



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE  
HIDALGO

---

---



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

TESIS:

**“SINTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO A PARTIR DE  
POLIESTIRENO EXPANDIDO APLICANDO LOS PRINCIPIOS DE QUÍMICA  
VERDE”**

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

Presenta:

Ing. David Ricardo Poiré de la Cruz.

Director de Tesis

Dra. Lada Domratcheva Lvova

Co-Director

Dr. Luis Béjar Gómez

Morelia Michoacán noviembre de 2021.

---

---

## DEDICATORIA Y AGRADECIMIENTOS

Este trabajo está dedicado a mis padres que han sido una gran influencia en mi vida para alcanzar esta meta, a mi padre con especial cariño esperando se sienta orgulloso y contento. A mi madre que aún me brinda su apoyo a pesar de la distancia.

A Alhelí Hernández Pérez y a la “Gorda” que han estado conmigo en las buenas y en las malas.

A la Dra. Lada Domratcheva Lvova por la confianza y paciencia que tuvo con en su servidor y por ayudarme a desenvolverme tanto académica como profesionalmente.

Al Dr. Luis Béjar Gómez por el apoyo y la confianza depositada en mi persona.

A los Dres., maestros y técnicos; Dr. Leandro García Morales, Dr. Luis Zamora Peredo, Dr. Orlando Hernández Cristóbal, a la Maestra María Remedios Cisneros Magaña y a la Maestra María de Lourdes Mondragón Sánchez.

Se agradece al comité tutorial: Dra. Domratcheva Lvova, Lada Dr. Béjar Gómez Luis, Dra. Aguilar Corona Alicia, al Dr. Soriano Peña Juan Felipe y a la M. C. García Ruiz.

Al grupo de trabajo: Diana García, Judith Gutiérrez, Madaí Torres, Luis Ignacio, Jaime Guzmán, Francisco Granados y Jesús Contreras, este último por siempre tener el tiempo y la disposición para escucharme, guiarme y aconsejarme en el desarrollo del proyecto.

Agradezco el apoyo a:

- ❖ La Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo y al Departamento de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Mecánica.
- ❖ CONACYT por la beca brindada.
- ❖ La Universidad Veracruzana y al Centro de Investigaciones en Micro y Nanotecnología.
- ❖ Al Instituto Tecnológico de Morelia y al Departamento de Posgrado de la carrera de Ingeniería en Materiales.
- ❖ La ENES UNAM Campus Morelia.

## RESUMEN

En la búsqueda de nuevas alternativas para la obtención de nanoestructuras de carbono mediante procesos que sean más económicos, amigables con el medio ambiente y escalables a nivel industrial; la deposición química de vapor, es un método el cual puede cumplir estos criterios. En el presente trabajo proponemos la síntesis de nanoestructuras de carbono a partir de poliestireno expandido como precursor, tomando en cuenta los principios de la química verde y con la ayuda del diseño de experimentos de Taguchi que es una herramienta estadística que nos permitió optimizar el proceso de deposición química de vapor, con la finalidad de probar que el uso del poliestireno expandido es una fuente sustentable de carbono con la presencia y ausencia de un catalizador reutilizable AISI 304. Las muestras obtenidas se caracterizaron a través de microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de energía dispersa y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, difracción de rayos X y espectroscopía RAMAN.

**Palabras clave:** nanoestructuras de carbono, esferas de carbono, diseño de experimentos deposición química de vapor y química verde.

## **ABSTRACT**

In the search for new alternatives for obtaining carbon nanostructures through processes that are more economical, environmentally friendly and scalable at industrial level, chemical vapor deposition is a method which can meet these criteria. In the present work we propose the synthesis of carbon nanostructures from expanded polystyrene as a precursor, taking into account the principles of green chemistry and with the help of Taguchi's design of experiments which is a statistical tool that allowed us to optimize the chemical vapor deposition process, in order to prove that the use of expanded polystyrene is a sustainable source of carbon with the presence and absence of a reusable catalyst AISI 304. The obtained samples were characterized through scanning electron microscopy, and energy disperse spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction and RAMAN spectroscopy.

**Key words:** green chemistry, chemical vapor deposition, carbon spheres, design of experiments and carbon nanostructures.

# CONTENIDO

RESUMEN .....	III
ABSTRACT .....	IV
CONTENIDO .....	V
ÍNDICE DE FIGURAS.....	VII
ÍNDICE DE TABLAS.....	IX
INIDICE DE ECUACIONES .....	IX
ABREVIATURAS.....	X
INTRODUCCIÓN .....	11
<b>CAPÍTULO 1 : MARCO TEÓRICO.....</b>	<b>12</b>
1.1 NANOMATERIALES DE CARBONO.....	12
1.1.1 <i>Nanotubos de carbono</i> .....	16
1.1.2 <i>Nanoesferas de carbono</i> .....	17
1.2 MÉTODOS DE SÍNTESIS DE NANOMATERIALES DE CARBONO .....	20
1.2.1 <i>Método de descarga de arco eléctrico</i> .....	20
1.2.2 <i>Método por electrólisis</i> .....	20
1.2.3 <i>Método de ablación láser</i> .....	21
1.2.4 <i>Método de deposición química de vapor</i> .....	21
1.3 SÍNTESIS E IMPACTO AMBIENTAL DE LAS NANOESTRUCTURAS DE CARBONO.....	22
1.3.1 <i>Doce principios de la química verde</i> .....	23
1.3.2 <i>Síntesis verde de nanoestructuras de carbono</i> .....	24
1.4 APLICACIONES DE LOS CNMS.....	25
1.4.1 <i>Aplicaciones de esferas de carbono</i> .....	25
1.4.2 <i>Algunas aplicaciones en mecánica y energía</i> .....	25
1.4.3 <i>Aplicaciones médicas</i> .....	26
1.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	26
1.5.1 <i>Microscopía electrónica de barrido (SEM)</i> .....	27
1.5.2 <i>Espectroscopía de energía dispersa (EDS)</i> .....	29
1.5.3 <i>Difracción de rayos X (XRD)</i> .....	30
1.5.4 <i>Espectroscopía RAMAN</i> .....	31
1.5.5 <i>Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)</i> .....	33
1.6 DISEÑO DE EXPERIMENTOS.....	34
1.6.1 <i>Diseño de experimentos Taguchi</i> .....	35
1.6.2 <i>Metodología para un DOE Taguchi</i> .....	35
1.6.3 <i>Ecuaciones de señal-ruido del DOE Taguchi</i> .....	36
1.6.4 <i>Arreglos Ortogonales más usados</i> .....	37
<b>CAPÍTULO 2 : ESTRUCTURA DE LA INVESTIGACIÓN .....</b>	<b>38</b>
2.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	38
2.2 OBJETIVOS.....	39
2.2.1 <i>Objetivo general</i> .....	39
2.2.2 <i>Objetivos específicos</i> .....	39
2.3 JUSTIFICACIÓN.....	39
2.4 HIPÓTESIS.....	40
<b>CAPÍTULO 3 : METODOLOGÍA .....</b>	<b>41</b>
3.1 DESCRIPCIÓN DE MATERIALES .....	42

3.2 EQUIPO DE CARACTERIZACIÓN UTILIZADO. ....	42
3.2.1 SEM y EDS. ....	42
3.2.2 Difracción de rayos X. ....	43
3.2.3 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier. ....	43
3.2.4 Espectroscopía Raman. ....	44
3.3 SÍNTESIS DE NANOMATERIALES DE CARBONO. ....	44
3.4 DISEÑO DE EXPERIMENTOS. ....	48
3.4.1 Definición del problema. ....	49
3.4.2 Determinación de los factores y niveles para el DOE. ....	49
3.5 SELECCIÓN DE MODELO. ....	50
<b>CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSION .....</b>	<b>51</b>
4.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS OBTENIDAS. ....	51
4.1.1 Caracterización SEM y EDS de las primeras muestras obtenidas del catalizador AISI 304 (barra de acero). ....	51
4.2 CORRIDAS DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS. ....	53
4.2.1 Resultados del primer y segundo DOE. ....	53
4.3 VALIDACIÓN DEL PRIMER Y SEGUNDO DOE. ....	71
4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES. ....	71
4.4.1 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier. ....	72
4.4.2 Espectroscopía Raman. ....	75
4.4.3 Difracción de rayos X. ....	83
<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>86</b>
<b>ACCIONES DE DIFUSIÓN .....</b>	<b>89</b>
<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>91</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>99</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 DIFERENTES ALÓTROPOS Y FORMAS DE CARBONO [7].....	13
FIGURA 2 LÍNEA GENERAL DE TIEMPO DE LOS CNMs [18].....	15
FIGURA 3 A) ARMCHAIR; B) ZIGZAG; C) CHIRAL [23].....	16
FIGURA 4 ORIENTACIÓN DE LAS CAPAS DE GRAFENO EN LAS NANOESFERAS DE CARBONO [25]. ....	17
FIGURA 5 EFECTO DE COALESCENCIA EN NANOESFERAS DE CARBONO [25]. ....	18
FIGURA 6 FORMACIÓN DE ESFERAS DE CARBONO POR NUCLEACIÓN DE ANILLOS PENTAGONALES [30]. ....	19
FIGURA 7 TIPOS DE CURVATURAS PRESENTES EN LAS ESFERAS DE CARBONO: A) NULA; B) POSITIVA Y C) NEGATIVA [25]. ....	19
FIGURA 8 ESQUEMA DE UN REACTOR DE DEPOSICIÓN QUÍMICA DE VAPOR.....	22
FIGURA 9 ESQUEMA DEL PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO DEL SEM [70]. ....	28
FIGURA 10 DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DEL DIFRACTOMETRO [77]. ....	31
FIGURA 11 METODOLOGÍA DEL PROCESO DE SÍNTESIS. ....	41
FIGURA 12 METODOLOGÍA GENERAL DE LA INVESTIGACIÓN.....	42
FIGURA 13 A) SEM INSTITUTO TECNOLÓGICO DE MORELIA E B) SEM CAMPUS UNAM. ....	43
FIGURA 14 DIFRACTOMETRO DE RAYOS X. ....	43
FIGURA 15 ESPECTRÓMETRO INFRARROJO DE TRANSFORMADA DE FOURIER. ....	44
FIGURA 16 ESPECTRÓMETRO RAMAN. ....	44
FIGURA 17 DIAGRAMA DEL PROCESO CVD CON CATALIZADOR. ....	45
FIGURA 18 DIAGRAMA DEL PROCESO CVD SIN CATALIZADOR. ....	45
FIGURA 19 MUESTRAS RESULTANTES RECOLECTADAS DE: A) TUBO DE CUARZO Y B) CATALIZADOR AISI 304.....	46
FIGURA 20 LISTA DE CUMPLIMIENTO DE LOS DE LOS PRINCIPIOS DE LA QUÍMICA VERDE. ....	48
FIGURA 21 METODOLOGÍA DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS DE TAGUCHI. ....	49
FIGURA 22 MICROGRAFÍAS DE CSS OBTENIDAS A 900 °C; A) x2500 Y B) x15000. ....	51
FIGURA 23 ANÁLISIS EDS DE CSS OBTENIDAS A 900° C SOBRE EL CATALIZADOR.....	52
FIGURA 24 MICROGRAFÍAS DE CSS OBTENIDAS A 850 °C; A) x2500 Y B) x15000. ....	52
FIGURA 25 ANÁLISIS EDS DE CSS OBTENIDAS A 850° C SOBRE EL CATALIZADOR.....	52
FIGURA 26 MICROGRAFÍAS DE CSS OBTENIDAS A 800 °C; A) x2500 Y B) x15000. ....	53
FIGURA 27 ANÁLISIS EDS DE CSS OBTENIDAS A 800° C SOBRE EL CATALIZADOR.....	53
FIGURA 28 PROCESO DE MEDICIÓN DE LAS NANOESFERAS. ....	55
FIGURA 29 FIGURA 29 MICROGRAFÍA DE LA CORRIDA 1 PRIMER DOE A) x2,500 B) x5,000. ....	58
FIGURA 30 MICROGRAFÍA DE LA CORRIDA 2 PRIMER DOE A) x5000 B) 10,000.....	58
FIGURA 31 MICROGRAFÍA DE LA CORRIDA 3 PRIMER DOE A) x2,500 B) x10,000.....	58
FIGURA 32 MICROGRAFÍA DE LA CORRIDA 4 PRIMER DOE A) x250 B) x5,000.....	59
FIGURA 33 MICROGRAFÍA DE LA CORRIDA 5 PRIMER DOE A) x5000 B) 10,000.....	59
FIGURA 34 MICROGRAFÍA DE LA CORRIDA 6 PRIMER DOE A) x2500 B) x7,500.....	59
FIGURA 35 MICROGRAFÍA DE LA CORRIDA 7 PRIMER DOE A) x2,500 B) x5,000.....	60
FIGURA 36 MICROGRAFÍA DE LA CORRIDA 8 PRIMER DOE A) x2000 B) x5,000.....	60
FIGURA 37 MICROGRAFÍA DE LA CORRIDA 9 PRIMER DOE A) x2,500 B) x7,500.....	60
FIGURA 38 MICROGRAFÍA DE LA CORRIDA 1 SEGUNDO DOE A) x2500 B) x5,000. ....	63
FIGURA 39 MICROGRAFÍA DE LA CORRIDA 2 SEGUNDO DOE A) x2,500 B) x5,000. ....	63
FIGURA 40 MICROGRAFÍA DE LA CORRIDA 3 SEGUNDO DOE A) x2,500 B) x5,000. ....	63
FIGURA 41 MICROGRAFÍA DE LA CORRIDA 4 SEGUNDO DOE A) x2,500 B) x5,000. ....	64
FIGURA 42 MICROGRAFÍA DE LA CORRIDA 5 SEGUNDO DOE A) x2,500 B) x5,000. ....	64
FIGURA 43 MICROGRAFÍA DE LA CORRIDA 6 SEGUNDO DOE A) x2,500 B) x5,000. ....	64
FIGURA 44 MICROGRAFÍA DE LA CORRIDA 7 SEGUNDO DOE A) x2,500 B) x5,000. ....	65
FIGURA 45 MICROGRAFÍA DE LA CORRIDA 8 SEGUNDO DOE A) x2,500 B) x5,000. ....	65
FIGURA 46 MICROGRAFÍA DE LA CORRIDA 9 SEGUNDO DOE A) x2,500 B) x5,000. ....	65
FIGURA 47 MICROGRAFÍAS: A) PRIMER DOE Y SEGUNDO DOE ÓPTIMO. ....	71
FIGURA 48 FTIR DE LAS TRES MUESTRAS OBTENIDAS SOBRE EL CATALIZADOR A 90 MINUTOS. ....	72
FIGURA 49 FTIR DE LAS MUESTRAS OBTENIDAS SOBRE EL CATALIZADOR A 60 MINUTOS. ....	73
FIGURA 50 FTIR DE LAS TRES MUESTRAS OBTENIDAS DE LA SUPERFICIE DEL TUBO DE CUARZO A 60 MINUTOS. ....	74

<i>FIGURA 51 FTIR DE LAS TRES MUESTRAS OBTENIDAS DE LA SUPERFICIE DEL TUBO DE CUARZO A 30 MINUTOS. ....</i>	<i>75</i>
<i>FIGURA 52 ESPECTROSCOPÍA RAMAN DE LAS TRES MUESTRAS OBTENIDAS DE LA SUPERFICIE DEL CATALIZADOR A 90 MINUTOS. ....</i>	<i>76</i>
<i>FIGURA 53 ESPECTROSCOPÍA RAMAN DE LA MUESTRA OBTENIDA DE LA SUPERFICIE DEL CATALIZADOR A 900 °C Y 60 MINUTOS. ....</i>	<i>78</i>
<i>FIGURA 54 ESPECTROSCOPÍA RAMAN DE LA MUESTRA OBTENIDA DE LA SUPERFICIE DEL CATALIZADOR A 900 °C Y 30 MINUTOS. ....</i>	<i>79</i>
<i>FIGURA 55 ESPECTROSCOPÍA RAMAN DE LA MUESTRA OBTENIDA DE LA SUPERFICIE DEL TUBO DE CUARZO A 900 °C Y 90 MINUTOS. ....</i>	<i>80</i>
<i>FIGURA 56 ESPECTROSCOPÍA RAMAN DE LAS TRES MUESTRAS OBTENIDAS DE LA SUPERFICIE DEL TUBO DE CUARZO A 60 MINUTOS.....</i>	<i>81</i>
<i>FIGURA 57 ESPECTROSCOPÍA RAMAN DE LAS MUESTRAS OBTENIDAS DE LA SUPERFICIE DEL TUBO DE CUARZO A 30 MINUTOS. ....</i>	<i>82</i>
<i>FIGURA 58 XRD DE LA MUESTRA OBTENIDA DE LA SUPERFICIE DEL CATALIZADOR A 850 °C Y 90 MINUTOS. ....</i>	<i>83</i>
<i>FIGURA 59 XRD DE LA MUESTRA OBTENIDA DE LA SUPERFICIE DEL CATALIZADOR A 850 °C Y 60 MINUTOS. ....</i>	<i>84</i>
<i>FIGURA 60 XRD DE LA MUESTRA OBTENIDA DE LA SUPERFICIE DEL CATALIZADOR A 850 °C Y 30 MINUTOS. ....</i>	<i>84</i>
<i>FIGURA 61 XRD DE LA MUESTRA OBTENIDA SIN LA PRESENCIA DEL CATALIZADOR A 850 °C Y 90 MINUTOS.....</i>	<i>85</i>
<i>FIGURA 62 XRD DE LA MUESTRA OBTENIDA SIN LA PRESENCIA DEL CATALIZADOR A 850 °C Y 60 MINUTOS.....</i>	<i>85</i>
<i>FIGURA 63 XRD DE LA MUESTRA OBTENIDA SIN LA PRESENCIA DEL CATALIZADOR A 850 °C Y 30 MINUTOS.....</i>	<i>85</i>



## ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1 LOS DOCE PRINCIPIOS DE LA QUÍMICA VERDE [46].	24
TABLA 2 ARREGLOS ORTOGONALES MÁS COMUNES.	37
TABLA 3 DISEÑO DE EXPERIMENTOS Y RESPUESTA ESPERADA.	49
TABLA 4 NIVELES Y FACTORES PARA EL PRIMER Y SEGUNDO DOE.	50
TABLA 5 ARREGLO ORTOGONAL L9 PARA EL PRIMER Y SEGUNDO DOE.	50
TABLA 6 . DIÁMETROS DE NANOESFERAS PARA EL PRIMER DOE, OBTENIDAS DEL CATALIZADOR.	54
TABLA 7 . DIÁMETROS DE NANOESFERAS PARA EL SEGUNDO DOE, OBTENIDAS DEL TUBO DE CUARZO.	55
TABLA 8 DIÁMETRO DE LAS NANOESFERAS POR CORRIDA DEL PRIMER DOE, DE LAS MUESTRAS OBTENIDAS DEL CATALIZADOR AISI 304.	56
TABLA 9 DIÁMETRO DE LAS NANOESFERAS POR CORRIDA DEL SEGUNDO DOE,	61
TABLA 10. RESPUESTA PARA RELACIONES DE SEÑAL A RUIDO SEGUNDO DOE.	66
TABLA 11 RESPUESTA PARA RELACIONES DE SEÑAL A RUIDO SEGUNDO DOE.	67
TABLA 12 ANÁLISIS DE VARIANZA.	69
TABLA 13 ANÁLISIS DE VARIANZA.	70
TABLA 14 RESPUESTAS ESPERADAS Y OBTENIDAS DEL PRIMER Y SEGUNDO DOE.	71
TABLA 15 VALORES Y RELACIÓN DE INTENSIDADES DEL ESPECTRO RAMAN 90 MINUTOS CON CATALIZADOR.	76
TABLA 16 RELACIÓN DE INTENSIDADES $IG'/IG$ [102].	77
TABLA 17 VALORES Y RELACIÓN DE INTENSIDADES DEL ESPECTRO RAMAN 60 MINUTOS CON CATALIZADOR.	78
TABLA 18 VALORES Y RELACIÓN DE INTENSIDADES DEL ESPECTRO RAMAN 30 MINUTOS CON CATALIZADOR.	79
TABLA 19 VALORES Y RELACIÓN DE INTENSIDADES DEL ESPECTRO RAMAN 90 MINUTOS SIN CATALIZADOR.	80
TABLA 20 VALORES Y RELACIÓN DE INTENSIDADES DEL ESPECTRO RAMAN A 60 MINUTOS SIN CATALIZADOR.	81
TABLA 21 VALORES Y RELACIÓN DE INTENSIDADES DEL ESPECTRO RAMAN A 30 MINUTOS SIN CATALIZADOR.	82

## INDICE DE ECUACIONES

ECUACIÓN 1 MÁS GRANDE ES MEJOR.	36
ECUACIÓN 2 MÁS PEQUEÑO ES MEJOR.	36
ECUACIÓN 3 NOMINAL ES MEJOR.	36
ECUACIÓN 4 TAMAÑO DE UNA MUESTRA INFINITA.	54

## ABREVIATURAS

<b>CNMs</b>	Nanomateriales de carbono.	<b>MC</b>	Media de cuadrados.
<b>CNTs</b>	Nanotubos de carbono.	<b>MWCNTs</b>	Nanotubos de carbono multipared.
<b>CSs</b>	Esferas de carbono.	<b>NMs</b>	Nanomateriales.
<b>CVD</b>	Deposición química de vapor.	<b>NPs</b>	Nanopartículas.
<b>DOE</b>	Diseño de experimentos.	<b>SC</b>	Suma de cuadrados.
<b>Ec</b>	Ecuación.	<b>SEM</b>	Microscopía Electrónica de Barrido.
<b>EDS</b>	Espectroscopia de Energía dispersa.	<b>STEM</b>	Microscopio electrónico de Transmisión de Barrido.
<b>EPS</b>	Poliestireno expandido.	<b>SWCNTs</b>	Nanotubos de carbono de pared simple.
<b>FTIR</b>	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier.	<b>TEM</b>	Microscopio Electrónico de Transmisión.
<b>GL</b>	Grados de libertad.	<b>XRD</b>	Difracción de rayos X.
<b>KBr</b>	Bromuro de Potasio.		

## INTRODUCCIÓN

En la actualidad los llamados nanomateriales han tenido una gran demanda debido a sus diversas propiedades, tal es el caso de las nanoestructuras de carbono. El uso desmedido y contaminante de los elementos usados en su proceso de síntesis ha impuesto un gran reto a los investigadores en la búsqueda de nuevos precursores que sean menos contaminantes y puedan ser extraídos de la naturaleza de manera sustentable; de esta forma poder desarrollar estos nanomateriales, como los de carbono de manera más amigable con el medio ambiente, mediante procesos que sean más económicos, sustentables y de fácil escalamiento industrial. El presente trabajo proponemos la síntesis de nanoestructuras de carbono a partir de poliestireno expandido como precursor, tomando en cuenta los principios de la química verde bajo un DOE de Taguchi, que es una herramienta de control estadístico que permite conocer la influencia de cada variable o combinación de variables presentes en el proceso de síntesis de nanomateriales; y probar que el uso de poliestireno expandido (EPS) es una fuente sustentable de carbono, encontrando las condiciones óptimas para la obtención de nanoestructuras de carbono con la finalidad de analizar y tomar decisiones para optimizar y garantizar una síntesis sustentable. El método de síntesis a utilizar es el de deposición química de vapor (CVD) con el uso y la ausencia de un catalizador.

Para finalizar cada una de las muestras obtenidas serán caracterizadas para conocer su estructura, morfología, composición química, pureza e incluso las bandas típicas presentes en este tipo de nanomateriales.

## Capítulo 1 : MARCO TEÓRICO

Los nanomateriales, la nanociencia y la nanotecnología se han vuelto palabras comunes, no solo en la investigación sino también en la vida normal. En los últimos años, la investigación de los nanomateriales (NMs) ha atraído el interés de científicos e ingenieros del mundo. El término "NMs" generalmente se refiere a materiales con dimensiones o una estructura interna, medida en nanoescala que exhibe propiedades únicas adicionales o diferentes. Los NMs pueden exhibir propiedades ópticas, mecánicas, magnéticas, conductoras, únicas y diferentes a las mismas sustancias químicas en un tamaño más grandes. Sin embargo, los diferentes tipos de NMs (es decir, NMs orgánicos, inorgánicos, de carbono y compuestos) muestra diferentes características físicas, químicas y biológicas, que pueden aprovecharse para aplicaciones específicas [1].

El desarrollo de NMs comenzó a finales del siglo XX. Sin embargo, uno de los primeros informes científicos, que reporta la síntesis de una solución coloidal de nanopartículas de oro, llamada "oro activado", fue realizada por Michael Faraday en 1857 [2].

Al igual que las nanopartículas (NPs), los NMs se clasifican generalmente en función de su morfología, dimensionalidad [3], uniformidad y aglomeración [4]. También puede ser apropiado organizar los NMs basados en sus propiedades físicas y químicas o elementos químicos de los que están compuestos [5]

### 1.1 Nanomateriales de carbono.

En este estudio nos centraremos en las nanoestructuras de carbono. Estos NMs están formados de átomos de carbono. El carbono es el decimoquinto elemento más abundante en la corteza terrestre y el cuarto elemento más abundante en el universo. Los alótropos de carbono incluyen carbono amorfo, grafito, diamante, grafeno, nanotubos de carbono (CNTs), nano y microsferas de carbono (CSs), nanobeads, etc. El carbono se considera único, diverso y presenta estructuras completamente diferentes entre sí, en términos de formas y propiedades, como cristales 3D de diamante y grafito, láminas de grafeno 2D, CNTs 1D y moléculas de fullereno 0D entre otras. Los NMs de carbono esférico y elipsoidal se denominan fullerenos, mientras que los cilíndricos se denominan CNTs, otros NMs basados en carbono incluyen nanodiamante y grafeno [6,7].

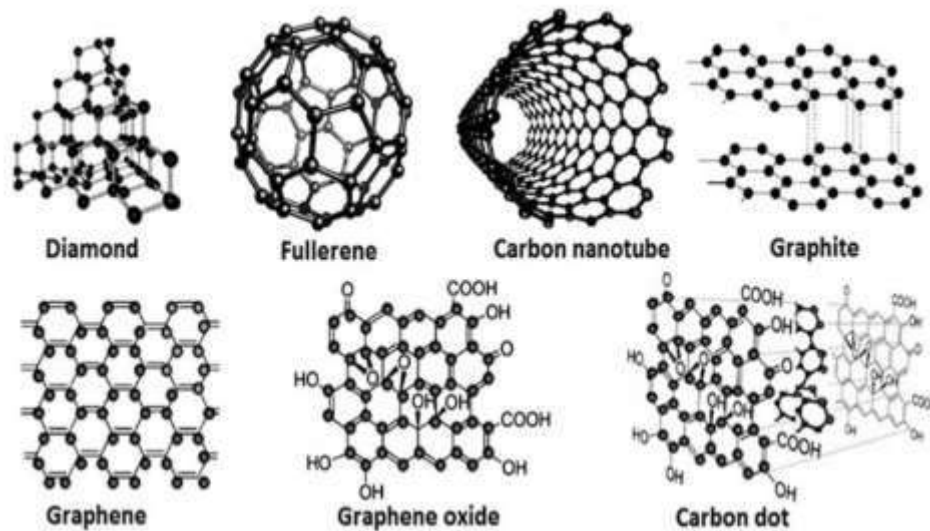


Figura 1 Diferentes alótropos y formas de carbono [7].

En 1985, un grupo de investigadores tratando de simular las condiciones de nucleación del carbono bajo la atmosfera de un tipo de estrella roja, encuentra evidencia circunstancial que parecía sugerir que tales estrellas podrían ser fuente de moléculas de cadenas de carbono, mediante la ablación laser se obtuvieron esferas de tamaños nanométricos, de estructuras muy estables. A esta nueva estructura de carbono se le llamó buckyesferas, debido a que tiene la misma estructura que el domo geodésico, inventado por Buckminster Fuller; posteriormente serian llamados fullerenos los cuales captaron la atención de la comunidad científica a causa de propiedades excepcionales [8].

En 1991, Iijima descubrió por casualidad la presencia de nuevas formas de carbono, que en un principio se pensó eran fullerenos, debido al método de síntesis de evaporación por descarga de arco, un método muy similar usado en la síntesis de fullerenos, la nueva estructura presentan tubos con forma de agujas, con un tamaño mayor a un  $\mu m$ , presentando diámetros de entre 4 a 30 nm, que en sus polos tenían lo que parecía ser la mitad de una buckyesfera; así se realizó el hallazgo de los primeros CNTs, los cuales eran de pared múltiple (MWCNTs), que consistían en varios tubos enrollados entre ellos de forma concéntrica [9].

En 1993 se descubrieron los primeros CNTs de pared simple (SWCNTs), la forma más sencilla de CNTs, que consiste en una sola lámina de grafeno enrollada [10,11]. En el año

de 2004, Andre Geim y Konstantin Novoselov obtuvieron grafeno [12,13], por lo cual posteriormente en el año 2010 recibieron el Premio Nobel de Física por este descubrimiento [14]. El grafeno es el nombre que se le da a una sola capa de átomos de carbono densamente empaquetados en una estructura de anillos de benceno (simetría hexagonal) [15]. La estructura de grafeno se usa ampliamente para describir las estructuras de muchos materiales que se basan en carbono, incluidos el grafito o los nanotubos (los nanotubos de carbono se suelen considerar como láminas de grafeno enrolladas en cilindros de tamaño nanométrico) [16,17]. El grafeno es considerado como tal hasta un tamaño de 10 láminas de carbono de un átomo de grosor [15]. En la siguiente figura presentamos una línea de tiempo de las fechas relevantes de los nanomateriales de carbono (CNMs).

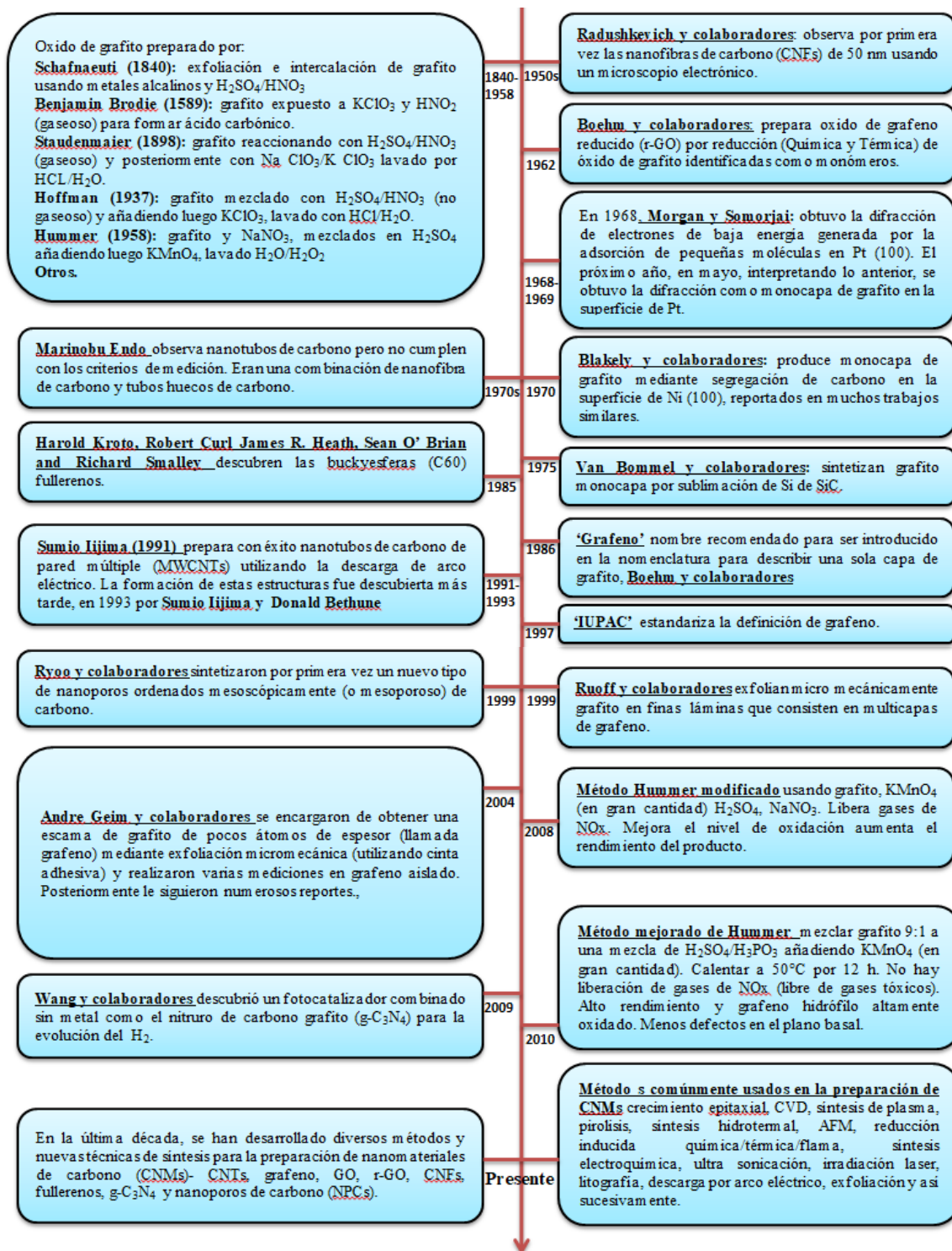


Figura 2 Línea general de tiempo de los CNMs [18].

