



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLAS DE HIDALGO



**DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA**

SINTESIS DE NANOTUBOS DE CARBONO DOPADOS CON NITROGENO A PARTIR DE AGUARRAS Y SU APLICACION EN LA ADSORCION DE COLORANTES SINTETICOS

TESIS PRESENTADA POR:

I. Q. Alexis Pérez Gasquez y Marín

A la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química como
requisito parcial para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERIA QUIMICA

ASESOR: DR. JAVIER LARA ROMERO

CO-ASESOR: DR. JULIAN LOPEZ TINOCO

MORELIA, MICHOACAN

AGOSTO 2021

AGRADECIMIENTOS

- A mis padres, Alejandro Pérez Gasquez y Jocabeth Marín Gama por ser mi principal motor de superación y apoyo, sin los cuales no estaría completando mis metas tanto personales como académicas.
- A el Dr. Javier Lara Romero por ser un excelente asesor de Licenciatura y Maestría, próximamente de Doctorado, por su gran entusiasmo y apoyo en mi formación académica, tanto como personal, además de la confianza brindada.
- A el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la oportunidad de ser acreedor a su beca de estudios de posgrado que sin ella no hubiera podido concluir mis estudios de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química.
- A el Dr. José Manuel Rivera Garnica y el Dr. Julián López Tinoco por el increíble apoyo que me brindaron en mi formación académica, así como de ser excelentes evaluadores de mis trabajos realizados.
- A mis amigos de mi generación de Maestría por siempre la confianza y compañerismo que se ha mantenido hasta la fecha, y que continuare con ellos en el programa de doctorado, el cual estamos próximos a iniciar.
- A mis amigos de Morelia por hacer de mi periodo de estudios de maestría por ser un gran motor de avance fuera de lo académico que me llenaba de confianza para seguir adelante y lograr mis objetivos.
- A mi amigo E.I.Q. Mario Edwin Martínez Corona, que en paz descanse, por ser una gran calidad de persona que me apoyo incondicionalmente tanto académicamente como personalmente.

RESUMEN

SINTESIS DE NANOTUBOS DE CARBONO DOPADOS CON NITROGENO A PARTIR DE AGUARRAS Y SU APLICACION EN LA ADSORCION DE COLORANTES SINTETICOS

La síntesis de NTC data desde ya hace varias décadas donde se han buscado más y eficientes técnicas de síntesis tanto de MWCNT (por sus siglas en ingles Multi Walled Carbon Nanotube) como de los deseados SWCNT (por sus siglas en ingles Single Walled Carbon Nanotube) ya que por sus propiedades los hacen materiales de sumo valor agregado e increíbles aplicaciones, pero dada la desventaja de que la producción de los mismos se basa en materiales no renovables como los son hidrocarburos que a su vez son contaminantes. Es por eso que se busca la forma de sintetizarlos usando los métodos actuales como Descarga de Arco, Ablación Laser, Depositación Química de Vapor, Spray Pirolisis, pero usando precursores de carbono bio renovables como lo son el aguarrás y el biogás.

Se habla de las excepcionales cualidades de los NTC, pero a su vez se indaga en querer alterarlos estructuralmente con el fin de añadir heteroátomos dopantes como lo son el N, S, B, F con el fin de conocer cómo se afecta su morfología y analizar cómo se afectan las propiedades que ya de por sí solos tienen.

Una de las cualidades de los materiales nanoestructurados de carbono (en este caso NTC) es el de la adsorción de colorantes sintéticos, por lo que son buenos candidatos para atacar este problema actual en el cual las industrias (principalmente la textil) desechan este tipo de sustancias en sus desagües a los canales y ríos, contaminándolos de una manera alarmante puesto que son sustancias muy agresivas, toxica y sintetizadas de manera que sean difíciles de erradicar por cuestiones aerobias o microbianas.

Es aquí la importancia del buscar soluciones con materiales adsorbente que sean de fácil obtención y costeables para cubrir estos problemas tanto de contaminación como de gasto de materiales no renovables.

En este proyecto se realizaron pruebas de adsorción usando el colorante Azul de Metileno con los NTC funcionalizados de agarras como adsorbentes, comparándolos con los NTC dopados al 5% con Nitrógeno usando Piridina e Imidazol usando un Espectrofotómetro UV-vis para los análisis, arrojando que los NTC dopados son mejores adsorbentes de colorantes sintéticos que los NTC funcionalizados de aguarrás los cuales fueron caracterizados usando Espectroscopia Raman, TGA, TEM, XPS, XRD.

Palabras clave: NTC, dopaje, aguarrás, adsorción, piridina e imidazol.

ABSTRACT

NITROGEN DOPED CARBON NANOTUBES SYNTHESIS FROM TURPENTINE AND ITS APPLICATION IN ADSORPTION OF SYNTHETIC DYES

The synthesis of NTC's dates from several decades ago where more and efficient synthesis techniques have been sought for both MWCNT and the desired SWCNT since their properties make them materials of great added value and incredible applications, but given the disadvantage that their production is based on non-renewable materials such as hydrocarbons, which in turn are pollutants. That is why a way is sought to synthesize them using current methods, but using bio-renewable carbon precursors such as turpentine and biogas.

The exceptional qualities of CNTs are discussed, but at the same time it is investigated to want to alter them structurally in order to add dopant heteroatoms such as N, S, B, F in order to know how their morphology is affected and analyze how the properties that they already have are affected.

One of the qualities of carbon nanostructured materials (in this case NTC's) is the adsorption of synthetic dyes, so they are good candidates to attack this current problem in which industries (mainly textiles) discard this type of substances in their drains to canals and rivers, contaminating them in an alarming way since they are very aggressive, toxic and synthesized substances in such a way that they are difficult to eradicate due to aerobic or microbial reasons.

It is here the importance of looking for solutions with adsorbent materials that are easy to obtain and affordable to cover these problems of both pollution and waste of non-renewable materials.

In this project, adsorption tests were carried out using the Methylene Blue dye with the functionalized turpentine NTC's as adsorbents, comparing them with the doped NTC's at 5% with Nitrogen using Pyridine and Imidazole using a UV-vis Spectrophotometer for the analyzes, showing that the Doped NTC's are better adsorbents for synthetic dyes than the functionalized turpentine NTC's.

Keywords: NTC's, doping, turpentine, adsorption, pyridine and imidazole.

CONTENIDO

1. Capítulo 1. Introducción	15
1.1. Historia del carbono	15
1.2. Desarrollo de la ciencia del carbono	16
1.3. Antecedentes	17
1.4. Precursor de carbono: Aguarrás	18
1.5. Los colorantes en la actualidad	23
2. Capítulo 2. Justificación de la investigación	28
3. Capítulo 3. Planteamiento del problema	29
4. Capítulo 4. Objetivos	30
4.1. Objetivo General	30
4.2. Objetivos particulares	30
5. Capítulo 5. Marco teórico	31
5.1. Colorantes	31
5.1.1. Fuente de obtención de los colorantes	31
5.1.2. Clasificación	31
5.1.3. Afinidades tintoriales	32
5.1.4. Métodos de coloración	32
5.1.5. Azul de metileno (AB9)	32
5.2. Alótropos del carbono	33
5.2.1. Diamante	33
5.2.2. Grafito	34
5.2.3. Grafeno	35
5.2.4. Fullerenos	35
5.2.5. Nanotubos de carbono	36
5.2.6. Nanotubos de carbono dopados	36
5.3. Clasificación de Nanotubos de carbono	38
5.3.1. Nanotubos de pared sencilla (SWCNT)	38
5.3.2. Nanotubos de pared múltiple (MWCNT)	39

5.4. Métodos de síntesis de nanotubos de carbono	40
5.4.1. Cámara de descarga de arco eléctrico	40
5.4.2. Método de ablación laser	41
5.4.3. Método de depósito químico de vapor (CVD)	42
5.4.4. Método de spray pirolisis	42
5.5. Mecanismo de crecimiento de NTC's	43
5.6. Mecanismo de impurificación	44
5.7. Funcionalización de nanotubos de carbono	46
5.8. Técnicas de caracterización	48
5.8.1. Espectroscopia Raman	48
5.8.2. Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)	48
5.8.3. Análisis Termogravimétrico (TGA)	50
5.8.4. Difracción de Rayos X (XRD)	51
5.8.5. Espectroscopia de fotoemisión de Rayos X (XPS)	53
5.8.6. Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)	54
5.8.7. Espectroscopia Ultravioleta Visible	56
5.8.7.1. Instrumentación para la medición de absorbancias	58
5.9. Adsorción de colorantes sobre NTC	59
6. Capítulo 6. Hipótesis	62
7. Capítulo 7. Metodología	63
7.1. Etapa 1: Sistema Spray Pirolisis	63
7.2. Etapa 2: Diseño de experimentos	65
7.3. Etapa 3: Caracterización	65
7.4. Etapa 4: Adsorción de Azul de Metileno	66
7.5. Funcionalización de Nanotubos de Carbono sin dopaje resultantes	67
8. Capítulo 8. Resultados y discusiones	74
8.1. Rendimiento de producción de NTC	74
8.2. Espectroscopia Infrarroja a NTC funcionalizados	76
8.3. Resultados de Espectroscopia Raman	78

8.3.1. Banda G	79
8.3.2. Banda G'	79
8.3.3. Radial Breathing Mode (RBM)	79
8.3.4. Banda de defectos D y D'	79
8.3.5. Espectros Raman	80
8.3.5.1. Nanotubos de carbono puros y funcionalizados	80
8.3.5.2. Nanotubos de carbono dopados con Piridina	81
8.3.5.3. Nanotubos de carbono dopados con Imidazol	82
8.4. Resultados de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	83
8.5. Resultados de Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)	84
8.5.1. Nanotubos de carbono puros	84
8.5.2. Nanotubos de carbono dopados con Piridina	86
8.5.3. Nanotubos de carbono dopados con Imidazol	88
8.6. Resultados de Análisis Termogravimétrico (TGA)	90
8.6.1. Análisis de NTC puros y funcionalizados	91
8.6.2. Análisis de NTC dopados con Piridina	92
8.6.3. Análisis de NTC dopados con Imidazol	93
8.7. Resultados de Difracción de Rayos X (XRD)	94
8.7.1. Análisis de NTC puros y funcionalizados	95
8.7.2. Análisis de NTC dopados con Piridina	95
8.7.3. Análisis de NTC dopados con Imidazol	96
8.8. Resultados de adsorción de Azul de Metileno (AB9)	97
8.8.1. Curva de calibración	98
8.8.2. Variación de la temperatura con pH fijo	100
8.8.3. Variación del pH con temperatura fija	105
8.8.4. Variación de la masa del adsorbente con temperatura y pH fijo	110
8.8.5. Variación del adsorbente	111
9. Capítulo 9. Conclusiones	112
10. Capítulo 10. Recomendaciones	114

11. Capítulo 11. Bibliografía	114
12. Capitulo 12. Participaciones en foros	118

INDICE DE FIGURAS

Fig. 1. Extracción de carbón en la antigüedad	15
Fig. 2. Uso de carbón como combustible para máquinas de vapor	16
Fig. 3. Características físicas y químicas de algunas variantes de Pinos presentes en México ..	21
Fig. 4. Principales productos derivados del tratamiento de brea y aguarrás	22
Fig. 5. Principales usos de los productos derivados del tratamiento de brea y aguarrás	22
Fig. 6. Etapas de proceso de la Industria Textil	25
Fig. 7. Colorantes más comúnmente usados en la Industria Textil	26
Fig. 8. Contaminación de aguas por desechos industriales con colorantes	29
Fig. 9. Molécula del Azul de Metileno (AB9)	33
Fig. 10. Estructura cristalina del diamante con hibridación sp ³	34
Fig. 11. Estructura cristalina del grafito	34
Fig. 12. Estructura cristalina del grafeno	35
Fig. 13. Bickmusterfullereno c ₆₀	36
Fig. 14. Estructura cristalina de un Nanotubo de Carbono	36
Fig. 15. Representación del dopaje de NTC con átomos de Nitrógeno	37
Fig. 16. Estructuras tipo bambú características del dopaje con Nitrógeno	37
Fig. 17. Representación de un NTC de pared sencilla	39
Fig. 18. Representación de un NTC de pared múltiple	39
Fig. 19. Sistema de Descarga de Arco Eléctrico	40
Fig. 20. Sistema de Ablación Laser	41
Fig. 21. Sistema de Deposito Químico de Vapor (CVD)	42
Fig. 22. Sistema Spray Pyrolysis	43
Fig. 23. Mecanismo de crecimiento de NTC. a) desde la punta y b) desde la base	43
Fig. 24. Mecanismo de formación de estructuras tipo bambú causado por el dopaje con Nitrógeno	45
Fig. 25. Etapa de tratamiento con HCl concentrado y su acción sobre los NTC	46
Fig. 26. Etapa de tratamiento con HNO ₃ concentrado y su acción sobre los NTC	47

Fig. 27. Etapa de tratamiento con la mezcla de HNO_3 y H_2SO_4 concentrados y su acción sobre el NTC	47
Fig. 28. Principio de funcionamiento del Espectrofotómetro Raman	48
Fig. 29. Instrumentación de un Microscopio Electrónico de Transmisión	49
Fig. 30. Representación del análisis TGA y DSC de una muestra	50
Fig. 31. Principio de funcionamiento de un equipo de Análisis Termogravimétrico	51
Fig. 32. Principio de funcionamiento de un equipo de Difracción de Rayos X	52
Fig. 33. Principio de la Ley de Bragg	52
Fig. 34. Espectro representativo de un análisis de Espectroscopia de Fotoemisión de Rayos X	53
Fig. 35. Principio de funcionamiento de la técnica de XPS	54
Fig. 36. Tipos de vibraciones resultantes en un análisis de FTIR	55
Fig. 37. Principio de funcionamiento de un equipo de FTIR	56
Fig. 38. Salto de un electrón excitado desde un estado basal a uno de mayor energía	57
Fig. 39. Espectro electromagnético	58
Fig. 40. Principio de funcionamiento de un Espectrofotómetro UV-vis	59
Fig. 41. Atracción electrostática del colorante con los NTC	60
Fig. 42. Atracción por enlaces π/π del colorante con el NTC	61
Fig. 43. Metodología general de este proyecto	63
Fig. 44. Materiales necesarios para la síntesis de NTC dopados	63
Fig. 45. Horno tubular donde se realizará el crecimiento de NTC	64
Fig. 46. Sistema de nebulización	64
Fig. 47. Metodología para la funcionalización de NTC de puros aguarrás	68
Fig. 48. Solución de NTC puros con 100 ml de HCl concentrado en constante agitación	68
Fig. 49. Filtración de los NTC tratados con HCl	69
Fig. 50. Tratamiento de los NTC con HNO_3 concentrado y agitación constante	70
Fig. 51. Montaje de sistema de refrigerantes en serie	70
Fig. 52. Tiempo de espera en lo que el vapor de ácido condense y se enfríen los matraces para poder filtrarlos	71
Fig. 53. Matraces con la mezcla de HNO_3 y H_2SO_4 y refrigerantes en serie	72

Fig. 54. Reposo de los NTC ácidos resultantes de la etapa 3	72
Fig. 55. NTC con demasiada acidez y poca dispersión	73
Fig. 56. Filtración a vacío de los lavados continuos realizados a los NTC ácidos	73
Fig. 57. Gráfico de rendimiento de producción de NTC dopados con Piridina	75
Fig. 58. Gráfico de rendimiento de producción de NTC dopados con Imidazol	76
Fig. 59. Señales de grupos funcionales presentes en NTC sintetizados, purificados y funcionalizados por FTIR	77
Fig. 60. Espectrofotómetro Raman utilizado para caracterizar los NTC de este proyecto	78
Fig. 61. Señales características de algunos materiales nanoestructurados	79
Fig. 62. a) Espectros Raman de NTC puros y funcionalizados. b) Grafico de tendencia de las relaciones I_D/I_G y $I_{G'}/I_G$	80
Fig. 63. a) Espectros Raman de NTC dopados con Piridina. b) Grafico de tendencia de las relaciones I_D/I_G y $I_{G'}/I_G$	81
Fig. 64. a) Espectros Raman de NTC dopados con Imidazol. b) Grafico de tendencia de las relaciones I_D/I_G y $I_{G'}/I_G$	82
Fig. 65. Imágenes SEM de NTC dopados con Piridina. a) NTC puros. b) NTD con Piridina al 5%. c) NCD con Piridina al 12.5%. d) NCD con Piridina al 20%	83
Fig. 66. Microscopio Electrónico de Transmisión utilizado para el análisis de las muestras de NTC	84
Fig. 67. Imágenes TEM de NTC puros de aguarrás	85
Fig. 68. Imágenes TEM de los NTC dopados con Piridina. a) NTC puros. b) NCD dopados con Piridina al 5%. c) NCD con Piridina al 12.5%. d) NCD con Piridina al 20%	87
Fig. 69. Imágenes TEM de NTC dopados con Imidazol. a) NTC puros. b) NCD con Imidazol al 2.5%. c) NCD con Imidazol al 5%. d) NCD con Imidazol al 7.5%. e-f) NCD con Imidazol al 12.5%	90
Fig. 70. Equipo de Análisis Termogravimétrico utilizado para análisis las muestras de NTC	91
Fig. 71. Análisis Termogravimétrico de los NTC puros y funcionalizados	91
Fig. 72. Análisis Termogravimétricos de los NTC dopados con Piridina. En a) se tiene el porcentaje de masa perdida en función de la temperatura y en b) la derivada de la masa respecto a la temperatura	92
Fig. 73. Análisis Termogravimétricos de los NTC dopados con Imidazol. En a) se tiene el porcentaje de masa perdida en función de la temperatura y en b) la derivada de la masa respecto a la temperatura	94

Fig. 74. Espectros XRD de NTC puros y funcionalizados	95
Fig. 75. a) Espectros XRD a varias concentraciones de dopaje con Piridina. b) Comparación de crecimiento del valor de FWHM del pico (002) en función de la concentración de Piridina	96
Fig. 76. a) Espectros XRD a varias concentraciones de dopaje con Piridina. b) Comparación de crecimiento del valor de FWHM del pico (002) en función de la concentración de Imidazol ...	97
Fig. 77. Espectrofotómetro UV-Vis utilizado para análisis la absorbancia de las muestras con colorante	98
Fig. 78. Soluciones para realizar la curva de calibración	99
Fig. 79. Grafica de curva de calibración con ecuación de tendencia	99
Fig. 80. Variación de la temperatura en la adsorción de AB9 con un pH de 2. a) NTC. b) NCD con Piridina	100
Fig. 81. Variación de la temperatura en la adsorción de AB9 con un pH de 6. a) NTC. b) NCD con Piridina	101
Fig. 82. Variación de la temperatura en la adsorción de AB9 con un pH de 13. a) NTC. b) NCD con Piridina	102
Fig. 83. Variación de la temperatura en la adsorción de AB9 con un pH de 13. a) NCD con Imidazol al 2.5%. b) NCD con Imidazol al 5%. c) NCD con Imidazol al 7.5%	104
Fig. 84. Variación del pH en la adsorción del AB9 con una temperatura de 10 °C. a) NTC. b) NCD con Piridina. c) NCD con Imidazol a diferentes concentraciones con un pH de 13 y 10 °C	105
Fig. 85. Variación del pH en la adsorción del AB9 con una temperatura de 25 °C. a) NTC. b) NCD con Piridina. c) NCD con Imidazol a diferentes concentraciones con un pH de 13 y 25 °C	107
Fig. 86. Variación del pH en la adsorción del AB9 con una temperatura de 45 °C. a) NTC. b) NCD con Piridina. c) NCD con Imidazol a diferentes concentraciones con un pH de 13 y 45 °C	109
Fig. 87. Variación de la masa del adsorbente para la adsorción de AB9 a una temperatura de 25 °C y un pH de 6. a) NTC. b) NCD con Piridina	110
Fig. 88. Variación del adsorbente para la adsorción del AB9 a 45 °C y un pH de 13	112

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Número de especies de Pinos presentes por estado en México	18
Tabla 2. Mayores productores anuales de madera de Pino en México	19
Tabla 3. Composición aproximada en volumen del aguarrás de pino	23
Tabla 4. Longitudes de onda características de colores	58
Tabla 5. Relación de composiciones a preparar para sintetizar NTC dopados	65
Tabla 6. Relación de preparación de soluciones para la construcción de la curva de calibración	66
Tabla 7. Relación de experimentos a realizar para el estudio de remoción	67
Tabla 8. Rendimiento de producción de NTC dopados con Piridina	74
Tabla 9. Rendimiento de producción de NTC dopados con Imidazol	75
Tabla 10. Señales de IR y su significado	77
Tabla 11. Valores de las relaciones I_D/I_G y $I_{G'}/I_G$ para NTC puros y funcionalizados	81
Tabla 12. Valores de las relaciones I_D/I_G y $I_{G'}/I_G$ para NCD con Piridina	82
Tabla 13. Valores de las relaciones I_D/I_G y $I_{G'}/I_G$ para NCD con Imidazol	83
Tabla 14. Cálculos sobre las imágenes TEM de los NTC dopados con ayuda de Digital Micrograph	88
Tabla 15. Valores de temperaturas de TGA para NTC puros y funcionalizados	92
Tabla 16. Valores de temperaturas de TGA para NCD con Piridina	93
Tabla 17. Valores de temperaturas de TGA para NCD con Imidazol	94
Tabla 18. Valores de FWHM del pico (002) para NTC puros y funcionalizados	95
Tabla 19. Valores de FWHM del pico (002) para NCD con Piridina	96
Tabla 20. Valores de FWHM del pico (002) para NCD con Imidazol	97
Tabla 21. Resultados de la capacidad de adsorción y el porcentaje de remoción para la adsorción de AB9 variando la temperatura a un pH de 2	101
Tabla 22. Resultados de la capacidad de adsorción y el porcentaje de remoción para la adsorción de AB9 variando la temperatura a un pH de 6	102
Tabla 23. Resultados de la capacidad de adsorción y el porcentaje de remoción para la adsorción de AB9 variando la temperatura a un pH de 13	103

Tabla 24. Resultados de la capacidad de adsorción y el porcentaje de remoción para la adsorción de AB9 variando la temperatura a un pH de 13 con NCD de Imidazol	104
Tabla 25. Resultados de la capacidad de adsorción y porcentaje de remoción para la adsorción de AB9 variando el pH a una temperatura de 10 °C	106
Tabla 26. Resultados de la capacidad de adsorción y porcentaje de remoción para la adsorción de AB9 variando el pH a una temperatura de 25 °C	108
Tabla 27. Resultados de la capacidad de adsorción y porcentaje de remoción para la adsorción de AB9 variando el pH a una temperatura de 45 °C	109
Tabla 28. Resultados de la capacidad de adsorción y el porcentaje de remoción para la adsorción de AB9 con la variación de la masa del adsorbente a 25 °C y pH de 6	111
Tabla 29. Resultados de la capacidad de adsorción y porcentaje de remoción en la adsorción de AB9 variando el adsorbente a 45 °C y un pH de 13	112

1. INTRODUCCION

1.1. HISTORIA DEL CARBONO

El uso del carbón por parte del hombre remonta en la prehistoria en el momento en que la humanidad descubrió el fuego. Hay evidencias de restos de carbón vegetal en los yacimientos prehistóricos y restos de carbón en pinturas rupestres de hace más de 15000 años, el carbón vegetal se utilizaba para marcar el contorno de las figuras, además de usarse como pigmento color negro cuando se mezclaba con grasa, sangre o cola de pescado.

Este con el paso del tiempo fue siendo usado en diferentes civilizaciones como en Egipto como absorbente vegetal para atrapar moléculas y iones, así como en la antigua Grecia donde se utilizaba como filtro de agua.



Fig. 1 Extracción de carbón en la antigüedad

También ampliamente usado en la edad media para la fundición de metales en los altos hornos para la producción de armamento.

El uso del carbón fue teniendo una gran popularidad por sus usos hasta remontarnos en un uso más moderno, la Revolución Industrial, donde se usaba para mover los ferrocarriles como fuente de combustible para las máquinas de vapor.



Fig. 2 Uso de carbón como combustible para máquinas de vapor

En la actualidad, el siglo XXI el uso y aplicaciones del carbono son bastantes, y no menos importantes como el uso del carbono 14 para determinar la edad de objetos antiguos, agente filtrante como lo es el carbón activado, así como para la síntesis de nanotubos de carbono.

1.2. DESARROLLO DE LA CIENCIA DEL CARBONO

El interés por la ciencia del carbono data de la antigüedad, pero fue hasta los siglos pasados donde se empezó a profundizar en donde se utilizaba para hacer funcionar los trenes de carga en la revolución industrial, precursor de la máquina de vapor. Así como para la creación de aleaciones metálicas donde parte del porcentaje de las mismas es carbono.

La historia de la ciencia del carbón es hablada con muchos nombres ilustres como Antoine Lavoisier en un famoso experimento en 1772, donde probaba que los diamantes eran una forma de carbono demostrando que en su combustión no producían otra cosa más que dióxido de carbono.

Carl Wilhem Scheele realizó un experimento similar, pero con grafito en 1779, antes de ese experimento se pensaba que el grafito era una forma diferente del plomo.

Con el desarrollo de la Industria eléctrica en los finales del siglo XIX, la demanda empezó, pero para el grafito. El americano Edward Acheson es premiado por la primera producción de grafito sintético en 1896. En el siglo XX la importancia del carbón activado en la purificación de aire y agua ayudaron a que los suministros de estos crecieran, y con la invención de las fibras de carbono en los 50's ayudo a los ingenieros con un nuevo material liviano y fuerte.

Davy atribuyo correctamente la incandescencia amarilla de una flama a las partículas de carbono brillante, mientras Faraday en sus famosas lecturas en "The chemical history of a candle" utiliza una vela prendida como un punto de partida para una amplia disertación sobre filosofía natural. [1]. La estructura del diamante fue una de las primeras en ser resuelta usando difracción de rayos X (XRD) por William y Lawrence Bragg en 1913. [2]. Mientras tanto, nueve años después John D. Bernal resolvió la estructura del grafito. [3].

En 1951 Rosalind Franklin demostró la distinción entre la grafitización y los carbonos no grafitizados. [4] [5]. Y casi al mismo tiempo Kathleen Lonsdale realizo importantes contribuciones a el estudio de los diamantes, tanto los naturales como los sintéticos. [6]

Esta línea del tiempo da un panorama de cómo fue tomando gran importancia la ciencia del carbono por sus innumerables usos.

1.3. ANTECEDENTES

El descubrimiento de los fullerenos por Curl, Kroto y el recientemente fallecido Smalley, en 1985 [7] representa otro de los grandes logros en el desarrollo de la nanociencia. El fullereno (C60) es la molécula más estudiada en química en los últimos años, se obtuvo casualmente al simular las condiciones de nucleación del polvo interestelar mediante descarga en un arco eléctrico formado por dos electrodos de carbono en una atmosfera de gas noble. [8]

Tiempo después del descubrimiento de los fullerenos, Sumio Iijima del laboratorio de investigaciones de NEC caracterizo por microscopia electrónica de alta resolución una nueva forma alotrópica del carbono que denomino nanotubo de carbono que consistía de láminas de grafeno enrolladas de forma concéntrica. [9] los cuales eran nanotubos de pared múltiple (MWCNT).

Tiempo después de su descubrimiento el propio Iijima [10] y de forma independiente, Donald Bethune y colaboradores del IBM [11] descubrieron los nanotubos de una pared (SWCNT), en el cual, que tienen una estructura similar a los MWNT. En ambos casos, su característica de relación longitud/diámetro que es muy elevada da lugar a propiedades excepcionales.

Desde 1965 ya se conocía que el nitrógeno y el boro eran dopantes naturales, pero fue en 1993 donde Yi y Berhloc reportándolos primeros estudios analizando los efectos del dopaje en nanotubos de carbono. [12]

Morinubo Endo, de la universidad de Neganu introdujo su aporte en la fabricación de nanotubos de carbono, el cual fue la técnica del Deposito Químico de Vapor (CVD) que es mucho más eficiente que las técnicas de ablación laser y descarga de arco (1994) [13]

Se realizaron estudios previos donde se produjeron NTC's soportados con nanopartículas de Ce y Zr por los métodos de microemulsión inversa y asistencia de microondas para su estudio en efectos de adsorción de colorantes donde dio como resultado que los NTC's soportados con Ce y Zr tienen una muy alta capacidad adsorbtiva. [57]

1.4. PRECURSOR DE CARBONO: AGUARRAS

Este producto obtenido de la destilación de la resina extraída de los pinos será nuestro precursor a usar por su fácil obtención, por ser un material biorenovable, así como por su alto cometido en hidrocarburos de alto valor para la producción de nanoestructuras de carbono.

La producción de resina tiene su historia en México desde hace ya varias décadas con la extracción de la misma y su tratamiento para obtener más productos de valor agregado.

La basta población forestal que tiene el país facilita su producción por tener grandes cantidades de bosques y de gran tamaño de los cuales dependiendo de la zona es el tipo de árbol, pero en su mayoría los pinos, de donde se extrae la resina.

Los mayores pinares se encuentran en Durango, Chihuahua, Michoacán, México, Veracruz y Coahuila.

De entre este tipo de árbol se encuentran diferentes especies del mismo que dependen de la zona en la que crezcan, así como de la altura.

Tabla 1. Número de especies de Pinos presentes por estado en México

Estado	Número de pinos
Aguascalientes	2
Baja California	14
Campeche	ninguno
Coahuila	11
Colima	ninguno
Chiapas	11
Chihuahua	12
Durango	16
Guanajuato	3
Guerrero	10
Hidalgo	12
Jalisco	17
México	17
Michoacán	16

Morelos	9
Nayarit	11
Nuevo León	12
Oaxaca	18
Puebla	15
Quintana Roo	ninguno
Querétaro	5
San Luis Potosí	5
Sinaloa	9
Sonora	7
Tabasco	ninguno
Tamaulipas	6
Tlaxcala	8
Veracruz	12
Yucatán	ninguno
Zacatecas	12

La figura anterior representa la cantidad de especies de pinos que se tienen registradas en cada estado del país mexicano.

De acuerdo a la SEMARNAT Las especies principales que se explotan a este efecto son: Pinus montezumae, P. michoacana, P. leiophylla, P. pseudostrobus, P. teocote P. oocarpa y P. hartwegii. Donde el principal productor es el estado de Michoacán.

Tabla 2. Mayores productores anuales de madera de Pino en México

Localidad	Producción en toneladas métricas
Uruapán, Michoacán	8 000
Morelia, Michoacán	5 000
Ciudad Hidalgo, Michoacán	8 000
Jalisco (Guadalajara principalmente)	4 500
Estado de México	2 500
Puebla	1 000
Oaxaca	1 000
TOTAL	30 000

De la gran cantidad de pinos existentes en el territorio mexicano donde a cada una se le hicieron pruebas meticulosas para determinar la composición de los mismos se arrojó que los pinos de Michoacán son de muy buenas composiciones en terpenos importantes como el alfa y beta pineno, así como de otros terpenos. Así como a su vez en base a estos estudios se descubrió que algunos de estos contienen de manera natural algunas parafinas como los son el undecano

parecido al keroseno y el heptano, productos de alto interés científico, así como de cuestiones prácticas. [23] [24] [25]

En la siguiente figura se muestra un estudio de composición de algunas especies de pinos:

N°.	Nombre	Referencia (véase el final del artículo, pág. 192)	Distribución	Características físicas de la trementina				Composición química de la trementina: porcentaje	Observaciones
				Densidad d_4^{20}	Índice de refracción n_D^{20}	Poder rotatorio específico D	Rendi- miento de trementa- lina, por- centaje		
16	<i>P. herrerae</i> Martínez	(9, p. 186)	Jal., Sin., Gro., Dgo.	..	..	..	..	En estudio.	Buen productor de resina.
17	<i>P. jeffreyi</i> Marr.	(9, p. 277)	B.C., de 1,000 a 2,500 metros	0,8951 ¹⁴ a 0,7110 ¹¹	1,3927 ¹⁴ a 1,4080 ¹¹	..	aproxima- damente 10,0	n-heptano, 93-95; aldehídos (princi- palmente decílicos), 5.	El nombre común es pino negro.
18	<i>P. lambertiana</i> Dougl.	(9, p. 129)	S. Pedro Mártir, B.C. se en- cuentra principalmente en Oregón y California.	0,8660 ¹¹	1,4753 ^{11,12}	- 7,46	18,4	1- α -pineno, 65; β -pineno, 13; sesqui- terpenos dicíclicos, 10; alcohol ses- quiterpeno, 2.	
19	<i>P. laursonii</i> Koezl	(9, p. 170)	Jal., Mich., Méx., Mor., Gro., Oax. En alturas poco ele- vadas.	..	..	..	..	En estudio	
20	<i>P. leiophylla</i> Schl. y Cham.	(8), (9, p. 187), (12)	De Chih. a Oax., 1,500 a 2,500 metros	0,8615 ¹² 0,8640 ¹²	1,4693 ¹² 1,4733 ¹²	+ 25,0 + 32,0	20,8 26,3	d- α -pineno, 90; Δ^3 -careno, 8; d- α -pineno, 90.	Destilado al vacío (12). Destilado al vapor (8).
21	<i>P. humboldtii</i> Rob. et Fern.	(9, p. 150)	Chih., Sin., Dgo., Zac., y Nay.	0,8455 ¹¹	1,4723 ¹¹	- 31,3	18,0	α -pineno, 16; 1-limoneno, 75; methyl- carionol, 2; d-longifoleno, 1.	Buen productor de 1-limo- neno.
22	<i>P. michoacana</i> Mart.	(9, p. 252)	Mich., Jal., Oax., Chis., Nay., S.L.P., N.L., Ver., Gt., Mor., Pue., Zac., Méx., Hgo.	..	..	..	..	En estudio.	Tiene distintas variedades.
23	<i>P. monophylla</i> Torrey	(9, p. 94)	B.C. y Estados Unidos	0,8721 ¹¹ a 0,8733	1,4732 ¹¹ a 1,4739	+ 14,4 a + 17,3	19,9	d- α -pineno, 85; limoneno, 4-5; ses- quiterpenos de tipo cadínico, 4-8.	Al parecer cruza con otros pinos pifoneros (N° 4 y 37).
24	<i>P. montezumae</i> Lamb. (de Michoacán)	(8), (9, p. 213), (12)	De Coah. a Chis. Es muy va- riable.	0,8757 ¹² 0,8663 ¹²	1,4658 ¹¹ 1,4656 ¹²	+ 36,5 + 47,7	22,7 27,6	d- α -pineno, 86-87. d- α -pineno, 97-98.	Destilación al vapor (8). Destilación al vacío (12).
25	<i>P. montezumae</i> Lamb. (de Chiapas)	(4), (9, p. 213)		0,8441 ¹²	1,4612 ¹¹	+ 19,2	25,0	n-heptano, 8; d, d- α -pineno, 72; li- moneno, 6-7; longifoleno, 8.	Cruza, al parecer, con <i>P.</i> <i>rudis</i> y <i>P. hartwegii</i> . Los resultados que hemos ob- tenido parecen indicar una posible hibridación con <i>P.</i> <i>pseudostrobus</i> var. <i>oaxacana</i> .
26	<i>P. muricata</i> Don.	(9, p. 348), (11)	Parte septentrional de H.C. e islas adyacentes.	0,8610 ¹²	1,4693 ¹¹	+ 11,6	22,4	d- α -pineno, 98; careno, menos de 1.	Pino raro sin valor comercial.
27	<i>P. nelsoni</i> Shaw	(9, p. 101)	Pino raro en Coah., N.L. y Tab.	..	..	..	..	No investigado todavía.	Aparece principalmente en California, E.U.A.
28	<i>P. oocarpa</i> Schiede (de Michoacán)	(9, p. 300)		0,8609 ¹²	1,4650 ¹²	+ 47,5	24,8	d- α -pineno, 98.	
29	<i>P. oocarpa</i> Schiede (de Chiapas)	(3), (9, p. 300)	Este pino y sus variedades crecen desde Sonora y Sinaloa hasta Chiapas	0,8662 ¹²	1,4684 ¹²	+ 25,4	22,9	d, d- α -pineno, 65; limoneno, 22; longi- foleno, alrededor de 7.	La composición de la tre- mentina de <i>P. oocarpa</i> de Chiapas difiere considera- blemente de la obtenida en las 2 localidades más septentrionales.
30	<i>P. oocarpa</i> var. <i>trifoliata</i>	(4), (9, p. 308)		0,8588 ¹¹	1,4682 ¹¹	+ 39,8	23,0	d, d- α -pineno, 47; terpenos sin iden- tificar, 8; longifoleno, 4-5.	Su variedad <i>longipedunculata</i> crece en Oaxaca a alturas de 1,900 a 2,900 metros.
31	<i>P. nodula</i> Schlet (Cham.)	(9, p. 327)	Gro., Hgo., Méx., D.F., Tlax., Puebla, Ver., Oax.	..	..	..	..	En estudio.	
32	<i>P. pineana</i> Gordon	(9, p. 97), 13)	Pino raro en las cordilleras desérticas de Coahuila.	0,8484 ¹¹	1,4753 ¹¹	-100,6	17,7	d, 1- α -pineno, 5; limoneno, 80; un nuevo sesquiterpeno dicíclico (madereno), 5.	

