



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE  
SAN NICOLÁS DE HIDALGO

---

---

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

TESIS:

**“OBTENCIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO  
A PARTIR DE ACETATO DE ETILO E  
ISOPROPANOL POR DEPOSICIÓN QUÍMICA  
DE VAPOR”**

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

Presenta:

Ing. Diana Litzajaya García Ruiz

Asesora:

Ph. D. Lada Domratcheva Lvova

Morelia, Mich., Mayo 2017

---

---



## AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo brindado a este trabajo a:

- la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo y particularmente al Departamento de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Mecánica.
- el CONACYT por la beca como alumna en el Programa de “Maestría en Ciencias en Ingeniería Mecánica”.
- el Proyecto de Red de Colaboración de Cuerpos Académicos “Materiales Nanoestructurados” PRODEP(SEP).
- la Universidad Veracruzana por la colaboración, asesoría y el uso de instalaciones y equipos.
- la Coordinación de la Investigación Científica de la UMSNH.
- Departamento de Posgrado de Metalurgia del Instituto Tecnológico de Morelia.
- Al Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la UMSNH por permitirme el uso de sus instalaciones y equipo.

## RESUMEN

En la actualidad la aplicación de los nanotubos de carbono debido a sus excelentes propiedades ha causado un creciente interés en la investigación y comercialización de la nanotecnología, así como la preocupación en sus implicaciones al medio ambiente y la salud de las personas. Esta inquietud ha propiciado la búsqueda de precursores, catalizadores y métodos amigables con el entorno, aplicando principios de la química verde. Existe una amplia variedad de métodos de síntesis de nanotubos; el más utilizado es la deposición química de vapor, debido a su flexibilidad, bajo costo y facilidad de adaptación. Este método involucra el uso de precursores orgánicos y catalizadores que reaccionan o se descomponen en la superficie de un sustrato para producir el depósito deseado.

El presente trabajo de investigación propone sintetizar nanotubos de carbono a través del método de deposición química de vapor, a partir de temperaturas cercanas a la pirólisis del acetato de etilo e iso-propanol; utilizando como gas de arrastre el argón y como catalizador de la síntesis, una barra de acero inoxidable austenítico AISI 304, manteniendo flujos bajos de Ar como precursor. Con todo esto se busca proponer un nuevo método de síntesis verde y amigable con el ambiente.

Posteriormente, se analizaron sus propiedades. Se realizó la caracterización por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier y Raman, se evaluó la variación de cristalinidad con difracción de rayos X, la alineación de los nanotubos de carbono, la morfología y el porcentaje atómico presente mediante las técnicas de microscopía electrónica y espectroscopía de energía dispersa.

**PALABRAS CLAVE:** NANOMATERIALES, QUÍMICA VERDE, CATALIZADORES, ALCOHOLES, NANOTUBOS DE CARBONO

## ABSTRACT

Today the application of carbon nanotubes have caused a growing interest in the research and commercialization of nanotechnology, as well as concern about their implications for the environment and human health, due to their excellent properties.. This concern has led to the search for precursors, catalysts and methods friendly to the environment, applying principles of green chemistry. There is a wide variety of nanotube synthesis methods; the most commonly used is chemical vapor deposition, due to its flexibility, low cost and ease of adaptation. This method involves the use of organic precursors and catalysts that react or decompose on the surface of a substrate to produce the desired deposit.

The present work proposes to synthesize carbon nanotubes through the method of chemical vapor deposition at temperatures close to the pyrolysis of ethyl acetate and iso-propanol using argon as gas carrier and an AISI 304 austenitic stainless steel bar as synthesis catalyst maintaining low Ar / precursor fluxes. The aim is proposing a new green and friendly with the environment synthesis method.

Subsequently, their properties were analysed. The characterization was realized by Fourier transform infrared and Raman spectroscopy, the crystallinity variation with X-ray diffraction, the alignment of carbon nanotubes, morphology and the atomic percentage by techniques of electron microscopy and energy dispersive spectroscopy.

# ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS.....	8
ÍNDICE DE TABLAS .....	10
ÍNDICE DE ECUACIONES.....	11
ABREVIATURAS.....	12
GLOSARIO.....	14
CAPÍTULO 1 .....	15
INTRODUCCIÓN .....	15
OBJETIVOS .....	17
Objetivo General .....	17
Objetivos específicos .....	17
JUSTIFICACIÓN .....	18
HIPÓTESIS.....	19
CAPITULO 2. MARCO TEÓRICO .....	20
2.1 Nanomateriales .....	20
2.1.1 Nanoestructuras.....	20
2.1.2 Nanomateriales de Carbono .....	21
2.1.3 Fullerenos y Nanotubos .....	22
2.1.4. Tipos de nanotubos.....	27
2.1.5. Grafeno.....	31
2.1.6. Nanobarras de carbono.....	32
2.2 Mecanismo de crecimiento.....	33
2.3 Métodos de síntesis .....	38
2.4 Alcoholes .....	42
2.5 Ésteres .....	44
2.6 Nanotecnología .....	44
2.7 Química verde .....	46
2.8 TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN .....	48
2.8.1 Microscopía electrónica de barrido .....	48
2.8.2 Espectroscopía de energía dispersa .....	49
2.8.3 Espectroscopía infrarroja .....	50
2.8.4 Espectroscopía Raman .....	51
2.8.5 Difracción de rayos X.....	52

2.8.6 Microscopía electrónica de transmisión .....	52
2.9 Antecedente de alcoholes en la síntesis de CNTs .....	53
2.10 Antecedente de precursores orgánicos verdes en la síntesis de CNTs .....	54
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA .....	56
3.1 Método.....	56
3.1.1 Reactivos y materiales.....	56
3.1.2 Desarrollo experimental.....	59
3.1.3 Recolección de muestra .....	59
3.2 Equipos utilizados para la caracterización. ....	60
3.2.1 Microscopia electrónica de barrido. ....	60
3.2.2 Espectrómetro por transformada de Fourier.....	61
3.2.3. Espectrómetro Raman.....	61
3.2.4. Difractómetro de Rayos X .....	62
3.2.5. Microscopio electrónico de transmisión.....	62
CAPITULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	64
4.1 Microscopía electrónica de barrido .....	64
4.1.1 Isopropanol .....	64
4.1.2 Acetato de etilo .....	69
4.2 Espectroscopia de energía dispersa .....	73
4.2.1 Isopropanol .....	74
4.2.2 Acetato de etilo .....	75
4.3 Espectroscopia de FTIR.....	76
4.3.1 Isopropanol .....	76
4.3.2 Acetato de etilo .....	77
4.4 Espectroscopía Raman .....	79
4.4.1 Isopropanol .....	79
4.4.2 Acetato de etilo .....	80
4.4 Difracción de Rayos X.....	81
4.4.1 Isopropanol .....	81
4.4.2 Acetato de etilo .....	82
4.5 Microscopía electrónica de transmisión .....	83
4.6 Discusión. ....	87
4.6.1 Química verde .....	90

CONCLUSIONES .....	93
APÉNDICE .....	95
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	96
ANEXOS .....	108

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Alótopos de carbono: a) diamante, b) grafito, c) grafeno, d) nanotubo de carbono y e) fullereno [3].....	21
Figura 2. Ejemplos de configuraciones cerradas de tipo fullereno en las que todas las posibilidades de enlace del átomo de carbono están satisfechas: a) C60, b) C70 y c) nanotubo de carbono [10]..	22
Figura 3. Modelos estructurales a) para varios metalo fullerenos donde las bolas oscuras representan al dopante, b) fullereno recubierto por varias capas de átomos metálicos ordenados, c) ejemplos de moléculas derivadas de los fullerenos [14].	23
Figura 4. Fotografías tomadas con el TEM en una misma muestra de los cinco tipos de nanoconos de carbono posibles, cada uno de ellos con un ángulo más abierto que el anterior [16].....	24
Figura 5. a) Nanotubos de Carbono de una capa, b) Nanotubos de Carbono de Capas Múltiples [29].	28
Figura 6. Ejemplos de los tres tipos de nanotubos de carbono según su helicidad [36].....	29
Figura 7. Ilustración esquemática de los distintos modelos acerca de la composición de los nanotubos de carbono de pared múltiple a) ‘Russian doll’ and b) ‘Swiss roll’ [33].	30
Figura 8. Estructuras del a) grafeno monocapa, b) grafeno bicapa y sus posibles arreglos c) Armchair y d) Zigzag [46].	31
Figura 9. Modelo del mecanismo de crecimiento de Baker (de la gota) con una partícula catalizadora metálica M y un gas precursor (a) con C2H2 y (b) con CH4 [66].....	34
Figura 10. Mecanismo de Baker generalizado [68].	35
Figura 11. Micrografías TEM que muestran la punta del crecimiento de una Nanofibra (a) con cobalto como catalizador (nanopartícula negra en forma de gota) [75], (b) con Ni como catalizador y mostrando los planos de grafenos anulados [76] y (c) la formación de un fullereno cubriendo una partícula catalítica en la punta de un CNT [77].....	36
Figura 12. Esquema para explicar el crecimiento de filamento cónico truncado siguiendo el modelo de disolución-extrusión propuesto por Baker et al (de los cuatro pasos).	37
Figura 13. Parte central de un reactor de ablación láser [99].	39
Figura 14. Generación de Nanotubos de carbono por Deposición Química en fase Vapor [106].	40
Figura 15. Producción de isopropanol a partir de materiales biomásicos mediante el MixAlco [127].	43
Figura 16. Esquema a detalle del proceso de síntesis mediante la técnica de CVD.....	56
Figura 17. Equipo: a) horno eléctrico, b) flujómetro	57
Figura 18. Equipo a) parrilla, b) balanza analítica.	58
Figura 19. Reactor CVD con barra de acero como catalizador.	58
Figura 20. Catalizador con muestra.....	60
Figura 21. Microscopio electrónico de barrido a) del ITM, b) de emisión de campo (IIM).	61
Figura 22. Espectrómetro Infrarrojo.....	61
Figura 23. Espectrómetro Raman (UV-MicroNa).....	62
Figura 24. Difractómetro Bruker (UV-MicroNa).....	62
Figura 25. Microscopio electrónico de transmisión	63
Figura 26. Micrografías de muestras obtenidas a 600°C.....	65
Figura 27. Micrografías de muestras obtenidas a 650°C.....	65

Figura 28. Micrografías de muestras obtenidas a 700°C.....	66
Figura 29. Micrografías de muestras obtenidas a 750°C.....	66
Figura 30. Diámetros de las nanoestructuras obtenidas a partir de isopropanol a temperatura de: a) 600°C, b) 650°C, c) 700°C y d) 750°C. ....	68
Figura 31. Micrografía por electrones retrodispersados.....	68
Figura 32. Micrografías de muestras obtenidas a 700°C.....	69
Figura 33. Micrografías de muestras obtenidas a 750°C.....	70
Figura 34. Micrografías de muestras obtenidas a 790°C.....	70
Figura 35. Micrografías de muestras obtenidas a 815°C.....	71
Figura 36. Diámetros de las nanoestructuras obtenidas a partir de acetato de etilo a temperatura de: a) 700°C, b) 750°C, c) 790°C y d) 815°C. ....	72
Figura 37. Micrografías por electrones retrodispersados. ....	73
Figura 38. Análisis EDS puntual y por área de la muestras obtenida a partir de isopropanol. ....	74
Figura 39. Análisis EDS puntual y por área de los CNTs sintetizados a partir de acetato de etilo...	75
Figura 40. Espectros FTIR de los CNTs a partir de isopropanol a 600 y 650 °C. ....	77
Figura 41. Espectro FTIR de los CNTs a partir de acetato de etilo a 815°C.....	78
Figura 42. Espectro FTIR de las nanoestructuras obtenidas a partir de acetato de etilo a 750 °C. ...	79
Figura 43. Espectro Raman de muestras obtenidas a partir de isopropanol.....	80
Figura 44. Espectro Raman de muestras obtenidas a partir de acetato de etilo.....	81
Figura 45. Espectro XRD de estructuras obtenidas de isopropanol. ....	82
Figura 46. Espectro XRD de estructuras obtenidas de acetato de etilo.....	83
Figura 47. Micrografías TEM de campo claro de los CNTs obtenidos a partir de: a) acetato de etilo a 700°C, b) acetato de etilo a 750°C y d) isopropanol a 750°C. ....	84
Figura 48. HRTEM de los CNTs a partir de: a-b) acetato de etilo a 700°C, c) acetato de etilo a 750°C, d-e) isopropanol a 750°C. f) CNBs a partir de acetato de etilo a 700°C.....	85
Figura 49. Distancia interplanar de las partículas metálicas presentes en los CNTs obtenidas a partir de acetato de etilo.....	86
<b>Figura 50. Mediciones del tamaño de cristal de las muestras obtenidas a partir de: a) acetato de etilo a 700°C, b) acetato de etilo a 750°C y c)isopropanol a 750°.....</b>	<b>89</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Principales nanoestructuras encontradas en el área de los nanomateriales y su respectivo rango de tamaños.....	20
Tabla 2. Propiedades de los Nanotubos de Carbono y comparaciones con otros materiales [29]. ...	27
Tabla 3. Características comparativas entre MWCNTs y SWCNTs [43]. .....	30
Tabla 4. Condiciones de síntesis utilizadas de CNTs.....	59
Tabla 5. Condiciones experimentales para isopropanol.....	64
Tabla 6. Condiciones experimentales para acetato de etilo.....	69
Tabla 7. Porcentaje atómico por elemento. ....	74
Tabla 8. Porcentaje atómico por elemento. ....	75
Tabla 9. Bandas características obtenidas por Raman. ....	80
Tabla 10. Bandas principales del Raman para CNTs. ....	81
Tabla 11. No. de paredes en las nanoestructuras 1D.....	86
Tabla 12 . Cristalinidad a partir del XRD. ....	88

## ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1 .....	87
Ecuación 2 .....	88

## ABREVIATURAS

<b>Å</b>	Ångstrom	<b>µm</b>	Micrómetros
<b>A/cm<sup>2</sup></b>	Amperios sobre centímetro cuadrado	<b>ml/min.</b>	Mililitros sobre minuto
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Oxido de Aluminio	<b>Mn</b>	Manganeso
<b>AISI</b>	America Iron and Steel Institute - clasificación de aceros y aleaciones de materiales ferrosos	<b>MnO<sub>2</sub></b>	Oxido de Manganeso
<b>Ar</b>	Argón	<b>MWCNTs</b>	Multi Wall Carbon Nanotubes - Nanotubo de carbono de pared multiple
<b>C</b>	Carbono	<b>Ni</b>	Níquel
<b>C<sub>60</sub></b>	Forma alotrópica del carbono de 60 átomos	<b>nm</b>	Nanómetros
<b>C<sub>70</sub></b>	Forma alotrópica del carbono con 70 átomos	<b>NNI</b>	National Nanotechnology Initiative - Iniciativa Nacional de Nanotecnología
<b>cm</b>	centímetros	<b>O</b>	Oxigeno
<b>cm<sup>2</sup>/Vs</b>	Centímetro cuadrado sobre la velocidad por segundo	<b>OH</b>	Grupo funcional Hidroxilo
<b>CNB</b>	Carbon Nano Bars - Nanobarras de carbono	<b>Ωm</b>	Ohm por metro
<b>CNTs</b>	Carbon Nanotubes - Nanotubos de carbono	<b>ppm</b>	Partes por millón
<b>Co</b>	Cobalto	<b>Si</b>	Silicio
<b>CPT</b>	Concentración promedio ponderada en tiempo	<b>CVD</b>	Chemical Vapor Deposition - Deposición química de vapor
<b>Cr</b>	Cromo	<b>°C</b>	Grados centígrados
<b>HFCVD</b>	Hot Filament Chemical Vapor Deposition - Deposición química de vapor de filamento caliente	<b>C=O</b>	Grupo funcional carbonilo
<b>MgO</b>	Oxido de Magnesio	<b>C=C</b>	Doble enlace de carbono
		<b>Cu-ka</b>	Vector quiral. Longitud de onda del cobre

<b>EDS</b>	Energy Dispersive Spectroscopy - Espectroscopia de energía dispersa	<b>SiO<sub>2</sub></b>	Oxido de Silicio
<b>eV</b>	Electron Volts	<b>SEM</b>	Scanning Electron Microscopy-Microscopía electrónica de barrido
<b>Fe</b>	Hierro	<b>SWCNT</b>	Single Walled Carbon Nanotubes - Nanotubos de carbono de pared única
<b>Fe<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	Oxido de cromo y hierro	<b>T</b>	Temperatura
<b>FTIR</b>	Fourier Infrared - Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier	<b>TEM</b>	Transmission Electron Microscopy - Microscopía electrónica de transmisión.
<b>g</b>	Gramos	<b>T<sub>eb</sub></b>	Temperatura de ebullición
<b>g/mol</b>	Gramos sobre mol	<b>T<sub>pirolisis</sub></b>	Temperatura de pirolisis
<b>GPa</b>	Giga Pascal	<b>W/mK</b>	Watt sobre metro por Kelvin
<b>H</b>	Hidrogeno	<b>XRD</b>	Difracción de Rayos X (X-Ray Diffraction)
<b>Hz</b>	Hertz		
<b>KΩ</b>	Kilo Ohm		

## GLOSARIO

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

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

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

Acetato de etilo: Compuesto orgánico, de la familia de los éster, formado por átomos de carbono e hidrógeno con un grupo funcional oxocarbonilo. Fórmula:  $C_4H_8O_2$ .

Isopropanol: Compuesto orgánico, de la familia de los alcoholes, formado por átomos de carbono e hidrógeno con un grupo funcional hidroxilo. Fórmula:  $C_3H_8O$ .

## CAPÍTULO 1

### INTRODUCCIÓN

Gran parte del interés e inversión en la nanociencia y la nanotecnología se deriva del potencial para mejorar las propiedades y capacidades de los materiales a base de su tamaño y geometría, mediante la composición y el arreglo cristalino.

Las nanoestructuras de una dimensión han estimulado el interés por la investigación de los nanomateriales, por sus propiedades físicas únicas y su potencial en aplicaciones en ciencia de los materiales, ingeniería y el área aeroespacial, entre otras. Los nanotubos de carbono (CNTs) han recibido especial atención por su potencial tecnológico, debido a que muestran alta estabilidad térmica, excelente conductividad eléctrica, alta resistencia a la tensión y baja reactividad, convirtiéndolos en componentes claves en la nanotecnología. Con este potencial, las empresas y grupos de investigación de todo el mundo han puesto en marcha investigaciones agresivas en cuanto a las características y aplicaciones de los nanomateriales. Al incrementar la demanda de su producción, se generó un especial interés en explorar las implicaciones de estos materiales en el medio ambiente y en el bienestar del ser humano. Dicha inquietud, ha llevado a promover la búsqueda de alternativas seguras para el ambiente, que regulen el uso de la nanotecnología y nanociencia, incorporando el criterio ambiental en el diseño de nuevos procesos, uso de nuevas materias primas y productos. Los diseños deben basarse en reducir o eliminar el uso y generación de sustancias dañinas o tóxicas, sin descuidar la eficiencia del proceso considerando factores ambientales, económicos y sociales. Para este fin, se puede tomar en consideración los principios de química verde e ingeniería verde [1].

La producción de CNTs, en la mayoría de los casos, es a base de descomposición de hidrocarburos procedentes de precursores derivados del petróleo o compuestos órganometálicos. Desde el punto de vista de la sustentabilidad, ambos precursores presentan deficiencias y con implicaciones negativas a la salud del ser humano, así como del medio ambiente y la economía. Por lo cual es tiempo de pensar en nuevos precursores amigables con el medio ambiente; renovables, accesibles y de bajo costo. De este modo,

incursionar en el diseño de nuevos métodos y procesos, con repercusiones moderadas tanto al entorno como al ser humano.

Los métodos de deposición química de vapor (CVD), irradiación del campo eléctrico y pirólisis por spray se encuentran entre los más utilizados, que emplean altas temperaturas y metales de transición (Fe, Co, Ni, etc.), estos se emplean como catalizadores para la generación de nanotubos de carbono. Por otro lado, la carbonización hidrotérmica es uno de los métodos más populares que emplea bajas temperaturas de síntesis [2].

El propósito del presente trabajo es utilizar precursores orgánicos verdes, isopropanol y acetato de etilo, con un catalizador sustentable, un tubo de acero inoxidable AISI 304, para la síntesis de CNTs por el método de CVD, tratando de cumplir los principios de química verde. La innovación es el uso del catalizador sólido previamente mencionado con isopropanol y acetato de etilo del cual no se han encontrado reportes de uso como precursor. Esto evita una reacción multietapas y la emisión de metales como desecho a la atmósfera.

## OBJETIVOS

### **Objetivo General**

Obtener nanotubos de carbono a partir de precursores acetato de etilo e isopropanol con un catalizador de acero inoxidable austenítico AISI 304, en un proceso basado en los principios de la química verde por el método de deposición química de vapor.

### **Objetivos específicos**

- Usar los 12 principios de la química verde, como protocolo evaluador del proceso de obtención de CNTs a base de acetato de etilo e iso-propanol
- Desarrollar el método de deposición química de vapor en un reactor con un núcleo de acero inoxidable austenítico AISI 304 y obtener nanotubos de carbono, utilizando acetato de etilo e isopropanol como precursores.
- Realizar la experimentación con flujo constante, variando tiempo de reacción y temperaturas para la obtención de MWCNTs.
- Caracterizar nanotubos de carbono por microscopía electrónica de barrido, espectroscopias de energía dispersa, infrarroja por transformada de Fourier, Raman y difracción de rayos X.
- Analizar los resultados y proponer las mejores condiciones de síntesis de CNTs con cada uno de los precursores.

## JUSTIFICACIÓN

La creciente demanda de alternativas sustentables en la producción de nanotubos de carbono ha llevado a la implementación de nuevos precursores líquidos volátiles, permitiendo el uso de recursos renovables en la síntesis de los Nanotubos de Carbono Multipared (MWCNTs). Las aplicaciones de estos materiales conciernen a numerosos campos de la ingeniería, la ciencia y mecánica de los materiales entre otras. Los materiales empleados comúnmente para producir los nanotubos de carbono son hidrocarburos derivados del petróleo, los cuales son un recurso no renovable. Los métodos de obtención requieren de catalizadores metálicos en polvo que pueden causar residuos sólidos y en muchos casos son procesos multietapas que requieren de inversión económica y de tiempo.

Actualmente el impacto ambiental es de suma importancia en el desarrollo de nuevos productos para el avance tecnológico. La generación de desechos tóxicos al entorno desencadena un problema ambiental, sobrepasando incluso la disposición o reutilización de materias primas. Por esto es necesario buscar precursores orgánicos verdes, cuya emisión de residuos sólidos se reduzca, optimizando su consumo en la formación de los MWCNTs. Incorporado a la implementación de un catalizador metálico como sustrato donde se depositen las nanoestructuras de carbono, evitando residuos sólidos al final del proceso.

Se propone un mecanismo verde en la generación de materiales nanoestructurados con diferentes propiedades con gran potencial de aplicación, relevante y actual.

## HIPÓTESIS

Es posible obtener nanotubos de carbono a partir del proceso de deposición química de vapor con los precursores orgánicos verdes, acetato de etilo e iso-propanol con catalizador de acero inoxidable austenítico AISI 304, basándose en los principios de química verde.

## CAPITULO 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1 Nanomateriales

#### 2.1.1 Nanoestructuras

La ciencia de los nanomateriales trata acerca de la síntesis, caracterización, exploración y búsqueda de las posibles aplicaciones de nanoestructuras, caracterizadas estas a su vez por tener al menos una de sus dimensiones en el rango de los nanómetros [3]. Entre estas nanoestructuras se pueden nombrar algunos ejemplos como: puntos cuánticos, nanopartículas, clusters, nanocristales, nanohilos, nanorods y nanotubos; en la Tabla 1 se enlistan las dimensiones típicas de algunos nanomateriales [4, 5], los cuales dependiendo de su composición pueden diferir y conseguir nuevas propiedades físicas, químicas y electrónicas.

