalización y aplicaciones*. 2015.
7. Blanco Bea, D., et al., *Nanomedicina: aspectos generales de un futuro promisorio*. Revista Habanera de Ciencias Médicas, 2011. **10**(3): p. 0-0.
8. Mora, I.B., *Síntesis y caracterización de nanomateriales 0D, 1D Y 2D*. 2013, Universidad Autónoma de Madrid.
9. Tascón, J.M., *Materiales de carbono: estructuras y formas*. Opt. Pura Apl, 2007. **40**(2): p. 149-159.
10. Terrones, H., *Nanoestructuras con curvatura*. Academia Mexicana de Ciencias, 2003. **54**(1): p. 40-52.
11. Basiuk, E.V. and V.A. Basiuk, *Green chemistry of carbon nanomaterials*. Journal of nanoscience and nanotechnology, 2014. **14**(1): p. 644-672.
12. Ahn, S.N., et al., *Epoxy/amine-functionalized short-length vapor-grown carbon nanofiber composites*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2008. **46**(22): p. 7473-7482.
13. Maubert, M., et al., *Nanoturbos de carbono: La era de la nanotecnología*. Razón y palabra, 2009(68): p. 17.
14. Dresselhaus, M.S. and P. Avouris, *Introduction to carbon materials research*, in *Carbon nanotubes*. 2001, Springer. p. 1-9.
15. Sánchez, C.M., *Producción industrial y aplicaciones de nanofibras de carbono*. Informe técnico. Madrid, España: Grupo Antolín Ingeniería SA, 2005.
16. Kharissova, O.V. and U.O. Méndez, *La estructura del fullereno C60 y sus aplicaciones*. Ciencia UANL, 2002(4): p. 475-479.
17. Vasilievna Kharissova, O., *Obtención de los nanotubos alineados mediante irradiación de microondas*. Ciencia UANL, 2007. **10**(3).
18. Cerveto, A.I., et al., *Obtención de nanotubos de carbono por el método de deposición en fase vapor*. Revista CENIC Ciencias Químicas, 2008. **39**(3): p. 131-3.
19. BalandrÁN-Quintana, R.R., et al., *Nanotubos de carbono y bionanotecnología*. Interciencia, 2008. **33**(5): p. 331-336.
20. Vasilievna Kharissova, O., *Nanoestructuras de carbono con diferentes grupos funcionales*. Celerinet, 2013. **1**: p. 89-96.

21. De Volder, M.F., et al., *Carbon nanotubes: present and future commercial applications*. Science, 2013. **339**(6119): p. 535-539.
22. Niyogi, S., et al., *Chemistry of single-walled carbon nanotubes*. Accounts of Chemical Research, 2002. **35**(12): p. 1105-1113.
23. Ruoff, R.S. and D.C. Lorents, *Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes*. carbon, 1995. **33**(7): p. 925-930.
24. Dai, H., *Carbon nanotubes: opportunities and challenges*. Surface Science, 2002. **500**(1): p. 218-241.
25. Zhou, W., et al., *Synthesis, Structure, and Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes*. Advanced Materials, 2009. **21**(45): p. 4565-4583.
26. Delgado, J.L., M.Á. Herranz, and N. Martín. *Nanoestructuras de carbono: un nuevo desafío científico*. in *Anales de Química*. 2007.
27. Teo, K.B., et al., *Catalytic synthesis of carbon nanotubes and nanofibers*. Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology, 2003. **10**(1).
28. E. Tarazona, W.G., I. Vásquez, *Ingeniería de nanomateriales: Nanotubos de carbono* Revista del Instituto Interdisciplinario de Ciencia y Tecnología de los Materiales, 2012. **1**(1): p. 35-40.
29. Thostenson, E.T., Z. Ren, and T.-W. Chou, *Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review*. Composites science and technology, 2001. **61**(13): p. 1899-1912.
30. Fernando, A.Q., *Estructura y síntesis de nanotubos de carbono*. Monografía. Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Lima, 2005.
31. Torres-Silva, H. and J. López-Bonilla, *Aspectos quirales del grafeno*. Ingeniare. Revista chilena de ingeniería, 2011. **19**(1): p. 67-75.
32. González Carmona José, V.H.M.A., Guinea Francisco., *Electrónica del grafeno*. Investigación y ciencia, 2010. **408**: p. 42-49.