Fig. 3 Características físicas y químicas de algunas variantes de Pinos presentes en México

De estas variedades de pinos con sus correspondientes composiciones es extraída la resina que a base de procesos de destilación se transforma en brea y aguarrás. Estas materias primas son llevadas a otros estados u otros países para su tratamiento industrial y así producir productos de mayor valor agregado los cuales se muestran en las siguientes figuras, respectivamente:

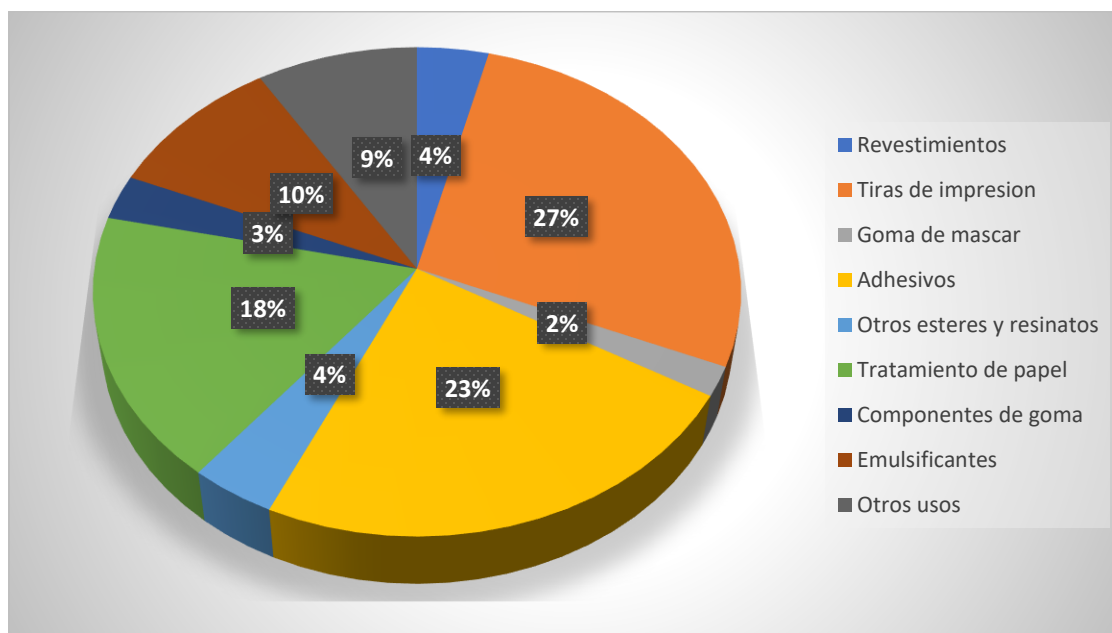


Fig. 4. Principales productos derivados del tratamiento de brea y aguarrás

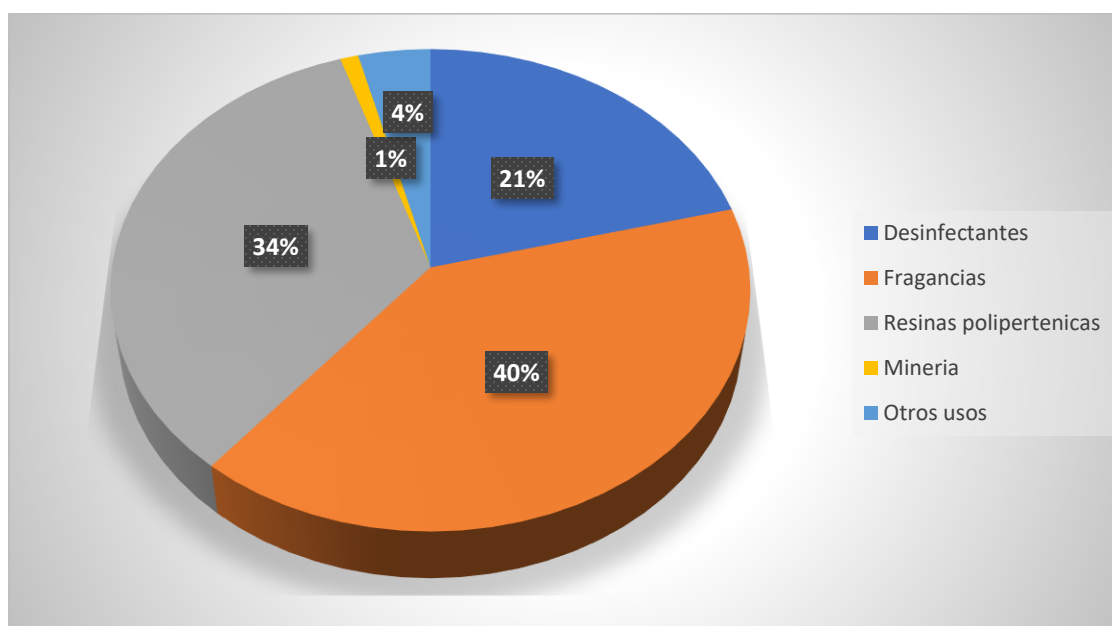


Fig. 5. Principales usos de los productos derivados del tratamiento de brea y aguarrás

En los principios de la industria resinera, el método de obtención de aguarrás y colofonia fue muy primitivo ya que se usaban alambiques a fuego directo, obteniéndose productos de baja calidad. Posteriormente, en base al desarrollo de los métodos de resinación y al incremento en la demanda de calidad y cantidad de los productos, se introdujeron innovaciones en las factorías y la aplicación de sistemas modernos que mejoraban el grado de acidez, de saponificación, pureza y otras características de los productos, importantes para que se lleven a cabo las reacciones con otras sustancias para la obtención de productos derivados.

El objetivo industrial de las plantas resineras o de destilación consiste en la separación, por destilación de los componentes de la trementina que son el aguarrás y la colofonia. El aguarrás hierve a una temperatura próxima a los 150°C y la colofonia comienza a emitir vapores y a descomponer hasta los 180°C lo que permite en consecuencia separar el aguarrás en estado de vapor, el cual puede condensarse en un refrigerante y obtener la colofonia fundida en el alambique.

Es entonces que en este proyecto se usara el aguarrás extraído de pinos michoacanos con composiciones conocidas, y además efectivo por su alto contenido en hidrocarburos de alto valor como los pinenos.

Tabla 3. Composición aproximada en volumen del aguarrás de pino

Componente	Porcentaje (%)
Alfa pineno	83-87
Beta pineno	5-10
Otros terpenos	3-12

1.5. LOS COLORANTES EN LA ACTUALIDAD

En 1856 William Henry Perkin descubre que por oxidación de la anilina se obtiene un colorante purpura y marca el comienzo de la era de los colorantes sintéticos [42]. La explotación y el desarrollo a nivel industrial fueron cobrando un vertiginoso impulso en la primera mitad del siglo XX, conforme evoluciono la producción de los derivados petroquímicos, que constituyen la materia prima para la síntesis de los colorantes orgánicos.

Los colorantes se utilizan en la industria en ámbitos textiles, papel, plásticos, cosméticos, etc. para poder dotarles de un color a los productos que se generan. Aunque en su uso esta la gran importancia de dotarle de presentación a los productos de valor agregado, esta también la desventaja de su desecho ya que algunos de ellos son tóxicos y de mucha perduración en el ambiente. Anexándoles también que si estos materiales se vacían sobre agua (ríos, lagos, mares) representan aun un mayor problema por el impacto ecológico que causan, así como por su difícil manera de remoción.

Como ya se ha mencionado, el azul de metileno es uno de los colorantes mayormente utilizado en diversos ámbitos. Entre ellos se encuentra la industria textil, papelería, farmacéutica, alimenticia o en laboratorios de diagnóstico, docencia e investigación, entre otras.

Por tanto, los desechos de estas industrias y laboratorios contienen alta cantidad de colorantes, entre los que se encuentra el azul de metileno. Estos colorantes son perjudiciales para el medio ambiente.

Es por ello que, muchos investigadores con la finalidad de descontaminar las aguas residuales, han propuesto una variedad de materiales agrícolas de desecho y por ende de bajo costo, con gran capacidad absorbente. Los materiales propuestos son las cáscaras de coco, arroz o yuca, entre otros. [41]

La industria textil es una de las más importantes en nuestro país. Sin embargo, es una de las industrias con mayor consumo de agua y las aguas residuales que se generan contienen un gran número de contaminantes de diferente naturaleza. Entre los contaminantes se destacan los colorantes. Estos compuestos se diseñan para ser altamente resistentes, incluso a la degradación microbiana, por lo que son difíciles de eliminar en las plantas de tratamiento convencionales.

Más de diez mil diferentes tipos de pigmentos y colorantes sintéticos son usados en diferentes industrias. Muchas actividades industriales liberan grandes cantidades de efluente contaminados con colorantes al ambiente. La principal fuente emisora de colorantes es la industria textil. [43] [44]

La composición del agua residual de una industria textil dependerá de las sustancias químicas que se usen durante el proceso. Los efluentes de la industria textil contienen una gran variedad de contaminantes provenientes de los diferentes procesos involucrados en la fabricación de fibras. [45] [46] [47]

En la siguiente figura se muestra el proceso que se lleva a cabo en la industria textil y los contaminantes que genera, donde la mayoría de sus efluentes se generan en gran cantidad en la etapa de tenido con alrededor de 30% del total, y son colorantes, donde estos desechos requieren un complejo tratamiento de agua.

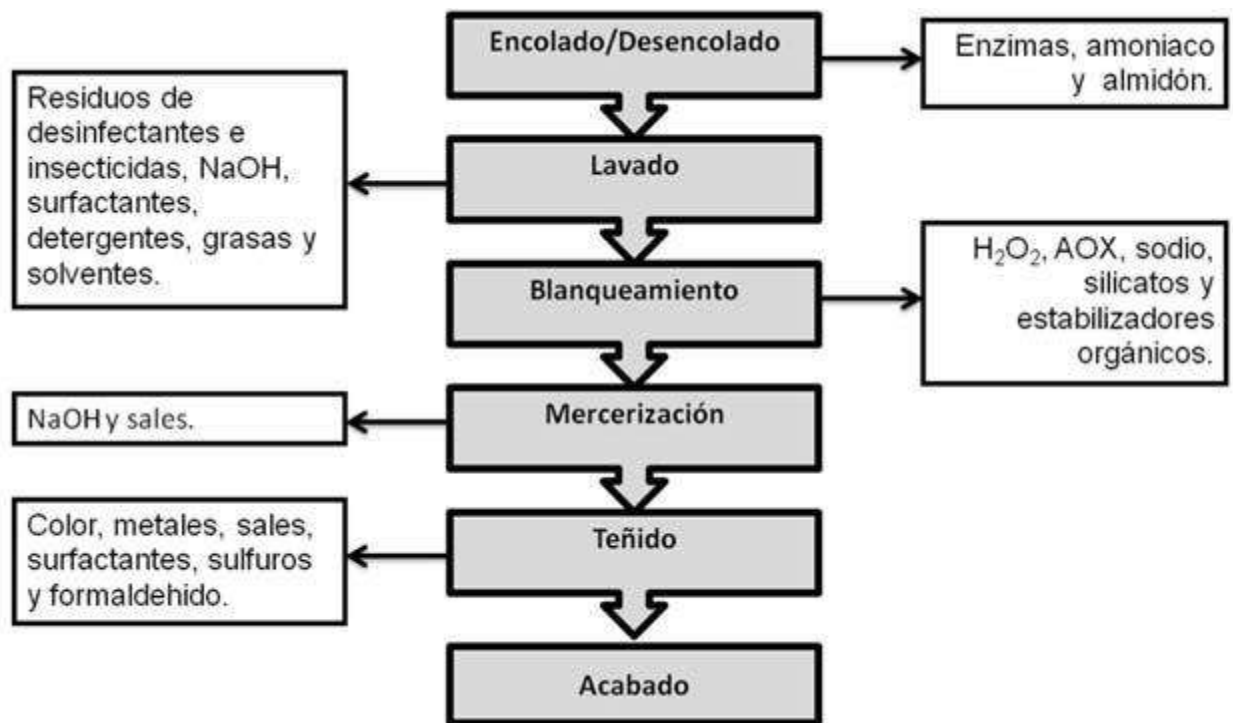


Fig. 6. Etapas de proceso de la Industria Textil

El uso de una amplia variedad de colorantes químicos da origen en periodos cortos de tiempo a efluentes extremadamente variados en su composición que son más difíciles de manejar, y mucho más peligrosos. [48] [49]

Dependiendo del tipo de colorante, se estima que del 2 al 50% de estos compuestos se desechan en las aguas residuales y se consideran como contaminantes persistentes que no pueden removerse con los métodos convencionales de tratamientos de aguas debido a su origen y sus estructuras tan complejas. [46]

Algunos de los colorantes más comúnmente usados en la industria textil son:

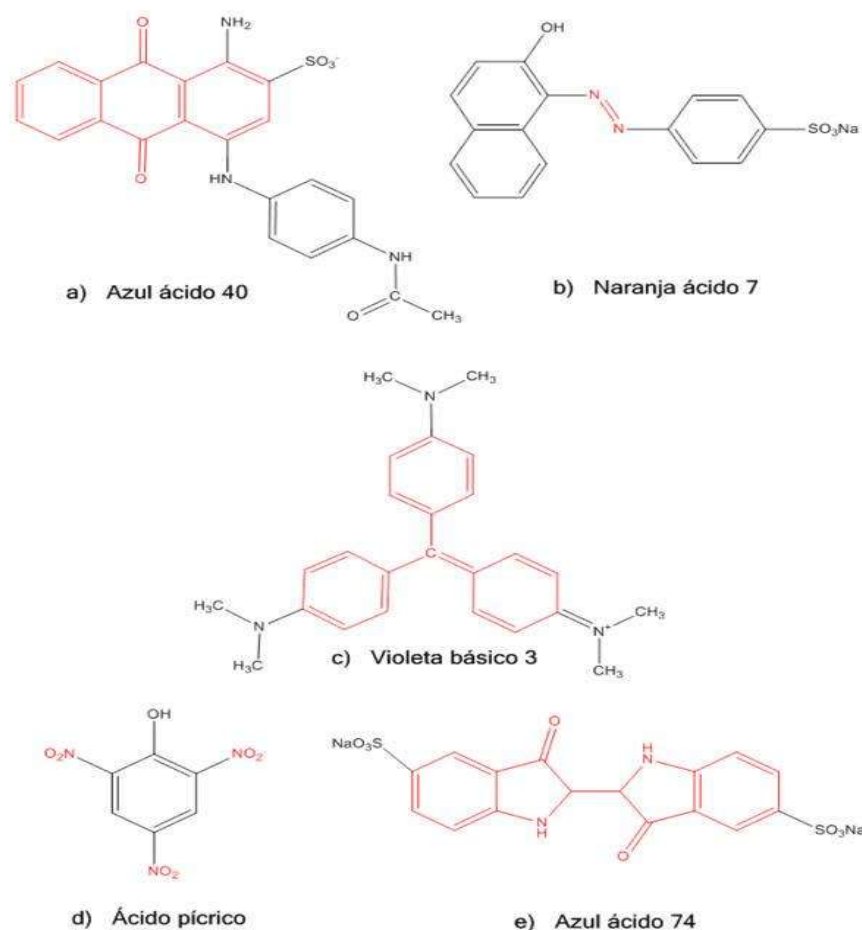


Fig. 7. Colorantes más comúnmente usados en la Industria Textil

Por no hacer menos a las otras industrias que operan en los países que también tienen grandes cantidades de efluentes con colorantes presentes y que aun así son de un muy difícil tratamiento.

La remoción de colorantes de las aguas residuales implica una tarea difícil ya que en la actualidad no existe un tratamiento único o un proceso adecuado debido a la naturaleza compleja de estas sustancias [50]. Diversos procesos de tratamiento se han aplicado para tal fin, tales como: degradación fotocatalítica, degradación senoquímica, ultrafiltración micelar mejorada, membranas de intercambio catiónico, procesos de adsorción, entre otros [51] [52]. Sin embargo, ninguno soluciona el problema de raíz porque al implementar algunos de estos métodos, se pueden generar productos secundarios que son incluso más tóxicos que los mismos colorantes.

Se ha observado que el método de adsorción del colorante sobre soportes sólidos como el carbón activado es el más eficiente, pero el elevado costo de los carbones activados comerciales hace de este proceso una alternativa no rentable [51].

Entre esos materiales, el óxido de grafeno, un nuevo material de carbono, constituye una nueva opción para el tratamiento de aguas residuales ya que gracias a sus características estructurales

y a sus propiedades físicas y química puede actuar como adsorbente de los colorantes disueltos presentes en estos efluentes. [53] [54] [55]

Este hecho ha motivado a la búsqueda de otros materiales adsorbentes a base de carbono, los cuales son conocidos por su alta capacidad de adsorción de compuestos orgánicos. [56]

Es entonces un propósito de vital importancia el buscar alternativas para poder lograr la mayor separación de estos compuestos de las aguas en tratamiento puesto que son demasiado agresivos para el ambiente. Así entonces se busca la forma de poder lograr la adsorción de estos compuestos usando materiales nanoestructurados de carbono en pruebas de adsorción de los mismos para determinar su eficacia en el proceso.

2. JUSTIFICACION DE LA INVESTIGACION

Los nanotubos de carbono han sido, desde la década de los 90's un atractivo nanotecnológico por sus interesantes propiedades, así como su viable obtención. De ahí, se ha indagado en la forma en la cual se pueden obtener de la forma más rápida, eficiente y barata, aunque también el de obtener los SWCNT que son los más valiosos, aunque más difíciles de obtener.

La ciencia de los nanotubos de carbono ha ido en constante crecimiento por sus innumerables aplicaciones, así como las que aún falta por descubrir. Es entonces que se ha intentado alterar estos nanotubos en su red cristalina para notar el cambio en sus propiedades, como la adición de heteroátomos como Nitrógeno. De esta manera estudiar cómo se comportan después de esta adición, llamada dopaje.

Se habla de la creciente problemática de la contaminación de aguas por los desechos industriales dentro de las cuales está la presencia de colorantes. Se habla en la bibliográfica que los NTC tienen capacidades adsorptivas por sí solos muy altas, así como estudios que demuestra el aumento en su capacidad adsorptiva al depositar nanopartículas metálicas sobre ellos como Ce y Zr [57]. Se tiene entonces que se evaluara la capacidad adsorptiva de los NTC al doparlos con precursores de nitrógeno como lo son la Piridina e Imidazol.

3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La problemática actual con el desarrollo de técnicas más eficaces para la remoción de los contaminantes que se vierten a los ríos o lagos, con el fin de lograr el proceso más amigable con el medio ambiente, y a su vez, económico. Es entonces que hay una gran cantidad de materiales desechados a estas aguas, de entre los cuales se encuentran los colorantes, mayormente desechados por la Industria Textil. Muchos de ellos son ácidos, básicos y de otras clasificaciones, así como difícil de eliminar por sus procesos de síntesis que los hace muy resistentes.

Se habla de que los materiales nanoestructurados de carbono son buenos adsorbentes para estos colorantes, de entre los que se analizarán, los NTC de aguarrás, un material bio renovable extraído del pino, ya que actualmente este tipo de materiales nanoestructurados son sintetizados a base de hidrocarburos no renovables, además de contaminantes, entonces es el punto de partida para crear nanomateriales de la forma más verde posible.

Por ende, de acuerdo a los puntos anteriormente descritos es que en este proyecto se realizarán síntesis de NTC a base de aguarrás, y dopándolos con precursores de nitrógeno para analizar su capacidad adsorptiva de Azul de Metileno o Azul Básico 9.



Fig. 8. Contaminación de aguas por desechos industriales con colorantes

4. OBJETIVOS

4.1. OBJETIVO GENERAL

Sintetizar y caracterizar nanotubos de carbono cristalinos impurificados con nitrógeno usando como precursor orgánico el aguarrás extraído de los pinos, con ferroceno como catalizador y precursores que contengan Nitrógeno usando el método de Spray Pirolisis con el fin de analizar su capacidad adsortiva del colorante Azul de Metileno o Azul Básico 9.

4.2. OBJETIVOS PARTICULARES

- Sintetizar NTC de aguarrás puros con solo ferroceno como catalizador.
- Sintetizar NTC de aguarrás añadiendo precursores de Nitrógeno como lo son la Piridina y el Imidazol para lograr el dopaje en la superficie de los NTC.
- Realizar la purificación y funcionalización de los NTC puros de aguarrás con el fin de promover su dispersión en agua.
- Analizar por FTIR o Análisis Infrarrojo los NTC funcionalizados en cada etapa de tratamiento ácido con el fin de conocer los grupos funcionales que se van introduciendo en la superficie de los NTC.
- Caracterizar por Espectroscopia Raman las muestras obtenidas en los experimentos para filtrar las muestras que tengan presencia de carbono cristalino con hibridación sp^2 y con picos de defectos altos.
- Caracterizar con Microscopia electrónica de Transmisión las muestras candidatas de Raman para conocer su morfología.
- Usar la técnica XPS (Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X) para cuantificar la cantidad del heteroátomo depositado.
- Utilizar la técnica de Análisis Termogravimétrico con el fin de conocer la estabilidad térmica de los NTC puros y los dopados con Piridina e Imidazol.
- Utilizar la técnica de Difracción de Rayos X (XRD) con el fin de obtener información acerca del arreglo y ordenamiento estructural de los NTC.

5. MARCO TEORICO

5.1. COLORANTES

Un colorante es un compuesto orgánico que al aplicarlo a un sustrato (generalmente una fibra textil pero también a cuero, papel, plástico o alimento) le confiere un color más o menos permanente. Un colorante se aplica en disolución o emulsión y el sustrato debe tener cierta afinidad para absorberlo. Los colorantes en general son solubles en el medio en el que se aplican o en el producto final.

Los colorantes pueden ser clasificados de manera general en base a los siguientes criterios:

- El uso y/o materiales a los cuales están destinados
- Los métodos de aplicación en el tenido de fibras
- La constitución química del colorante

Un colorante con la misma fórmula molecular puede emplearse para alimentos o teñir fibras y en general se diferencian en la composición de la sustancia cromogenica destinada a su uso particular que se prepara a partir de colorante.

5.1.1. FUENTE DE OBTENCION DE LOS COLORANTES

De acuerdo a la fuente de obtención, los colorantes se clasifican en naturales o sintéticos:

Colorantes naturales. Estos son generalmente histológicos, encontrándose entre los empleados con mayor frecuencia, son los siguientes:

- Índigo: se obtiene de diversas especies de plantas del género indigofera que contiene indican, el cual se fermenta para producir el colorante
- Carmín: se produce mediante el tratamiento con alumbre y otras sales metálicas a hembras del insecto cochinilla (*coccus castis*)
- Orceína y Tornasol: se obtiene mediante el procesamiento industrial de líquenes de los géneros *Le canora tinctoria* y *Rosella tinctoria*
- Hematoxilina: este colorante se extrae con eter de la madera de un árbol oriundo de México y de algunos países sudamericanos denominados *Hematoxylum campechianum*

Colorantes sintéticos. Se obtienen de la anilina, o es más exactamente del alquitrán de hulla siendo todos derivados del benceno.

5.1.2. CLASIFICACION

Se clasifican teniendo en cuenta si la propiedad tintorial se encuentra en el anión o el catión de su estructura química. Sobre esta base se pueden dividir en:

- **Colorantes básicos:** la acción colorante está a cargo del catión, mientras que el anión no tiene esa propiedad, por ejemplo, el cloruro de azul de metileno

- **Colorantes ácidos:** sucede lo contrario que con los básicos donde la propiedad la tiene el anión, por ejemplo, el eosinato de sodio
- **Colorantes neutros:** están formados simultáneamente por soluciones acuosas de colorantes ácidos y básicos donde el precipitado resultante, soluble exclusivamente en alcohol constituye el colorante neutro, que tiene la propiedad tintorial de sus componentes ácidos y básicos por ejemplo la Giemsa

5.1.3. AFINIDADES TINTORIALES

En el proceso de la coloración, ocurre una combinación de reacciones físicas y químicas.

- **Reacción física:** ocurre un fenómeno de absorción similar al que tiene lugar en las materias porosas, considerando que el colorante penetra en los intersticios del cuerpo coloreable y se mantiene allí por la cohesión molecular
- **Reacción química:** las células microbianas son ricas en ácidos nucleicos que portan cargas negativas en formas de grupos fosfato combinándose como colorantes básicos cargados positivamente. Los colorantes ácidos que tienen la acción colorante en el anión no tiñen la célula, empleándose como colorante de contraste para colorear su entorno

5.1.4. METODOS DE COLORACION

Estos métodos se clasifican en:

- **Tinción simple:** se utiliza un solo colorante con el que se tiñe rápidamente el microorganismo, utilizándose fundamentalmente para observar su morfología y tamaño. Los colorantes empleados con mayor frecuencia para este tipo de tinción son azul de metileno, violeta cristal y fuscina fenicada.
- **Tinción compuesta:** se utiliza mas una de una sustancia tintórea. Los colorantes se aplican a la preparación, separados o juntos formando parte de la solución. En consecuencia, se puede determinar algunas características propias de diversos géneros que permite diferenciarlo de los demás, por lo que reciben también el nombre de coloraciones diferenciales.

5.1.5 AZUL DE METILENO (AB9)

Es un colorante de naturaleza orgánica también conocido con el nombre de cloruro de metiltionina. Fue sintetizado en el año 1876 para teñir prendas textiles, pero no paso mucho tiempo para que los científicos descubrierán múltiples aplicaciones de este colorante.

Este compuesto es llamado popularmente azul de metileno, pero su nombre químico es 3,7-bis(dimetilamino)-cloruro de fenazationo con una formula $C_{16}H_{18}ClN_2S$. en su estado sólido se presenta como cristales muy finos de color verde oscuro con cierto brillo color bronce, pero en solución toma una tonalidad azul fuerte.

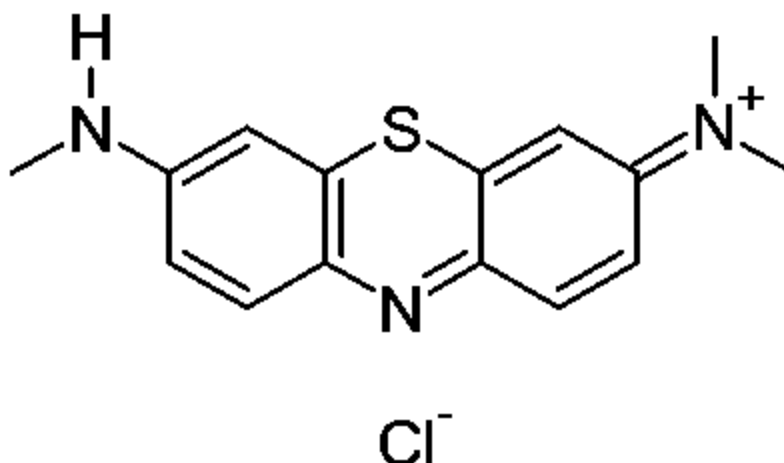


Fig. 9. Molécula del Azul de Metileno (AB9)

Desde su descubrimiento hasta la fecha se le siguen dando usos a este colorante fuera del ámbito textil, como los siguientes:

- **Microbiología:** colorante de la técnica Ziehl Neelsen (tinción específica para teñir bacterias ácido-alcohol resistentes). También útil para el diagnóstico de la eritrasma. Las bacterias causantes de esta enfermedad dermatológica se tiñen con azul de metileno y muestran finos filamentos ramificados de color azul. [40]
- **Antiséptico:** por años se ha usado este colorante para la limpieza de heridas debido a que tiene propiedades antisépticas y cicatrizantes, además de poder tratar la onicomycosis.
- **Vasopresor:** este colorante tiene la propiedad de paralizar la síntesis de óxido nítrico al inhibir la acción del guanilato ciclasa. Esto para ayuda de paciente con choques sépticos, así como otras entidades clínicas como: choque anafiláctico, cirugía cardiopulmonar, sepsis, entre otras. [39]
- **Detector de hemorragias digestivas:** se ha utilizado como marcador para localizar lesiones vasculares a nivel del intestino delgado.
- **Indicador redox:** este colorante tiene una propiedad oxido reductora. En presencia de NaOH más glucosa, el azul de metileno es reducido a azul de leucometileno.

5.2. ALOTROPOS DEL CARBONO

El carbono se presenta en la naturaleza con diferentes estructuras. En todas ellas existen enlaces covalentes entre los átomos y algunas de ellas, como el grafeno, nanotubos de carbono, están adquiriendo una importancia creciente por sus sorprendentes propiedades.

5.2.1. DIAMANTE

Red de carbonos unidos mediante enlaces covalentes formando tetraedros que se repiten en el espacio construyendo una red covalente. La gran fortaleza de los enlaces C-C le confiere una dureza extremada y elevadísimos puntos de fusión y ebullición.



Fig. 10. Estructura cristalina del diamante con hibridación sp^3

5.2.2. GRAFITO

Los carbonos se unen entre si mediante tres enlaces covalentes formando hexágonos, que a su vez se distribuyen en capas que se mantienen débilmente unidas gracias a electrones que se sitúan entre ellas. Estos electrones se pueden mover con cierta facilidad lo que confiere al grafito propiedades conductoras.

La unión entre las láminas es muy débil, siendo por tanto muy fáciles de separar.

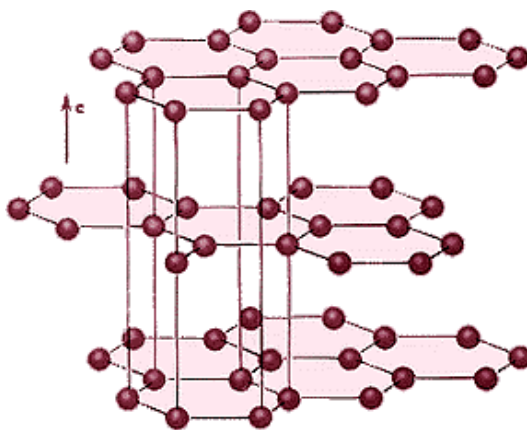


Fig. 11. Estructura cristalina del grafito

5.2.3. GRAFENO

El grafeno es una red perfectamente regular de átomos de carbono con solo dos dimensiones, largo y ancho. La unidad básica que se repite consiste en seis átomos de carbono con enlace covalente formando un patrón hexagonal.

El grafeno es prácticamente transparente y buen conductor de la electricidad.

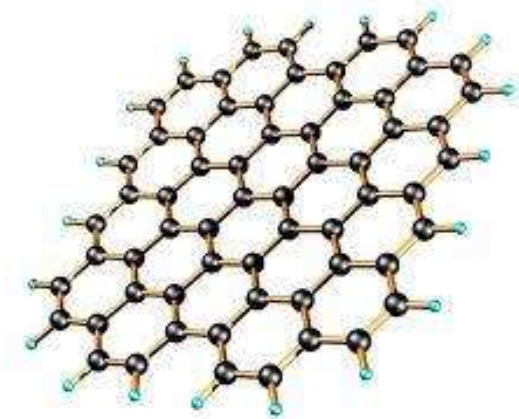


Fig. 12. Estructura cristalina del grafeno

5.2.4. FULLERENOS

Moléculas compuestas por átomos de carbono enlazadas covalentemente. El más característico es el C₆₀ con anillos hexagonales y pentagonales de átomos de carbono. Se conocen fullerenos de cerca de 1000 átomos de carbono.

Los fullerenos, dopados con átomos de metales alcalinos se convierten en semiconductores, o incluso, en superconductores a bajas temperaturas.

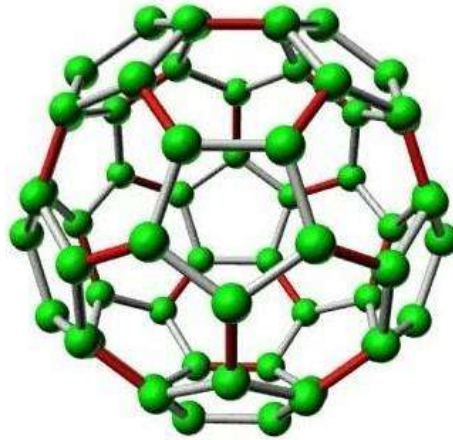


Fig. 13. Bickmusterfullereno c60

5.2.5. NANOTUBOS DE CARBONO

Formados con láminas de grafeno enrolladas formando estructuras tubulares. Los nanotubos tienen un espesor que va desde los nanómetros y presentan una enorme resistencia, una increíble elasticidad y propiedades eléctricas sorprendentes.

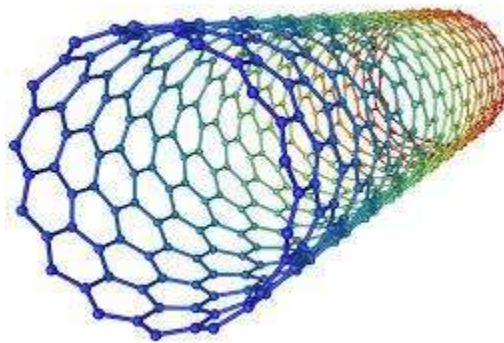


Fig. 14. Estructura cristalina de un Nanotubo de Carbono

5.2.6. NANOTUBOS DE CARBONO DOPADOS

Desde 1965 ya se conocía que el nitrógeno y el boro eran dopantes naturales, pero fue en 1993 donde Yi y Berhloc reportándolos primeros estudios analizando los efectos del dopaje en nanotubos de carbono. [12]

El dopaje de nanotubos de carbono es un proceso mediante el cual se insertan heteroátomos (nitrógeno, boro, fósforo, azufre, etc.) en la estructura de la red del nanotubo de carbono.

El dopaje puede alterar las propiedades de los nanotubos, tanto químicas en su estructura molecular, y físicas en aspectos como su conductividad eléctrica, su comportamiento magnético, su resistencia mecánica, entre otras. El nitrógeno es el heteroátomo más comúnmente usado para dopar nanotubos de carbono por su alta reactividad y facilidad de inserción.

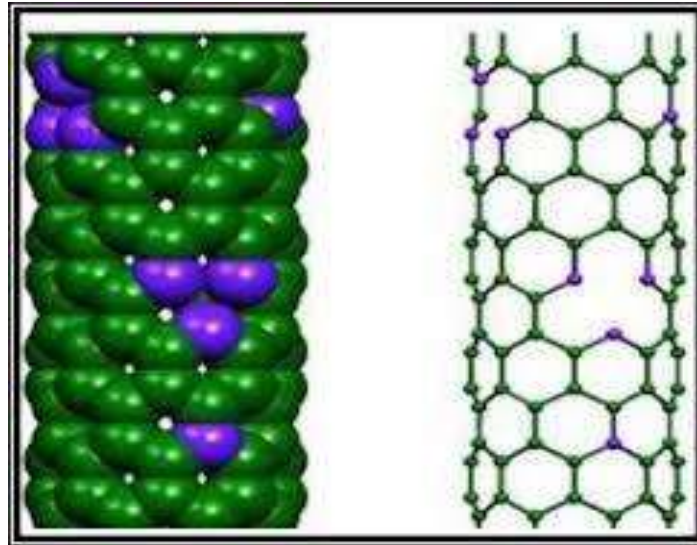


Fig. 15. Representación del dopaje de NTC con átomos de Nitrógeno

Se cuenta con una imagen del resultado de dopar nanotubos de carbono con nitrógeno, el llamado arreglo tipo bambú.

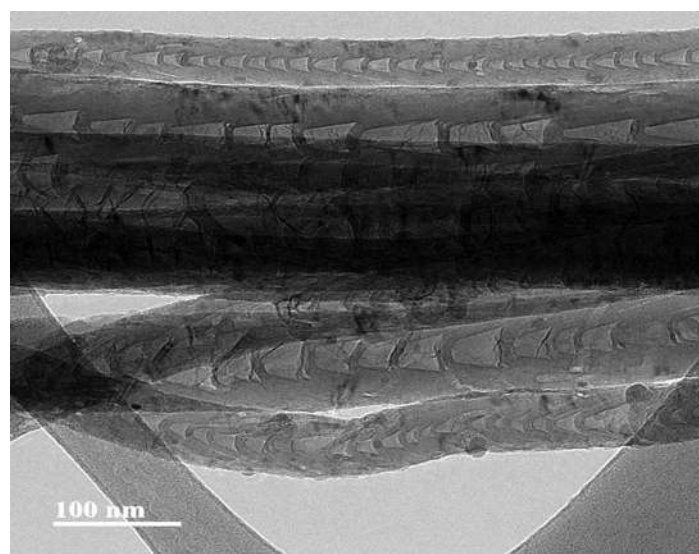


Fig. 16. Estructuras tipo bambú características del dopaje con Nitrógeno

Aunque no hay mucha información sobre el dopaje de nanotubos de carbono, si existen algunos artículos donde se dopan nanotubos de carbono con resultados interesantes.

J. Liu y su equipo reportaron el crecimiento de MWCNT dopados con N y P usando el método CVD con la trifenilfosfina como precursor de fosforo e imidazol como precursor de N usando como catalizador ferroceno y argón como gas de arrastre con un flujo de 500 ml/min a una temperatura de 850 C. Encontraron que la cantidad de TPP incrementa el diámetro externo del tubo y el grueso de la pared del tubo pero que el diámetro interno se reduce. La espectroscopia Raman indico que los N-P-CNT eran menos cristalinos que los N-CNT. [17]

E. N. Nxumalo y su equipo sintetizaron nanotubos de carbono dopados con Nitrógeno usando el método CVD con 4-ferrocenilnilina como precursor y usando tolueno como precursor de carbono. Los gases fueron usados a 100 ml/min. La espectroscopia Raman detecto que los picos de las bandas D y G aumentaban con la concentración de nitrógeno en el crecimiento de los NTC y que los diámetros de los N-MWCNT pueden ser controlados con la variación de concentración de Nitrógeno. [18]

W. Han y su equipo prepararon NTC dopados con boro usando el método CVD usando B₂O₃ en polvo como precursor de boro soportándolo sobre grafito puro y cubierto con NTC usando argón como gas de arrastre para mantener una atmosfera inerte a 1373 K. Encontraron que el uso de boro como dopante mejora la grafitización de los NTC. [19]

W. Li y su quipo sintetizaron nanotubos de carbono dopados con azufre para lograr la reducción de oxígeno en una reacción de reducción en un medio alcalino recociendo nanotubos de carbono oxidados con p-bencilditiol en nitrógeno. Los p-S-NTC fueron analizados usando TEM, XRD y Raman arrojando que tienen un excelente desempeño electroquímico y que es un atractivo para las celdas de combustible alcalinas. [20]

5.3. CLASIFICACION DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO

Los nanotubos de carbono se pueden clasificar en dos tipos según el número de paredes que contengan.