**Tabla 1. Principales nanoestructuras encontradas en el área de los nanomateriales y su respectivo rango de tamaños.**

<i>Nanoestructura</i>	<b>Tamaño</b>	<b>Aplicaciones del Material</b>
<i>Clusters, nanocristales, puntos cuánticos</i>	Radio, 1-10nm	Aisladores, semiconductores, metales, materiales magnéticos.
<i>Otras nanopartículas</i>	Radio, 1-100nm	Óxidos cerámicos
<i>Nanobiomateriales</i>	Radio, 5-10nm	Membrana proteíca
<i>Nanoalambres</i>	Diámetro, 1-100nm	Metales, semiconductores, óxidos, sulfuros, nitratos
<i>Nanotubos</i>	Diámetro, 1-100nm	Carbono, láminas de calcogenuros, BN, GaN
<i>Nanobiorods</i>	Diámetro, 5nm	DNA
<i>Arreglos bidimensionales de Nanopartículas</i>	Área, varios nm <sup>2</sup> -um <sup>2</sup>	Metales, materiales semiconductores y magnéticos
<i>Superficies y películas delgadas</i>	Espesor, 1-100nm	Aislantes, semiconductores, metales, DNA
<i>Superredes tridimensionales de nanopartículas</i>	Varios nm en tres dimensiones	Metales, semiconductores, materiales magnéticos

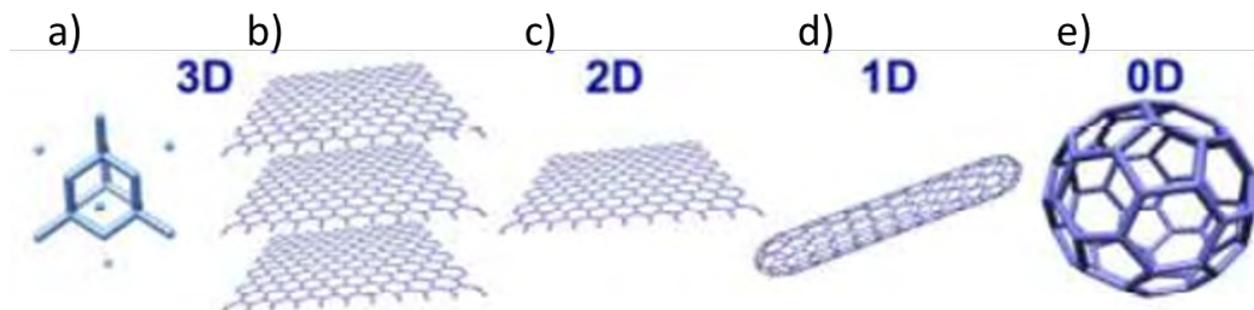
El principal propósito de la síntesis y estudio de las propiedades de estos nuevos nanomateriales es conducir a la creación de nuevos dispositivos y tecnologías. Para ello se pueden utilizar dos perspectivas distintas:

- Bottom,up: Declarado por Feynman [5]; miniaturización de los componentes.
- Top,down: Similar al propuesto por Jean, Marie Lehn [6]; Auto, ensamblaje de componentes moleculares, donde cada componente nanoestructurado se convierte en parte de una supraestructura.

Dentro de los nanomateriales nos centraremos en los de carbono, objeto de estudio de la presente tesis, basándonos principalmente en los nanotubos y las nanobarras de carbono.

### 2.1.2 Nanomateriales de Carbono

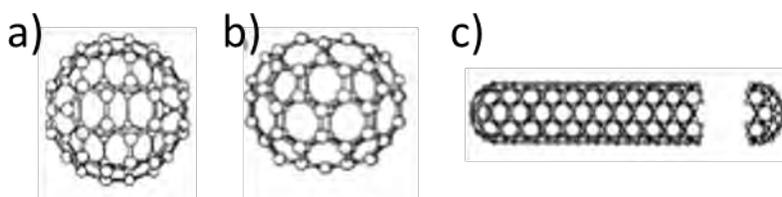
El carbono puede formar diferentes tipos de alótopos (Fig. 1) con hibridaciones  $sp^2$  ó  $sp^3$ . Así, el grafito (3D), el grafeno (2D), los nanotubos de carbono (1D) y el fullereno (0D) presentan hibridación  $sp^2$  mientras que la hibridación  $sp^3$  la presenta el diamante (3D), siendo el diamante y el grafito las dos formas cristalinas naturales del carbono puro [7, 8].



**Figura 1. Alótopos de carbono: a) diamante, b) grafito, c) grafeno, d) nanotubo de carbono y e) fullereno [3].**

### 2.1.3 Fullerenos y Nanotubos

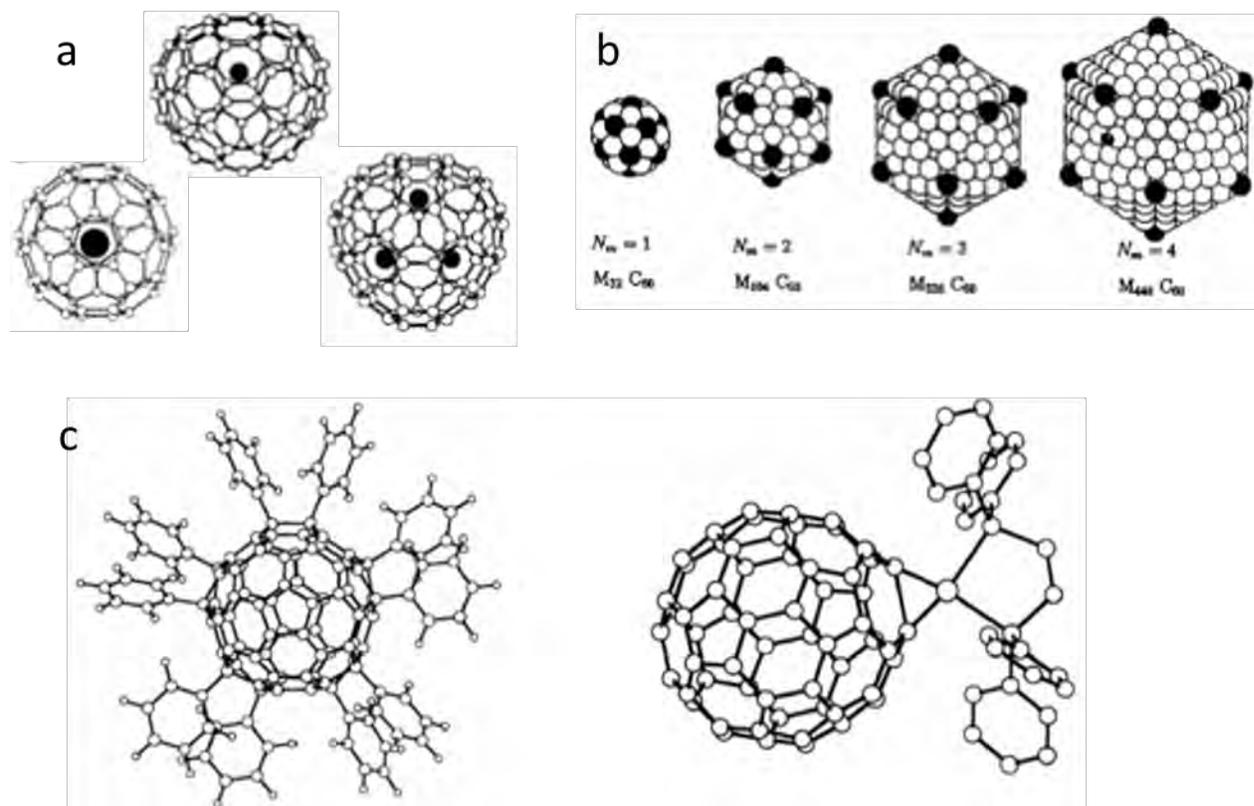
El descubrimiento de los fullerenos en 1985 [9] supuso uno de los más grandes avances en física y química de los últimos años del siglo XX. No en vano, el hallazgo les valió a Harold W. Kroto, Richard E. Smalley y Robert F. Curl la concesión del Premio Nobel de Química de 1996. La existencia de moléculas como los fullerenos hizo necesaria la revisión y adaptación de los conceptos básicos de la química del carbono porque sus características de simetría y enlace eran desconocidas hasta entonces. En particular, la posibilidad de formar estructuras huecas y cerradas constituidas sólo por átomos de carbono (Fig. 2), para lo cual es necesario que el enlace se deforme hasta permitir la existencia de anillos pentagonales, hubiera resultado inimaginable.



**Figura 2. Ejemplos de configuraciones cerradas de tipo fullereno en las que todas las posibilidades de enlace del átomo de carbono están satisfechas: a) C60, b) C70 y c) nanotubo de carbono [10].**

Desde hace mucho tiempo son conocidos el diamante y el grafito como formas elementales de carbono en estado sólido. En estos casos, la organización de los átomos se realiza según sus geometrías de enlace más habituales, que son la tetraédrica  $sp^3$  (diamante) y la trigonal  $sp^2$  (grafito). En el año 1968 [11] se observó la existencia natural de otra forma alotrópica de carbono, el carbino, en la que el átomo de carbono presenta geometría de enlace lineal  $sp$ . Los carbinos son una rareza en el mundo natural y su aparición en experimentos de laboratorio únicamente se ha podido demostrar en contadas ocasiones [12, 13]. Así pues, el diamante, el grafito y los carbinos son, además de formas alotrópicas de carbono, sólidos en los que el átomo de carbono adopta hibridaciones  $sp^3$ ,  $sp^2$  y  $sp$  puras. Existen también muchos sólidos en los que el carbono presenta hibridaciones intermedias, aunque sólo en el caso de los fullerenos se trata de formas elementales de carbono. En los fullerenos, la

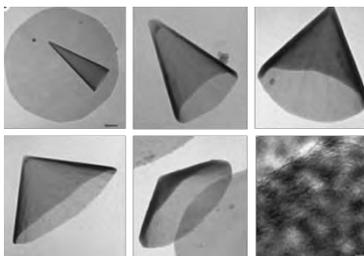
hibridación está entre  $sp^2$  y  $sp^3$ , y más cerca de  $sp^2$  cuanto mayor es el número de átomos de la molécula. Así, el fullereno más pequeño posible, el  $C_{20}$ , es prácticamente  $sp^3$ , mientras que el más común de la familia, el  $C_{60}$ , presenta hibridación  $sp^{2.3}$ . Inmediatamente después del descubrimiento de los fullerenos, comenzaron a estudiarse sus posibilidades en química, que han resultado ser muy variadas. Por ejemplo, los metalofullerenos (Figura 3a) contienen uno o varios átomos metálicos en el hueco interior del fullereno. También es posible sintetizar nanoestructuras que consisten en fullerenos recubiertos por una o varias capas de átomos metálicos ordenados (Figura 3b). Además, todo tipo de radicales pueden unirse a los fullerenos para dar infinidad de moléculas (Figura 3c).



**Figura 3. Modelos estructurales a) para varios metalo fullerenos donde las bolas oscuras representan al dopante, b) fullereno recubierto por varias capas de átomos metálicos ordenados, c) ejemplos de moléculas derivadas de los fullerenos [14].**

En el curso de una investigación sobre fullerenos se observaron por primera vez nanotubos de carbono en el año 1991 [15]. Estas estructuras están constituidas por láminas de grafeno cerradas sobre sí mismas en forma de larguísimos cilindros de diámetro nanométrico y

cuyos extremos suelen estar cerrados por cápsulas de tipo fullereno. Los nanotubos pueden presentar zonas de ensanchamiento que hacen pensar en la existencia de heptágonos de átomos de sólo carbono, además de los conocidos pentágonos de los fullerenos. Aunque fullerenos y nanotubos pueden considerarse las formas más generales de una misma familia, otras morfologías relacionadas con ellas han sido observadas, como las cebollas de fullerenos o los conos fullerénicos [16] (Figura 4).



**Figura 4. Fotografías tomadas con el TEM en una misma muestra de los cinco tipos de nanoconos de carbono posibles, cada uno de ellos con un ángulo más abierto que el anterior [16].**

Así como el diamante es una estructura tridimensional y el grafito es casi bidimensional, los nanotubos de carbono y los fullerenos son dimensión uno y cero, respectivamente. Los nanotubos de carbono, cuya longitud es mucho mayor que su diámetro, son cables de grosor nanométrico cuyas propiedades físicas a nivel microscópico tienen que ser descritas mediante conceptos de mecánica cuántica. Por su parte, el fullereno responde al modelo físico de punto cuántico. Además, conjuntos de átomos o moléculas que se sitúen en el hueco interior de fullerenos y nanotubos participan de su especial dimensionalidad. La posibilidad de llenar las cavidades interiores de estas estructuras cerradas de carbono es una idea que surge rápidamente. Ya se ha comentado la inserción endoédrica de átomos metálicos en el interior de estructuras fullerénicas, y también se han detectado moléculas gaseosas enjauladas en fullerenos. De hecho, fue muy conocido el hallazgo de helio extraterrestre atrapado en fullerenos recogidos en un cráter de meteorito [17]. Una de las características más fascinantes de fullerenos y nanotubos es su simetría. Por ejemplo, el  $C_{60}$  tiene simetría icosaédrica y pertenece al rarísimo grupo puntual  $I_h$ , el  $C_{70}$  es  $D_{5h}$  y el  $C_{76}$  es  $D_2$ . Estos tres fullerenos son los únicos que tienen un solo isómero que obedece la regla del pentágono aislado [16], según la cual las estructuras que tienen los anillos pentagonales

separados por hexágonos son más estables. Por otra parte, tanto fullerenos como nanotubos cumplen el teorema de Euler, que indica que cualquier poliedro cerrado formado por caras pentagonales y hexagonales tiene siempre 12 pentágonos y un número arbitrario de hexágonos. De acuerdo con esto, el fullereno con menos átomos de carbono posible es el  $C_{20}$ , que es un dodecaedro regular con sus 12 caras pentagonales, aunque tiene poca estabilidad por no poder cumplir la regla del pentágono aislado [10]. Como se puede ver, las curiosidades que ofrecen estas moléculas en cuanto a su geometría son numerosas. Debido a la peculiaridad de fullerenos y nanotubos como moléculas, se han propuesto para ellos variadas aplicaciones. En el caso de los fullerenos, sus propiedades más espectaculares son la superconductividad en especies de tipo  $M_3C_{60}$  ( $M$  = metal alcalino) [18], el ferromagnetismo débil del complejo TDAE- $C_{60}$  (TDAE = tetrakisdiethylaminoetileno) [19] y las propiedades ópticas no lineales [20, 21]. Se han incorporado con éxito fullerenos a polímeros para obtener polímeros electroactivos o con propiedades de limitadores ópticos [22, 23], se han utilizado en monocapas autoensambladas (SAM) y películas de Langmuir-Blodgett, en dispositivos electrónicos y sistemas fotosintéticos artificiales [24] y se les ha descrito cierta actividad antiviral [20, 25]. Las posibles aplicaciones de los nanotubos de carbono están relacionadas con algunas de sus propiedades más destacables (Tabla 2), como un elevado valor del módulo de Young, alta conductividad térmica, transporte balístico de electrones y elevado cociente longitud/diámetro. Las aplicaciones más interesantes pueden dividirse en cuatro grupos [26]:

a) **Elaboración de materiales compuestos.** El elevado cociente longitud-diámetro y la alta conductividad eléctrica hacen de los nanotubos componentes excelentes para preparar materiales compuestos conductores. Una mezcla de fases es conductora cuando la fracción en volumen de fase conductora es suficiente como para permitir un camino continuo para los electrones a lo largo de todo el material. Cuando la fase conductora consiste en partículas largas y delgadas, la posibilidad de contacto aumenta y se puede reducir su cantidad relativa en el material compuesto. El primer uso de los nanotubos en este sentido se hizo para la eliminación de la electricidad estática y mejorar así el acabado de pinturas para coches [27]. Los materiales compuestos de nanotubos se han propuesto también para blindaje

antiestático en aviones, para protección contra interferencias electromagnéticas y como conductores transparentes para dispositivos flexibles de visualización. Por otra parte, debido a su elevado módulo de Young, los nanotubos han generado gran interés para la preparación de materiales compuestos más ligeros y con buenas propiedades mecánicas.

b) **Construcción de dispositivos de emisión de campo.** El elevado cociente longitud-diámetro de los nanotubos los hace ideales como materiales para emisión de campo, es decir, la emisión de electrones de un sólido cuando se le somete a un campo eléctrico intenso. Una clara aplicación de los nanotubos en este sentido es para la construcción de emisores de electrones para la próxima generación de microscopios electrónicos, tanto de transmisión como de barrido. Otros usos de los nanotubos podrían ser como cátodos de amplificadores de microondas de alta potencia, como emisores de electrones en fuentes de rayos X en miniatura o para dispositivos de visualización por emisión de campo (FEDs = Field Emission Displays). No obstante, en este último caso, el mercado está dominado por los visualizadores de cristal líquido (LCDs = Liquid Crystal Displays) y los paneles de plasma (PDPs = Plasma Display Panels), por lo que la entrada de los FEDs parece difícil.

c) **Electroquímica.** El grafito es utilizado como material estable para electrodos, ya que no se oxida ni se reduce en un amplio rango de potencial. La baja resistividad de los nanotubos hace que sean interesantes en electroquímica, fundamentalmente para electrodos de supercondensadores, ánodos de baterías de litio ion y para algunos componentes de las pilas de combustible [19].

d) **Electrónica.** Los nanotubos de carbono pueden transportar densidades de corriente muy elevadas. Por eso, podrían usarse como interconectores entre los transistores de un circuito integrado de silicio o directamente para construir transistores de efecto de campo (FETs). Por otra parte, los nanotubos muestran absorción no lineal de luz, que podría aprovecharse en interruptores ópticos. Las propiedades de los nanotubos de carbono como emisores de campo, así como para la fabricación de nuevos materiales compuestos poliméricos, ánodos para baterías

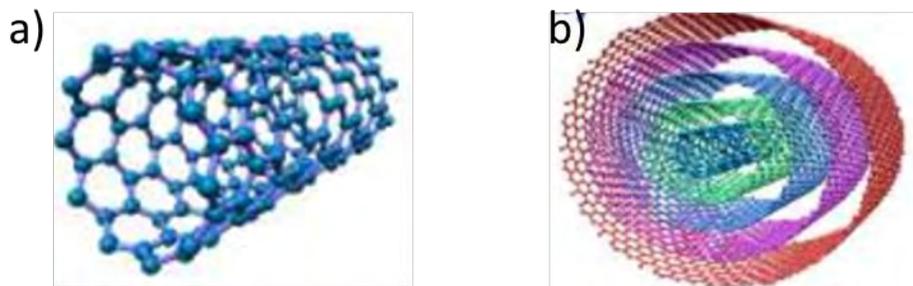
de litio y sensores de gases, podrían mejorarse con nanotubos dopados con nitrógeno o boro, es decir, nanotubos en los que algunos átomos de carbono son sustituidos por uno de estos dos tipos de átomos [28]. Si el boro sustituye a algunos átomos de carbono, se crean huecos en la estructura electrónica, mientras que si algunos átomos de nitrógeno sustituyen al carbono se genera un exceso de electrones. De esta manera es posible controlar las propiedades electrónicas, vibracionales, químicas y mecánicas de los nanotubos.

**Tabla 2. Propiedades de los Nanotubos de Carbono y comparaciones con otros materiales [29].**

<b>PROPIEDAD</b>	<b>CNT</b>	<b>COMPARACIÓN</b>
<b>DENSIDAD</b>	1.33 a 1.44 g/cm <sup>3</sup>	Aluminio 2.7 g/cm <sup>3</sup>
<b>RESISTENCIA A LA TRACCIÓN</b>	45x10 <sup>9</sup> Pascal	Aleaciones de acero de alta resistencia < 2 x10 <sup>9</sup> Pascal
<b>ELASTICIDAD</b>	Se pueden doblar hasta grandes ángulos y recuperarse sin sufrir daño.	Los metales y las fibras de carbono se rompen o no recuperan su forma original rápidamente
<b>CAPACIDAD DE TRANSPORTE DE CORRIENTE</b>	Estimada en 10 <sup>9</sup> A/cm <sup>2</sup>	Los hilos de cobre se funden a un millón de A/cm <sup>2</sup> aproximadamente
<b>EMISIÓN DE CAMPO</b>	Pueden activar fósforos a un voltaje de 1,3V con una micra de separación entre electrodos	Las puntas de molibdeno necesitan campos de 50 a 100 V por micra y tienen períodos de vida muy limitados.
<b>TRANSMISIÓN DE CALOR</b>	6000 W/m,°K	El diamante casi puro transmite 3320 W/m,°K.
<b>ESTABILIDAD TÉRMICA</b>	Estables hasta 2800°C en vacío, 750 °C en el aire.	Los filamentos metálicos en microchips se funden de 600 a 1000°C.

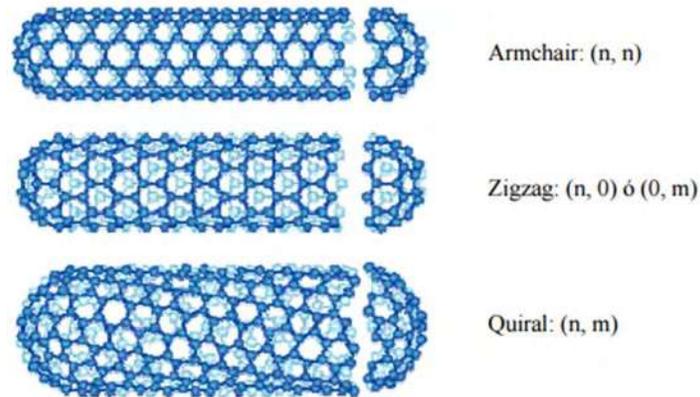
#### 2.1.4. Tipos de nanotubos

Habitualmente se suele distinguir entre dos grandes clases de nanotubos de carbono: Nanotubos de pared o capa única (SWNTs) y nanotubos de pared o capa múltiple (Fig. 5).



**Figura 5. a) Nanotubos de Carbono de una capa, b) Nanotubos de Carbono de Capas Múltiples [29].**

En principio, esta distinción puede parecer un poco arbitraria, dado que los nanotubos de capa múltiple son, en realidad, una serie de dos o más nanotubos de capa única distribuidos de manera concéntrica. Sin embargo, por diversas razones, tanto históricas como relacionadas con las diferencias en los métodos de producción y las propiedades de los nanotubos de pared única y múltiple, se sigue manteniendo y utilizando ampliamente esta distinción. Un SWCNT es descrito como hojas de grafeno de un átomo de espesor “enrolladas”, con un diámetro típico de alrededor de 1.4 nm, habiéndose observado diámetros que van desde 0.4 hasta 2.5 nm [30, 31] ya que para un diámetro inferior a 0.4 nm, el estrés causado por la curvatura puede romper los enlaces y por encima de 2.5 nm es termodinámicamente más estable formar un tubo de doble capa [32]. Este tipo de nanotubos se sintetizaron por primera vez por Iijima [33] y también por Bethune et al. [34]. La longitud y dirección del vector de enrollamiento  $(n,m)$  también conocidos como índices de Hamada determina las propiedades fundamentales del tubo [32], así como el diámetro de los tubos, el tipo de borde a lo largo de su circunferencia. y sus propiedades electrónicas [35]. Desde el momento de su descubrimiento, se dedujo que las láminas de grafeno que constituyen los nanotubos pueden enrollarse según diferentes orientaciones para dar nanotubos con diferente helicidad. En un nanotubo de pared múltiple, cada una de las capas puede presentar una helicidad diferente. En general, se distinguen tres tipos de nanotubos de capa única, según su helicidad: tipo “armchair”, tipo zigzag y tipo quiral. Puede considerarse que los nanotubos armchair y zigzag son nanotubos rectos mientras que los nanotubos quirales son retorcidos [36] (Fig. 6).