33. Martínez-Guerra E, C.-Q.M., de Coss R., *Grafeno: un paso hacia el futuro*. Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencia y Nanotecnología, 2009. **2**(1).
34. De Jong, K.P. and J.W. Geus, *Carbon nanofibers: catalytic synthesis and applications*. Catalysis Reviews, 2000. **42**(4): p. 481-510.
35. Sebastián, D., *Estructura y propiedades de las nanofibras de carbon. Aplicación como soporte de electrocatalizadores*. Universidad de Zaragoza. 2011, Tesis Doctoral.
36. Andrade Espinosa, G., *Activación y Caracterización de Materiales Nanoestructurados (CNx y CST): Remoción de Cadmio*. 2007.
37. Terrones, H., et al., *Graphitic cones in palladium catalysed carbon nanofibres*. Chemical physics letters, 2001. **343**(3): p. 241-250.
38. Hirata, A., M. Igarashi, and T. Kaito, *Study on solid lubricant properties of carbon onions produced by heat treatment of diamond clusters or particles*. Tribology International, 2004. **37**(11): p. 899-905.
39. Delgado, J.L., M.Á. Herranz, and N. Martín, *The nano-forms of carbon*. Journal of Materials Chemistry, 2008. **18**(13): p. 1417-1426.
40. Son, Y.-W., M.L. Cohen, and S.G. Louie, *Half-metallic graphene nanoribbons*. Nature, 2006. **444**(7117): p. 347-349.
41. Cai, J., et al., *Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons*. Nature, 2010. **466**(7305): p. 470-473.

42. Enyashin, A.N. and A.L. Ivanovskii, *Functionalization of carbon nanotubes by covalently bonded graphite nanoplatelets: a theoretical study*. Mendeleev Communications, 2007. **17**(4): p. 199-201.
43. Dai, H., *Nanotube growth and characterization*, in *Carbon Nanotubes*. 2001, Springer. p. 29-53.
44. Liu, Z., et al., *Carbon nanotubes in biology and medicine: in vitro and in vivo detection, imaging and drug delivery*. Nano research, 2009. **2**(2): p. 85-120.
45. Rivas, M.J., J.R. Ganzer, and M.L. Cosme, *Aplicaciones actuales y futuras de los nanotubos de carbono*. Vt11 (Fundación madri+ d para el conocimiento, Madrid, 2007).
46. Kumar, M. and Y. Ando, *Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: a review on growth mechanism and mass production*. Journal of nanoscience and nanotechnology, 2010. **10**(6): p. 3739-3758.
47. García Gutiérrez, Á.P., *Síntesis y caracterización de materiales híbridos basados en nanotubos de carbono*. 2013.
48. Meyyappan, M., et al., *Carbon nanotube growth by PECVD: a review*. Plasma Sources Science and Technology, 2003. **12**(2): p. 205.
49. Dresselhaus, M.S., G. Dresselhaus, and P.C. Eklund, *Science of fullerenes and carbon nanotubes: their properties and applications*. 1996: Academic press.
50. Hernández, Y., et al., *Síntesis de nanotubos de carbono por el método de arco de descarga eléctrica*. REVISTA COLOMBIANA DE FÍSICA, 2004. **36**(2).
51. Blas, E.S., et al., *Materiales nanocarbonosos: nanotubos y nanofibras de carbono, aspectos básicos y métodos de producción*. Ingeniería química, 2004(417): p. 200-208.
52. Jasti, R. and C.R. Bertozzi, *Progress and challenges for the bottom-up synthesis of carbon nanotubes with discrete chirality*. Chemical physics letters, 2010. **494**(1): p. 1-7.
53. Soghрати, E., et al., *Preparation and characterization of Co-Mo catalyst supported on CNT coated cordierite monoliths utilized for naphta HDS process*. Procedia Engineering, 2012. **42**: p. 1484-1492.
54. Dresselhaus, M.S. and M. Endo, *Relation of carbon nanotubes to other carbon materials*, in *Carbon nanotubes*. 2001, Springer. p. 11-28.
55. Peigney, A., et al., *Carbon nanotubes grown in situ by a novel catalytic method*. Journal of materials research, 1997. **12**(03): p. 613-615.
56. Choy, K., *Chemical vapour deposition of coatings*. Progress in materials science, 2003. **48**(2): p. 57-170.
57. Lyu, S.C., et al., *Large-scale synthesis of high-quality double-walled carbon nanotubes by catalytic decomposition of n-hexane*. The Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(7): p. 2192-2194.