5.3.1. NANOTUBOS DE PARED SENCILLA (SWCNT)

Por sus siglas en ingles *Single Walled Carbon Nano Tubes* que contienen una capa de grafito enrollada formando un cilindro de diámetro nanométrico

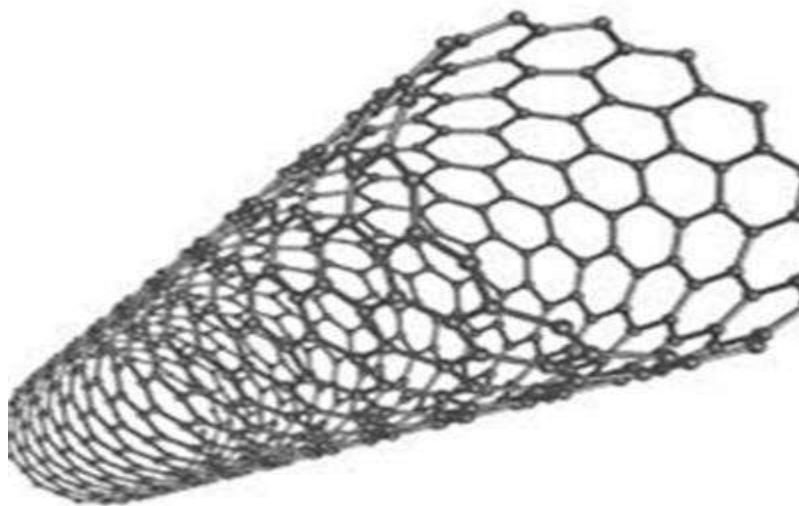


Fig. 17. Representación de un NTC de pared sencilla

5.3.2. NANOTUBOS DE PARED MÚLTIPLE (MWCNT)

Por sus siglas en inglés *Multi Walled Carbon Nano Tube* que contienen varias capas enrolladas concéntricamente con una distancia interplanar aproximada a la del grafito

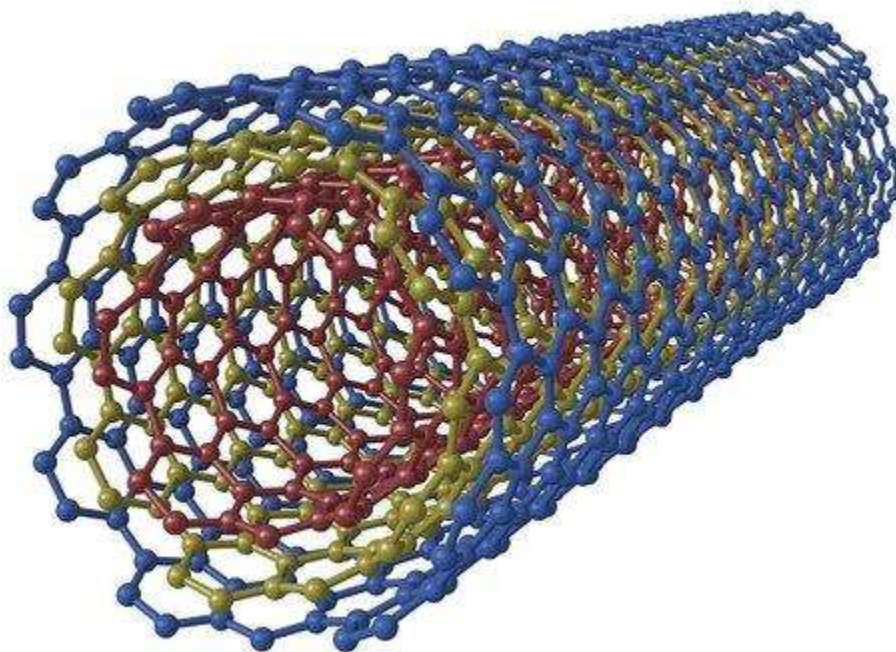


Fig. 18. Representación de un NTC de pared múltiple

Cada uno de estos se pueden apreciar por técnicas de caracterización como Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM), pero también por la Espectroscopia Raman en donde estos tubos tienen picos característicos donde todos los SWCNT presentan una banda característica de pequeña intensidad entre 100 y 300 nm que no se presenta en los MWCNT.

5.4. METODOS DE SINTESIS DE NANOTUBOS DE CARBONO

En la actualidad hay muchos métodos para la síntesis de nanotubos de carbono donde se varían variables y parámetros.

5.4.1. CAMARA DE DESCARGA DE ARCO ELECTRICO

En 1992, Thomas Ebesser y Pulluckel M. Ajayan, del Laboratorio de Investigación Fundamental de NEC, publicaron el primer método de fabricación de grandes cantidades macroscópicas de nanotubos por el método de descarga de arco eléctrico. [14]

Para este método se produce un paso de corriente continua de unos 50 -100 A, a través de dos electrodos de grafito de elevada pureza, de 6 a 12 micras de diámetro, refrigerados con agua y separado entre si unos pocos milímetros, en una cámara a una presión que puede variar entre los 4000 y 65000 Pa. Entre los electrodos se forma un plasma de átomos de carbono, sublimados del electrodo positivo, que se condensa en el electrodo negativo formando nanotubos de carbono. A medida que se forman los tubos disminuye la longitud del electrodo positivo y se forma un depósito de carbono en el electrodo negativo.

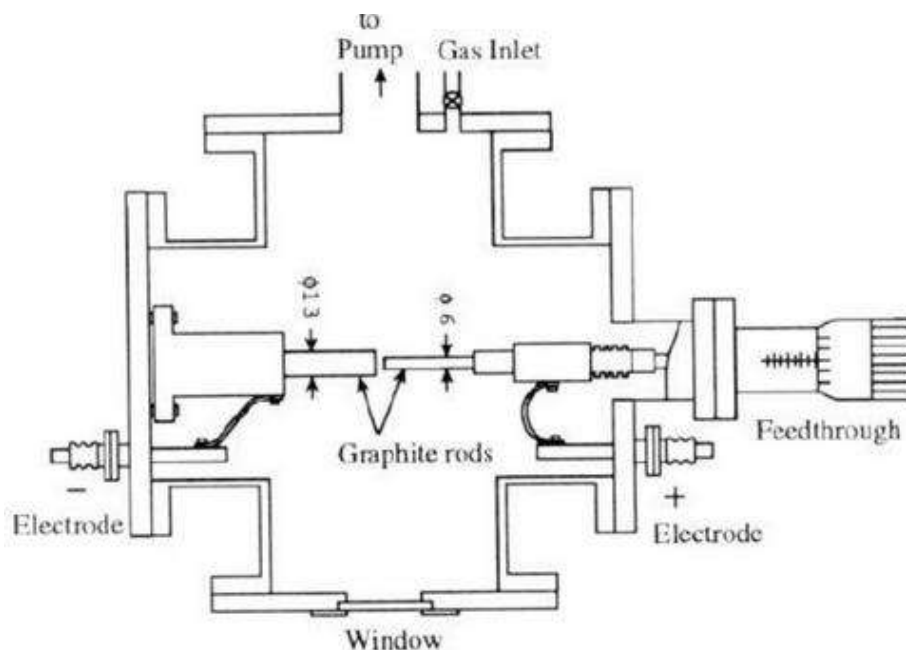


Fig. 19. Sistema de Descarga de Arco Eléctrico

Diferentes factores químicos y físicos influyen en el proceso, como son la concentración y dispersión del vapor de carbono, la temperatura en el reactor, el uso de catalizadores, la adición de promotores o la presencia de otros gases.

Generalmente se emplea una atmosfera de gas noble, habitualmente helio o argón. Pero se han descrito procesos exitosos con hidrogeno, amoniaco, metano y otros compuestos orgánicos.

La síntesis de nanotubos de pared sencilla (SWCNT) de 1 – 2 nm de diámetro requiere la participación de catalizadores metálicos como Ni, Fe, Co, Cu, Ti, Y, Pd, Ag o Pt, empleados solos o combinados en la construcción del ánodo.

5.4.2. METODO DE ABLACION LASER

Este método, empleado por primera vez por Smalley en 1995 [15] es también una técnica de síntesis de nanotubos de carbono a alta temperatura. Sus principios y mecanismos son similares a los de arco eléctrico, con la diferencia de que la energía no procede del impacto de un láser pulsado contra un blanco de grafito que contiene catalizadores metálicos (como Ni o Co), que actúan como centros de nucleación permitiendo el crecimiento del nanotubo. El blanco se encuentra dentro de un tubo de cuarzo, que se calienta a 1200°C y junto al cual se sitúa un colector de cobre enfriado con agua sobre el que se condensan los átomos de carbono evaporados del grafito que irán formando los nanotubos. Este permite obtener SWCNT de gran calidad y alta pureza.

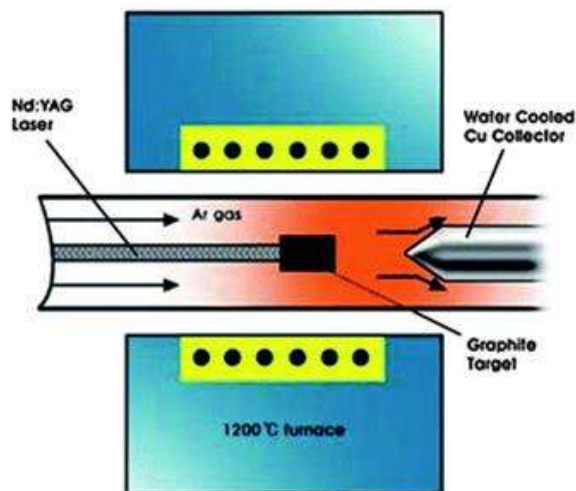


Fig. 20. Sistema de Ablación Laser

Los láseres habitualmente empleados son los de Nd-YAG (neodymium-doped yttrium aluminium garnet) o los de dióxido de carbono, observándose que el diámetro promedio aumenta al incrementar la potencia del láser.

5.4.3. METODO DE DEPOSITO QUIMICO DE VAPOR

En los dos métodos anteriores se requiere un consumo energético muy grande, siendo así, el método del Depósito Químico de Vapor mejor, por su menor requerimiento energético. En la actualidad es el método estándar empleado para la síntesis de nanotubos de carbono pues es más viable económicamente para la producción a gran escala y permite controlar la longitud, el diámetro, la orientación, la densidad y la pureza de los nanotubos de carbono sintetizados.

La descomposición química de vapor es la descomposición catalítica de compuestos de carbono por un flujo continuo de gas que atraviesa un horno a presión atmosférica. El flujo, vertical u horizontal, arrastra el compuesto carbonado y un gas inerte sobre una superficie catalizadora a una temperatura de 500 – 1200°C. Un enfriamiento posterior hasta temperatura ambiente provoca la deposición de los átomos de carbono obtenidos por descomposición térmica sobre las partículas metálicas que actúan como sitios de nucleación. [13]

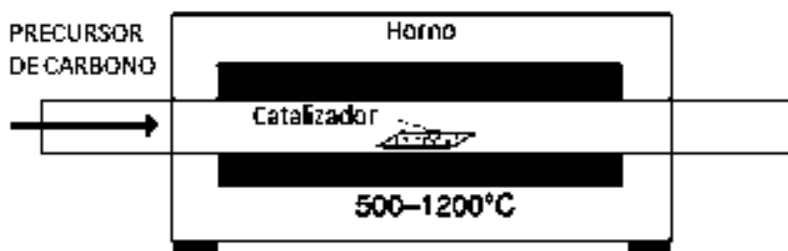


Fig. 21. Sistema de Depósito Químico de Vapor (CVD)

La técnica de CVD es el método más sencillo para su aplicación en escala industrial. Sin embargo, los nanotubos fabricados por este método suelen ser MWCNT y presentan gran cantidad de defectos. [16]

5.4.4. METODO DE SPRAY PIROLISIS

Consiste en inyectar una mezcla metaloceno-solución a través de un vaporizador en un horno de reacción. El metaloceno es un compuesto que tiene la función de formar una capa fina de nanopartículas metálicas que actúan formando núcleos para el crecimiento de nanoestructuras de carbono. Debido a las altas temperaturas, el metaloceno se aglutina en nanopartículas separadas que sirven como centros de crecimiento que formarán la base de los nanotubos.



Fig. 22. Sistema Spray Pirolisis

5.5. MECANISMO DE CRECIMIENTO DE NTC

Aunque se cree que los nanotubos de carbono sintetizados por métodos catalíticos son estructuralmente inferiores que los sintetizados mediante los métodos de descarga de arco o ablación laser, solo se cumple para los MWCNT, porque los SWCNT sintetizados mediante CVD han probado ser de un alto grado de ordenamiento estructural. [29]

Baker y sus colaboradores detallaron los mecanismos del crecimiento de filamentos sobre la aplicación del método de Microscopia Electrónica de Atmosfera Controlada (CAEM) por 1972. [30]. Este trabajo demostró directamente por primera vez que el crecimiento de filamentos involucra la deposición del carbono sobre partículas metálicas que se ve desplazada por esta deposición. La técnica CAEM también permite determinar directamente la cinética del proceso, mostrando que la energía de activación del filamento crecido es parecida a la energía de activación del carbono depositado en el níquel. Este resultado le permitió a Baker y sus colaboradores proponer mecanismos para ambos, la punta y la base crecida de los filamentos de carbono.

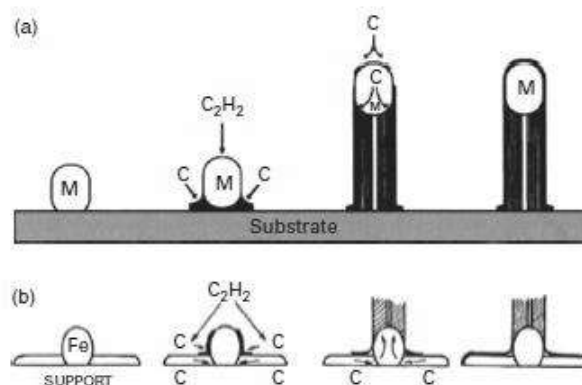


Fig. 23. Mecanismo de crecimiento de NTC. a) desde la punta y b) desde la base

El crecimiento de la punta involucra la descomposición del carbono contenido en el gas en la superficie de la partícula metálica produciendo carbono, el cual se disuelve en el metal. Como se muestra en la fig. 22a). el carbono disuelto que se difunde a través de la partícula para ser depositado en la cara posterior formando el filamento. Ellos propusieron que los gradientes de temperatura y presión son las principales fuerzas motoras del proceso. Si llega a haber una fuerte interacción entre las partículas metálicas y el material de soporte, la partícula quedará anclada a la superficie y el crecimiento de la base ocurrirá, como se muestra en la fig. 22b). un ejemplo de un sistema con una interacción metal-soporte débil resulta en un crecimiento de punta, como Ni en SiO₂ [31], mientras Co o Fe en SiO₂ favorecen el crecimiento de la base [32] [33]. El diámetro de los MWCNT producidos por catálisis aparenta depender ampliamente del tamaño de las partículas catalíticas metálicas, donde es discutido por Susan Sinnott y sus colaboradores. [34]

Así también, ha sido asumido que el crecimiento catalítico de MWCNT involucra la difusión del carbono a través de una partícula sólida o líquida. Un mecanismo alternativo, basado en la difusión superficial del carbono alrededor de la partícula metálica fue propuesto por Tom Baird y sus colaboradores en 1974 [35] y elaborado por Oberlin, Endo y Koyama en 1976 [36]. El modelo es ilustrado en la fig. Aparentemente el mecanismo de este soporte vino en un estudio de investigadores daneses en 2004 usando la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión de Atmósfera Controlada [37] [38]. Como se mira abajo, algunas de las primeras percepciones acerca del mecanismo de crecimiento catalítico para producción de MWCNT fueron obtenidos usando esta técnica. Los trabajadores daneses fueron capaces de usar la mayor resolución posible con TEMs modernos para obtener imágenes a escala atómica de la reacción catalítica entre el CH₄ y las nanopartículas de níquel soportadas a cerca de 500°C. Los nanotubos crecidos siguieron el mecanismo de crecimiento de punta con un crecimiento aparentemente promovido por grandes cambios de forma en la misma partícula catalítica, de esférica hacia elongada y de regreso.

Este estudio brindó evidencia bastante buena para los mecanismos de difusión en la superficie, pero es posible que esta masiva difusión pueda ser importante bajo diferentes condiciones.

5.6. MECANISMO DE IMPURIFICACION

De acuerdo a las investigaciones de Xianbao Wang y sus colaboradores [26] en su síntesis con la pirolisis de la ftalocianina de hierro (II) usando un horno doble de 600 C y 1000 C respectivamente haciéndolo fluir por un tubo de cuarzo con una mezcla de Ar/H₂ 1:1 como gas de arrastre donde propusieron un mecanismo de crecimiento de los NTC impurificados con nitrógeno el cual se representa en la siguiente figura:

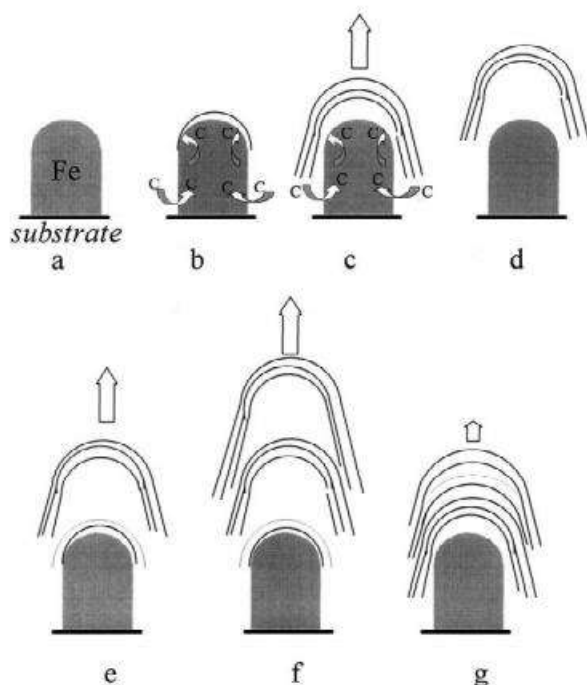


Fig. 24. Mecanismo de formación de estructuras tipo bambú causado por el dopaje con Nitrógeno

La secuencia mostrada en la figura anterior sería:

- a) La deposición de las partículas metálicas de hierro en los centros activos donde se realizará el crecimiento de los NTC por la preponderación de las capas de grafito por un crecimiento desde una partícula metálica.
- b) La concentración de partículas de carbono resultado de la descomposición de la ftalocianina de hierro (II) en la primera región de crecimiento para la formación de las capas de grafito.
- c) Formación de más capas de grafito producto del continuo contacto de los átomos de carbono entre la capa anterior ya formada y la partícula metálica catalítica. [21]
- d) En un momento tal donde la formación de capas gráficas supera un límite de estrés en el NTC es cuando este cumulo de capas se separa formando un compartimiento tipo bambú.
- e) Cuando el estrés del NTC causado por la formación de las capas gráficas haya disminuido puede dar paso a la formación de un nuevo segmento de capas hasta formar otro compartimiento.
- f) El proceso de creación de segmentos tipo bambú es repetido.
- g) El tamaño de los compartimientos creados puede deberse a las condiciones de operación como por ejemplo las fuentes de carbono, la temperatura o la presión dentro del tubo de cuarzo.

El mecanismo de crecimiento anterior propuesto es en base a crecimiento desde la punta, pero también muy parecido al crecimiento desde la base. [22]

5.7. FUNCIONALIZACION DE NANOTUBOS DE CARBONO

La funcionalización de los NTC es de vital importancia puesto que a pesar de que su síntesis en algunos casos es sencilla, un problema que presentan es su poca dispersión, lo que dificulta la búsqueda de aplicaciones para los mismos, por ejemplo, en el caso de adsorción de colorantes o en la adición de nanopartículas metálicas a su estructura.

Es por eso que al funcionalizar se modifican las propiedades de los NTC por la adsorción de átomos o moléculas en las paredes del mismo con lo cual se pueden obtener cambios en las propiedades físicas de la superficie como lo son la solubilidad y dispersión, lo cual es necesario para la adición de nuevos grupos en las paredes y facilitar la aplicación de los mismos. [26]

Para la funcionalización de los NTC se requieren tres etapas de tratamiento ácido para poder lograr mejorar la propiedad de dispersión.

En dichas etapas se altera la estructura de las paredes del nanotubo. En primera instancia se necesita la remoción del hierro de la estructura en el cual se agrupan los átomos de carbono provenientes de la pirólisis del precursor de carbono, en el cual comienza el crecimiento del nanotubo ya sea desde la base o desde la punta. Para esto se necesita un tratamiento con ácido clorhídrico para poder retirar los átomos de hierro haciéndolos reaccionar con el ácido y obteniendo cloruros de hierro. Estos átomos de hierro tendrán localización en la base o en la punta dependiendo del crecimiento de los mismos.

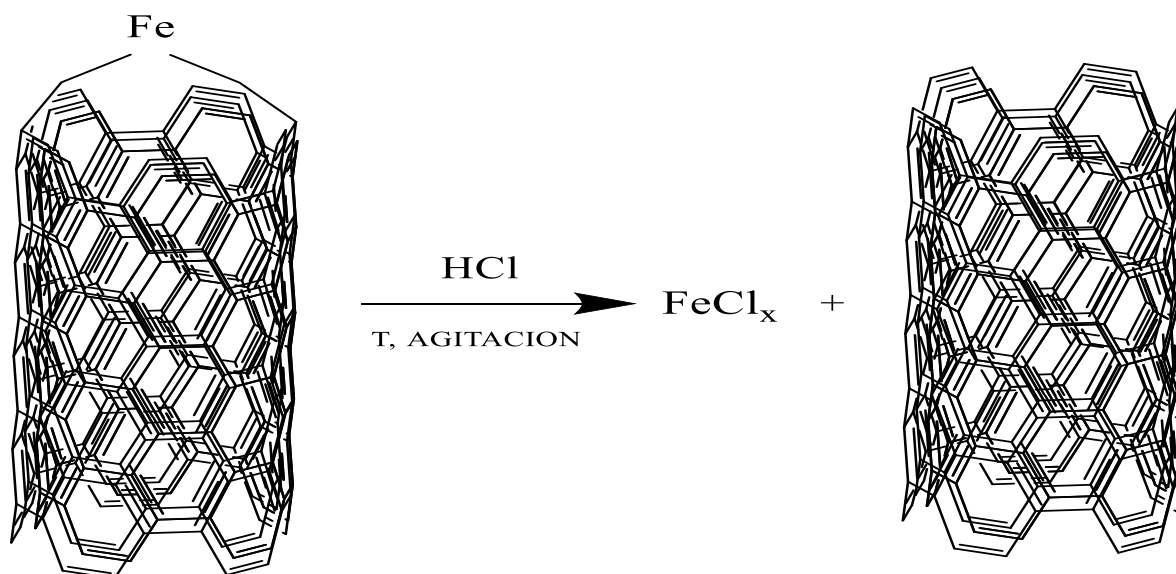


Fig. 25. Etapa de tratamiento con HCl concentrado y su acción sobre los NTC

Después de la extracción del hierro como cloruros de hierro se procede a debilitar la estructura cristalina de los NTC promoviendo la amorfidad en la cual el forest de NTC se ve afectada de manera tal en la cual ocurre un ordenamiento de los mismos, esto causado por el tratamiento con HNO_3 .

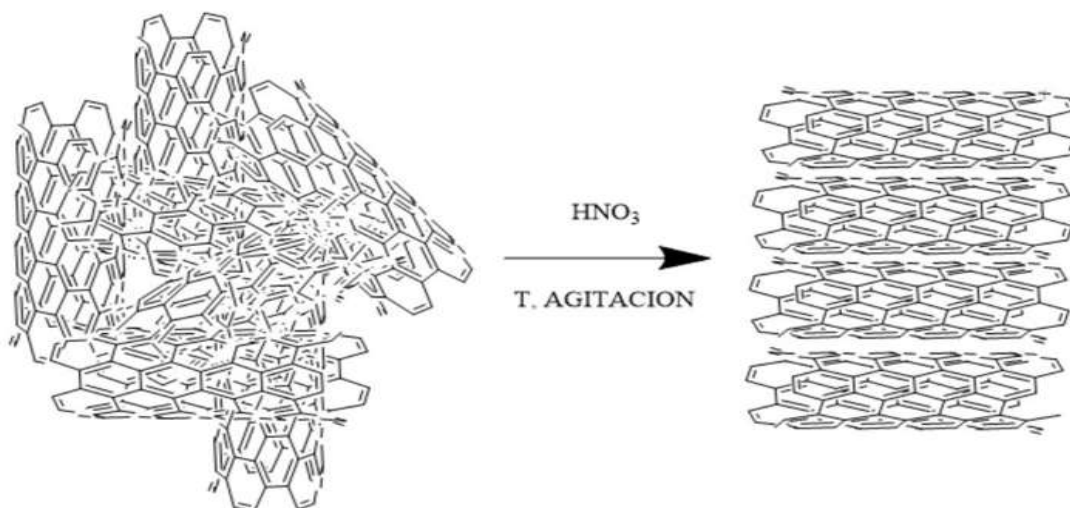


Fig. 26. Etapa de tratamiento con HNO_3 concentrado y su acción sobre los NTC

Una vez afectada la cristalinidad de los NTC, se procede a realizarle un ataque con una mezcla con relación 1:1 de HNO_3 y H_2SO_4 para promover a la adición de los grupos funcionales carboxilo e hidroxilo a las paredes de los NTC.

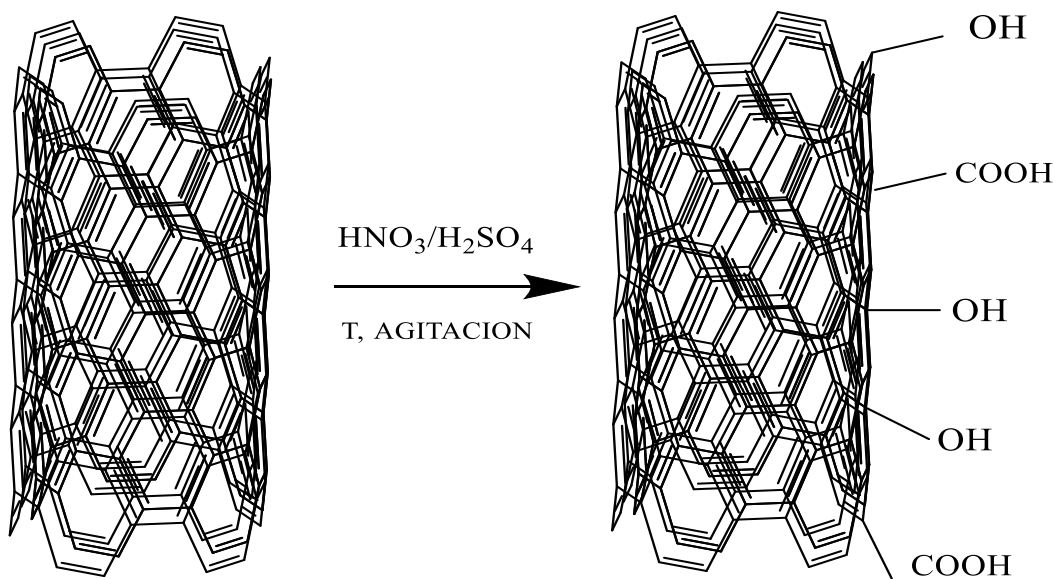


Fig. 27. Etapa de tratamiento con la mezcla de HNO_3 y H_2SO_4 concentrados y su acción sobre el NTC

5.8. TECNICAS DE CARACTERIZACION

5.8.1. ESPECTROSCOPIA RAMAN

La espectroscopia Raman es una técnica espectroscópica molecular que usa la interacción de la luz con la materia para obtener información sobre la composición o las características de un material. La información proporcionada por la espectroscopia Raman es el resultado de un proceso de dispersión de la luz.

Este proceso tiene como principio el que la luz interactúa con las moléculas de la muestra a analizar en donde la mayoría de los fotones emitidos se dispersan con la misma energía. Este es llamado Dispersión de Rayleigh o dispersión elástica. Cuando uno de los fotones se dispersará con una frecuencia diferente al incidente entonces es una dispersión inelástica o Efecto Raman.

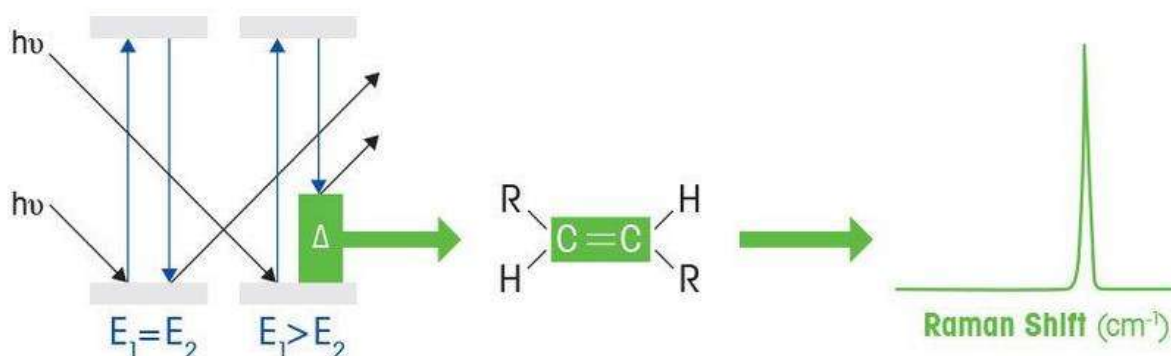


Fig. 28. Principio de funcionamiento del Espectrofotómetro Raman

Raman observa los cambios en la polarización de los enlaces moleculares. La interacción de la luz con una molécula puede inducir una deformación de su nube de electrones. Esta deformación se le conoce como un cambio de polarización. Los enlaces moleculares tienen transiciones de energía específicas en las que se produce un cambio de polarización, dando lugar a los modos activos Raman.

Este tipo de caracterización es ampliamente usada cuando se trata del análisis de muestras de tipo nanoestructuradas como son las nanoestructuras de carbono por sus señales características en la cual se puede observar la pureza y cristalinidad de los mismos en base a la comparación de las intensidades de sus señales.

5.8.2. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION (TEM)

El microscopio electrónico de transmisión (TEM) es un instrumento que aprovecha los fenómenos físico-atómicos que se producen cuando un haz de electrones suficientemente acelerado colisiona con una muestra delgada convenientemente preparada. Cuando estos electrones

atraviesan la muestra parte de ellos son dispersados selectivamente en donde unos la atraviesan y otros son desviados. Estos electrones son conducidos por unas lentes para formar una imagen final.

La información que se obtiene es una imagen con distintas intensidades de gris que se corresponden al grado de dispersión de los electrones incidentes además de ofrecer información de la muestra como de si es amorfa o cristalina.

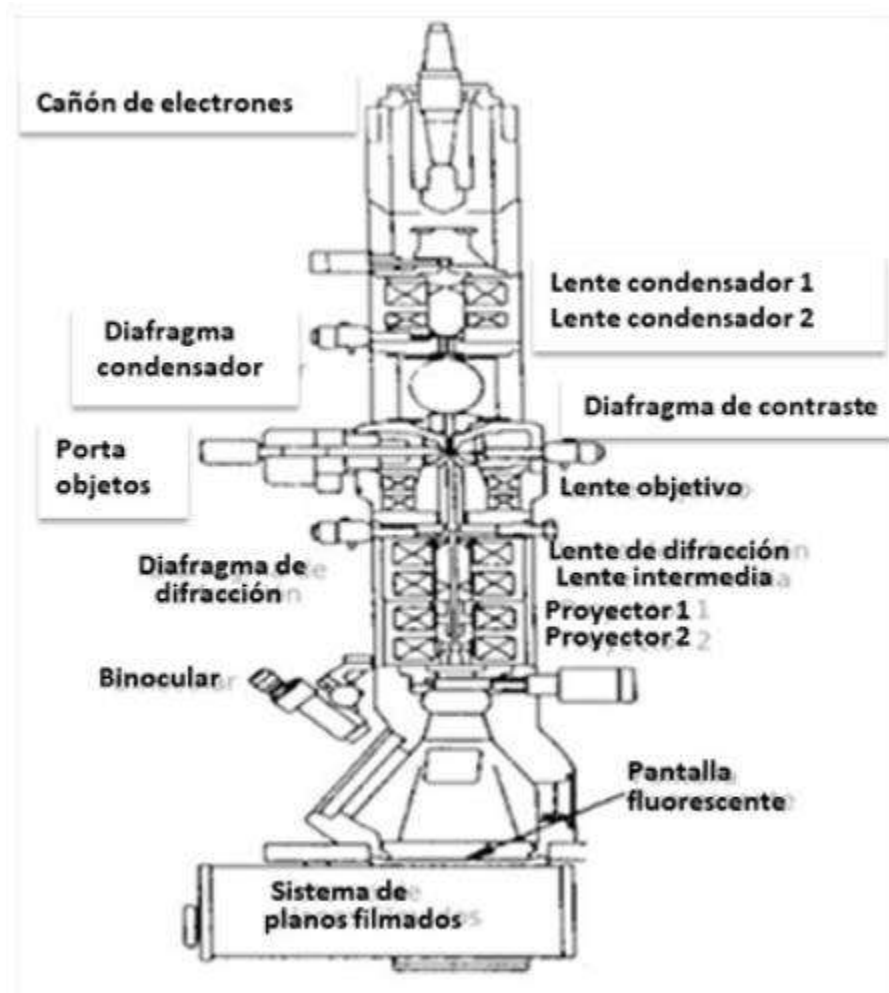


Fig. 29. Instrumentación de un Microscopio Electrónico de Transmisión

Los principales componentes de un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) son los siguientes:

- **Cátodo:** construido por un alambre de filamento de tungsteno que se calienta e irradia un chorro de electrones.

- **Ánodo:** encargado de orientar los haces de electrones, reagruparlos y acelerar su recorrido.
- **Lente condensadora:** los haces de electrones son concentrados y dirigidos hacia aquí, el primer campo electromagnético.
- **Soporte de la muestra:** dependiendo de los componentes de la muestra, los electrones la atraviesan, son absorbido o son desviados.
- **Lente objetivo:** los electrones que atravesaron la muestra o los desviados llegan a esta zona (segundo campo electromagnético) donde se forma la imagen.
- **Lente ocular o de proyección:** aquí la imagen se vuelve a enfocar y proyectar ampliándola numerosas veces hacia una pantalla o dispositivo de procesamiento de imágenes (tercer campo electromagnético).

5.8.3. ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO (TGA)

Esta técnica de caracterización nos proporciona la información sobre propiedades físicas y químicas de los materiales en función de la temperatura en una atmosfera controlada. El análisis termogravimétrico se utiliza de forma generalizada con DSC, TMA y DMA.

- El TGA mide la masa de una muestra mientras esta última se calienta o enfría en una atmosfera definida por lo cual se usa principalmente para la caracterización de materiales en lo que respecta a su composición.
- El DSC o calorimetría diferencial de barrido nos proporciona información sobre los efectos térmicos, los cuales son caracterizados por un cambio en la entalpia y por un intervalo de temperatura cuando la muestra se calienta o enfría dando lugar a cambios como fusión, cristalización, ebullición, etc.

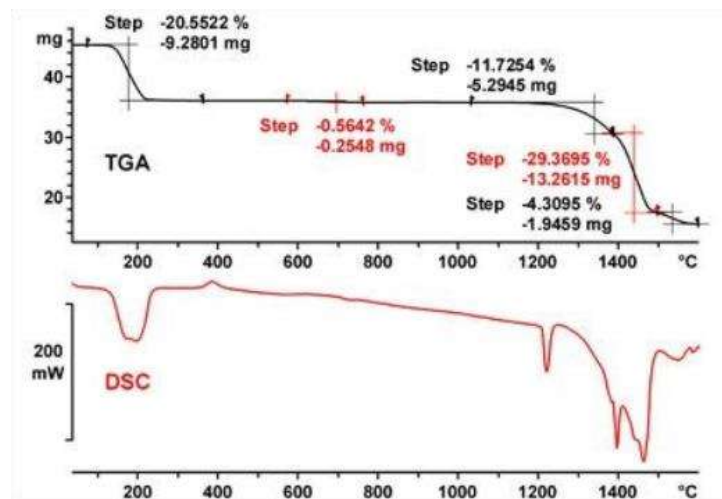


Fig. 30. Representación del análisis TGA y DSC de una muestra

El funcionamiento del equipo termogravimétrico consiste en un equilibrio físico que contiene una bandeja hecha de un material con alta resistencia térmica (por lo general platino o alúmina) en la cual se deposita la muestra a analizar con temperaturas de hasta 1000 °C o dependiendo del equipo puede ser más alta. Durante el procedimiento de calentamiento, el equipo mantiene una atmosfera ya sea inerte u oxidativa, y al terminar el gas sale por un orificio de salida. Antes de que comience el análisis, el equilibrio físico se establece en una posición nula. Cualquier disminución en la masa de la muestra inicial condice a una alteración en el nivel nulo del equilibrio físico. Esto inicia un mecanismo de corriente eléctrica a través de fotodiodos, lo que hace que la bandeja vuelva a su posición nula. La cantidad de corriente utilizada para restablecer el equilibrio a su nivel inicial depende del grado de reducción de masa. Es ahí donde los datos de la reducción de la masa respecto al aumento de temperatura son enviados a un ordenador y son graficados.

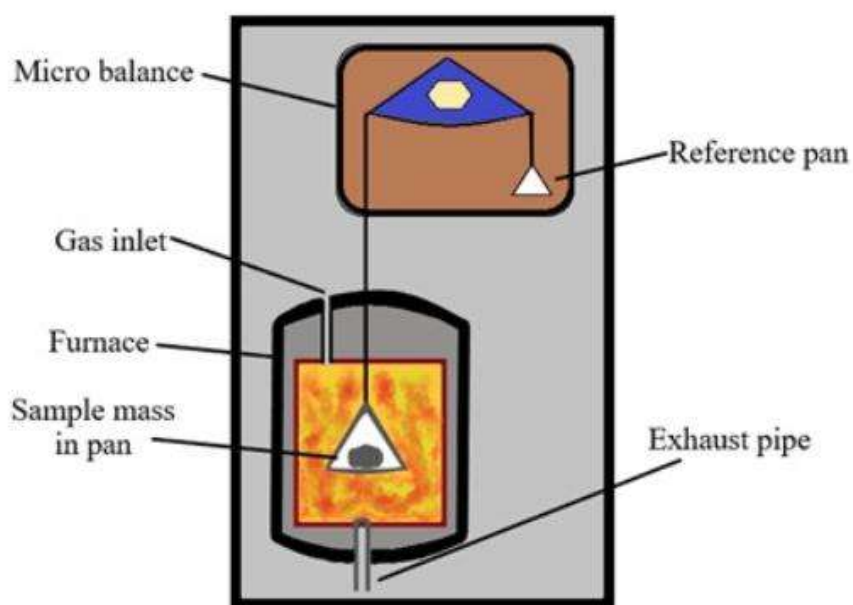


Fig. 31. Principio de funcionamiento de un equipo de Análisis Termogravimétrico

5.8.4. DIFRACCION DE RAYOS X (XRD)

La Difracción de Rayos X es un método de alta tecnología no destructivo para el análisis de una amplia gama de materiales incluso fluidos, metales, minerales, polímeros, catalizadores, plásticos, productos farmacéuticos, etc. (Para este proyecto serán nanotubos de carbono puros e impurificados con nitrógeno). La aplicación fundamental de la Difracción de Rayos X es la identificación cualitativa de la composición mineralógica de una muestra cristalina.