**Figura 6. Ejemplos de los tres tipos de nanotubos de carbono según su helicidad [36].**

Resumiendo, un SWCNT tiene un carácter metálico si satisface la siguiente condición que su índice(n, m) cumpla  $(2n + m) = 3q$  ( $q \in \mathbb{Z}$ ), de lo contrario el nanotubo sería semiconductor [37]. Los nanotubos de carbono de pared múltiple se componen de varios tubos concéntricos de capas gráficas con una separación de 0.34 nm entre capas gráficas adyacentes; pueden alcanzar diámetros de hasta 100 nm [38 ,39]. El ejemplo más simple de tubos de pared múltiple son los nanotubos de carbono de doble pared compuesto por sólo dos cilindros concéntricos [40].

En el caso de los MWCNT es importante conocer la estructura de sus capas. En la literatura se han propuesto dos tipos de estructuras: i) estructura en espiral "Swiss roll", en donde los nanotubos están compuestos de rollos de hojas de grafeno [41] en espiral; estructura "Russian doll", compuestos por cilindros huecos concéntricos de carbono, es decir, un arreglo de tubos discretos (Fig. 7). Otro caso intermedio ha sido propuesto por Amelinckx [42], en el que los nanotubos se componen de hojas continuamente enrolladas entre sí. Sin embargo, la estructura "Russian doll" es la que se observa con mayor frecuencia. Las diferencias principales entre los SWCNT y MWCNT se resumen en la Tabla 3.

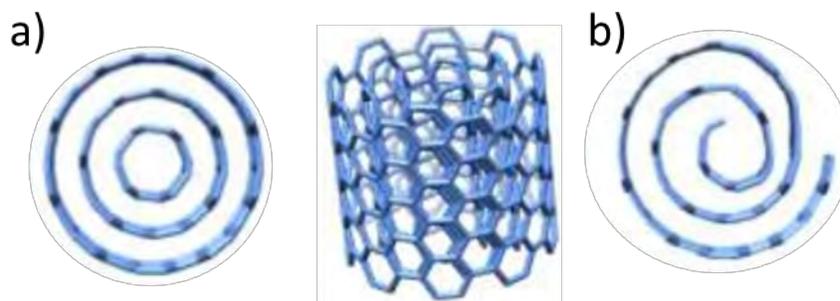


Figura 7. Ilustración esquemática de los distintos modelos acerca de la composición de los nanotubos de carbono de pared múltiple a) ‘Russian doll’ and b) ‘Swiss roll’ [33].

Tabla 3. Características comparativas entre MWCNTs y SWCNTs [43].

SWCNT	MWCNT
Capa única de grafeno	Múltiples capas de grafeno
Se requiere un catalizador para su síntesis	Puede ser producido sin catalizador
Síntesis en gran cantidad es difícil ya que esta requiere más condiciones de control de crecimiento.	Síntesis en gran cantidad es fácil
Baja pureza CVD (deposición química de vapor) sobre 30-50% en peso de contenido de MWCNT, sin embargo con arco de descarga se obtiene un 80% de pureza)	Alta pureza de muestra (CVD sobre un 35,90 % de peso de contenido de MWCNT)
No se dispersa enteramente y forma manojos de nanotubos	Se dispersa homogéneamente sin la aparente formación de racimos de nanotubos
El rango de su resistividad está entre $10^{-4}$ - $10^{-3} \Omega\text{m}$	El rango de su resistividad está entre $1.8 \times 10^{-5}$ - $6.1 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$
Pueden encontrarse más defectos en su estructura durante su funcionalización	Es menos fácil encontrar defectos en su estructura.
Debido a su estructura es más fácil de caracterizar y evaluar	Cuenta con una estructura más compleja
Puede ser torcido fácilmente y son más flexibles	No se puede torcer fácilmente

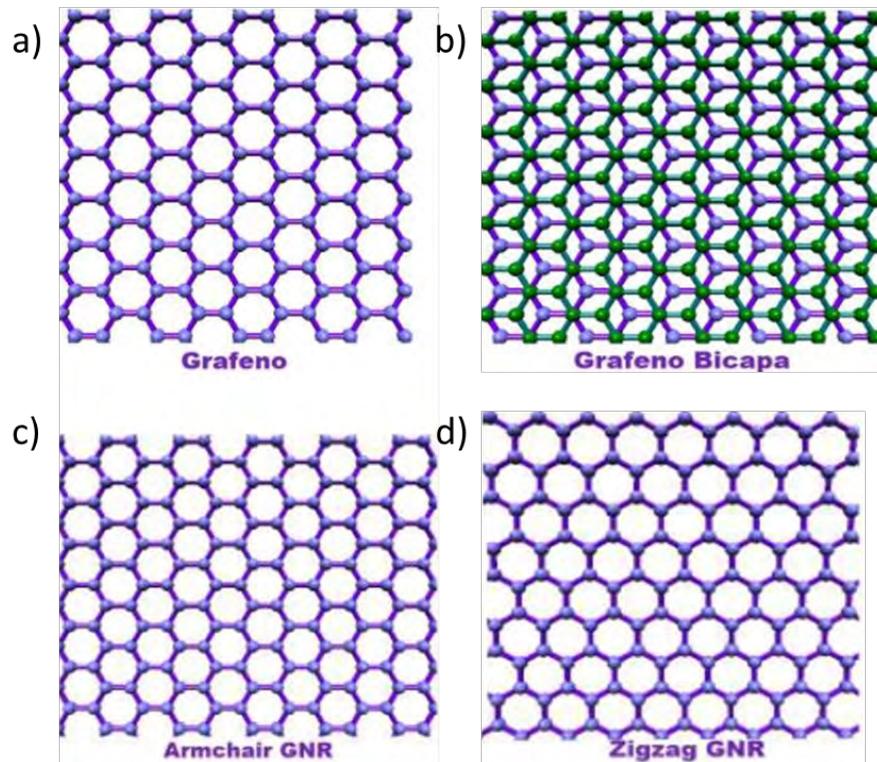
Hoy en día, MWCNTs y SWCNTs son producidos principalmente por tres técnicas: arco de descarga, ablación láser, y crecimiento catalítico principalmente por CVD (deposición de

química de vapor) [40], dichas técnicas se amplían en el apartado 2.8 de esta tesis. Por otra parte, entre las principales técnicas de caracterización usadas para los nanotubos de carbono están: Raman, HRTEM, SEM y Difracción de Rayos X, que se describen más adelante.

### 2.1.5. Grafeno

El grafeno es una estructura bidimensional similar a la estructura hexagonal de los panales de abeja (Fig. 8), dicha estructura consta de átomos de carbono organizados en una perfecta monocapa [44, 45]. Desde el punto de vista químico esta monocapa consiste en anillos bencénicos lo que le otorga al grafeno una amplia gama de propiedades interesantes.

Al igual que los SWCNT, la posición relativa de los átomos de carbono les pueden conferir diferentes propiedades, existiendo dos arreglos principales para el grafeno monocapa: armchair y zigzag [46] (Fig. 8). También es posible que el grafeno se presente con más de una capa, bicapa o tricapa, dependiendo del método de síntesis.



**Figura 8. Estructuras del a) grafeno monocapa, b) grafeno bicapa y sus posibles arreglos c) Armchair y d) Zigzag [46].**

Históricamente, la palabra grafeno proviene de la palabra griega “*graphene*”, que significa escribir. En la década de 1800, Wagner acuñó el nombre grafito para el material utilizado en los lápices. Sin embargo, no fue sino hasta la década de 1840 cuando por primera vez se reportó la intercalación o deslaminación de compuestos de grafito [47]. En 2004 se descubrió lo que hoy conocemos formalmente con el nombre de grafeno, descubrimiento realizado por Geim AK y Novoselov KS [48], donde sus trabajos iniciales mostraron el aislamiento de las capas de carbono increíblemente delgadas y finalmente monocapa de grafeno por medio del simple uso de una cinta adhesiva [49].

Entre sus propiedades más destacables están: sus excelentes propiedades mecánicas (módulo de Young  $\sim 1\text{TPa}$  y resistencia  $130\text{GPa}$  [50]), excelentes propiedades eléctricas [51, 52]), propiedades de transporte [53], conductividad térmica (entre  $3080\text{-}5150\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  [54, 55]) y propiedades ópticas [56]. Todas estas propiedades hacen que sea un material prometedor para una variedad de aplicaciones principalmente en el área de la energía y el medio ambiente [57]: celdas solares [56], almacenamiento de energía [58], sensores [59], nanocompuestos [60], energía fotovoltaica [61], fotoelectroquímica [62] y fotocatalítica [63].

Por ello se está considerando al grafeno como un candidato prometedor para la era del postsilicio.

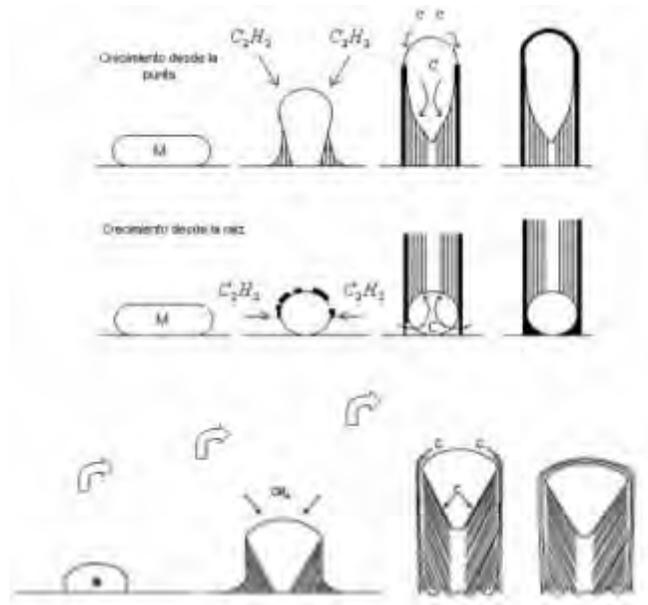
#### **2.1.6. Nanobarras de carbono**

Las nanobarras de carbono (CNBs) son algunas de las nanoestructuras más estudiadas a la fecha, son largos filamentos de carbono de entre 3 y 100 nm de diámetro y con longitudes que pueden ser en micrómetros, se clasifican en tres tipos de acuerdo al ángulo en el cual se acomodan las capas del grafito con respecto a los ejes, perpendicular (platelet), inclinadas (fishbone) y paralelas (parallel), todos con un crecimiento unidireccional. Las CNBs presentan distinta orientación de los planos grafiticos que la conforman. Existen varios métodos para sintetizar CNBs, sin embargo resalta el uso del método de pirolisis de hidrocarburos con metales de transición (Co, Fe, Ni, etc.) como catalizadores o soportes

catalíticos como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , etc. El crecimiento de las nanobarras se da cuando el hidrocarburo se adsorbe y descompone en la superficie catalítica rompiendo enlaces C-H y C-C, finalmente el H se desorbe como hidrógeno molecular ( $\text{H}_2$ ) y el carbono forma las barras de distinta hibridación. CNBs presentan conductividad eléctrica que va de 20-900 S/m. Las nanofibras de carbono se asemejan a los CNTs en lo que se refiere a estructura y propiedades, la diferencia radica en la dirección en que se da el crecimiento, para las CNBs la orientación de los planos es variable [64,65].

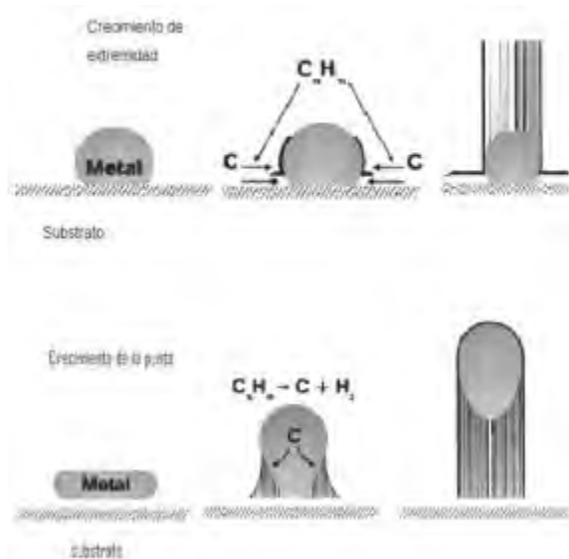
## **2.2 Mecanismo de crecimiento**

En lo que respecta a los mecanismos de crecimiento existen varias teorías para explicarlo, no obstante, todavía existe una discusión intensa sin consenso, numerosos trabajos se han llevado a cabo sobre el tema, uno de los pioneros, Baker y colaboradores propusieron un modelo de crecimiento, en el que el hidrocarburo difundía a través de una partícula metálica debido a un gradiente de temperatura, condensando carbono en la parte posterior y formando planos de grafeno paralelos como se esquematiza en la figura 9 [66]. La preparación de estas nanoestructuras crecidas en fase vapor se requiere el crecimiento de un tubo hueco fino de diámetros menores de 1 micrómetro, mediante un proceso catalítico basado en partículas ultra-finas de diámetros nanométricos, las cuales son sobresaturadas con el carbón de la pirólisis de un gas hidrocarburo rico en carbón, a alta temperatura. El espesamiento de los nanomateriales ocurre en un proceso de crecimiento epitaxial, por el que el gas del hidrocarburo es dehidrogenado a alta temperatura (temperatura de crecimiento) y el depósito de carbón se fija por adsorción en la superficie del crecimiento de CNTs. El tratamiento térmico subsiguiente a temperaturas mayores a  $200^\circ\text{C}$  recuece el carbón desordenado lo cual resulta en nanotubos crecidos en fase vapor con una morfología cilíndrica coaxial de anillo de árbol [67]. Se puede dar un tratamiento térmico adicional para obtener otras morfologías y propiedades distintas.



**Figura 9. Modelo del mecanismo de crecimiento de Baker (de la gota) con una partícula catalizadora metálica M y un gas precursor (a) con  $C_2H_2$  y (b) con  $CH_4$  [66].**

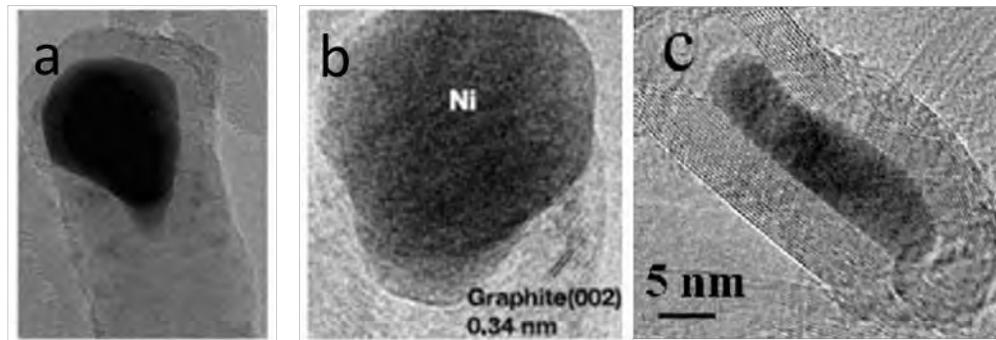
El crecimiento de las nanoestructuras de carbono 1D se puede llevarse a cabo desde la punta o desde la raíz del catalizador de forma epitaxial. Al mecanismo se le llama también de taza apilada o de la gota [68,69]. Los catalizadores pueden ser metales de transición como níquel, hierro, itrio, cobalto y cobre así como sus mezclas, mientras que los gases precursores pueden ser de la forma  $C_nH_m$ , CO u otros que tengan alto contenido de carbono y sustancias que no reaccionen con el catalizador (Fig. 10). Por otro lado, los parámetros de crecimiento pueden ser numerosos: la naturaleza de gas precursor y la composición; el flujo de gas precursor, la temperatura de reacción, el tipo de catalizador, la técnica de precipitación y la presión del reactor entre otros. El crecimiento catalítico de CNTs sugiere que el crecimiento ocurre vía precipitación de carbón disuelto desde la superficie de la partícula catalítica [70]. El crecimiento termina cuando la partícula del catalizador es envenenado por las impurezas o después de la formación de un carburo estable del metal, la razón propuesta para la naturaleza tubular de nanomateriales del carbono es que es energéticamente favorable precipitarse como planos basales de poca energía del grafito, en lugar de que lo haga como planos prismáticos de gran energía [71].



**Figura 10. Mecanismo de Baker generalizado [68].**

Cuando se proporciona la energía térmica necesaria para el crecimiento, el número de los sitios de nucleación en las partículas del metal aumenta con la formación de los dominios pequeños, los cuales tienen tamaños que corresponden a los diámetros de los nanotubos, cuando más átomos de carbono llegan, la temperatura de fusión es bajada por la formación de una aleación eutéctica del Metal-C; la aleación eutéctica posteriormente promueve la difusión del carbón, conduciendo a la formación de los precipitados de carbón y de CNTs. La difusión del carbón es limitada por tamaño del dominio dentro de la partícula metálica. Mientras que el nanotubo crece más alejado, la parte del dominio del metal se empuja hacia arriba, formando un casquillo de metal, que estabiliza los enlaces del nanotubo en el borde saturándolos. El crecimiento de las nanoestructuras 1D se reduce perceptiblemente cuando la partícula del metal es envuelta totalmente por las capas del grafeno. En otras palabras, la partícula catalítica debe estar en estado líquido y la formación de nanoestructuras debe ocurrir a la temperatura eutéctica de la partícula [72]. El espesamiento de las fibras ocurre con un proceso de crecimiento epitaxial, por el que el gas del hidrocarburo es deshidrogenado a la temperatura de crecimientos mayores de 1000 °C, y el depósito de carbón se fija por adsorción en la superficie de la fibra creciente. El proceso de formación de nanofibras se puede llevar a cabo mediante plasma, donde las nanoestructuras se forman en vapores de carbono densos y a mucho mayor temperatura [73,74]. Algunas micrografías de fibras totalmente crecidas con su catalizador se muestran en la figura 11, en donde la

punta contiene el metal catalizador, en este caso Co y Ni con su nanotubo crecido a su alrededor.



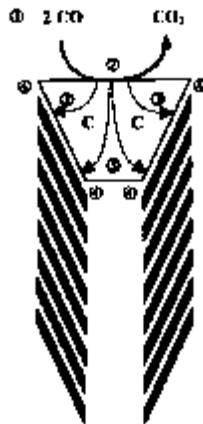
**Figura 11. Micrografías TEM que muestran la punta del crecimiento de una Nanofibra (a) con cobalto como catalizador (nanopartícula negra en forma de gota) [75], (b) con Ni como catalizador y mostrando los planos de grafenos anulados [76] y (c) la formación de un fullereno cubriendo una partícula catalítica en la punta de un CNT [77].**

La cinética del crecimiento filamentario fue extensivamente estudiada también por Baker et. al. [75, 76, 78-80] quienes observaron el crecimiento de filamentos obtenidos de acetileno en una atmósfera controlada en un TEM modificado. Ellos midieron la velocidad de reacción in situ sobre partículas de Ni, descubriendo que era inversamente proporcional al diámetro de las partículas observadas en la punta de los filamentos, lo cual sugiere un proceso de difusión. Se demostró que la energía de activación del crecimiento tiene los mismos valores que la energía de activación de la difusión del carbono dentro del catalizador lo cual podría ser la etapa limitadora del proceso. Los cuatro estados del crecimiento de la punta por el mecanismo de disolución-extrusión son:

1. Difusión (en fase gas) de las especies reactivas ( $\text{CO}$  o  $\text{C}_n\text{H}_m$ ) en la superficie del catalizador.
2. Proceso Gas-Sólido: Adsorción superficial, seguida por la reacción entre especies adsorbidas (Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood) o entre una especie adsorbida y una molécula gaseosa (Mecanismo de Eley-Rideal), ambos conducen a átomos de carbono.

3. Difusión de átomos de carbono a través de la partícula catalizadora a los sitios de extrusión.
4. Segregación y enlace de átomos de carbono sobre capas de carbón.

Los mismos estados, antes mencionados, son supuestos para ocurrir en el mecanismo de crecimiento de raíz disolución-extrusión (Fig. 12). Análogamente, los pasos fueron propuestos cuando la partícula esta sobre un soporte [81-83].



**Figura 12. Esquema para explicar el crecimiento de filamento cónico truncado siguiendo el modelo de disolución-extrusión propuesto por Baker et al (de los cuatro pasos).**

Cambiando la mezcla de gases se puede cambiar la velocidad de producción de los filamentos. Algunos estudiosos del tema lo atribuyen al gradiente de temperaturas [84], creado por la reacción catalítica, mientras que otros como Rostrup-Nielsen and Trim [85] suponen que es debida a un gradiente de concentración. Audier y colaboradores igualmente compararon [86] velocidades de deposición de mezclas  $\text{CO}-\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4-\text{H}_2$  sobre aleaciones de FeNi y FeCo [87]. Snoeck et al. estudiaron  $\text{CH}_4$  sobre un catalizador de Ni y también propusieron un mecanismo en el cual la difusión del carbono originada de un gradiente de concentración y sus razones eran fundamentadas en argumentos termodinámicos sobre distintas solubilidades del carbono en el carbono-metal y el metal propiamente. También han sido propuestos otros métodos mecanismos similares [88-92].

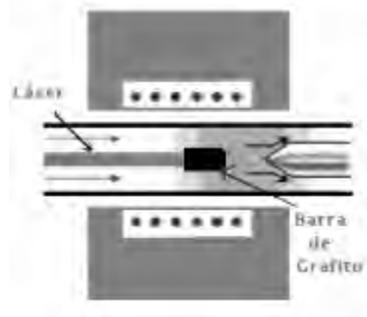
## 2.3 Métodos de síntesis

Para producir nanoestructuras 1D se conocen varias técnicas bien definidas y otras que se están desarrollando actualmente; muchas de ellas se han patentado. Se producen en cantidades cada vez mayores y a escala continua [93]. La mayoría de estos procesos toman lugar de forma catalítica y en el vacío, con procesos que involucran gases. La mayoría de los procesos que se utilizan para producir nanotubos también son utilizados para las nanofibras.

Para producir los nanotubos de carbono es necesario una fuente de carbono elemental como el grafito, CO o hidrocarburos de la forma  $C_nH_m$  con alto contenido de carbono y a los cuales se les puede desprender el mismo (dehidrogenación). Es necesaria también una transferencia de energía, específica de acuerdo a la fuente utilizada y al medio ambiente de crecimiento, un catalizador y una atmósfera inerte como la que proporciona el He o el Ar. El crecimiento catalítico de nanotubos de carbono de un metal base como catalizador, tal como Fe, Cu, Ni, Co, Y, aleaciones de éstos o ferroceno [94]. Se han desarrollado diversos métodos para generar nanotubos de carbono, algunos de ellos se mencionan enseguida.

- Ablación láser

En esta técnica, también llamada vaporización láser, un blanco consistente en una mezcla de grafito con una pequeña cantidad de partículas de metales de transición (catalizadores) es colocado en el extremo de un tubo de cuarzo encerrado en un horno bajo una atmósfera inerte [95], el blanco es expuesto a un haz de láser y flujo de argón dirigido en la misma dirección. El haz vaporiza el grafito y produce nucleación en la onda de choque justo en frente del blanco (Fig. 13). Un flujo de argón a través del reactor calentado por el horno lleva el vapor, las nanoestructuras 1D, las nanopartículas de catalizador y el carbón amorfo [96-98].



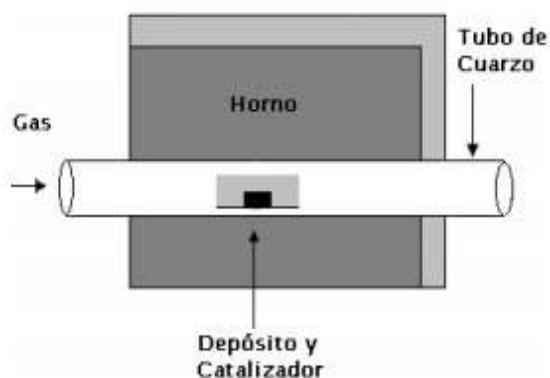
**Figura 13. Parte central de un reactor de ablación láser [99].**

Una superficie enfriada por agua puede ser incluida en el sistema para coleccionar las nanoestructuras. El proceso genera alta pureza, pero, poca cantidad. La reacción ocurre durante un corto tiempo y las temperaturas pueden llegar a ser superiores a 3000 K.