Actualmente las técnicas y los métodos que se han desarrollado para realizar la síntesis de las diferentes nanoestructuras de carbono son numerosas, si tomamos como referencia las primeras técnicas que se utilizaron para su descubrimiento, como lo muestra la línea de tiempo resumida de la obtención de las nanoestructuras.

A continuación presentaremos una breve descripción de las nanoestructuras de carbono más comúnmente sintetizadas;

### 1.1.1 Nanotubos de carbono.

Los CNTs consisten en una hoja de grafeno o grafito (SWCNTs o MWCNTs respectivamente) enrollada en sí misma hasta formar un cilindro, con diferentes diámetros [19,20]. La estructura de ambos tipos de CNTs (SWCNTs y MWCNTs) consta de enlaces puros de carbono unidos entre sí por enlace covalente híbrido  $sp^2$  [9] y están caracterizadas por tener propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas, ópticas, y electrónicas inusitadas [21,22].

Como se muestra en la figura 3, los nanotubos también pueden clasificarse en base al vector, como la longitud de los vectores de enrollamiento y dirección, incluyendo armchair ( $n=m$ ), zigzag ( $m=0$ ), y quiral (para todos los demás valores de los tubos  $n$  y  $m$ ) [23].

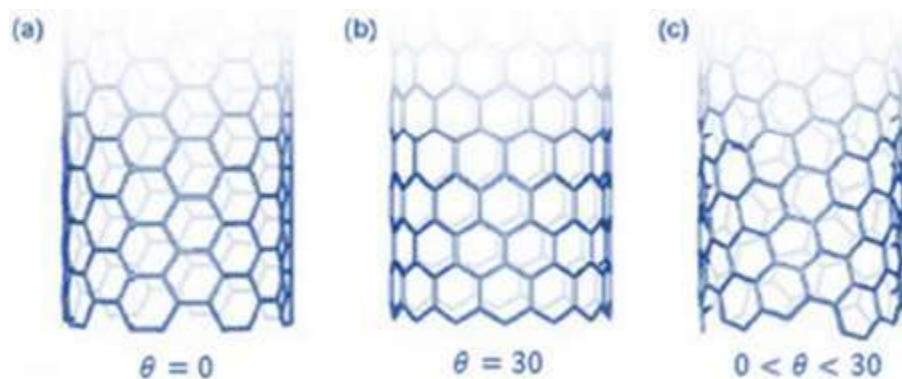


Figura 3 a) armchair; b) zigzag; c) chiral [23]

Los nanotubos de carbono son el material más resistente conocido hasta ahora, además de que presentan módulos de Young notablemente altos, principalmente en el rango de los TPa. La resistencia a la tracción para MWCNTs está entre  $\sim 11$ -63 GPa y entre  $\sim 13$ -52 GPa para SWCNTs; los CNTs son además excelentes conductores de electricidad y calor [24].



### 1.1.2 Nanoesferas de carbono.

Cuando hablamos de las nanoesferas de carbono que son una forma especial de nanoestructura y desde el descubrimiento de los fullerenos a mediados de 1980, podemos clasificar el estudio de las esferas de carbono de cuatro formas diferentes [25]:

- En primer lugar, las esferas pueden ser descritas como sólidas, como la cascara con un núcleo, o huecas [26].
- En segundo lugar, también pueden ser clasificadas según la orientación en términos de sus capas de grafeno; puede ser aleatoria, concéntrica, o radial como se puede apreciar en la figura 4 [27].
- En tercer lugar, también se ha propuesto que las esferas se puedan clasificar en función de su tamaño, en particular su diámetro. En este caso se han reconocido tres categorías: nanocebollas o nanoonions (2-20 nm) bien grafitizadas, nanoesferas (50-1000 nm) menos grafitizadas y perlas o beads carbono (>1000 nm) [28].
- En cuarto lugar, es posible clasificar las esferas en función del método de síntesis [25].



Figura 4 Orientación de las capas de grafeno en las nanoesferas de carbono [25].

Las esferas de carbono pueden presentar efectos de aglomeración para formar estructuras unidas por varias esferas por coalescencia; esto es debido a las altas temperaturas de síntesis utilizadas, este efecto puede ser observado en la figura 5. De hecho, se ha demostrado que cuando las esferas de carbono son usadas como electrodos en una reacción de descarga arco, las esferas tienden a acumularse a altas temperaturas, que eventualmente forman nanotubos de carbono multipared [25].

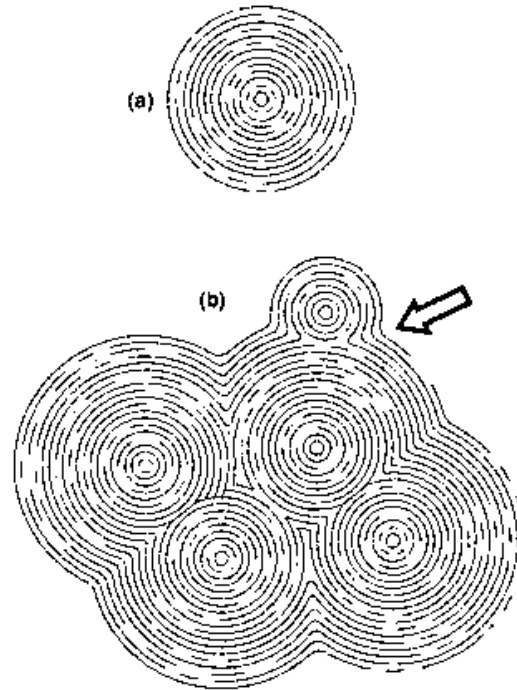


Figura 5 Efecto de coalescencia en nanoesferas de carbono [25].

### 1.1.2.1 Mecanismo de formación de las esferas de carbono.

Existen una gran variedad mecanismos propuestos para la síntesis de nanoesferas de carbono, estos mecanismos dependerán en gran medida de las condiciones de reacción, los precursores de carbono y el tipo de catalizador usado, entre otros factores. Se cree que la nucleación de los átomos de carbono, se da a partir de un anillo de carbono pentagonal seguido de un crecimiento en espiral de la cáscara. Cuando la partícula se hace más grande, los segmentos grafitizados comienzan a nuclear en la superficie debido a la llegada de anillos de carbono pentagonal-heptagonal [29]. En la figura 6 podemos observar como los anillos pentagonales hacen que los anillos hexagonales y heptagonales formen una curva, lo que hace posible formar este tipo de esferas.

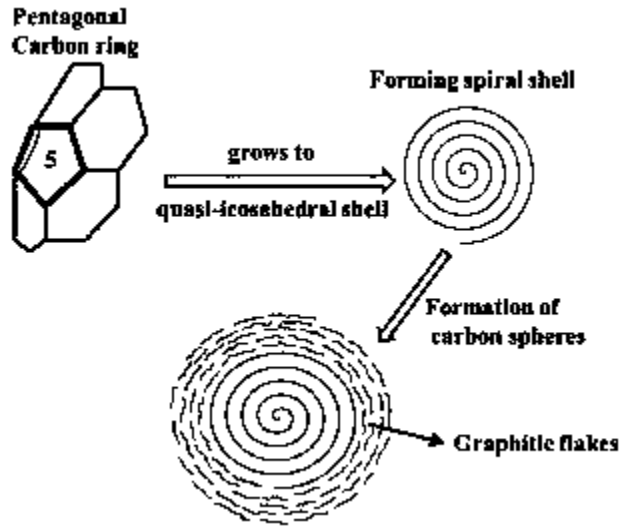


Figura 6 Formación de esferas de carbono por nucleación de anillos pentagonales [30].

Se puede decir que para formar una esfera de carbono gráfica, las escamas gráficas que la componen junto con la red gráfica deben modularse para adaptarse a la curvatura de la esfera. Para llevarlo a cabo se requiere de la presencia de anillos pentagonales y heptagonales para poder lograr una curvatura; positiva (con una inclinación de  $+60^\circ$ ) o negativa (con una inclinación de  $-60^\circ$ ) de las hojuelas de carbono [31], esto se puede apreciar en la figura 7.

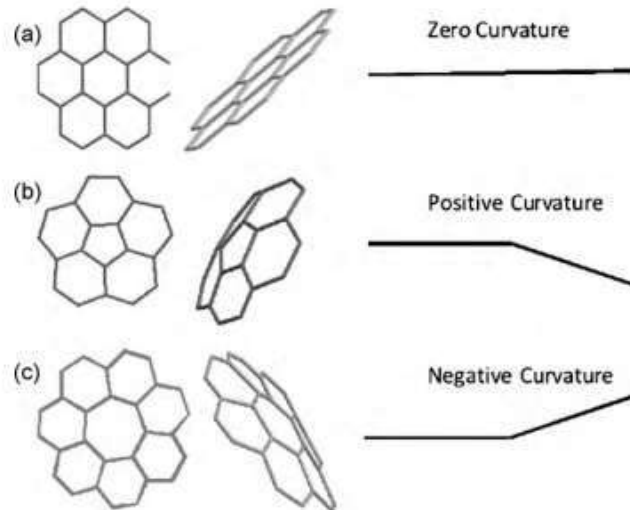


Figura 7 Tipos de curvaturas presentes en las esferas de carbono: a) nula; b) positiva y c) negativa [25].

Comprendiendo cómo es la formación de las CSs es posible realizar una enorme cantidad de estudios a fin de brindar diferentes propiedades e incluso mejorar estas cualidades en una gran

variedad de materiales, que impulsan el avance científico en el área de la nanociencia y nanotecnología usando CNMs.

## **1.2 Métodos de síntesis de nanomateriales de carbono.**

Existen varios métodos de obtención de nanomateriales de carbono los cuales se basan en someter a los materiales carbónicos a altas temperaturas, obteniendo diferentes morfologías y propiedades [32]. A continuación se presenta una breve descripción de los métodos más usados actualmente.

### *1.2.1 Método de descarga de arco eléctrico.*

Se pueden producir SWCNTs o MWCNTs por medio de este método el cual consiste principalmente en el paso de una corriente directa a través de dos electrodos de grafito (ánodo y cátodo) de alta pureza en el interior de una atmósfera de He, lo cual origina un arco eléctrico. Durante el tiempo de descarga, el arco eléctrico va formando depósitos sobre el cátodo, mientras que el ánodo se va consumiendo. Este depósito exhibe una estructura similar a la de un cigarro en la que se deposita una cáscara dura gris en la periferia. El núcleo interno, que es oscuro y suave, contiene nanotubos de carbono y partículas poliédricas de grafeno. Para formar SWNTs se requiere de igual forma un catalizador metálico utilizado en otros métodos de síntesis [32, 33].

Este método de síntesis resulta costoso debido a que requiere electrodos de grafito de alta pureza, polvos metálicos como catalizador y una atmósfera de He o Ar de alta pureza. Además de no poder controlar las dimensiones de los CNTs, así como la formación de residuos como un producto secundario por lo cual se requerirá una purificación para poder obtener los CNTs [33].

### *1.2.2 Método por electrólisis.*

Este método se genera por medio de una inmersión de electrodos de grafito en una solución de cloruro de litio fundido en una atmósfera de Ar. Se requiere a su vez la aplicación de un voltaje entre los electrodos de grafito [34]. Dependiendo de las condiciones con este método se pueden obtener MWCNTs con rendimientos de entre 20-40%. Concluida la electrólisis el equipo debe dejarse enfriar para que los materiales que contengan carbono puedan ser separados disolviéndolos en una sal iónica en agua destilada. Una vez que se remueven por filtración, los sólidos revelan la presencia de CNTs y otras nanoestructuras.

Debido a las dificultades para poder controlar los rendimientos y dimensiones de los CNTs, más los residuos de productos secundarios resultantes y que no es posible obtener por este método SWCNTs, esta técnica no es muy utilizada [33].

### *1.2.3 Método de ablación láser.*

Con este método se pueden producir tanto SWCNTs como MWCNTs mediante una combinación de láser de alta potencia y con temperaturas muy altas. En general, se generan MWCNTs a través de la evaporación del precursor por medio de un láser a temperaturas muy altas. El proceso es generado en un reactor sellado herméticamente y con una atmósfera de Ar [35]. Algunas desventajas de este método de síntesis, como en los ya mencionados anteriormente, son el elevado costo del proceso por el uso de grafito de alta pureza y el gran consumo de energía por parte del láser. Así como el bajo rendimiento de los CNTs respecto a otros métodos propuestos.

### *1.2.4 Método de deposición química de vapor.*

Entre los métodos de síntesis, la deposición química de vapor (CVD, por sus siglas en inglés) resulta más versátil por la variedad de materiales de carbono que se pueden obtener, con sus diversas morfologías y propiedades. La deposición química de vapor es una técnica en la cual se pueden usar diversos precursores carbonáceos en diferentes estados de agregación (como metano, acetileno, benceno, naftaleno, entre muchos otros) pirolizando estos a altas temperaturas para la formación de nanoestructuras de carbono [36].

La síntesis de los materiales de carbono como el grafeno de una o dos capas [37-39], CNTs asistidos por catalizadores metálicos de pared simple o multipared [40-42] y las CNSs se puede lograr fácilmente utilizando un sistema térmico CVD. La síntesis de esferas de carbono abarca una amplia gama de hidrocarburos como precursores, vía CVD, tanto por medios catalíticos como no catalíticos [43]. En la figura 8 se puede apreciar el esquema general de CVD en la síntesis de nanoestructuras de carbono.

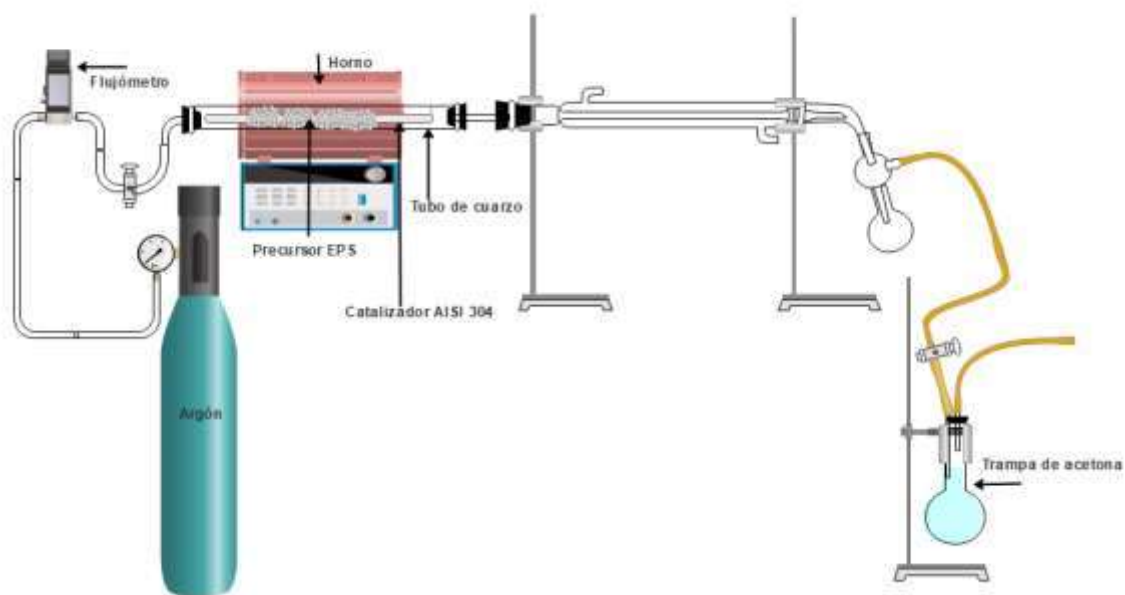


Figura 8 Esquema de un reactor de deposición química de vapor.

### 1.3 Síntesis e impacto ambiental de las nanoestructuras de carbono.

Desde el descubrimiento de la síntesis de nanomateriales, esta no ha sido debidamente regulada por ninguna institución porque no se sabe con seguridad el alcance de su impacto ambiental [44].

La mayor parte de los impactos ambientales son originados por los procesos químicos llevados a cabo durante la síntesis; junto con el mal manejo de los residuos industriales, el uso excesivo de solventes y con otras sustancias químicas, más el uso indiscriminado de los recursos naturales [45].

Debido a esto se han propuesto métodos que están destinados a promover la sustentabilidad de los recursos del planeta mediante la conservación y uso racional.

### *1.3.1 Doce principios de la química verde.*

Paul Anastas y John Warner postularon en la década de 1990 los “Doce principios de la química verde”, retomados actualmente. Los doce principios de la química verde son "reglas de diseño" para ayudar a los investigadores a lograr el objetivo intencional de la sostenibilidad. La química verde es caracterizada por una cuidadosa planificación de la síntesis química y diseño molecular para reducir las consecuencias adversas [46]. Desde la aparición de los nanomateriales y la nanotecnología, los CNMs se han convertido en objeto de estudio muy popular debido a su peso ligero, alta resistencia y alta conductividad. En las últimas décadas, la nanotecnología se ha desarrollado rápidamente y los CNMs se han utilizado ampliamente [47]. Con la creciente investigación y aplicación de los nanomateriales, sus efectos y su comportamiento en el medio ambiente así como el manejo y la síntesis de CNMs han recibido cada vez más atención [48].

El principal objetivo de la química verde y en particular de los doce principios de la química verde (tabla 1), es reducir los riesgos en todas las etapas del proceso o ciclo de vida, lo cual ha demostrado ser económicamente rentable. El riesgo se define como la capacidad de causar consecuencias adversas a los seres humanos o al medio ambiente. El peligro intrínseco de una sustancia o un proceso químico puede diseñarse para minimizarse en todos los niveles de un proceso, ya sea toxicidad, peligros físicos (por ejemplo, explosión, inflamabilidad) o peligros globales como el agotamiento de la capa de ozono. Los riesgos basados en estos peligros pueden surgir de la naturaleza de las materias primas que se utilizan en las transformaciones químicas, así como de los productos finales que se fabrican [46].

Tabla 1 Los doce principios de la química verde [46].

- 
- **Prevención.**  
(Prevention).
  - **Economía de átomos.**  
(Atom Economy).
  - **Síntesis química menos riesgosa.**  
(Less hazardous chemical synthesis).
  - **Diseño de productos químicos más seguros.**  
(Designing safer chemical).
  - **Reducción del uso de solventes y auxiliares.**  
(Safer solvents and auxiliaries).
  - **Diseño para eficiencia energética.**  
(Design for energy efficiency).
  - **Uso de materias primas renovables.**  
(Use renewable feedstocks).
  - **Reducción de derivados.**  
(Reduce derivatives).
  - **Catálisis selectiva.**  
(Selective Catalysis).
  - **Diseño para la degradación.**  
(Design for degradation).
  - **Análisis en tiempo real para la prevención de la contaminación.**  
(Real time analysis for pollution prevention).
  - **Reducción del riesgo de accidentes químicos.**  
(Inherently safer chemistry for accident prevention).
- 

### 1.3.2 Síntesis verde de nanoestructuras de carbono.

El creciente número de investigadores que optan por la sustentabilidad ambiental, ha ido incrementando con el paso de los años y que gracias a los doce principios química verde se han podido sintetizar nanoestructuras de carbono usando diferentes precursores, por ejemplo el crecimiento de nanotubos de carbono a partir de algunas variaciones de alcanfor, un precursor verde, alcanzando un alto rendimiento y pureza en las muestras obtenidas [49-52]. Se han llevado a cabo diferentes investigaciones, utilizando diversos métodos de síntesis usando como base precursores verdes y desarrollando tecnología que puede ser escalada a nivel industrial: se han sintetizado SWCNTs y MWCNTs utilizando varios aceites naturales, entre ellos destacan el aceite de trementina [53], el aceite de coco [54], el aceite de eucalipto [55], el aceite de neem (o aceite de nim) [56], entre otras.

Lo que resulta atractivo de emplear precursores verdes en la producción de nanomateriales de carbono reside en la capacidad de ofrecer nuevas alternativas y soluciones a procesos que no son amigables con el ambiente, logrando generar nuevos conocimientos y tecnologías que puedan remplazar los métodos vigentes sin retrasar el avance la ciencia.



También se puede sintetizar CNSs y CNTs utilizando hidrocarburos aromáticos (pireno, benceno, naftaleno, etc.) en pequeñas cantidades con catalizadores que ayudan a la deposición y son reutilizables, que contienen un alto contenido de carbono en su estructura molecular, con los cuales nuestro grupo de trabajo ha obtenido buenos resultados [57].

## **1.4 Aplicaciones de los CNMs.**

### *1.4.1 Aplicaciones de esferas de carbono.*

Entre las diferentes estructuras de carbono ya mencionadas, las CNSs presentan propiedades similares a las del grafito y fullerenos. Algunas de estas propiedades incluyen: estabilidad a altas temperaturas, una gran densidad de empaquetamiento y una excelente conductividad. Estas propiedades hacen que las CNSs sea un material atractivo para una variedad de potenciales aplicaciones [58]; como en baterías de iones de litio [59], en nanofluidos para absorción solar directa [60] y como sorbente [61], por nombrar unos pocos. Se ha reportado que las esferas de carbono funcionalizadas [62], en forma de diversos compuestos [63,64], mejorando lubricantes, supercapacitores, la superconductividad y como aditivos especiales para el caucho [58] también tienen posibles aplicaciones en otras áreas.

### *1.4.2 Algunas aplicaciones en mecánica y energía.*

Las especies de carbono (CNTs y CNSs) han encontrado amplias aplicaciones en el campo electroquímico debido a sus propiedades únicas, incluyendo estabilidad química, alta conductividad electrónica y capacidad de sintonización química de la superficie. En consecuencia, la ingeniería de los materiales de carbono en diferentes estructuras huecas se convierte en una metodología ampliamente utilizada durante la búsqueda de materiales de electrodos de alto rendimiento, especialmente para aquellos sistemas plagados de grandes deformaciones volumétricas así como lentas reacciones cinéticas que se benefician del vacío interior proporcionando suficiente espacio para la expansión de los electrodos durante el proceso de carga y descarga [65].

Hoy en día, los nanomateriales son bienvenidos en varios campos de la industria del petróleo y el gas, tales como, recuperación mejorada de petróleo (EOR), fluidos de perforación y terminación del pozo, y además también tienen posibles aplicaciones en

fractura hidráulica, en mejora de las propiedades reológicas y de filtración de fluidos frac [66].

Se han realizado estudios que han demostrado la excelente estabilidad mecánica y química de las esferas de carbono, como aditivo para lubricantes con una composición del 3% de esferas de carbono suspendidas en un aceite de motor SAE 5W30, donde se mostró una reducción sustancial de la fricción y desgaste (10 a 25%) en contraste con el aceite sin aditivos, sin cambios en la viscosidad; esto es debido a que las esferas actúan como rodamientos entre las superficies reduciendo el coeficiente de fricción y desgaste [67].

#### *1.4.3 Aplicaciones médicas.*

Hoy en día, las nanoesferas de carbono están atrayendo más y más atención en todo el mundo debido a su excelente desempeño en diversos campos: suministro de drogas, catálisis heterogénea y encapsulación de materiales de soporte. En principio, las nanoesferas de carbono porosas pueden proporcionar una mayor accesibilidad a los poros y una difusión molecular más rápida, los soportes de carbono para la catálisis heterogénea son una aplicación que podrían beneficiarse enormemente de las formas esférica. Además, las ventajas generales de los soportes de carbono, incluyendo la alta estabilidad en ambientes ácidos y básicos [68].

Podemos decir que los nuevos materiales basados en nanoesferas de carbono han producido grandes adelantos en los campos de la ingeniería, energía, eléctrica y médica, por mencionar algunas, en donde se ha mejorado diversos aspectos e intentando encontrar nuevas aplicaciones para estos nanomateriales de carbono.

### **1.5 Técnicas de caracterización.**

La caracterización de los materiales es una parte esencial en la ciencia de los materiales que proporciona las características y propiedades de un determinado material, basándose en técnicas de evaluación y análisis de muestras debidamente preparadas. Las técnicas de caracterización más utilizadas tienen que ver con el espectro de luz visible, la radiación de rayos X, y el haz de electrones de alta energía, conformando las tres técnicas más utilizadas en el mismo orden; microscopía óptica, difracción de rayos X y la microscopía electrónica [69]

### *1.5.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM).*

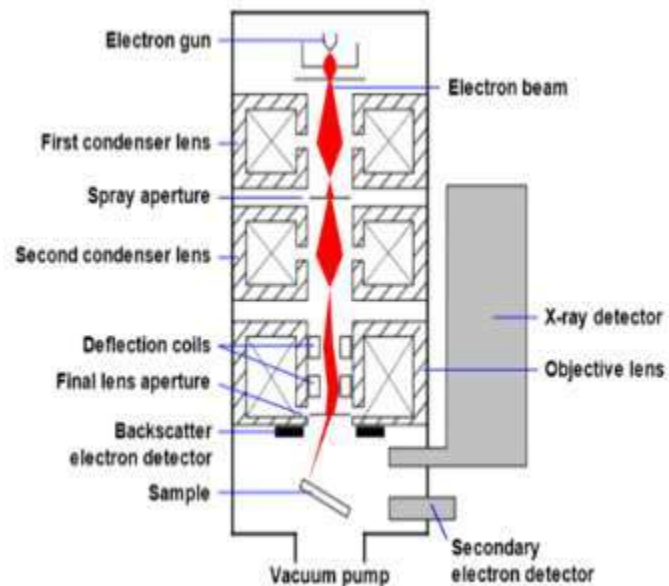
La idea de la Microscopía electrónica de barrido (SEM) se remonta al siglo XX, cuando se construyó el primer microscopio electrónico basado en los trabajos de Ruska y Knoll en 1933. El instrumento se llama microscopio de electrones transmitidos (TEM), con electrones que pasan sólo a través de especímenes delgados, y un aumento superior al del conocido microscopio óptico [70].

Posteriormente, en 1938, Von Ardenne añadió la bobina de barrido al Microscopio electrónico de transmisión (TEM) construyendo el microscopio electrónico de transmisión de barrido (STEM) utilizando un voltaje de (23 kV) con un aumento de (8000x) y una resolución de (50-100 nm). El instrumento de laboratorio de Ardenne incluía muchas características, que se convirtieron en un estándar desde entonces para inventar cualquier sistema SEM [71]. Sin embargo, no se inventó ningún instrumento comercial basado en los resultados del principio del microscopio electrónico de barrido de Ardenne debido a la explosión de su laboratorio [72]. Zworykin, Hillier y Snyder presentaron en 1942 una nueva descripción del SEM para el examen de muestras gruesas. Se identificó el papel de la emisión de electrones secundarios para el contraste topográfico [73].

Oatley en 1952 con la incorporación de su estudiante McMullan desarrolló el SEM de lente electrostática con el uso de voltaje de (40 kV) para el cañón de electrones. Smith reconoció que las micrografías podían mejorarse mediante el procesamiento de la señal y se introdujo la amplificación no lineal de la señal. Además, produjo la exploración de doble deflexión para mejorar el sistema de exploración [71]. Las investigaciones de ambos estudiantes sentaron las bases para otras en materia de instrumentación. O. Wells diseñó en 1953 un nuevo par estereoscópico para examinar la tercera dimensión en las micrografías [72]. Otros dos estudiantes investigadores (Everhart, T. y Thornley, R.) desarrollaron el funcionamiento del detector de centelleo (detector secundario) en la conversión de electrones en luz, que se transmitía a un fotomultiplicador más eficiente. Esto permitió aumentar las señales recogidas y mejorar la relación señal/ruido [74]. En 1963, Pease construyó el sistema SEM V con tres lentes magnéticas. Este se convirtió en el primer instrumento comercial bajo el nombre de "Stereoscan" Cambridge Scientific Instruments Mark 1, que estuvo disponible en los mercados desde 1965 [72].

El equipo SEM consta de los siguientes componentes [70]:

- a- Una fuente para generar electrones de alta energía, se llama cañón de electrones.
- b- Columna hacia abajo para viajar los electrones a través de dos o más lentes electromagnéticas.
- c- Sistema de deflexión consiste en bobinas de exploración.
- d- Detector de electrones para electrones retrodispersados y secundarios.
- e- Una cámara para la muestra.
- f- Sistema informático consiste en pantalla de visualización para mostrar las imágenes escaneadas y teclado para controlar el haz de electrones.



*Figura 9 Esquema del principio de funcionamiento del SEM [70].*

El SEM es posiblemente la técnica de caracterización más usada actualmente, es una de las primeras técnicas a utilizar, ya que permite realizar diversos análisis y mostrar una imagen visual. Algunas de las características de esta microscopía son [75]:

- Facilidad en la preparación de las muestras.
- Fácil interpretación de las imágenes.
- Versatilidad de uso en sus distintos modos de imagen.

- Una notable resolución espacial con una ampliación de imagen que oscila en rangos de 10X hasta 1.000.000X (dependiendo del equipo).
- Acceso a diversos análisis relacionados al equipo, tales como Espectroscopía de Energía Dispersa (EDS), técnicas de difracción, técnicas de electrones retrodispersados, entre otras (dependiendo del equipo).
- Una gran calidad de enfoque, contraste, iluminación, etc.
- Posibilidad de usar softwares comerciales para procesar la información de los archivos proporcionados por el equipo SEM.
- Posibilidad de examinar muestras de mayor o menor tamaño en contraste con la microscopía de transmisión que solo acepta muestras pequeñas para su análisis [75].

Por lo tanto, con ayuda del SEM podremos determinar la morfología, topografías y diámetros de los CNMs, logrando determinar el tipo de estructuras de carbono sintetizadas.

#### *1.5.2 Espectroscopía de energía dispersa (EDS).*

El desarrollo del espectrómetro de dispersión de energía (EDS) resolvió muchos problemas relacionados con el campo de la sonda de electrones. Heinrich participó en el proceso de introducción del EDS en el campo de los rayos X. En este campo se realizaron muchos estudios y trabajos para desarrollar el campo de rayos X o campo de sonda de electrones. Los más eficaces son el desarrollo de programas informáticos y una referencia a los materiales estándar de microanálisis [76].

El detector EDS se encarga de separar la característica de los rayos X de varios elementos dentro de la muestra en el espectro de energía. A continuación, el espectro es analizado por el software del sistema EDS para determinar la amplitud del elemento específico (la energía de los fotones se convertirá en señales eléctricas). Por último, se pueden determinar los mapas de composición química de los elementos tanto cualitativa como cuantitativamente [71].

El procedimiento de análisis cuantitativo de la muestra escaneada utilizando el instrumento SEM equipado con EDS implica los siguientes pasos [70]:

- a- Determinación del problema; en otras palabras, cuál es exactamente el propósito del análisis (medición del gradiente de composición o simplemente la composición química de la muestra).