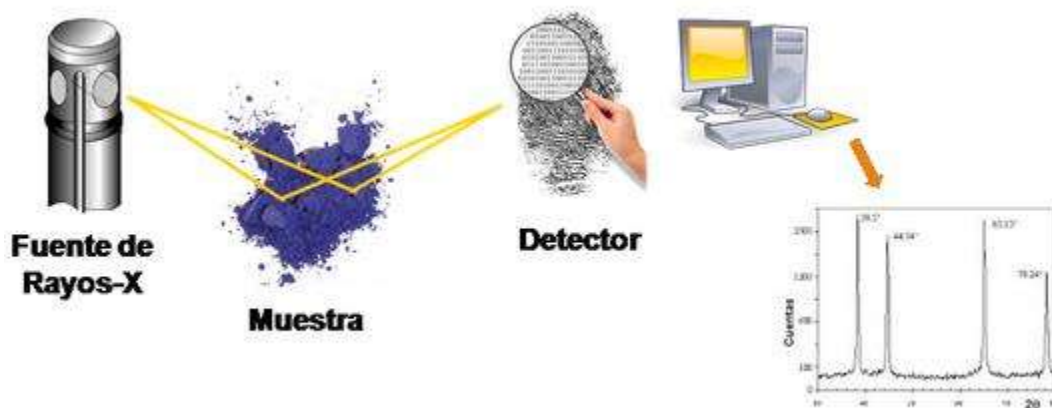


Fig. 32. Principio de funcionamiento de un equipo de Difracción de Rayos X

Esta técnica está basada en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación. Los Rayos X tienen longitudes de onda en Angstroms, del mismo orden que las distancias interatómicas de los componentes de las redes cristalinas. Al ser irradiados sobre la muestra a analizar, los Rayos X se difractan con ángulos que dependen de las distancias interatómicas.

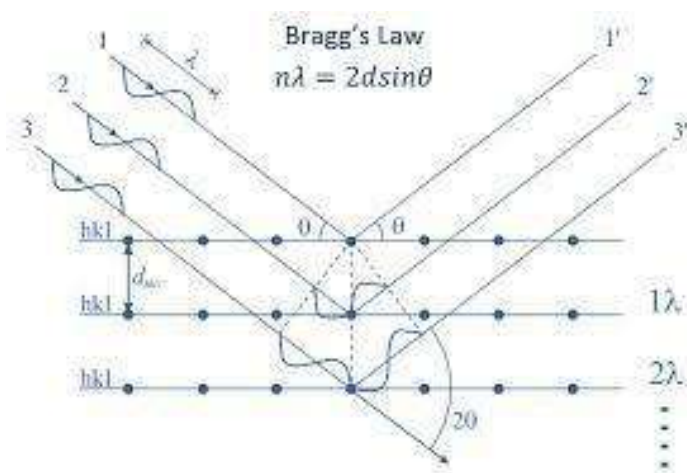


Fig. 33. Principio de la Ley de Bragg

El método analítico del Polvo al azar o de Debye-Scherrer consiste en irradiar con Rayos X sobre una muestra formada por multitud de cristales colocados al azar en todas las direcciones posibles. Para esto se aplica la Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d * \sin\theta$$

Si no se cumple la Ley de Bragg la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campo de haz difractado es de muy baja intensidad. Cuando la interferencia es constructiva obtenemos una respuesta, que se conoce con el nombre de difractograma y que nos proporciona información para identificar y cuantificar componentes presentes en los materiales.

La Difracción de Rayos X puede revelar la naturaleza mineralógica de las fases presentes en el sólido. El principio es que un haz de Rayos X penetra en la muestra y luego es difractado por los planos cristalinos que contienen en la muestra. El ángulo y la intensidad de la difracción son característicos de una estructura cristalina.

5.8.5. ESPECTROSCOPIA DE FOTOEMISION DE RAYOS X (XPS)

La Espectroscopia de fotoemisión de Rayos X también conocida como Espectroscopia Electrónica para análisis Químico (ESCA) es un método de análisis cuantitativo sensible a la superficie para determinar con precisión la composición elemental de los materiales sólidos. Esta técnica es muy utilizada por:

- No ser destructiva
- El amplio análisis de todos los elementos (excepto el H y He)
- La alta sensibilidad
- Sin efectos matriciales

Esta técnica es mucha confiabilidad porque tiene alta sensibilidad a la hora de identificar elementos tanto ligeros como pesados. En la siguiente figura se muestra la idoneidad de la técnica para la detección de simultaneo de núcleos ligeros y pesados con $Z > 2$, además de no ser una técnica destructiva.

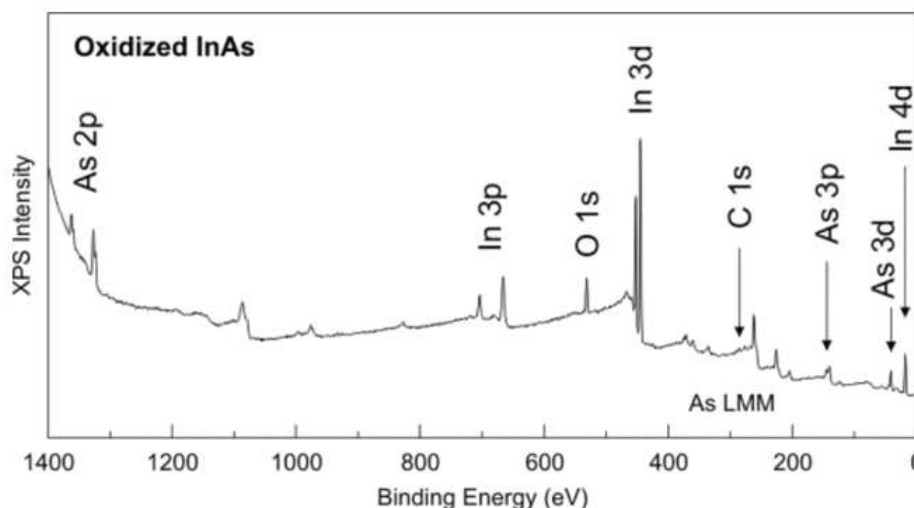


Fig. 34. Espectro representativo de un análisis de Espectroscopia de Fotoemisión de Rayos X

Teniendo en cuenta la baja profundidad de escape de los fotoelectrones, el grosor de inspección de los instrumentos XPS típicos es de 1-3 nm.

El principio de funcionamiento de esta técnica se basa en la siguiente figura:

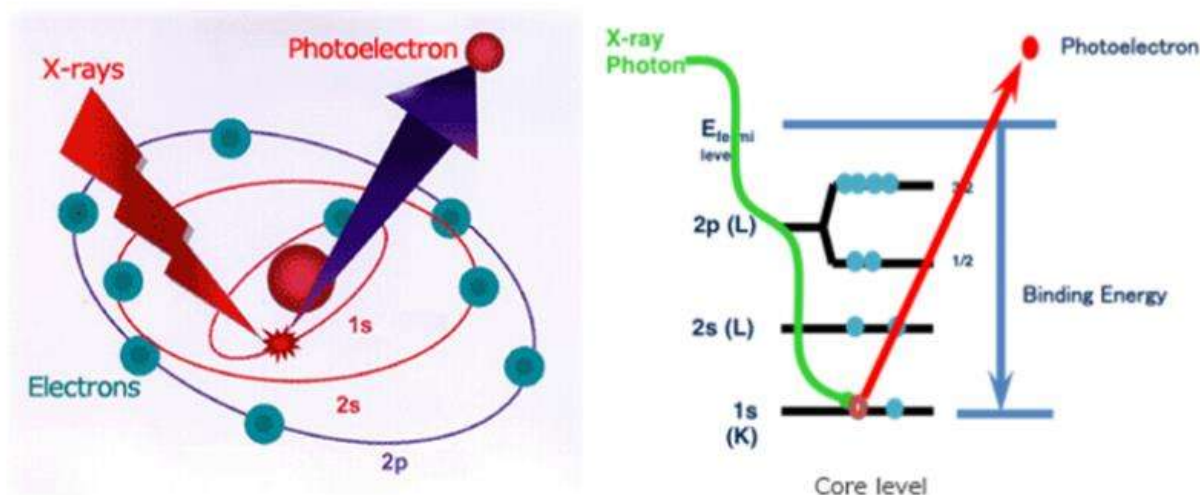


Fig. 35. Principio de funcionamiento de la técnica de XPS

Cuando un fotón incide en la superficie de la muestra, su energía puede ser adsorbida completamente por la nube electrónica de los átomos presentes en la muestra. Si la energía es lo suficientemente alta, esto puede provocar la ionización de la muestra y la expulsión de los llamados fotoelectrones con una energía cinética que está determinada por la energía de enlace de electrones del electrón expulsado y la energía de fotones. Esto dado por la ecuación de Einstein:

$$E_{kinetic} = h\nu - E_{binding}$$

La energía de enlace de los electrones de la banda de valencia no solo depende de la composición elemental sino también de las características del material, como la fase cristalina y otras, mientras que en el caso de los electrones internos, la energía de enlace es una característica de la fuente de los átomos y del nivel electrónico. Por lo tanto, según este principio, esta técnica utiliza fotones de Rayos X de alta energía para inducir a fotoemisión de los electrones centrales que escapan con una energía cinética que es específica del elemento químico emisor.

5.8.6. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

La espectroscopia infrarroja, un tipo de espectroscopia vibracional mide la absorción de radiación infrarroja por parte de una muestra y proporciona información sobre los grupos funcionales presentes.

Para absorber la radiación infrarroja una molécula debe experimentar un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia del movimiento vibratorio o rotatorio. Debido a una fluctuación en el momento bipolar de una molécula, esta crea un campo que puede interactuar con el campo eléctrico asociado a la radiación electromagnética. Si la frecuencia de la radiación iguala la frecuencia de una vibración natural de la molécula ocurre una transferencia de energía que da por resultado un cambio en la amplitud de la vibración molecular y en consecuencia hay absorción de la radiación.

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces como se puede apreciar en la siguiente figura:

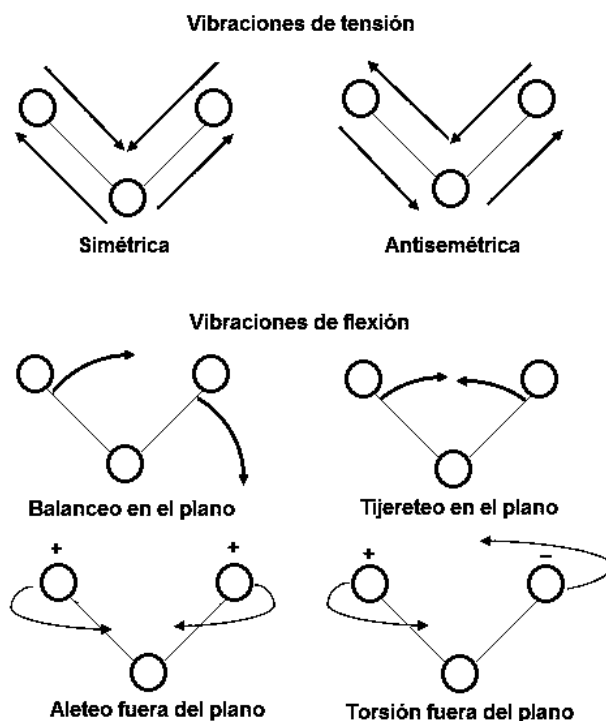


Fig. 36. Tipos de vibraciones resultantes en un análisis de FTIR

En principio, cada molécula presenta un espectro IR característico, debido a que todas las moléculas (excepto el O₂ y Br₂) tienen algunas vibraciones que al activarse provocan la absorción

de una determinada longitud de onda en la zona del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo.

En análisis FTIR funciona de la siguiente manera:

- La luz emitida por una fuente que produce todo el espectro completo de longitudes de onda se hace pasar por un dispositivo llamado interferómetro
- El interferómetro modifica la luz de una manera particular que permite el consiguiente procesamiento de datos
- El haz de luz atraviesa la muestra y esta absorbe parte de la energía
- Al otro lado, un detector recibe el haz de luz que deja pasar la muestra y lo envía a un ordenador
- El ordenador procesa toda la información, infiere cual es la absorción correspondiente a cada longitud de onda y genera un espectro utilizando la técnica de la transformada de Fourier.

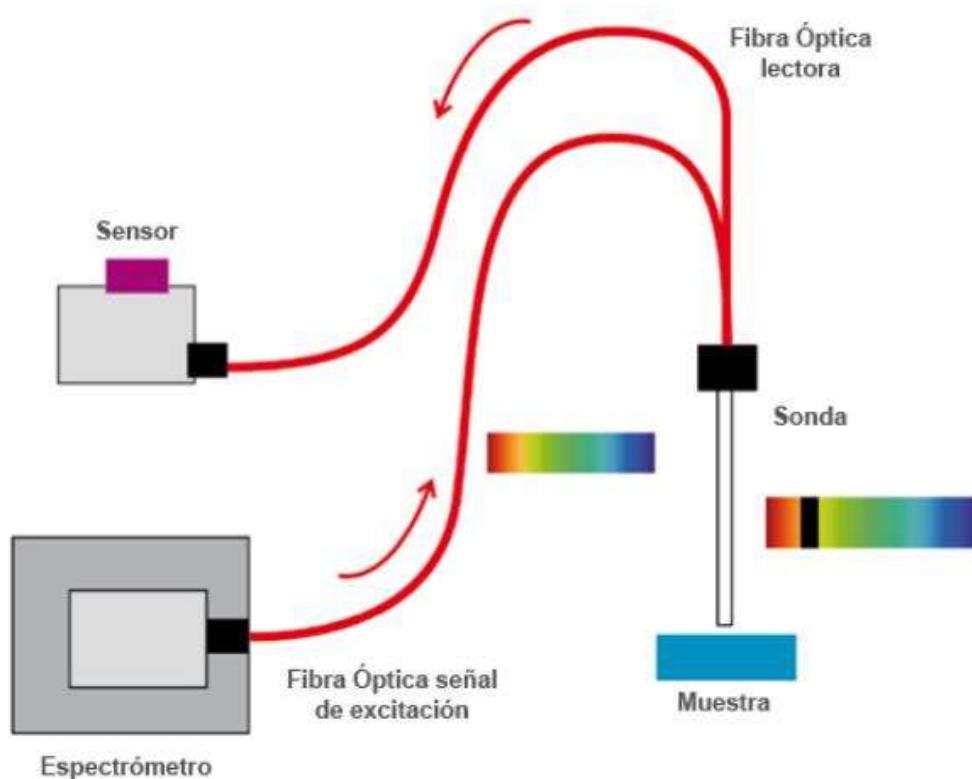


Fig. 37. Principio de funcionamiento de un equipo de FTIR

5.8.7. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA VISIBLE

La espectrofotometría UV-vis es una técnica analítica que permite determinar la concentración de un compuesto en solución. Se basa en que las moléculas absorben las radiaciones electromagnéticas y a su vez que la cantidad de luz absorbida depende de forma lineal de la concentración.

El fundamento de la espectroscopia se debe a la capacidad de las moléculas para absorber radiaciones, entre ellas las radiaciones dentro del espectro UV-vis. Las longitudes de onda de las radiaciones que una molécula puede absorber y la eficiencia con la que se absorben depende de la estructura atómica y de las condiciones del medio.

Las moléculas pueden absorber energía luminosa y almacenarla en forma de energía interna. Cuando la luz es absorbida por una molécula se origina un salto desde un estado energético basal o fundamental E_1 a un estado de mayor energía (estado excitado) E_2 . Y solo se absorberá la energía que permita el salto al estado excitado. Cada molécula tiene una serie de estado excitados (o bandas) que la distingue del resto de moléculas. Como consecuencia, la absorción que a distintas longitudes de onda presenta una molécula constituye una señal de identidad de la misma. por último, la molécula en forma excitada libera la energía absorbida hasta el estado energético fundamental.

$$E_1 - E_2 = h\nu$$

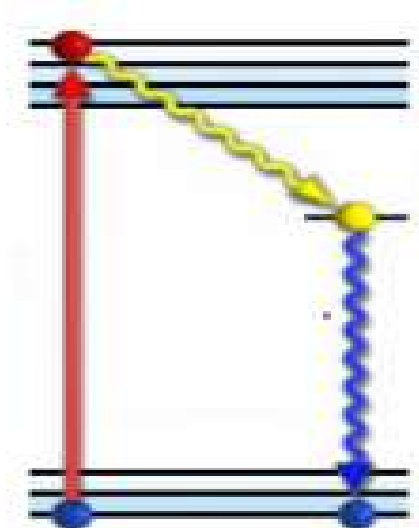


Fig. 38. Salto de un electrón excitado desde un estado basal a uno de mayor energía

En espectroscopia el termino luz no solo se aplica a la forma visible de radiación electromagnética, sino también a las formas UV e IR, que son invisibles. En la espectrofotometría

de absorbancia se utilizan las regiones del ultravioleta (UV cercano de 195-400 nm) y el visible (400-780 nm).

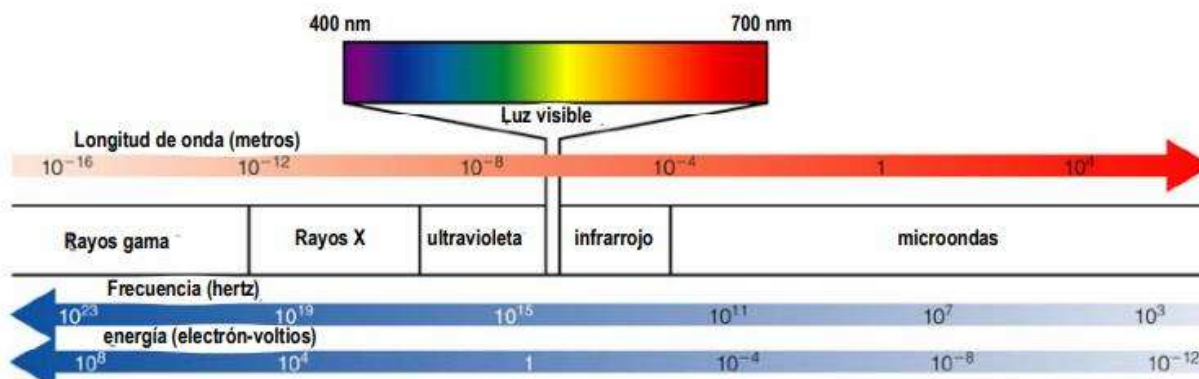


Fig. 39. Espectro electromagnético

La región UV se define como el rango de longitudes de onda de 195 a 400 nm. Es una región de energía muy alta. En esta zona es la ideal para el análisis de compuestos orgánicos. Para este rango se utiliza una lampara de deuterio.

En la región visible apreciamos el color visible de una solución que corresponde a las longitudes de onda de la luz que transmite, no que absorbe. El color que absorbe es el complementario del color que transmite. La fuente de radiación visible suele ser una lampara de tungsteno y no proporciona suficiente energía por debajo de 320 nm.

Tabla 4. Longitudes de onda características de colores

Longitud de onda aproximada	Color de luz que se absorbe	Color de luz que se refleja o ve
390-435	Violeta	Amarillo verdoso
435-490	Azul	Amarillo
490-580	Verde	Rojo
580-595	Amarillo	Azul
595-650	Naranja	Azul verdoso
650-780	Rojo	Verde azulado

5.8.7.1. INSTRUMENTACION PARA LA MEDICION DE ABSORBANCIAS

En general los espectrofotómetros constan de los elementos que se muestran en la siguiente figura:

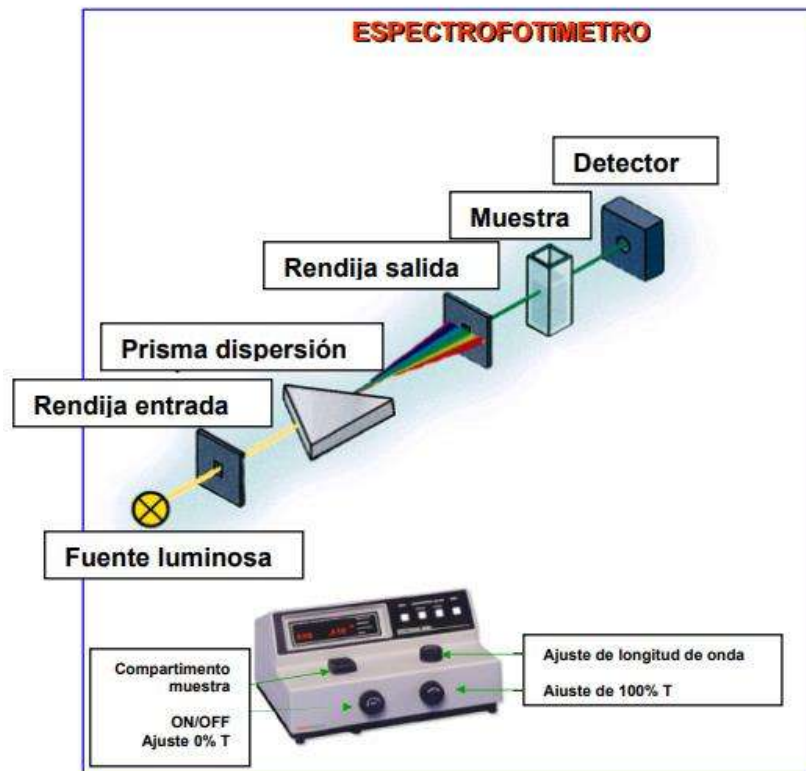


Fig. 40. Principio de funcionamiento de un Espectrofotómetro UV-vis

- Una fuente de energía radiante: lámpara de deuterio o tungsteno
- Un monocromador para la selección de radiaciones de una determinada longitud de onda
- Un compartimiento donde se aloja un recipiente transparente que contenga la muestra (celdas de cuarzo)
- Un detector de luz y un amplificador convertidor de las señales luminosas en señales eléctricas
- Un registrador o sistema de lectura de datos

5.9. ADSORCIÓN DE COLORANTES SOBRE NTC

En general los procesos de adsorción de colorantes dependen de varios factores para su óptimo funcionamiento como:

- Efecto de la concentración del adsorbente: parámetro importante porque determina la capacidad del adsorbente para tratar una solución coloreada de una concentración inicial dada.

- Efecto de la concentración del adsorbato: este depende de la relación entre su concentración y los sitios del enlace disponibles en la superficie del adsorbente.
 - Efecto del pH: debido a el efecto que produce por el punto isoeléctrico que activa la superficie del adsorbente, así como si el colorante es ácido o básico dependiendo de si la carga tintorial se encuentra en el anión o catión.
 - Efecto de la temperatura: el cual produce una excitación en las moléculas de colorante.
- [62]

Se menciona en la bibliografía la capacidad adsorptiva que tienen los materiales nanoestructurados de carbono, en este caso los NTC donde sus paredes al ser altamente hidrofóbicas por su alta densidad de electrones π de los carbonos sp^2 los hace idóneos para la adsorción de colorantes. Generalmente a nivel molecular la adsorción de colorantes por NTC se lleva a cabo por:

- Interacciones hidrofóbicas
- Enlaces π/π
- Puentes de hidrógeno
- Interacciones covalentes y electrostáticas

Estas responsables del proceso de adsorción se componen de componentes orgánicos sobre materiales nanoestructurados de carbono. Los colorantes pueden interactuar con la superficie de los NTC mediante interacciones hidrofóbicas. Los enlaces π/π generalmente toman lugar entre los enlaces π de los NTC y las moléculas de los colorantes con los enlaces C-C o anillos de benceno. [63]

En la fig. 2 se representa el mecanismo de interacción electrostática de los colorantes con los NTC.

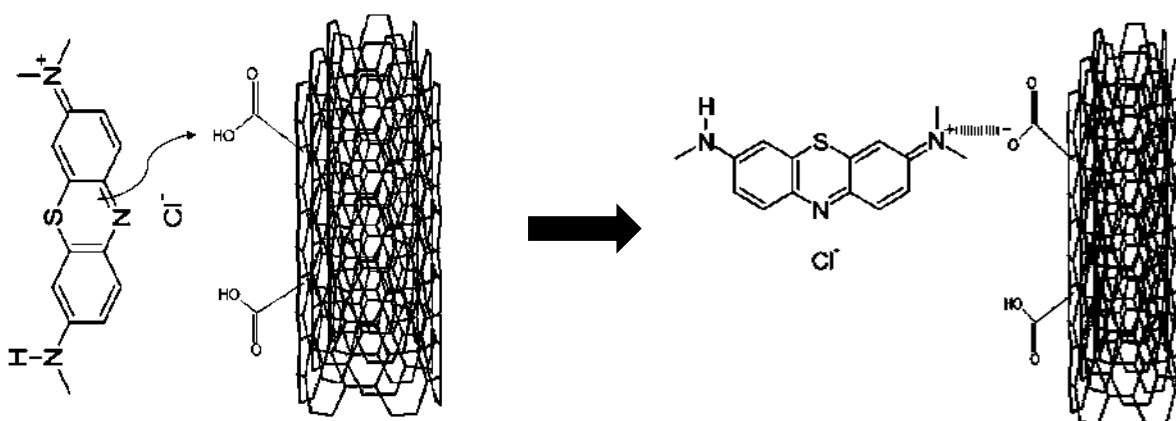


Fig. 41. Atracción electrostática del colorante con los NTC

En la fig. 3. Se representa el mecanismo de adsorción de los colorantes con los NTC mediante enlaces π/π .

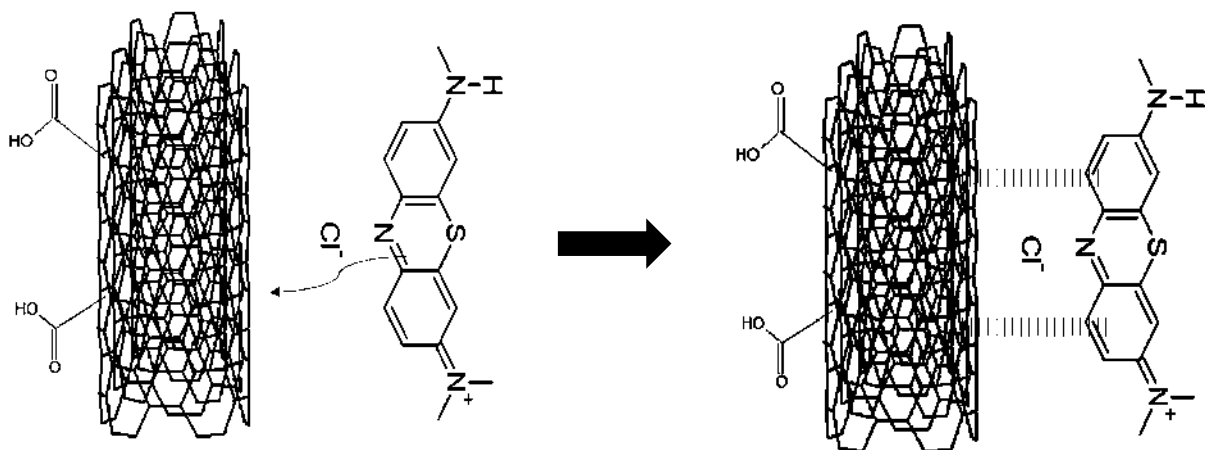


Fig. 42. Atracción por enlaces π/π del colorante con el NTC

Los grupos funcionales tales como COOH, OH y NH₂ son los involucrados en la formación de enlaces de hidrogeno entre las moléculas y los NTC [64]. Los grupos funcionales carboxilo e hidroxilo adheridos a la superficie del NTC por tratamientos ácidos para lograr su dispersión en agua. Estos procesos con compuestos iónicos son promovidos principalmente por las atracciones electrostáticas, las cuales los controlan en gran medida por la superficie cargada de los NTC.

La adsorción de colorantes por medio de nanoestructuras de carbono ha sido investigada ampliamente por sus capacidades adsortivas, usándolos ampliamente en aplicaciones ambientales como el tratamiento de agua.

6. HIPOTESIS

La selección adecuada de las variables de operación para síntesis de nanotubos de carbono utilizando el método Spray Pirolisis, aguarrás como fuente de carbono, ferroceno como catalizador y precursores de N, conducirá a la nucleación de una estructura cristalina de carbono impurificada con heteroátomos como defecto cristalino sustitucional para poder comprobar su desempeño sobre adsorción de colorantes sintéticos como el Azul de Metileno o Azul básico 9.

7. METODOLOGIA

Nuestra metodología se puede resumir en cuatro etapas:

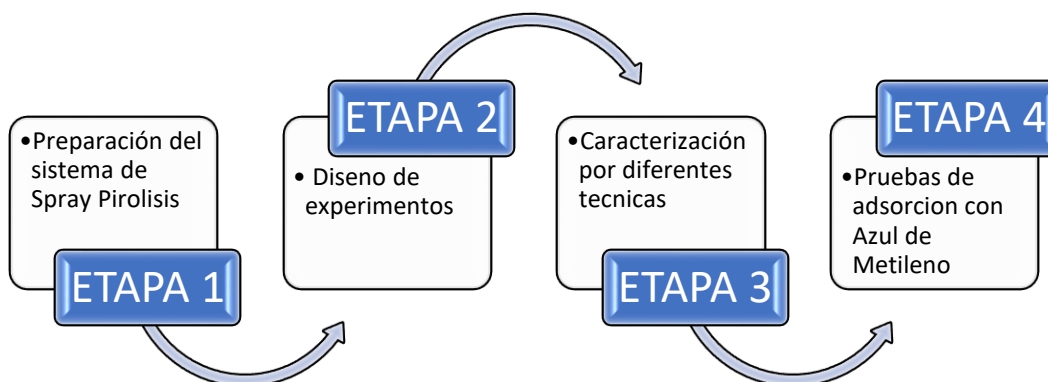


Fig. 43. Metodología general de este proyecto

Para la síntesis de nanotubos de carbono dopados se tiene la siguiente figura que resume el cómo lograr el crecimiento de los mismos:

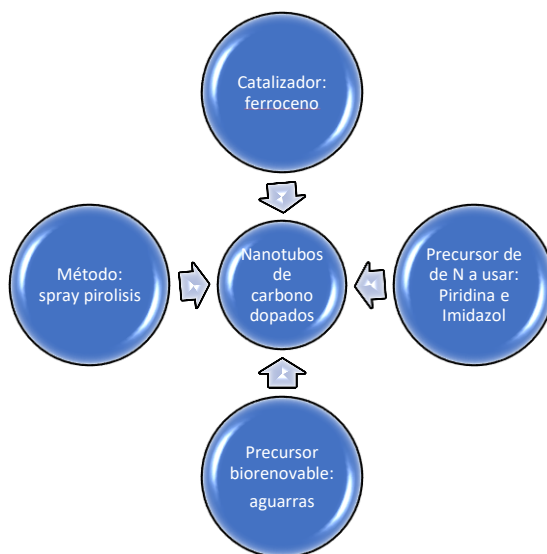


Fig. 44. Materiales necesarios para la síntesis de NTC dopados

7.1. ETAPA 1: SISTEMA SPRAY PIROLISIS

Se prepara el equipo de spray pirolisis para iniciar el procedimiento de síntesis:



Fig. 45. Horno tubular donde se realizará el crecimiento de NTC

El cual está compuesto por nuestro horno tubular, tubo de cuarzo, conexiones al tubo de cuarzo de fierro y nuestro sistema de nebulización. El sistema de nebulización se muestra en la siguiente figura, el cual fue diseñado y sellado con plastilina epoxica con dos orificios donde va el nebulizador.

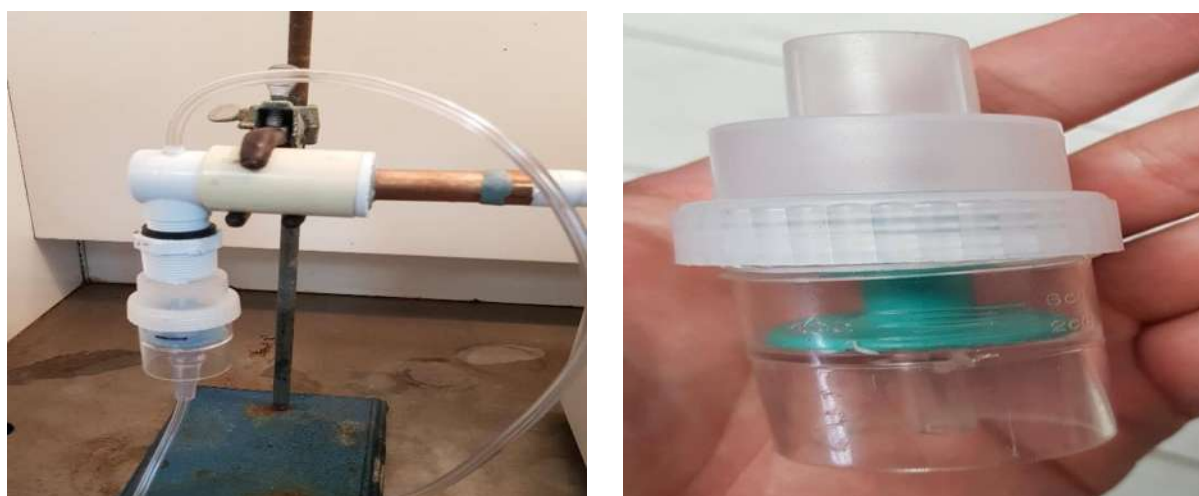


Fig. 46. Sistema de nebulización

Este dispositivo será el contenedor de nuestra mezcla la cual será dispersada por el gas de arrastre (argón) e introducida al horno tubular.

7.2. ETAPA 2: DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Para los experimentos a realizar se necesitarán los siguientes componentes para la mezcla a nebulizar:

- Aguarrás.
- Catalizador (ferroceno).
- Precursor del heteroátomo a utilizar.

La composición de la mezcla varía dependiendo del %V del precursor del heteroátomo:

Tabla 5. Relación de composiciones a preparar para sintetizar NTC dopados

PRECURSOR	%V AGUARRAS	ML AGUARRAS	%V P. HETEROATOMO	ML P. HETEROATOMO	ML ETOH	FERROCENO (g)
IMIDAZOL	100	25	0	0	0	0.93
	97.5	21.875	2.5	0.625	2.5	
	95	21.25	5	1.25	2.5	
	92.5	20.625	7.5	1.875	2.5	
	87.5	19.375	12.5	3.125	2.5	
PIRDINA	100	25	0	0	0	
	99	24.75	1	0.25		
	95	23.75	5	1.25		
	87.5	21.875	12.5	3.125		
	80	20	20	5		

7.3. ETAPA 3: CARACTERIZACION

Las muestras obtenidas del método serán caracterizadas primeramente por Espectroscopia Raman para determinar la presencia de carbono ordenado con hibridación sp², después se usará TEM para conocer la morfología de las muestras y XPS una técnica con la cual cuantificaremos la cantidad del heteroátomo dopado en nuestras muestras.

Las muestras obtenidas serán analizadas primeramente por Espectroscopia Raman para corroborar la presencia de carbón cristalino, en este caso, las líneas de defectos de 1360 y 1580 nm respectivamente deberán aparecer, ya que la presencia de heteroátomos en la red cristalina se presenta como un defecto en la red cristalina.

Entonces lo que nos arrojará los espectros Raman serán señales de nanotubos de carbono de pared múltiple con picos de defectos altos, eso nos dirá que habrá presencia de nanotubos de carbono con heteroátomos adheridos.

Al tener los espectros Raman, las muestras que hayan tenido señales positivas de presencia de nanotubos de carbono picos altos de defectos se analizarán por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) para corroborar la presencia de dichos tubos dopados, así como observar la morfología de los mismos.

7.4. ETAPA 4: ADSORCION DE AZUL DE METILENO

En esta etapa se requerirán los NTC funcionalizados del apartado **8.5** puesto que los tubos sin este tratamiento no se dispersan en agua lo cual imposibilita el análisis de adsorción. Por otra parte, los NTC dopados con nitrógeno no requerirán la etapa de funcionalización puesto que, al estar impurificados, estos se benefician de ya tener una buena dispersión en agua.

El procedimiento para este análisis consta de realizar una curva de calibración con agua y colorante en el cual se tomarán 100 ml de agua destilada con 50 ppm de azul de metileno sobre esa solución. Posteriormente se tomarán 10 pruebas como dice la tabla 6 donde se variará la concentración de colorante en la solución acuosa con efecto de determinar su absorbancia y poder construir la curva de calibración.

Tabla 6. Relación de preparación de soluciones para la construcción de la curva de calibración

Muestra	PPMcol	Vagua (ml)	Vcol (ml)
1	0	20	0
2	1	19.8	0.2
3	2	19.6	0.4
4	3	19.4	0.6
5	4	19.2	0.8
6	5	19	1
7	6	18.8	1.2
8	7	18.6	1.4
9	8	18.4	1.6
10	9	18.2	1.8
11	10	18	2

Estas soluciones se medirán para obtener un valor de absorbancia y poder realizar una gráfica de la concentración del colorante contra la absorbancia y así poder tener una ecuación de tendencia que nos permita calcular las concentraciones de colorante en las siguientes pruebas.