- Deposición química en fase vapor

La deposición química en fase vapor se designa en ocasiones como descomposición química de hidrocarburos en fase vapor [100-102]. Esta técnica ha sido ampliamente utilizada en la fabricación de circuitos integrados de silicio, para crecer películas metálicas, semiconductoras y dieléctricas. Generalmente se basa en la generación térmica de radicales activos desde un gas precursor, el cual conduce a la deposición de la película elemental o compuesta sobre un sustrato. Algunas veces la misma película puede ser sintetizada a mucha menor temperatura por disociación del precursor con la ayuda de electrones de alta energía con una descarga de plasma de resplandor (glow). Los materiales se pueden disociar sobre la superficie catalítica. Este método proporciona nanotubos y nanofibras en gran cantidad, con buena calidad y se puede hacer un aumento de escala fácilmente, e inclusive se han logrado sintetizar por descomposición de alcohol a presión atmosférica [103,104]. El crecimiento por CVD puede tomar lugar en el vacío o a presión atmosférica y se ha podido determinar que el diámetro, la velocidad de crecimiento y la densidad de los nanotubos alineadas verticalmente, dependen del tamaño del catalizador. Un reactor CVD es simple y barato para construirlo, generalmente consiste de un tubo de cuarzo encerrado en un horno. Generalmente se usa un tubo de cuarzo de 1-2 pulgadas capaz de sostener sustratos pequeños, un material del sustrato puede ser silicio, mica, cuarzo o alúmina. Para montar el equipo se necesitan medidores de presión de los gases y del sistema. El

crecimiento puede ser llevado a cabo a presión atmosférica o presiones ligeramente bajas cuando se usa un hidrocarburo o material a base de CO. La temperatura de crecimiento está en el intervalo de 700 a 900 °C. Un estudio teórico de formación sugiere que una alta energía cinética (y por tanto, una alta temperatura  $T \geq 900^\circ\text{C}$ ) y una fuente de carbono son necesarios para el crecimiento filamentario [105]. El tipo de catalizador, el tamaño de las partículas del catalizador y su técnica de preparación inciden sobre la producción y calidad de los CNTs. La técnica consiste en colocar un sustrato dentro de un horno [106] a alta temperatura y se introduce lentamente un gas con carbono que se recombina en el sustrato y forma nanotubos (Fig. 14).



**Figura 14. Generación de Nanotubos de carbono por Deposición Química en fase Vapor [106].**

La deposición catalítica de carbono en fase vapor fue reportada primeramente en 1959 [107] sin embargo, no fue hasta 1993 que se admitió experimentalmente que algunas nanoestructuras eran formados por este proceso [108]. Los nanotubos crecen en los sitios de la catálisis metálica, el gas que contiene carbono es descompuesto en la superficie de la partícula catalítica y el carbono es transportado al borde de la partícula. Si un plasma es generado por la aplicación de un fuerte campo eléctrico durante el proceso de crecimiento (plasma enhanced chemical vapor deposition) entonces el crecimiento de los nanotubos tiende a seguir la dirección de dicho campo [109]. Por medio de un ajuste de la geometría del reactor es posible sintetizar nanotubos de carbono verticalmente alineados, por ejemplo, perpendiculares al sustrato, sin el plasma, los nanotubos resultantes están orientados aleatoriamente como un plato de spaghetti. La desventaja principal de este método, es que

una fracción del gas pasa a través del reactor sin reaccionar con las partículas del catalizador, que requiere así una recirculación del gas para mejorar su eficacia [110-113]. Cuando se realiza la técnica de CVD por sustrato es, esencialmente un proceso de dos etapas, en una primera etapa se preparan los catalizadores y en una segunda etapa se sintetizan las nanoestructuras. Los catalizadores son preparados generalmente dispersando nanopartículas de un metal de transición sobre el sustrato. Dado que el elemento activo es el metal en estado elemental, es necesario un tratamiento de reducción, por ejemplo, con hidrógeno para inducir la nucleación de partículas catalíticas en el sustrato. En la siguiente etapa, se introduce en el sistema la fuente de carbono para producir el crecimiento de los nanotubos. Suele emplearse un reactor tubular, introducido en un horno eléctrico, para llevar a cabo ambas etapas, pasando de una a otra mediante los flujos de gases y las temperaturas. Cuando se desea fibras de carbón a partir de vapor más gruesas, suele realizarse una tercera etapa de engrosamiento, donde se disminuye la relación de hidrógeno y se incrementa la temperatura para favorecer la ampliación de la nanoestructura. El método del sustrato es versátil y permite obtener los distintos tipos de nanomateriales cilíndricos con alta selectividad. Sin embargo, las cantidades a producir son muy pequeñas, al ser un proceso discontinuo que requiere de unos tiempos de residencia elevadísimos, aumentando en demasía los costos. Aunque este es principal método de síntesis existen otros ya probados o en fase de investigación [100].

- Arco Eléctrico

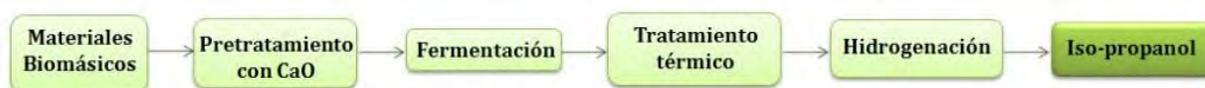
En 1992 Thomas Ebbeser y Pullickel M. Ajayan [73], de los laboratorios de investigación de NEC publicaron un método para fabricar nanotubos conectando dos barras de grafito con diámetros de 0.5 a 40 mm a una fuente de voltaje de 20 a 50 Vdc, separadas por menos de un centímetro, con un arco de corriente de 50 a 120 A con una atmósfera inerte a 400 torr de presión con helio. El carbono se evapora en un plasma caliente y parte del mismo se vuelve a condensar en forma de nanoestructuras de carbono. Ese mismo método se puede usar para la producción de nanofibras de carbono. Este proceso involucra el acercamiento de dos electrodos de grafito para llevar a cabo una descarga de corriente directa (dc) en una atmósfera de gas inerte como el argón o el helio. El arco eléctrico vaporiza una mezcla de grafito en polvo con un metal de transición como el Fe, Co, o Ni (o una combinación de

metales como Ni-Y). La mezcla está colocada en un hueco en la punta de uno de los electrodos (ánodo). El gas inerte fluye manteniéndose a una presión de 50-60 torr. Las condiciones nominales incluyen una temperatura de 2000 a 3000 °C, a una corriente de 100 Amperios y 20 volts dc. Esto produce SWCNTs, MWCNTs, nanofibras de carbono y carbón amorfo. La presión del gas, el caudal y las concentraciones de metal pueden ser cambiadas para obtener distintos nanotubos, pero, estos parámetros parecen no cambiar la distribución del diámetro de las nanoestructuras. Este método proporciona alta pureza, pero poca cantidad. Esta técnica fue usada inicialmente para producir los fullerenos C<sub>60</sub>, es la manera más común y quizás más fácil de producir nanotubos de carbono. Otra variante del método es un descarga de arco que es aplicada entre dos barras de grafito colocadas a aproximadamente 1mm bajo atmósfera de gas inerte (helio, argón) a bajas presiones (entre 50 y 700 mbar) y a corriente directa o alterna. La descarga vaporiza una de las barras del carbón y forma un depósito formado en el cátodo. Para producir la mayor cantidad de nanotubos es necesario que haya uniformidad en el arco del plasma y en la temperatura [114,115]. Para el proceso con corriente directa, el carbono contenido en el electrodo negativo se sublima debido a la alta temperatura causada por la descarga.

## **2.4 Alcoholes**

La síntesis de CNTs implica muchos parámetros tales como hidrocarburos, catalizador, temperatura, presión, caudal de gas, tiempo de deposición, geometría del reactor. Uno de los parámetros clave es el hidrocarburo o catalizador. Los precursores de CNTs más comúnmente usados son metano [116, 117], etileno [118, 119], acetileno [120], benceno [121], xileno y [122] monóxido de carbono [123]. Endo et al. [123-125] reportaron un crecimiento de CNTs por pirólisis del benceno a 1100 °C, mientras que Jose Yacaman et al. [126] consiguió MWCNTs helicoidales claros a 700°C de acetileno. En esos casos, las nanopartículas de hierro se utilizan como catalizador. Entre los más utilizados, como ya se mencionó anteriormente, se encuentra el benceno, el cual presenta ciertas desventajas al momento de escalar la síntesis de nanomateriales; el uso industrial de estas sustancias representa un impacto en el costo y en el medio ambiente, es por ello que se propone sustituir el uso de hidrocarburos comúnmente usados por compuestos limpios, es decir menos tóxicos, en los que sea más segura su manipulación y que sean de fácil acceso como

son los alcoholes. Los alcoholes están entre los compuestos orgánicos más versátiles, son importantes en la industria y tienen propiedades químicas inusualmente ricas. Son compuestos con grupos hidroxilos enlazados a átomos de carbono saturados, se encuentran ampliamente distribuidos en la naturaleza y tienen muchas aplicaciones principalmente en los farmacéuticos. La producción de isopropanol puede obtenerse mediante los procesos de biorrefinería. Este hecho lo hace aún más atractivo puesto que permite formar distintos materiales biomásicos en fuente de alcohol. El proceso Mix Alco (Hotzapple y cols., 1999) permite obtener isopropanol como se muestra en la figura 15.



**Figura 15. Producción de isopropanol a partir de materiales biomásicos mediante el MixAlco [127].**

Recientes investigaciones han reportado estudios que se centran en la producción del isopropanol a partir de una hoja biónica, el cual es un dispositivo que realiza la fotosíntesis de forma artificial. La hoja consta de una placa que aprovecha la luz solar para generar una corriente eléctrica, la cual alimenta una reacción química que separa el agua en oxígeno e hidrógeno y gracias a microbios sedimentados de hidrógeno convierten el CO<sub>2</sub> del aire en alcohol; el catalizador separa el agua en sus diferentes elementos, y a su vez, respeta la vida de los microorganismos [128], lo que ha generado interés político y económico asociados con el aumento de la demanda de recursos energéticos no renovables [129]. Estos procesos pueden ser una alternativa renovable al proceso industrial de obtención de isopropanol, que es a base de derivados de petróleo e incluso ser el precursor de alcoholes para biocombustibles [128].

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

## 2.5 Ésteres

El crecimiento de las nanoestructuras del tipo 1D, como son los CNTs y las nanobarras/filamentos, se pueden obtener a partir de otros hidrocarburos versátiles como los ésteres; su arreglo atómico conformado por átomos de carbono, hidrógeno y de oxígeno, así como en los alcoholes, ha mostrado en diversas investigaciones favorecer el crecimiento de los CNTs [130]. Comúnmente los ésteres se preparan combinando un ácido orgánico con un alcohol. Se utiliza ácido sulfúrico como agente deshidratante. Esto sirve para ir eliminando el agua que se forma y de esta manera hacer que la reacción tienda a su equilibrio. Los que son de bajo peso molecular son líquidos volátiles de olor agradable. Son los responsables de los olores de ciertas frutas. El acetato de etilo es un éster de olor dulce y menor densidad que el agua, se utiliza como saborizante sintético, en perfumes y en el área de la farmacéutica, entre otras aplicaciones. Se obtiene, de materias primas renovables, comúnmente por destilación lenta de una mezcla de ácido acético, alcohol etílico y ácido sulfúrico, o bien, a partir de acetaldehído anhidro en presencia de etóxido de aluminio. Investigaciones recientes han propuesto obtenerlo a partir de una planta medicinal china *Tripterygium wilfordii* Hook F (TWHF), extrayendo el compuesto mediante alcohol, etanol, en grandes cantidades [131]. Aunque este método se hizo principalmente para usar el acetato de etilo con acervos medicinales, por la pureza con que se obtiene, es también utilizable para sus ya descubiertas aplicaciones, así como fuente de nuevos estudios como en nuestro caso, precursor de nanoestructuras de carbono. Tiene una concentración promedio ponderada en tiempo (CPT) de 400 ppm (Anexo III), mayor al permisible de otros compuestos derivados del petróleo como el ya mencionado benceno.

## 2.6 Nanotecnología

La nanociencia consiste en la capacidad de controlar átomos y moléculas para formar nuevas estructuras y nuevos materiales de acuerdo con nuestras necesidades específicas. El prefijo Nano se refiere a escalas de tamaño mil millones más pequeñas que las que observamos a simple vista ( $1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$ ). Sabemos que todo lo que existe en nuestro mundo y en el universo está hecho de átomos y que éstos, dependiendo del elemento químico al que pertenezcan, forman materiales con diferentes propiedades. De hecho, un

mismo elemento arreglado de manera diferente presenta diferentes propiedades. A la aplicación de la Nanociencia se le llama Nanotecnología.

El término nanotecnología se ha utilizado desde mediados de los años 80s, una visión descrita por primera vez por Richard Feynman en su clásica charla, “Hay mucho espacio en el fondo” [5]. La visión de Feynman motivó la iniciativa nacional de nanotecnología de Estados Unidos Americanos (NNI USA). Un documento reciente de la NNI de National Science & Technology Council (NSTC, 2000), define que “La esencia de la nanotecnología es la habilidad de trabajar a nivel molecular, átomo a átomo, para crear largas estructuras con una nueva organización molecular”[132].

La nanotecnología en la actualidad atrae a científicos, industriales, periodistas, gobiernos, e incluso gente común por igual; los nanomateriales de carbono forman parte de esta ciencia [133].

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

El vínculo de tres campos importantes de la ciencia, como lo son, la nanotecnología, la química verde y la sustentabilidad, podría resultar en una alternativa novedosa y de vital estudio, concretamente en la “Nanotecnología Verde”, con el potencial de disminuir el uso de reactivos nocivos para hacer frente a la generación de productos eficientes asociados a reducir el impacto ambiental [134].

La nanotecnología verde tiene como visión el implementar alternativas en la producción y formación de nanomateriales para eliminar o minimizar los productos de las síntesis y los reactivos químicos a utilizar. El mundo necesita nuevos productos, versiones mejoradas de productos establecidos a escala de bajo costo y que se satisfagan cómodamente con los recursos ya existentes. Además la nanotecnología busca sustentabilidad en los procesos y reducción de los costos; no sólo se refiere a los recursos, sino que también incluye la energía y el tiempo utilizados en la fabricación, además de los problemas de suministro, instalación e impacto ambiental. Las variaciones en los medios de reacción como sustitución de un solvente, la reducción de la temperatura y/o presión y el uso de técnicas

avanzadas proporcionan un entorno propicio para generar productos de alta calidad. La química verde provee los fundamentos básicos para evitar la contaminación innecesaria y el uso eficiente de la energía en los procesos de síntesis de nanoestructuras [135].

## **2.7 Química verde**

Los progresivos problemas ambientales como el cambio climático, la contaminación del aire y de los recursos hídricos, la erosión, la deforestación, el declive de la biodiversidad, y el deterioro de la capa de ozono, entre otros, han avanzado de forma progresiva en los últimos años [136], afectando la calidad de vida y la integridad de su patrimonio natural, lo cual ha generado la necesidad de promover acciones tendientes a preservar el medio ambiente. Gran parte de estos problemas se genera por procesos químicos, uso indiscriminado de recursos naturales, manejo inadecuado de residuos industriales, agrícolas y domésticos [137]. Por consiguiente, surgió un conjunto de acciones encaminado a reducir el deterioro ambiental, denominado "química verde" [138], [139], y [140]. Desde su inicio conceptual en 1991, la química verde ha crecido de forma continua nacional e internacionalmente, con la creación de organismos, redes, instituciones, revistas y programas educativos [139] y [141].

La implementación de la química verde tiende a reducir y eliminar sustancias peligrosas para el medio ambiente y la salud desde la industria química [140]. En este sentido, se han propuesto prácticas destinadas a favorecer la sostenibilidad del planeta, mediante la conservación y uso racional de bienes y servicios medio ambientales, así como la planificación y administración eficiente de los recursos naturales por parte de las autoridades competentes, teniendo en cuenta tres aspectos fundamentales: el ambiente, la economía y la sociedad [139], [142] y [143], por ser estos, las bases de la sostenibilidad y aplicabilidad de los principios de la química verde.

Actualmente, los nanotubos de carbono han recibido la mayor atención en los medios científicos populares, tanto en términos de potencial tecnológico como de posibles impactos negativos para la salud [144]. Es necesario revisar los métodos, catalizadores de crecimiento de metal e hidrocarburos gaseosos, para sustituir o medicar estos parámetros y

que sigan los protocolos de la química verde. Se deben buscar técnicas donde se maneje bajas temperaturas y con alta pureza, que los catalizadores sean más accesibles y sustituir los hidrocarburos gaseosos. También se han desarrollado técnicas libres de disolventes para la posterior funcionalización de nanotubos de carbono, incluyendo las que utilizan fluoración [145], sales de diazonio [146] y ditioles [147]

La química verde fue adoptada como una propuesta novedosa para reducir y/o eliminar los problemas ambientales derivados de actividades industriales. Según la US Environmental Protection Agency (EPA), la química verde es el "uso de la química para la prevención de la contaminación, y el diseño de productos químicos y procesos benéficos para el ambiente" [148, 149]. Anastas y Warner formularon los 12 principios de la química verde planteados a finales de 1990, para alcanzar estos objetivos [150].

1. Prevenir la creación de residuos.
2. Maximizar la economía atómica.
3. Realizar síntesis química menos peligrosa.
4. Diseñar productos y compuestos menos peligrosos.
5. Utilizar disolventes y condiciones seguras de reacción.
6. Diseñar para la eficiencia energética.
7. Utilizar materias primas renovables. Los materiales de partida utilizados deben proceder de fuentes renovables, en la medida en que sea económica y técnicamente factible.
8. Evitar derivados químicos.
9. Utilizar catalizadores selectivos.
10. Diseñar productos fácilmente degradables al final de su vida útil.
11. Monitorear los procesos químicos en tiempo real para evitar la contaminación.
12. Prevenir accidentes.

Una vez definida la química verde, diremos entonces que un proceso verde consiste en el desarrollo de las metodologías para modificar la naturaleza de los productos o procesos de producción para reducir los riesgos que estos representan para la salud y el ambiente. En México recientemente se han dado algunos esfuerzos para el desarrollo de nuevas sustancias, productos y procesos amigables con el ambiente, pero hace falta incentivar las investigaciones al respecto [151, 152].

## **2.8 TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN**

### **2.8.1 Microscopía electrónica de barrido**

La contribución histórica más antigua que se tiene para un microscopio electrónico de barrido (SEM) fue probablemente realizada por Stintzing en 1927 en una solicitud de patente alemana [153].

Sin embargo, la resolución submicroscópica con un SEM fue primeramente obtenida por M. von Ardenne mediante el uso del modo de transmisión llamado microscopio de transmisión electrónica de barrido (STEM) [154], quien demostró que se podían recoger electrones secundarios emitidos de una muestra a priori bombardeada por un haz de electrones; casi al mismo tiempo Knoll [155], obtuvo imágenes superficiales, topográficas y cristalográficas de materiales [156], mediante el uso de la emisión de electrones secundarios (SE).

No obstante el primer SEM moderno, fue descrito por Zworykin [157], donde el incorporó un detector de electrones secundarios y una pantalla de rayos catódicos, logrando una resolución de aproximadamente 5 nm en muestras sólidas; posteriormente en 1948 el grupo Oatley en la Universidad de Cambridge llevó a cabo la primera producción comercial de SEM [158], cuyo trabajo culminaría con éxito en 1965; desde entonces y con el avance de la tecnología ha evolucionado este tipo de microscopía [159].

En sí, un microscopio electrónico de barrido se fundamenta en el haz de los electrones emitidos desde el cátodo, los cuales son acelerados entre el cátodo y el ánodo por un voltaje que va desde 0,5 a 30 kV formando un haz con una pequeña sección transversal con un diámetro de alrededor de 10-50 micras, el cual se minimiza aún más con el uso de un sistema de lentes, el cual posteriormente se centra en la superficie de la muestra

generándose así la imagen de esta [160]. El microscopio electrónico de barrido es una de las técnicas de caracterización más utilizada en cuanto a instrumentos de haz electrónico, debido a sus diversas características como:

- Versatilidad de sus distintos modos de imagen;
- Excelente resolución espacial ahora alcanzable con una ampliación de imagen que va desde el rango de aproximadamente 5X y tan alto como >1.000.000X;
- La facilidad en cuanto a la preparación de la muestra y su uso;
- Fácil interpretación de las imágenes adquiridas;
- Accesibilidad a la espectroscopia asociada como EDS, de técnicas de difracción y su capacidad de análisis local;
- Su gran profundidad de foco, contraste;
- Capacidad de examinar muestras relativamente más gruesas en comparación con la microscopía TEM [151].

Dicha técnica es usada en nanotubos de carbono para su determinación de diámetros así como su pureza.

### **2.8.2 Espectroscopía de energía dispersa**

Esta técnica es usada para identificar la composición química elemental de un área de interés de una muestra. El análisis de EDS se realiza en el microscopio electrónico mientras el espécimen se bombardea con un haz de electrones.

Una forma de radiación resultante de la interacción del haz incidente y la muestra son los electrones de baja energía (2 a 5 eV) y se producen cuando un electrón del haz incidente interacciona con los electrones que están dentro de los orbitales de los átomos de la muestra de tal manera que son desprendidos y emitidos como electrones libres. Estos electrones pueden escapar de la superficie solo si son generados muy cerca de la misma. Si los electrones en los orbitales en lugar de desprenderse del átomo son llevados a un nivel de mayor energía, quedando el átomo excitado, al volver a su estado de energía estable puede radiar la diferencia de energía como radiación X característica del átomo que la emite, lo cual permite realizar análisis químico [152].

### 2.8.3 Espectroscopía infrarroja

La espectroscopía infrarroja tiene casi 125 años de existencia. Los espectrómetros infrarrojos son una de las herramientas más importantes para observar espectros vibracionales. Las características más relevantes de esta espectroscopía son las siguientes [154].

1. Si dos moléculas están constituidas por átomos distintos, o tienen distinta distribución isotópica, o configuración, o se encuentran en ambientes distintos, los espectros infrarrojos serán distintos.
2. Una sustancia definida puede identificarse por su espectro infrarrojo. Estos espectros pueden ser considerados como las huellas digitales de dicha sustancia.
3. Los espectros muestran bandas que son típicas de grupos funcionales particulares y que tienen localizaciones e intensidades específicas dentro de los espectros infrarrojos
4. A partir de los espectros se pueden inferir las estructuras moleculares. Para ello se requiere un modelo en el cual basar los cálculos.
5. Las intensidades en las bandas del espectro de una mezcla, son generalmente proporcionales a las concentraciones de las componentes individuales. Por lo tanto, es posible determinar la concentración de una sustancia y realizar análisis de muestras con varias componentes.
6. Es posible, mediante el uso de dispositivos experimentales adecuados, obtener espectros infrarrojos sin alteración de la muestra, lo que constituye a esta espectroscopía como una herramienta de análisis no destructiva.
7. El tiempo necesario para obtener y almacenar un espectro infrarrojo es del orden de minutos.