- b- Un análisis cualitativo en la muestra para determinar los diferentes elementos dentro de la muestra.
- c- Preparación de la muestra: la muestra debe ser plana y pulida con un espesor inferior a (0,1  $\mu\text{m}$ ), esto no aparecerá bajo el microscopio.
- d- La muestra pulida debe mantenerse antes del análisis en un ambiente seco para disminuir cualquier contaminación acumulada en su superficie.
- e- Realizar el análisis cuantitativo midiendo las intensidades de los rayos X de cada elemento en la muestra.
- f- Realizar correcciones cuantitativas para producir la concentración numérica a través del software [70].

### 1.5.3 Difracción de rayos X (XRD).

La difracción de rayos X (XRD) es una potente técnica no destructiva para caracterizar materiales cristalinos. Proporciona información sobre estructuras, fases, orientaciones cristalinas preferidas (textura) y otros parámetros estructurales, como el tamaño medio del grano, la cristalinidad, la deformación y los defectos del cristal. Los picos de difracción de rayos X se producen por la interferencia constructiva de un haz monocromático de rayos X dispersado en ángulos específicos desde cada conjunto de planos de red en una muestra. Las intensidades de los picos están determinadas por la distribución de átomos dentro de la red. Por consiguiente, el patrón de difracción de rayos X es la huella digital de las disposiciones atómicas periódicas en un determinado material. Esta revisión resume las tendencias científicas asociadas con el rápido desarrollo de la técnica de difracción de rayos X de los últimos cinco años en los campos de la farmacia, la ciencia forense, las aplicaciones geológicas, la microelectrónica y la fabricación de vidrio, así como en el análisis de la corrosión [77].

La difracción de rayos X es ahora una técnica común para el estudio de las estructuras cristalinas y del espaciado atómico. La difracción de rayos X se basa en la interferencia constructiva de los rayos X monocromáticos y una muestra cristalina. Estos rayos X son generados por un tubo de rayos catódicos, se filtran para producir una radiación monocromática, se coliman para concentrarlos y se dirigen hacia la muestra [77], figura 10.

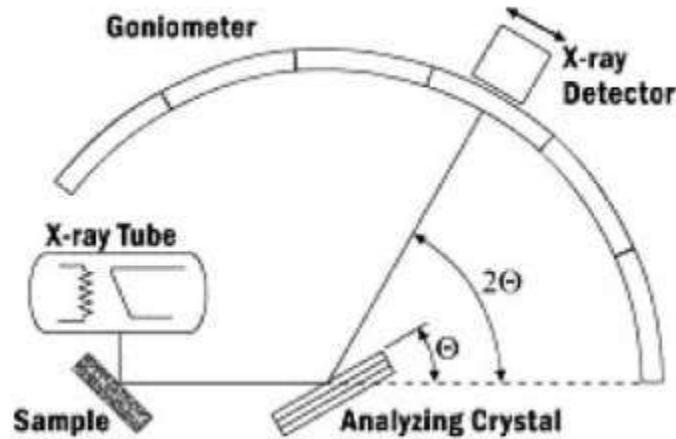


Figura 10 Diagrama esquemático del difractómetro [77].

Los difractómetros de rayos X constan de tres elementos básicos: un tubo de rayos X, un soporte para la muestra y un detector de rayos X (Connolly, 2007). Los rayos X se generan en un tubo de rayos catódicos calentando un filamento para producir electrones, acelerando los electrones hacia un objetivo aplicando un voltaje y bombardeando el material objetivo con electrones. Cuando los electrones tienen suficiente energía suficiente para desalojar los electrones de la capa interna del material objetivo, se producen espectros de rayos X característicos. Estos espectros constan de varios componentes, los más comunes son  $K_{\alpha}$  y  $K_{\beta}$  [77].

#### 1.5.4 Espectroscopía RAMAN.

El fenómeno de la dispersión inelástica de la luz se conoce como radiación Raman y fue documentado por primera vez por Raman y Krishnan en 1928. Cuando se irradia una sustancia con luz monocromática, la mayor parte de la energía dispersada comprende la radiación de la frecuencia incidente (dispersión de Rayleigh); además, una cantidad muy pequeña cantidad (0,0001%) de fotones con frecuencia desplazada. La fracción de fotones dispersados desde los centros moleculares con menos energía que tenían antes de la interacción se denomina dispersión de Stokes. Los fotones anti-Stokes tienen mayor energía que los de la radiación incidente [78].

Cincuenta años después de su primera observación, la espectroscopia Raman empezó a convertirse en una técnica de análisis destacada entre otras técnicas de metrología óptica,

como las que implican la absorción de luz infrarroja; sobre todo cuando había agua y otros disolventes polares útiles, porque estos medios suelen absorber fuertemente la luz en la región infrarroja. Por ejemplo, en 1974, Fleischmann et al [79] utilizaron la espectroscopia Raman para distinguir dos tipos de piridina adsorbida (una molécula de compuesto cíclico heterodino básico) en la superficie de un electrodo de plata para mitigar los efectos de absorción [80].

Actualmente se conocen más de 25 tipos diferentes de técnicas de espectroscopia Raman, como la dispersión Raman espontánea, la dispersión hiper-Raman, la dispersión Raman por transformada de Fourier, la espectroscopia de efecto Kerr inducida por Raman y la dispersión Raman estimulada/coherente [79].

La espectroscopia Raman es ahora una técnica eminente para la caracterización de materiales 2D (por ejemplo, el grafeno y los dicalcogenuros de metales de transición) y de los modos fonónicos en los cristales. Propiedades como el número de monocapas, la respiración entre capas y los modos de cizallamiento, la anisotropía en el plano, el dopaje, el desorden, la conductividad térmica, la deformación y los modos fonónicos pueden extraerse mediante espectroscopia Raman [79].

En el proceso para la obtención del espectro es necesario hacer incidir una luz monocromática a través de una fuente láser sobre la muestra, de manera que solo se tenga una longitud de onda, lo que implica solo una frecuencia. Cabe destacar que como es una técnica de dispersión, el detector debe estar a  $90^\circ$  de la fuente de luz. El láser incide sobre la muestra lo que dispersa la luz, esa dispersión es lo que el equipo Raman se encarga de medir. La luz puede ser dispersada a la misma frecuencia con la que se estimula o en diferente frecuencia. Si la luz se dispersa a la misma frecuencia indica que el choque entre el láser y la muestra es elástico, entonces se puede decir que no existe un intercambio de energía entre el láser y la muestra, debido a esto se crea una línea en el espectro que se llama línea Rayleigh. Por otro parte, cuando el láser incide sobre la muestra y esta presenta una frecuencia o longitud de onda diferente indica que si existe un intercambio de energía entre el láser y la muestra por lo tanto indica que el choque es inelástico, lo que da lugar a las líneas Raman [81].



A través de la espectroscopia RAMAN obtendremos las bandas características de nanomateriales que corresponden a una frecuencia vibracional específica y posibles defectos causados por la hibridación del enlace de los CNMs.

#### *1.5.5 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).*

La historia de la espectroscopia vibracional comienza con el primer espectro IR, obtenido por Coblentz (en 1905), y la consecución del primer espectrómetro IR (en la década de 1930). La espectrometría FTIR combina una antigua herramienta, el interferómetro (desarrollado por Albert Michelson en 1877) con un principio matemático más antiguo, la transformación de Fourier para convertir la salida de un interferómetro (interferograma) en un espectro y un nuevo enfoque, la informatización [82].

Pero la complejidad de los cálculos detuvo el desarrollo de la espectrometría FTIR hasta 1969, cuando el primer espectrómetro FTIR comercial con un miniordenador dedicado. Ahora, utilizando el ordenador, un interferograma se transforma instantáneamente en un espectro y un moderno algoritmo de software permite el uso de la espectroscopia FTIR como herramienta para el análisis cualitativo y cuantitativo (Tanase, 1995; Ryczkowski, 2001; Murali Krishna et al., 2013) [82].

La espectrometría FTIR es un método analítico no destructivo y de medición en tiempo real, que permite la identificación de materiales desconocidos (determinación cuantitativa) y su concentración (determinación cualitativa) de sustancias orgánicas e inorgánicas, a partir de muestras sólidas, líquidas o gaseosas [82]. En este caso la espectroscopia infrarroja sondea las vibraciones moleculares. Los grupos funcionales pueden asociarse con bandas de absorción infrarroja características, que corresponden a las vibraciones fundamentales de los grupos funcionales (Colthup et al.1975; Griffith y de Haseth 1986) [14]. Por lo tanto, las vibraciones simétricas normalmente no se detectan en el infrarrojo. En particular, cuando una molécula tiene un centro de simetría, todas las vibraciones que son simétricas con respecto al centro son inactivas en el infrarrojo. Por el contrario, las vibraciones asimétricas de todas las moléculas se detectadas. Esta falta de selectividad nos permite sondear las propiedades de casi todos los grupos químicos de una muestra, de los aminoácidos y las moléculas de agua, que difícilmente pueden ser observadas por otras técnicas espectroscópicas [83].

## 1.6 Diseño de experimentos.

Hoy en día la experimentación realizada por muchas empresas para aumentar el conocimiento y comprensión sobre los diferentes procesos de producción no es la misma que en el siglo pasado. La experimentación en las empresas de manufactura, en la que generalmente se realizan una serie de pruebas o ensayos que dan como resultados cuantificables. Para la mejora continua de la calidad del producto y/o proceso, es fundamental comprender el comportamiento de dicho proceso, así como la cantidad de variables y su influencia en los procesos. En un entorno de ingeniería, a menudo se experimenta para explorar, estimar o confirmar. La exploración se refiere a la comprensión de los datos del proceso. La estimación se relaciona a la determinación de los resultados de las variables o factores del proceso de salida, su rendimiento y sus características. La confirmación involucra verificar lo predicho con resultados obtenidos del experimento [84].

Un diseño de experimentos (DOE) es un modelo estadístico que ayuda a encontrar si algún o algunos factores presentes en un experimento tienen algún grado de influencia en el resultado, para de este modo poder optimizar el proceso [85]. El objetivo primordial del DOE tiene como fundamento la constante experimentación, ya que se da por hecho que al repetir un experimento con las mismas condiciones (controladas) dará resultados parecidos pues la variabilidad presente disminuye, en contraste si se realiza la experimentación con diferentes condiciones (no controladas) es seguro que la variabilidad del experimento crezca. Con esto se puede decir que la experimentación con variables controladas reduce la variabilidad y controla el error experimental en los resultados del experimento [86].

De igual forma, las aplicaciones potenciales del DOE en los procesos de servicio incluyen:

- Identificar el proceso de servicio clave o las variables del sistema que influyen en el proceso del rendimiento del sistema
- Identificando los parámetros de diseño del servicio que influyen en las características de calidad del servicio a los ojos de los clientes.
- Minimizando el tiempo de respuesta a las quejas de los clientes.
- Minimizando los errores en las órdenes de servicio.
- Reduciendo el tiempo de entrega del servicio a los clientes (por ejemplo, bancos, restaurantes).

- Reduciendo el tiempo de respuesta en la producción de informes a los pacientes en un entorno de atención sanitaria, y así sucesivamente.

Los experimentos industriales implican una secuencia de actividades:

1. Hipótesis: una suposición que motiva el experimento.
2. Experimento: una serie de pruebas realizadas para investigar la hipótesis.
3. Análisis: comprender la naturaleza de los datos y realizar análisis estadísticos de datos recolectados del experimento.
4. Interpretación: entender los resultados del análisis experimental.
5. Conclusión: señalando si la hipótesis original establecida es verdadera o falsa. Muy a menudo se realizarán más experimentos para probar la hipótesis y, a veces, establecemos una nueva hipótesis que requiere más experimentos [84].

#### *1.6.1 Diseño de experimentos Taguchi.*

El método de Diseño de experimentos Taguchi es una herramienta que se usa para la resolución de problemas que cuenten con una enorme cantidad de variables, reduciéndola y logrando optimizar los procesos [87]. Este método fue propuesto por el Dr. Genichi Taguchi el cual generó y promovió una filosofía de mejora continua de calidad en los productos y procesos. Taguchi demostró que el diseño estadístico de experimentos podía ayudar a reducir la variabilidad de los procesos incrementando la calidad y reduciendo los costos de producción. En 1986 Taguchi defiende el uso de arreglos ortogonales para asignar factores elegidos en el experimento. Entre los arreglos ortogonales más comunes se encuentran el L8, L16, y L18 (8, 16 y 18 corridas, respectivamente) [88]

#### *1.6.2 Metodología para un DOE Taguchi.*

El procedimiento para la elaboración de un DOE Taguchi consiste en [88]:

- Planteamiento del problema para la comprensión de su naturaleza.
- Identificación de las variables de respuesta del problema
- Determinar los factores de control y los factores de ruido. Los primeros son los que pueden ser controlados bajo condiciones normales y los segundos son aquellos que son difícilmente controlables bajo condiciones normales.
- Elegir los niveles de control para cada factor, su probable interacción y los grados de libertad asociados a cada factor.

- Selección del diseño ortogonal apropiado.
- Preparación del experimento.
- Correr del experimento con la serie de datos adecuada.
- Realizar el análisis estadístico e interpretación de los resultados experimentales.
- Verificación del análisis con una corrida confirmación del experimento.

1.6.3 Ecuaciones de señal-ruido del DOE Taguchi.

Las ecuaciones más frecuentemente utilizadas en un DOE de Taguchi son aquellas que miden la relación de señal-ruido que sirven para identificar los factores de control que reducen la variabilidad en un proceso, minimizando los efectos de los factores que no se pueden controlar (factor ruido). Entonces las ecuaciones (Ec) normalmente utilizadas son [89]:

Ecuación 1 Más grande es mejor.

$$\bullet \quad S/N = -10 \log_{10} \left[ \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{Y_i^2} \right] \dots\dots\dots Ec (1)$$

Ecuación 2 Más pequeño es mejor.

$$\bullet \quad S/N = -10 \log_{10} \left[ \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Y_i^2 \right] \dots\dots\dots Ec (2)$$

Ecuación 3 Nominal es mejor.

$$\bullet \quad S/N = -10 \log_{10} [S^2] \dots\dots\dots Ec (3)$$

En dónde:

- S/N: Relación señal-ruido.
- n: Número de respuestas en la combinación de niveles y factores.
- S: Desviación estándar de las respuestas para la combinación de niveles y factores.
- Y: Son las respuestas para la combinación de niveles y factores [89].

El software usado para esta investigación fue el Minitab, que ayudo en la reducción del tiempo, asegurando la correcta aplicación de las ecuaciones.

#### 1.6.4 Arreglos Ortogonales más usados.

El DOE que usa el método de Taguchi involucra hacer una matriz ortogonal (cuadrada) para ordenar los parámetros o factores que puedan afectar al resultado del proceso y los niveles que deberán variarse para cada factor. Establecer los factores que pueden afectar los resultados en un experimento y que además reduzca el número de experimentos, economiza tiempo y recursos importantes [90]. Aparte, el análisis de varianza (ANOVA) de los datos recolectados del diseño puede resultar útil para optimizar el rendimiento para cada uno de los factores (si así se desea) [91].

Hay diferentes arreglos ortogonales que pueden ser utilizados en un DOE de Taguchi, cada uno de estos arreglos dependerá del número de factores y niveles que se tomarán en consideración para el diseño. A continuación se presentan la tabla con los arreglos estándar más frecuentemente utilizados [92].

Tabla 2 Arreglos ortogonales más comunes.

Arreglo	Número de factores	Número de niveles
L4 ( $2^3$ )	3	2
L8 ( $2^7$ )	7	2
L12 ( $2^{11}$ )	11	2
L16 ( $2^{15}$ )	15	2
L32 ( $2^{31}$ )	31	2
L9 ( $3^4$ )	4	3
*L18 ( $2^1, 3^7$ )	1 y 7	2 y 3
L27 ( $3^{13}$ )	13	3
L16 ( $4^5$ )	5	4
*L32 ( $2^1, 4^9$ )	1 y 9	2 y 4
L64 ( $4^{21}$ )	21	4

\*Arreglo con niveles mixtos

## Capítulo 2 : ESTRUCTURA DE LA INVESTIGACIÓN

### 2.1 Planteamiento del problema.

La síntesis de nanomateriales es sin duda uno de las grandes aportaciones de la ciencia para el desarrollo a futuro de las nuevas tecnologías, en la fabricación de nuevos materiales. Debido a las propiedades destacadas de los nanomateriales de carbono será indispensable incrementar su producción. Para poder cubrir la demanda de estos mismos se incurrirá en la necesidad de desarrollar procesos que sean escalables a nivel industrial. Actualmente para producir nanomateriales de carbono en la mayoría de los casos se usan precursores convencionales como derivados del petróleo lo que conlleva un riesgo ecológico. Por esta razón se busca encontrar las condiciones óptimas que permitan obtener los mejores resultados en la síntesis de nanomateriales para poder reducir los problemas ya antes mencionados, realizando una investigación que permita obtener dichas condiciones de síntesis mediante la experimentación y la validación de datos con ayuda del DOE de Taguchi, lo que devendrá en un mayor conocimiento en el área de la ciencia. Por otra parte existe el problema de reaprovechamiento del poliestireno expandido, un polímero que tiene un amplio uso dentro de diversas áreas, pero su degradación es muy lento y tardado. Se propone reutilizar EPS usándolo como precursor para producir nanoestructuras de carbono que pueden tener una amplia e interesante aplicación, esperando obtener buenos resultados de la síntesis de nanomateriales aplicando los principios de química verde.

## **2.2 Objetivos.**

### *2.2.1 Objetivo general.*

Sintetizar las nanoestructuras de carbono a partir de poliestireno expandido como precursor y caracterizarlas, empleando los principios de la química verde y un diseño de experimentos para obtener los resultados óptimos.

### *2.2.2 Objetivos específicos.*

- Sintetizar a partir del poliestireno expandido las nanoestructuras de carbono mediante deposición química de vapor aplicando los principios de química verde.
- Analizar las muestras obtenidas de nanoestructuras mediante técnicas de caracterización.
- Evaluar las condiciones de síntesis, así como los principales factores de influencia mediante un diseño de experimentos; validar y contrastar los resultados del diseño de experimentos con los datos experimentales obtenidos, encontrando las condiciones óptimas de síntesis.

## **2.3 Justificación.**

Debido a la creciente demanda actual de los CNMs por sus diversas aplicaciones tecnológicas, así como la de mejorar los productos, es necesario hacer que su producción se lleve al siguiente nivel, es decir realizar la síntesis de estos nanomateriales de forma industrializada, buscando siempre como principal objetivo la sustentabilidad del proceso, garantizando la salud de las personas y el resguardo del medio ambiente. La síntesis de estos CNMs abarca una amplia gama de hidrocarburos, los cuales son un recurso no renovable. Mediante el DOE de Taguchi, que es una herramienta estadística que ha sido comprobada dentro y fuera de esta área de investigación, la cual nos permite optimizar el proceso reduciendo costos, esfuerzos y tiempo que se tendrían que invertir en el proceso, lo que representa una gran problemática en la síntesis de nanoestructuras de carbono, se pretende optimizar el proceso de síntesis de nanomateriales de carbono. Por consiguiente se deben encontrar alternativas sustentables para la generación de nuevos materiales, que traten de cumplir los estándares requeridos acorde a los principios de la química verde.

## **2.4 Hipótesis.**

Es factible producir nanoestructuras de carbono a partir de una síntesis sustentable aplicando los principios de la química verde, utilizando el poliestireno expandido como precursor y con el posible uso de un catalizador AISI 304 en el método de deposición química de vapor, analizando estos resultados con el diseño de experimentos de Taguchi, y proponiendo una alternativa de síntesis verde.



### Capítulo 3 : METODOLOGÍA

La metodología que se utilizó en el presente trabajo inicia con la síntesis de nanomateriales de carbono por el método de CVD, en donde aplicamos las vertientes de la química verde de sus doce principios. Posteriormente procedimos a realizar la caracterización de las muestras sintetizadas por medio del SEM, con la intención de observar las morfologías resultantes. La figura 11 ilustra los pasos a seguir.

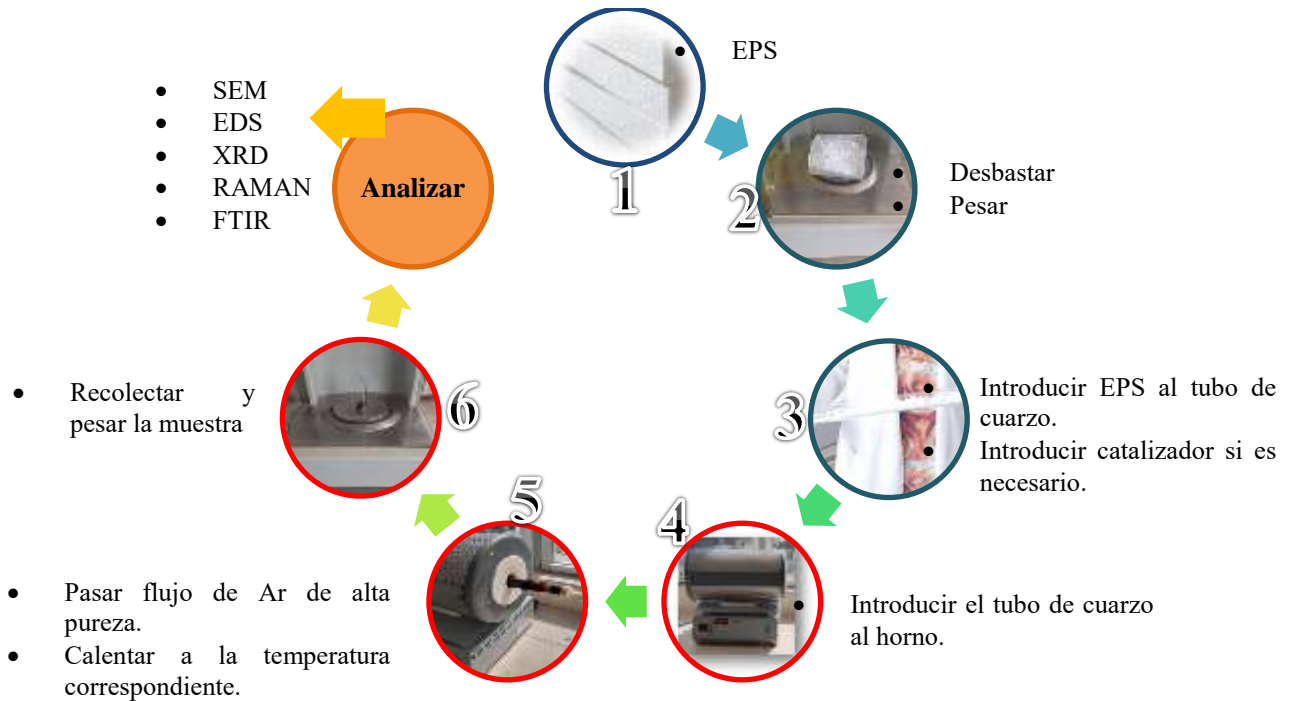


Figura 11 Metodología del proceso de síntesis.

La siguiente etapa consiste en realizar un DOE de Taguchi buscando obtener los mejores resultados en cuanto dimensiones de los nanomateriales cada vez menores. Ya realizado el DOE se analizan los resultados para finalizar con la validación del diseño óptimo encontrado. Los diseños óptimos se sintetizan y analizan con las técnicas de caracterización pertinentes con la finalidad de comparar resultados. En la siguiente figura 12 podemos apreciar la metodología general de la investigación.



*Figura 12 Metodología general de la investigación.*

### **3.1 Descripción de materiales**

El poliestireno expandido ( $C_8H_8$ )<sub>n</sub> es un polímero termoplástico obtenido a través de la polimerización del estireno, el cual tiene una temperatura de pirolisis de 350 a 400 °C, presenta una temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) o punto de ablandamiento de 100 °C con pentano como agente expansor. Se reutilizó el EPS obteniéndolo del embalaje para diversos productos, desechables y a granel, (Anexo 1).

El catalizador que se usó fue una barra de acero AISI 304, que es un acero inoxidable austenítico y de fácil acceso (Anexo 2).

El gas de arrastre que se usó fue el argón (Ar) de alta pureza del Grupo Infra (Anexo 3).

### **3.2 Equipo de caracterización utilizado.**

#### *3.2.1 SEM y EDS.*

Con el propósito de obtener las morfologías y la composición química de las nanoestructuras que se sintetizaron se utilizaron dos variantes del SEM. Un equipo SEM Jeol JSM-5910LV localizado en el Instituto Tecnológico de Morelia figura 13a y un equipo SEM Jeol JSM-IT300LV localizado en la ENES UNAM Campus Morelia figura 13b. Ambos equipos SEM poseen el detector de energía dispersa para realizar el análisis EDS.

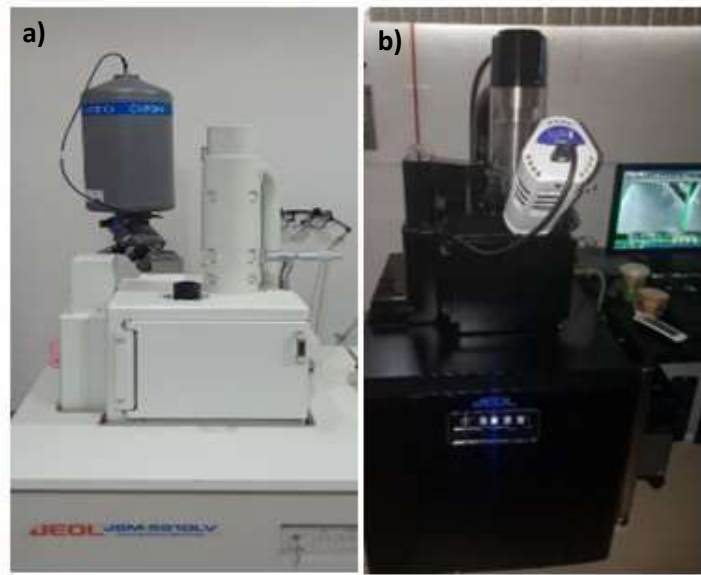


Figura 13 a) SEM Instituto Tecnológico de Morelia e b) SEM Campus UNAM.

### 3.2.2 Difracción de rayos X.

El análisis de cristalinidad y de fases fue realizado con un equipo de difracción de rayos X, marca Bruker modelo D8 Advance de la Microna en la Universidad Veracruzana, figura 14, usando un haz de electrones  $\text{Cu-K}\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$ , con un rango de  $20^\circ$  a  $80^\circ$ , un tamaño de paso de  $0.05^\circ$  y  $0.5 \text{ s}$  tiempo de paso.



Figura 14 Difractometro de rayos X.

### 3.2.3 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.

Se usó un espectrómetro de infrarrojo por transformada de Fourier marca Bruker, modelo Tensor 27 que se ubica en el Instituto en Investigaciones Metalúrgicas de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo el cual podemos apreciar en la figura 15, con el que

se observaron las bandas vibracionales de los grupos funcionales de nuestros nanomateriales. El rango de medición  $4000$  a  $650\text{ cm}^{-1}$  y con 32 escaneos para cada espectro por muestra.



*Figura 15 Espectrómetro Infrarrojo de Transformada de Fourier.*

#### *3.2.4 Espectroscopía Raman.*

La medición de los espectros Raman se llevó a cabo con un equipo Raman Thermo Scientific DXR de Microna en la Universidad Veracruzana, figura 16, con una longitud de onda del láser de  $532\text{ nm}$  a  $10\text{ mW}$ ,  $25\text{ }\mu\text{m}$  de apertura, con un rango de  $3500$  a  $50\text{ cm}^{-1}$  y 50 escaneos a un tiempo de 5 segundos.



*Figura 16 Espectrómetro Raman.*

### **3.3 Síntesis de nanomateriales de carbono.**

La síntesis de las nanoestructuras de carbono se realizó por el método de CVD en donde se usó poliestireno expandido como precursor, que fue obtenido de embalaje de equipo de laboratorio, este proceso se realizó en un reactor CVD cuyo arreglo se compone de un tubo

de cuarzo de 60 cm de longitud y 2.5 cm de diámetro, que se encuentra en el interior de un horno tubular, con y sin el uso de un catalizador metálico (barra tubular) de acero AISI 304 (figuras 17 y 18).

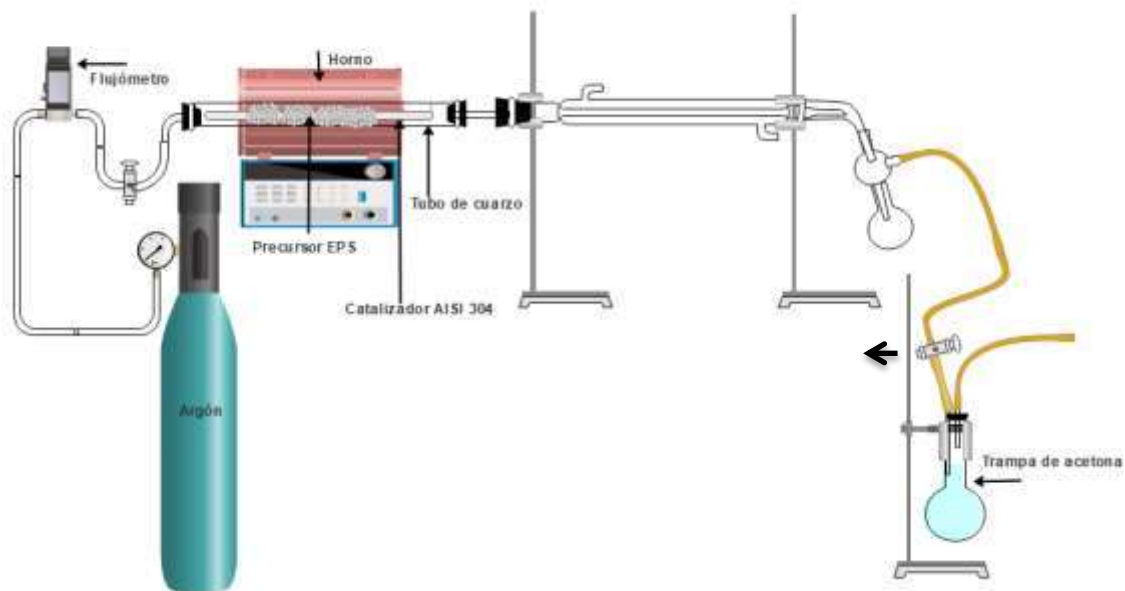


Figura 17 Diagrama del proceso CVD con catalizador.

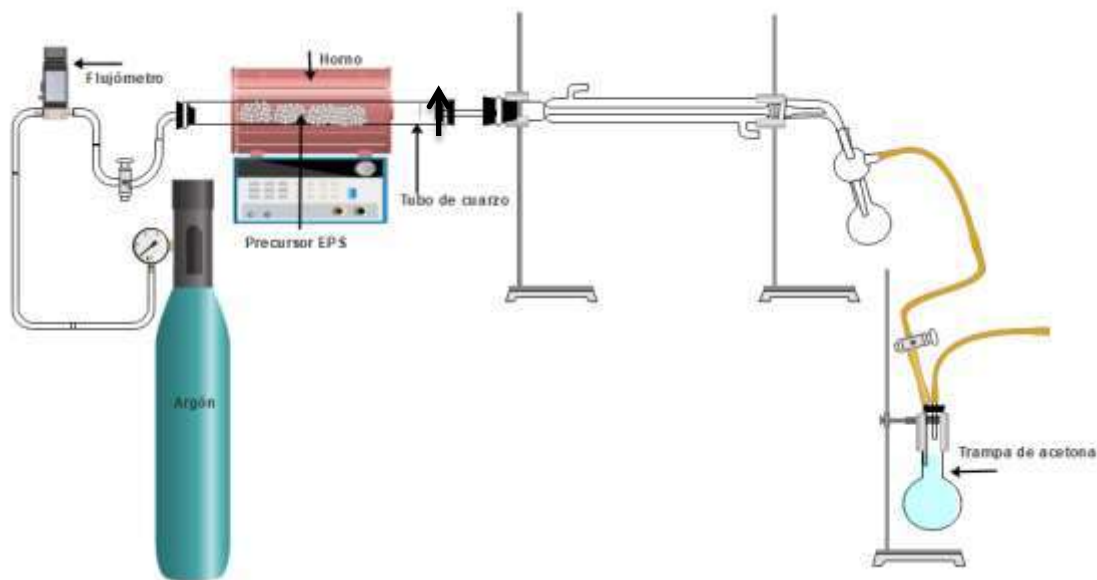
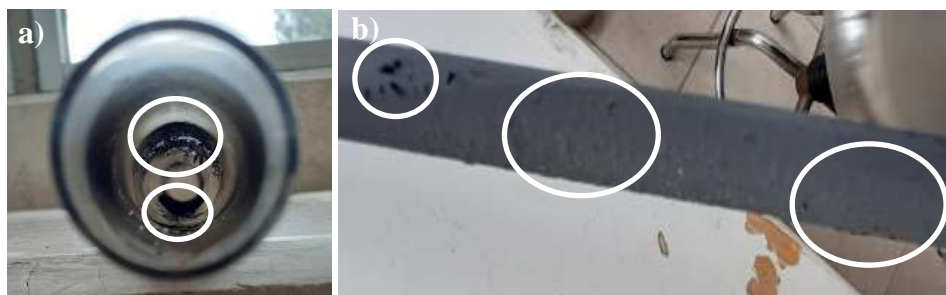


Figura 18 Diagrama del proceso CVD sin catalizador.