58. Cheng, H., et al., *Large-scale and low-cost synthesis of single-walled carbon nanotubes by the catalytic pyrolysis of hydrocarbons*. Applied Physics Letters, 1998. **72**(25): p. 3282-3284.
59. Sadeghian, Z., *Large-scale production of multi-walled carbon nanotubes by low-cost spray pyrolysis of hexane*. New carbon materials, 2009. **24**(1): p. 33-38.

60. Su, L., et al., *Continuous production of single-wall carbon nanotubes by spray pyrolysis of alcohol with dissolved ferrocene*. Chemical physics letters, 2006. **420**(4): p. 421-425.
61. Flahaut, E., et al., *Synthesis of single-walled carbon nanotubes using binary (Fe, Co, Ni) alloy nanoparticles prepared in situ by the reduction of oxide solid solutions*. Chemical physics letters, 1999. **300**(1): p. 236-242.
62. Ci, L., et al., *Double wall carbon nanotubes promoted by sulfur in a floating iron catalyst CVD system*. Chemical physics letters, 2002. **359**(1): p. 63-67.
63. Liu, B., et al., *Single-walled carbon nanotubes produced by catalytic chemical vapor deposition of acetylene over Fe–Mo/MgO catalyst*. Chemical physics letters, 2004. **383**(1): p. 104-108.
64. Tang, S., et al., *Controlled growth of single-walled carbon nanotubes by catalytic decomposition of CH₄ over Mo/Co/MgO catalysts*. Chemical physics letters, 2001. **350**(1): p. 19-26.
65. Grüneis, A., et al., *High quality double wall carbon nanotubes with a defined diameter distribution by chemical vapor deposition from alcohol*. Carbon, 2006. **44**(15): p. 3177-3182.
66. Terrones, M., et al., *Metal particle catalysed production of nanoscale BN structures*. Chemical physics letters, 1996. **259**(5): p. 568-573.
67. Zillia, D., et al. *SÍNTESIS DE NANOTUBOS DE CARBONO MEDIANTE UN PROCESO DE DEPOSICIÓN QUÍMICA EN FASE VAPOR*. in *Jornadas Sam, Conamet, Simposio Materia*.
68. Chiashi, S., et al., *Cold wall CVD generation of single-walled carbon nanotubes and in situ Raman scattering measurements of the growth stage*. Chemical physics letters, 2004. **386**(1): p. 89-94.
69. Rashid, H.U., et al., *CATALYST ROLE IN CHEMICAL VAPOR DEPOSITION (CVD) PROCESS: A REVIEW*. Rev. Adv. Mater. Sci, 2015. **40**: p. 235-248.
70. Maruyama, S., et al., *Low-temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol*. Chemical physics letters, 2002. **360**(3): p. 229-234.
71. Peng, F., C. Hu, and Z. Jiang, *Novel ploy (vinyl alcohol)/carbon nanotube hybrid membranes for pervaporation separation of benzene/cyclohexane mixtures*. Journal of membrane science, 2007. **297**(1): p. 236-242.
72. McMurry, J., *Química Orgánica, 5ª. Edición, México, Ed. International Thomson Editores, SA de CV, 2001*.
73. Zhang, J., et al. *Butanol production of Clostridium pasteurianum SE-5 from transesterification reaction solution using fermentation and extraction coupling system*. in *Materials for Renewable Energy and Environment (ICMREE), 2013 International Conference on*. 2014. IEEE.
74. Ezeji, T.C., N. Qureshi, and H.P. Blaschek, *Bioproduction of butanol from biomass: from genes to bioreactors*. Current opinion in biotechnology, 2007. **18**(3): p. 220-227.
75. Nielsen, D.R., et al., *Engineering alternative butanol production platforms in heterologous bacteria*. Metabolic engineering, 2009. **11**(4): p. 262-273.
76. Rajchenberg-Ceceña, E., et al., *Producción Microbiológica de Butanol*. BioTecnología, 2009. **13**: p. 26-37.

77. Wong, B.K.a.S.S., *Ten Years of Green Nanotechnology*. American Chemical Society, 2013: p. 10.
78. Kumar, M. and Y. Ando. *Carbon nanotubes from camphor: an environment-friendly nanotechnology*. in *Journal of Physics: Conference Series*. 2007. IOP Publishing.