**Modos normales de vibración.** Los átomos que constituyen a una molécula están unidos entre sí por fuerzas de origen electrostático, que semejan uniones elásticas y, en consecuencia, sus movimientos son periódicos o cuasiperiódicos. Todos los movimientos

relativos de los átomos en una molécula son en realidad la superposición de los llamados modos normales de vibración, en los cuales todos los átomos se encuentran vibrando con la misma fase y frecuencia normal. El número de modos normales de vibración define el espectro vibracional de cada molécula. Estos espectros también dependen de las masas de los átomos involucrados, su arreglo geométrico dentro de la molécula, y la “elasticidad” de los enlaces químicos. Los movimientos vibracionales de una molécula poliatómica pueden parecer complejos e irregulares. Sin embargo existen vibraciones básicas que llevan a la molécula a oscilaciones periódicas en las cuales todos sus núcleos se mueven en fase, es decir, todos ellos pasan por su posición de equilibrio (y también por su posición de máximo desplazamiento) al mismo tiempo. Estas oscilaciones periódicas son llamadas modos normales de vibración. Cualquier vibración arbitraria de la molécula puede ser descrita por una superposición de los modos normales [154]

La región del infrarrojo del espectro electromagnético se extiende desde el extremo del rojo del espectro visible hasta la región de las microondas. Esta región incluye radiación de longitudes de onda comprendidas entre 0.7 y 500  $\mu\text{m}$  o, en número de onda, entre 14 000 y 20  $\text{cm}^{-1}$ . La región espectral más utilizada es la región del infrarrojo intermedio, que cubre frecuencias de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$  (2.5 a 50  $\mu$ ). En la interacción con la radiación infrarroja, parte de la radiación es absorbida a longitudes de onda específicas; la multiplicidad de vibraciones que ocurren simultáneamente produce un espectro de absorción muy complejo que es característico solamente de los grupos funcionales que están presentes en la molécula y de la configuración global de la misma [153, 154].

#### **2.8.4 Espectroscopía Raman**

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación [97]. El análisis mediante espectroscopía Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del

material analizado e independiente de la frecuencia de la luz incidente. Para que exista este efecto, la nube electrónica de la molécula debe deformarse más fácilmente en un extremo de la molécula, durante la vibración. En la espectroscopía Raman las vibraciones que se originan en enlaces relativamente no polares con una distribución simétrica de cargas y que son simétricas en su naturaleza producen los mayores cambios en la polarizabilidad y son los más intensos en el espectro [121].

### **2.8.5 Difracción de rayos X**

La difracción es un fenómeno característico de las ondas, que consiste en la dispersión de las ondas cuando se interaccionan con un objeto ordenado. Cada uno de los átomos contenidos en un cristal puede dispersar, en todas direcciones, a un haz de rayos X incidente sobre el cristal [77].

Los rayos X tienen longitudes de onda similares a las distancias interatómicas en los materiales cristalinos, por lo que podemos utilizar la difracción de rayos X como método para explorar la naturaleza de la estructura molecular. La difracción de rayos X es un fenómeno que se produce al interaccionar un haz de rayos X de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. En un cristal, los átomos se encuentran distribuidos en forma regular, repetitiva y ordenada. Los átomos localizados exactamente sobre los planos de un cristal, contribuyen a la intensidad del haz difractado [153].

### **2.8.6 Microscopía electrónica de transmisión**

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 [67]. Cuando los electrones colisionan con la muestra, en función de su grosor y del tipo de átomos que la forman, parte de ellos son dispersados selectivamente, es decir, hay una gradación entre los electrones que la atraviesan directamente y los que son totalmente desviados. Todos ellos son conducidos y modulados por unas lentes para formar una imagen final sobre un dispositivo de carga acoplada (CCD) que puede tener miles de aumentos con una definición inalcanzable para cualquier otro instrumento. La información que se obtiene es una imagen

con distintas intensidades de gris que se corresponden al grado de dispersión de los electrones incidentes [80].

La imagen del TEM tal como se ha descrito ofrece información sobre la estructura de la muestra, tanto si ésta es amorfa o cristalina.

Además, si la muestra es cristalina, es decir, hay una estructura de planos periódica, puede ocurrir que varias familias de esos planos cumplan la condición de Bragg y difracten de forma coherente la onda electrónica incidente. Esto da lugar a un diagrama de difracción, que es una imagen de distintos puntos ordenados respecto a un punto central (electrones transmitidos no desviados) que nos aportan información sobre la orientación y estructura del/los cristales presentes [67].

## **2.9 Antecedente de alcoholes en la síntesis de CNTs**

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

Maruyama S. et al. en 2002 sintetizaron nanotubos de pared única usando la técnica de deposición química de vapor usando como catalizador una mezcla de Fe y Co con 2.5% peso cada uno. Se usó un rango de temperatura 600-800 °C. El Ar se manejó como gas inerte y se introdujo al reactor a razón de 20 cm<sup>3</sup>/min. La reacción se llevó a cabo a 5 Torr de presión y con un tiempo de 30 min [155].

Montoro L.A. y colaboradores en 2007 sintetizaron nanotubos de multipared (MWCNTs) a partir de isopropanol y una mezcla de Mn y sales de Co como catalizador, por deposición química de vapor como método de síntesis, usaron N<sub>2</sub> como gas inerte a 150 cm<sup>3</sup>/min y una temperatura de 600 °C. La reacción se llevó a cabo durante 30 min [156].

En el 2008 Oida, S. et al. utilizaron un sistema de deposición química de vapor de filamento caliente (HFCVD) para sintetizar nanotubos de carbono de una pared alineados verticalmente, empleando como catalizador Co sobre un sustrato de óxido de silicio SiO<sub>2</sub>, con un tiempo de 75 min. Usaron temperaturas de 1500°C y 1700°C. El gas inerte fue una

mezcla de  $H_2/N_2$  ( $H_2:N_2=2:97$ ) con un flujo de  $100\text{ cm}^3/\text{min}$ . La presión durante el proceso se mantuvo de  $200\text{ Pa}$  [157].

Leskey M. Celea et al. sintetizaron MWCNTs por el método de spray pirólisis con ferroceno como catalizador. El reactor se mantuvo a una temperatura de  $900^\circ\text{C}$ . Se utilizó Ar como gas de arrastre a razón de  $500\text{ cm}^3/\text{min}$ . En la síntesis se utilizó como precursor una mezcla de tolueno e isopropanol. El tiempo de reacción fue de  $45\text{ min}$  [158].

Che Yuchi y colaboradores en 2012 reportaron la síntesis de nanotubos de SWCNTs utilizando un sustrato a base de silicio, usando la técnica de deposición química de vapor a una temperatura  $900^\circ\text{C}$  y usando  $H_2$  como gas inerte [159].

Segura-Cardenas E. y colaboradores reportaron en el 2012 nanotubos de pared múltiple con ferroceno como catalizador. El reactor se mantuvo a  $850^\circ\text{C}$  durante  $15\text{ min}$ . El flujo del gas de arrastre fue de  $0.14\text{ L}/\text{min}$ . Se consumieron alrededor de  $11\text{ ml}$  del isopropanol como precursor [160].

Ordoñez-Casanova et al. reportaron la síntesis de nanotubos de carbono a partir de alcoholes de cadena lineal; utilizaron la técnica de pirólisis de aspersion y ferroceno como catalizador, usando temperaturas de  $700$  a  $900^\circ\text{C}$  con incrementos de  $50^\circ\text{C}$ , los alcoholes usados van de metanol a butanol, con un flujo de gas de argón de  $32\text{ l}/\text{min}$  y tiempos de  $25\text{ min}$  [161].

Otros estudios investigan el uso de alcoholes alifáticos, en solución con algún otro hidrocarburo como el benceno, el xileno y el tolueno como fuente de carbono en la síntesis de nanoestructuras de carbono 1D y usando partículas metálicas como catalizadores [162].

## **2.10 Antecedente de precursores orgánicos verdes en la síntesis de CNTs**

Las recientes investigaciones y la necesidad de buscar el emplear alternativas de materias renovables, ha resultado en la exploración de precursores orgánicos verdes en la síntesis de CNTs. Una de las alternativas propuesta es el alcanfor, trementina y aceite coco.

Andrews et. Al han reportado SWNTs sintetizados por alcanfor y estructuras análogas al alcanfor en un reactor de CVD, usando como catalizador Fe y Mo. La temperatura de

reacción que utilizo fue de 865°C y un flujo de Ar como gas de arrastre de 200 cm<sup>3</sup>/min. El tiempo de proceso fue de 20 min [163].

Gosh et al. sintetizó SWCNT a partir de aceite de trementina, utilizaron la técnica de spray pirólisis usando como catalizador Fe/Co. El tiempo de reacción fue de 25 minutos con un flujo de N<sub>2</sub>, como gas de arrastre, de 100 cm<sup>3</sup>/min. La temperatura a la cual se llevó a cabo la reacción fue 850°C [164].

Kumara experimentó en la obtención de nanotubos a partir de biomasa (con cáscara de nuez), donde observó presencia de nanotubos MWCNT y expuso que a mayor tiempo de residencia (8-12 horas) las impurezas disminuían en un reactor CVD a temperatura 800 °C, utilizando como catalizador ferroceno [165].

Kumar M. & Yoshinori A. sintetizaron MWCNTs a partir de la pirólisis del alcanfor con ferroceno como catalizador. Se utilizó Ar como gas de arrastre con un flujo de 50 ml/min. La temperatura dentro del reactor CVD fue de 900°C y se mantuvo durante 15 min [166].

Rakesh A. Afre y colaboradores utilizaron la técnica de spray pirólisis, usando como hidrocarburo el aceite de trementina, un precursor a base de plantas; como gas de arrastre utilizo el N<sub>2</sub>. El rango de temperaturas fue de 500 a 900 °C con intervalos de 100°C. El flujo del gas inerte fue de 100 ml/min. El Fe y sales de Co se utilizaron como catalizadores en polvo [167].

S. Paul et. al han sintetizado nanotubos MWCNT por medio de arrastre químico de vapor usando aceite de coco como precursor orgánico suministrado al interior del reactor por el gas de arrastre, Ar. La temperatura interna del reactor fue de 600 °C durante 2 hr. Se utilizó el Fe como catalizador [168].

Las investigaciones revisadas, hacen referencia a los principios de química verde propuestos a seguir, en caso de los precursores orgánicos renovables. Las referencias respecto a trabajos que hayan utilizado acetato de etilo no se encuentran recapituladas en el presente trabajo, debido a que en la revisión bibliográfica que se realizó no se encontró hasta el momento trabajos reportados.

## CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA

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

### 3.1 Método

En la síntesis de los CNTs se utilizó el método de deposición química de vapor para el cual se requiere un sistema de proceso como el que se muestra en la figura 16, éste consta de un reactor de cuarzo, un horno tubular, gas inerte como medio de arrastre, de la fuente de carbón al interior del reactor y el equipo culmina con una trampa de acetona, cuya función es el atrapar la mayor cantidad de gases emitidos por la reacción.

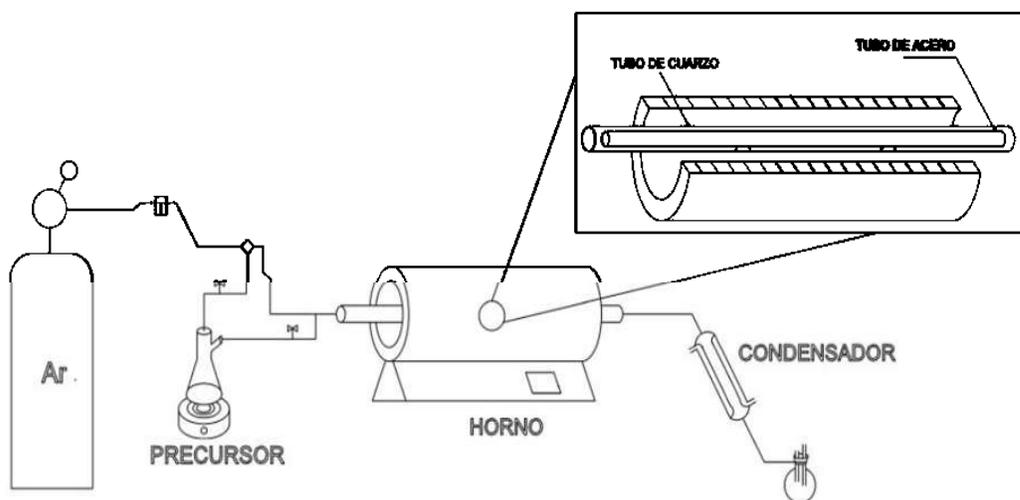


Figura 16. Esquema a detalle del proceso de síntesis mediante la técnica de CVD.

#### 3.1.1 Reactivos y materiales

Argón. Ar (Argón de alta pureza, Infra).

Se utiliza sin tratamiento previo, es un gas incoloro, inodoro e insípido. Se mantiene en cilindro a presión.

Acetato de etilo.  $C_4H_8O_2$  (Ethyl Acetate; 99.8%, Aldrich).

Líquido incoloro, característico de los ésteres con olor dulce, menos denso que el agua. Se utiliza sin tratamiento previo. Sus vapores son más densos que el aire. Ligeramente miscible con el agua. Punto de ebullición: 77°C. Temperatura de pirólisis: 815°C. (Niveles de Toxicidad 400 ppm en México, así como en E.E.U.U.)

Iso-propanol. C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O (sec-Propylalcohol; ≥99%, Aldrich).

Se utiliza sin tratamiento previo. Líquido transparente volátil e incoloro, olor característico. Punto de ebullición: 83°C. Temperatura de pirólisis: 680°.

Reactor.

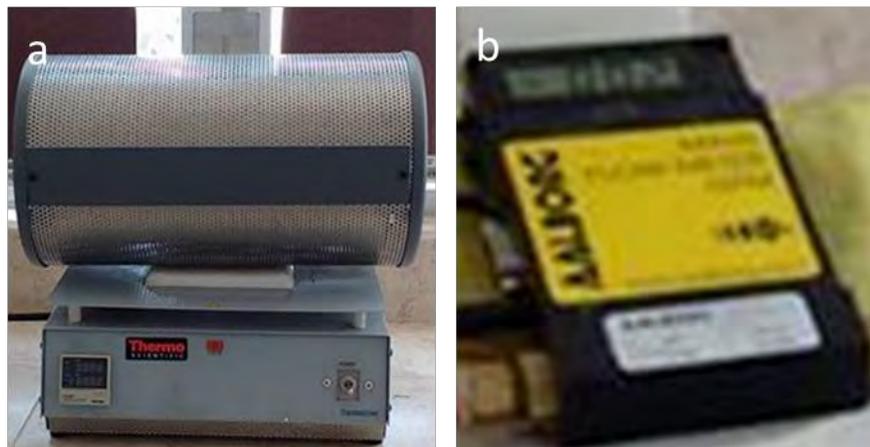
Tubo de cuarzo con dimensiones de 2.54 cm de diámetro y 60 cm de largo; sellado en los extremos.

Horno Tubular (Thermo scientific).

Modelo F21135 de 120 volts, 11.3 amps, 50/60 Hz y 1350 watts (Fig. 17a).

Flujómetro para gases (Marca AALBORG).

Modelo GFM 17 con un rango de 0-110 ml/min (Fig. 17b).



**Figura 17. Equipo: a) horno eléctrico, b) flujómetro**

Parrilla eléctrica (Thermo scientific)

Modelo: SP131325 de 120 volts, 8.9 amps y 60 Hz. (Fig. 18a). Se utilizó para calentar el precursor y así alcanzar la temperatura de ebullición.

Balanza analítica (Adventure OHAUS Corp.)

Modelo AR 2140 con sensibilidad de 0.0001g (Fig. 18b).



**Figura 18. Equipo a) parrilla, b) balanza analítica.**

Acero inoxidable austenítico AISI 304.

Se utiliza como catalizador de la síntesis con una longitud de 0.019 m (Fig. 19). Es resistente a la oxidación, es duro e higiénico. Composición 0.08% C, 2.00% Mn, 0.04% P, 0.03% S, 0.74% Si, 18.00 a 20.00% Cr y 8.00 a 11.00% Ni.



**Figura 19. Reactor CVD con barra de acero como catalizador.**

### 3.1.2 Desarrollo experimental

El equipo se prepara como se muestra en el arreglo de la figura 16, posteriormente se introduce el catalizador dentro del tubo de cuarzo apoyado sobre un soporte de cuarzo en cada extremo, a continuación se coloca el reactor en forma horizontal en el interior del horno y se sellan los extremos. El argón se hace pasar a flujo constante al interior del reactor, posteriormente se enciende el horno y se programa a la temperatura que se desea alcanzar (temperatura cercana a la temperatura de pirólisis del precursor a utilizar). Cuando el horno alcanza la temperatura deseada, se pone a calentar el precursor hasta llegar a la temperatura de ebullición. Cuando el precursor se encuentra en fase vapor es arrastrado por el gas hacia la zona de reacción, al llegar a dicha zona el precursor se craquea en sus principales radicales e inicia la deposición de los radicales de carbono sobre el catalizador, los gases a la salida son atrapados por la trampa de acetona.

Para la síntesis de los CNTs se realizaron cuatro experimentos para cada precursor (acetato de etilo e isopropanol) variando el tiempo, temperatura y flujo (Tabla 4).

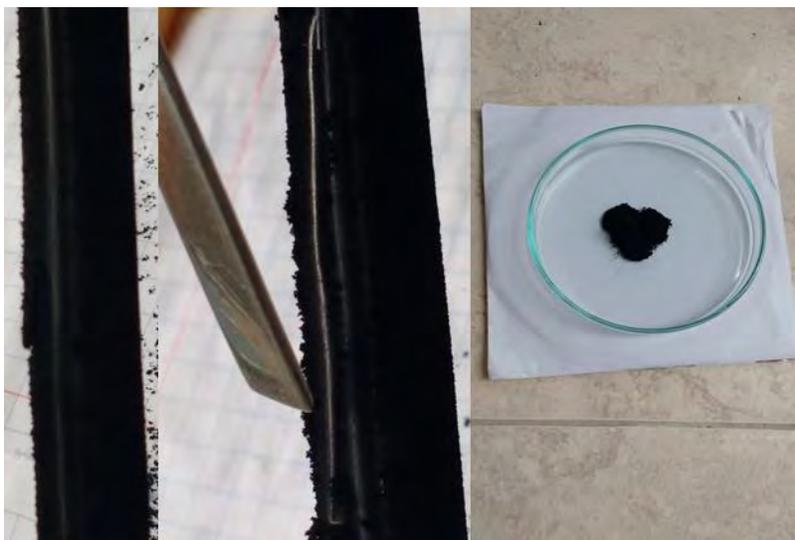
**Tabla 4. Condiciones de síntesis utilizadas de CNTs.**

No. Experimento	Precursor utilizado	Tiempo (min)	Flujo (ml/min)	Temperatura (°C)
1	Acetato de etilo	40	80	815
2	Acetato de etilo	30	70	790
3	Acetato de etilo	30	60	750
4	Acetato de etilo	40	50	700
5	Isopropanol	30	60	750
6	Isopropanol	40	50	700
7	Isopropanol	40	60	650
8	Isopropanol	40	30	600

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

### 3.1.3 Recolección de muestra

La recolección del producto formado sobre la superficie del acero inoxidable se hizo una vez transcurrido el tiempo necesario para que el equipo se enfríe, con mucho cuidado se extrae el catalizador, se coloca de forma vertical sobre un recipiente que sirve para coleccionar la muestra (caja Petri) y se procede a frotar suavemente con una espátula (Fig. 20), por último se pesa el material recolectado.



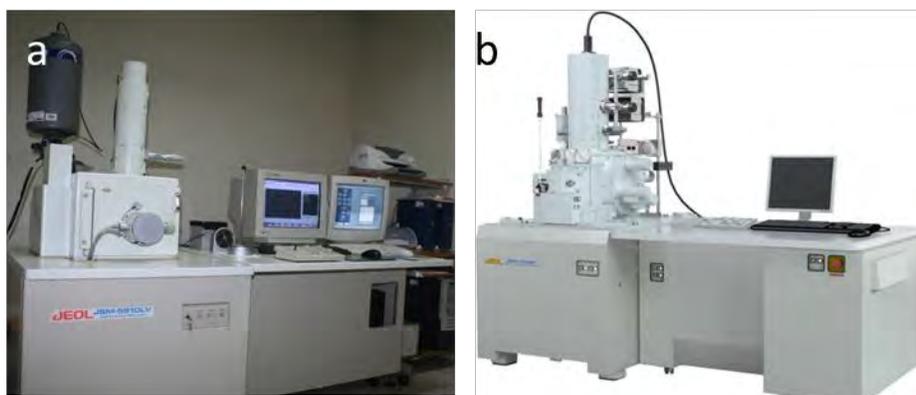
**Figura 20. Catalizador con muestra.**

## **3.2 Equipos utilizados para la caracterización.**

### **3.2.1 Microscopia electrónica de barrido.**

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

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



**Figura 21. Microscopio electrónico de barrido a) del ITM, b) de emisión de campo (IIM).**

### **3.2.2 Espectrómetro por transformada de Fourier**

Los espectros del infrarrojo de las muestras se registraron en un espectrómetro FTIR TENSOR 27 BRUKER (Fig. 22). Para el análisis de polvos se formaron pastillas de bromuro de potasio, aplicando dos toneladas de fuerza durante un minuto.



**Figura 22. Espectrómetro Infrarrojo**

### **3.2.3. Espectrómetro Raman**

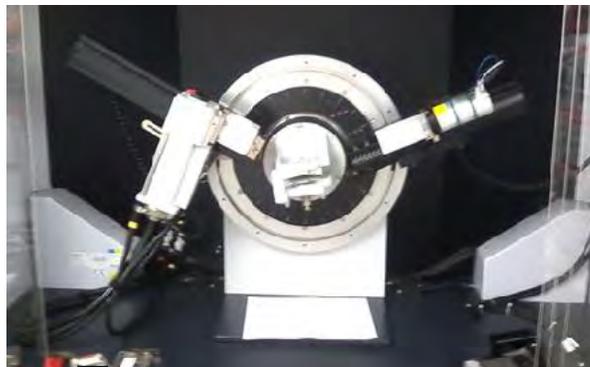
Los espectros de Raman se obtuvieron a través del equipo Raman Thermo Scientific DXR (Fig. 23). Las condiciones que se utilizaron fueron laser 10 mW, apertura de 25 micras, objetivo de 50x, tiempo de 5 segundos. La muestra no requirió de tratamiento especial.



**Figura 23. Espectrómetro Raman (UV-MicroNa).**

### **3.2.4. Difractómetro de Rayos X**

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



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

### **3.2.5. Microscopio electrónico de transmisión**

La morfología y tamaño de los CNTs se obtuvo mediante el TEM modelo Tecnai supertwin con emisión de campo (Fig. 25) con modos operativos de campo claro, campo oscuro y difracción electrónica que tiene resolución de hasta 0.19 nm. Las muestras se colocaron en un medio acuoso usando como dispersante alcohol etílico, para mejorar la dispersión se

sometieron las muestras a un baño ultrasónico durante 15 min. Finalmente se depositó una gota de la muestra dispersada en una rejilla filmada con carbono para ser observada directamente una vez se haya secado.



**Figura 25. Microscopio electrónico de transmisión .**

## CAPITULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

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

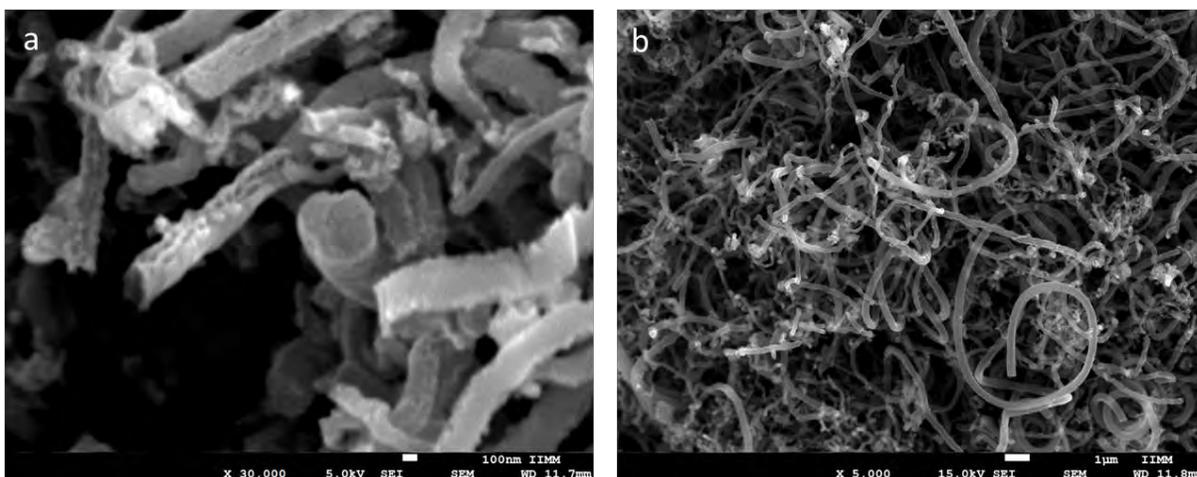
### 4.1 Microscopía electrónica de barrido

#### 4.1.1 Isopropanol

En la tabla 5 se observan las condiciones experimentales para las distintas muestras, la cantidad de precursor consumido y la cantidad de muestra que se obtuvo. Las micrografías obtenidas mediante el SEM muestran la morfología de las nanoestructuras obtenidas en los experimentos a partir de isopropanol. La figura 26 muestra imágenes SEM de estructuras cilíndricas gruesas con puntas abiertas y puntas incluidas de los furellenos de las cuales podemos decir que son nanotubos con partículas metálicas.