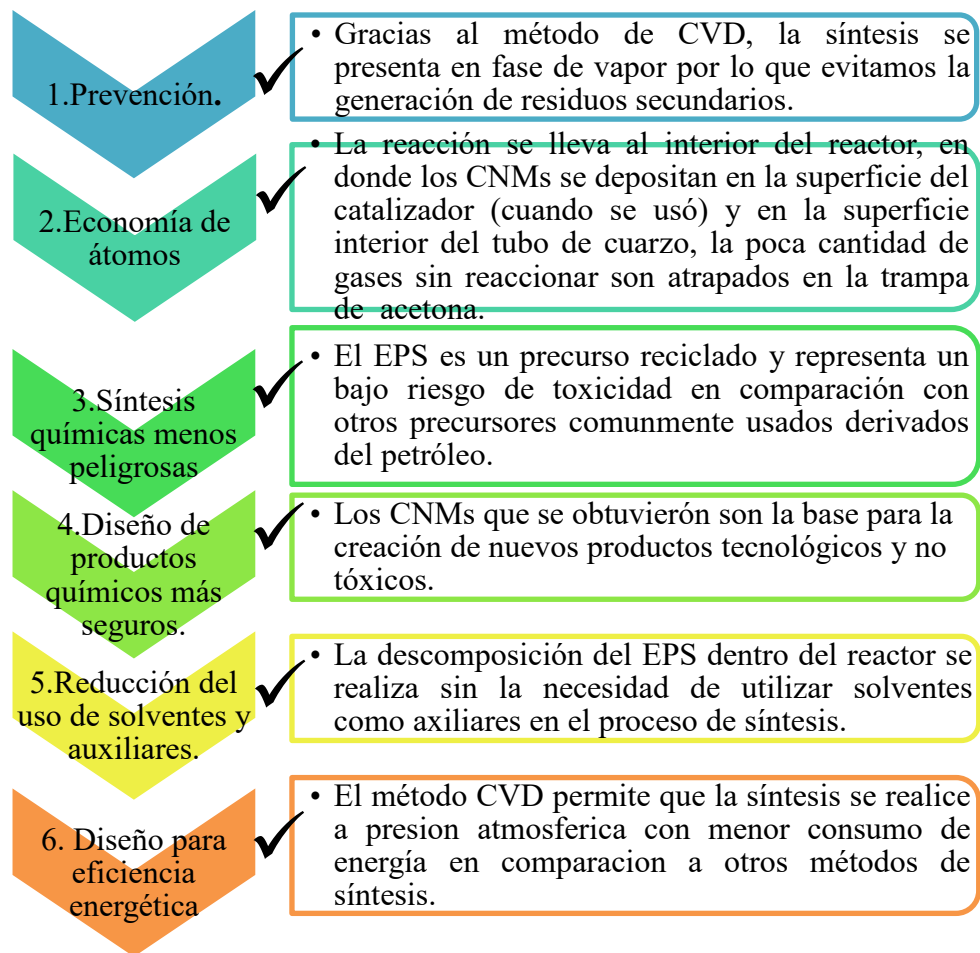
La síntesis se llevó a cabo a distintas temperaturas 800, 850 y 900 °C durante 30, 60 y 90 minutos con el uso y/o ausencia del catalizador, respectivamente. Se utiliza 0.8 g de

poliestireno expandido como precursor, el cual se coloca al centro del reactor. Durante la síntesis se mantiene un flujo de argón de alta pureza de 6-8 ml/min. La muestra se recolecta de la barra usada como catalizador, y de la superficie del tubo de cuarzo cuando no hubo presencia del catalizador, como se puede observar en la figura 19. Las muestras se analizaron por microscopia electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de energía dispersa (EDS), difracción de rayos X (XRD), espectroscopia RAMAN y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).



*Figura 19 Muestras resultantes recolectadas de: a) tubo de cuarzo y b) catalizador AISI 304.*

Durante todo el proceso de síntesis se aplicaron los doce principios de la química verde, que son una serie de criterios para el diseño o directrices que proporcionan el marco para el diseño sustentable [46].



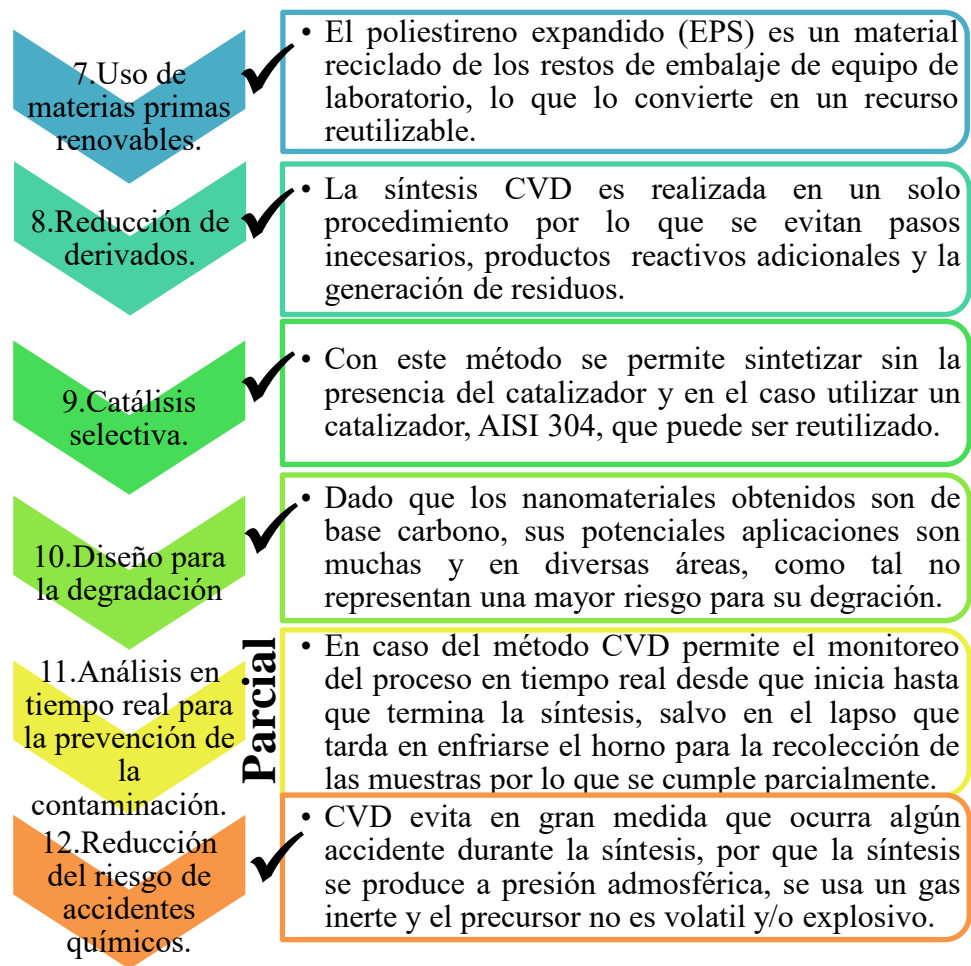


Figura 20 Lista de cumplimiento de los de los principios de la química verde.

### 3.4 Diseño de experimentos.

El diseño de experimentos de Taguchi se emplea comúnmente para optimizar los parámetros utilizados para la estadística experimental, evaluando las diferentes condiciones de síntesis [87], que lo convierte en una excelente herramienta para determinar desempeño en diferentes precursores. La figura 21 muestra la metodología utilizada:



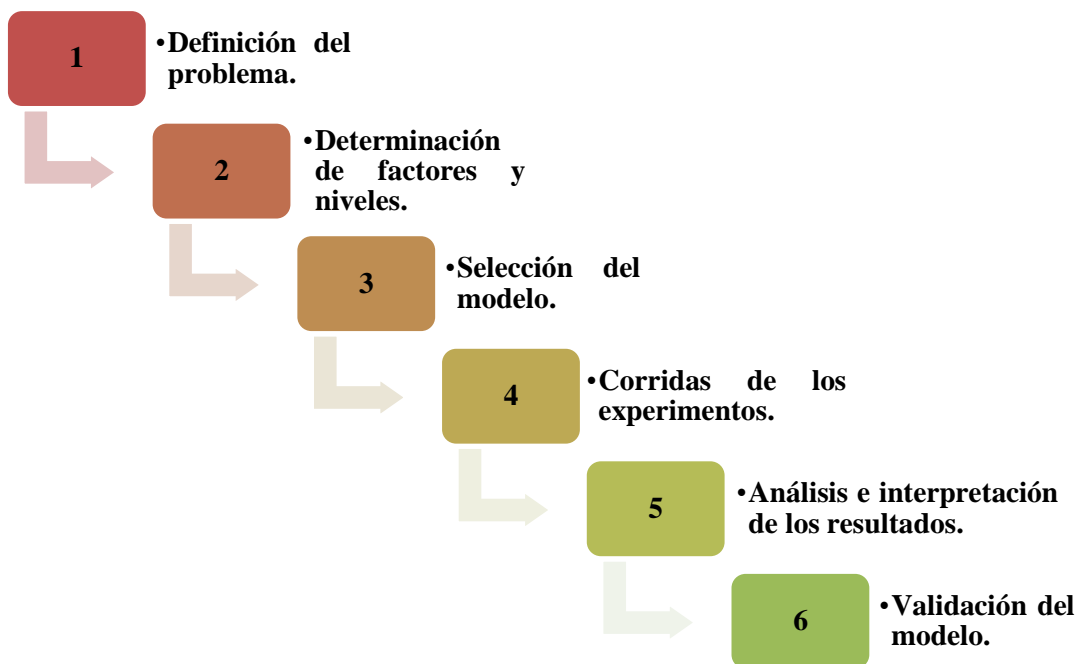


Figura 21 Metodología del diseño de experimentos de Taguchi.

### 3.4.1 Definición del problema.

La síntesis de nanomateriales de carbono por el método de CVD usando EPS como precursor, fuente de carbono, se realizó de manera exitosa, no obstante, para poder establecer las condiciones óptimas de síntesis que garantice el menor tamaño de los nanomateriales de carbono obtenidos de las muestras durante la síntesis, es por esto que se planteó utilizar un DOE de Taguchi. La tabla 3 muestra el diseño de experimento planteado así como la respuesta esperada:

Tabla 3 Diseño de experimentos y respuesta esperada.

Diseño de experimentos	Respuesta optima esperada
1	Menor tamaño de las nanoesferas obtenidas de las muestras con catalizador AISI 304 (barra de acero).
2	Menor tamaño de las nanoesferas obtenidas de las muestras sin catalizador AISI 304 (tubo de cuarzo).

### 3.4.2 Determinación de los factores y niveles para el DOE.

Para poder determinar los factores y niveles del diseño de experimentos, donde se espera un menor tamaño en los nanomateriales de carbono formados, se proponen los siguientes

factores: temperatura de síntesis y tiempo de reacción. Además se mantuvieron constantes los siguientes factores; el peso del precursor (0.8 g), 8 ml/min de un gas de arrastre (argón), un reactor de tubo de cuarzo en un horno. Los factores y niveles para llevar a cabo el DOE se establece en la tabla

Tabla 4 Niveles y factores para el primer y segundo DOE.

<b>Factores</b>	<b>A: Temperatura de síntesis (°C)</b>	<b>B: Tiempo de reacción (minutos)</b>
<b>Nivel 1</b>	800	30
<b>Nivel 2</b>	850	60
<b>Nivel 3</b>	900	90

### 3.5 Selección de modelo.

Se selecciona un arreglo ortogonal L9 ( $3^2$ , véase la tabla 5), debido a los niveles y factores presentes en la tabla 4, ya a que es el arreglo que mejor se adapta para el primer y segundo DOE donde se busca un menor tamaño de las nanoesferas sintetizadas.

Tabla 5 Arreglo ortogonal L9 para el primer y segundo DOE.

<b>Corridas</b> \ <b>Factores</b>	<b>A: Temperatura de síntesis (°C)</b>	<b>B: Tiempo de reacción (minutos)</b>
<b>C1</b>	1	1
<b>C2</b>	1	2
<b>C3</b>	1	3
<b>C4</b>	2	1
<b>C5</b>	2	2
<b>C6</b>	2	3
<b>C7</b>	3	1
<b>C8</b>	3	2
<b>C9</b>	3	3

## Capítulo 4 RESULTADOS Y DISCUSION

### 4.1 Caracterización de las muestras obtenidas.

#### 4.1.1 Caracterización SEM y EDS de las primeras muestras obtenidas del catalizador AISI 304 (barra de acero).

Las muestras obtenidas del catalizador AISI 304 fueron analizadas por SEM lo que permitió observar la morfología de las nanoestructuras de carbono sintetizadas, se encontraron nanoestructuras de carbono en forma de esferas, algunas tendiendo a formar aglomerados por coalescencia. La mayoría de las CNMs crecieron sobre la parte central de la barra del catalizador AISI 304 en forma de laminillas. Se encontró un comportamiento similar entre las tres temperaturas (800, 850 y 900°C) a 90 minutos, como puede apreciarse en la figura 22.

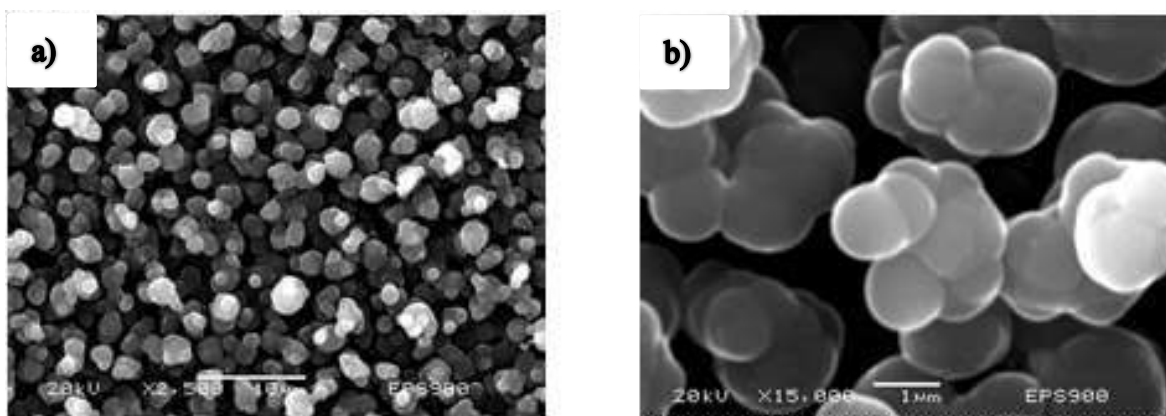


Figura 22 Micrografías de CSs obtenidas a 900 °C; a) x2500 y b) x15000.

El análisis EDS mostró una composición porcentual atómica de las nanoestructuras, donde se detectó que el porcentaje atómico de carbono fue alto para las tres temperaturas de síntesis, registrando el mayor contenido de carbono a 900 °C (93.31 %) y bajos contenidos de otros elementos (6.31% para el oxígeno, 0.31 % para el cromo y 0.08 % para el hierro) figura 23.

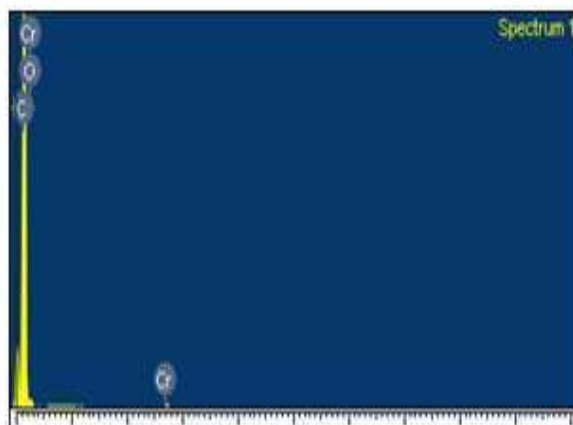


Figura 23 Análisis EDS de CSs obtenidas a 900° C sobre el catalizador.

Así mismo en las micrografías de las nanoestructuras de carbono sintetizadas a 850 °C, figura 24 a) y b) podemos apreciar que las nanoestructuras sintetizadas son esferas.

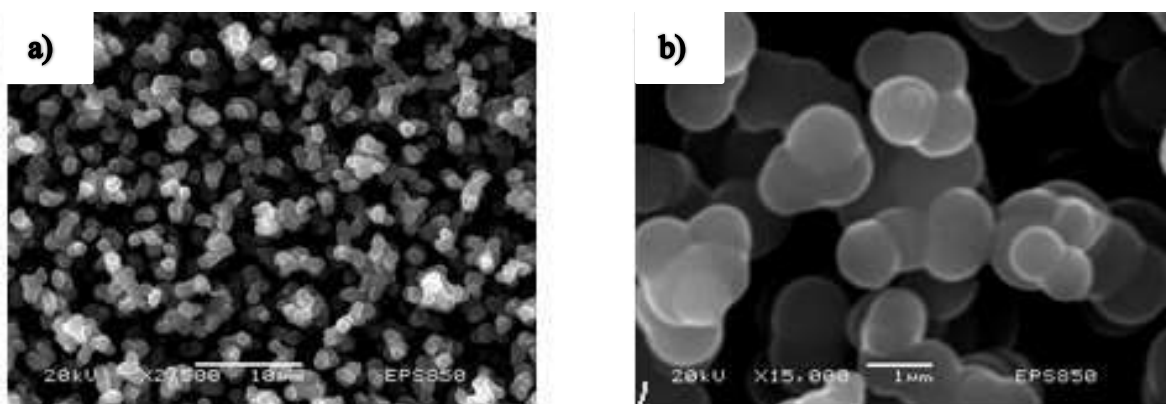


Figura 24 Micrografías de CSs obtenidas a 850 °C; a) x2500 y b) x15000.

Los resultados del espectro EDS obtenido de la barra de acero a 850 °C, donde se obtuvo un porcentaje de carbono del 92.51% y 7.49% de oxígeno, figura 25.

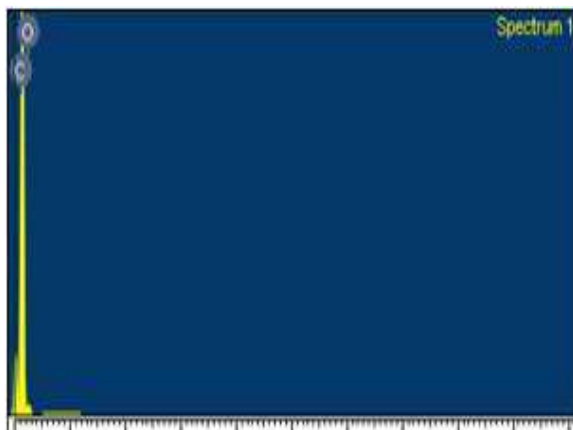


Figura 25 Análisis EDS de CSs obtenidas a 850° C sobre el catalizador.

De igual forma las micrografías obtenidas a 800 °C de la barra de acero, presentan una forma esférica y el mismo efecto de coalescencia, que se exhibe en las dos temperaturas anteriores, véase la figura 26.

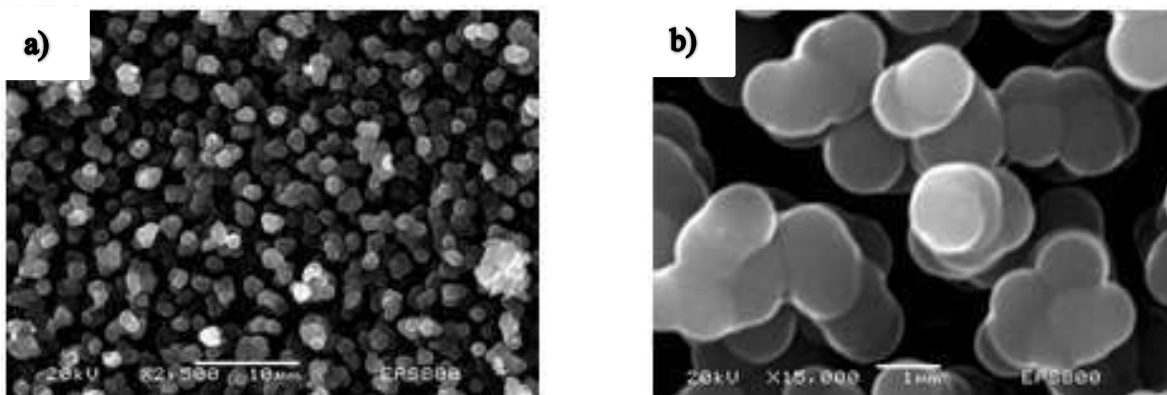


Figura 26 Micrografías de CSs obtenidas a 800 °C; a) x2500 y b) x15000.

El EDS arrojó contenidos altos de carbono de 91.96% y de oxígeno de 8.04%, véase la figura 27.



Figura 27 Análisis EDS de CSs obtenidas a 800° C sobre el catalizador.

## 4.2 Corridas del diseño de experimentos.

Se plantea dos DOE de Taguchi con la finalidad de obtener la configuración óptima para cada factor que pueda garantizar un menor tamaño en las nanoestructuras formadas, debido a la variabilidad de las condiciones experimentales utilizadas, así como la diversidad en los tamaños de las nanoestructuras formadas.

### 4.2.1 Resultados del primer y segundo DOE.

Se realizaron sin mayor dificultad todas las corridas tanto para el primer como el segundo DOE usando el arreglo ortogonal L9 ( $3^2$ ) con los factores y niveles propuestos, donde se obtuvieron los siguientes resultados en diámetros promedio. La intención de tener

diámetros más pequeños para las CSs surge de la necesidad de tener un mayor control en el método de síntesis y su tamaño, ya que controlar su crecimiento es uno de los problemas actuales. Los resultados obtenidos del DOE, para todas las corridas fueron analizados por SEM, obteniendo las micrografías correspondientes con diferentes aumentos. Para calcular el tamaño de la muestra para una población infinita se utilizó la ecuación 4, con un nivel de confianza del 90 % equivalente 1.465, un error del 10% y considerando la probabilidad que de 5 de las 18 muestras sintetizadas no presentaron una buena definición esférica, se propuso una probabilidad de ocurrencia del 72 %.

Ecuación 4 Tamaño de una muestra infinita.

$$\bullet \quad n = \frac{(Z_{\alpha}^2)(p)(q)}{(e^2)} \dots\dots\dots Ec (4)$$

En donde n= tamaño de la muestra (esferas).

- Z<sub>α</sub>= estadístico dependiente del nivel de confianza.
- p= probabilidad de ocurrencia del evento.
- q= probabilidad de que no ocurra el evento.
- e= error de estimación máximo aceptado [89].

#### 4.2.1.1 Análisis e interpretación de resultados del DOE.

Basado en los diversos tamaños de las muestras fue posible contabilizar 55 esferas para cada muestra cómo podemos apreciar en la tabla 6. Buscando estandarizar el proceso de medición para la medición de los diámetros, se usaron las micrografías de 2,500 y 5,000 aumentos.

Tabla 6 . Diámetros de nanoesferas para el primer DOE, obtenidas del catalizador.

Corridas	A: Temperatura de síntesis	B: Tiempo de síntesis	Diámetro de las nanoesferas
C1	800	30	695.51
C2	800	60	520.39
C3	800	90	818.21
C4	850	30	637.97
C5	850	60	622.40
C6	850	90	771.69
C7	900	30	521.84
C8	900	60	606.04
C9	900	90	989.43

Tabla 7 . Diámetros de nanoesferas para el segundo DOE, obtenidas del tubo de cuarzo.

Corridas	A: Temperatura de síntesis	B: Tiempo de síntesis	Diámetro de las nanoesferas
C1	800	30	1801.57
C2	800	60	1201.22
C3	800	90	1145.05
C4	850	30	1522.44
C5	850	60	1482.60
C6	850	90	1320.19
C7	900	30	1725.96
C8	900	60	1214.11
C9	900	90	1059.53

La medición de las nanoesferas se realizó con la ayuda del software ImageJ, una imagen procesada con este programa se puede observar en la figura 28. Las micrografías para todas las corridas obtenidas del primer DOE de Taguchi para las muestras obtenidas del catalizador se pueden apreciar en las figuras 29 a 37 y las micrografías del segundo DOE de Taguchi para todas las corridas de las muestras obtenidas del tubo de cuarzo se pueden observar en las figuras 38-46.

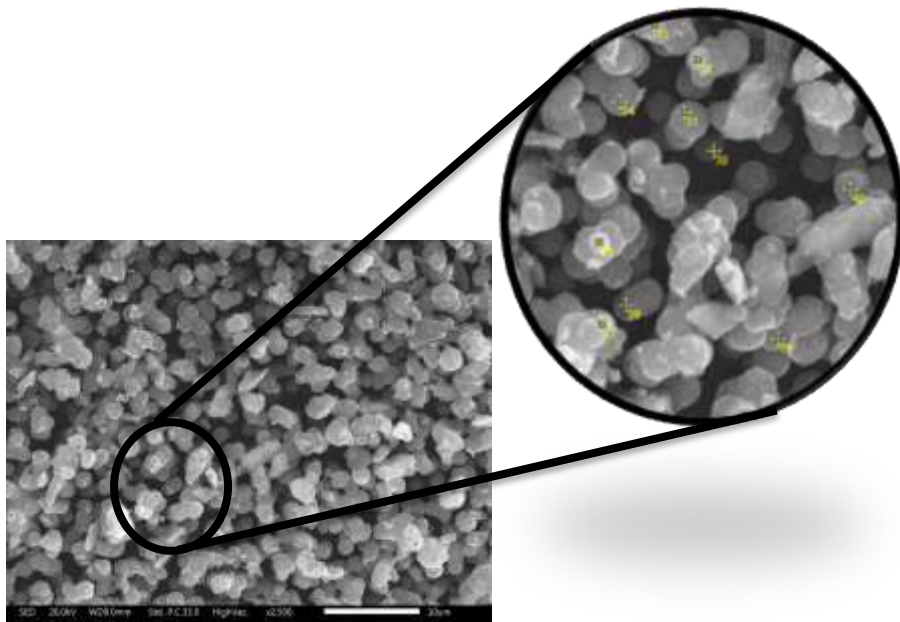


Figura 28 Proceso de medición de las nanoesferas.

Tabla 8 Diámetro de las nanoesferas por corrida del primer DOE, de las muestras obtenidas del catalizador AISI 304.

Diámetro de las nanoesferas del primer DOE de la corrida 1 a 9 (nm)									
# esfera	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9
1	362.00	111.57	216.28	170.75	173.57	289.34	219.56	134.16	263.44
2	444.07	146.91	255.08	253.42	192.09	293.50	235.54	208.80	336.84
3	450.64	192.93	289.04	321.40	254.56	335.78	263.48	234.09	542.25
4	493.91	204.89	400.99	352.58	376.40	341.31	269.65	348.85	558.49
5	494.75	212.14	414.44	368.18	392.35	356.38	274.04	364.96	597.26
6	504.93	213.32	452.11	380.53	413.31	364.88	282.46	366.19	678.28
7	538.52	220.93	453.98	401.31	414.37	382.15	285.79	366.88	710.86
8	538.81	245.59	471.59	404.04	431.39	385.01	290.11	375.36	726.22
9	562.61	258.90	476.45	407.54	432.67	393.13	318.42	375.76	749.38
10	574.26	264.75	479.72	411.23	434.90	397.17	360.53	377.36	756.42
11	575.50	272.02	527.34	418.46	437.58	400.83	376.61	380.00	769.96
12	600.33	272.99	530.08	419.79	442.05	417.96	381.34	380.52	807.29
13	601.28	278.62	532.44	438.43	468.19	421.26	398.83	386.26	836.73
14	608.28	341.74	554.72	483.32	480.83	432.41	413.54	417.88	838.39
15	610.72	342.38	612.92	490.31	488.72	442.54	417.97	420.00	872.00
16	612.20	344.83	682.16	495.18	490.99	446.82	419.76	420.47	877.30
17	629.32	350.13	714.11	508.81	505.67	448.97	424.59	422.02	880.00
18	632.46	350.55	714.11	510.10	510.10	460.95	440.14	431.85	899.99
19	638.16	359.45	719.85	516.19	522.52	465.20	441.95	438.63	908.46
20	638.16	362.34	725.01	523.45	536.21	467.52	442.96	440.45	921.95
21	644.05	373.49	742.56	529.53	541.30	484.17	444.64	456.51	925.68
22	646.64	399.98	762.21	533.67	580.00	495.33	448.21	466.90	937.08
23	650.54	401.60	763.67	543.32	600.17	495.33	449.10	501.11	963.32
24	665.73	422.97	770.21	553.17	617.65	498.29	450.87	501.20	975.90
25	666.60	451.20	802.39	568.51	626.28	564.73	452.20	518.84	977.05
26	680.00	471.68	816.39	569.21	634.72	578.05	469.49	520.00	977.97
27	683.52	489.48	878.65	576.89	644.43	580.29	473.40	538.14	981.49
28	685.38	496.77	910.53	607.45	655.41	580.75	479.46	541.48	992.41
29	688.19	577.73	917.68	655.13	666.51	596.01	480.70	541.48	996.39
30	699.71	587.93	930.23	656.05	680.15	657.84	482.87	544.88	1004.98



31	709.95	596.10	946.79	666.03	681.58	725.39	486.67	553.17	1007.17
32	710.09	596.38	954.01	670.82	681.65	768.31	493.08	560.00	1015.24
33	712.22	597.79	959.75	684.11	719.79	801.01	495.50	566.39	1024.49
34	721.11	617.38	970.07	725.60	731.64	832.15	496.40	586.00	1026.25
35	726.22	627.98	973.14	727.19	737.42	837.04	502.29	609.26	1029.04
36	726.63	633.14	977.12	733.76	740.27	840.67	512.98	617.41	1041.72
37	734.30	643.62	984.70	739.26	742.84	849.32	525.07	628.01	1055.53
38	734.86	644.81	988.38	742.77	745.38	894.93	528.19	659.41	1076.28
39	761.22	645.57	990.99	743.24	752.23	897.95	538.92	660.00	1080.46
40	764.20	645.61	994.41	764.20	755.84	918.24	592.45	727.52	1089.03
41	772.77	665.21	1007.54	764.85	762.59	923.87	617.31	744.31	1111.39
42	780.69	706.56	1019.14	771.30	768.96	959.22	618.76	788.92	1113.62
43	788.36	709.97	1023.50	800.00	771.62	987.02	628.43	832.34	1139.19
44	801.38	738.79	1058.07	800.25	772.01	1062.23	650.62	854.39	1142.05
45	814.05	759.50	1060.71	804.49	775.36	1081.83	700.38	868.15	1167.94
46	816.46	777.13	1074.14	854.40	789.20	1098.51	703.15	883.91	1184.18
47	829.34	777.78	1082.46	876.81	795.55	1116.79	720.36	889.54	1199.99
48	835.11	795.51	1085.95	900.89	803.03	1162.93	726.90	1053.08	1209.14
49	843.16	814.76	1112.41	933.38	824.47	1188.66	733.92	1057.58	1223.92
50	861.63	825.56	1127.86	956.71	827.46	1199.99	807.58	1076.28	1224.66
51	880.00	886.23	1158.37	1015.48	843.18	1230.26	811.58	1087.05	1236.52
52	908.74	923.86	1161.98	1032.28	852.37	1230.53	914.25	1104.75	1245.78
53	913.02	961.02	1177.28	1064.05	890.72	1253.63	976.41	1149.77	1574.41
54	1002.40	986.62	1198.79	1094.81	895.55	1319.99	1,082.46	1149.77	1832.36
55	1284.22	1025.30	1397.14	1154.12	926.55	1488.65	1,249.10	1204.72	2104.89
<b>Media</b>	<b><u>695.51</u></b>	<b><u>520.40</u></b>	<b><u>818.21</u></b>	<b><u>637.97</u></b>	<b><u>622.41</u></b>	<b><u>711.69</u></b>	<b><u>521.84</u></b>	<b><u>606.05</u></b>	<b><u>989.44</u></b>

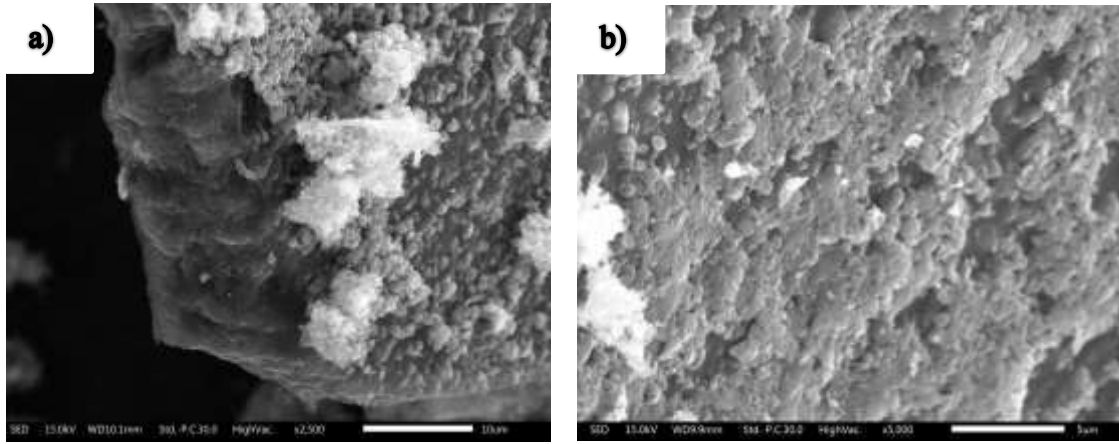


Figura 29 Micrografía de la Corrida 1 primer DOE a) x2,500 b) x5,000.