79. Karn B., W.S., *Ten Years of Green Nanotechnology In Sustainable Nanotechnology and the Environment*. 2013.
80. Ramírez, M.A.Y., A.G. García, and M.Á.M. Cordero, *La química verde en México*. Gaceta ecológica, 2004(72): p. 35-44.
81. Linthorst, J., *An overview: origins and development of green chemistry*. Foundations of Chemistry, 2010. **12**(1): p. 55-68.
82. Anastas, P. and N. Eghbali, *Green chemistry: principles and practice*. Chemical Society Reviews, 2010. **39**(1): p. 301-312.
83. Anastas, P.T. and J.C. Warner, *Principles of green chemistry*. Green chemistry: Theory and practice, 1998: p. 29-56.
84. Skoog, D.A., et al., *Principios de análisis instrumental*. 2008: Cengage Learning.
85. Goldstein, J., et al., *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis: a text for biologists, materials scientists, and geologists*. 2012: Springer Science & Business Media.
86. Mendieta Anzures, M.D.R., *Depósito y caracterización de nanopartículas de Au por descarga de plasma sobre sustratos de CY Al2O3*, in *Ciencia de los Materiales*. 2009, Instituto Politecnico Nacional: ipn.mx. p. 84.
87. Vázquez, S.B. and I.E. Cabrera, *Microscopía electrónica de barrido*. Introducción a la microscopía electrónica, 2012. **1**: p. 1-30.
88. Willard, H.H., et al., *Métodos instrumentales de análisis*, ed. N.G. P. 1991: Grupo Editorial Iberoamérica.
89. Pavia, D., et al., *Introduction to spectroscopy*. 4 ed. 2009: Cengage Learning.
90. Monshi, A., M.R. Foroughi, and M.R. Monshi, *Modified Scherrer equation to estimate more accurately nano-crystallite size using XRD*. World Journal of Nano Science and Engineering, 2012. **2**(03): p. 154.
91. Dean, J.A.M., et al., *Métodos instrumentales de análisis*. 1990: Compañía Editorial Continental.
92. Costa, S., et al., *Characterization of carbon nanotubes by Raman spectroscopy*. Mater Sci Poland, 2008. **26**(2): p. 433-441.
93. Santoro, G. and C. Domingo, *Espectroscopía Raman de nanotubos de carbono*. 2007.
94. Antunes, E., et al., *Influence of diameter in the Raman spectra of aligned multi-walled carbon nanotubes*. Carbon, 2007. **45**(5): p. 913-921.
95. Murakami, Y., et al., *Characterization of single-walled carbon nanotubes catalytically synthesized from alcohol*. Chemical Physics Letters, 2003. **374**(1): p. 53-58.
96. Inami, N., et al., *Synthesis-condition dependence of carbon nanotube growth by alcohol catalytic chemical vapor deposition method*. Science and Technology of Advanced Materials, 2007. **8**(4): p. 292-295.

97. Oshima, H., et al., *Novel and simple synthesis method for submillimeter long vertically aligned single-walled carbon nanotubes by no-flow alcohol catalytic chemical vapor deposition*. Japanese Journal of Applied Physics, 2008. **47**(4R): p. 1982.
98. Bystrzejewski, M., et al., *Systematic studies on carbon nanotubes synthesis from aliphatic alcohols by the CVD floating catalyst method*. Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 2009. **17**(3): p. 298-307.
99. Ordoñez-Casanova, E.G., et al., *Synthesis of carbon nanotubes of few walls using aliphatic alcohols as a carbon source*. Materials, 2013. **6**(6): p. 2534-2542.
100. Mendoza, D., P. Santiago, and E.R. Pérez, *Carbon nanotubes produced from hexane and ethanol*. Revista mexicana de física, 2006. **52**(1): p. 1.
101. Yong, Z., L. Fang, and Z. Zhi-Hua, *Synthesis of heterostructured helical carbon nanotubes by iron-catalyzed ethanol decomposition*. Micron, 2011. **42**(6): p. 547-552.
102. Sinha, N., et al., *Carbon nanotube thin film field emitting diode: understanding the system response based on multiphysics modeling*. Journal of Computational and Theoretical Nanoscience, 2007. **4**(3): p. 535-549.