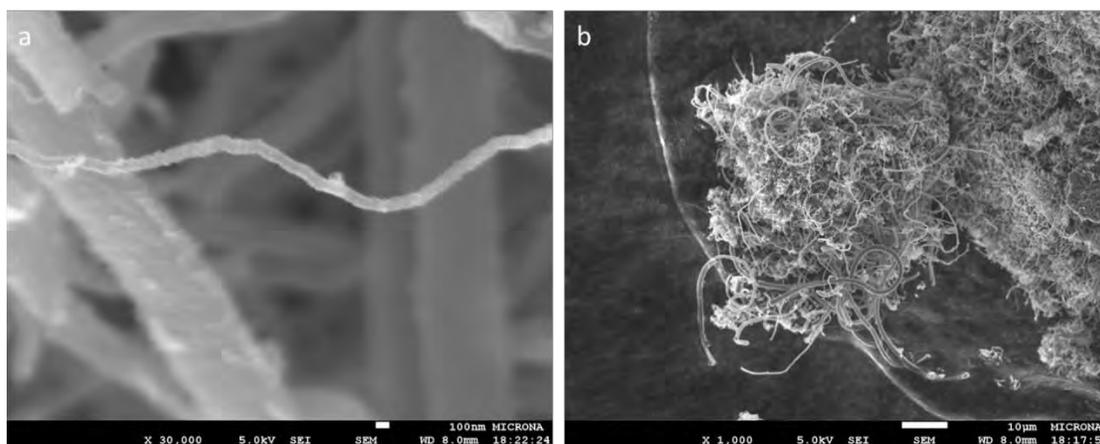
**Tabla 5. Condiciones experimentales para isopropanol.**

<b>No. Experimento</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tiempo (min)</b>	<b>Flujo (ml/min)</b>	<b>Consumidos (ml)</b>	<b>Muestra (mg)</b>
1	750	30	60	15	40.08
2	700	40	50	10	84.66
3	650	30	60	15	286.1
4	600	40	30	14	90.02



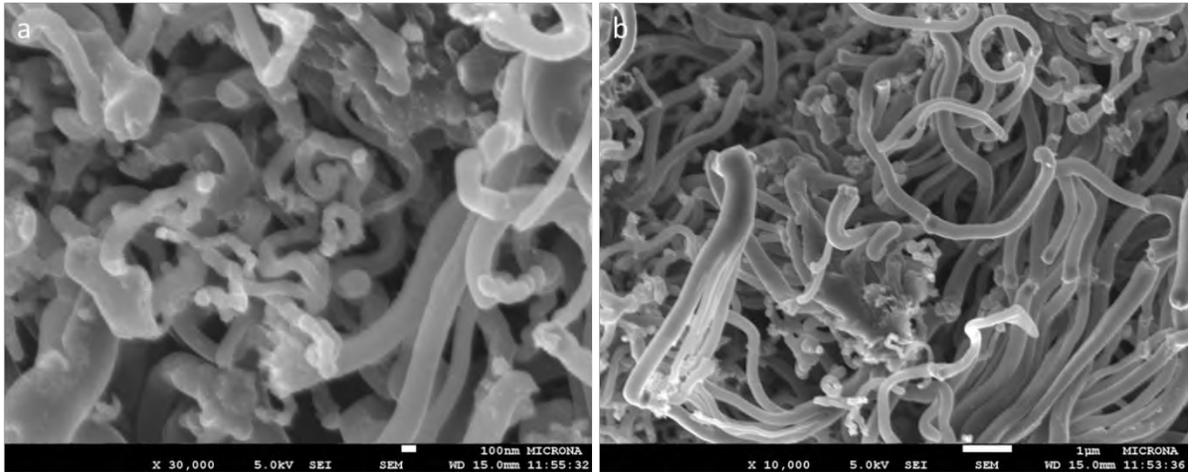
**Figura 26. Micrografías de muestras obtenidas a 600°C.**

Las nanoestructuras que se pueden apreciar en la figuras 27 y 28 son delgadas y gruesas. Las gruesas son cilíndricas y tienden a tener cierta linealidad mientras que las más delgadas se curvan un poco.



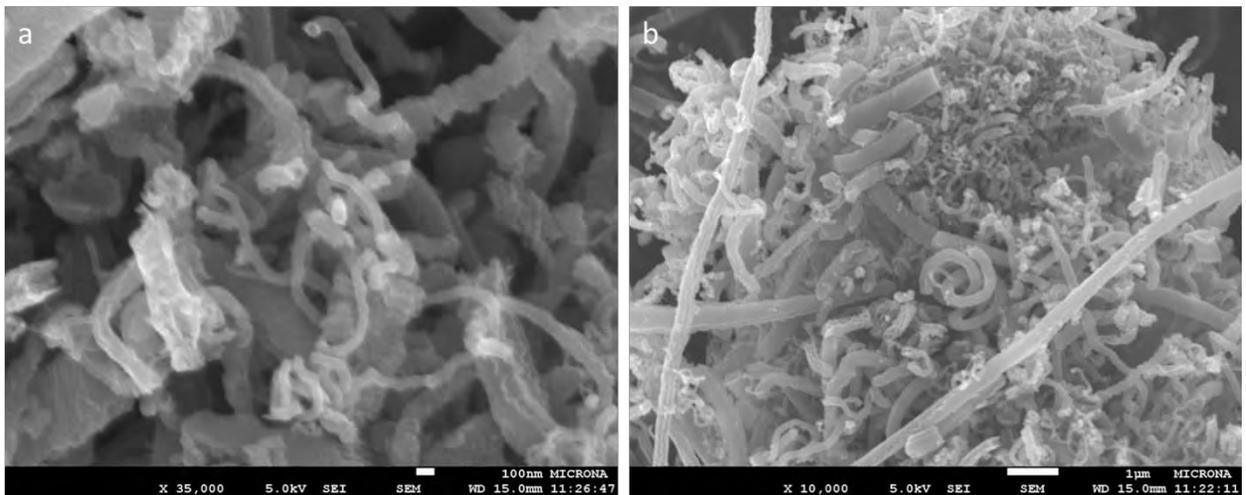
**Figura 27. Micrografías de muestras obtenidas a 650°C.**

Similarmente a las estructuras en la figura 26, en la figura 28 se encuentran furellenos con puntas de metal integradas, estas se pueden atribuir a partículas metálicas atrapadas en el interior de los nanotubos.



**Figura 28. Micrografías de muestras obtenidas a 700°C.**

Las micrografías de las imágenes muestran similitud en forma y distribución de los diámetros para las 4 diferentes temperaturas. En la figura 29 también se aprecian nanoestructuras cilíndricas, sin embargo se observan con crecimiento disperso en forma de espiral y poco lineal. L.A. Montoro et al. reportaron nanoestructuras similares usando como precursor isopropanol [166].



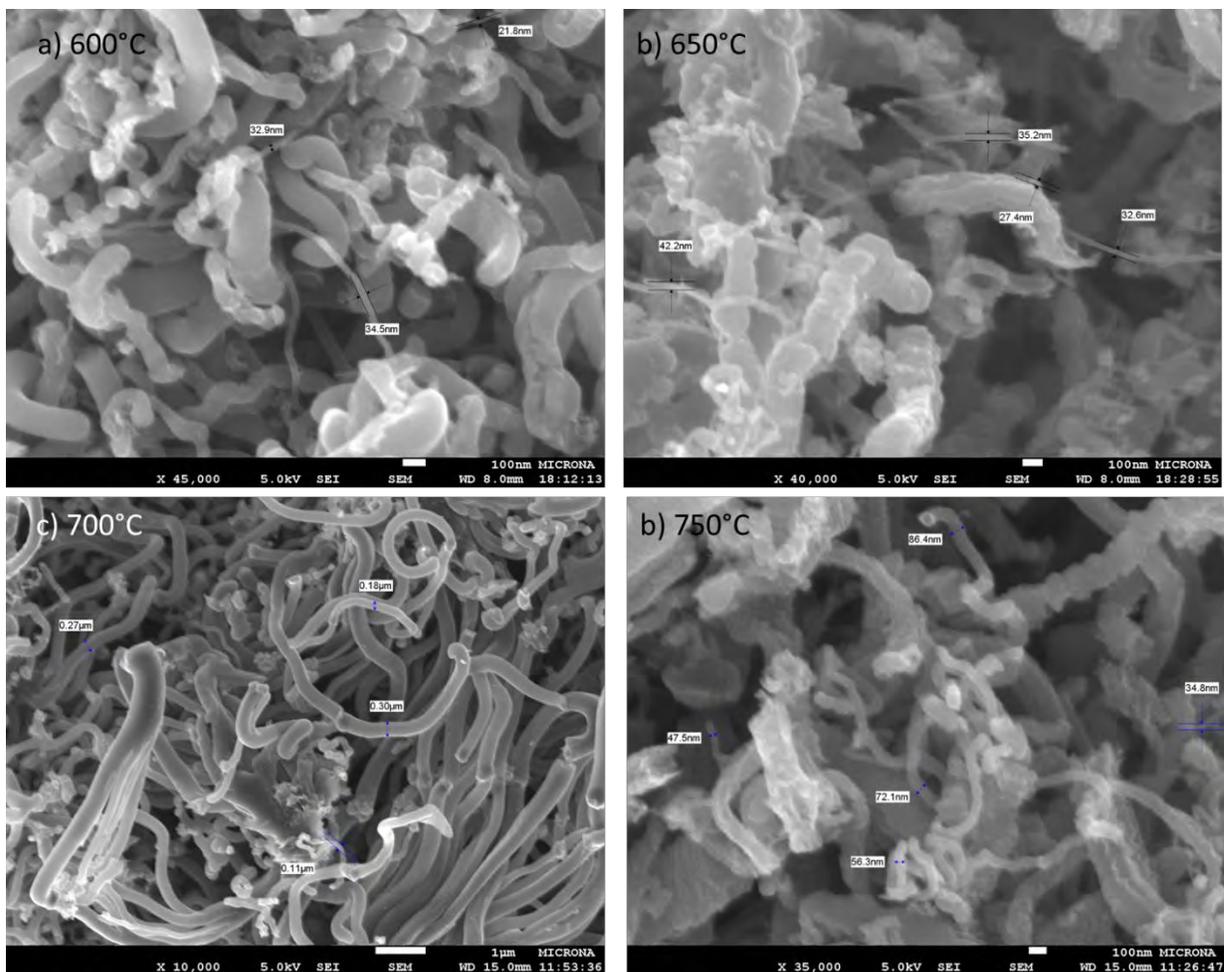
**Figura 29. Micrografías de muestras obtenidas a 750°C.**

En la figura 29b también se pueden observar formaciones de nanoestructuras tubulares gruesas, fragmentadas y con comportamiento lineal de lo que podrían ser posiblemente nanotubos como las que reporto S. Oida et al. [167].

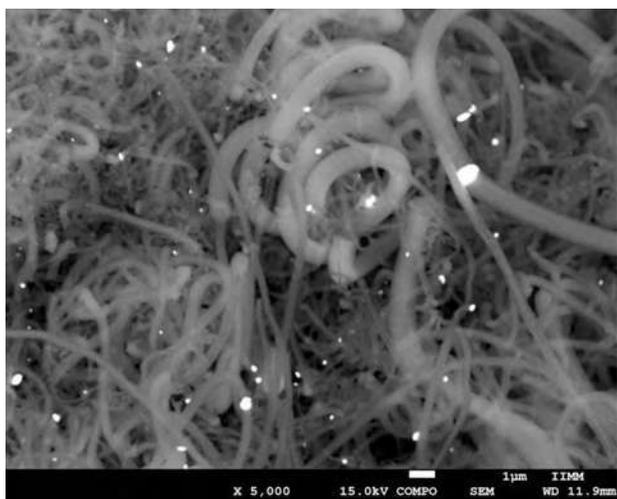
El crecimiento lineal de las estructuras va aumentando conforme la temperatura aumenta (Fig 26b, 27b, 28b y 29b). Sin embargo se ve que a la temperatura más alta de 750°C los nanotubos se comienzan a fragmentar. Un comportamiento en forma de espagueti se observa en las nanoestructuras más delgadas (Fig. 27a, 28a, 29a).

La microscopia electrónica de barrido permite realizar mediciones de diámetros y de longitudes para las estructuras. En la figura 30 se muestran estructuras que van desde los 20 hasta los 180 nm considerados CNTs. En cuanto a la longitud de las nanoestructuras, fue difícil de medir debido a la poca linealidad que presentan.

El análisis de electrones retrodispersados mostró partículas metálicas de mayor masa atómica en la punta de los nanotubos en todas las muestras (Fig. 31) el elemento de mayor masa fue el hierro “Fe”.



**Figura 30. Diámetros de las nanoestructuras obtenidas a partir de isopropanol a temperatura de: a) 600°C, b) 650°C, c) 700°C y d) 750°C.**



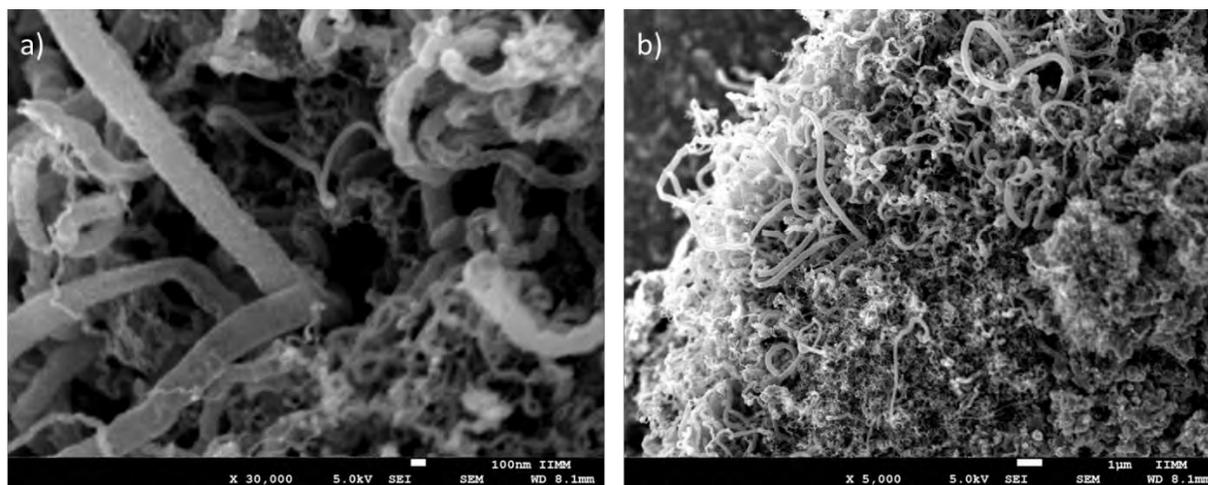
**Figura 31. Micrografía por electrones retrodispersados.**

#### 4.1.2 Acetato de etilo

En la tabla 6 se observan las condiciones experimentales para las distintas muestras, la cantidad de acetato de etilo consumido y la cantidad de muestra que se obtuvo. Se pueden observar un bloque de nanoestructuras de grandes longitudes, conglomeradas de manera enredada (Fig 32). Se pueden observar 2 tipos de CNTs: nanotubos gruesos y muy delgados. Los más gruesos tienden a una formación lineal, mientras que los más delgados forman cúmulos.

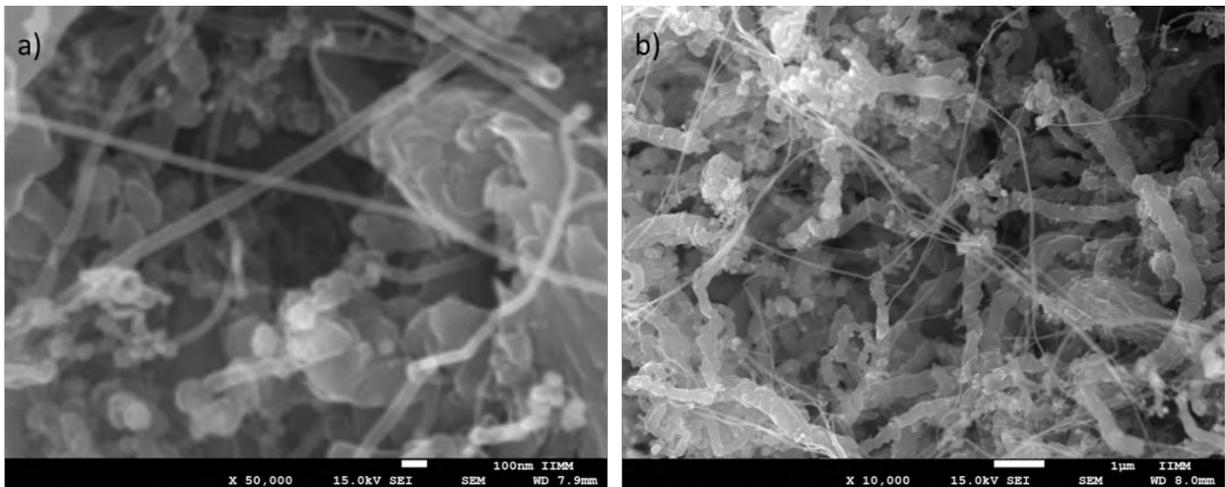
**Tabla 6. Condiciones experimentales para acetato de etilo.**

No. Experimento	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Flujo (ml/min)	Consumido (ml)	Muestra (mg)
1	815	40	80	25	18.23
2	790	30	70	10	20.45
3	750	30	60	15	40.33
4	700	40	50	16	153.1



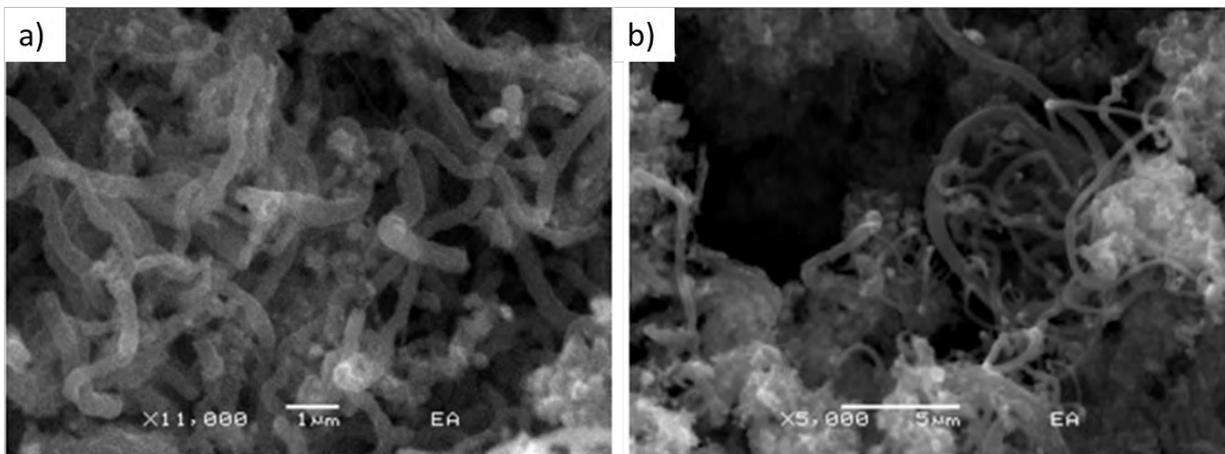
**Figura 32. Micrografías de muestras obtenidas a 700°C.**

Los nanotubos más delgados se alcanzan a observar casi transparentes de longitudes muy largas y sus puntas terminan cerradas (Fig. 33).



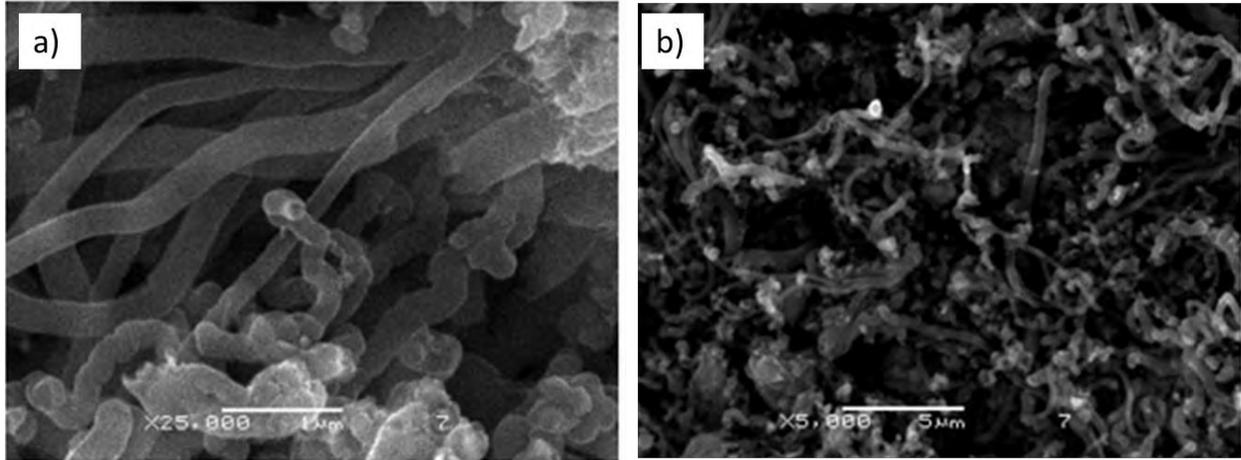
**Figura 33. Micrografías de muestras obtenidas a 750°C.**

A temperaturas más altas, 790 y 815 °C se observan nanotubos gruesos que se presentan como estructuras tubulares enredadas, cuyas puntas terminan abiertas y tienden a ser más cortos (Fig. 34 y 35).