Una vez teniendo nuestra curva de calibración se proceder a realizar las pruebas para el porcentaje de remoción que tendrán los NTC dopados y no dopados. Esto se realizará variando nuestras variables de importancia que son: Temperatura, pH y peso de adsorbente.

Los experimentos se realizarán de acuerdo a la siguiente tabla:

Tabla 7. Relación de experimento a realizar para el estudio de remoción

%REMOCION					
TEMPERATURA (°C)		PH		Wad (g)	
T	40	pH	12	W	0.045
	25		6		0.03
	10		2		0.015

En cada experimento se leerá la absorbancia en función del tiempo transcurrido donde se empezará desde un tiempo cero hasta el tiempo de 180 min. En cada intervalo de tiempo (10 min) se leerá la absorbancia a ese tiempo, y se calculará la concentración de colorante remanente a ese tiempo usando la curva de calibración.

Estos experimentos se combinarán entre sus tres casillas dando un total de nueve combinaciones de los mismos. Este conjunto de experimentos se llevará a cabo tanto para los NTC dopados y no dopados.

En estos experimentos de adsorción de colorantes se determinará la capacidad adsorptiva o capacidad de adsorción (q_e), la cual podemos medir con la siguiente ecuación:

$$q_e = \left(\frac{C_o - C_e}{m} \right) * V$$

Donde C_o y C_e son las concentraciones iniciales y en equilibrio del colorante (mg/L) respectivamente, m es la masa del adsorbente (g) y V el volumen de la solución (L). el porcentaje de remoción se calcula con la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Remocion} = \left(\frac{C_o - C_e}{C_o} \right) * 100$$

7.5. FUNCIONALIZACION DE NANOTUBOS DE CARBONO SIN DOPAJE RESULTANTES

Es de vital importancia la funcionalización de los NTC producidos a base de aguarrás para los experimentos de adsorción con azul de metileno puesto que estos deben estar dispersos en agua, y al realizarles el tratamiento con ácidos que se describirá a continuación se les da la propiedad de dispersarse, lo cual en caso contrario es imposible trabajar con ellos en fase acuosa ya que al

no estar funcionalizados al ser estos hidrofóbicos su dispersión en agua es imposible y solo se quedan suspendidos formando dos fases.

El procedimiento de funcionalización consta de 4 etapas fundamentales:

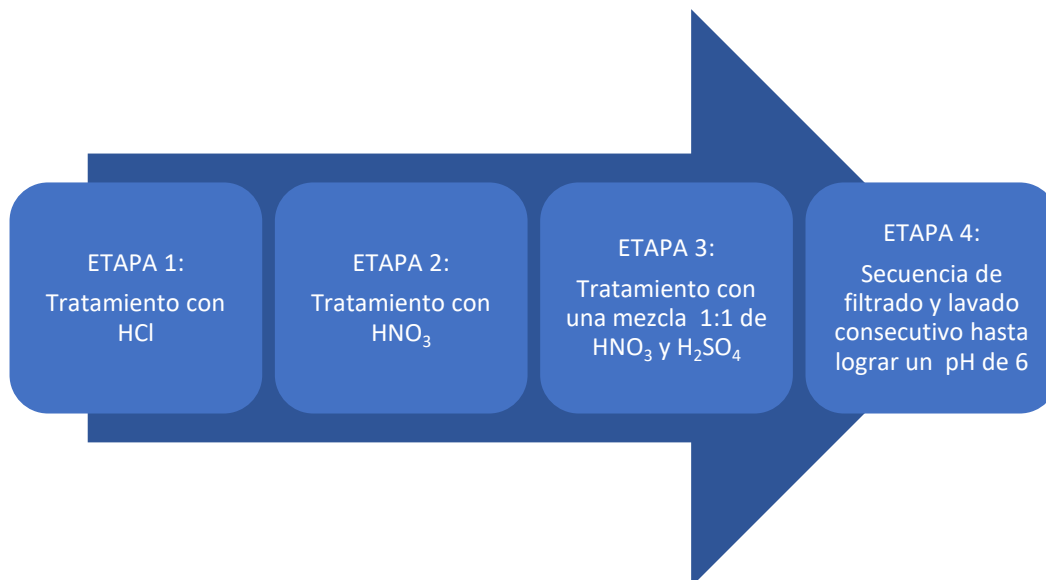


Fig. 47. Metodología para la funcionalización de NTC de puros aguarrás

ETAPA 1: se realizará un tratamiento con HCl concentrado en el cual se depositarán 0.5 g de NTC sintetizados de aguarrás en un matraz bola con 100 ml de HCl concentrado sobre una plancha a 50 °C con agitación.



Fig. 48. Solución de NTC puros con 100 ml de HCl concentrado en constante agitación

Estos se alternarán en ciclos de 30 min sobre las planchas y 3 min sobre agitación ultrasónica por 3 min, se repite hasta 5 ciclos.

Una vez terminada la agitación, se agregan 400 ml de agua destilada al matraz para neutralizar un poco el ácido, y después se filtra con 100 ml más de agua destilada hasta quitarles el excedente de ácido. Después se vuelven a depositar los NTC de nuevo en el matraz.



Fig. 49. Filtración de los NTC tratados con HCl

ETAPA 2: en esta etapa se hará un tratamiento con HNO_3 concentrado usando refrigerantes para evitar que el ácido se evapore y escape. La operación se llevará a cabo con el matraz con NTC resultante de la primera etapa añadiéndole 100 ml de HNO_3 concentrado.

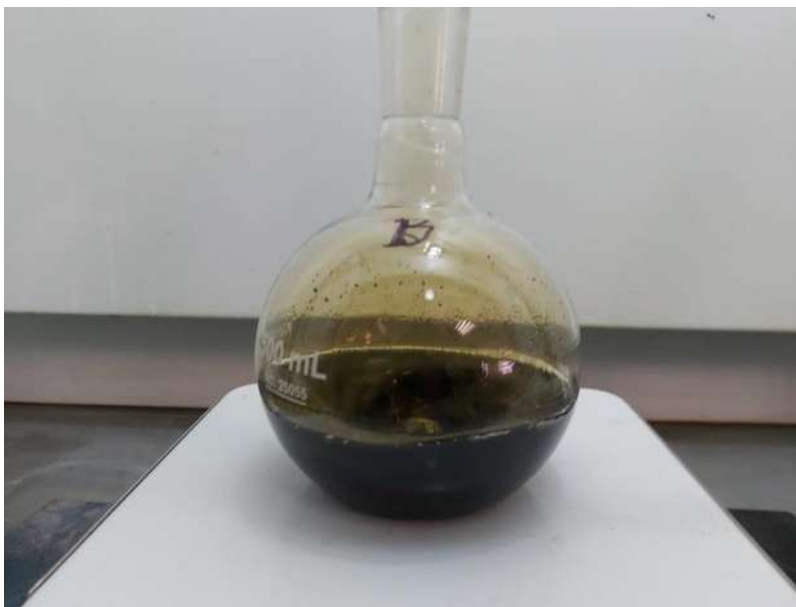


Fig. 50. Tratamiento de los NTC con HNO₃ concentrado y agitación constante

Este se pone sobre una plancha a 80 °C con agitación durante 8 hrs con un refrigerante acoplado. En esta situación se acoplaron tres refrigerantes en serie con el fin de obtener una mayor cantidad de NTC funcionalizados.



Fig. 51. Montaje de sistema de refrigerantes en serie

Se uso agua de grifo para la refrigeración con ayuda de hielo comercial y una bomba de agua para evitar el desperdicio de agua. Se trataba de mantener los refrigerantes a una temperatura en la que se empezara a formar escarcha lo cual denotaba una temperatura buen para evitar que el HNO_3 en fase vapor se escapara en vez de condensarse.

Una vez terminadas las 8 hrs de tratamiento acido se deja enfriar el matraz para evitar que al agregar el agua destilada haya una reacción muy exotérmica.



Fig. 52. Tiempo de espera en lo que el vapor de ácido condense y se enfríen los matraces para poder filtrarlos

Una vez a temperatura ambiente se añaden 400 ml de agua destilada al matraz para neutralizar un poco el ácido y después realizar la filtración con otros 100 ml. Una vez filtrado, se añaden de nuevo los NTC al matraz bola.

ETAPA 3: en esta etapa se realiza un tratamiento con una mezcla 1:1 de HNO_3 y H_2SO_4 . Se añadirán 50 ml de cada acido al matraz bola con NTC resultante de la etapa 2 y se pondrá sobre una plancha a 80°C con agitación durante 8 hrs.



Fig. 53. Matrices con la mezcla de HNO_3 y H_2SO_4 y refrigerantes en serie

En esta etapa fue de crucial importancia el monitoreo continuo y suministro de hielo comercial ya que esta mezcla de ácidos es más exotérmica y se tenía que tener el refrigerante helado en todo momento.

Una vez terminadas las 8 hrs se procede a dejar enfriar el matraz bola como en la etapa 2 y con mucha precaución diluirlo con 1 L de agua destilada. En esta etapa se deja reposar la solución diluida por todo el día.



Fig. 54. Reposo de los NTC ácidos resultantes de la etapa 3

ETAPA 4: una vez dejado reposar el matraz con NTC con 1 L de agua destilada se debe notar la separación en dos fases de los NTC puesto que están muy ácidos para poder estar dispersos.



Fig. 55. NTC con demasiada acidez y poca dispersión

Se procede a realizarle una serie de lavados con agua destilada midiendo en cada lavado su pH hasta lograr un valor de 6.

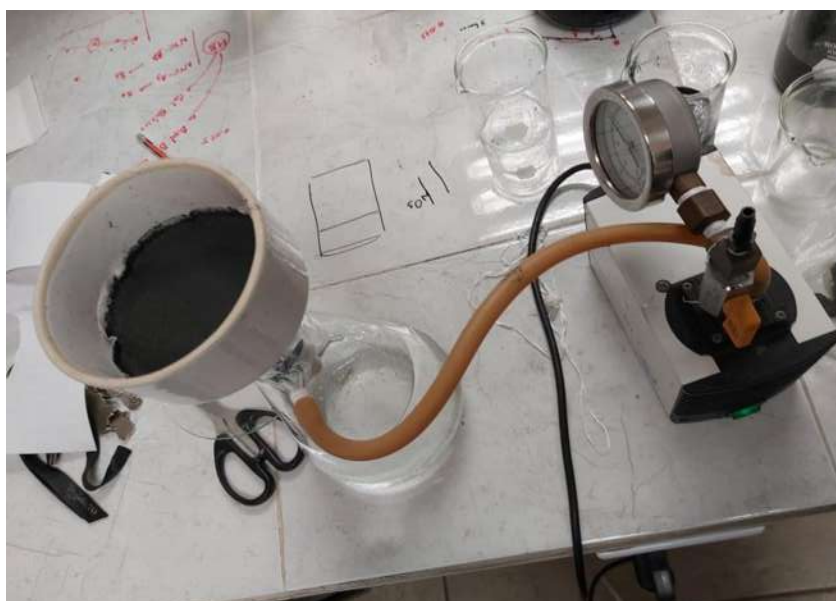


Fig. 56. Filtración a vacío de los lavados continuos realizados a los NTC ácidos

Se uso la ayuda de una bomba de vacío para que los filtrados y lavados fueran más rápidos. Una vez logrado el pH buscado, se procede a recoger los NTC para su posterior secado en una estufa.

Al estar secos se les hace la prueba final para verificar que la funcionalización haya sido correcta en la cual se toma un apequena porción de los NTC funcionalizados y se depositan en un recipiente con agua, y con ayuda de agitación ultrasónica se debe de lograr la dispersión, en la cual ya no se forman dos fases.

8. RESULTADOS Y DISCUSIONES

8.1. RENDIMIENTO DE PRODUCCION DE NTC

Se realizaron las primeras pruebas dopaje con la piridina, heteroátomo de Nitrógeno para poder cuantificar los rendimientos de producción de NTC en base al cambio en la concentración del heteroátomo que de acuerdo a nuestra tabla de diseño de experimentos se varían las concentraciones desde el 5% hasta el 20%.

Los resultados de dichas pruebas anexándole una prueba de blanco para tener una muestra de la cual comparar fueron:

Tabla 8. Rendimiento de producción de NTC dopados con Piridina

%V HETEROATOMO (PIRIDINA)	NTC obtenidos (g)
0	0.8221
5	0.1023
12.5	0.0358
20	0.0131

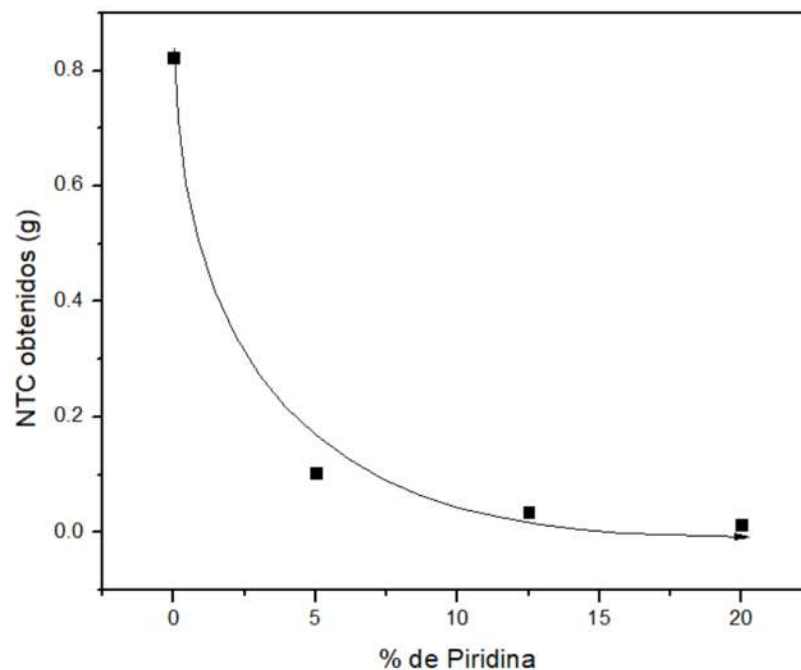


Fig. 57. Gráfico de rendimiento de producción de NTC dopados con Piridina

Se realizó también la tendencia que se tiene de producción de NTC usando como precursor de N, el imidazol, arrojando los siguientes resultados:

Tabla 9. Rendimiento de producción de NTC dopados con Imidazol

%V heteroatomo	NTC obtenidos (g)
0	0.54
2.5	0.145
5	0.095
7.5	0.054
12.5	0.011

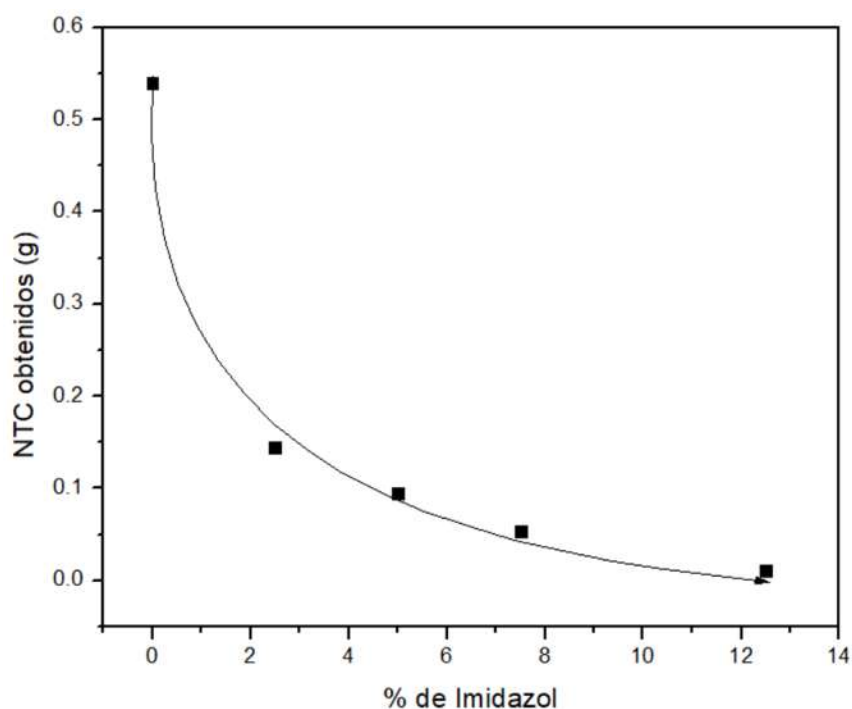


Fig. 58. Gráfico de rendimiento de producción de NTC dopados con Imidazol

Se puede apreciar que el rendimiento de producción de NTC se ve ampliamente afectado por la presencia de precursores de N y puede deberse a la competencia por los sitios activos o a las etapas de crecimiento de los NTC en donde el N obstruye la nucleación del carbono para la formación de los nanotubos. Así como también visiblemente se aprecia que estos reactivos espesan la solución a nebulizar provocando que el sistema de nebulización se tape y no se logre terminar al 100% la reacción.

8.2. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA A NTC FUNCIONALIZADOS

Como se demostró en la metodología, la funcionalización de los NTC obtenido de aguarrás es necesaria para los análisis de adsorción, ya que se necesita que tengan la propiedad de dispersión. De acuerdo a la bibliografía, el tratamiento con ácidos a los nanotubos los provee de grupos funcionales que los hacen dispersables en agua, es entonces que se buscara que grupos funcionales son los que se introducen al NTC por estos tratamientos.

El análisis infrarrojo se realizó en cada etapa de la metodología de funcionalización para determinar que grupos funcionales se forman en cada una. El análisis se presenta en dos secciones para poder identificar de una mejor manera las señales arrojadas por el equipo en donde la primera sección compre las longitudes de onda de 1000 a 2000 cm^{-1} y la segunda comprende de 2800 a 3800 cm^{-1} .

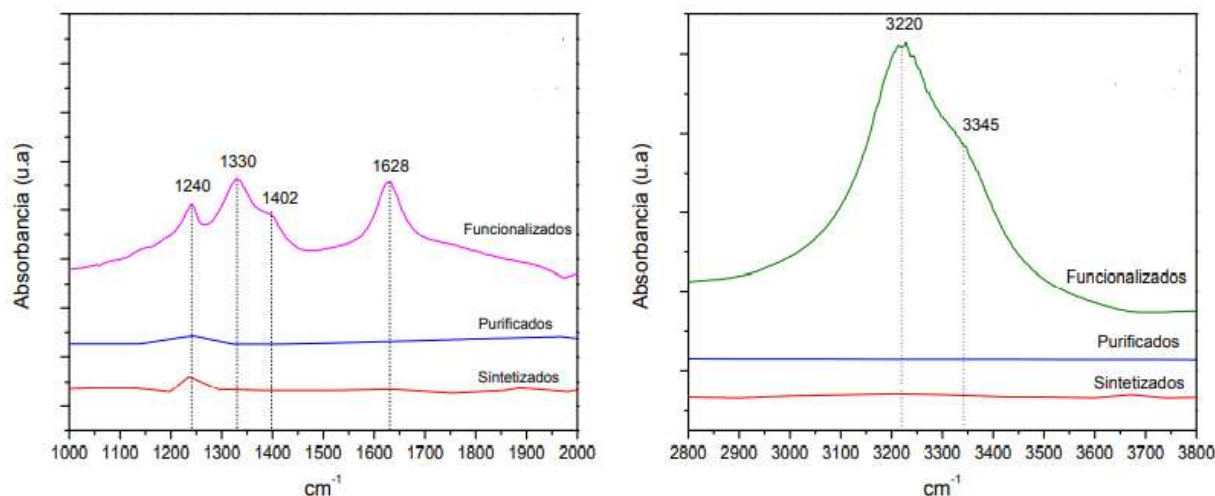


Fig. 59. Señales de grupos funcionales presentes en NTC sintetizados, purificados y funcionalizados por FTIR

Se puede observar que en las dos secciones los NTC sintetizados y purificados obtenidos en las etapas 1 y 2 del tratamiento no producen ninguna señal que apunte a la presencia de algún grupo funcional. Por otro lado, los NTC funcionalizados en la etapa 3 ya presenta señales que indican la presencia de grupos funcionales asociados a la superficie de los NTC. En la imagen de la izquierda se detectan señales en 1240, 1330, 1402 y 1608 cm^{-1} las cuales indican la presencia de dímeros carboxílicos que interactúan entre si por puentes de hidrogeno. En la imagen de la derecha se aprecian señales en 3220 y 3345 cm^{-1} , señales características de grupos hidroxilo asociados a grupos carboxilos que interactúan por puentes de hidrogeno. [58]

De este análisis infrarrojo se denota que los NTC sintetizados y purificados en las etapas 1 y 2 carece de grupos funcionales ya que no arrojan señales de alguno, por ende, su dispersión en agua es imposible, pero, por otro lado, los NTC funcionalizados en la etapa 3 arrojan señales de formación de grupos funcionales hidroxilo y carboxilo, producidos por el tratamiento con ácido sulfúrico por lo cual son más polares y ya logran una buena dispersión en agua. [57]

En la siguiente tabla se adjuntan señales detectadas en IR y su significado:

Tabla 10. Señales de IR y su significado

Grupos funcionales	Regiones, cm^{-1}	Posición en el espectro
O-H enlazados por puentes de hidrogeno	3550-3230	3345
-OH asociados a ácidos carboxílicos (estiramiento)	3300-2500	3220

Estiramiento C=O intermolecularmente unidos mediante puentes de hidrogeno	1680-1640	1628
Banda combinada debido al estiramiento C-O y la deformación O-H en ácidos carboxílicos	1440-1395	1402
Estiramiento C-O en ácidos carboxílicos	1330-1210	1240

8.3. RESULTADOS DE ESPECTROSCOPIA RAMAN

Las muestras de nanotubos de carbono puros y dopados fueron analizadas en un Espectrofotómetro Raman (Dilor Labram Model) equipado con un láser de 20 mW He-Ne emitiendo a 632.8 nm con un filtro holográfico de Kaiser Optical Systems, Inc. (modelo Super Notch-Plus) para poder identificar las nanoestructuras de carbono crecidas sobre la superficie del catalizador. Todas las muestras fueron analizadas a temperatura ambiente.



Fig. 60. Espectrofotómetro Raman utilizado para caracterizar los NTC de este proyecto

Los análisis Raman de nanoestructuras de carbono en general arrojan picos o señales características dependiendo de la cristalinidad y amorfismo de las estructuras, así como su forma. En la siguiente figura se muestra un ejemplo de señales para diferentes nanoestructuras:

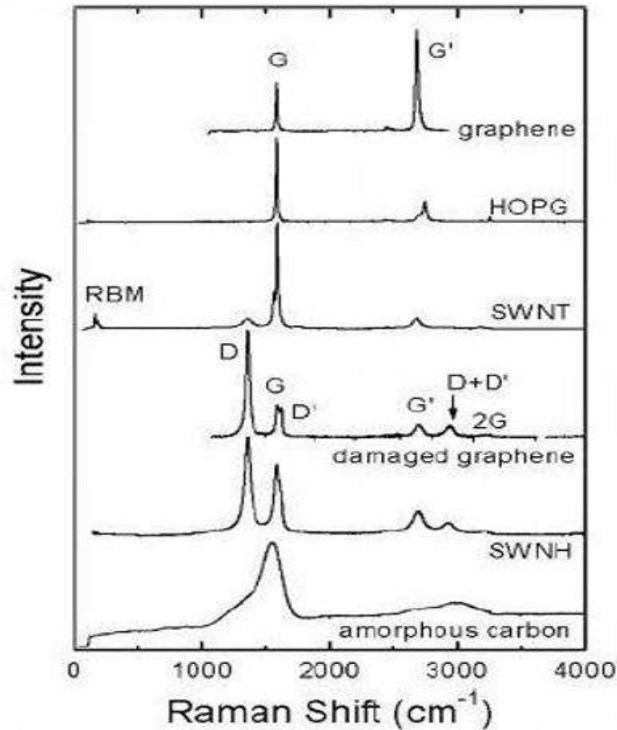


Fig. 61. Señales características de algunos materiales nanoestructurados

Las señales comunes que se pueden apreciar en un material nanoestructurado de carbono son las siguientes:

8.3.1. BANDA G

El estiramiento de los enlaces C-C en materiales grafíticos da lugar a esta señal, la cual es común en todos los materiales carbonados con hibridación sp^2 . Se presenta en 1582 cm^{-1} .

8.3.2. BANDA G'

Todos los materiales de carbono con hibridación sp^2 exhiben una fuerte banda Raman en el rango de $2500\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$. Como se muestra en la fig, las líneas G y G' son la huella dactilar distintiva de los materiales de carbono grafíticos con hibridación sp^2 .

8.3.3. RADIAL BREATHING MODE (RBM)

Es la señal principal para identificar SWCNT, varía alrededor de la zona de los $248/d\text{ cm}^{-1}$. Donde d es el diámetro del nanotubo.

8.3.4. BANDA DE DEFECTOS D Y D'

Destacan la presencia de desorden de la estructura gráfica de carbono, aparecen en 1345 y 1626 cm^{-1} aproximadamente. [28]

8.3.5. ESPECTROS RAMAN

Estos espectros nos permitirán observar las señales características de los materiales nanoestructurados de carbono con hibridación sp^2 , así como poder determinar su cristalinidad. En el caso de los NTC dopados se espera que se tengan picos de defectos altos como un efecto sustitucional por la sustitución de átomos de carbono por de nitrógeno en la red del nanotubo.

8.3.5.1. NANOTUBOS DE CARBONO PUROS Y FUNCIONALIZADOS

Se tiene referencias bibliográficas sobre NTC producido a base de α -pineno en donde su cristalinidad es muy alta [57]. En este proyecto se usó el Aguarrás, una sustancia extraída del pino con un porcentaje mayoritario de α -pineno con un 84-87% por lo cual se espera que los NTC producidos sean también de una alta cristalinidad.

Se tienen dos relaciones importantes para el análisis de las señales dadas por los espectros Raman para los materiales nanoestructurados de carbono donde se hace uso de sus intensidades D, G y G' . La relación I_D/I_G nos dicta que tan cristalino es nuestro material, entre menor sea el valor, más cristalino es puesto que el valor del pico D (pico de defectos) es mucho menor. La relación $I_{G'}/I_G$ que nos indica la rugosidad en la superficie del NTC, es decir, del ordenamiento alineado de las paredes desde la superficie hasta el interior.

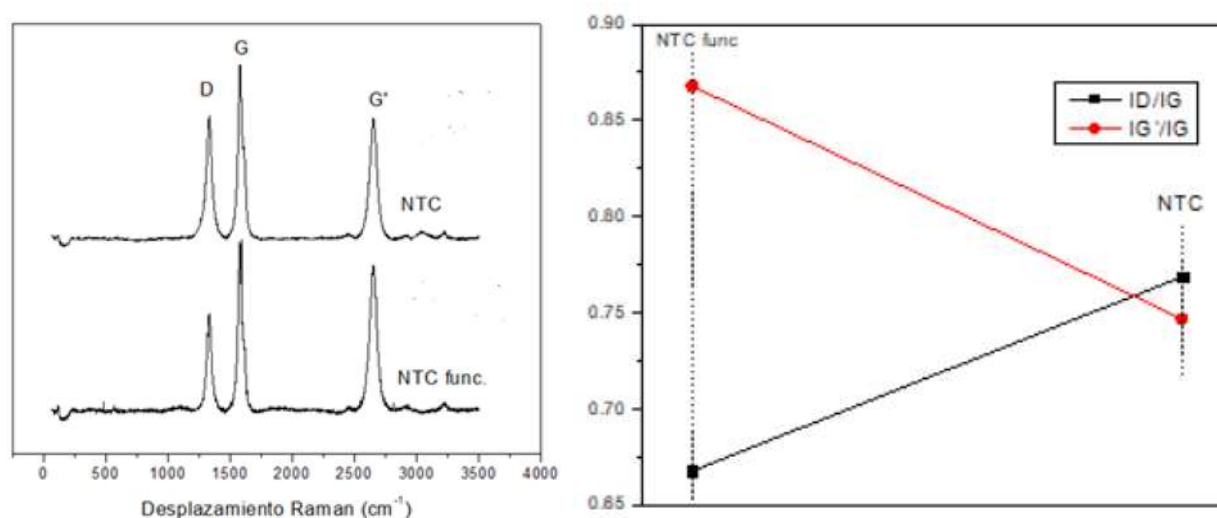


Fig. 62. Espectros Raman de NTC puros y funcionalizados

Como se puede observar en la comparación de los espectro de los NTC puros y funcionalizados, el valor de cristalinidad disminuye cristalinidad pudiéndose deber a que el tratamiento de funcionalización que es con ácidos retira el hierro provocando un reacomodo en las capas del nanotubo, aumentando su cristalinidad, así como también el valor de la relación $I_{G'}/I_G$ debido al

reacomodo y alineamiento de las capas de los NTC ya sea por el efecto del retiramiento del hierro o por el efecto térmico del calentamiento en cada etapa de funcionalización.

Tabla 11. Valores de las relaciones I_D/I_G y $I_{G'}/I_G$ para NTC puros y funcionalizados

Material	I_D/I_G	$I_{G'}/I_G$
NTC	0.7664	0.747
NTC funcionalizados	0.668	0.868

De acuerdo a el análisis de cristalinidad de los NTC de α -pineno [57] con un valor de cristalinidad de 0.43 para NTC puros y 0.31 para NTC funcionalizados, en comparación con los obtenidos en este proyecto de aguarrás que fueron 0.769 y 0.668 respectivamente puede deberse a la presencia de otros componentes en el aguarrás, ya que este es una mezcla de α -pineno (84-87%), β -pineno (3-10%) y otros terpenos (resto de porcentaje), que estos provoquen un mayor grado de amorfismo en la estructura reduciendo la cristalinidad del nanotubo.

8.3.5.2. NANOTUBOS DE CARBONO DOPADOS CON PIRIDINA

De acuerdo a la bibliografía, el cambio de átomos de carbono por átomos de nitrógeno en el dopaje se tiende a representar como un defecto cristalino sustitucional a la hora de realizar un estudio Raman, por ende, se espera que los espectros presenten unos picos de defectos altos.

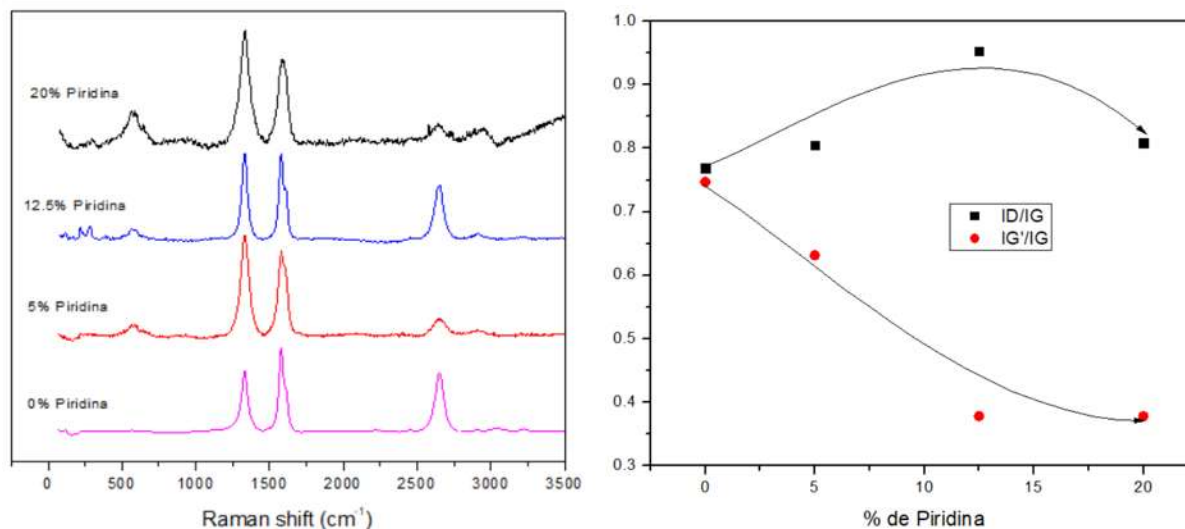


Fig. 63. Espectros Raman de NTC dopados con Piridina

Como se puede apreciar en la figura anterior, se tienen picos de la banda D con un valor alto a comparación de los NTC puros, por ende, al hacer esta comparación de espectros se tiene la certeza que hubo una sustitución de átomos de carbono por átomos de nitrógeno.

Tabla 12. Valores de las relaciones I_D/I_G y $I_{G'}/I_G$ para NCD con Piridina

Material	I_D/I_G	$I_{G'}/I_G$
NTC puros	0.768	0.747
NCD con Piridina al 5%	0.8046	0.6316
NCD con Piridina al 12.5%	0.9529	0.3784
NCD con Piridina al 20%	0.8084	0.3785

Esta alteración a la red del nanotubo también se ve representada por los cambios en las relaciones de cristalinidad y rugosidad, donde los valores comparados con los de los NTC puros, aumentaron siendo los NTC menos cristalinos y con un valor de rugosidad reducido por lo que el apilamiento de las paredes será más desordenado.

8.3.5.3. NANOTUBOS DE CARBONO DOPADOS CON IMIDAZOL

Al igual que con los NTC dopados con nitrógeno, se hizo un estudio de manera similar, pero con Imidazol, otro precursor de nitrógeno.

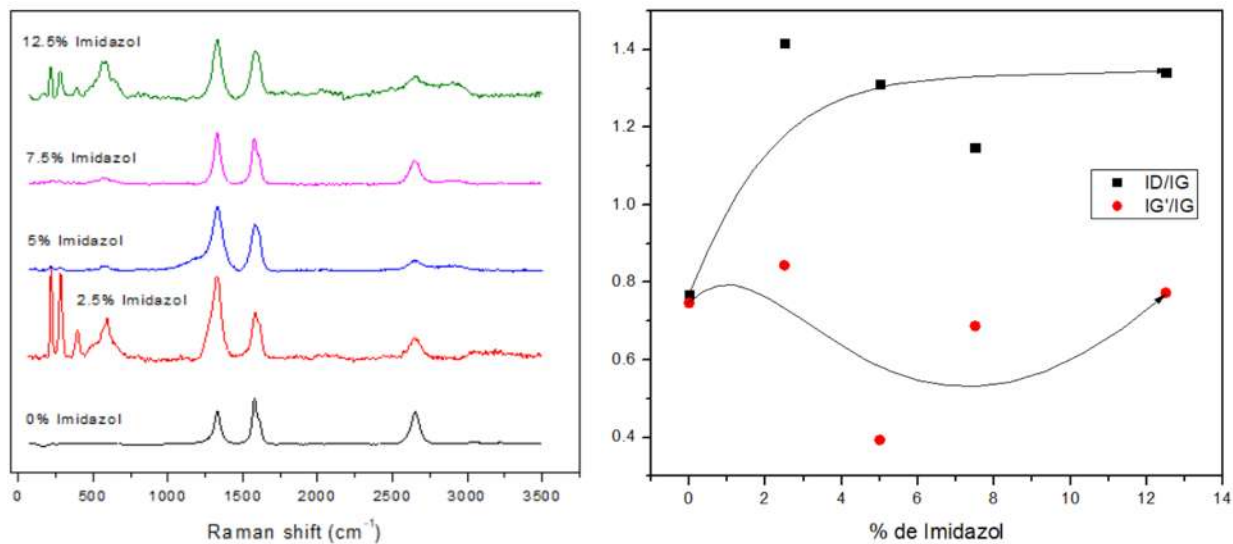


Fig. 64. Espectros Raman de NTC dopados con Imidazol

Como se mencionó en los NTC de piridina, sucede lo mismo en estos de Imidazol puesto que al momento de sustituir los átomos de carbono por nitrógeno, este se muestra como un defecto cristalino sustitucional. Así como presenta menos cristalinidad y menos rugosidad puesto que para la disolución del Imidazol se necesitó emplear una cantidad pequeña de etanol, puesto que el Imidazol no se disuelve en el aguarrás. Esto a su vez favorece a el amorfismo de la estructura cristalina provocando que los picos de defectos sean muy intensos.

Tabla 13. Valores de las relaciones I_D/I_G y $I_{G'}/I_G$ para NCD con Imidazol

Material	I_D/I_G	$I_{G'}/I_G$
NTC puros	0.769	0.747
NCD con Imidazol al 2.5%	1.4172	0.844
NCD con Imidazol al 5%	1.3105	0.3936
NCD con Imidazol al 7.5%	1.1481	0.6871
NCD con Imidazol al 12.5%	1.3411	0.773

De acuerdo a la comparación entre los NTC de Piridina e Imidazol, resulta ser que el Imidazol es bastante más agresivo a la hora de alterar la cristalinidad de los NTC puesto que los valores de la relación I_D/I_G pasaron desde el 0.67 de los NTC puros hasta valores arriba de 1.2 de los de Imidazol.