103. Shang, N., et al., *Uniform carbon nanoflake films and their field emissions*. Chemical physics letters, 2002. **358**(3): p. 187-191.
104. Jin-Long, L. and L. Hong-yun, *Influence of tensile pre-strain and sensitization on passive films in AISI 304 austenitic stainless steel*. Materials Chemistry and Physics, 2012. **135**(2): p. 973-978.
105. Belin, T. and F. Epron, *Characterization methods of carbon nanotubes: a review*. Materials Science and Engineering: B, 2005. **119**(2): p. 105-118.
106. Misra, A., et al., *FTIR studies of nitrogen doped carbon nanotubes*. Diamond and related materials, 2006. **15**(2): p. 385-388.
107. Shanmugaraj, A., et al., *Physical and chemical characteristics of multiwalled carbon nanotubes functionalized with aminosilane and its influence on the properties of natural rubber composites*. Composites Science and Technology, 2007. **67**(9): p. 1813-1822.
108. Cesteros, L., *Aplicaciones de la FTIR al estudio de las interacciones polímero-polímero*. Revista Iberoamericana de polímeros, 2004. **5**(1): p. 111-132.
109. Jung, Y.S. and D.Y. Jeon, *Surface structure and field emission property of carbon nanotubes grown by radio-frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition*. Applied surface science, 2002. **193**(1): p. 129-137.
110. Teng, L.-h., *IR study on surface chemical properties of catalytic grown carbon nanotubes and nanofibers*. Journal of Zhejiang University SCIENCE A, 2008. **9**(5): p. 720-726.
111. Stobinski, L., et al., *Multiwall carbon nanotubes purification and oxidation by nitric acid studied by the FTIR and electron spectroscopy methods*. Journal of Alloys and Compounds, 2010. **501**(1): p. 77-84.
112. Li, W., et al., *Preparation and characterization of multiwalled carbon nanotube-supported platinum for cathode catalysts of direct methanol fuel cells*. The Journal of Physical Chemistry B, 2003. **107**(26): p. 6292-6299.

113. Liang, Y., et al., *Preparation and characterization of multi-walled carbon nanotubes supported PtRu catalysts for proton exchange membrane fuel cells*. Carbon, 2005. **43**(15): p. 3144-3152.
114. Mahanandia, P., et al., *Synthesis of multi-wall carbon nanotubes by simple pyrolysis*. Solid State Communications, 2008. **145**(3): p. 143-148.
115. Shiratori, Y., H. Hiraoka, and M. Yamamoto, *Vertically aligned carbon nanotubes produced by radio-frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition at low temperature and their growth mechanism*. Materials chemistry and physics, 2004. **87**(1): p. 31-38.
116. Shane, M. and M. Mecartney, *Sol-gel synthesis of zirconia barrier coatings*. Journal of Materials Science, 1990. **25**(3): p. 1537-1544.
117. Ensafi, A.A., A.R. Allafchian, and B. Rezaei, *Multiwall carbon nanotubes decorated with FeCr₂O₄, a new selective electrochemical sensor for amoxicillin determination*. Journal of Nanoparticle Research, 2012. **14**(11): p. 1-11.
118. Allen, G., K. Hallam, and J. Jutson, *X-ray diffraction studies of solid solutions of Cr-, Mn-, Fe-, Co-, and Ni-containing transition metal spinel oxides*. Powder Diffraction, 1995. **10**(03): p. 214-220.
119. Cao, A., et al., *X-ray diffraction characterization on the alignment degree of carbon nanotubes*. Chem Phys Lett, 2001. **344**(1): p. 13-17.
120. Botello-Méndez, A., et al., *Controlling the dimensions, reactivity and crystallinity of multiwalled carbon nanotubes using low ethanol concentrations*. Chemical Physics Letters, 2008. **453**(1): p. 55-61.
121. Delhaes, P., et al., *A comparison between Raman spectroscopy and surface characterizations of multiwall carbon nanotubes*. Carbon, 2006. **44**(14): p. 3005-3013.
122. Velasquez, M., et al., *Chemical and morphological characterization of multi-walled-carbon nanotubes synthesized by carbon deposition from an ethanol-glycerol blend*. Diamond and Related Materials, 2014. **50**: p. 38-48.

ANEXOS

- I- Hoja de seguridad del etanol.**
- II- Hoja de seguridad del benceno.**
- III- Hoja de seguridad del butanol.**