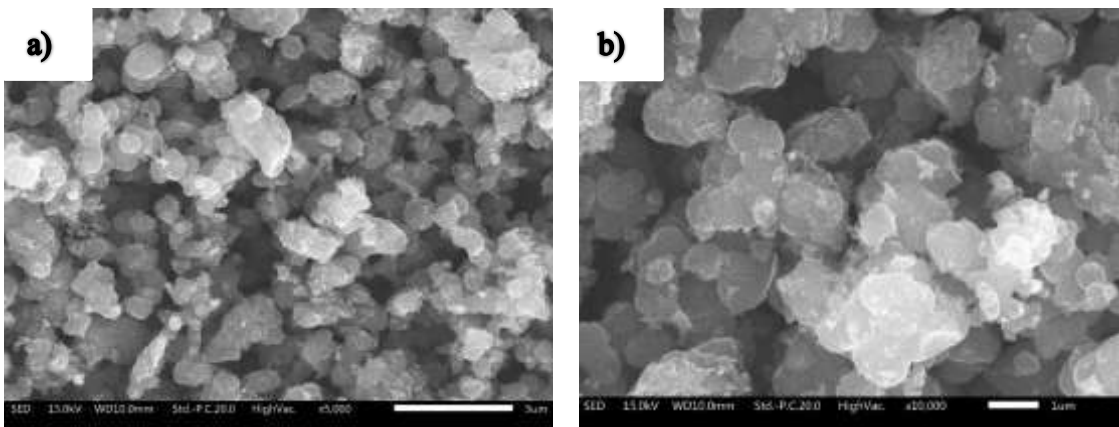


Figura 30 Micrografía de la Corrida 2 primer DOE a) x5000 b) 10,000.

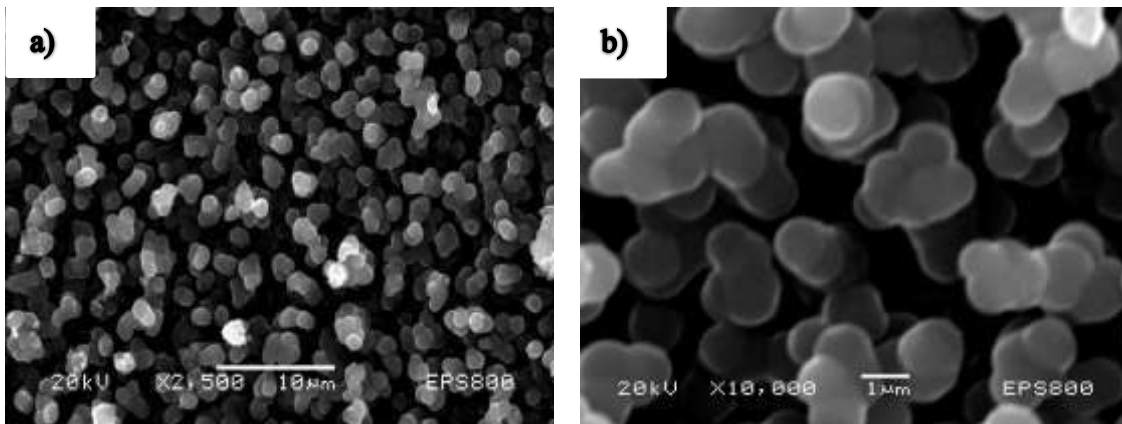


Figura 31 Micrografía de la Corrida 3 primer DOE a) x2,500 b) x10,000.

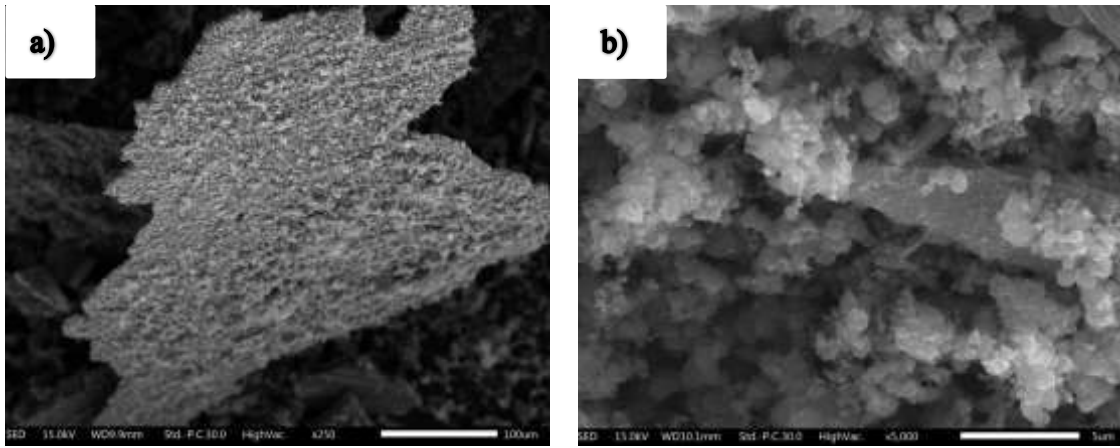


Figura 32 Micrografía de la Corrida 4 primer DOE a) x250 b) x5,000.

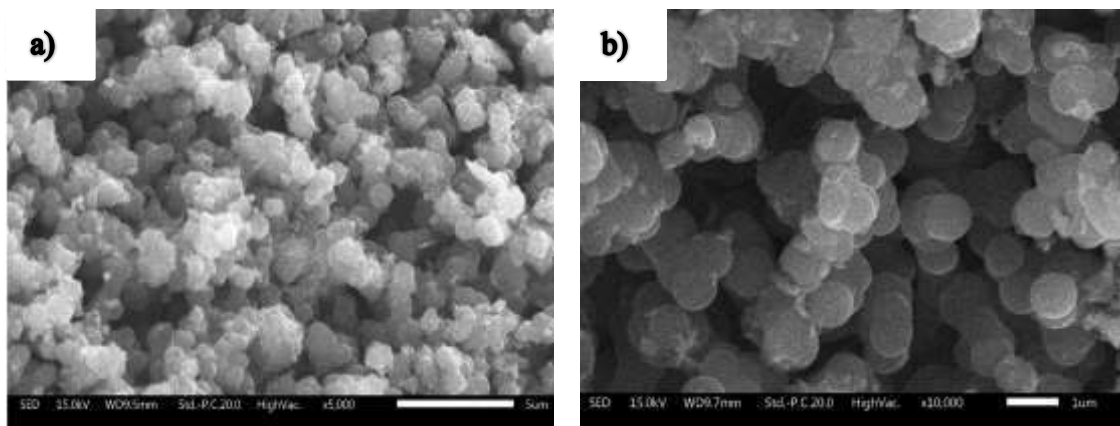


Figura 33 Micrografía de la Corrida 5 primer DOE a) x5000 b) 10,000.

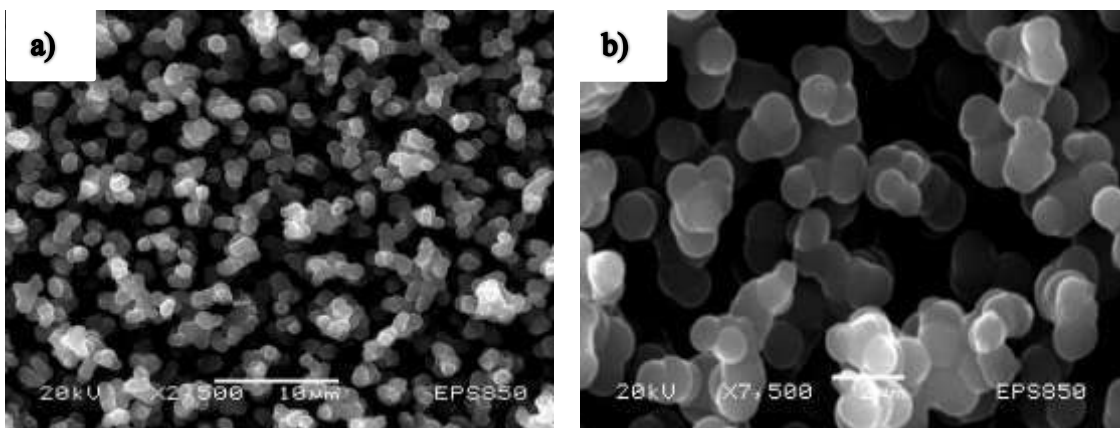


Figura 34 Micrografía de la Corrida 6 primer DOE a) x2500 b) x7,500.

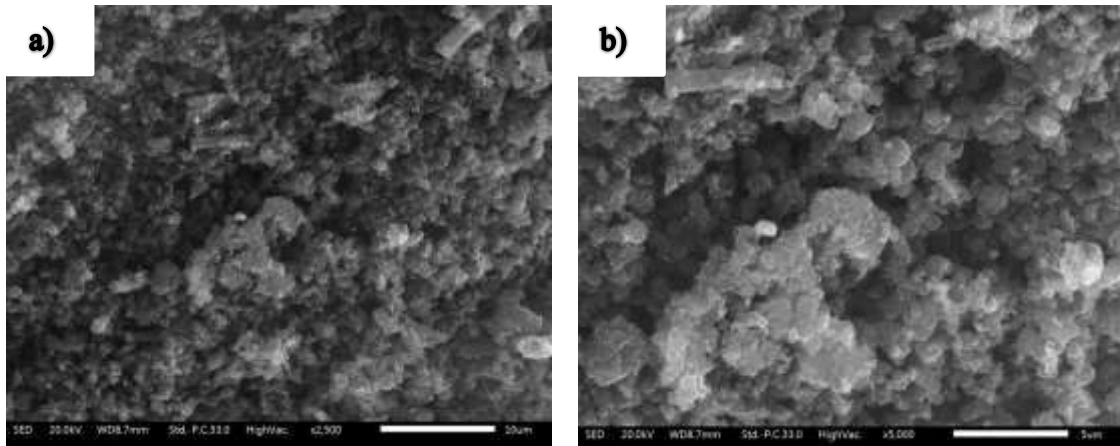


Figura 35 Micrografía de la Corrida 7 primer DOE a) x2,500 b) x5,000.

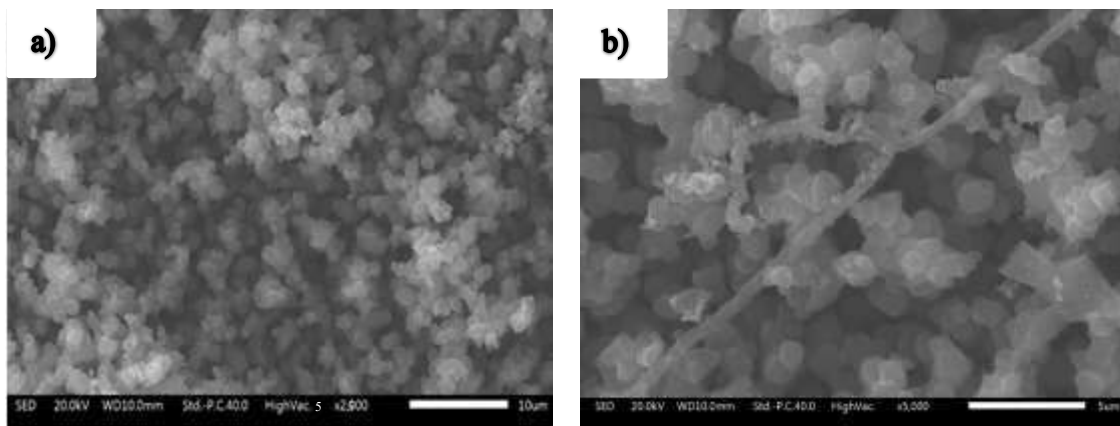


Figura 36 Micrografía de la Corrida 8 primer DOE a) x2000 b) x5,000.

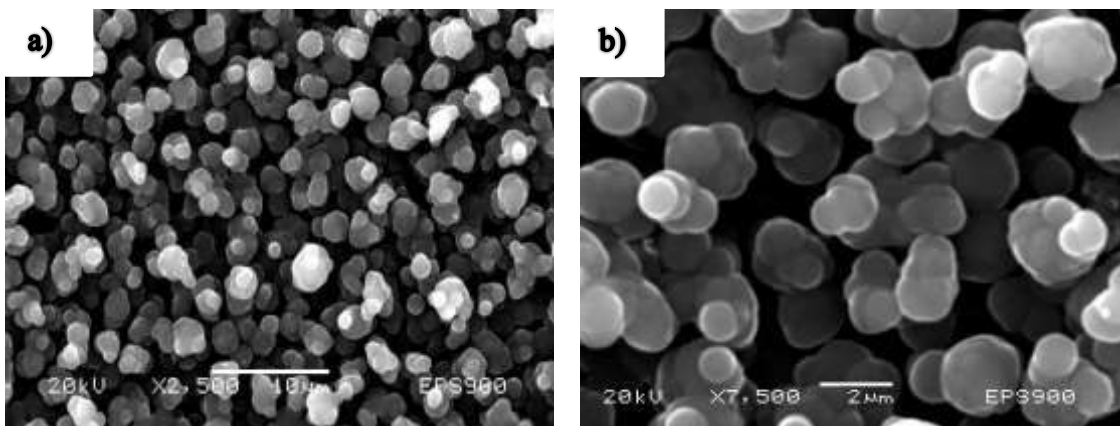


Figura 37 Micrografía de la Corrida 9 primer DOE a) x2,500 b) x7,500.

Como podemos observar en todas las micrografías de las corridas que se llevaron con la presencia del catalizador AISI 304, la nanoestructura que más abunda es la esférica. Estas presentan aglomeración por efecto de la coalescencia en las nanoesferas de carbono.

También cabe destacar que hubo la presencia de otras estructuras como lo son los nanotubos de carbono que se aprecia en la corrida 8.

*Tabla 9 Diámetro de las nanoesferas por corrida del segundo DOE,*

Diámetro de las nanoesferas del segundo DOE de la corrida 1 a 9 (nm)									
# esfera	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9
1	3649.10	121.39	556.66	385.73	214.05	701.12	956.18	408.52	507.76
2	3703.39	279.91	591.10	425.49	284.00	801.60	986.41	635.77	520.00
3	3703.39	311.41	784.22	478.20	309.94	850.23	1015.74	694.16	565.68
4	113.40	472.32	789.24	508.39	488.98	860.56	1070.52	702.40	568.51
5	115.30	476.99	794.48	519.57	549.46	867.07	1133.88	734.49	576.89
6	122.18	498.05	796.22	563.68	715.48	900.69	1195.88	745.41	590.59
7	149.19	502.91	815.84	575.36	763.31	900.69	1268.03	753.77	607.97
8	157.06	513.13	815.84	584.83	779.04	902.02	1302.61	755.07	611.88
9	441.28	546.24	818.74	609.89	810.50	935.68	1317.15	762.27	624.82
10	581.96	549.49	818.74	611.87	825.61	950.58	1331.54	762.33	670.52
11	614.01	551.05	842.53	625.40	869.42	978.48	1363.92	794.91	681.17
12	624.72	612.04	842.53	640.37	877.02	992.34	1375.51	800.81	686.35
13	625.44	622.67	843.47	653.77	891.84	1002.00	1394.42	801.36	698.57
14	646.86	635.39	843.47	699.36	911.46	1002.80	1514.47	828.61	698.57
15	666.70	669.76	845.34	719.83	913.32	1026.55	1514.47	830.14	712.18
16	707.53	702.81	845.34	730.93	919.23	1052.05	1537.87	841.79	715.54
17	763.08	707.39	872.04	738.48	952.49	1052.05	1551.74	851.26	721.11
18	785.96	731.16	875.40	780.17	1051.48	1067.21	1555.83	871.19	726.07
19	788.83	753.75	893.53	837.43	1060.89	1076.95	1558.38	874.24	735.39
20	815.03	779.04	906.70	843.91	1072.04	1133.64	1571.56	919.33	735.87
21	844.64	851.94	908.44	861.46	1084.82	1148.42	1679.46	921.20	761.64
22	872.94	891.84	914.03	868.80	1087.81	1148.42	1685.12	922.71	764.20
23	884.79	913.32	915.38	874.06	1128.42	1165.08	1694.98	931.85	769.41
24	900.29	919.23	928.24	889.44	1141.53	1190.32	1718.70	936.47	804.98
25	954.37	977.70	931.64	903.83	1141.53	1202.40	1752.99	953.54	805.07
26	1003.65	977.70	931.64	912.02	1167.58	1203.07	1761.12	958.40	818.55
27	1083.39	1060.89	945.12	918.05	1206.07	1205.74	1775.03	960.71	818.55
28	1156.01	1084.82	955.93	925.65	1257.68	1245.07	1824.42	965.04	838.00

29	1331.44	1128.42	957.58	949.39	1274.77	1252.14	1053.01	978.98	848.15
30	1362.33	1141.53	957.58	1009.02	1292.68	1258.54	925.03	980.38	852.83
31	1379.25	1141.53	998.22	1049.04	1295.47	1267.44	925.03	1020.23	869.69
32	1380.99	1141.53	1013.72	1238.15	1308.28	1312.89	977.64	1033.12	878.27
33	2806.72	1144.75	1058.73	1246.25	1502.70	1327.49	1266.04	1036.55	888.14
34	1736.63	1168.08	1059.02	1250.45	1528.87	1360.95	1008.85	1054.14	913.02
35	1919.97	1200.07	1064.32	1256.78	1550.25	1361.54	841.30	1056.98	947.63
36	2079.96	1201.95	1070.61	1265.21	1592.72	1380.29	1364.37	1059.79	963.33
37	2079.96	1274.77	1091.81	1362.09	1632.98	1380.29	777.47	1073.49	974.06
38	2166.80	1292.68	1138.59	1416.69	1757.46	1391.30	1047.78	1075.14	976.93
39	2220.32	1295.47	1182.19	1509.15	1772.78	1421.57	1241.05	1077.24	983.87
40	2241.39	1308.28	1388.81	1513.10	1804.05	1445.11	1383.75	1078.43	987.93
41	2423.25	1508.09	1398.45	1601.73	1853.36	1485.13	1256.12	1251.41	1019.80
42	2438.32	1528.87	1462.69	1628.44	1872.96	1502.34	1229.95	1310.87	1065.08
43	2479.96	1592.72	1500.43	1712.43	1892.12	1523.04	3307.33	1314.49	1067.33
44	2529.78	1632.98	1505.30	1832.33	1895.93	1527.78	3288.83	1328.99	1120.71
45	2576.15	1757.46	1558.83	3574.10	1907.06	1541.91	3504.43	1329.99	1475.67
46	2699.95	1772.78	1566.90	3596.87	1936.17	1558.75	2846.42	1707.87	1607.91
47	2818.18	1804.05	1615.80	3614.36	2134.03	1561.07	3787.39	1756.95	1642.91
48	2830.64	1853.36	1644.82	3660.14	2190.54	1588.10	1012.04	1817.66	1671.40
49	2879.95	2134.03	1672.35	3672.66	2344.78	1645.24	1499.55	2015.04	2326.17
50	3472.30	2190.54	1703.95	3676.82	2646.89	1756.68	1139.03	2189.06	2362.83
51	3759.93	2344.78	1796.32	3687.22	2803.26	1812.49	3505.98	2643.27	2369.55
52	4400.65	2646.89	1802.91	3833.06	3051.25	2362.35	3545.82	2742.12	2433.58
53	4409.92	2803.26	1850.08	3982.22	3759.02	2500.75	3785.70	2845.33	2479.90
54	4571.13	3051.25	2479.92	4159.85	4175.13	2617.20	3866.39	3525.26	2545.69
55	4616.41	4292.70	2816.33	4750.90	4292.70	2905.74	4133.65	3555.75	2666.16
<b>Media</b>	<b><u>1801.6</u></b>	<b><u>1201.2</u></b>	<b><u>1145.1</u></b>	<b><u>1522.4</u></b>	<b><u>1482.6</u></b>	<b><u>1320.2</u></b>	<b><u>1725.96</u></b>	<b><u>1214.1</u></b>	<b><u>1059.5</u></b>

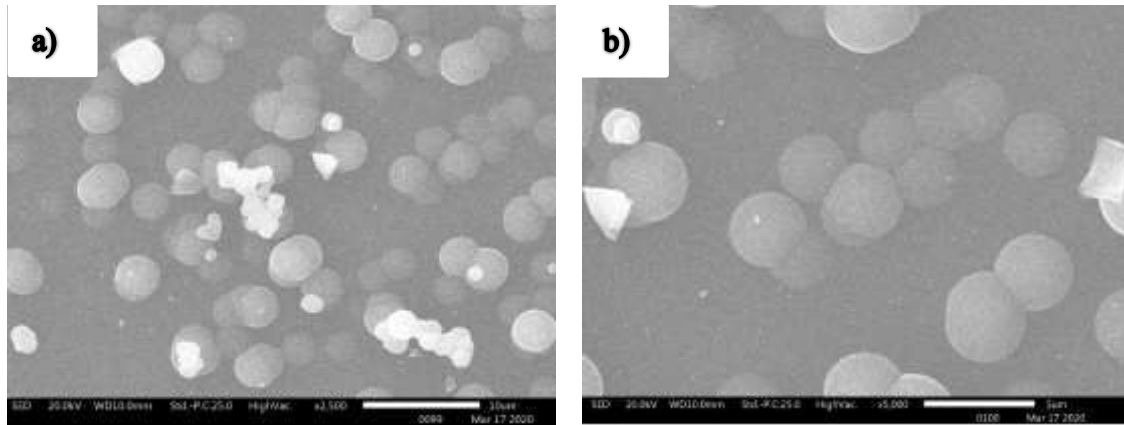


Figura 38 Micrografía de la Corrida 1 segundo DOE a) x2500 b) x5,000.

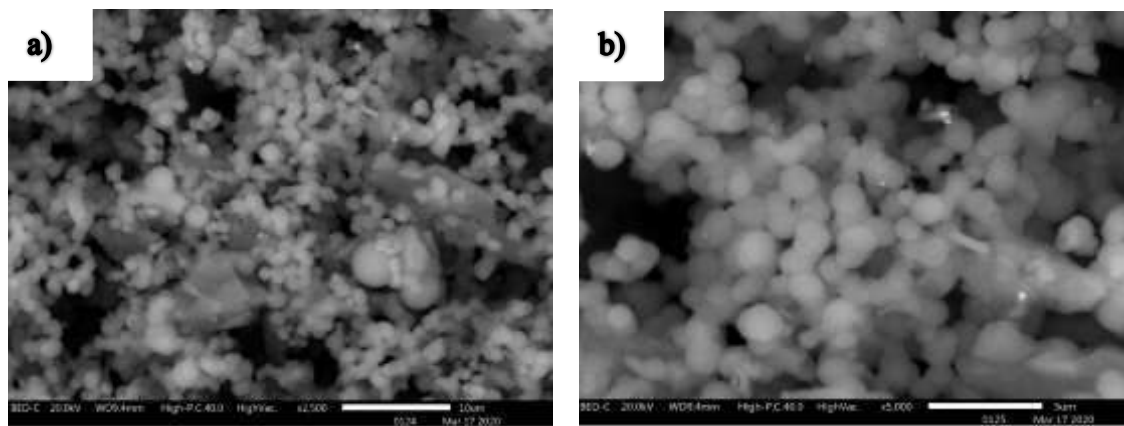


Figura 39 Micrografía de la Corrida 2 segundo DOE a) x2,500 b) x5,000.

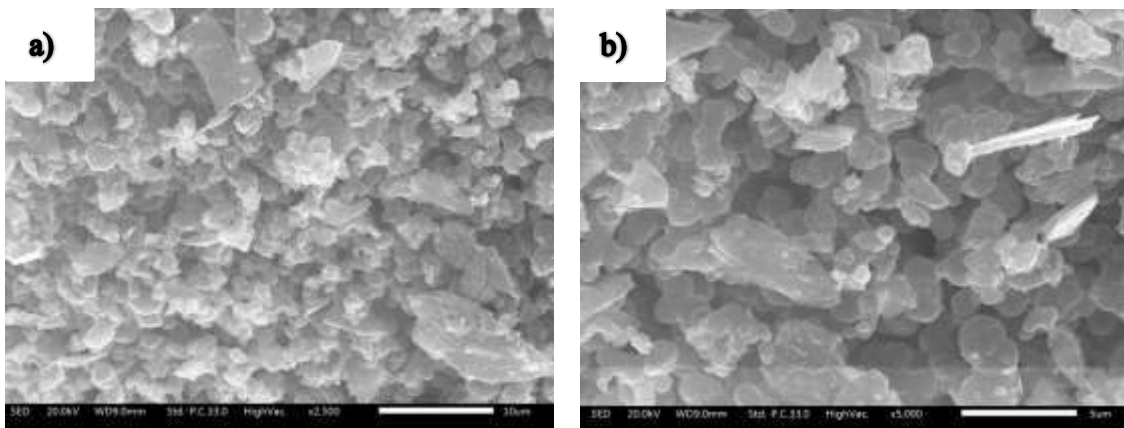


Figura 40 Micrografía de la Corrida 3 segundo DOE a) x2,500 b) x5,000.

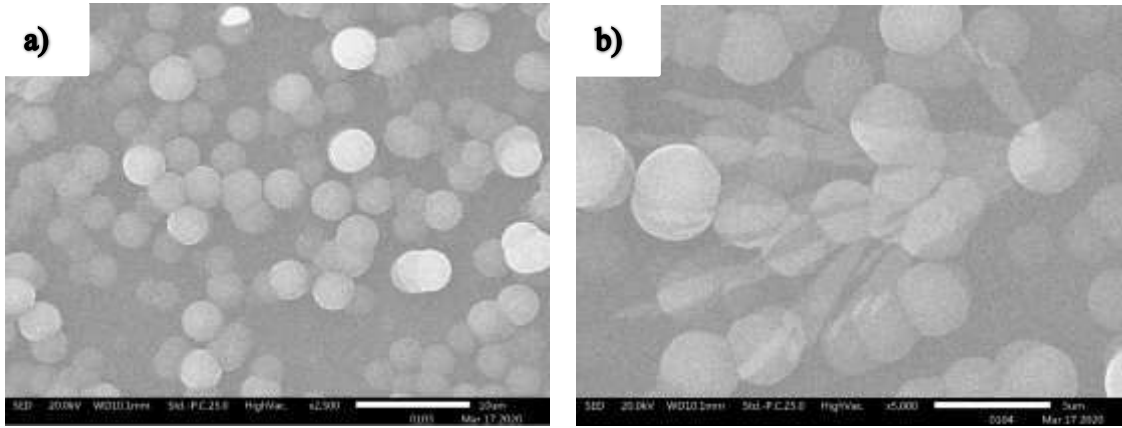


Figura 41 Micrografía de la Corrida 4 segundo DOE a) x2,500 b) x5,000.

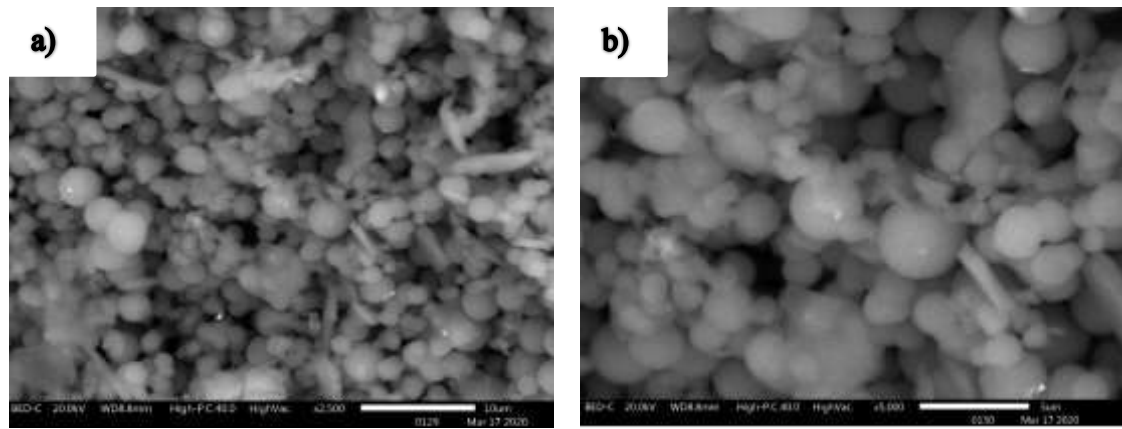


Figura 42 Micrografía de la Corrida 5 segundo DOE a) x2,500 b) x5,000.

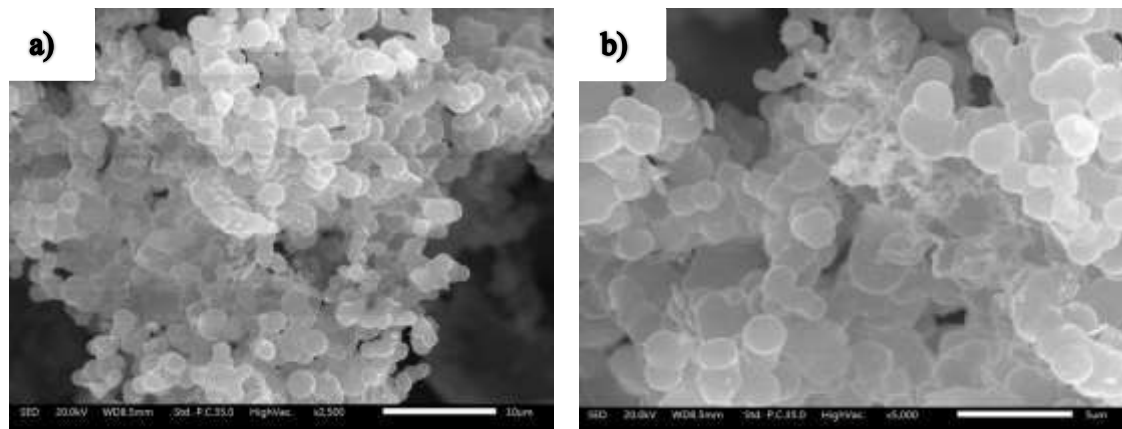


Figura 43 Micrografía de la Corrida 6 segundo DOE a) x2,500 b) x5,000.