8.4. RESULTADOS DE MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM)

Se realizo el análisis correspondiente a las muestras de NTC dopados con Piridina resultando en las siguientes imágenes:

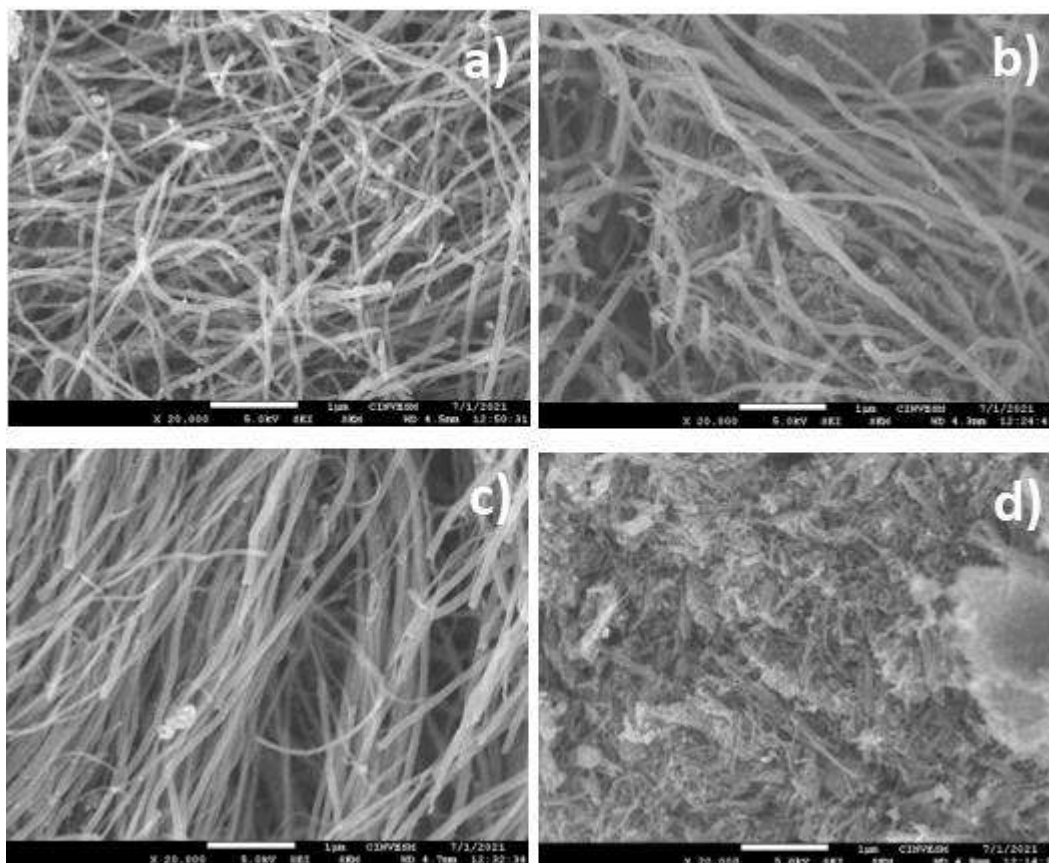


Fig. 65. Imágenes SEM de NTC dopados con Piridina. a) NTC puros. b) NTC al 5%.de Piridina c) NTC al 12.5% de Piridina. d) NTC al 20% de Piridina

Como se puede apreciar en la fig. 65. En los diferentes incisos se tienen la comparación de la morfología de los NTC sintetizados haciendo uso de Piridina a diferentes concentraciones como dopante contra NTC puros donde se puede apreciar el decremento en el número de paredes concéntricas formadas, así como su diámetro y longitud a causa de del incremento en el valor de la concentración de Piridina. Como se discutió en la fig. 57. Donde se precia la caída de rendimiento de producción de NTC con el incremento de la concentración de Piridina pudiéndose deber a la competencia que se lleva a cabo al momento del crecimiento donde los átomos de Nitrógeno sustituyen a los átomos de carbono en la nucleación del NTC provocando este decremento, así como también el decremento en la cristalinidad del NTC.

8.5. RESULTADOS DE MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION (TEM)

Se uso un Microscopio Electrónico de Transmisión de Alta Resolución marca JEOL modelo JEM-2200FS del Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV) de la ciudad de Chihuahua, Chihuahua operando a 200 kV equipado con un filamento de emisión de tungsteno con un poder de resolución aproximado de 1 Armstrong.

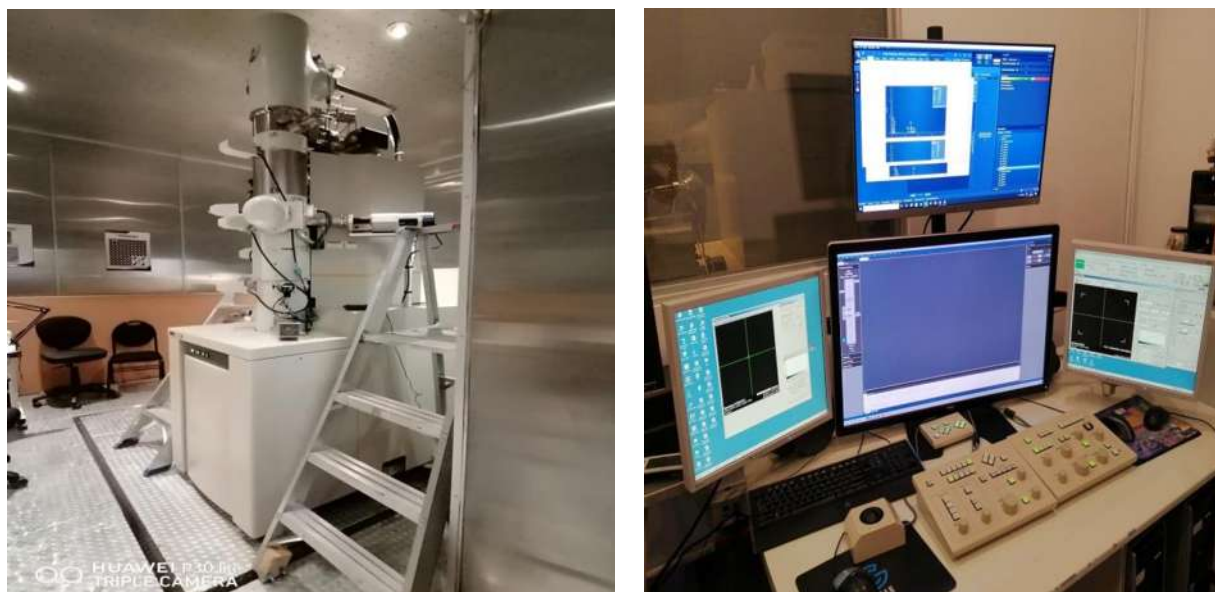


Fig. 66. Microscopio Electrónico de Transmisión utilizado para el análisis de las muestras de NTC

Las muestras de NTC puros y dopados fueron analizadas en este equipo con el fin de conocer su morfología, así como en el caso de los NTC dopados con nitrógeno, corroborar la presencia del dopaje con su característica forma bambú.

8.5.1. NANOTUBOS DE CARBONO PUROS

Se usaron NTC puros para tener una visualización del cambio al momento de realizar el dopaje con Piridina e Imidazol, para esto se tienen las siguientes imágenes:

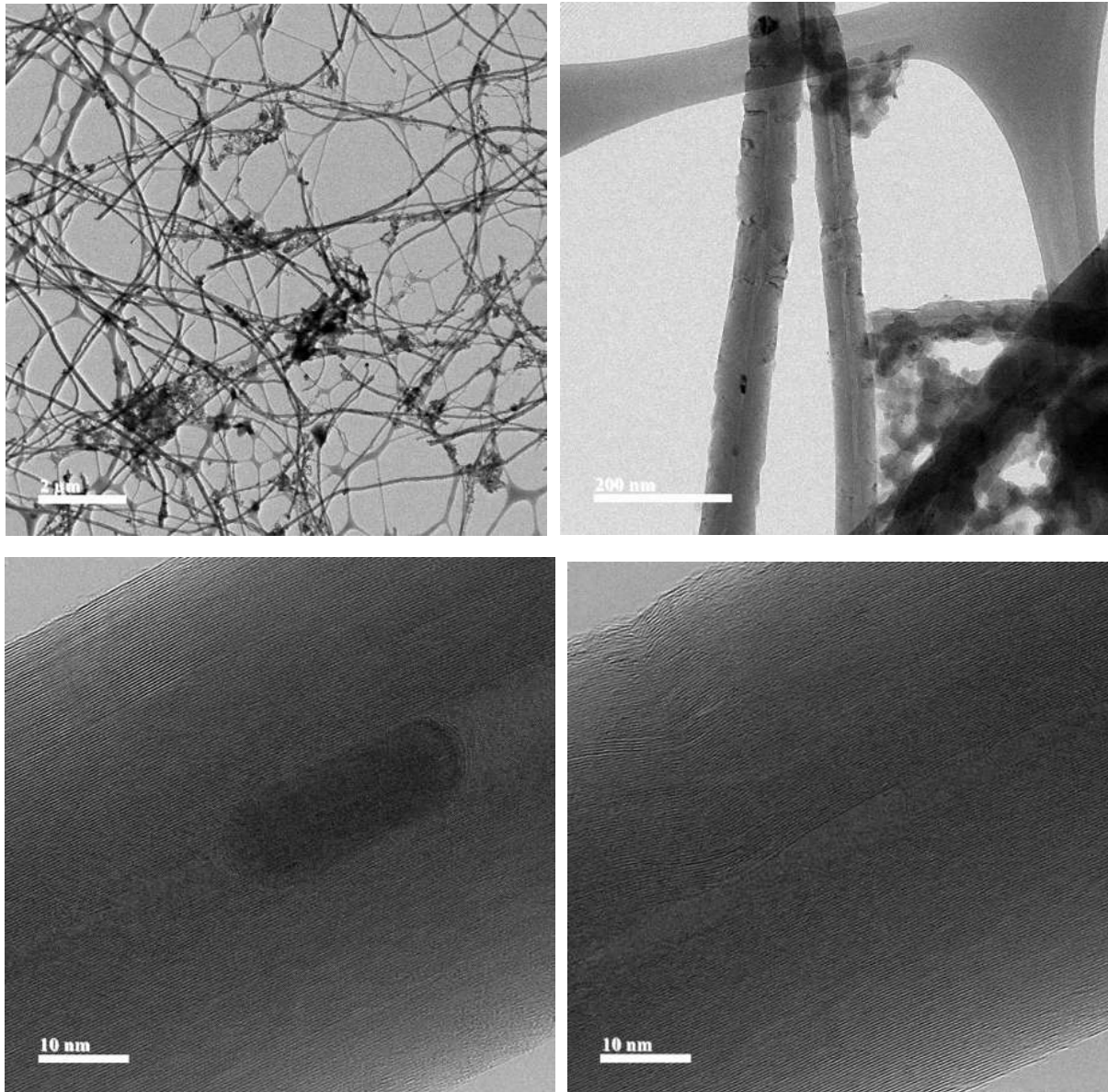


Fig. 67. Imágenes TEM de NTC puros de aguarrás

Con la ayuda de Digital Micrograph se pudieron realizar mediciones de los NTC con tratamientos de imagen en base a Transformadas de Fourier donde se determinaron los siguientes valores:

- Distancia interplanar: 0.34 nm
- Diámetro de nanotubo: variando en un rango de 55 a 90 nm
- Numero de paredes: variando en un rango de 60 a 90 paredes concéntricas

Se puede apreciar que los NTC sintetizados usando solo aguarrás y ferroceno como catalizador tienen muy buen arreglo y alineamiento de las paredes, así como una gran longitud.

8.5.2. NANOTUBOS DE CARBONO DOPADOS CON PIRIDINA

En la fig. 68 se presentan los análisis de Microscopia electrónica de Transmisión (TEM) para los NCD dopados con Piridina a diferentes concentraciones sintetizados por Spray Pirolisis. En la fig. 68a se observan los NTC puros con una formación de paredes con mucha alineación y pocos defectos debido a las condiciones optimas de reacción para lograr la mayor cristalinidad y menos amorfismo. En la fig. 68b se observan los NCD con Piridina al 5% en donde se aprecia el comienzo en la formación de los compartimientos, pero sin concluirse debido a la poca adición del Nitrógeno a causa del bajo porcentaje en la molécula de Piridina. en la fig. 68c se observan los NCD con Piridina al 12.5% donde se aprecia una mayor formación de compartimientos debido al incremento de la concentración de Nitrógeno. En la fig. 68d se observan la formación de compartimientos tipo bambú notoriamente visibles por el incremento en la concentración de Nitrógeno en los NCD.

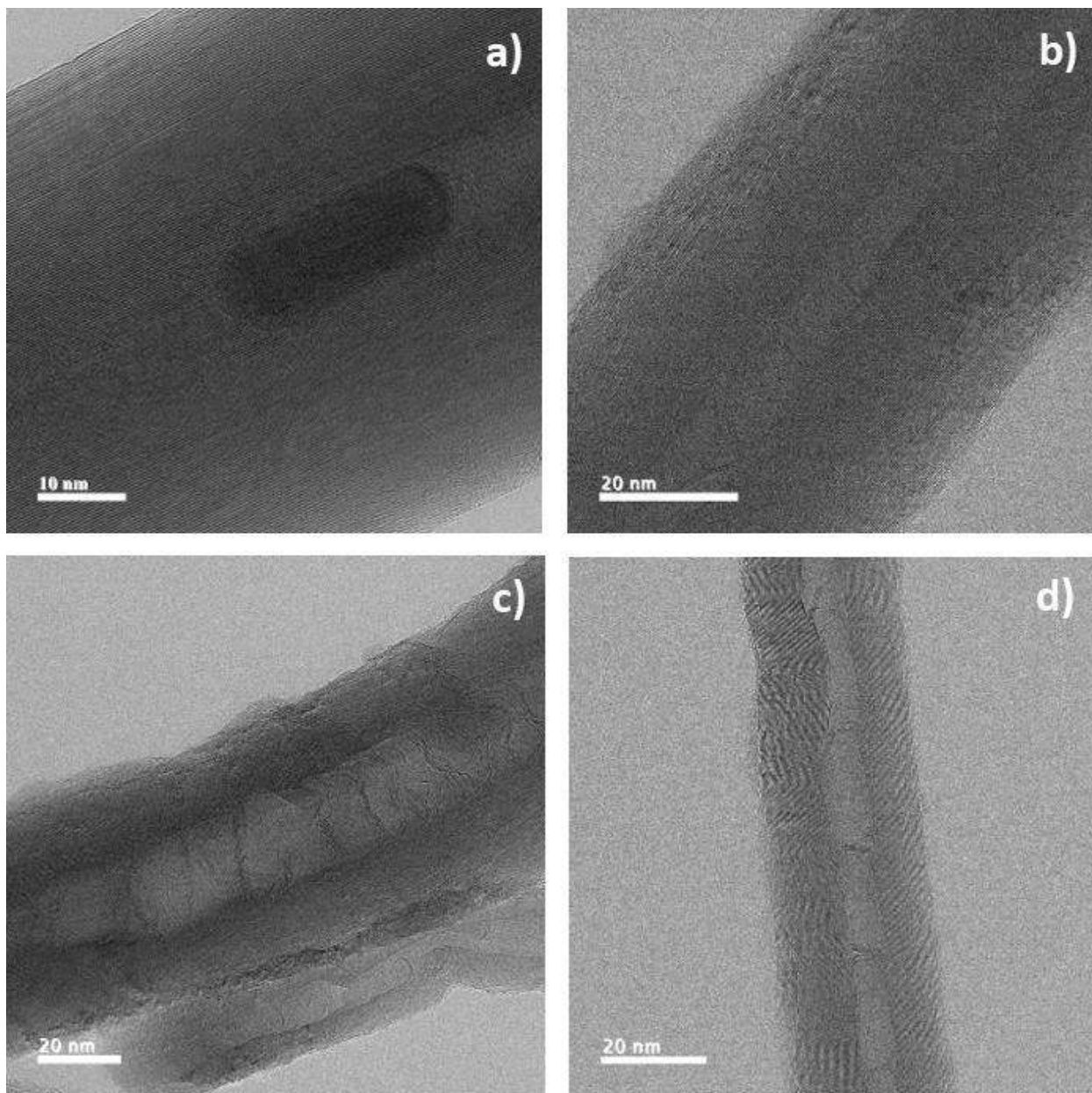


Fig. 68. Imágenes TEM de los NTC dopados con Piridina. a) NTC puros b) NCD con Piridina al 5% c) NCD con Piridina al 12.5% d) NCD con Piridina al 20%

Con ayuda del software Digital Micrograph se calculó la distancia interplanar, el número aproximado de paredes y de tamaño de los compartimentos de la estructura tipo bambú.

En la tabla 14 donde se aprecia que, a mayor concentración de Piridina, el diámetro y el número de paredes del NTC dopado tienden a disminuir puesto que, al momento del crecimiento, los átomos de nitrógeno que se introducen en la red del NTC tienden a competir con la nucleación

de los átomos de carbono propiciando a que haya menos formación del mismo, y creando más desorden en el alineamiento de las paredes.

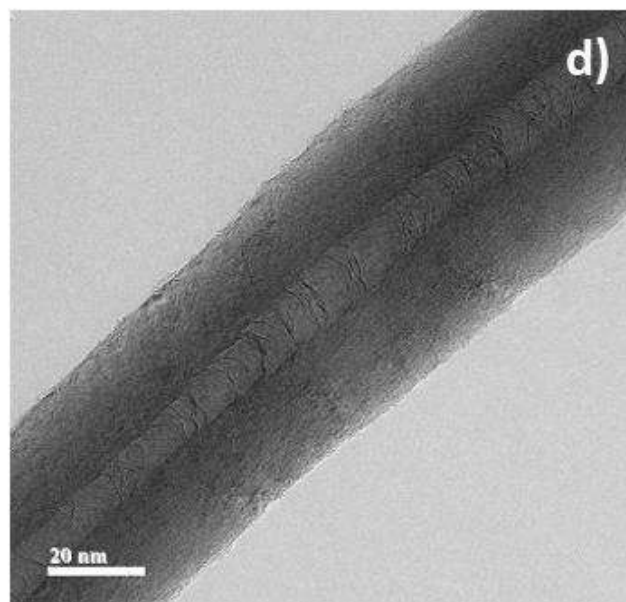
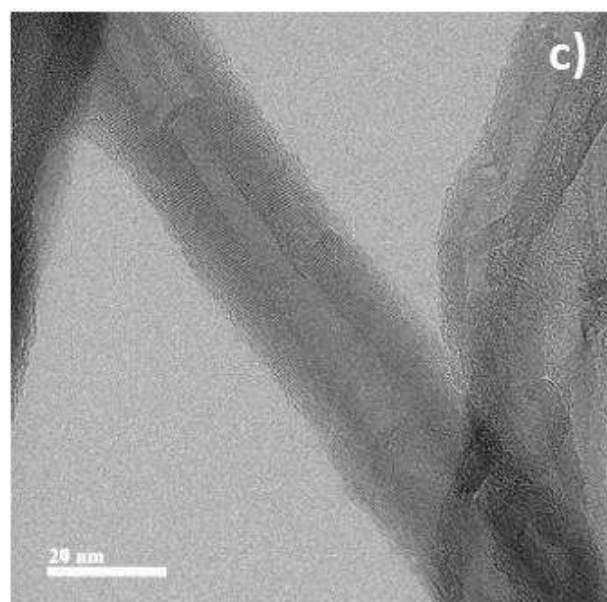
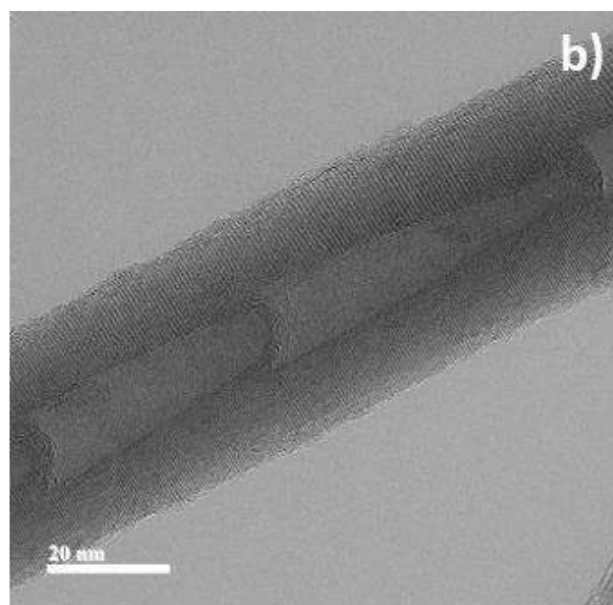
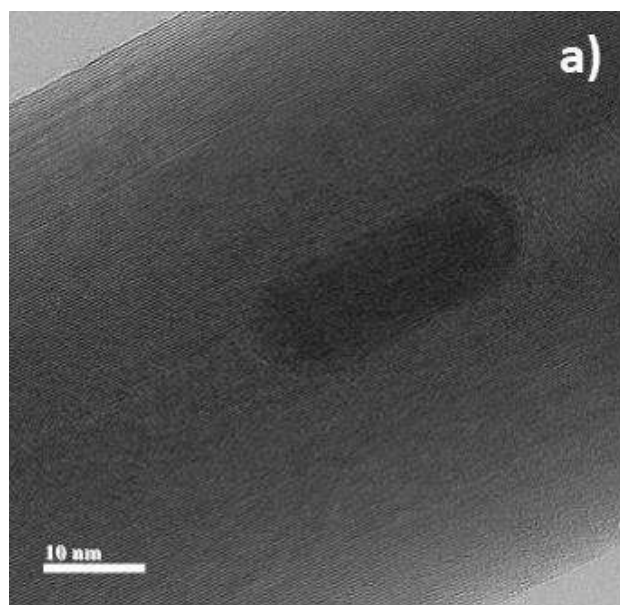
Tabla 14. Cálculos sobre las imágenes TEM de los NTC dopados con ayuda de Digital Micrograph

Concentración de piridina (%)	Diámetro (nm)	Numero de paredes	Tamaño de compartimientos (nm)
5	100.5 – 56	70 – 45	40 - 10
12.5	48 – 22	40 – 17	40 - 10
20	28 - 13	20 - 5	60 - 20

8.5.3. NANOTUBOS DE CARBONO DOPADOS CON IMIDAZOL

Se realizó el mismo análisis de Microscopía Electrónica de Trasmisión (TEM) para los NCD con Imidazol a diferentes concentraciones con el fin de observar los efectos de la presencia del Imidazol en la reacción por el hecho de que el Imidazol tiene un mayor porcentaje de Nitrógeno en su estructura molecular que la Piridina.

En la fig. 69 se presentan los resultados del análisis TEM de los NCD dopados con Imidazol a diferentes concentraciones. En la fig. 69a se aprecian NTC puros de aguarrás con alto grado de cristalinidad y alineamiento de pared. En la fig. 69b se aprecian los NCD con Imidazol al 2.5% mostrando claramente como el aumento en la concentración de Nitrógeno en la molécula del Imidazol se ve reflejado en compartimientos visibles a comparación de la concentración mas baja de los NCD con Piridina. En las fig. 69c-d se aprecian los NCD con Imidazol al 5 y 7%, respectivamente donde se observa la frecuencia con la que los compartimientos se forman en función del aumento en concentración del Imidazol. En la fig. 69e-f se presentan NCD con Imidazol al 12.5% donde es claramente visible la formación de una red de compartimientos continuos con una elevada frecuencia a causa de la gran concentración de Imidazol agregada.



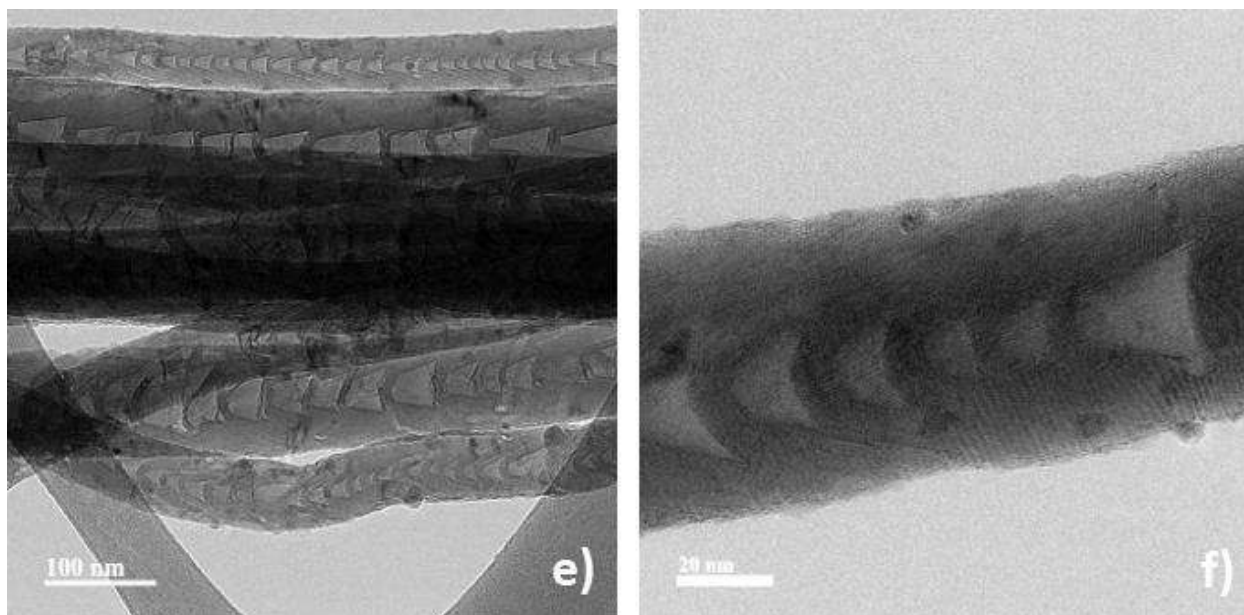


Fig. 69. Imágenes TEM de NCD dopados con Imidazol. a) NTC puros b) NCD con Imidazol al 2.5% c) NCD con Imidazol al 5% d) NCD con Imidazol al 7.5% e-f) NCD con Imidazol al 12.5%

De acuerdo a los resultados de TEM de los NCD con Piridina e Imidazol a diferentes concentraciones se demuestra que la presencia de Nitrógeno como dopante en la síntesis de los NTC afecta directamente el diámetro de tubo y paredes formadas por la competencia que se da al momento de llevarlo el crecimiento del NTC donde los átomos de Nitrógeno entran en la estructura del NTC impidiendo la nucleación de los átomos de carbono y que formen nuevas capas. A su vez se hace la comparación del dopaje con los dos precursores de Nitrógeno donde se aprecia que los NCD con Imidazol presentan estructuras tipo bambú mas completas y frecuentes debido a el porcentaje del Nitrógeno en la molécula de Piridina e Imidazol en la cual equivale al 17.72% y 41.13% respectivamente, siendo una diferencia notoria en base al peso molecular de cada uno.

Por otra parte, se observa que la adición de átomos de Nitrógeno a la reacción de síntesis disminuye la cristalinidad del tubo provocando deformidades en las capas concéntricas y promoviendo el amorfismo. Esto avalado por los resultados de Espectroscopia Raman donde se tienen picos en la banda D de defectos con altas intensidades.

8.6. RESULTADOS DE ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO (TGA)

Para los análisis termogravimétricos de las muestras de NTC puros y dopados se utilizó un equipo Simultaneous Thermal Analyzer STA 6000 de la marca PerkinElmer usando como condiciones:

- Rampa de calentamiento y salida de 10 °C/min
- Atmosfera inerte de Nitrógeno
- Temperatura máxima de 850 °C

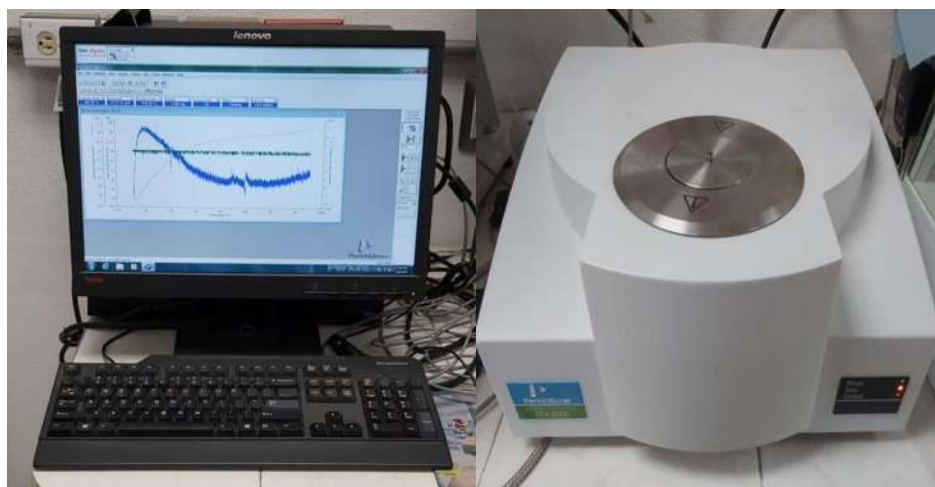


Fig. 70. Equipo de Análisis Termogravimétrico utilizado para análisis las muestras de NTC

Los resultados de cada tipo de NTC se presentan a continuacion.

8.6.1. ANALISIS DE NTC PUROS Y FUNCIONALIZADOS

Se tiene el analisis para NTC puros y funcionalizados como punto de comparacion para el proximo estudio con NTC dopados. Los resultados se muestran con los siguientes graficos:

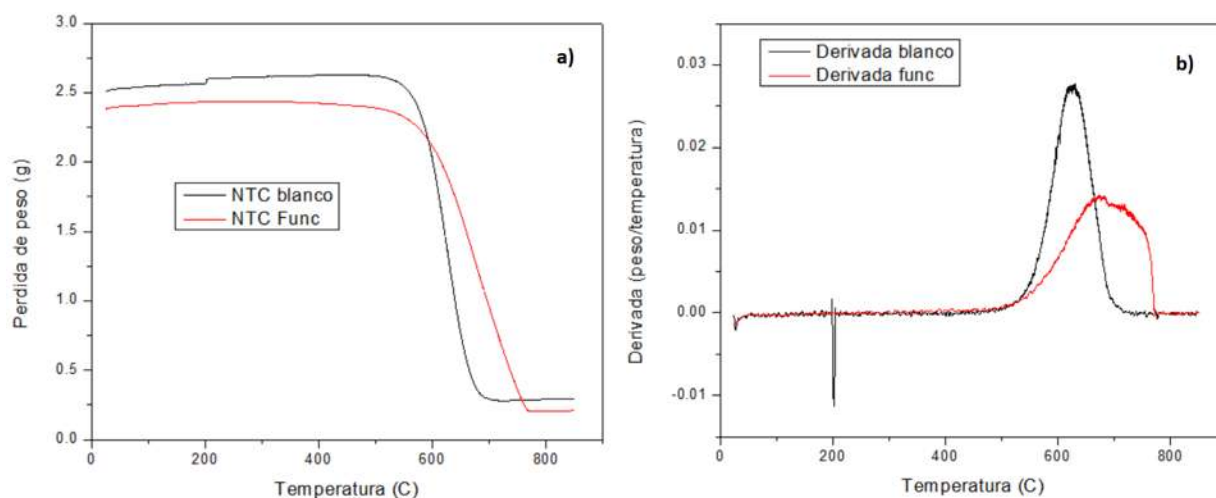


Fig. 71. Análisis Termogravimétrico de los NTC puros y funcionalizados

Como se puede apreciar en los graficos anteriores se tiene la informacion de la estabilidad termica de los NTC puros y funcionalizados. En la fig. 71^a se tiene que la temperatura a la cual empieza la descomposicion es en 531 y 507 °C para los NTC puros y funcionalizados

respectivamente. Se puede apreciar que al momento de la funcionalizacion se pierde estabilidad termica debiendose quiza a la remocion de las particulas de fierro, a el reacomodo de los NTC y a la adicion de los grupos funcionales a la superficie de los tubos debido a los tratamientos acidos a los que se sometieron para lograr una propiedad de dispersion en agua. En la fig. 71b se observa que en la derivada de la masa con respecto a la temperatura, el inicio de la descomposicion se da en 475 y 444 °C respectivamente, y sus temperaturas de oxidacion se dan en 686 y 672°C respectivamente.

Tabla 15. Valores de temperaturas del TGA para NTC puros y funcionalizados

Material	Temperatura de inicio de descomposicion (°C)	Temperatura de oxidacion (°C)
NTC	531	686
NTC funcionalizado	507	672

8.6.2. ANALISIS DE NTC DOPADOS CON PIRIDINA

Los graficos del analisis termogavimetrico de las muestras dopadas con piridina se muestran a continuacion donde en la figura 72a se muestra la perdida de peso de los NTC dopados con piridina respecto a la temperatura donde se aprecia que a mayor concentracion de piridina, estos pierden resitencia termica haciendolos menos resistentes a la temperatura, donde los NTC al 5% de piridina empieza su descomposicion alrededor de 560 °C mientras que los de 12.5% y 20% empiezan su descompisicion a 530 y 460 °C respectivamente. En la figura 72b se muestra la derivada de la perdida de peso respecto de la temperatura en la cual se puede encontrar la temperatura de oxidacion, la cual es laestabilidad termica del material donde el inicio de la descomposicion de los NTC dopados con piridina al 5, 12.5 y 20% comenzo a los 537, 470 y 384 °C, respectivamente. Para la temperatura de oxidacion o de estabilidad termica, de acuerdo al grafico, se tiene que para las concentraciones de NTC al 5, 12.5 y 20% son en 700, 690 y 681 °C repectivamente.

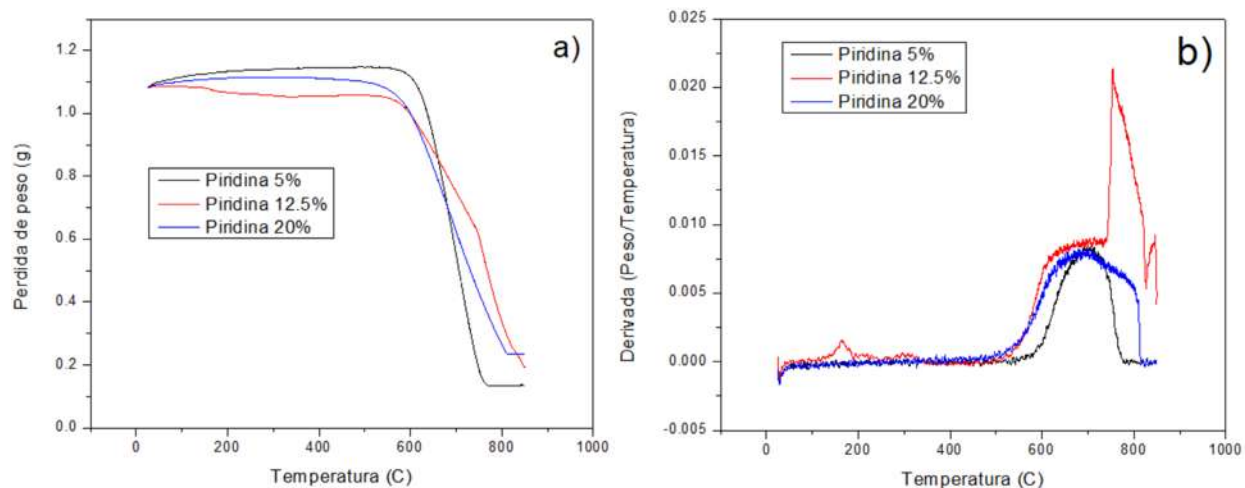


Fig. 72. Análisis Termogravimétricos de los NTC dopados con Piridina. En a) se tiene el porcentaje de masa perdida en función de la temperatura y en b) la derivada de la masa respecto a la temperatura

El cambio de temperaturas de descomposicion en cada concentracion en comparacion con los NTC puros de aguarras se debe a que entre mas cristalinos son los NTC tienen una mayor resistencia termica, por lo cual, al doparlos con precursores de nitrogeno y anadir nitrogenos a su estructura, estos reducen la cristalinidad de los mismos.

Tabla 16. Valores de temperaturas del TGA para NCD con Piridina

Material	Temperatura de inicio de descomposicion (°C)	Temperatura de oxidacion (°C)
NCD con Piridina al 5%	560	700
NCD con Piridina al 12.5%	530	690
NCD con Piridina al 20%	460	681

8.6.3. ANALISIS DE NTC DOPADOS CON IMIDAZOL

De acuaerdo a lo anteriormente explicado se tiene el mismo analisis para los resultados de TGA de las muestras de NTC dopados con Imidazol para realizar una comparacion de los resultados con Piridina indicando cual es el cambio de estos dependiendo de la fuente de Nitrogeno.

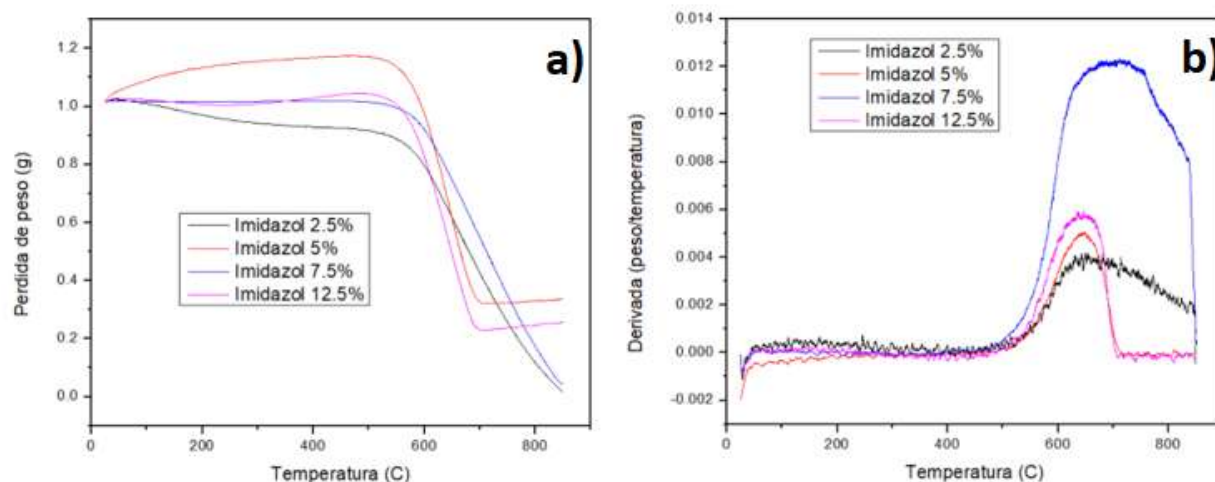


Fig. 73. Análisis Termogravimétricos de los NTC dopados con Imidazol. En a) se tiene la pérdida de masa respecto a la temperatura y en b) la derivada de la masa respecto de la temperatura

De acuerdo a los resultados analizados con el software Origin podemos ubicar las temperatura a las cuales los NTC dopados con Imidazol empiezan a descomponerse. En la figura 73a se aprecia la pérdida de masa de los NTC en función de la temperatura donde se puede observar como la temperatura a la cual se empiezan a descomponer son de 536, 511, 501 y 490 °C para los NTC dopados con Imidazol al 2.5, 5, 7.5 y 12.5% respectivamente donde se resume que a mayor concentración de Imidazol, los NTC pierden resistencia termica. En la figura 73b se muestra la derivada de la pérdida de peso respecto de la temperatura donde podemos ubicar la temperatura donde comienza la descomposicion son de 479, 471, 462 y 444 °C respectivamente para las cuatro concentraciones, ademas de las temperaturas de oxidacion en 649, 646, 636 y 709 respectivamente para las cuatro concentraciones.