**Figura 34. Micrografías de muestras obtenidas a 790°C.**

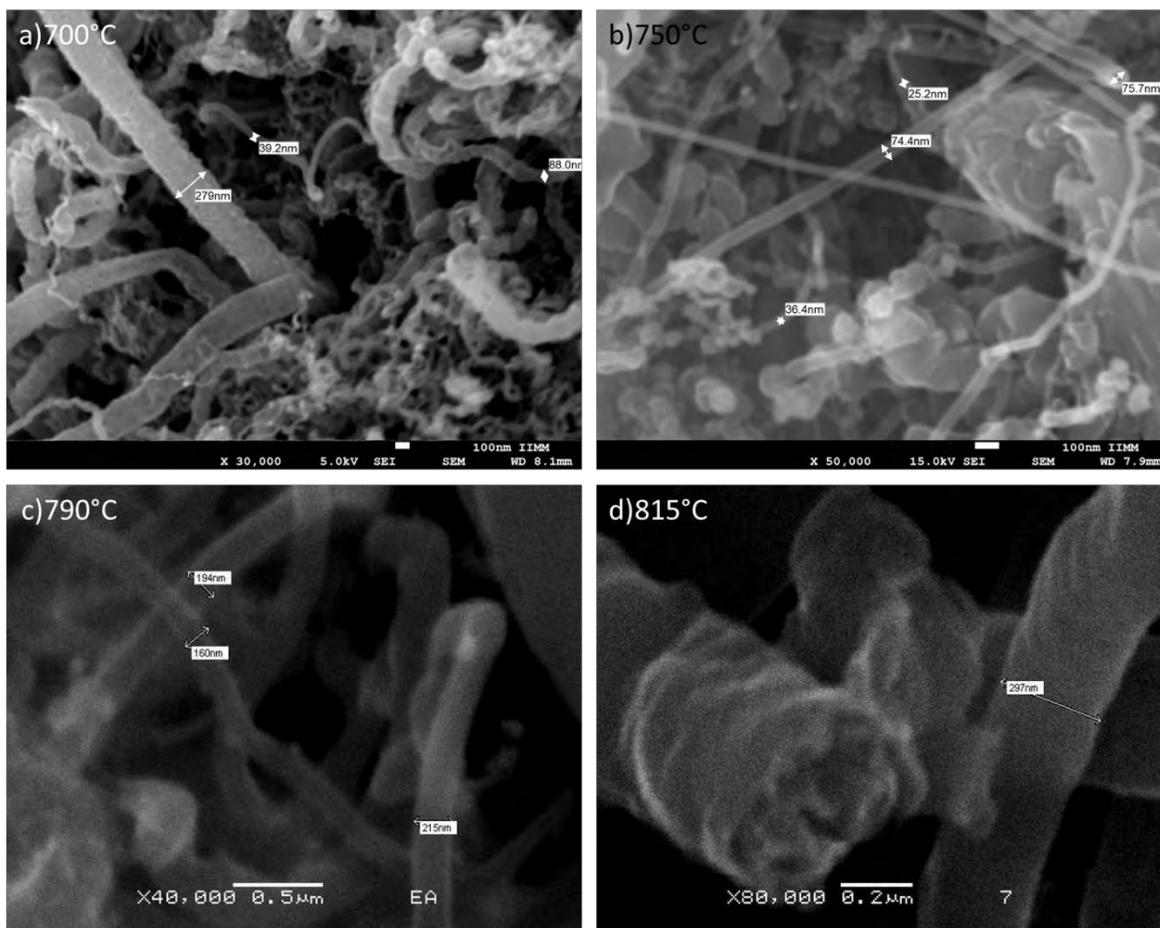
Los CNTs obtenidos a la temperatura más cercana del punto de pirólisis del precursor demostraron formaciones helicoidales de los nanotubos más gruesos, con algunos enrollados entre ellos (Fig. 35).



**Figura 35. Micrografías de muestras obtenidas a 815°C.**

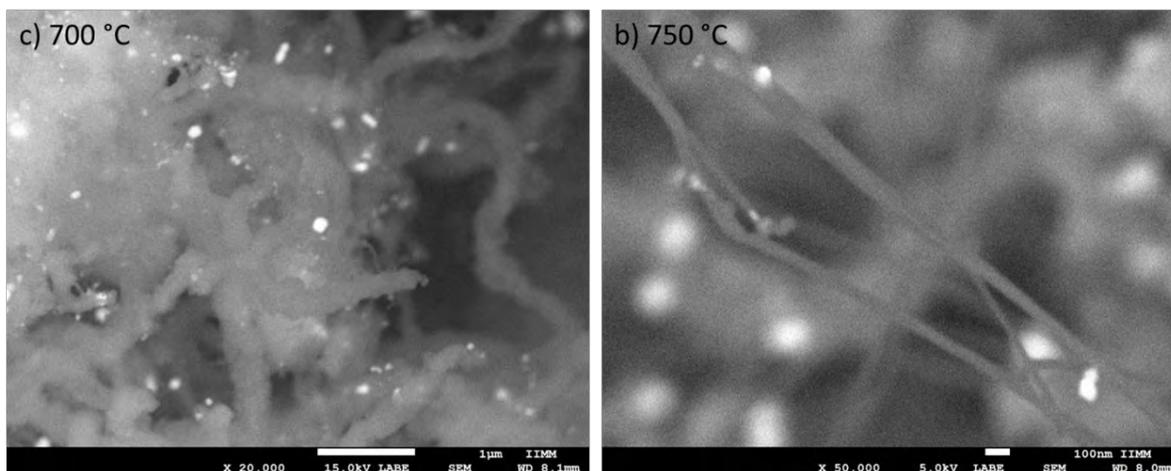
En las cuatro temperaturas a las cuales se llevarón a cabo los experimentos se pueden observar cúmulos de nanotubos de carbono delgados y nanotubos más gruesos que tienden a crecer helicoidalmente como se mencionó previamente.

A partir de las micrografías SEM descritas anteriormente, se obtuvieron las dimensiones promedio de los CNTs que se encuentran en las muestras y se obtuvieron los diámetros que van desde 16 hasta 260 nm (Fig. 36). Los menores diámetros se encontraron cuando se utilizaron las menores temperaturas (Fig 36a).



**Figura 36. Diámetros de las nanoestructuras obtenidas a partir de acetato de etilo a temperatura de: a) 700°C, b) 750°C, c) 790°C y d) 815°C.**

Mediante el análisis de electrones retrodispersados se mostraron partículas metálicas de mayor masa atómica en la punta de los nanotubos en todas las muestras (Fig. 37) donde el elemento de mayor masa fue el hierro. Lo anterior indica que el catalizador empleado en la síntesis favoreció un modelo de crecimiento en la base.



**Figura 37. Micrografías por electrones retrodispersados.**

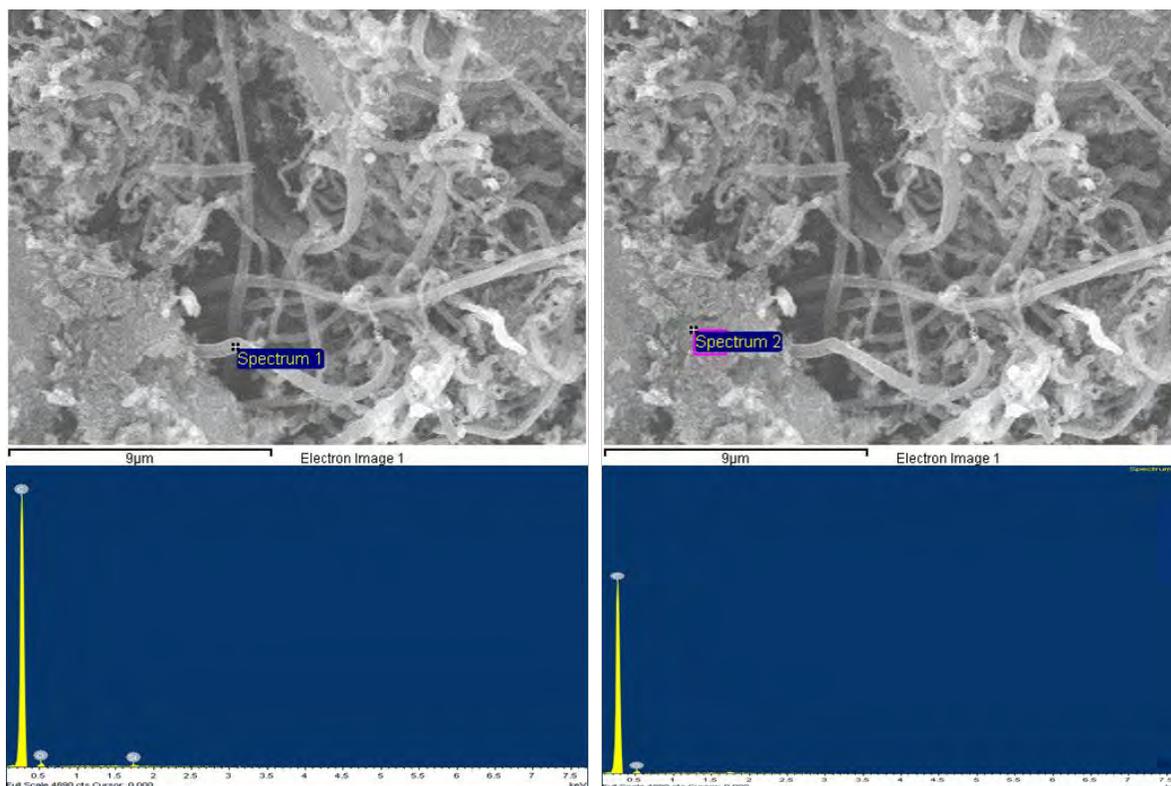
## 4.2 Espectroscopia de energía dispersa

El análisis puntual y por área se realizó para cada muestra determinando los elementos y en qué cantidad se encontraban presentes. La mayor parte de los análisis dieron como resultado la presencia de carbono, hierro y oxígeno. También se encontraron otros elementos presentes como manganeso y silicio pero en mínima cantidad, sin un aporte significativo.

La presencia de oxígeno, puede deberse a dos razones: la primera a que forma parte de la estructura química de los hidrocarburos (isopropanol y acetato de etilo) como el grupo funcional OH y CO, la segunda es posible que se adsorba en la muestra durante el proceso de enfriamiento, ya que el reactor no es completamente hermético. Los elementos hierro y manganeso provienen del catalizador (barra de acero inoxidable AISI 304) debido a un desgaste del material al ser sometido a altas temperaturas de forma constante [77]. La presencia de silicio se debe a las bases de cuarzo que se utilizan para soportar el catalizador durante el proceso de pirólisis.

## 4.2.1 Isopropanol

En el análisis puntual y por área hecho a las muestras obtenidas de isopropanol se muestra la presencia de carbono, oxígeno y hierro, con bajos porcentajes de silicio.



**Figura 38. Análisis EDS puntual y por área de la muestras obtenida a partir de isopropanol.**

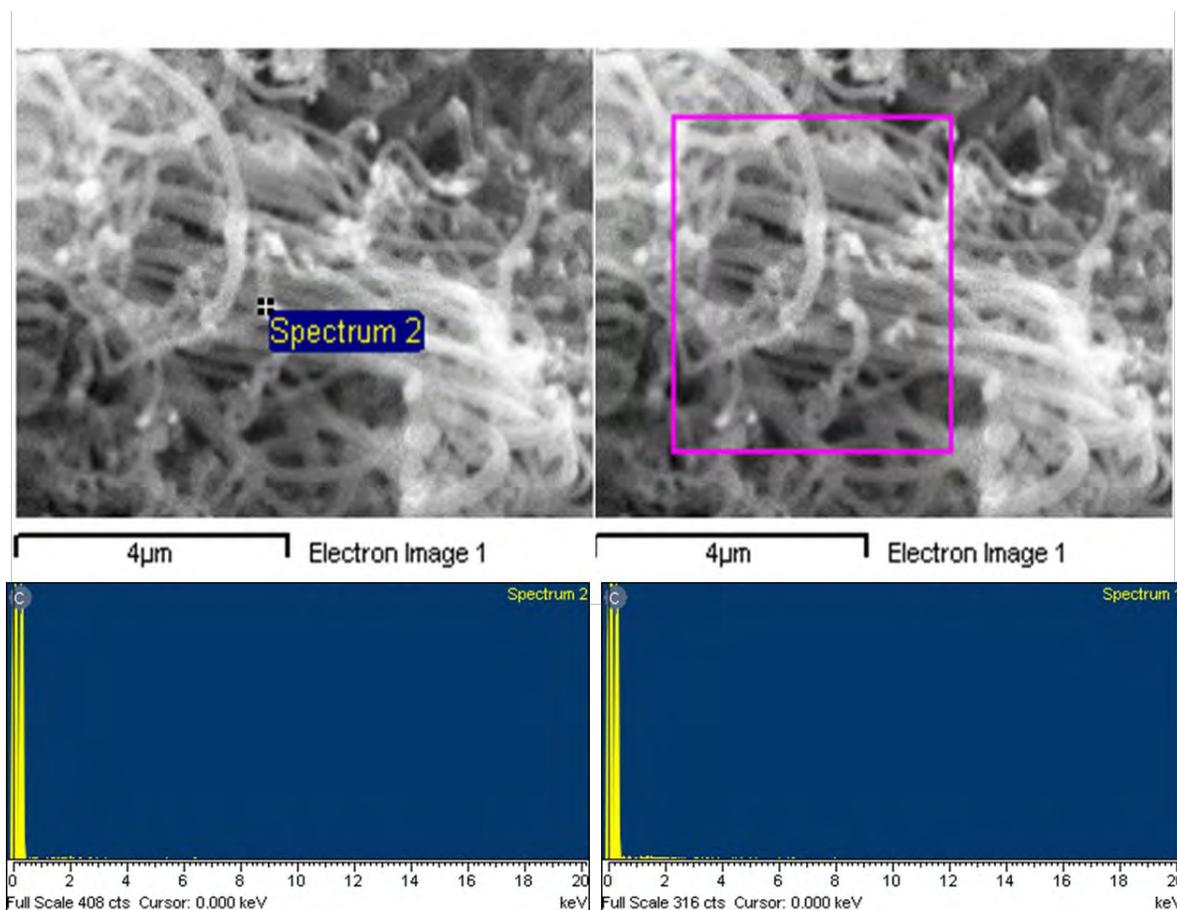
En la tabla 7 se presentan los porcentajes atómicos promedio de los elementos químicos hallados en cada muestra.

**Tabla 7. Porcentaje atómico por elemento.**

ELEMENTO	600°C	650°C	700°C	750°C
<b>CARBONO</b>	94.91	95.05	94.44	94.49125
<b>OXIGENO</b>	5.02	4.60	4.99	5.3025
<b>HIERRO</b>	0	0.29	0.57	0.11125
<b>SILICIO</b>	0.06	0.05	0	0.095

#### 4.2.2 Acetato de etilo

En el análisis puntual y por área hecho a las muestras obtenidas de acetato de etilo muestra la presencia de carbono, oxígeno y hierro con bajos porcentajes de silicio y manganeso.



**Figura 39. Análisis EDS puntual y por área de los CNTs sintetizados a partir de acetato de etilo.**

En la tabla 8 se muestra el promedio de porcentaje atómico de los elementos encontrados en los CNTs bajo las diferentes temperaturas. El análisis de espectroscopía de energía dispersa nos muestra un alto contenido de carbono con pocas impurezas.

**Tabla 8. Porcentaje atómico por elemento.**

ELEMENTO	815°C	790°C	750°C	700°C
CARBONO	96.24	99.31	98.69	95.02

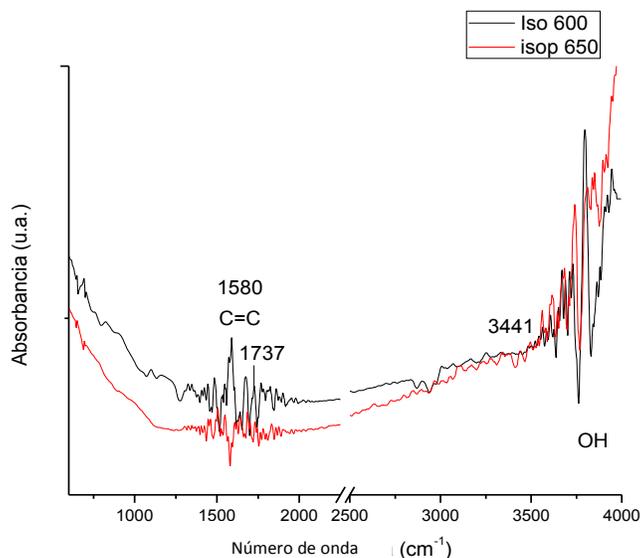
<b>OXIGENO</b>	3.42	0.00	0.00	0.98
<b>HIERRO</b>	0.34	0.69	1.18	4.00
<b>MANGANESO</b>	0.00	0.00	0.13	0.00

## 4.3 Espectroscopia de FTIR

### 4.3.1 Isopropanol

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

En la figura 40 se presentan los espectros para las muestras sintetizadas a partir de isopropanol con temperaturas de 600 y 650  $^{\circ}\text{C}$ ; las demás temperaturas demostraron las mismas señales. En la curva correspondiente a 650 $^{\circ}\text{C}$  se puede observar la presencia de picos a 1176  $\text{cm}^{-1}$ , la cual se atribuye a las vibraciones para los grupos C-O. La bibliografía indica que los modos de vibración característicos para los nanotubos de carbono multicapa están reportados en los valores 868, 874, 1445, 1575, 1598 y 1737  $\text{cm}^{-1}$ , este espectro muestra un pico en 1580  $\text{cm}^{-1}$  que cae en este rango [180]. Los picos bien definidos indican que hay una interacción química entre los grupos funcionales polares presentes en la muestra. En las dos curvas se observa la banda correspondiente al grupo carboxilo (OH) en 3441  $\text{cm}^{-1}$ , correspondiente al modo de fonón activo IR de los nanotubos. Los grupos  $\text{CH}_x$  se observan en el doblete aproximadamente en 2848  $\text{cm}^{-1}$  y 2917  $\text{cm}^{-1}$  [181].

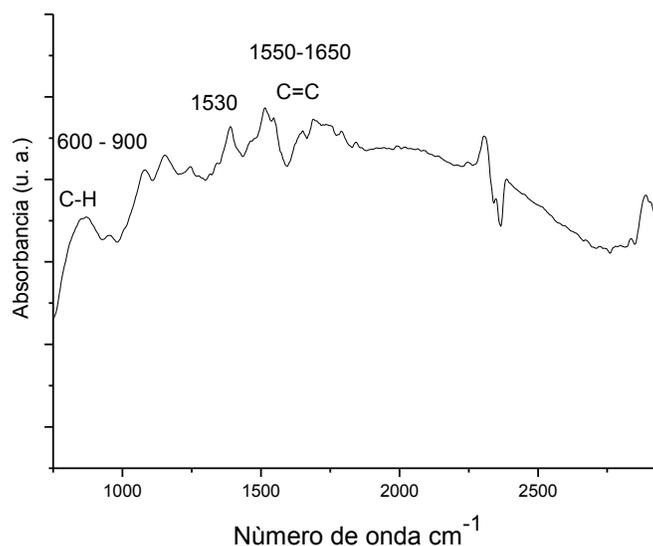


**Figura 40. Espectros FTIR de los CNTs a partir de isopropanol a 600 y 650 °C.**

La cantidad de oxígeno presente en las muestras para las 4 temperaturas a las cuales se llevaron a cabo los experimentos es similar, y se considera alta con relación al porcentaje presente en la muestra respecto a los demás elementos. Esto se debe a los grupos funcionales que se encuentran interactuando con las nanoestructuras y se puede considerar de manera benéfica puesto que no será necesaria una funcionalización posterior.

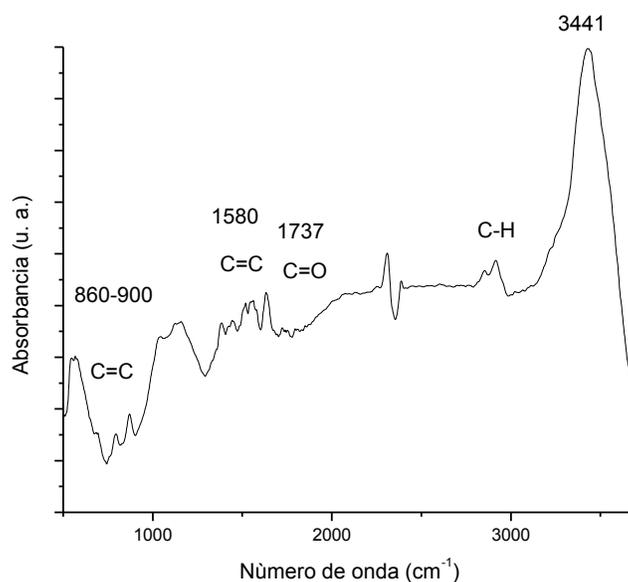
#### 4.3.2 Acetato de etilo

El análisis mediante el FTIR confirmó los estiramientos vibracionales de  $\text{CH}_x$  y  $\text{C}=\text{C}$  en anillos aromáticos en figura 41. La banda correspondiente a  $1529 \text{ cm}^{-1}$  es propia del grupo éster, mientras las bandas en el rango de  $1550\text{-}1560 \text{ cm}^{-1}$  son asignadas al doble enlace  $\text{C}=\text{C}$  situado cerca de la recién formados grupos oxigenados [182]. Las vibraciones de  $\text{C-H}$  fuera del plano son encontradas en la región de  $900 \text{ a } 600 \text{ cm}^{-1}$  [193]. El pico en  $2160 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a la banda compleja del  $\text{CO}$  que puede estar atrapado en las paredes de los nanotubos [184]. Los picos dentro el rango de  $2300\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$  corresponden a las bandas respectivas del grupo carboxilo [185].



**Figura 41. Espectro FTIR de los CNTs a partir de acetato de etilo a 815°C.**

Para las temperaturas de 750 y 790 °C se encontraron espectros FTIR semejantes de las nanoestructuras obtenidas a partir de acetato de etilo y se muestran en la figura 42. Se observa una región perteneciente al enlace hidroxilo, que muestra varios picos agudos y distintivos para CNTs de alcoholes. Todos los espectros muestran un pico a 1580 cm<sup>-1</sup>, correspondiente al modo de fonón activo IR de los nanotubos. Estas vibraciones de estiramiento corresponden a C=C, que aumentan por adsorción de oxígeno, tal como Mawhinney et al. han informado [186]. Además, la banda FTIR grande observada a 3441 cm<sup>-1</sup> y la débil a 1638 cm<sup>-1</sup> se atribuyeron, respectivamente, a las vibraciones asimétricas de flexión y tijera como resultado de trazas de agua [187]. En la figura 42, la fuerte banda de estiramiento de carbonilo a 1737 cm<sup>-1</sup> indica una presencia de vibraciones del enlace covalente de C=O con nanotubos de carbono de múltiples paredes (MWCNTs) [180]. La región de 1445-1736 cm<sup>-1</sup> tiene también un número de picos distintivos que corresponden al estiramiento vibratorio característico para MWCNTs. Las señales observadas en el rango 3000-2850 cm<sup>-1</sup> son el resultado de los tramos C-H [181]. Finalmente, las bandas de 860-900 cm<sup>-1</sup> se asignan al modo activo de la vibración aromática C=C [188, 189].



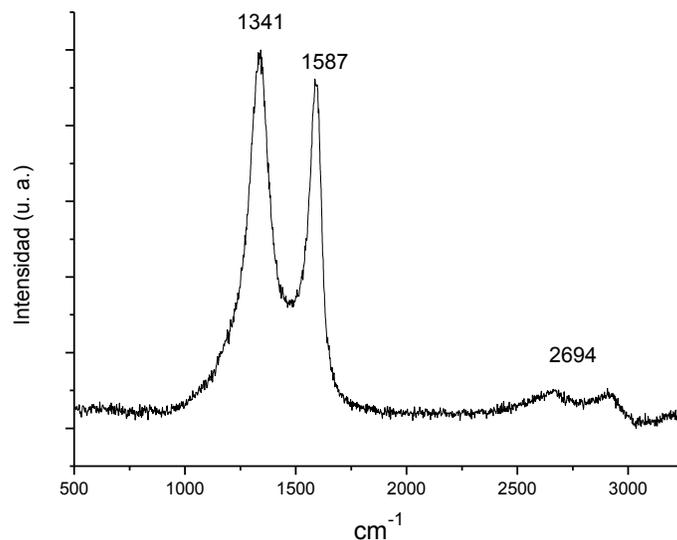
**Figura 42. Espectro FTIR de las nanoestructuras obtenidas a partir de acetato de etilo a 750 °C.**

#### 4.4 Espectroscopía Raman

Esta técnica es la más utilizada para encontrar el espectro de los nanotubos de carbono, así como los defectos presentes en las muestras.