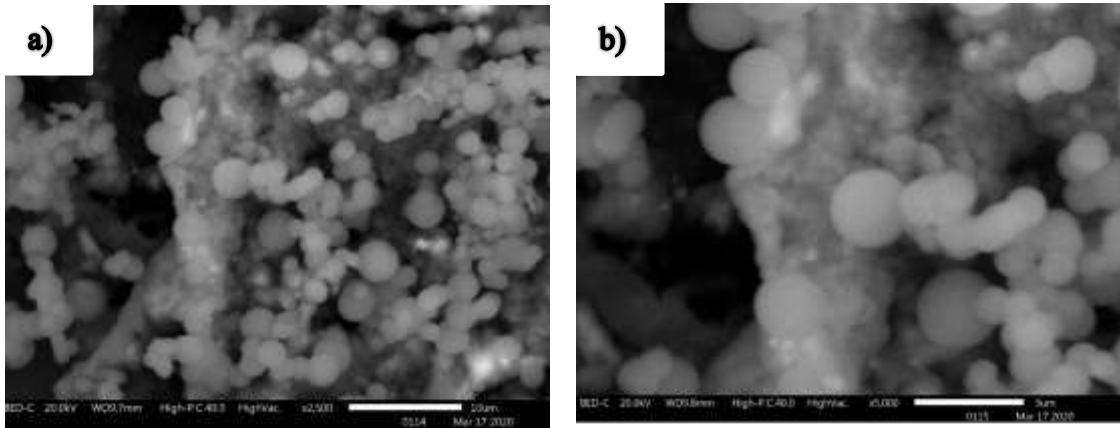


Figura 44 Micrografía de la Corrida 7 segundo DOE a) x2,500 b) x5,000.

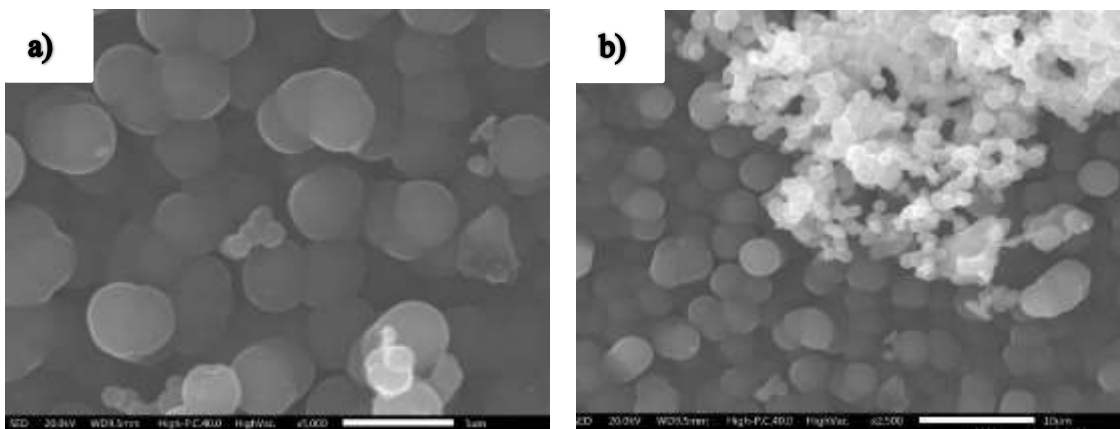


Figura 45 Micrografía de la Corrida 8 segundo DOE a) x2,500 b) x5,000.

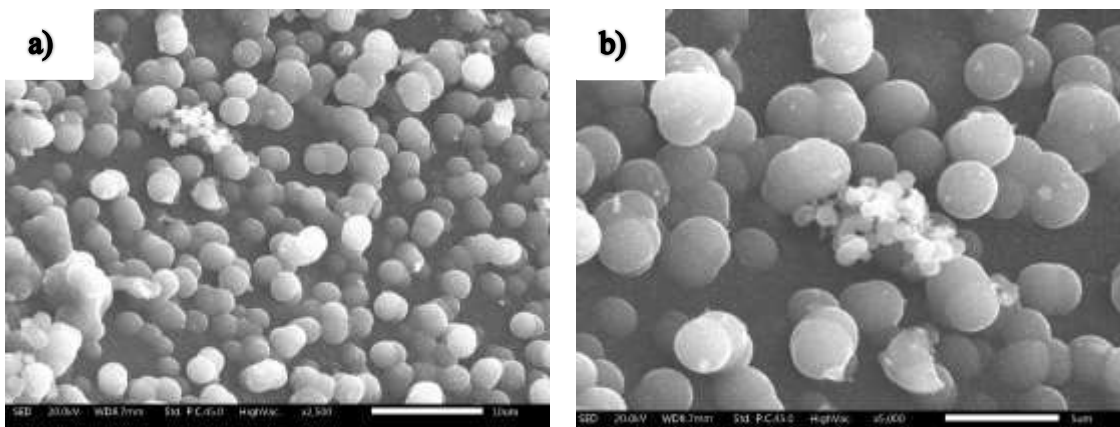


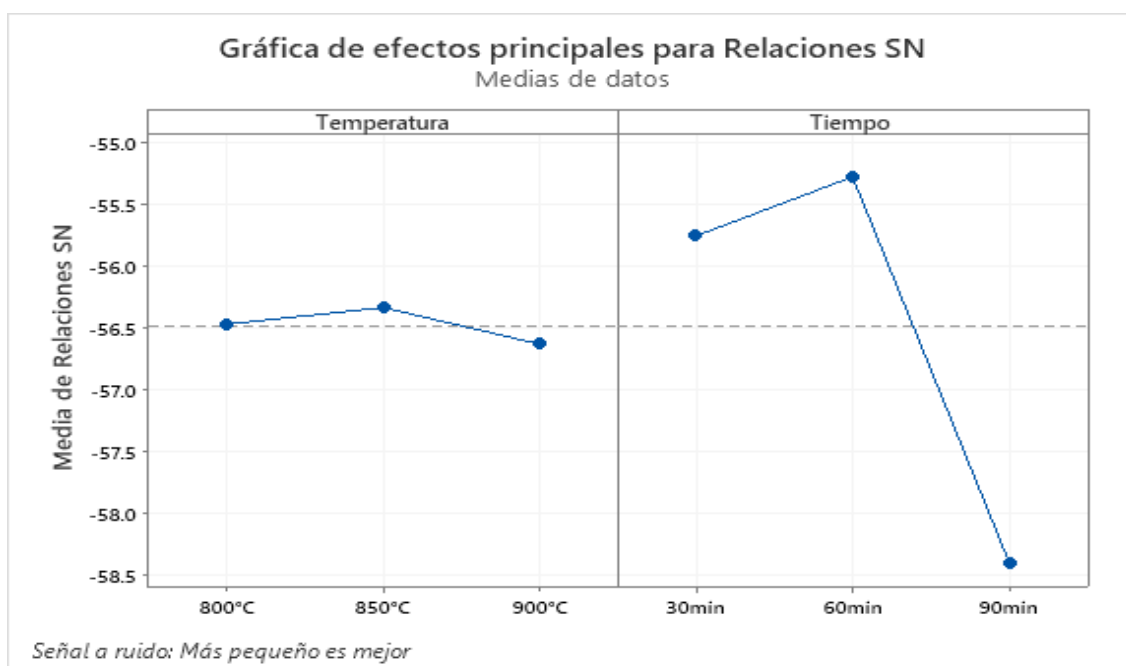
Figura 46 Micrografía de la Corrida 9 segundo DOE a) x2,500 b) x5,000.

Se puede observar que en las micrografías de todas las corridas del segundo DOE se formaron nanoestructuras de carbono esféricas, en donde podemos apreciar pequeños racimos de esferas con un diámetro menor, donde también estas presentan una aglomeración por efecto de coalescencia.

#### 4.2.1.2 Análisis e interpretación del primer y segundo DOE.

Los diámetros obtenidos de las mediciones de las esferas tanto en el primer como para el segundo DOE se analizaron con ayuda del software Minitab 19, gracias a esto fue posible encontrar la configuración óptima de cada uno de los factores presentes para obtener el menor diámetro posible de las esferas de carbono. La condición establecida para el diseño fue “más pequeño es mejor” y que trabaja con la Ec. (2), que determina la condición de “menor tamaño de esfera es mejor”

En la gráfica 1 podemos observar las relaciones de señal-ruido para el primer experimento. Por otra parte el factor que menos afecta al experimento es la temperatura, por lo tanto el factor que más influencia tiene en el experimento es el tiempo de síntesis, que presenta una diferencia delta mayor respecto a la de la temperatura de síntesis.



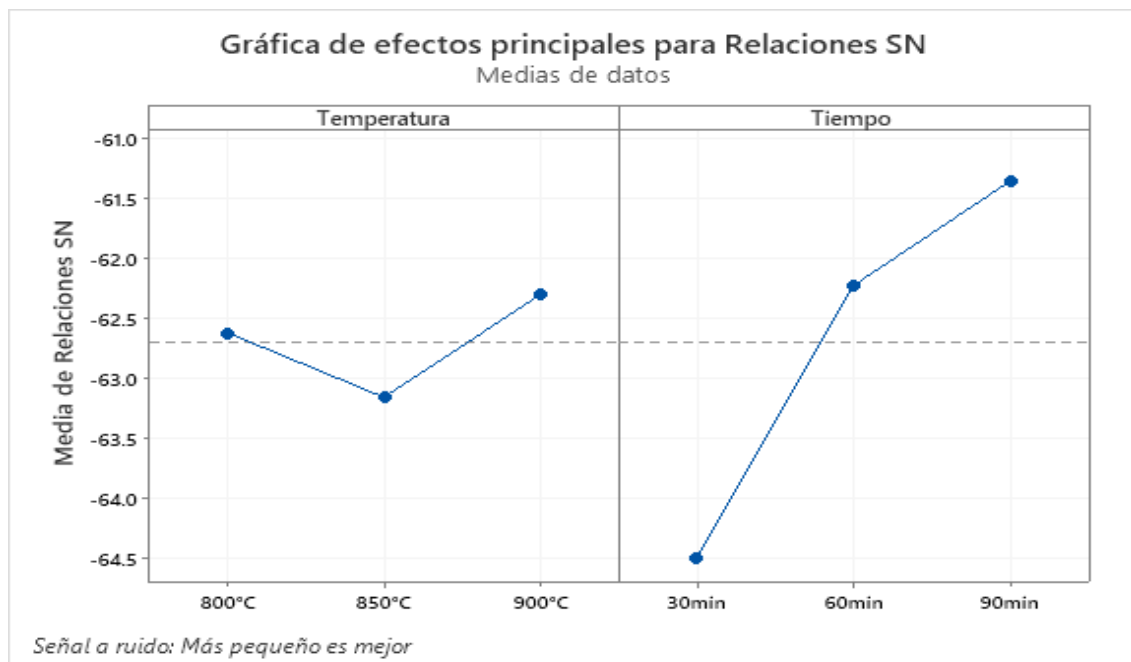
Grafica 1 Grafica 1 Gráfica de los efectos principales para las relaciones señal-ruido del primer DOE.

Tabla 10. Respuesta para relaciones de señal a ruido segundo DOE.

Respuesta vs Temperatura, Tiempo “Más pequeño es menor”		
Nivel	Temperatura	Tiempo
1	-56.48	-55.76
2	-56.34	-55.29
3	-56.64	-58.40
Delta	0.30	3.12
Clasificar	2	1

Tomando en cuenta la condición “más pequeño es mejor”, donde el análisis de la relación señal-ruido clasifico los factores de 1 a 2, donde el tiempo de síntesis influye con el diámetro de las esferas y por consiguiente la temperatura es el factor que menos influiría. La interpretación en el orden de los niveles que son necesarios para obtener esferas de carbono con un diámetro menor, tendremos la serie **2,2; 850 °C y a 60 minutos de reacción.**

En la gráfica 2 se puede observar las relaciones de señal-ruido para el segundo experimento. Para este caso la temperatura sería el factor que menos afecta al experimento, siendo otra vez el tiempo el factor que más influye para obtener el menor diámetro de las esferas de carbono, que de igual forma presenta una diferencia delta mayor respecto a la de la temperatura de síntesis.



Gráfica 2 Gráfica de los efectos principales para las relaciones señal-ruido del segundo DOE.

Tabla 11 Respuesta para relaciones de señal a ruido segundo DOE.

Respuesta vs Temperatura, Tiempo “Más pequeño es menor”		
Nivel	Temperatura	Tiempo
1	-62.63	-64.50
2	-63.16	-62.23
3	-62.31	-61.36
Delta	0.85	3.14
Clasificar	2	1

Tomando en cuenta la condición “~~m~~ás pequeño es mejor”, donde el análisis de la relación señal-ruido clasifico los factores de 1 a 2, donde el tiempo de síntesis influye con el diámetro de las esferas y por consiguiente la temperatura es el factor que menos influiría. La interpretación en el orden de los niveles que son necesarios para obtener esferas de carbono con un diámetro menor, tendremos la serie **3,3; 900°C y a 90 minutos de reacción**.

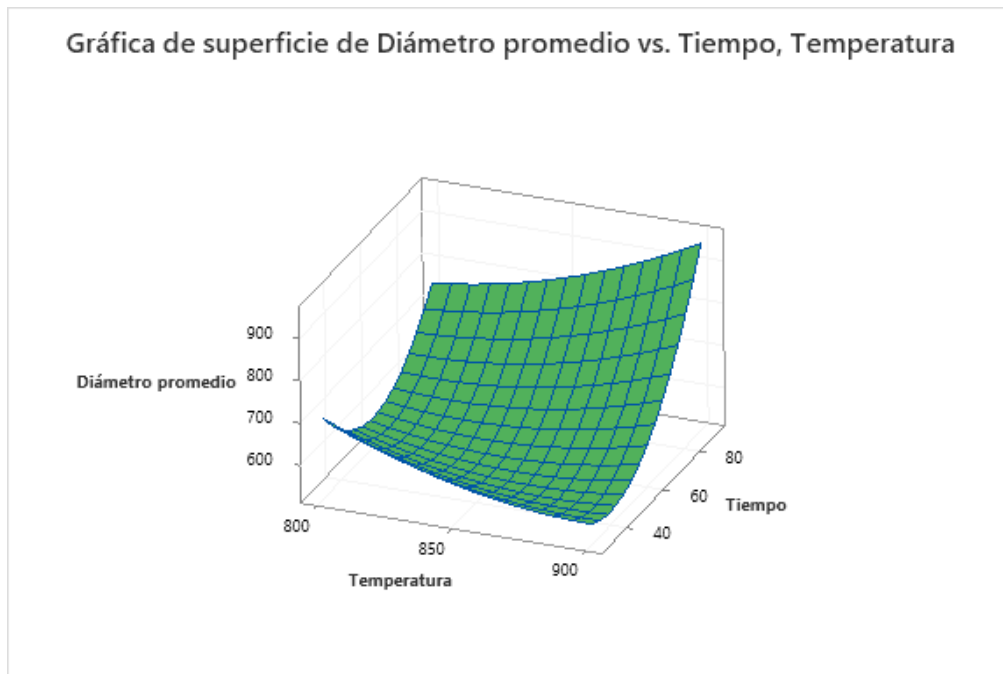
#### 4.2.1.3 Análisis por el Método de Superficie de Respuesta.

Complementario a los DOE (primero y segundo), se realizó otro análisis estadístico llamado Método de Superficies de Respuesta, con lo que buscamos ratificar cual es el factor que más influye en el tamaño de las esferas de carbono sintetizadas. El RMS (Response Surface Method, por sus siglas en inglés) es una técnica de diseño de experimentos que ayuda a los investigadores a construir modelos, evaluar los efectos de varios factores y lograr las condiciones óptimas para las respuestas deseadas además de reducir el número de experimentos [93].

El RMS para el primer DOE mostro que el factor que tiene mayor influencia en el tamaño de las CSs es el tiempo, con un nivel de confianza del 90 % y con  $\alpha$  (nivel de significancia) de 0.10 donde:

- Hipótesis nula ( $H_0$ )  
 $H_0: p = \alpha$
- Hipótesis alterna ( $H_1$ )  
 $H_1: p < \alpha$

En la gráfica 3 se puede ver la relación entre las dos variables independientes (Temperatura y Tiempo) y la variable dependiente (Diámetro promedio), donde el menor tamaño para las esferas de carbono sintetizadas se alcanza a 60 minutos y a 850 °C. En la tabla 12 podemos confirmar que se rechaza  $H_0$  y que se acepta  $H_1$ , en donde el tiempo tiene un valor de  $p = 0.067$ , por consiguiente se ratifica que la el factor que más influye es el tiempo por estar dentro de por debajo del valor de  $\alpha$  (nivel de significancia).

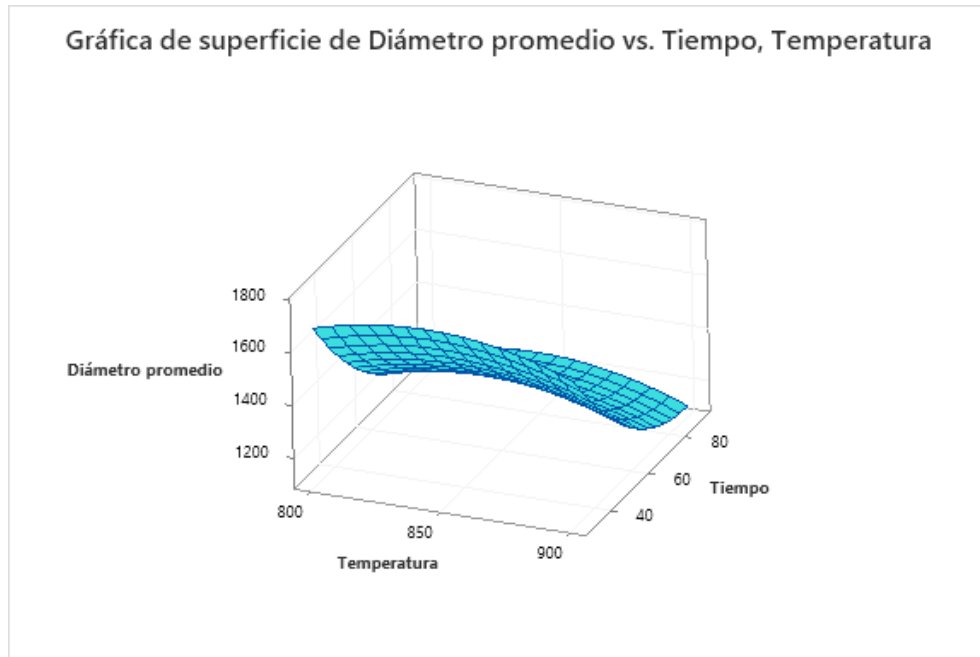


*Grafica 3 Superficie de respuesta del primer DOE.*

*Tabla 12 Análisis de Varianza.*

<b>Fuente</b>	<b>GL</b>	<b>SC Ajust.</b>	<b>MC Ajust.</b>	<b>Valor F</b>	<b>Valor p</b>
Modelo	5	149494	29899	3.24	0.181
Lineal	2	74643	37322	4.05	0.141
Temperatura	1	1154	1154	0.13	0.747
<b>Tiempo</b>	1	73489	73489	7.97	0.067
Cuadrado	2	45110	22555	2.45	0.234
Temperatura*Temperatura	1	2387	2387	0.26	0.646
Tiempo*Tiempo	1	42723	42723	4.64	0.120
Interacción de 2 factores	1	29741	29741	3.23	0.170
Temperatura*Tiempo	1	29741	29741	3.23	0.170
Error	3	27646	9215		
Total	8	177140			

En la gráfica 4 se puede ver la relación entre las dos variables independientes (Temperatura y Tiempo) y la variable dependiente (Diámetro promedio), donde el menor tamaño para las esferas de carbono sintetizadas se alcanza a 90 minutos y a 900 °C. En la tabla 13 podemos confirmar que se rechaza  $H_0$  y que se acepta  $H_1$ , en donde el tiempo tiene un valor de  $p=0.047$ , por lo tanto esto indica que la el factor que más influye es el tiempo por estar dentro de por debajo del valor de  $\alpha$  (nivel de significancia).



Gráfica 4 Superficie de respuesta del primer DOE.

Tabla 13 Análisis de Varianza.

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	5	439153	87831	2.40	0.251
Lineal	2	391368	195684	5.35	0.102
Temperatura	1	3663	3663	0.10	0.772
Tiempo	1	387706	387706	10.60	0.047
Cuadrado	2	47760	23880	0.65	0.582
Temperatura*Temperatura	1	14057	14057	0.38	0.579
Tiempo*Tiempo	1	33703	33703	0.92	0.408
Interacción de 2 factores	1	25	25	0.00	0.981
Temperatura*Tiempo	1	25	25	0.00	0.981
Error	3	109726	36575		
Total	8	548879			

### 4.3 Validación del primer y segundo DOE.

Los procesos de síntesis que se realizaron para el primer y segundo DOE obtuvieron los resultados esperados que se muestran en la tabla 14. También se realizó una predicción para cada DOE, donde usamos las condiciones óptimas obtenidas, para el promedio de los diámetros de las esferas con ayuda del software Minitab.

Para el primer diseño se utilizaron las condiciones **2,2 (850 °C y 60 min)** obteniendo un **a media estadística de 661.9nm**, que un resultado bastante bueno que se acerca a la respuesta promedio esperada y para el segundo diseño las condiciones usadas son **3,3 (900° C y 90 min)** donde **obtuvimos una media estadística de 1079.7 nm**, que se acerca bastante a la respuesta promedio esperada.

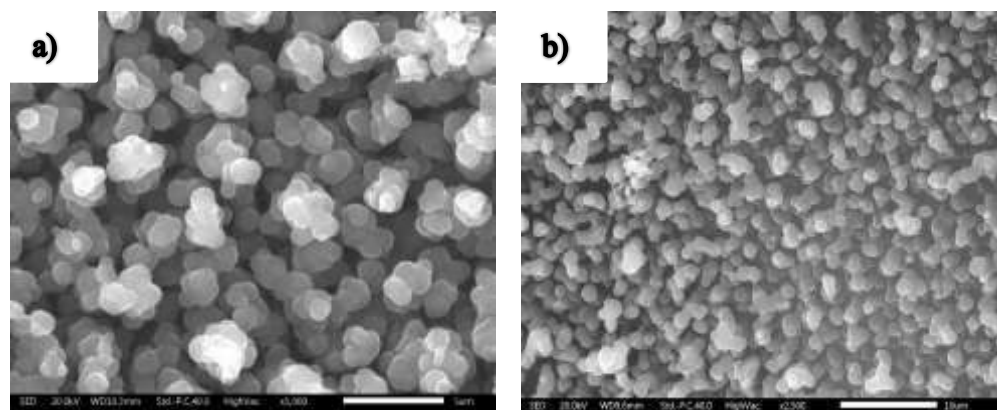


Figura 47 Micrografías: a) primer DOE y segundo DOE óptimo.

Tabla 14 Respuestas esperadas y obtenidas del primer y segundo DOE.

	Respuesta promedio esperada	Respuesta obtenida con las condiciones óptimas
<b>Primer DOE</b>	622.41	661.9 nm (diámetro de CSs)
<b>Segundo DOE</b>	1059.53	1079.7 nm (diámetro de CSs)

### 4.4 Técnicas de caracterización de materiales.

Además de hacer los análisis SEM y EDS, se realizaron otras técnicas de caracterización de materiales para las muestras obtenidas en el proceso principal de síntesis, a las muestras obtenidas con la ayuda de DOE de Taguchi solo se les realizaron las técnicas de caracterización de SEM y EDS.

#### 4.4.1 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier.

Los espectros infrarrojos los podemos determinar mediante el FTIR, el cual permite detectar los grupos funcionales que se pueden encontrar en nuestros nanomateriales. Para la preparación de este análisis se hace una preparación de pastilla de KBr con la muestra, comprimiendo el material al aplicar una fuerza de 2 a 10 toneladas.

##### 4.4.1.1 FTIR para las muestras obtenidas de la superficie del catalizador AISI 304.

El espectro FTIR de las CNMs/CSs obtenidas a 900 °C sobre el catalizador AISI 304 a partir del EPS y a 90 minutos, figura 48 muestran el rango de absorción de 3750-3300  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a la elongación vibracional libre del OH; un amplio pico alrededor de 3425  $\text{cm}^{-1}$  se atribuye a la amplitud de vibración del grupo hidroxilo. La débil señal de 3000-2800  $\text{cm}^{-1}$  indica la presencia de radicales de C-H<sub>x</sub>, a 1382  $\text{cm}^{-1}$  se logra apreciar la banda más nítida para la variedad de C-H [82, 94, 97 y 98]. Una de las bandas más características de las CSs es la banda de vibración del C=C que se presenta en todos los espectros a 1635  $\text{cm}^{-1}$ , estas bandas ya han sido reportadas en otras investigaciones [99]. La presencia de las bandas de los grupos funcionales OH, CH<sub>x</sub> y C=O, donde su amplitud e intensidad indican que las CSs sintetizadas en este trabajo están funcionalizadas en sus bordes [57]. Estos espectros presentan un comportamiento similar en todas las temperaturas.

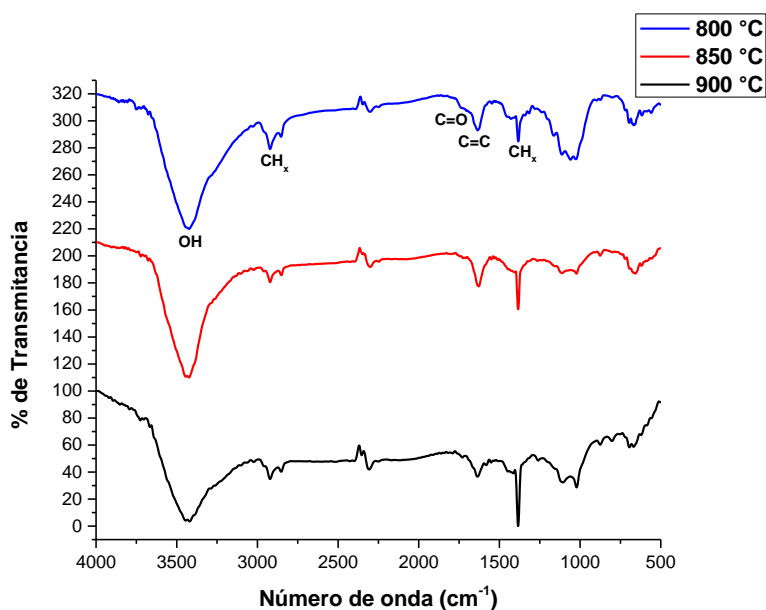


Figura 48 FTIR de las tres muestras obtenidas sobre el catalizador a 90 minutos.



Para las muestras obtenidas durante 60 minutos a 900 °C del catalizador AISI 304 el espectro FTIR (figura 49) presenta en el rango de absorción de los 3750 a 3300  $\text{cm}^{-1}$  al OH, un pico amplio en 3425  $\text{cm}^{-1}$  atribuido a la amplitud vibracional del grupo hidroxilo. En el rango de los 3000-2800  $\text{cm}^{-1}$  se presenta una débil señal que indica la presencia de los radicales  $\text{C-H}_x$ , a 1381  $\text{cm}^{-1}$  se alcanza apreciar con menor intensidad la banda para la variedad de C-H [82, 94, 97 y 98]. A 1633  $\text{cm}^{-1}$  se puede observar la banda característica de CSs, que es la banda de vibración de  $\text{C}=\text{C}$  que se presenta en los tres espectros [98], donde a 850 °C se presenta con una débil señal. La presencia de las bandas de los grupos funcionales OH,  $\text{CH}_x$  y  $\text{C}=\text{O}$ , donde su amplitud e intensidad indican que las CSs sintetizadas en este trabajo están funcionalizadas en sus bordes [57], las cuales están presentes también a 900 °C. En el caso de los 850 °C las principales bandas OH,  $\text{CH}_x$  y  $\text{C}=\text{O}$  tienen menor intensidad en contraste de las otras dos temperaturas, lo que podría indicar una menor presencia de estos grupos funcionales.

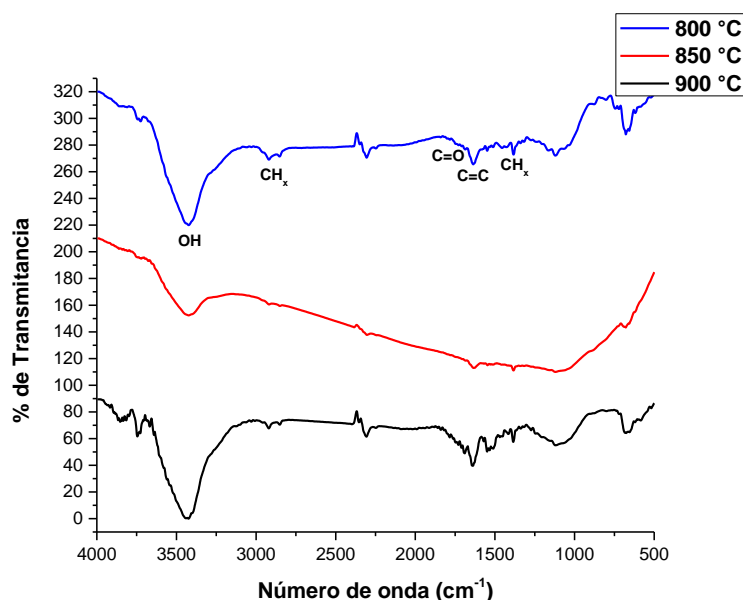


Figura 49 FTIR de las muestras obtenidas sobre el catalizador a 60 minutos.

#### 4.4.1.2 FTIR para las muestras obtenidas de la superficie del tubo de cuarzo.

El análisis FTIR para las muestras sintetizadas a 60 minutos y 900 °C sin la presencia del catalizador, figura 50, mostró la banda característica del grupo hidroxilo a 3429  $\text{cm}^{-1}$ , en el rango de absorción de 3750 a 3300  $\text{cm}^{-1}$ . En el rango de los 3000 a 2800  $\text{cm}^{-1}$  se percibe una débil señal de los radicales  $\text{C-H}_x$ , a 1383  $\text{cm}^{-1}$  podemos apreciar con una mayor definición la banda para la variedad de C-H [82, 94, 97 y 98]. Igualmente se percibe una de

las bandas características de las CSs de C=C a  $1627\text{ cm}^{-1}$ [99]. Para las demás temperaturas presentaron un comportamiento similar, donde podemos percibir un decremento en la intensidad de estas principales bandas OH, CH<sub>x</sub> y C=O.

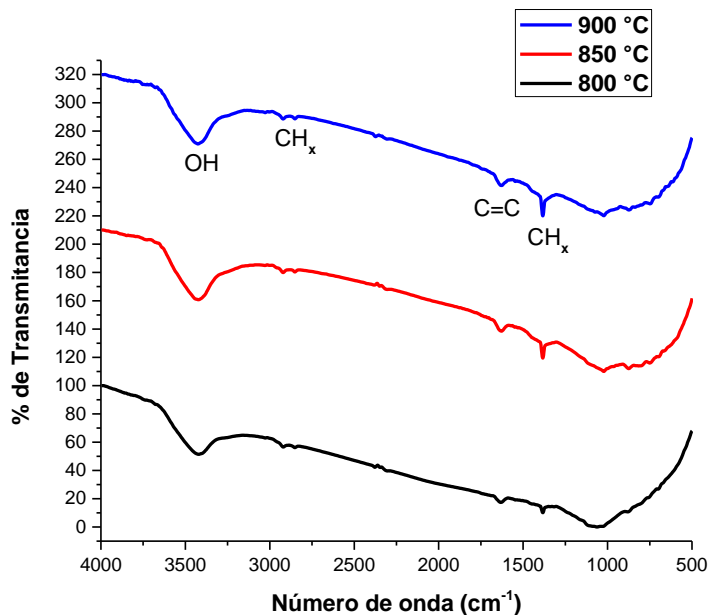


Figura 50 FTIR de las tres muestras obtenidas de la superficie del tubo de cuarzo a 60 minutos.