Tabla 17. Valores de temperaturas del TGA para NCD con Imidazol

Material	Temperatura de inicio de descomposicion (°C)	Temperatura de oxidacion (°C)
NCD con Imidazol al 2.5%	536	649
NCD con Imidazol al 5%	511	646
NCD con Imidazol al 7.5%	501	636
NCD con Imidazol al 12.5%	409	709

8.7. RESULTADOS DE DIFRACCION DE RAYOS X (XRD)

Esta técnica se realizó con un equipo Difractómetro de Rayos X, Modelo Ultima IV, Marca Rigaku el cual nos ayuda a identificar estructuras cristalinas más detalladas de un material, así como el posicionamiento de los átomos.

8.7.1. ANALISIS DE NTC PUROS Y FUNCIONALIZADOS

Cada muestra analizada con la Difracción de Rayos X es importante ya que cada muestra cristalina tiene su propio espectro característico.

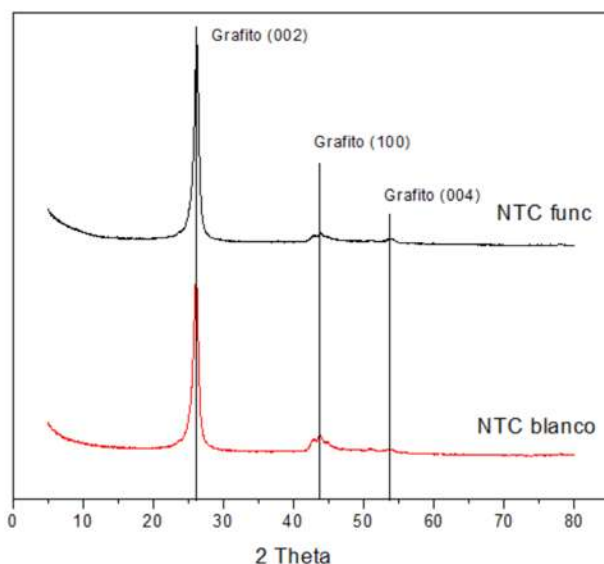


Fig. 74. Espectros XRD de NTC puros y funcionalizados

En la fig. 74 se pueden apreciar los picos característicos de difracción de una muestra cristalina de NTC donde tienen señales en $2\theta = 26^\circ$ el cual es el patrón de difracción (002) del carbón grafítico, así como también otros dos picos en $2\theta = 44$ y 54° correspondientes a los patrones de difracción (100) y (004) de estructuras hexagonales de grafito, respectivamente [59]. Se observa que las intensidades de los picos no son tan diferentes puesto que las síntesis se realizaron a las mismas condiciones de reacción.

Tabla 18. Valores de FWHM del pico (002) para NTC puros y funcionalizados

Material	FWHM (002)
NTC puros	0.7809
NTC funcionalizados	0.9498

8.7.2. ANALISIS DE NTC DOPADOS CON PIRIDINA

Se realizó el mismo análisis para los NTC dopados con Piridina para observar cómo es que cambia su patrón de difracción con la adición de átomos de nitrógeno en la estructura cristalina del NTC.

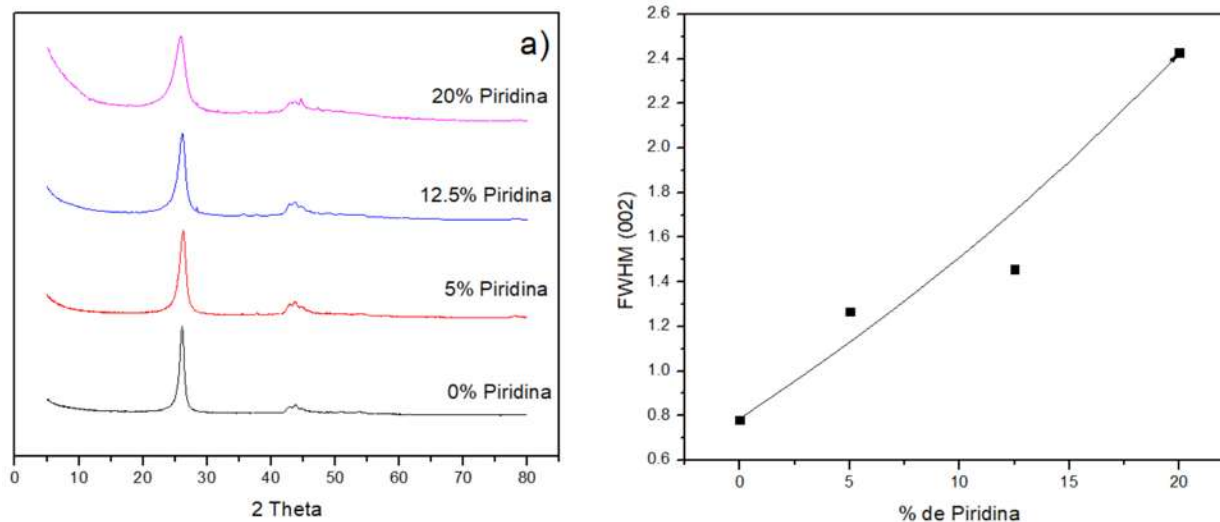


Fig. 75. a) Espectros XRD a varias concentraciones de dopaje con Piridina. b) Comparación de crecimiento del valor de FWHM del pico (002) en función de la concentración de Piridina

En la fig. 75a se puede observar la presencia de los picos característicos de los NTC donde están los picos (002), (100) y (004) del grafito, pero a su vez en este estudio donde ya se realizó un dopaje con Piridina donde la inserción de los átomos de nitrógeno en la red de los NTC es confirmada por la visualización de las imágenes dadas por el análisis TEM, se pueden ubicar otros picos correspondientes a formas conjuntas de nitrógeno con hierro (Fe_xN) entre 35 y 40° . Así como una pequeña intensidad del hierro elemental en 51° [60]. Así como también picos débiles entre 44 y 46° tratándose de carburos de hierro (FeC_x). [59]

En la fig. 75b se puede apreciar el cambio en el ancho medio del pico (002) correspondiente al grafito en donde la intensidad del pico disminuye provocando un mayor ancho indicando que la presencia del nitrógeno incorporado por el dopaje con Piridina provoca desarreglos estructurales en la red cristalina del NTC.

Tabla 19. Valores de FWHM del pico (002) para NCD con Piridina

Material	FWHM (002)
NTC puros	0.7809
NCD con Piridina al 5%	1.2664
NCD con Piridina al 12.5%	1.4563
NCD con Piridina al 20%	2.4272

8.7.3. ANALISIS DE NTC DOPADOS CON IMIDAZOL

Se realizó el mismo estudio para los NTC dopados con Imidazol a diferentes concentraciones con el efecto de observar cómo cambia el dopaje de un mismo heteroátomo en función de su precursor, arrojando los siguientes espectros.

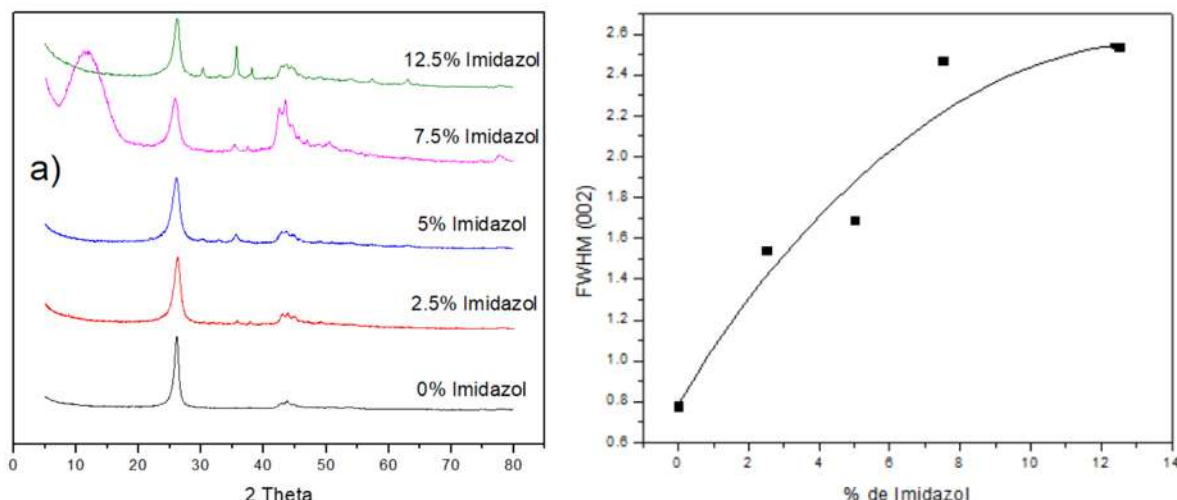


Fig. 76. a) Espectros XRD a varias concentraciones de dopaje con Piridina. b) Comparación de crecimiento del valor de FWHM del pico (002) en función de la concentración de Imidazol

En la fig. 76a se puede observar como de nueva cuenta se tienen los picos característicos de los NTC correspondientes a los planos grafíticos (002), (100) y (004) además de pequeñas intensidades de picos para hierro elemental y carburos de hierro (FeC_x). También se tienen intensidades mas notorias de la presencia de uniones entre nitrógeno y hierro en forma de (Fe_xN) de acuerdo a el aumento en la concentración de Imidazol. Se especula que el pico que se forma alrededor de $2\theta = 32^\circ$ sea debido a una región cristalina en donde se deposita el nitrógeno en el NTC. [61]

En la fig. 76b se aprecia el cambio en el ancho medio del pico (002) en función de la concentración de Imidazol observándose que su intensidad va disminuyendo provocando el aumento del ancho medio de pico debido a que mayores concentraciones de nitrógeno la intensidad de el pico (002) se ve afectado por la disminución del orden grafítico provocada por la incorporación de los átomos de nitrógeno en la red cristalina del NTC.

Tabla 20. Valores de FWHM del pico (002) para NCD con Imidazol

Material	FWHM (002)
NTC puros	0.7809
NCD con Imidazol al 2.5%	1.5408
NCD con Imidazol al 5%	1.6885
NCD con Imidazol al 7.5%	2.4694
NCD con Imidazol al 12.5%	2.539

8.8. RESULTADOS DE ADSORCION DE AZUL DE METILENO (AB9)

Para el análisis de las muestras se usará un Espectrofotómetro UV-vis de la marca HACH DR 5000 con un rango de longitud de onda de 190-1100 nm y una lámpara de tungsteno en atmosfera

gaseosa para el rango visible y una de deuterio para el rango UV, usando celdas de cuarzo para el análisis de las muestras.



Fig. 77. Espectrofotómetro UV-Vis utilizado para análisis la absorbancia de las muestras con colorante

Para los experimentos de adsorción se usarán los NTC sintetizados con dopaje (piridina e imidazol) y sin dopaje (solo de aguarrás) en las cuales se hará una comparación de cual tipo de NTC es mejor adsorbente, y se harán por duplicado para disminuir el error asociado, midiendo a una longitud de onda de 665 nm que es donde se adsorbe el AB9.

8.8.1. CURVA DE CALIBRACION

Para el inicio se requerirá la construcción de una gráfica de adsorción usando solamente agua desionizada y colorante en diferentes concentraciones, como la indica la tabla de la metodología, partiendo desde una concentración de 1 ppm hasta 10 ppm. Se prepararán los frascos con las concentraciones indicadas.



Fig. 78. Soluciones para realizar la curva de calibración

En la fig. 78 se aprecia el cambio de tonalidad de la solución en base a la concentración de Azul de Metileno adicionada a cada una.

Estas muestras se medirán una vez realizadas para medir su absorbancia y poder realizar un gráfico de Concentración de colorante contra la Absorbancia. La fig. 79 es la gráfica resultante de este análisis.

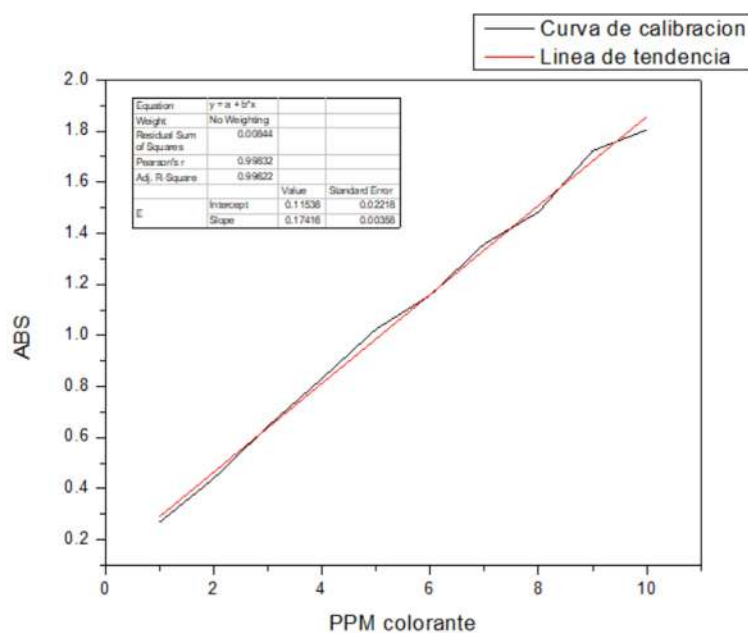


Fig. 79. Gráfica de curva de calibración con ecuación de tendencia

En la cual nos arroja una ecuación de tendencia con un muy buen valor de $R = 0.99622$:

$$y = 0.17416x + 0.11548$$

Donde la y es la Absorbancia y la x es la Concentración en ppm de colorante. Con esta ecuación podremos calcular la concentración de colorante remanente de cada muestra medida a un tiempo “t” determinado, despejando la concentración de la ecuación de tendencia:

$$Concentracion = \frac{ABS - 0.11548}{0.17416}$$

Con cada valor de Absorbancia arrojado por el Espectrofotómetro podremos calcular la concentración de colorante en ese tiempo.

8.8.2. VARIACION DE LA TEMPERATURA CON PH FIJO

Se utilizaron los NTC funcionalizados y los NCD con Piridina al 5% para realizar las pruebas de adsorción con tres valores de temperatura a 10, 25 y 45 °C, respectivamente, manteniendo un valor fijo de pH en cada análisis.

En la fig. 80 se puede apreciar la comparación entre los NTC puros y los NCD con Piridina en la adsorción del AB9 con variación de la temperatura a un pH de 2. En la fig. 80a se observa que los NTC puros presentan a un pH de 2 la temperatura de 25 °C los valores de porcentaje de remoción mas altos, los cuales se presentan en la tabla 13 con un valor de 24.38% y una capacidad de adsorción de 40.6423 mg/g. En la fig. 80b se observan los valores de absorbancia de la adsorción del AB9 con NCD con Piridina donde a una temperatura de 25 °C y un pH de 2 se obtiene el mayor porcentaje de remoción con un valor de 23.63% y una capacidad de adsorción de 39.3982 mg/g. Era de esperarse que los resultados de adsorción a un pH de 2 no fueran buenos puesto que el AB9 (Azul Básico 9 o Azul de Metileno) es un colorante catiónico, por lo tanto, se presenta una menor atracción electrostática entre los grupos funcionales de los NTC y el colorante, además de que se desfavorece la formación de interacciones π - π entre los NTC y el colorante.

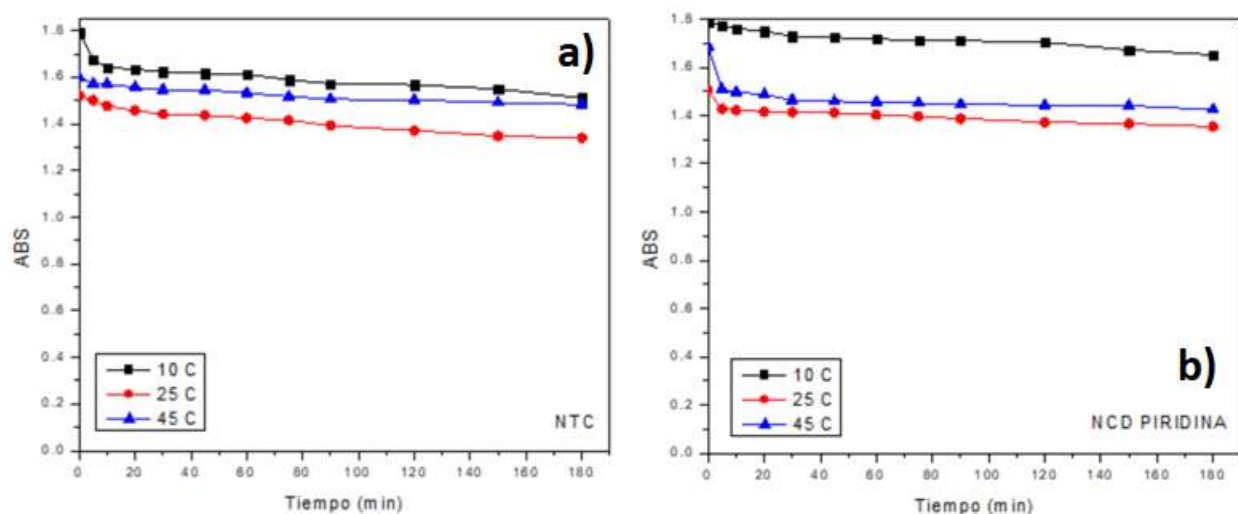


Fig. 80. Variación de la temperatura en la adsorción de AB9 con un pH de 2. a) NTC b) NCD con Piridina

De acuerdo a la tabla 21 los valores de porcentaje de remoción de los NTC puros oscilan en un rango de 14-24% y los valores de porcentaje de remoción de los NCD con Piridina oscilan entre 6-23%.

Tabla 21. Resultados de la capacidad de adsorción y el porcentaje de remoción para la adsorción de AB9 variando la temperatura a un pH de 2

Adsorbente	pH	Temperatura (°C)	q _e (mg/g)	Remoción (%)
NTC	2	10	24.278	14.56
		25	40.6423	24.38
		45	27.0532	16.23
NCD Piridina al 5%		10	10.8804	6.52
		25	39.3982	23.63
		45	32.6037	19.56

En la fig. 81 se observa la comparación de los resultados de adsorción del AB9 entre los NTC puros y los NCD con Piridina, los cuales se realizaron variando la temperatura a un pH fijo de 6. En la fig. 81a se observan los valores de absorbancia de la adsorción del AB9 con NTC puros en la cual el mayor valor de porcentaje de remoción se dio a una temperatura de 45 °C con un valor de 19.16% y una capacidad adsorptiva de 31.9338 mg/g. En la fig. 81b se observan los valores de absorbancia en la adsorción del AB9 con NCD con Piridina donde los mejores resultados fueron a una temperatura de 25 °C con un valor de 19.79% y una capacidad de adsorción de 32.9865 mg/g como se presentan en la tabla 22. Se observa que aun en pH de 6 sigue siendo un valor bajo para que se vea favorecida la atracción electrostática entre el colorante y los NTC.

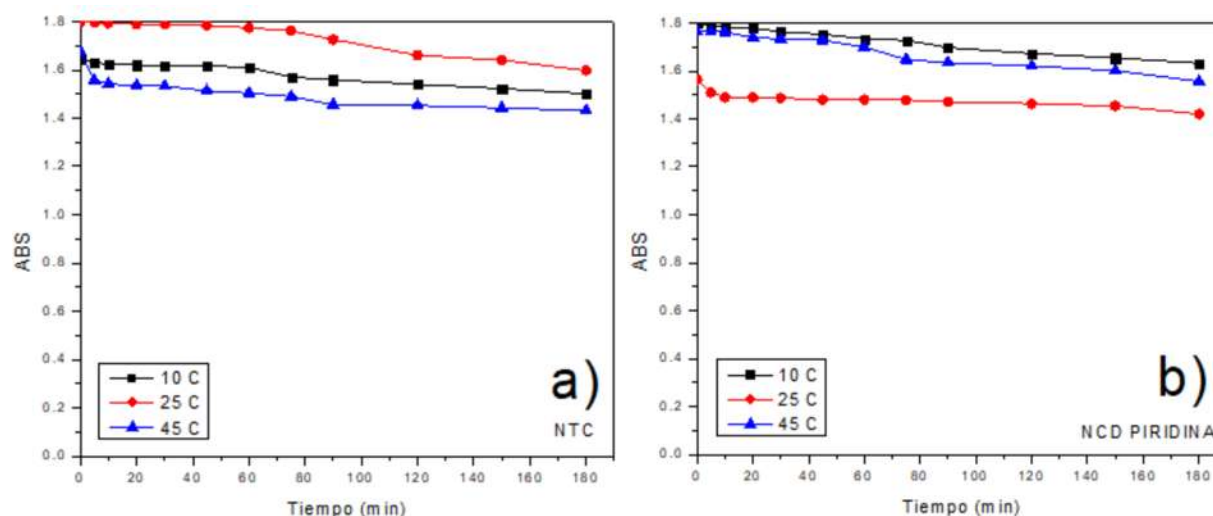


Fig. 81. Variación de la temperatura en la adsorción de AB9 con un pH de 6. a) NTC b) NCD con Piridina

De acuerdo a la tabla 22 se obtuvieron resultados de porcentaje de remoción del AB9 en un rango de 9-19% para los NTC puros y un rango de 7-19% para los NCD con Piridina.

Tabla 22. Resultados de la capacidad de adsorción y el porcentaje de remoción para la adsorción de AB9 variando la temperatura a un pH de 6

Adsorbente	pH	Temperatura (°C)	q _e (mg/g)	Remoción (%)
NTC	6	10	25.235	15.14
		25	16.048	9.62
		45	31.9338	19.16
NCD Piridina al 5%		10	12.6986	7.61
		25	32.9865	19.79
		45	19.9716	11.98

En la fig. 82 se observa la comparación entre los NTC puros y los NCD con Piridina en la adsorción del AB9 con variación en la temperatura a un pH de 13. En la fig. 82a se observan los valores de absorbancia en la adsorción del AB9 en la cual se obtuvo el valor mayor a una temperatura de 45 °C con 90.41% de remoción y una capacidad de adsorción de 150.6943 mg/g. En la fig. 82b se observan los valores de absorbancia en la adsorción del AB9 con NCD con Piridina donde el mejor resultado se obtuvo a una temperatura de 45 °C con un valor de 86.11% de remoción y una capacidad de adsorción de 143.5170 mg/g de acuerdo a los valores presentados en la tabla 23. Se aprecia que aun valor de pH alto se favorece a la atracción electrostática entre el colorante y los NTC dando lugar a que haya una mayor adsorción.

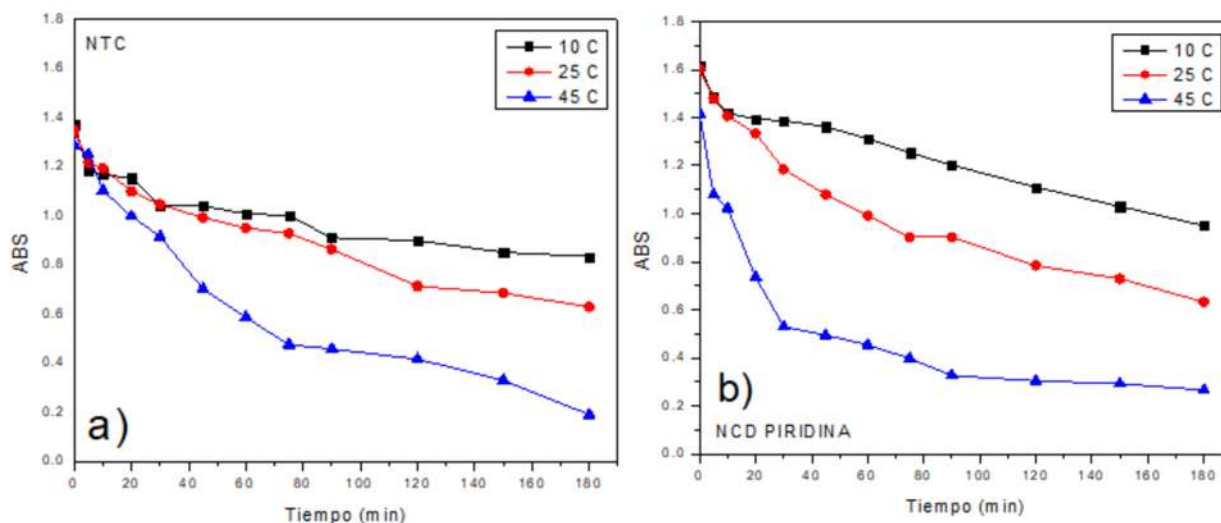


Fig. 82. Variación de la temperatura en la adsorción de AB9 con un pH de 13. a) NTC b) NCD con Piridina

En la tabla 23 se presentan los valores de los resultados de la adsorción del AB9 a un pH de 13 con variación de la temperatura donde el rango de remoción de los NTC puros es de 53-90% y el de los NCD con Piridina es de 46-86%.

Tabla 23. Resultados de la capacidad de adsorción y el porcentaje de remoción para la adsorción de AB9 variando la temperatura a un pH de 13

Adsorbente	pH	Temperatura (°C)	q _e (mg/g)	Remoción (%)
NTC	13	10	89.1609	53.49
		25	108.7789	65.26
		45	150.6943	90.41
NCD Piridina al 5%		10	77.9643	46.77
		25	108.3961	65.03
		45	143.5170	86.11

Se realizó el análisis de adsorción del AB9 con NCD con Imidazol a diferentes concentraciones con variación de la temperatura a un pH fijo de 13. En la fig. 83a se observan los valores de la absorbancia en la adsorción del AB9 con NCD con Imidazol al 2.5% de concentración en donde se obtuvo que la mayor remoción se obtuvo a una temperatura de 45°C con un valor de 97.59% y una capacidad de adsorción de 162.6565 mg/g. En la fig. 83b se muestran los resultados de la adsorción del AB9 con NCD con Imidazol al 5% de concentración en el cual se obtiene la mayor remoción a una temperatura de 45 °C con un valor de 99.83% y una capacidad de adsorción de 166.3887 mg/g. en la fig. 83c se muestran los resultados de la adsorción del AB9 con NCD con Imidazol al 7.5% de concentración donde el mejor resultado fue a una temperatura de 45% con un porcentaje de remoción de 99.89% y una capacidad de adsorción de 166.4844 mg/g presentados en la tabla 16. En base a los resultados de los gráficos de la fig. 81 y la tabla 24 se observa que la adsorción se ve incrementada en función de la concentración de Imidazol en los NCD, así como la rapidez a la cual se adsorbe el colorante.

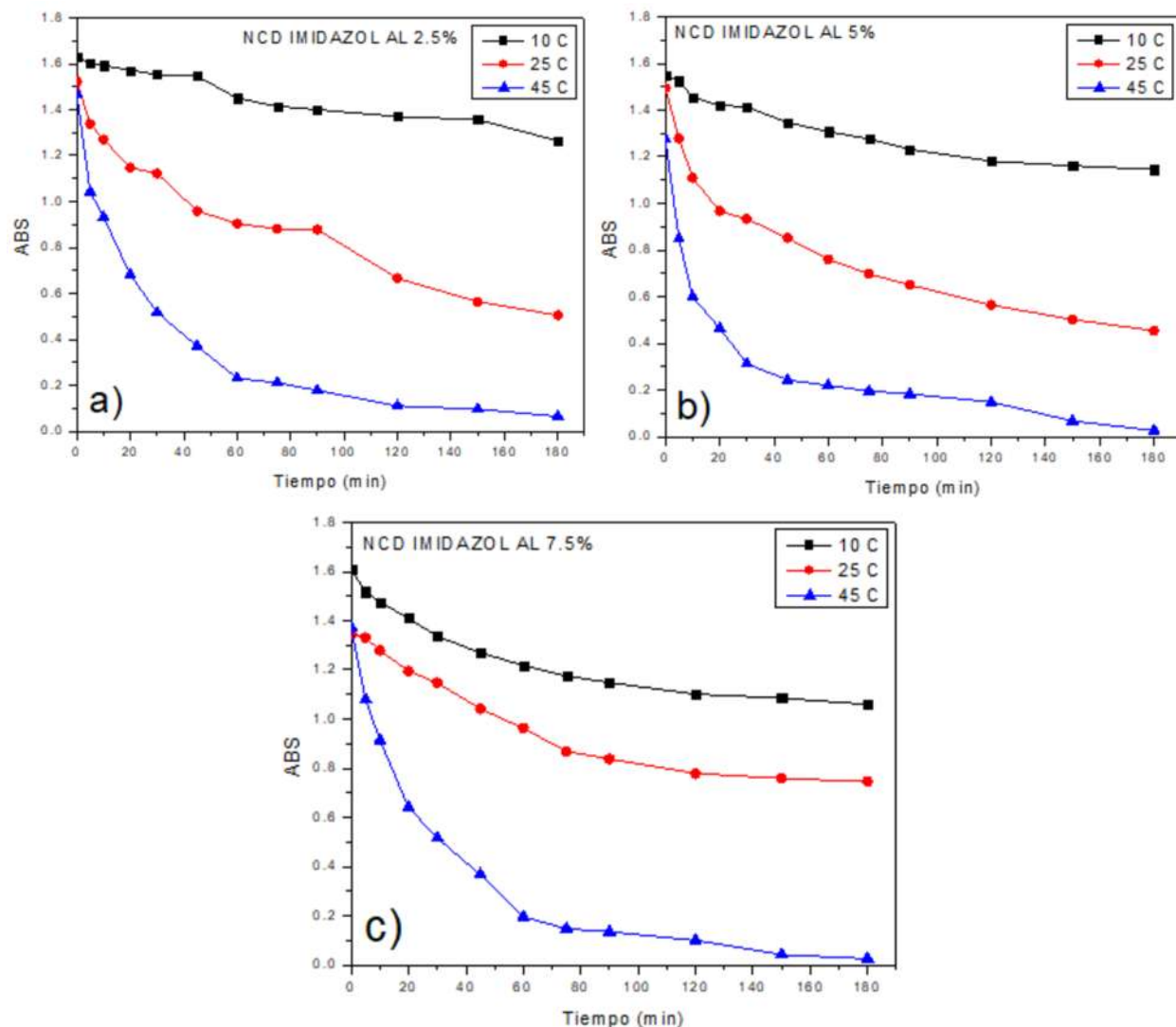


Fig. 83. Variación de la temperatura en la adsorción de AB9 con un pH de 13. A) NCD con Imidazol al 2.5% b) NCD con Imidazol al 5% c) NCD con Imidazol al 7.5%

En la tabla 24 se muestran los resultados de la adsorción del AB9 con variación de la temperatura y a un pH fijo de 13 donde para los NCD con Imidazol al 2.5% se obtuvieron valores de porcentaje de remoción en un rango de 28-97%. En el caso de los NCD con Imidazol al 5% se tiene un rango de 35-99% de remoción. En el caso de los NCD con Imidazol al 7.5% se tiene un rango de 40-90% de remoción del colorante.

Tabla 24. Resultados de la capacidad de adsorción y el porcentaje de remoción para la adsorción de AB9 variando la temperatura a un pH de 13 con NCD de Imidazol

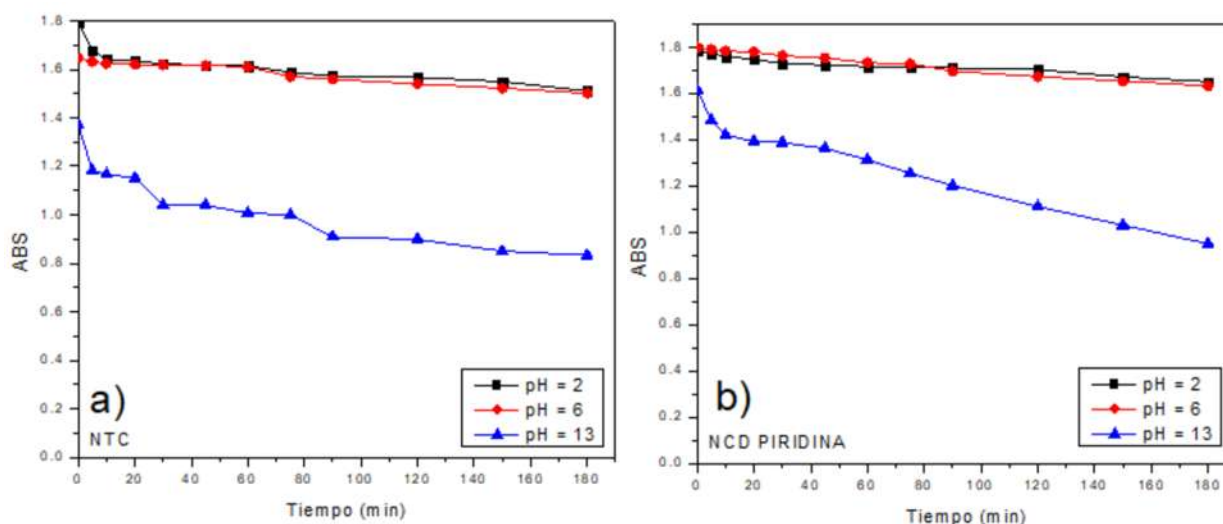
Adsorbente	pH	Temperatura (°C)	q_e (mg/g)	Remoción (%)
NCD IMIDAZOL 2.5%	13	10	47.9153	28.74
		25	120.5496	73.32
		45	162.6565	97.59

NCD IMIDAZOL 5%		10	59.3033	35.58
		25	125.4302	75.25
		45	166.3887	99.83
NCD IMIDAZOL 7.5%		10	67.5333	40.51
		25	97.4866	58.49
		45	166.4844	99.89

8.8.3. VARIACION DEL PH CON TEMPERATURA FIJA

Se realizaron los experimentos de adsorción del AB9 en los cuales hubo una variación en el pH con valores de 2, 6 y 13, respectivamente manteniendo un valor de temperatura fijo. Este análisis se realizó usando los NTC puros, los NCD con Piridina y los NCD con Imidazol al 2.5, 5 y 7.5% de concentración, respectivamente.

En la fig. 84 se presenta la comparación en función de la variación del pH con una temperatura fija de 10 °C de los tres sistemas de NTC usados en el análisis de adsorción del AB9. En la fig. 84a se observan los resultados de la adsorción del AB9 con NTC puros donde a 10 °C el pH donde se obtiene el mejor resultado es a 13 con un valor de porcentaje de remoción de 53.49% y una capacidad de adsorción de 89.1609 mg/g. En la fig. 84b se presentan los resultados de la absorbancia en la adsorción del AB9 usando NCD con Piridina donde a 10 °C se tiene que el mejor resultado se dio a un pH de 13 con un valor de 46.77% y una capacidad de adsorción de 77.9643 mg/g. En la fig. 84c se hace una comparación entre las diferentes concentraciones de NCD con Imidazol a 10 °C y un pH fijo de 13 donde se observó que los NCD con Imidazol al 7.5% presentan el mayor porcentaje de remoción con un valor de 40.51% y una capacidad de adsorción de 67.5333 mg/g, valores presentados en la tabla 25.



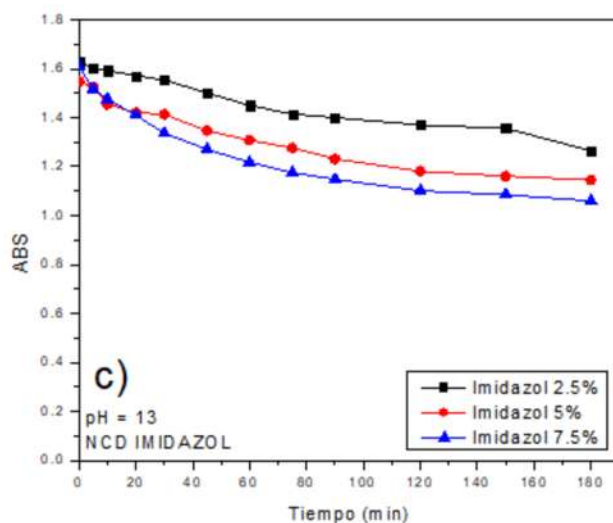


Fig. 84. Variación del pH para la adsorción de AB9 con una temperatura de 10 °C. a) NTC b) NCD con Piridina c) NCD con Imidazol a diferentes concentraciones con un pH de 13 y 10 °C.

En la tabla 25 se presentan los resultados de las pruebas de adsorción del AB9 a 10 °C con variación del pH dando como resultado un rango de porcentaje de remoción del 14-53% en los NTC puros, un rango de 6-46% en el caso de los NCD con Piridina. En el caso de los NCD con Imidazol a diferentes concentraciones se muestra un rango de 28-40% donde el valor de porcentaje de remoción aumenta en función de la concentración del Imidazol en el NTC.

Tabla 25. Resultados de la capacidad de adsorción y porcentaje de remoción para la adsorción de AB9 variando el pH a una temperatura de 10 °C.

Adsorbente	Temperatura (°C)	pH	q _e (mg/g)	Remoción (%)
NTC	10	2	24.278	14.56
		6	25.235	15.14
		13	89.1609	53.49
NCD Piridina al 5%		2	10.8804	6.52
6		12.6986	7.61	
13		77.9643	46.77	
NCD Imidazol al 2.5%		13	47.9153	28.74
NCD Imidazol al 5%		13	59.3033	35.58
NCD Imidazol al 7.5%		13	67.5333	40.51

En la fig. 85 se muestran los valores de la absorbancia en la adsorción del AB9 a una temperatura de 25 °C con la variación del pH usando los tres sistemas de NTC sintetizados. En la fig. 85a se muestra el desempeño de los NTC puros en la adsorción del AB9 donde el mejor resultado fue a

un pH de 13 con un valor de porcentaje de remoción de 65.26% y una capacidad de adsorción de 108.7789 mg/g. En la fig. 85b se presentan los valores de la absorbancia en la adsorción del AB9 de los NCD con Piridina donde se obtuvo el mejor resultado a un pH de 13 con un valor de porcentaje de remoción de 65.03% y una capacidad de adsorción de 108.3961 mg/g. En la fig. 85c se presentan los resultados de la adsorción del AB9 usando diferentes concentraciones de los NCD con Imidazol a un valor de pH fijo de 13 donde el mayor resultado se dio con una concentración de 5% de Imidazol arrojando un valor de porcentaje de remoción de 75.25% y una capacidad de adsorción de 125.4302 mg/g, donde estos valores son presentados en la tabla 26.