El espectro FTIR a 900 °C para las muestras sintetizadas a 30 minutos recolectadas del catalizador, figura 51, presentan las principales bandas de OH ( $3425\text{ cm}^{-1}$ ), CH<sub>x</sub> ( $2920\text{ cm}^{-1}$ ) y C=C ( $1627\text{ cm}^{-1}$ ), a  $1383\text{ cm}^{-1}$  se puede percibir con una mayor nitidez la banda para la variedad de C-H<sub>x</sub>. Se puede apreciar que conforme baja la temperatura estas bandas empiezan a ser menos definidas, a tal grado que parece no haber presencia de la C-H<sub>x</sub> y C=C.

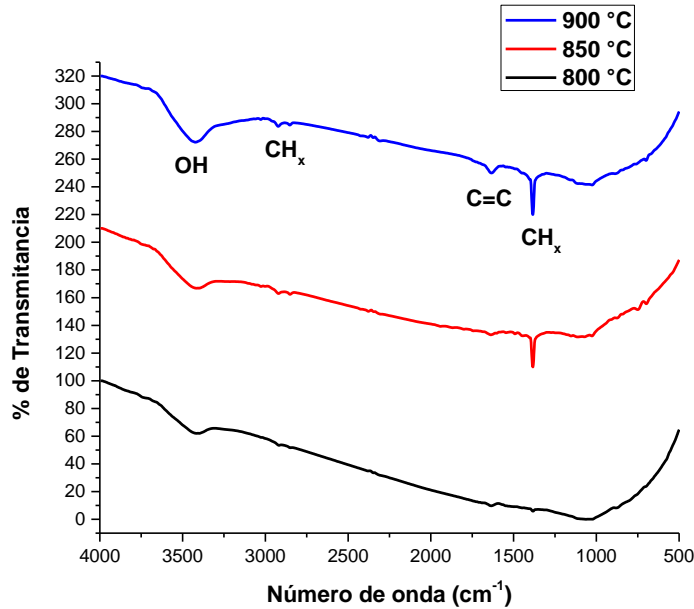


Figura 51 FTIR de las tres muestras obtenidas de la superficie del tubo de cuarzo a 30 minutos.

#### 4.4.2 Espectroscopía Raman.

A través de la espectroscopia RAMAN obtuvimos las bandas características de nanomateriales que corresponden a una frecuencia vibracional específica y posibles defectos causados por la hibridación del enlace de los CNMs. La preparación para este análisis es casi nula y depende de la presentación de nuestra muestra; para líquidos la muestra se pone en un tubo de borosilicato o en un tubo capilar, para solidos la muestra debe ser pulverizada muy finamente y colocada en un porta muestras.

##### 4.4.2.1 Raman para las muestras obtenidas del catalizador AISI 304.

El espectro Raman para las muestras sintetizadas a 90 minutos, figura 52, a tres temperaturas y con la presencia del catalizador AISI 304, presentaron la banda característica D que se atribuye a los defectos y la disposición inducida por el desorden en la red de carbono, la banda G relacionada con el grado de grafitización. Una alta intensidad en la banda G, sugiere una mayor presencia de carbono hexagonal confirmada por el pico entorno de los  $26^\circ$  del espectro del XRD, donde un numero diferente de hojas de grafeno en el cristal da una amplia señal [57]. La relación de intensidades ID/IG se ha utilizado para, el grado de desorden del carbono [100]. En la tabla 15 podemos observar la relación de intensidades ID/IG que confirman la presencia de defectos.

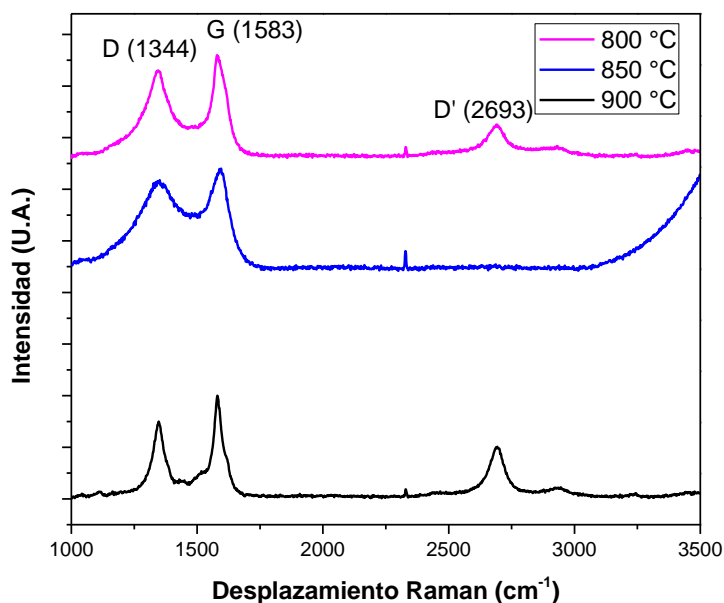


Figura 52 Espectroscopía Raman de las tres muestras obtenidas de la superficie del catalizador a 90 minutos.

Tabla 15 Valores y relación de intensidades del espectro Raman 90 minutos con catalizador.

	T (°C)	D (cm <sup>-1</sup> )	G (cm <sup>-1</sup> )	G' (cm <sup>-1</sup> )	ID/IG	IG'/IG
<b>EPS</b>	800	1341	1591	2689	0.96	0.79
	850	1341	1591	0	0.96	0.00
	900	1341	1591	2689	0.88	0.76

La relación de intensidades de ID/IG que se observa en la tabla 15 muestra una tendencia a disminuir este valor conforme aumentamos la temperatura esto indica un aumento en el grado de grafitización de los nanomateriales de carbono.

Los materiales grafiticos pueden exhibir una fuerte banda Raman que aparece en el rango de 2500-2800 cm<sup>-1</sup>, que corresponden al sobretono de la banda D (G'). Esta banda es de simetría y aparece en los espectros Raman de segundo orden del grafito cristalino. La banda G' es muy sensible al orden de apilamiento de las hojas de grafeno, además la relación de intensidades IG'/IG está relacionada con el número de capas de grafeno obtenidas por el procedo de CVD [101]. Nguyen et al han reportado que la relación de intensidades IG'/IG ~2-3 es para el grafeno monocapa, 2 >IG'/IG> 1 para el grafeno bicapa e IG'/IG < 1 para el grafeno multicapa [102], como se puede apreciar en la tabla 16.

La curvatura y las dimensiones de las CSs sugieren una mayor cantidad de anillos  $C_5$  y  $C_7$ , y de estructuras no cristalinas en las capas externas, las estructuras observadas en los resultados de este estudio, pueden ser explicadas por teoría propuesta por Terrones & Terrones, en donde no solo los anillos hexagonales pueden formar esferas de varias capas, si no también pentágonos y heptágonos son necesarios para construir una curvatura positiva [57]. Las esferas que contienen  $CH_x$  en sus extremos, dan señales de la banda  $CH_x$  en el espectro FTIR. Este efecto puede ser observado en el espectro Raman debido a un incremento en la banda D relacionada con las hibridaciones  $sp_3$  [103].

La relación de intensidades ID/IG para estos CSs indica un buen grado de grafitización [57] de las muestras sintetizadas a partir del EPS durante 90 minutos con la presencia del catalizador a diferentes temperaturas, el sobre tono de la banda G' indica la presencia de CNTs y la relación de intensidades IG'/IG muestra que son de pared múltiple [102].

*Tabla 16 Relación de intensidades IG'/IG [102].*

<b>Relación de intensidades</b>	<b>Capas de Grafeno</b>
IG'/IG ~2-3	Monocapa
2 >IG'/IG>1	Bicapa
IG'/IG< 1	Multicapa

El análisis Raman de la muestra obtenida del catalizador AISI 304 sintetizadas a 900 °C durante 60 minutos, figura 53, mostró las bandas características D ( $1343\text{ cm}^{-1}$ ) que se atribuye a los defectos, dislocaciones de la red en la estructura del carbono, y la banda G ( $1578\text{ cm}^{-1}$ ) relacionada con el grado de grafitización de los CSs, así como el sobretono de la banda D (G'). Esta banda simétrica aparece en el espectro Raman de segundo orden del grafito cristalino [103]. En la tabla 17 podemos observar la relación de intensidades ID/IG que confirman la presencia de defectos [101]. La relación de intensidades ID/IG para estos CSs indica un buen grado de grafitización [57] de las muestras sintetizadas a partir del EPS a 60 minutos a 900 °C con la presencia del catalizador, el sobre tono de la banda G' indica la presencia de CNTs y la relación de intensidades IG'/IG muestra que son de pared múltiple [102], obteniendo resultados similares en las otras temperaturas.

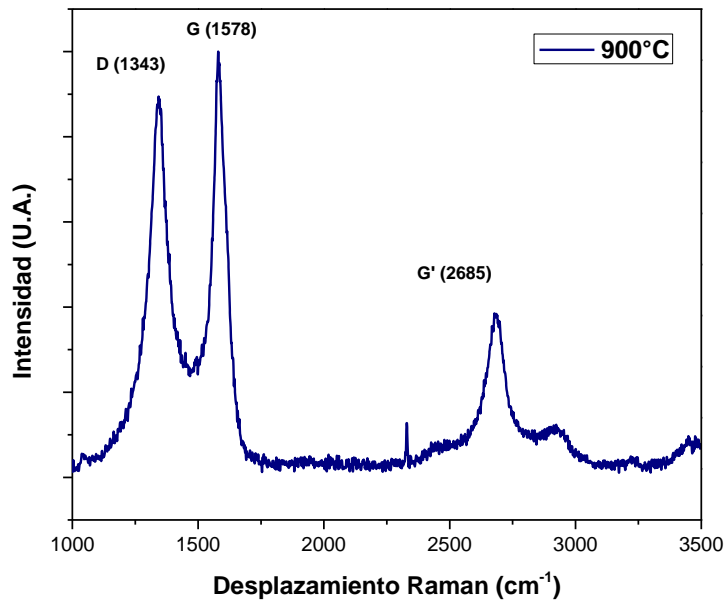


Figura 53 Espectroscopía Raman de la muestra obtenida de la superficie del catalizador a 900 °C y 60 minutos.

Tabla 17 Valores y relación de intensidades del espectro Raman 60 minutos con catalizador.

	T (°C)	D (cm <sup>-1</sup> )	G (cm <sup>-1</sup> )	G' (cm <sup>-1</sup> )	ID/IG	IG'/IG
<b>EPS</b>	900	1343	1578	2685	0.89	0.38

El espectro Raman de la muestra obtenida del catalizador AISI 304 sintetizadas a 900 °C durante 30 minutos, figura 54, mostró las bandas características D (1337 cm<sup>-1</sup>) que se atribuye a los defectos, dislocaciones de la red en la estructura del carbono, y la banda G (1579 cm<sup>-1</sup>) relacionada con el grado de grafitización de los CSs, así como el sobretono de la banda D (G'). Esta banda simétrica aparece en el espectro Raman de segundo orden del grafito cristalino [103]. En la tabla 18 podemos observar la relación de intensidades ID/IG que confirman la presencia de defectos [101]. La relación de intensidades ID/IG para estos CSs sugiere una menor cantidad de defectos [104] de las muestras sintetizadas a partir del EPS a 30 minutos a 900 °C con la presencia del catalizador la relación de intensidades IG'/IG muestra que son de pared múltiple [102], estos resultados son similares en las otras temperaturas.

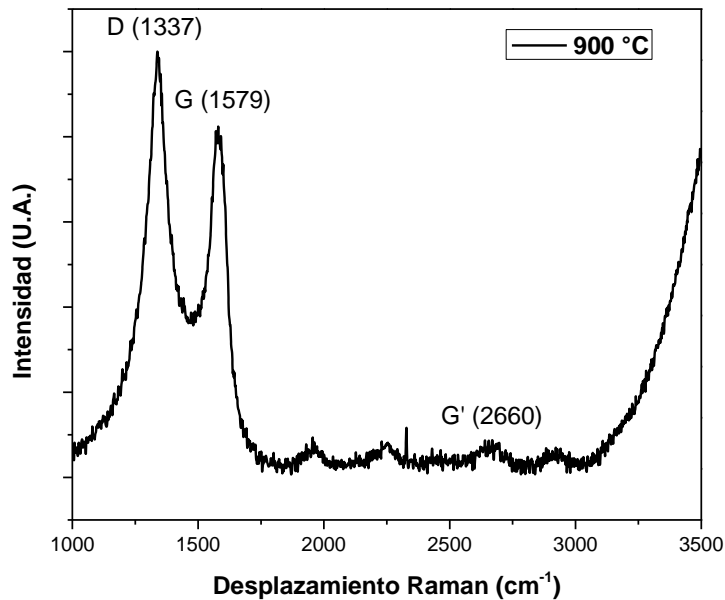


Figura 54 Espectroscopía Raman de la muestra obtenida de la superficie del catalizador a 900 °C y 30 minutos.

Tabla 18 Valores y relación de intensidades del espectro Raman 30 minutos con catalizador.

	T (°C)	D (cm <sup>-1</sup> )	G (cm <sup>-1</sup> )	G' (cm <sup>-1</sup> )	ID/IG	IG'/IG
<b>EPS</b>	900	1337	1579	2660	1.21	0.09

#### 4.4.2.2 Raman para las muestras obtenidas del tubo de cuarzo.

El espectro Raman de la muestra obtenida del tubo de cuarzo sin la presencia del catalizador AISI 304 sintetizadas a 900 °C durante 90 minutos, figura 55, mostró las bandas características D (1334 cm<sup>-1</sup>) que se atribuye a los defectos, dislocaciones de la red en la estructura del carbono, y la banda G (1580 cm<sup>-1</sup>) relacionada con el grado de grafitización de los CSs, así como el sobretono de la banda D (G'). Esta banda simétrica aparece en el espectro Raman de segundo orden del grafito cristalino [103]. En la tabla 19 podemos observar la relación de intensidades ID/IG que confirman la presencia de defectos [101]. La relación de intensidades ID/IG para estos CSs sugiere una cierta cantidad de imperfecciones [104]. Estos resultados son similares en las otras temperaturas de síntesis.

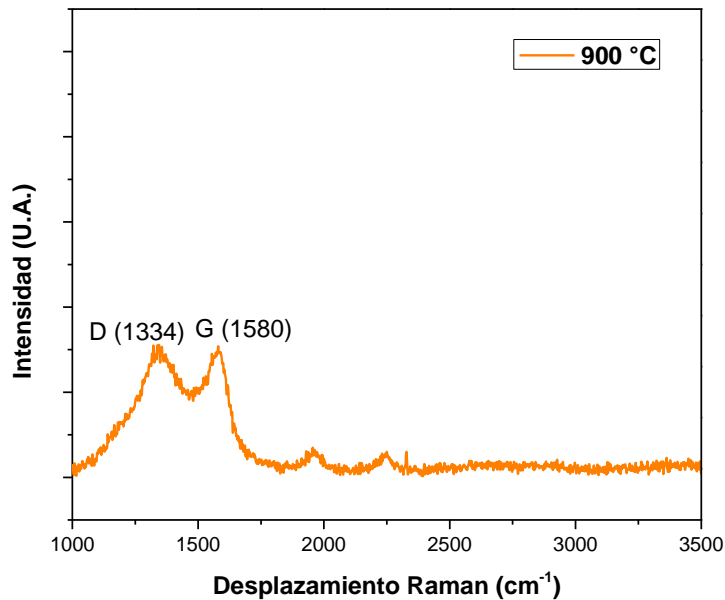


Figura 55 Espectroscopía Raman de la muestra obtenida de la superficie del tubo de cuarzo a 900 °C y 90 minutos.

Tabla 19 Valores y relación de intensidades del espectro espectro Raman 90 minutos sin catalizador.

	T (°C)	D (cm <sup>-1</sup> )	G (cm <sup>-1</sup> )	ID/IG
<b>EPS</b>	900	1334	1580	1.01

El espectro Raman para las muestras obtenidas del tubo de cuarzo sin la presencia de un catalizador, figura 56, a un tiempo de 60 minutos y a tres temperaturas, mostraron las bandas D (1343 cm<sup>-1</sup>) y bandas G (1593 cm<sup>-1</sup>), la primera relacionada con los defectos en la red de carbono y el segunda es atribuido al grado de grafitización en las CSs [57]. En la tabla 20 podemos observar la relación de intensidades ID/IG que confirman la presencia de defectos [101]. La relación de intensidades ID/IG para estos CSs indica un buen grado de grafitización de las muestras sintetizadas a partir del EPS durante 60 minutos y tres diferentes temperaturas sin catalizador [57].



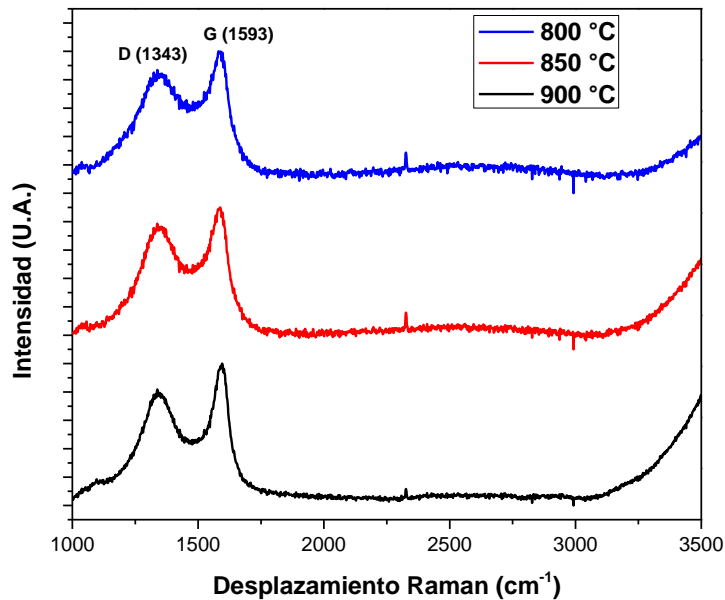


Figura 56 Espectroscopía Raman de las tres muestras obtenidas de la superficie del tubo de cuarzo a 60 minutos.

Tabla 20 Valores y relación de intensidades del espectro Raman a 60 minutos sin catalizador.

	T (°C)	D (cm <sup>-1</sup> )	G (cm <sup>-1</sup> )	ID/IG
EPS	800	1343	1593	0.95
	850	1343	1593	0.94
	900	1343	1593	0.82

La relación de intensidades de ID/IG que se observa en la tabla 20 muestra una tendencia a disminuir este valor conforme aumentamos la temperatura que indica un aumento en el grado de grafitización de las nanoestructuras de carbono.

El análisis Raman para las muestras obtenidas del tubo de cuarzo sin la presencia de un catalizador, figura 57, a un tiempo de 30 minutos y a tres temperaturas, mostraron las bandas D (1353 cm<sup>-1</sup>) y bandas G (1592 cm<sup>-1</sup>), la primera que se atribuye a los defectos, dislocaciones de la red en la estructura del carbono y el segundo atribuido al grado de grafitización en las CSs [57]. En la tabla 21 podemos observar la relación de intensidades ID/IG que confirman la presencia de defectos [101]. La relación de intensidades ID/IG para estos CSs indica un buen grado de grafitización de las muestras sintetizadas a partir del EPS durante 30 minutos y a tres diferentes temperaturas sin catalizador [57].

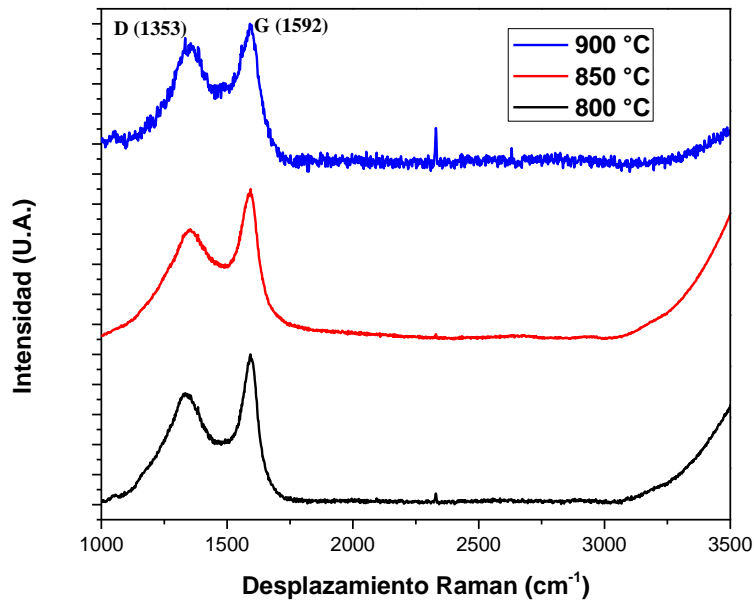


Figura 57 Espectroscopía Raman de las muestras obtenidas de la superficie del tubo de cuarzo a 30 minutos.

Tabla 21 Valores y relación de intensidades del espectro Raman a 30 minutos sin catalizador.

	T (°C)	D (cm <sup>-1</sup> )	G (cm <sup>-1</sup> )	ID/IG
<b>EPS</b>	800	1353	1592	0.76
	850	1353	1592	0.87
	900	1353	1592	0.97

La relación de intensidades de ID/IG que se observa en la tabla 21 muestra una tendencia a incrementarse este valor conforme aumentamos la temperatura lo que indica el aumento de defectos en la estructura.

Con base a la relación de intensidades de las bandas D y G podemos deducir lo siguiente; una alta intensidad de la banda G indica un mayor número de carbonos hexagonales asociados a enlaces estables, mientras que una mayor intensidad de la banda D indica una mayor presencia de defectos y enlaces inestables [109], lo que significa que hay otras estructuras aparte de las hexagonales como las pentagonales y heptagonales. Además una mayor relación de intensidades ID/IG indica un bajo grado de grafitización, pero si la relación de intensidades es menor el grado de grafitización aumenta.

#### 4.4.3 Difracción de rayos X.

La estructura cristalina de los CNMs se analizó con un difractómetro el cual hace incidir un haz de rayos X sobre la muestra para encontrar los picos característicos de las estructuras cristalinas formadas. La preparación para este análisis es el poner el material en el porta muestras, para después introducirlo al equipo.

La muestra obtenida del catalizador AISI 304 sintetizada durante 90 minutos a 850 °C se analizó por difracción de rayos X, con lo cual se determinó el grado de cristalinidad de las nanoestructuras de carbono formadas. Los dos picos  $2\theta = 26^\circ$  y  $44^\circ$  se pueden asignar a los planos (002) y (100) correspondientes al carbono grafitico hexagonal, de acuerdo con la ficha JCPDS 00-065-6212. Estos picos fueron reportados por otros autores para las esferas de carbono [105,106-108]. El plano (100) se atribuye a un mayor grado de grafitización según la investigación de Gong [110]. La amplitud de los picos sugiere un bajo grado de grafitización en las esferas de carbono, lo que sugiere la presencia de defectos los cuales de acuerdo con Terrones & Terrones [111] dan la casi perfecta esfericidad a las estructuras. La distancia interplanar para las nanoesferas de carbono obtenidas de EPS fue de 0.335 nm. Estos picos se pueden ver con mayor definición en las figuras 58 y 60, mientras que en las figuras 59, 61, 62 y 63 estos picos están presentes pero con una menor definición e intensidad para estos planos, que puede ser debido a la poca periodicidad en la red cristalina y/o al tamaño del cristal.

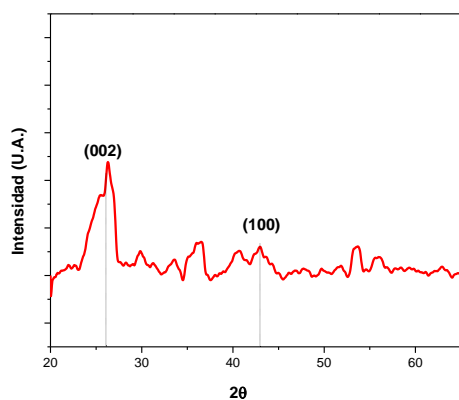


Figura 58 XRD de la muestra obtenida de la superficie del catalizador a 850 °C y 90 minutos.

La difracción de rayos X de la figura 58 indica que CSs presentan un buen grado de cristalinidad para el carbono grafitico hexagonal pico del plano (002), debido a su mayor intensidad y el pico del plano (100) está presente pero con una menor intensidad, los

demás picos pueden deberse al ruido al momento de realizar el análisis y/o a la formación de un óxido metálico.

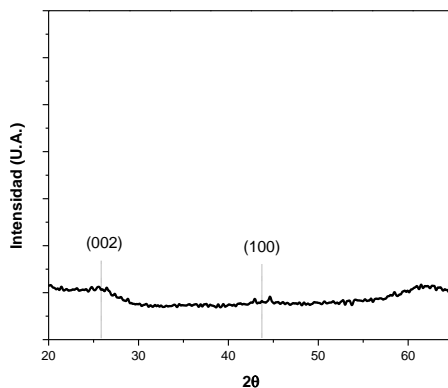


Figura 59 XRD de la muestra obtenida de la superficie del catalizador a 850 °C y 60 minutos.

La poca intensidad de los picos en los planos (002) y (100), de la difracción de rayos X para figura 59 indica que las CSs son mayormente amorfo y con un bajo grado de grafitización.

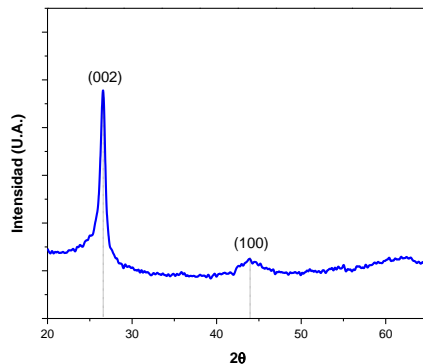


Figura 60 XRD de la muestra obtenida de la superficie del catalizador a 850 °C y 30 minutos.

La difracción de rayos X de la figura 60 de las CSs es la muestra con mayor cristalinidad, esto es a que el pico de los plano (002) es muy intenso característico del carbono grafitico hexagonal y el plano (100) también está presente pero con una menor intensidad, que indica la presencia de grafitización.

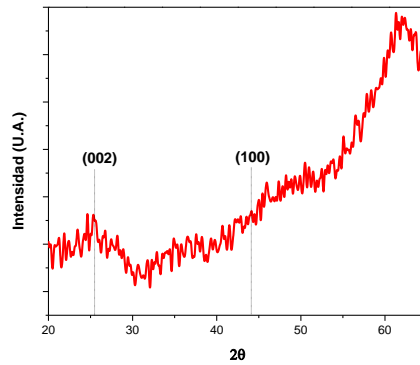


Figura 61 XRD de la muestra obtenida sin la presencia del catalizador a 850 °C y 90 minutos.

El XRD de la figura 61 muestra que las CSs son mayormente amorfas y algo grafíticas, en relación a los picos de los planos (002) y (100), donde podemos observar la presencia de ruido en la muestra.

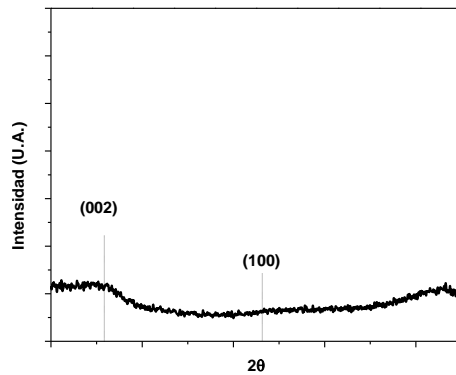


Figura 62 XRD de la muestra obtenida sin la presencia del catalizador a 850 °C y 60 minutos.

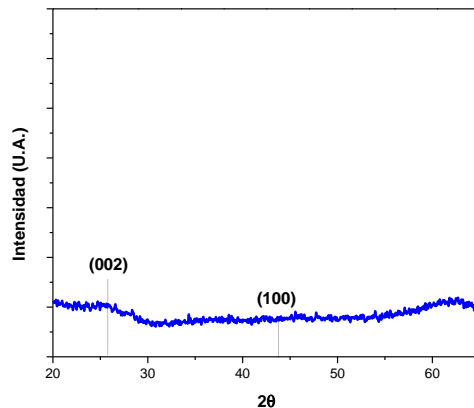


Figura 63 XRD de la muestra obtenida sin la presencia del catalizador a 850 °C y 30 minutos.

Los análisis XRD de las figuras 62 y 63, muestran que las CSs obtenidas sin la presencia del catalizador son mayormente amorfas y con poca grafitación.

## CONCLUSIONES

- Se lograron sintetizar nanoestructuras de carbono a partir de poliestireno expandido (EPS), donde aplicamos los doce principios de la química verde, cumpliendo con ellos en gran medida tales como; la prevención al no generar residuos sólidos secundarios, la economía de átomos se logra por ser un procedimiento de un paso que evita la formación de productos derivados, el EPS como fuente de carbono presenta un bajo riesgo de toxicidad comparado con otros derivados del petróleo, no se usan disolventes ya que la síntesis se presenta en fase gaseosa, la fuente de carbono es un precursor reciclado, la deposición química de vapor (CVD) presenta un menor consumo de energía ya que puede ser realizado a presión atmosférica en comparación con otros métodos de síntesis y se usó un catalizador metálico el cual puede ser reutilizado, así como también sin la presencia de este. Se obtuvieron las condiciones de síntesis para obtener nanoestructuras por CVD.
- Se analizaron las muestras obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido, comprobando la presencia de nanoestructuras de carbono, así como también se realizaron otras técnicas de caracterización de materiales tales como: la espectroscopía de energía dispersa encontrando el contenido porcentual y por área de los elementos presentes en los nanomateriales de carbono, la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier presento las principales bandas de los grupos funcionales OH, CH<sub>x</sub> y C=C, la espectroscopía Raman mostro las bandas características D, G y G' características presentes en los nanomateriales de carbono presentes y la difracción de rayos X presento los picos de los planos (002) y (100) del carbono hexagonal grafitico.
- Se modelo un diseño de experimentos de Taguchi para evaluar condiciones de síntesis y los principales factores que influyen en función del diámetro de los nanomateriales de carbono.
- Se sintetizaron nanoestructuras de carbono acorde a la configuración de los experimentos proporcionadas por el DOE. Se llevó acabo la caracterización de los experimentos sintetizados mediante SEM y EDS. Los resultados obtenidos para cada una de las corridas realizadas, se analizaron con ayuda del software Minitab 19 encontrando las configuraciones que optimizan cada una de las condiciones dadas:

- Para obtener un menor diámetro en los nanomateriales sintetizados con ayuda del catalizador AISI 304 como primer DOE las condiciones óptimas fueron: 850 °C y a 60 minutos de reacción de las muestras obtenidas de la superficie de la barra de acero.
- Para obtener un menor diámetro en los nanomateriales sintetizados sin catalizador AISI 304 como segundo DOE las condiciones óptimas fueron 900 °C y a 90 minutos, de las muestras obtenidas del tubo de cuarzo.
- Se realizó la validación de los experimentos usando las condiciones óptimas para cada caso, comparando la respuesta esperada con la obtenida, consiguiendo para cada diseño de experimentos los siguientes resultados:
  - Para el primer diseño de experimentos se logró obtener un diámetro promedio de 661.9 nm, apenas unos cuantos nanómetros por encima del diámetro esperado de 622.41 nm.
  - Para el segundo diseño de experimentos también se logró obtener un diámetro promedio de 1079.7 nm y que de igual forma resulto unos nanómetros mayor respecto al diámetro esperado de 1059.53 nm.
- La síntesis de nanomateriales de carbono a partir del poliestireno expandido como precursor facilito el crecimiento de diversas morfologías, mayormente micro y nanoesferas de carbono en todos los experimentos, nanotubos de carbono en los casos en los que se usó el catalizador AISI 304 y también nanobeads de carbono, lo que confirma la hipótesis planteada en esta investigación.
- Mediante el diseño de experimentos de Taguchi fue posible realizar todos los experimentos probando diferentes condiciones y de esta manera poder comparar diferentes circunstancia. Podemos usar la técnica de Taguchi para desarrollar la síntesis de nanomateriales de carbono con la posibilidad de encontrar en qué medida se pueden usar nuevos precursores, enfocado en el cuidado del medio ambiente para aportar y proporcionar novedosas investigaciones en el campo de los nanomateriales de carbono.
- Se observó una diferencia en los diámetros entre las muestras sintetizadas con la presencia del catalizador y sin la presencia de este, encontrando que los diámetros menores de las esferas de carbono se obtuvieron con la presencia del catalizador, en

donde también se encontró una pequeña presencia de otras nanoestructuras de carbono. Mientras que las esferas de carbono obtenidas sin la presencia del catalizador fueron indudablemente de mayor tamaño encontrando un cien por ciento de estructuras esféricas.

- Se encontró que las esferas de carbono obtenidas de la superficie del catalizador AISI 304 presentaron una mayor cristalinidad en comparación de las muestras que se obtuvieron de la superficie del tubo de cuarzo cuando no hubo presencia del catalizador. Así mismo las potenciales aplicaciones para estas dependerán de los grupos funcionales presentes en nuestras esferas de carbono y que en ambos casos están presentes.



## ACCIONES DE DIFUSIÓN

### Primer Autor en Artículos arbitrados:

- –Descomposición térmica del EPS para la formación de nanomateriales de carbono”. Avances en ingeniería química, 2020, Vol. 1, No. 2, pags. 2350-2354.
- –Transformación del poliestireno expandido para su aprovechamiento como una alternativa sustentable en la síntesis de nanoestructuras de carbono”m15° Congreso Nacional de Ciencia Tecnología e Innovación 2020.
- –La química verde en la producción de nanomateriales a partir de poliestireno” Foro de ingeniería e investigación en materiales, 2020, Vol. 17, pags. 508-514.
- –Uso del EPS reciclado para la síntesis de nano y microestructuras de carbono”, 2020, Suplemento del Boletín de la Sociedad Mexicana de Física, pag. 224.

### Primer Autor en Ponencias en congresos:

- XLII Encuentro Nacional de la AMIDIQ; –Análisis comparativo de propiedades de nanomateriales de carbono sintetizados con y sin el uso de un catalizador por CVD”, Septiembre 2021.
- LXIV Congreso Nacional de Física, –El diseño de experimentos como herramienta estadística para obtener las condiciones óptimas en el control del crecimiento y rendimiento de las nanoesferas y microesferas sintetizadas”, Octubre 2021.
- XXIX International Materials Research Congress, –A comparative study of carbon spheres growth by vapor deposition: on stainless steel (AISI 304) and in a quartz tube”, Agosto 2021.
- XIV International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum, –Comparative statistical analysis of carbon concentration in CVD synthesized nanomaterials for samples obtained from catalyst and quartz tube”, Octubre 2021.

### Co-Autor en artículos arbitrados:

- –Resina: una opción ecológica en la síntesis de nanoestructuras de carbon”, Suplemento del Boletín de las Sociedad Mexicana de Física, pgs. 135-136.
- –Optimización del proceso de síntesis de esferas de carbono a partir de la Colofonia a través del método CVD”, Avances en ingeniería química, 2021, Vol. 1, No. 3.

- –Crecimiento de nanoestructuras de carbono a partir de la brea de *Pinus sp*”, Foro de Ingeniería e Investigación en Materiales, 2020, Vol. 17, pgs. 50-53.
- –Obtención de esferas de carbono por pirolisis de un precursor verde”, Memorias del Congreso Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación, 2020, No.7.

**Co-Autor en Ponencias en congresos:**

- XXIX International Materials Research Congress: –Rosin: an ecological option in the synthesis of carbon nanostructures”, , 15-20 de Agosto, 2021.
- XIV International Conference on Surface, Materials and Vacuum: –Effect of temperature on the growth diameter of carbon spheres synthesized from rosin”, Octubre 17-22, 2021.

## REFERENCIAS

1. Nanoparticles and Architecture Nanostructures, pp.341–384, (2018).
2. Faraday M., (1857) –The Bakerian lecture: experimental relations of gold (and other metals) to light”. *Philos. Trans. Roy. Soc. Lond.* 147 (0) 145–181.
3. . Seigel R.W. (1994). *Nanophase materials*, in: G.L. Trigg (Ed.), Encyclopedia of applied physics, VCH, Weinheim, pp. 1–27, (1994).
4. Tyagi, K.. (2013). –Estimation of toxic effects of chemically and biologically synthesized silver nanoparticles on human gut microflora containing”, *Bacillus subtilis*, *J. Toxicol. Environ. Health Sci.* 5 (9), 172–177, (2013).
5. Magasinski, A., Dixon, P., Hertzberg, B., Kvit, A., Ayala, J., & Yushin, G. (2013). –High-performance lithium-ion anodes using a hierarchical bottom-up approach”, *Nat. Mater.* 9 (4), 353–358.
6. Dai, H. (2003). –Carbon nanotubes: synthesis, integration, and properties”. *ChemInform* 34 (8).
7. Yan, Q., Gozin, G., Zhao, F., Cohen, A., & Pang, S. (2016). –Highly energetic compositions based on functionalized carbon nanomaterials”. *Nanoscale*, 8(9), 4799–4851.
8. Kroto, H. W., Allaf, A. W., Balm, S. P. (1991). “C60: Buckminsterfullerene”. *Chem. Rev.* 91, 1213-1235.
9. Iijima, S. (1991). –Helical Microtubules Graphitic Carbon”. *Nature* 354, 56-58.
10. Volder, Michael F. L., Tawfick, Sameh H., Baughman, Ray H., Hart, A. John. (2013). —Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications”. *Science.* 339, 535- 539.
11. Iijima, S., Ichihashi, T. (1993).–Single-Shell Carbon Nanotubes of 1nm Diameter”. *Nature* 363, 603-605(1993).
12. Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., Firsov. A. A. (2004). —Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films”. *Science* Vol 306.
13. Mikhailov. S. (2011).–Physics and applications of graphene experiments”. *Inthech.*
14. Mildred S. Dresselhaus, Paulo T. Araujo. (2010). “Perspectives on the 2010 Nobel Prize in Physics for Graphene”. Vol. 4, NO. 11 pp. 6297–6302.
15. Partoens, B., Peeters, F. M. (2006). –From graphene to graphite: Electronic structure around the K point”. *Physical Review B* 74.
16. Shenderova, O. A., Zhirnov, V. V., and Brenner, D.W. (2002). –Carbon nanostructures”. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* vol 27(3/4) pp. 227–356.
17. Geim, A. K., Novoselov, K. S. (2007). “The rise of graphene”. *Nature materials.* Vol 6. pp. 183-191.
18. Gusain, R., Kumar, N., & Ray, S. S. (2020). –Recent advances in carbon nanomaterial-based adsorbents for water purification”. *Coordination Chemistry Reviews*, 405, 213111.

19. Nicolaev, P., Thess, A., Ting Guo., Colbert, D. T., Smalley, R. E. (1997). –Fullerene Nanowires. *Pure & Appl. Chem.* 69. pp. 31-34.
20. Peigney, A., Laurent, Ch., Flahaut, E., Bacsa, R. R., Rousset, A. (2001). –Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes”. *Carbon.* 39. pp. 507-514.
21. Collins, P., Avouris, P. (2000). –Nanotubes for Electronics. Scientific” *American Inc.* 283. pp. 62-69.
22. Baughman, R., Zakhidov, A., Heer, W. (2002). –Carbo Nanotubes-the Route toward Applications”. *Science’s compass.* 297, 787-792.
23. Hajiabadi, S. H., Aghaei, H., Kalateh-Aghamohammadi, M., & Shorgasthi, M. (2020). –An overview on the significance of carbon-based nanomaterials in upstream oil and gas industry”. *Journal of Petroleum Science and Engineering,* 106783.
24. Termeh Yousefi, A., Fukumori, M., Reetu Raj, P., Liu, P., Fu, L., Bagheri, S., & Tanaka, H. (2016). –Progress on nanoparticle-based carbon nanotube complex: fabrication and potential application”. *Reviews in Inorganic Chemistry,* 36(4).
25. Amit A. Deshmukh, Sabelo D. Mhlanga, Neil J. Coville. (2010). –Carbon spheres”. *Materials Science and Engineering,* R 70. pp. 1–28.
26. Xia, Y., Gates, B., Yin, Y., Lu, Y. (2000). –Monodispersed colloidal spheres: old materials with new applications”. *Adv. Mater.* 12 pp. 693.
27. Inagaki., M. (1997). –Discussion of the formation of nanometric texture in spherical carbon bodies”. *Carbon* 31. pp. 711.
28. .Serp, Feurer, R., Kalck, Kihn, Y., Faria, J.L., Figueiredo, J.L. (2001). “A chemical vapour deposition process for the production of carbon nanospheres”. *Carbon vol* 39. pp. 621.
29. Wang, Z.L., Wang, Z.C. J. (1996). “Pairing of Pentagonal and Heptagonal Carbon Rings in the Growth of Nanosize Carbon Spheres Synthesized by a Mixed-Valent Oxide-Catalytic Carbonization Process”. *Phys. Chem.* 100.
30. Panickar, R., Sobhan, C. B., & Chakravorti, S. (2020). –Chemical vapor deposition synthesis of carbon spheres: Effects of temperature and hydrogen”. *Vacuum,* 172, 109108.
31. Kang, Z.C., Wang, Z.L. J. (1996). –On Accretion of Nanosize Carbon Spheres”. *Phys. Chem.* B 100.
32. Journet, C., Maser, W. K., Bernier, P., Loiseau, A., Lamy de la Chapelle, M., Lefrant, S., Deniard, P., Leek, R., Fischer, J. E. (1997). –Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique”. *Nature* Vol 388. pp. 756-758.
33. Terrones, M. (2004). –Carbon nanotubes: synthesis and properties, electronic devices and other emerging applications”. *International Materials Reviews,* 49(6), 325–377.
34. Hsu, W.K., Terrones M., Hare J.P, Terrones H., Kroto, H.W., Walton, D.R.M.. (1996). –Electrolytic formation of carbon nanostructures”. *Chemical Physics Letters* 262. pp. 161-166
35. Chen, C., Chen, W., Zhang, Y. (2005). –Synthesis of carbon nano-tubes by pulsed laser ablation at normal pressure in metal nano-sol”. *Physica E.* 28. pp. 121-127.

36. Wasel, W., Kuwama, K., Reilly, P.T.A., Saito, K. (2007). —Experimental characterization of the role of hydrogen in CVD synthesis of MWCNTs”. *Carbon*. 45. pp. 833-838.
37. Li, J., Wang, G., Geng, H., Zhu, H., Zhang, M., Di, Z., Liu, X., Chu, P.K., & Wang, X. (2015). —CVD growth of graphene on NiTi alloy for enhanced biological activity”, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7, 19876–19881.
38. Park, H.J. Meyer, J. , Roth, S., & Skákalová, V. (2010). —Growth and properties of few-layer graphene prepared by chemical vapor deposition”, *Carbon* 48, 1088–1094.
39. Reina, A., Thiele, S., Jia, X., Bhaviripudi, S., Dresselhaus, M.S., Schaefer, J.A., & Kong, J. (2009). —Growth of large-area single- and Bi-layer graphene by controlled carbon precipitation on polycrystalline Ni surfaces”, *Nano Res* 2 509–516.
40. Nxumalo, E.N., Nyamori, V.O., & Coville, N.J. (2008). —CVD synthesis of nitrogen doped carbon nanotubes using ferrocene/aniline mixtures”, *J. Organomet. Chem.* 693 2942–2948.
41. Couteau, E., Hernadi, K., Seo, J.W., Thien-Nga, L., Miko, C., Gaal, R., & Forro, L. (2003). —CVD synthesis of high-purity multiwalled carbon nanotubes using CaCO<sub>3</sub> catalyst support for large-scale production”, *Chem. Phys. Lett.* 378 9–17.
42. Baddour, C.E., Fadlallah, F., Nasuhoglu, D., Mitra, R., Vandsburger, L., & Meunier, J.L. (2009). —A simple thermal CVD method for carbon nanotube synthesis on stainless steel 304 without the addition of an external catalyst”, *Carbon* 47 313–318.
43. Zhang, Y., Yang, W., Luo, R., & Shang, H. (2016). —Preparation of carbon nanospheres by noncatalytic chemical vapor deposition and their formation mechanism”, *N. Carbon Mater.* 31 467–474.
44. Rodríguez, M., Espinoza, G. (2002). —Gestión ambiental en América Latina y el Caribe: Evolución, tendencias y principales prácticas”. *Banco Interamericano de Desarrollo*. pp. 15-24.
45. Centi, G., Perathoner, S. (2003). —Catalysis and sustainable”. (*Green*) *Chemistry*. Vol. 77. pp. 287-297, (2003).
46. Anastas, P., & Eghbali, N., (2010). —Green chemistry: Principles and practice Chem”. *Soc. Rev.* 39 301–12.
47. Wu, J., Hong, Y., & Wang, B. (2018). —The applications of carbon nanomaterials in fiber-shaped energy storage devices”. *J. Semicond.* 39.
48. Chen, M., Zhou, S., Zhu, Y., Sun, Y., Zeng, G., Yang, C., Xu, P., Yan, M., Liu, Z., & Zhang, W. (2018). —Toxicity of carbon nanomaterials to plants, animals and microbes: Recent progress from 2015-present”. *Chemosphere* 206 255–64.
49. Kumar, M., Ando, Y. (2007). —Carbon Nanotubes from Camphor: An Environment-Friendly Nanotechnology”. *Journal of Physics: Conference Series* 61. pp. 643–646.
50. Andrews, R. J, Smith, C F., Alexander, A. J. (2006). —Mechanism of carbon nanotube growth from camphor and camphor analogs by chemical vapor deposition”. *Carbon* 44. pp. 341–347.

51. Kumar, M., Ando, Y. (2003). –Single-wall and multi-wall carbon nanotubes from camphor—a botanical hydrocarbon”. *Diamond and Related Materials* 12. pp. 1845–1850.
52. Sharon, M., Hsu W. K., Kroto H. W., Walton. D. R. M., Kawahara A., Ishihara T., Takita Y. (2002). –Camphor-based carbon nanotubes as an anode in lithium secondary batteries”. *Journal of power sources* 104. pp. 148-153.
53. Ghosh, P., Soga, T., Afre, R.A., Jimbo T. (2008). –Simplified synthesis of single-walled carbon nanotubes from a botanical hydrocarbon”: *Turpentine oil*. *Journal of Alloys and Compounds* Vol 462. pp. 289–293.
54. Paul, S., Samdarshi S. K. (2011). –A green precursor for carbon nanotube synthesis”. *NEW Carbon Materials* Vol. 26.
55. Ghosh, P., Afre, R.A., Soga T., Jimbo T. (2007). –A simple method of producing single-walled carbon nanotubes from a natural precursor: Eucalyptus oil”. *Materials Letters* 61. pp. 3768–3770.
56. Kumar, R., Tiwari, R. S., Srivastava, O. N. (2011). –Scalable synthesis of aligned carbon nanotubes bundles using green natural precursor: neem oil”. *Nanoscale Research Letters*. pp. 6-92.
57. Gutiérrez-García, C. J., García-Ruiz, D. L., García-González, L., ... & Domratcheva-Lvova, L. (2019). "Synthesis of carbon spheres by atmospheric pressure chemical vapor deposition from a serial of aromatic hydrocarbon precursors". *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 112, 78-85.
58. Poinern, Eddy; G., Brundavanam, Laava, ; Shah, ; Fawcett, D. (2012). –Photothermal response of CVD synthesized carbon (nano)spheres/aqueous nanofluids for potential application in direct solar absorption collectors: a preliminary investigation.” *Nanotechnology, Science and Applications*, 49.
59. Jin, Y.Z., Kim, Y.J., Gao, C., Zhu, Y.Q., Huczko, A., Endo, M., & Kroto, H.W., (2006) –High temperature annealing effects on carbon spheres and their applications as anode materials in Li-ion secondary battery”, *Carbon* 44 724–729.
60. Poinern, G.E.J., Brundavanam, S., Shah, M., Laava, I., & Fawcett, D. (2012), –Photothermal response of CVD synthesized carbon (nano)spheres/aqueous nanofluids for potential application indirect solar absorption collectors: a preliminary investigation”. *Nanotechnol. Sci. Appl.* 5 49–59.
61. Sibera, D., Narkiewicz, U., Kapica, J., Serafin, J., Michalkiewicz, B., Wrobel, R.J., & Morawski, A. W., (2018). –Preparation and characterization of carbon spheres for carbon dioxide capture”, *J. Porous Mater.* 0 1–9.
62. Demir-Cakan, R., Makowski, P., Antonietti, M., Goettmann, & F., Titirici, M.M. (2010). –Hydrothermal synthesis of imidazole functionalized carbon spheres and their application in catalysis”, *Catal. Today* 150 115–118.
63. Wang, Z., Zhang, X., Zhang, H., Zhu, G., Gao, Y., Cheng, Q., & Cheng, X., (2019). –Synthesis of magnetic nickel ferrite/carbon sphere composite for levofloxacin elimination by activation of persulfate”, *Separ. Purif. Technol.* 215 528–539.

64. Chen, Y., He, Y., Xiang, K., Chen, H., & Liu, Z. (2019). –Synthesis of cage-like silicon/carbon microspheres and their high-rate performance anode materials for lithium-ion batteries”, *Vacuum* 168.
65. Luo, J.-M., Sun, Y.-G., guo, sijie, Xu, Y.-S., Chang, B., Liu, C., ... Wan, L. (2020). “Hollow Carbon Nanospheres: Syntheses and Applications for Post Lithium Ion Batteries”. *Materials Chemistry Frontiers*.
66. Hajiabadi, S. H., Aghaei, H., Kalateh-Aghamohammadi, M., & Shorgasthi, M. (2019). —An overview on the significance of carbon-based nanomaterials in upstream oil and gas industry.” *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 106783.
67. Alazemi, A. A., Etacheri, V., Dysart, A. D., Stacke, L.-E., Pol, V. G., & Sadeghi, F. (2015). –Ultrasoother Submicrometer Carbon Spheres as Lubricant Additives for Friction and Wear Reduction”. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(9), 5514–5521
68. Zhang, P., Qiao, Z.-A., & Dai, S. (2015). “Recent advances in carbon nanospheres: synthetic routes and applications”. *Chemical Communications*, 51(45), 9246–9256.
69. Brandon D., Kaplan. (2008). –Microstructural Characterization of Materials”. *John Wiley & Sons Ltd*.
70. Mohammed A., Abdullah A. (2018). –Scanning Electron Miroscopy (SEM)”. *Proceedings of 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics HERVEX* November 7-9, Baile Govora, Romania
71. Goldstein, J., I., Newbury, D., E., Echlin, P., Joy, D., C., Lyman, C., E., Lifshin, E., Linda Sawyer, L. and Michael, J.,R. (2003). –Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis”. *Kluwer Academic*, New York.
72. Nixon, W. –History and early developments of the Scanning Electron Microscope within Cambridge University”. *Department of Engineering, Cambridge University*, England.
73. Zworykin, V., K. Hillier, J. and Snyder, R., L. (1989). “Advances in Electronics and Electron Physics”. “*ASTM Bull*” in Hawkes, P. W. (Ed.). Academic Press, INC., 73:117-123.
74. Everhart, T. E. and Thornley, R., F. (1960) –Wide-band detector for micro-microampere low-energy electron currents”. *Journal of Science Instruments*, 37.
75. Frank, L. (2002). –Advances in Scanning Electron Microscopy”. *Advances in imaging and electron physics*. 123. pp. 327-370.
76. Newbury, D., E. (1995). –Quantitative Electron Probe Microanalysis”, National Institute of Standards and Technology.
77. Bunaciu, A. A., Udriștioiu, E. gabriela, & Aboul-Enein, H. Y. (2015). “X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications”. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 45(4), 289–299.
78. Vankeirsbilck, T., Vercauteren, A., Baeyens, W., Van der Weken, G., Verpoort, F., Vergote, G., & Remon, J. . (2002). –Applications of Raman spectroscopy in pharmaceutical analysis”. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 21(12), 869–877.

79. Jones, R.R., Hooper, D.C., Zhang, L. et al. (2019). "Raman Techniques: Fundamentals and Frontiers". *Nanoscale Res Lett* 14, 231.
80. Fleischmann M, Hendra PJ, McQuillan AJ (1974) "Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode". *Chem Phys Lett* 26:163–166.
81. Pérez M., S., Ortiz, T., P. (2010). "Espectroscopía: Introducción/UVVisible/IR-Raman/Masas". *Editorial Feliz Varela*. La Habana Cuba.
82. Țucureanu, V., Matei, A., & Avram, A. M. (2016). "FTIR Spectroscopy for Carbon Family Study". *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 46(6), 502–520.
83. Berthomieu, C., & Hienerwadel, R. (2009). "Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy". *Photosynthesis Research*, 101(2-3), 157–170.
84. Antony, J. (2014). "Introduction to Industrial Experimentation". *Design of Experiments for Engineers and Scientists*, pp. 1–6.
85. Ferré, J., Rius, F. X. (2002). "Introducción al diseño estadístico de experimentos". *Departamento de Química Analítica y Química Orgánica*.
86. Napolitano, H. (2010). "Diseño de Experimentos". *Industria y química* Vol 354. pp 6278.
87. Contreras-Navarrete, J. de J., Granados-Martínez, F. G., Durán-Navarro, A., Domratcheva-Lvova, L., Flores-Ramírez, N., Gutiérrez-García, C. J., ... Mondragón Sánchez, M. de L. (2016). "Taguchi Experimental Design in Carbon Nanomaterials Synthesis". *Volume 14: Emerging Technologies; Materials: Genetics to Structures; Safety Engineering and Risk Analysis*.
88. Antony, J., Antony. F. J. (2001). "Teaching the Taguchi method to industrial engineers". *MCB University Press*. pp. 141-149.
89. Guzmán, J.A. (2019). "Síntesis y Caracterización de Nanoestructuras de Carbono a partir de Caucho Aplicando Principios de Química Verde".(Maestría). *Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo*.
90. . Park S. H. (1996). "Robust design and analysis for quality engineering". *Springer*, Heidelberg.
91. Amini; N., Kalae; M., Mazinani; S., Pilevar; S. SeyedOmid Ranaei-Siadat. (2013). "Morphological optimization of electrospun polyacrylamide/MWCNTs nanocomposite nanofibers using Taguchi's experimental design". *Int J. Adv. Manuf. Technol.* Vol 69. pp. 139–146.
92. .Ranjit K. Roy. (2010). "A Primer on the Taguchi Method". *Society of Manufacturing Engineers*.
93. Ghafari, S., Aziz, H. A., Isa, M. H., & Zinatizadeh, A. A. (2009). "Application of response surface methodology (RSM) to optimize coagulation–flocculation treatment of leachate using poly-aluminum chloride (PAC) and alum". *Journal of Hazardous Materials*, 163(2-3), 650–656.
94. Chen, J., et al., (2009). "Mesoporous carbon spheres: Synthesis, Characterization and supercapacitance". *Int. J. Electrochem. Sci.* 4. pp. 1063-1073. 76.
95. Zheng J. Y., Gao C., Kuang H. W, Zhu Y., Huczko A., Bystrzejewski M., Roe M., ..., Walton D. R.M. (2005). "Large-scale synthesis and characterization of carbon spheres prepared by direct pyrolysis of hydrocarbons". *Carbon* 43. pp. 1944-1953. 77.



96. Satishkumary B. C, Voglz E. M., Govindarajx A., Rao C. N. R. (1996). –The decoration of carbon nanotubes by metal nanoparticles”. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 29. pp. 3173–3176.
97. Teng, L., & Tang, T. (2008). –HR study on surface chemical properties of catalytic grown carbon nanotubes and nanofibers”. *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A*, 9(5), 720–726
98. Jung, Y. S., & Jeon, D. Y. (2002). –Surface structure and field emission property of carbon nanotubes grown by radio-frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition”. *Applied Surface Science*, 193(1-4), 129–137.
99. Sun, X., & Li, Y. (2004). –Colloidal Carbon Spheres and Their Core/Shell Structures with Noble-Metal Nanoparticles”. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(5), 597–601.
100. Cançado, L. G., Takai, K., Enoki, T., Endo, M., Kim, Y. A., Mizusaki, H., ... Pimenta, M. A. (2006). –General equation for the determination of the crystallite size  $L_a$  of nanographite by Raman spectroscopy”. *Applied Physics Letters*, 88(16), 163106.
101. Pimenta, M. A., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. S., Cançado, L. G., Jorio, A., & Saito, R. (2007). –Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy”. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9(11), 1276–1290
102. Nguyen, V. T., Le, H. D., Nguyen, V. C., Tam Ngo, T. T., Le, D. Q., Nguyen, X. N., & Phan, N. M. (2013). –Synthesis of multi-layer graphene films on copper tape by atmospheric pressure chemical vapor deposition method”. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 4(3), 035012.
103. Qian Y., Lu S., & Gao F.. (2012). "Synthesis of copper nanoparticles/carbon spheres and application as a surface-enhanced Raman scattering substrate". *Materials Letters*, 81, 219–221.
104. García R. D. L., Granados M. F.G., et al, (2019). –Carbon nanostructures synthesis from isopropanol and ethyl acetate applying green chemistry principles”. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. Vol. 18 No. 2 659-671.
105. Liu J., Shao M., Chen X., Yu W., Liu X., Qian Y..(2003). –Large-scale synthesis of carbon nanotubes by an ethanol thermal reduction process”. *J. Am. Chem. Soc.* 125 8088–8089.
106. Nieto-Márquez A., Espartero I, Lazo J.C., Romero A., Valverde J.L..(2009). –Direct synthesis of carbon and nitrogen-carbon nanospheres from aromatic hydrocarbons”. *Chem. Eng. J.* 153 (2009) 211–216.
107. Xu Z.X., Lin J.D., Roy V.A.L., Ou Y., Liao D.W.. (2005). –Catalytic synthesis of carbon nanotubes and carbon spheres using Kaolin supported catalyst”. *Mater.Sci.Eng.B-Adv.* 123 (2005) 102–106.
108. Etacheri V., Wang C., O'Connell M.J., Chan C.K., Pol V.G..(2015). –Porous carbon sphere anodes for enhanced lithium-ion storage”. *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 9861–9868.
109. Ambriz, T., J., M., Gutiérrez, G., C. J., Contreras, N., J. J., Granados, M., F. G., García, R., D. L., Flores R., N., ... Domratcheva, L., L. (2019). –Synthesis and Characterization of Carbon Spheres/Poly(Methyl Methacrylate) Composites with Enhanced Electrical Conductivity and Vickers Microhardness”. *Journal of Electronic Materials*.

- 110.** Gong Y., Wei Z., Wang J., Zhang P, Li H., Wang Y. (2014). "Design and fabrication of hierarchically porous carbon with a template-free method". *Sci. Rep.* 4 6349.
- 111.** Terrones M., Terrones H. (1996). "The role of defects in graphitic structures". *Fullerene Sci. Technol.* 4 (1996) 517–533.

## ANEXOS

*Anexo 1: Ficha técnica del poliestireno expandido (EPS).*

### COMPOSICIÓN DEL EPS

Existen dos componentes principales del EPS: Polímero de estireno sólido (perlas de poliestireno) y un agente expansor. La información que se indica más abajo detallará la información técnica sobre los componentes del EPS.

Materia prima: Polímero de estireno sólido (poliestireno)

Forma: Partículas termoplásticas

Punto de ablandamiento ~212°F (100°C) (Métodos de prueba ASTM Tg, E1640-99, E1545-00, E1824-96, E1356-98, o D3418-99) El producto en partículas que no contiene agente expansor tiene una temperatura de transición de vidrio (Tg) (también conocida como punto de ablandamiento) de ~212°F (100°C). Los productos de espuma son típicamente más sensibles al calor que sus equivalentes sólidos. Los productos de espuma no deben ser expuestos de manera continua a temperaturas superiores a 175°F (79°C), (ASTM C447-85-1995e-1). Las perlas que contienen agente expansor pueden ablandarse y expandirse en el rango de 140-215°F (60-101,7°C).

Inflamabilidad: Combustible

Pirólisis: 662-752°F (350-400°C) (ASTM E1591-00)

Temperatura de autoignición: ~800,6 F (427°C) (ASTM D2883-95)

Calor de combustión: ~17.400 BTU/libra (40.500 KJ/Kg) (ASTM E1623-99)

Agente expansor: Pentano, hidrocarburo líquido

Pentano (C<sub>5</sub>H<sub>10-12</sub>) 3% a 8% en peso

Propiedad	Pentano normal	Isopentano	Ciclopentano
Sinónimos	n-pentano	i-pentano	c-pentano
Fórmula molecular	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>
Punto de ignición	-56,2°F (-49°C)	-68,8°C (-56°C)	-34,6°C (-37°C)
Temperatura de autoignición	~ 545°F (285°C)		
Densidad (g/cc) - Líquido	0,626	0,62	0,751
Densidad de vapor (Aire = 1,0)		2,5	
Límites inflamables:			
Inferior (LFL)		1,4% por volumen	
Superior (UFL)		8,3% por volumen	
Calor de combustión		~21.000 BTU/libra (48.800 KJ/Kg)	



**Aluminio – Bronce - Celorón  
Latón – Nylomaq - Plomo  
Polymaq – PTFE - PVC.**

1/4

### **ACERO INOXIDABLE:**

#### **Características:**

Los Aceros Inoxidables contienen como mínimo el 10.5% de Cromo el cual genera una capa protectora sobre su superficie generando una increíble resistencia a la corrosión.

Los 3 Grupos más comunes de Aceros Inoxidables son:

1. Austeníticos: (18% Cr. y 8% Ni.) Son los más resistentes a la corrosión de los 3 grupos. Son muy dúctiles.
2. Ferríticos: (15% al 20% de Cromo, Bajo Carbono y 0% Ni.) Menos dúctiles que los austeníticos.
3. Martensíticos: (Hasta 18% Cr. y 0% Ni) Contenido de Carbono más alto que los ferríticos y con buena resistencia a la fatiga.

La selección del acero inoxidable adecuado es vital para el funcionamiento y aplicación de la pieza, es por eso que a continuación damos características generales y específicas de diferentes Inoxidables.

- Excelente resistencia a la corrosión
- Buena Ductilidad
- Buena combinación en resistencia
- Material Higiénico
- Material 100% Reciclable

<b>AISI 304</b>	Es un acero Inoxidable Austenítico, antimagnético no templable, con excelentes propiedades de ductibilidad 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. APLICACIONES: Evaporadores, Tanques en general, Muebles de cocina y Laboratorio, partes para válvulas, Ind. Aeronáutica, ferroviaria, naval, petroquímica, de papel y celulosa, de hospitales, alimentos, láctea, farmacéutica, cosmética, instalaciones criogénicas, destilerías y otras. (Id. Color Azul).
-----------------	--

Anexo 3 Ficha técnica del Argón (Ar) de alta pureza INFRA.



Hoja de Datos de Seguridad  
del Producto Argón

1/4

---

**1. DATOS GENERALES**

**INFRA S.A. DE C.V.**  
Félix Guzmán No. 16  
Naucalpan de Juárez, Edo. de México, C.P. 53390

**Teléfonos:**

Conmutador: 5329 -3000

Tels. Directos Ventas:

Gases Especiales: 5329 -3039  
Gases Industriales: 5329 -3044  
Gases Medicinales: 5329 -3042

**Emergencias: (24 Hrs) 01 -800 221 9844 / (01-55) 5310 -6799**

Servicio al Cliente: 01-800 712 2525

**Fecha:** Elaboración Mayo 2004  
Actualización Enero 2013

---

**2. DATOS DE LA SUSTANCIA QUIMICA PELIGROSA**

**Nombre:** Argón

**Nombre Comercial y Sinónimos:** Argón Alta Pureza (A.P.)  
Argón Líquido (LAR)

**Familia Química:** Gases Inertes

**Nombre Químico y Sinónimos:** Argón

**Fórmula:** Ar P.M. 39.95