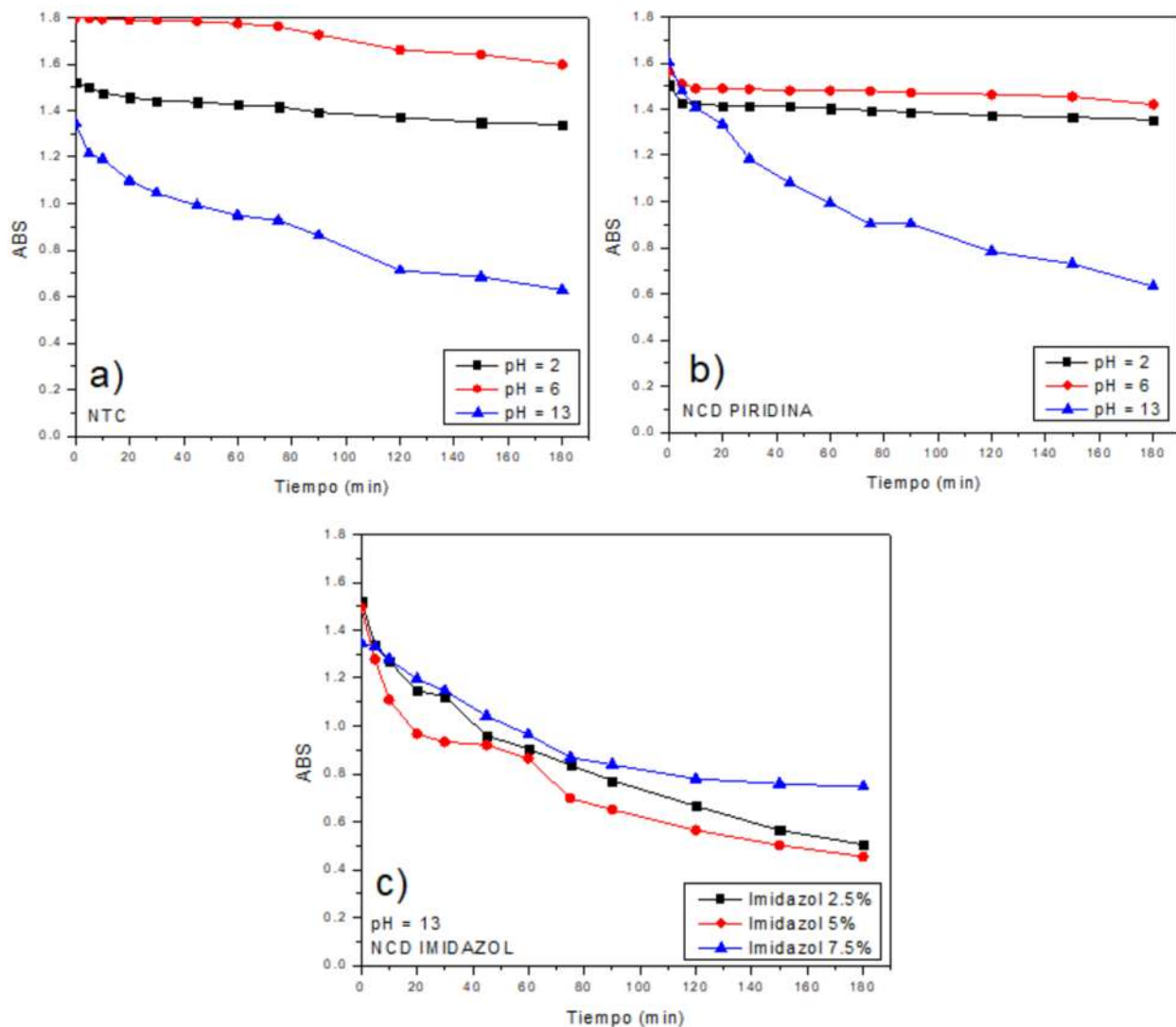


Fig. 85. Variación del pH para la adsorción de AB9 con una temperatura de 25 °C. a) NTC b) NCD con Piridina c) NCD con Imidazol a diferentes concentraciones con un pH de 13 y 25 °C

La tabla 26 muestra los resultados de los experimentos de adsorción del AB9 a una temperatura de 25 °C con variación en el pH donde se obtuvo un rango de porcentaje de remoción para los NTC puros de 9-65% y en el caso de los NCD con Piridina se obtuvo un rango de 23-69% de remoción.

Tabla 26. Resultados de la capacidad de adsorción y porcentaje de remoción para la adsorción de AB9 variando el pH a una temperatura de 25 °C.

Adsorbente	Temperatura (°C)	pH	q _e (mg/g)	Remoción (%)
NTC	25	2	40.6423	24.38
		6	16.048	9.62
		13	108.7789	65.26
NCD Piridina al 5%		2	39.3982	23.63
6		32.9865	19.79	
13		108.3961	65.03	
NCD Imidazol al 2.5%		13	120.5496	72.32
NCD Imidazol al 5%		13	125.4302	75.25
NCD Imidazol al 7.5%		13	97.4866	58.49

En la fig. 86 se muestran los resultados de las pruebas de adsorción del AB9 a una temperatura de 45 °C con variación en el pH haciendo uso de los tres sistemas de NTC con los que se cuentan. En la fig. 86a se presentan los resultados de la adsorción del AB9 usando NTC puros mostrando un mejor resultado en un pH de 13 con un valor de porcentaje de remoción de 90.41% y una capacidad de adsorción de 150.6943 mg/g. en la fig. 86b se muestran los resultados de las pruebas de adsorción del AB9 haciendo uso de los NCD con Piridina donde se obtuvo el mayor resultado de porcentaje de remoción a un pH 13 con un valor de 86.11% y una capacidad de adsorción de 143.517 mg/g. En la fig. 86c se muestra el análisis haciendo uso de diferentes concentraciones de NCD con Imidazol a un pH fijo de 13 en donde se obtuvo que los NTC con una concentración de 7.5% obtuvieron el mejor resultado de remoción con un valor de 99.89% y una capacidad de adsorción de 166.4844 mg/g, aunque si bien las concentraciones de 2.5 y 5% de Imidazol obtuvieron también valores de 97.59 y 99.83% de remoción, respectivamente (valores reportados en la tabla 27, se deduce que la concentración de Imidazol en el NTC juega un papel importante en la capacidad de adsorción y porcentaje de remoción del colorante, así como de la rapidez con la que se adsorbe a través del tiempo.

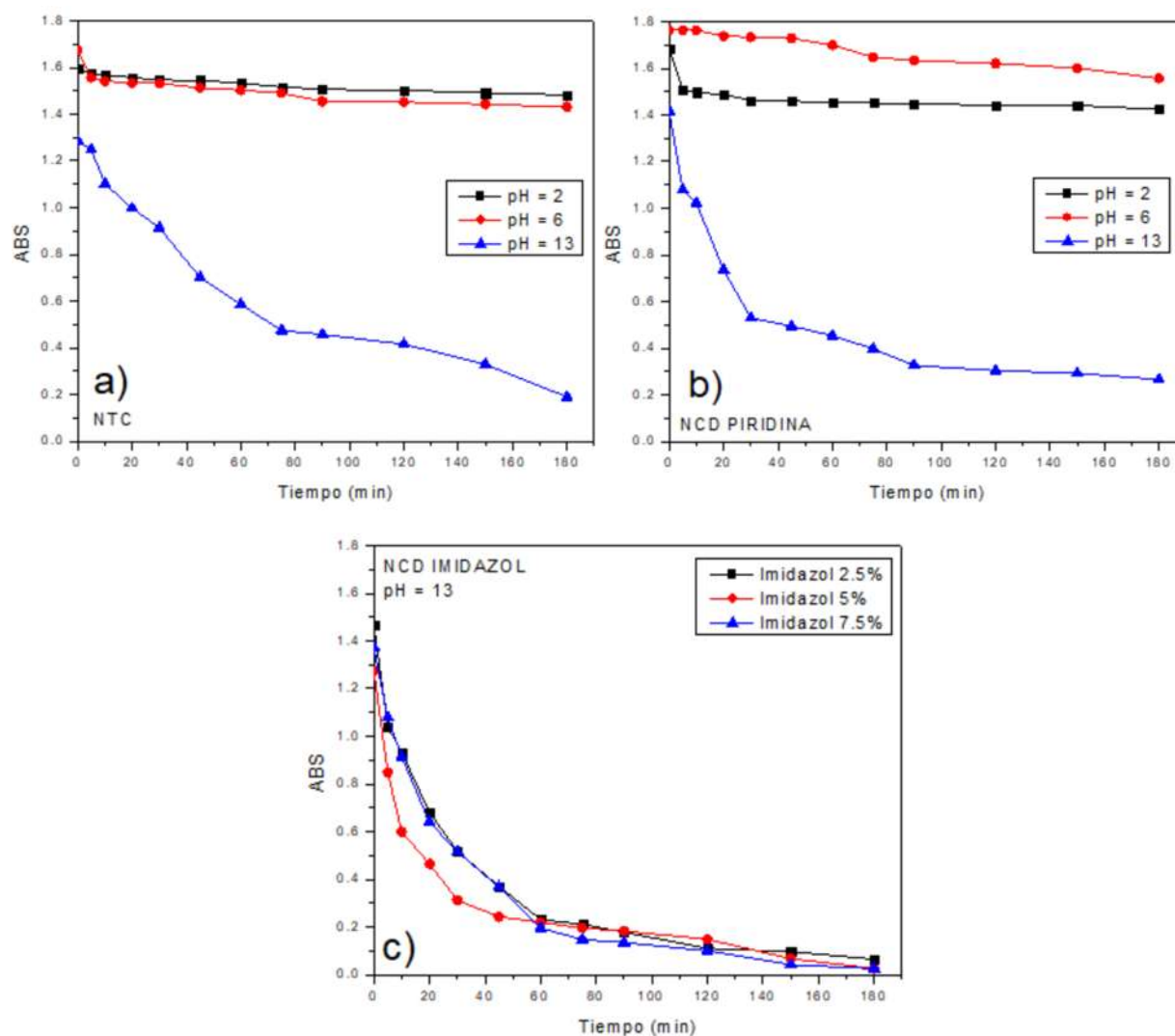


Fig. 86. Variación del pH para la adsorción de AB9 con una temperatura de 45 °C. a) NTC b) NCD con Piridina c) NCD con Imidazol a diferentes concentraciones con un pH de 13 y 45 °C.

En la tabla 27 se muestran los resultados de los valores en la adsorción del AB9 a una temperatura de 45 °C y con una variación de pH donde se tiene un rango de remoción de 16-90% con los NTC y con un rango de 19-86% para los NCD con Piridina. Se observa que las tres concentraciones de NCD con Imidazol que se utilizaron para el análisis de adsorción arrojaron muy buenos resultados de porcentaje de remoción y capacidad de adsorción con 97.59, 99.83 y 99.89%, y 162.6565, 166.3887 y 166.4844 mg/g, respectivamente.

Tabla 27. Resultados de la capacidad de adsorción y porcentaje de remoción para la adsorción de AB9 variando el pH a una temperatura de 45 °C.

Adsorbente	Temperatura (°C)	pH	q _e (mg/g)	Remoción (%)
NTC	45	2	27.0532	16.23
		6	31.9338	19.19

		13	150.6943	90.41
NCD Piridina al 5%		2	32.6037	19.56
		6	19.9716	11.98
		13	143.517	86.11
NCD Imidazol al 2.5%		13	162.6565	97.59
NCD Imidazol al 5%		13	166.3887	99.83
NCD Imidazol al 7.5%		13	166.4844	99.89

8.8.4. VARIACION DE LA MASA DEL ADSORBENTE CON TEMPERATURA Y PH FIJO

Se utilizaron los NTC funcionalizados y los NTD con Piridina al 5% para realizar las pruebas de adsorción donde los valores de masa usados fueron de 0.015, 0.03 y 0.045 g manteniendo valores fijos de temperatura y pH con 25 °C y 6, respectivamente.

En la fig. 87a se muestran los resultados de la absorbancia en la adsorción del AB9 con NTC puros a diferentes tiempos en donde se observa que a mayor masa del adsorbente se obtiene un mejor resultado de adsorción en donde 0.045 g de NTC obtuvo el mayor porcentaje de remoción con un valor de 29.32% y una capacidad de adsorción de 48.8723 mg/g. valores reportados en la tabla 28. En la fig. 87b se muestran los resultados de la adsorción del AB9 usando NCD con Piridina en donde la masa de adsorbente de 0.03 g obtuvo el mayor porcentaje de remoción con un valor de 19.79% y una capacidad de adsorción de 32.9865 mg/g.

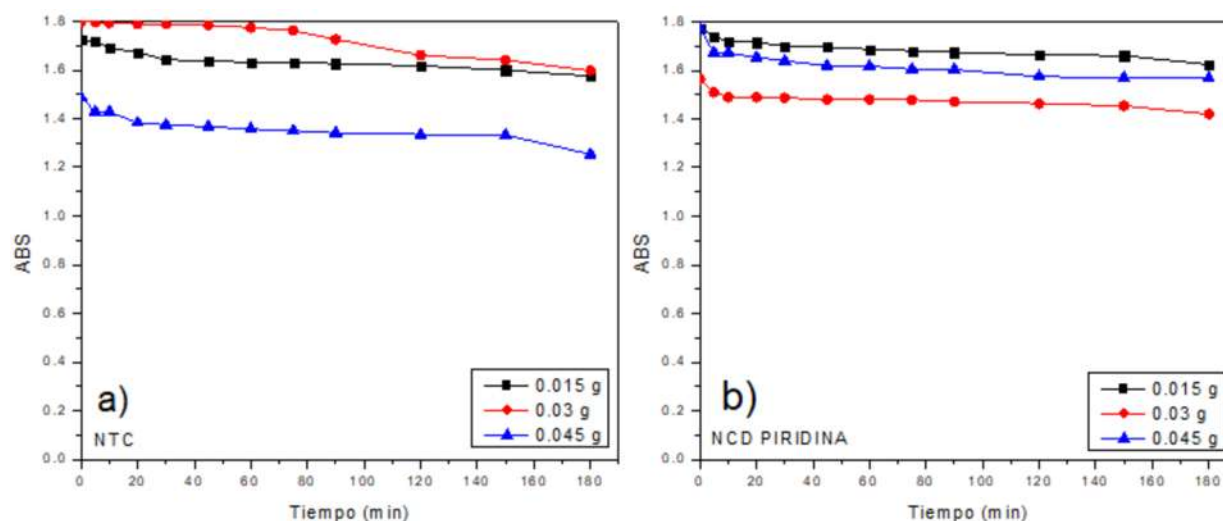


Fig. 87. Variación de la masa del adsorbente para la adsorción de AB9 a una temperatura de 25 °C y un pH de 6. a) NTC b) NCD con Piridina

En la tabla 28 se muestran los resultados de la adsorción del AB9 con la variación de la masa del adsorbente a 25 °C y pH de 6 obteniendo un rango de porcentaje de remoción de 9-29% para los NTC puros y un rango de 8-19% para los NCD con Piridina.

Tabla 28. Resultados de la capacidad de adsorción y el porcentaje de remoción para la adsorción de AB9 con la variación de la masa del adsorbente a 25 °C y pH de 6

Adsorbente	pH	Temperatura (°C)	Masa del adsorbente (g)	q _e (mg/g)	Remoción (%)
NTC	6	25	0.015	16.048	9.62
			0.03	18.1534	10.89
			0.045	48.8723	29.32
NCD Piridina al 5%			0.015	13.4642	8.07
			0.03	32.9865	19.79
			0.045	18.919	11.35

8.8.5. VARIACION DEL ADSORBENTE

Una vez realizados los análisis de adsorción del AB9 con los tres sistemas de NTC disponibles se concluyo que los mejores resultados en las pruebas de adsorción se obtienen trabajando a 45 °C y un pH 13.

En la fig. 88 se presenta la variación del adsorbente a usar para la adsorción del AB9 en donde se hace la comparación de sus resultados individuales. De acuerdo al grafico se observa que los cinco tipos de adsorbente exhiben una gran adsorción por el colorante AB9 en valores de temperatura y pH altos superando el 85% de remoción en todos los análisis, pero el mayor porcentaje de remoción fue obtenido con los NTC dopados con 7.5% de Imidazol, arrojando un valor de 99.89% de remoción y una capacidad de adsorción de 166.4844 mg/g.

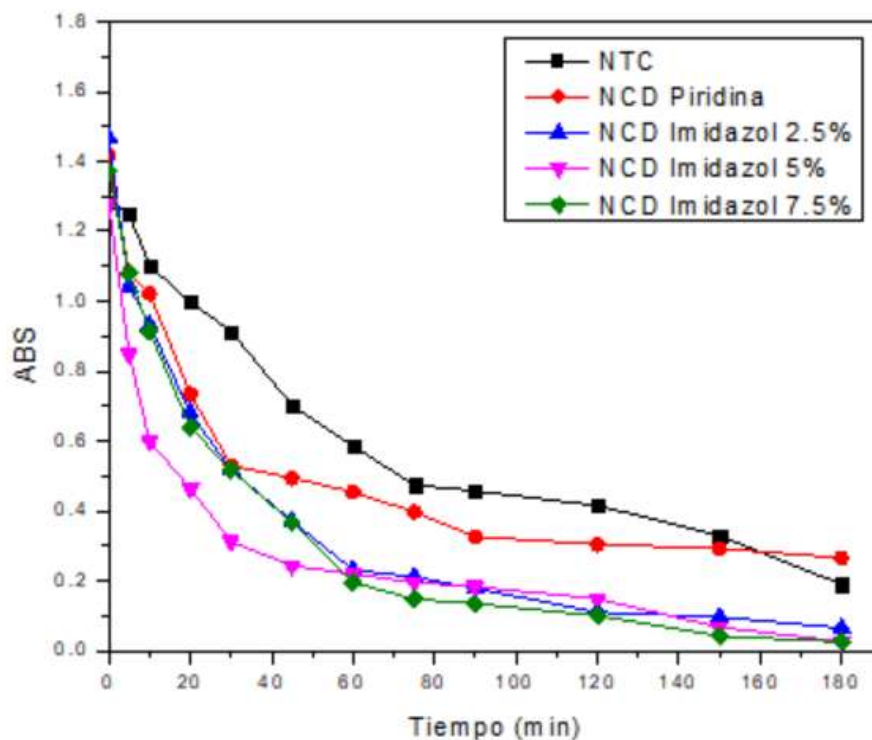


Fig. 88. variación de adsorbente para la adsorción de AB9 a 45 °C y un pH de 13.

En la tabla 29 se muestran los resultados del desempeño de cada tipo de adsorbente usando en los análisis de adsorción del AB9 a 45 °C y un pH 13 exhibiendo excelentes resultados con un rango general de porcentaje de adsorción de 86-99%.

Tabla 29. Resultados de la capacidad de adsorción y porcentaje de remoción en la adsorción de AB9 variando el adsorbente a 45 °C y un pH de 13

Adsorbente	Temperatura (°C)	pH	Masa del adsorbente (g)	q_e (mg/g)	Remoción (%)
NTC	45	13	0.03	150.6943	90.41
NCD Piridina				143.517	86.11
NCD Imidazol al 2.5%				162.6565	97.59
NCD Imidazol al 5%				166.3887	99.83
NCD Imidazol al 7.5%				166.4844	99.89

9. CONCLUSIONES

1. La síntesis de NTC a base de aguarrás como fuente de carbono y ferroceno como catalizador fue exitosa, demostrando que las condiciones de reacción mas favorables para la síntesis son a 800 °C, 5 L/min de Argón como gas de arrastre y la disolución de 0.93 g de ferroceno en 25 ml de aguarrás dando como resultado un gran rendimiento de producción de NTC (alrededor de 0.84 g por reacción) y una alta cristalinidad.
2. En relación a la síntesis de los NCD con Piridina e Imidazol se comprobó que la presencia del Nitrógeno en la reacción disminuye ampliamente el rendimiento de producción de los NTC, pero más sin embargo, se comprobó el dopaje haciendo uso de Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM) donde se aprecian las características estructuras tipo bambú del dopaje con Nitrógeno, además de corroborar con la Espectroscopia de Fotoemisión de Rayos X (XPS) donde se logro cuantificar la presencia de Nitrógeno en los NCD con Piridina.
3. El tratamiento de purificación y funcionalización de los NTC sin dopaje utilizando un tratamiento con ácidos concentrados logro la eliminación de impurezas presentes como hierro y carbono amorfo, así como un realineamiento de los NTC, así como la formación de los grupos carboxilo e hidroxilo responsables de promover la dispersión en agua.
4. Se demostró la alta estabilidad y resistencia térmica que poseen los NTC sintetizados haciendo uso del Análisis Termogravimétrico (TGA) exhibiendo que la alta cristalinidad los hace más resistentes. En relación a los NCD con Piridina e Imidazol se observó que la presencia del Nitrógeno en la estructura del NTC los hace levemente menos resistentes a la temperatura por el desorden estructural causado por el mismo.
5. Se demostró la alta capacidad adsortiva de los NTC puros sintetizados en la adsorción del Azul de Metileno o Azul Básico 9 en donde se logro un porcentaje de remoción del 90% con una capacidad de adsorción de 150.6943 mg/g con condiciones de temperatura y pH de 45 °C y 13, respectivamente, asi como con una masa de adsorbente de 0.03 g, demostrando que son muy buenos candidatos para la adsorción de este colorante.
6. En las pruebas de adsorción del AB9 haciendo uso de los NCD con Piridina e Imidazol se demostró también su alta capacidad adsortiva obteniendo un valor de 86% en el caso de los NCD con Piridina al 5% con una capacidad de adsorción de 143,517 mg/g. En el análisis con los NCD con Imidazol se obtuvieron resultados de porcentaje de remoción de 97, 99.8 y 99.69% y capacidades de adsorción de 162.6565, 166.3887 y 166.4844 mg/g para las concentraciones de 2.5, 5 y 7.5% respectivamente, a un pH de 13 y 45 °C de temperatura, mostrándolos como excelentes candidatos para la adsorción del AB9.

7. Se demostró que el aguarrás extraído de pinos michoacanos es un precursor de carbono atractivo para la síntesis de NTC de alta cristalinidad y pocos defectos de estructura, además de ser un recurso biorenovable, de fácil obtención y muy económico.

10. RECOMENDACIONES

1. Sintetizar NTC con otros precursores de Nitrógeno, así como el uso de otros precursores de heteroátomo como el S, B, F, etc.
2. Realizar pruebas de adsorción con los NTC dopados con otros precursores de heteroátomo.
3. Caracterizar por Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X los NTC dopados con Imidazol con el fin de cuantificar su porcentaje de Nitrógeno.
4. Realizar análisis de adsorción con otros colorantes sintéticos haciendo uso de los NTC con y sin dopaje sintetizados en este proyecto.
5. Realizar un estudio de curvas de equilibrio para la adsorción de Azul de Metileno o Azul básico 9 haciendo uso de los NTC con y sin dopaje sintetizados en este proyecto.

11. BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Faraday, The Chemical History of a Candle, Collier, New York, 1962.
- [2] W. H. Bragg and W. L. Bragg, 'The structure of diamond', Proc. Roy. Soc. A, 89, 277 (1913).
- [3] J. D. Bernal, 'The structure of graphite', Proc. Roy. Soc. A, 106, 749 (1924).
- [4] R. E. Franklin, 'Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons', Proc. Roy. Soc. A, 209, 196 (1951).
- [5] P. J. F. Harris, 'Rosalind Franklin's work on coal, carbon, and graphite', Interdisc. Sci. Rev., 26, 204 (2001).
- [6] K. Lonsdale, 'Diamonds, natural and artificial', Nature, 153, 669 (1944).
- [7] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, Nature 1985, 318, 162-163
- [8] J. R. Heath, R. F. Curl, R. E. Smalley, J. Chem. Phys. 1987, 87, 4326-4238

- [9] S. Iijima, «Helical Microtubules of Graphitic Carbon,» *Nature*, nº 354, p. 354, 1991.
- [10] S. I. a. T. Ichihashi., «Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter,» *Nature*, vol. 363, pp. 603-605, 1993.
- [11] D. Bethune, C. Kiang y M. d. Vries, «Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls,» *Nature*, vol. 363, p. 605, 1993.
- [12] Yi, J.-Y., and J. Bernhloc, 1993, *Phys. REV. B* 47, 1708.
- [13] E. M., T. K., K. K. Igarashi S. y K. H.W., «The production and Structure of pyrolytic carbon nanotubes (PCNTs),» *Journal of The Physics and Chemistry of Solids*, vol. 54, pp. 1841-1848, 1993.
- [14] P. M. Ajayan y T. W. Ebbesen, «Large-Scale Synthesis of Carbon Nanotubes,» *Nature*, vol. 358, nº 6358, pp. 220-222, 1992.
- [15] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. Colbert y R. Smalley, «Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization,» *Chemical Physics Letters*, vol. 243, pp. 49-54, 1995.
- [16] A. M. Cassell, J. A. Raymakers, J. Kong y H. Dai, «Large Scale CVD Synthesis of SingleWalled Carbon Nanotubes,» *Journal of Physical Chemistry*, vol. 103, pp. 6484-6492, 1999.
- [17] Jian Liu, Hao Liu, Yong Zhang, Ruying Li, Guoxian Liang, Michel Gauthier, Xueliang Sun, <<synthesis and carcterization of phosphorous-nitrogen dope multiwalled carbon nanotubes>>, University of Western Ontario, London, 2011.
- [18] Edward N. Nxumalo, Vincent O. Nyamori, Neil J. Coville, <<CVD sunthesis of nitrogen doped carbon nanotubes using ferrocene/aniline mixtures>, University of the Witwatersrand, South Africa, 2008.
- [19] Weiqiang Hn, Yoshio Bando, Jeiji Kurashima, Tadao Sato, << boron-doped carbon nanotubes prepared through a substitution reaction>>, National Institute for Research in Inorganic Materials, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan, 1998.
- [20] Wanqing Li, Duanguang Yang, Hongbiao Chen, Yong Gao, Huaming Li, <<Sulfur-doped carbon nanotubes as catalysts for the oxygen reduction reaction in alkaline medium>>, 2015.
- [21] Saito Y. Nanoparticles and filled nanocapsules. *Carbon* 1995;33(7):979–88.
- [22] Kong J, Cassell AM, Dail H. Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes. *Chem Phys Lett* 1998;292:567–74.
- [23] ILOFF, P. M. y N. T. MIROV. «Composition of Gum Turpentine of Pines XVII. A report on *P. montezumae* from Chiapas, and *P. oocarpa* var. *trifoliata* and *P. durangensis* from Durango, México». *Jour. Amer. Pharm.Assoc. Sci. Ed.* 42: 464-467. 1953.
- [24] MARTÍNEZ, MAXIMINO. Los pinos mexicanos. Segunda edición. 361 págs. Ediciones Botas, México, 1948.

- [25] MIROV N. T. «Composition of Gum Turpentine of Pines, XII. A report on *Pinus montezumae*, *P. oocarpa* and *P. leiophylla*». Jour. Amer. Pharm. Assoc. Sci. Ed., 40: 550-551. 1951.
- [26] X. Wang, W. hu, Y. Liu, C. Long, y. Xu, S. Zhou, D. Zhu, L. dai <<Bamboo-like carbon nanotubes produced by pyrolysis of iron(II) phthalocyanine>>, Carbon 39 (2001) 1533-1536, Beijing, China.
- [27] M. L. Andrade-Guel, L. I. Lopez-Lopez, A. Saenz-Galindo. Nanotubos de carbono: funcionalizacion y aplicaciones biologicas, Facultad de ciencias quimica, Universidad Autonoma de Coahuila, Saltillo, Coahuila, Mexico.
- [28] José Manuel Rivera Garnica, Síntesis de nanoestructuras de carbono a partir de precursores bio-renovables empleando catalizadores soportados en SBA-15, Universidad Michoacana de San Nicolas de Hidalgo, Division de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingenieria Quimica, agosto 2018
- [29] K. Teo, C. Singh, M. Chhowalla y H. Nalwa, «Catalytic synthesis of carbon nanotubes and nanofibres,» Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, vol. 1, p. 665, 2004.
- [30] R. T. K. Baker, P. S. Harris, R. B. Thomas et al., 'Formation of filamentous carbon from iron, cobalt and chromium catalysed decomposition of acetylene', J. Catalysis, 30, 86 (1973).
- [31] M. Chhowalla, K. B. K. Teo, C. Ducati et al., 'Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition', J. Appl. Phys., 90, 5308 (2001).
- [32] J. Li, C. Papadopoulos, J. M. Xu et al., 'Highly-ordered carbon nanotube arrays for electronics applications', Appl. Phys. Lett., 75, 367 (1999).
- [33] C. Bower, O. Zhou, W. Zhu et al., 'Nucleation and growth of carbon nanotubes by microwave plasma chemical vapor deposition', Appl. Phys. Lett., 77, 2767 (2000).
- [34] S. B. Sinnott, R. Andrews, D. Qian et al., 'Model of carbon nanotube growth through chemical vapor deposition', Chem. Phys. Lett., 315, 25 (1999).
- [35] T. Baird, J. R. Fryer and B. Grant, 'Carbon formation on iron and nickel foils by hydrocarbon pyrolysis – reactions at 700 °C', Carbon, 12, 591 (1974).
- [36] A. Oberlin, M. Endo and T. Koyama, 'Filamentous growth of carbon through benzene decomposition', J. Cryst. Growth, 32, 335 (1976).
- [37] S. Helveg, C. Lopez-Cartes, J. Sehested et al., 'Atomic-scale imaging of carbon nanofibre growth', Nature, 427, 426 (2004).
- [38] P. M. Ajayan, 'How does a nanofibre grow?', Nature, 427, 402 (2004).
- [39] Mora-Ordóñez J, Sánchez-Llorente F, Galeas-López J, Hernández Sierra B, Prieto-Palomino M, Vera-Almazán A. Utilización de azul de metileno en el tratamiento del síndrome vasopléjico

del postoperatorio de cirugía cardíaca. *Med. Intensiva*, 2006; 30 (6): 293-296. Disponible en: scielo.

[40] Manual de atención primaria en intoxicaciones. Tomo II, Parte especial. Ministerio de Salud de la Nación. República de Argentina. 2002. Disponible en: msal.gob.ar

[41] Albis A, López A, Romero M. Remoción de azul de metileno de soluciones acuosas utilizando cáscara de yuca (*Manihot esculenta*) modificada con ácido fosfórico. *Prospect*. 2017, 15 (2): 60-73

[42] Venkataraman, K., *The chemistry of synthetic dyes*. Vol. 4. 2012: Elsevier.

[43] Ademoroti, A., Ukponmwan, O., Omode, A., 1992. Studies of textile effluent discharges in Nigeria. *Int. J. Environ. Stud.* 39, 291-296.

[44] Dias A.D., Sampaio A. y Bezerra R.M., 2007. Environmental applications of fungal and plant systems: decolourisation of textile wastewater and related dyestuffs. En *Environmental Bioremediation Technologies* (Editores Singh S.N. y Tripathi R.D.) Springer Berlin Heidelberg, 445-463.

[45] Manu B. y Chaudhari S., 2002. Anaerobic decolorization of simulated textile wastewater containing azo dyes. *Biores. Technol.*, 82, 225–231.

[46] Kuhad R.C., Sood N., Tripathi K.K., Singh A. y Ward O.P., 2004. Developments in microbial methods for the treatment of dye effluents. *Adv. Appl. Microbiol.*, 56, 185-213.

[47] Dos-Santos A., Cervantes F. y Van-Lier J., 2007. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresour. Technol.*, 98, 2369-2385.

[48] Kandelbauer A. y Guebitz G.M., 2005. Bioremediation for the decolorization of textile dyes - a review. En *Environmental Chemistry* (Editores: Lichtfouse E, Dudd S, Robert D) Springer Berlin Heidelberg, 269-288.

[49] Nigam P., Banat I.M., Singh D. y Marchant R., 1996. Microbial process for the decolorization of textile effluent containing azo, diazo and reactive dyes. *Process Biochem.*, 31, 435–442.

[50] MANSILLA, Héctor, LIZAMA, Cristian, Tratamiento de residuos líquidos de la industria de celulosa y textil. Comisión Nacional de Energía, Cap. 13, 2010.

[51] FORGACS, Esther, CSERHÁTI, Tibor, OROS, Gyula, "Removal of synthetic dye from wastewaters: a review", *Environment International* 30 953-971, 2004

[52] GIL, Edison, QUINTERO, Luisa, Degradación de colorantes de aguas residuales empleando UV/TiO₂/H₂O₂/Fe²⁺, Universidad EAFIT, vol. 43, 2007.

- [53] YANG, Sheng-Tao, et al, "Removal of methylene blue from aqueous solution by graphene oxide", Journal of Colloid and Interface Science, 359, 24-29, 2011.
- [54] ZHANG, Wenjie, et al, "Fast and Considerable Adsorption of Methylene Blue Dye onto Graphene Oxide", Bull Environ Contam Toxicol 87:86-90, 2011.
- [55] RAMESHA, G.K. et al, "Graphene and graphene oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes", Journal of Colloid and Interface Science. 361 270-277, 2011.
- [56] C. V. Chaparro, R. Cabanzo, E. Mejía-Ospino, "Estudio de la adsorción de azul de metileno sobre óxido de grafeno", Revista colombiana de Materiales N. 5 pp. 131-139, Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, Colombia.
- [57] Julián López Tinoco, Síntesis de nanopartículas metálicas de Ce y Zr soportadas sobre nanotubos de carbono y su aplicación en la adsorción de colorantes sintéticos, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química, Agosto 2014.
- [58] Lambert, J.B., et al., Introduction to organic spectroscopy. 1987: Macmillan New York.
- [59] Zhuxiang Wang, Yongde Xia, Robert Mokaya, Aligned N-Doped Carbon Nanotube Bundles Prepared via CVD Using Zeolite Substrates, School of Chemistry, University of Nottingham, Nottingham NG7 2RD, United Kingdom, June, 2005.
- [60] Shiming Zhang, Heyou Zhang, Qing Liu, Shenli Chen, Fe-N doped carbon nanotube/graphene composite: facile synthesis and superior electrocatalytic activity, Journal of Materials Chemistry A, J. Mater. Chem. A, 2013, 1, 3302.
- [61] A. O. OSIKOYA, D. WANKASI, R. M. K. VALA, C. W. DIKIO, A. O. AFOLABI, N. AYAWEL, E. D. DIKIO, SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND ADSORPTION STUDIES OF NITROGEN-DOPED CARBON NANOTUBES, Applied Chemistry and Nanoscience Laboratory, Department of Chemistry, Vaal University of Technology, P. O. Box X021, Vanderbijlpark, South Africa, 2015.
- [62] G. Hicapie-Medina, S. Cardona-Cuervo, L. Alberto-Ríos, Estudio termodinámico de la adsorción de un colorante azoico por medio de un residuo lignocelulósico en medio acuoso, Institución Universitaria Colegio Mayor de Antioquia, Facultad de arquitectura e Ingeniería, Programa Ingeniería Ambiental, Colombia.
- [63] Yang, K. and B. Xing, Adsorption of organic compounds by carbon nanomaterials in aqueous phase: Polanyi theory and its application. Chemical reviews, 2010. 110(10): p. 5989-6008.
- [64] Zhu, D., et al., Evidence for π - π electron donor-acceptor interactions between π -donor aromatic compounds and π -acceptor sites in soil organic matter through pH effects on sorption. Environmental science & technology, 2004. 38(16): p. 4361-4368.

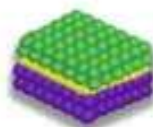
12. PARTICIPACIONES EN FOROS



LA UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO
Y EL INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y MATERIALES



Instituto de Investigación
en Metalurgia y Materiales



OTORGAN LA PRESENTE CONSTANCIA A:

A. PEREZ GASQUEZ Y MARIN, JAVIER LARA-ROMERO, JOSE APOLINAR-CORTÉS

POR SU PARTICIPACIÓN TITULADA

**Síntesis nanoestructuras toroidales de carbono a partir de biogas utilizando catalizadores
bimetalicos de cobalto y molibdeno**

En el marco de las actividades científicas del

17º FORO DE INGENIERÍA E INVESTIGACIÓN EN MATERIALES

desarrollado en Morelia, Mich., del 25 al 27 de noviembre de 2020


DRA. ENA ATHENEA AGUILAR REYES

Representante del CAC UMSNH-CA-105 Ingeniería
y Tecnología de Metales, Cerámicos y Aleaciones


DR. MARCO ANTONIO LANDAVAZO ARIAS
Coordinador de la Investigación Científica
UMSNH

Constancia con:
Registro:
Año: 2020
Libro: 17/2020
Folio: SC-6



Foro 2020 VIRTUAL

El Instituto Politécnico Nacional, a través de la Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingeniería
Campus Guanajuato, otorga el presente

RECONOCIMIENTO

A Alexis Perez Gasquez, Marin, Javier Lara Romero, Rafael Huirachr Acuña, Jose Apolinar Cortes por haber obtenido el **2DO LUGAR** participación como ponente(s) del trabajo titulado **"Síntesis nanoestructuras toroidales de carbono a partir de biogás utilizando catalizadores bimetálicos de cobalto y molibdeno"** en la modalidad de póster (Categoría ingeniería nivel postgrado), en el marco del 8vo. Encuentro en Ciencia y Tecnología (ENCITE 8), el cual fue llevado a cabo en la modalidad virtual, los días 4 y 5 de diciembre del año 2020.



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
UNIDAD PROFESIONAL INTERDISCIPLINARIA DE
INGENIERÍA CAMPUS GUANAJUATO
M. en C. Salvador Cruz del Camino
Director de la UPIIG IPN

"La Técnica al Servicio de la Patria"



Dr. Juan Carlos Martínez Espinosa
Comité Organizador

Silao de la Victoria, Guanajuato a 5 de Diciembre de 2020



EDUCACIÓN



Instituto Politécnico Nacional
"La Técnica al Servicio de la Patria"

20