##### 4.4.1 Isopropanol

La figura 43 muestra los espectros de Raman para las nanoestructuras de carbono obtenidas a partir de isopropanol. La banda G ( $1587\text{ cm}^{-1}$ ) es un rasgo característico de las capas grafiticas en CNTs y corresponde a la vibración tangencial de los átomos de carbono [190], se puede aseverar un desplazamiento Raman de la banda G (Tabla 9) para las estructuras obtenidas a partir de isopropanol. La relación de intensidad  $I_D / I_G$  es sensible a los defectos estructurales de los nanotubos de carbono [191], lo que sugiere que los obtenidos a partir de isopropanol contienen pocas imperfecciones. La banda G' ( $2694\text{ cm}^{-1}$ ) característica se deriva de un proceso de dispersión causada por fonones de segundo orden [192].



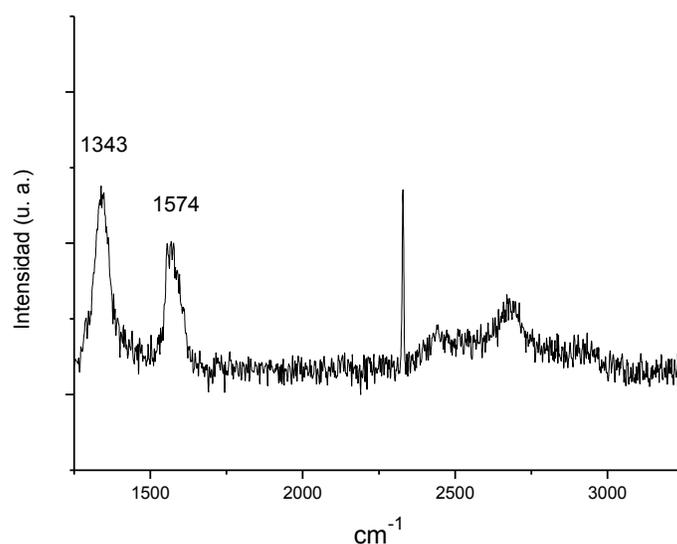
**Figura 43. Espectro Raman de muestras obtenidas a partir de isopropanol.**

**Tabla 9. Bandas características obtenidas por Raman.**

Precursor	Banda D (cm <sup>-1</sup> )	Banda G (cm <sup>-1</sup> )	Banda G' (cm <sup>-1</sup> )	ID/IG
Isopropanol	1341	1587	2694	1.10

#### 4.4.2 Acetato de etilo

El análisis realizado por espectroscopia Raman permitió observar las bandas características de los CNTs y los defectos en las muestras obtenidas por el proceso de CVD a 790°C. La intensidad en la banda D (Tabla 10) está presente a 1343 cm<sup>-1</sup>, la cual es característica del grafito residual mal organizado. La banda G (1574 cm<sup>-1</sup>) corresponde a un estiramiento de grafito, lo que indica la presencia de nanotubos de multipared [193]. La relación de la intensidad de las bandas D/G observadas en las muestras a temperatura de 790° (Fig. 44) sugiere una presencia de defectos y carbón amorfo [2].



**Figura 44. Espectro Raman de muestras obtenidas a partir de acetato de etilo.**

**Tabla 10. Bandas principales del Raman para CNTs.**

Precursor	Banda D ( $\text{cm}^{-1}$ )	Banda G ( $\text{cm}^{-1}$ )	Banda G' ( $\text{cm}^{-1}$ )	ID/IG
Acetato de Etilo	1343	1574	2697	1.16

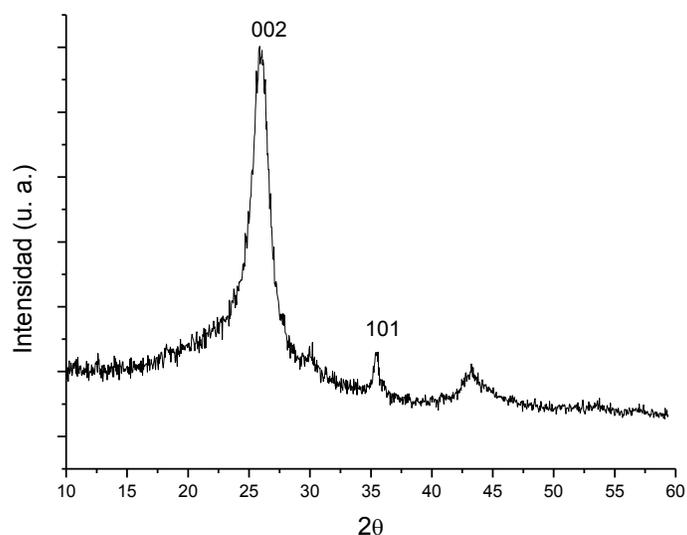
#### 4.4 Difracción de Rayos X

El grado de cristalinidad de las muestras se estudió a partir de los diagramas obtenidos por difracción de polvo de rayos X (XRD).

##### 4.4.1 Isopropanol

Se utilizó un difractómetro para obtener los espectros XRD de las nanoestructuras de carbono obtenidas a partir de isopropanol, y se muestra en la figura 45. El pico de reflexión alrededor de  $26^\circ 2\theta$  corresponde al plano (002) de grafito hexagonal, que se encuentra en los nanotubos de carbono [194]. La distancia interplanar para los CNTs obtenidos a partir de isopropanol es de  $3,44 \text{ \AA}$  con un grado de grafitización de 47%. El valor es similar a las

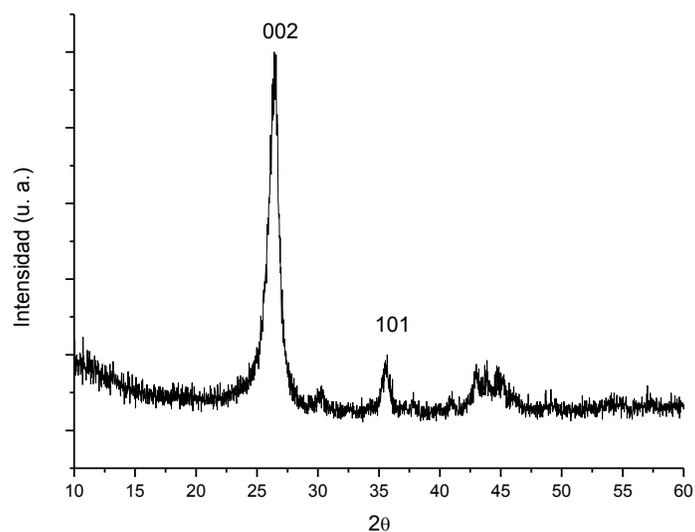
nanoestructuras de carbono obtenidas por Ermakova et al. a partir de metano con un catalizador de Fe / TiO<sub>2</sub> [195]. Una reflexión de grafito adicional que corresponde al plano (101) se encontró en 43°2θ para todos los espectros. Los MWCNT obtenidos a partir de isopropanol mostraron picos referidos a la cromita en los planos (220) y (311) de cromita a 30° y 35.4° [196]. La presencia de este compuesto se debe al catalizador de acero inoxidable [197]; además esta estructura sobre los nanotubos podría ser utilizada como Ensañi et al. han demostrado, en la decoración de nanotubos de carbono con nanopartículas de FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> para producir un sensor electroquímico [198].



**Figura 45. Espectro XRD de estructuras obtenidas de isopropanol.**

#### **4.4.2 Acetato de etilo**

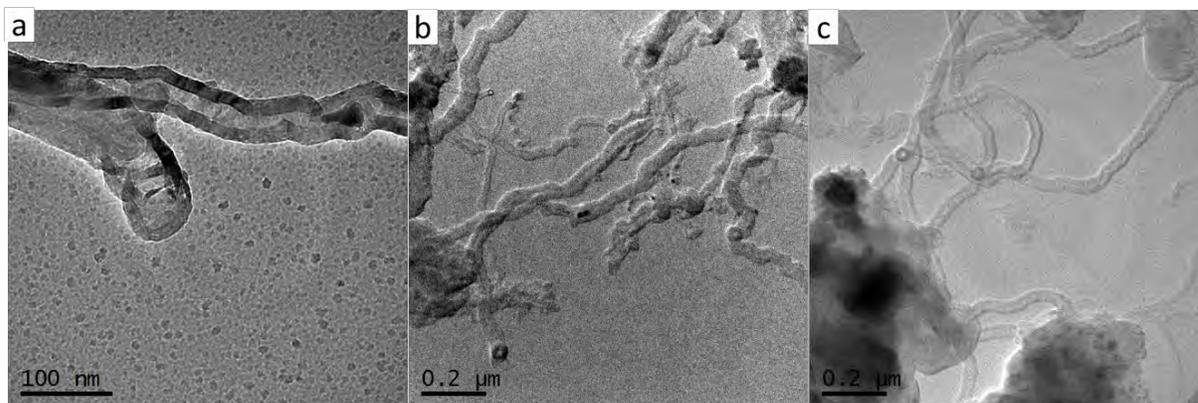
El patrón de rayos X de los CNTs se muestra en la figura 46. El pico  $2\theta \approx 23^\circ$  se reportó para láminas de grafito libremente apiladas, diferentes del grafito cristalino [100]. El reflejo de grafito hexagonal (002), advierte la presencia de nanotubos de carbono en la difracción de rayos X y se observa con la intensidad  $2\theta \approx 26^\circ$  [101, 102]. De la misma manera que en el espectro obtenido de las estructuras de isopropanol, también se muestran las señales características de la cromita.



**Figura 46. Espectro XRD de estructuras obtenidas de acetato de etilo.**

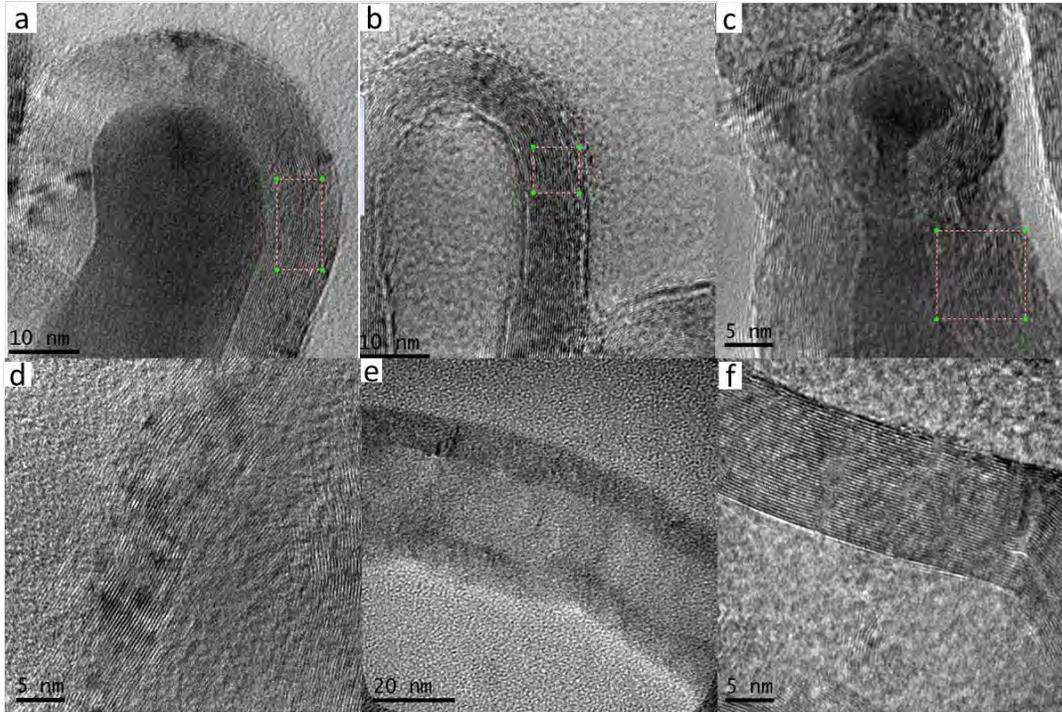
#### **4.5 Microscopía electrónica de transmisión**

Las imágenes TEM muestran las nanoestructuras del tipo 1D, nanotubos de pared múltiple; evidenciados por la espectroscopia Raman. La Figura 47 muestra la presencia de nanotubos con la punta cubierta por furellenos con partículas metálicas incrustadas y de punta abierta. Estas estructuras se pueden clasificar en 3 tipos: con partícula metálica en el interior de los CNTs, en la punta y en la base.



**Figura 47. Micrografías TEM de campo claro de los CNTs obtenidos a partir de: a) acetato de etilo a 700°C, b) acetato de etilo a 750°C y d) isopropanol a 750°C.**

Las imágenes de alta resolución (HRTEM) muestran estructuras típicas de MWCNTs; en las micrografías se resaltan la calidad y el alto grado de grafitización de las nanoestructuras obtenidas. Diferentes morfologías pueden ser observadas gracias a las imágenes tomadas por el HRTEM de las muestras (Fig. 48). En algunas de la imágenes se pueden observar partículas de color más oscuro en forma “shoot-shape” que se atribuyen a nanopartículas metálicas envueltas en hojas de grafeno (Fig. 48a). Es posible obtener a partir de la microscopia de transmisión el número capas o láminas, las cuales se describen en la tabla 9.



**Figura 48. HRTEM de los CNTs a partir de: a-b) acetato de etilo a 700°C, c) acetato de etilo a 750°C, d-e) isopropanol a 750°C. f) CNBs a partir de acetato de etilo a 700°C.**

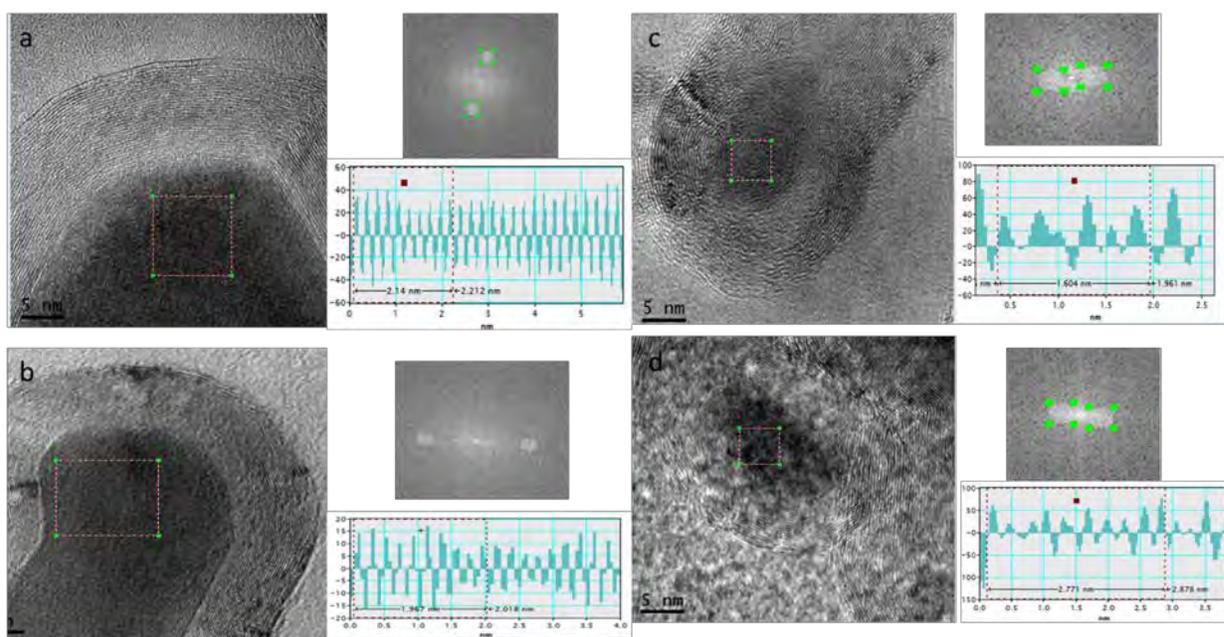
Se observaron la presencia de 2 tipos de nanoestructuras presentes en las muestras; nanotubos de carbono (Fig. 48 a-e) y nanobarras de carbono (Fig. 48f). A pesar que los nanotubos de carbono se encuentran en todas las muestras sintetizadas a partir de isopropanol y acetato de etilo, las CNBs solo se encontraron en las muestras obtenidas a partir de acetato de etilo a temperaturas de 700 y 750 ° C.

El número de paredes de CNBs sintetizadas a 700 °C es de 13 con una distancia interplanar de 3.35 Å y de 34 para las obtenidas a 750°C con una distancia interplanar de 3.39 Å. Estas distancias interplanares son similares a las obtenidas por Tennent H. G. y colaboradores [203] donde describen sus nanobarras como nanomateriales con propiedades mecánicas únicas y buena conductividad eléctrica. Gadd G. E. et al. reportó haber obtenido nanoestructuras tubulares sólidas con bajo número de capas (>20), con excelentes propiedades para almacenar gases [204].

Las principales distancias interplanares de los CNTs medidos a través de microscopia de transmisión fueron 3.34 Å para los CNTs sintetizados a partir de isopropanol para 750 °C, 3.40 Å para los nanotubos obtenidos a partir del acetato de etilo a 700 °C y 750 °C. La figura 52 muestra las distancias interplanares de las partículas metálicas; hierro, manganeso y sus óxidos.

**Tabla 11. No. de paredes en las nanoestructuras 1D.**

<i>Experimento</i>		<i>Nanoestructura</i>	<i>No. Capas</i>
<i>Acetato de etilo a 700°C</i>	CNTs	Partícula metálica en la punta	31
		Partícula metálica en la base	21-42
		CNBs	13-50
<i>Acetato de etilo a 750°C</i>	CNTs	Nanotubo abierto en la punta	22-30
		Particular metálica en la base	30
		CNBs	34-41
<i>Isopropanol a 750°C</i>		CNTs	26-42



**Figura 49. Distancia interplanar de las partículas metálicas presentes en los CNTs obtenidas a partir de acetato de etilo.**

## 4.6 Discusión.

La distancia interplanar de los nanotubos de CNTs del isopropanol y del acetato de etilo son 3.37 y 3.36 respectivamente. El grado de grafitización de los nanotubos con menor distancia interplanar, 47%, fue calculado con la ecuación de Mare y Mering, dicha fórmula enuncia a  $d$  como la distancia interplanar ( $d$  se encuentra en Å y  $g$  es el porcentaje de grafitización)

### Ecuación 1

$$d_{002} = 3.354 + 0.086(1 - g)$$

El valor es similar a las nanoestructuras de carbono obtenidas por Ermakova et al. a partir de metano con un catalizador de Fe / TiO<sub>2</sub> [195].

En la figura 49 se demuestra que las nanopartículas dentro de los nanotubos están constituidas por hierro y óxidos de metales, óxido de hierro y manganeso; también se encontraron pequeñas partículas de Ni y Mn en los límites o rodeando las nanoestructuras de carbono (CNTs, CNBs). La distancia interplanar de las estructuras cristalinas se resume en la tabla 12.

**Tabla 12 . Cristalinidad a partir del XRD.**

MUESTRAS	PICO REFLECCION (2θ)	PLANOS	DISTANCIA INTERPLANAR	COMPUESTOS
NANOESTRUCTURAS A PARTIR DE ACETATO DE ETILO A 700°C	30	[220]	2.95	FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
	26	[002]	3.37	Grafito Hexagonal
	43	[110]	2.06	Fe
	43	[400]	2.14	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
NANOESTRUCTURAS A PARTIR DE ACETATO DE ETILO A 750°C	30	[220]	2.96	FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
	35	[201]	3.28	MnO <sub>2</sub>
	26	[002]	3.39	Grafito Hexagonal
	45	[101]	2.02	Hexagonal
NANOESTRUCTURAS A PARTIR DE ISOPROPANOL A 750°C	26	[002]	3.37	Grafito Hexagonal
	45	[101]	2.03	Hexagonal
	35	[311]	2.52	FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
	43	[400]	2.09	

La ecuación de Scherrer se utiliza para determinar el tamaño de cristal

**Ecuación 2**

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

donde:

L es el tamaño de cristal

k es el factor de forma del cristal y su valor es de 1.0

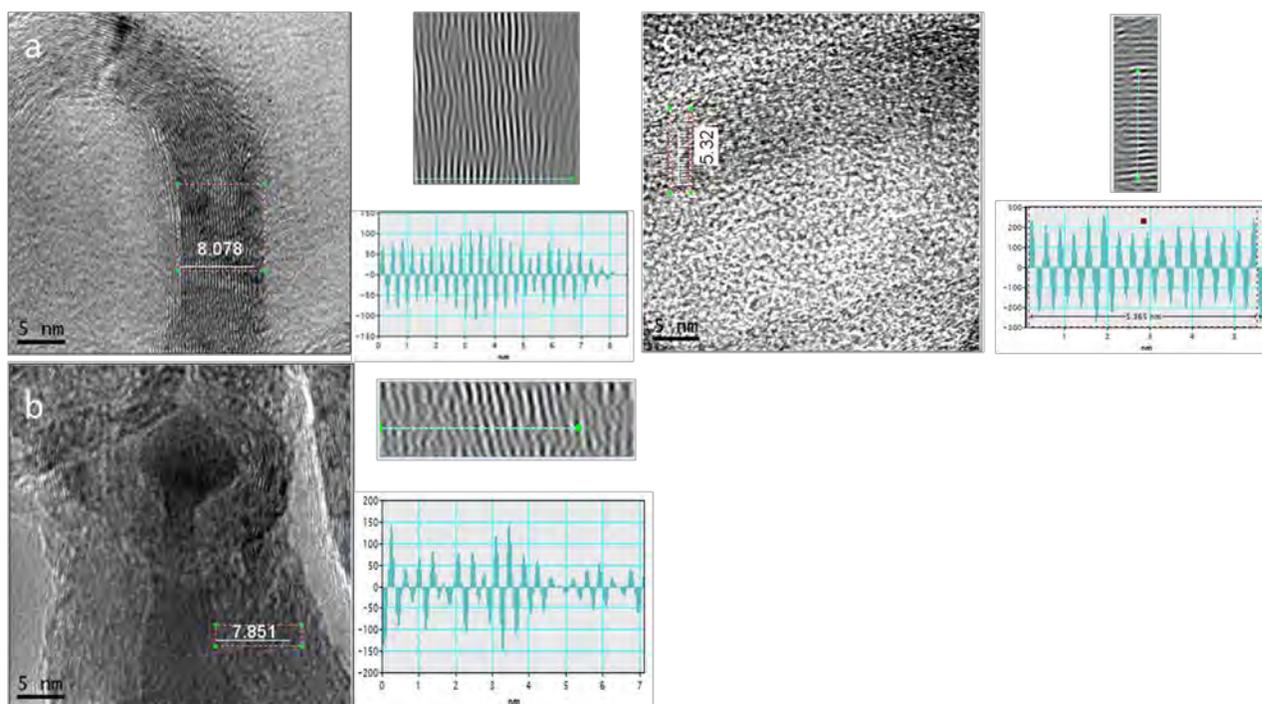
λ es la longitud de onda de la radiación utilizada (λCu)

β es el tamaño promedio de cristal

θ es la posición del pico de difracción, el ángulo de Bragg .

El tamaño del cristal, calculado por la ecuación de Scherrer, en nanómetros es 5.323 para los CNTs obtenidos a partir del isopropanol a 750 °C, 8.078 para los CNTs sintetizados del acetato de etilo a 700 °C y 7.851 para los nanotubos producidos a base del isopropanol a

750°C. Estos tamaños de cristal se pueden corroborar mediante mediciones hechas en las micrografías del HRTEM (Fig. 50).



**Figura 50. Mediciones del tamaño de cristal de las muestras obtenidas a partir de: a) acetato de etilo a 700°C, b) acetato de etilo a 750°C y c) isopropanol a 750°.**

La mayoría de las nanoestructuras sintetizadas son cristalinas, especialmente las nanobarras. La figura 48 (a,b y f) muestran las imágenes del HRTEM de las nanoestructuras individuales, en las primeras 2 se puede apreciar que son MWCNTs y en la última se muestran CNBs. Las láminas corresponden al grafito hexagonal cuyo plano es el (002). El plano de las nanobarras tiene una distancia interplanar de 3.5 Å, correspondiente para la muestra sintetizada a partir del acetato de etilo a 700°C y 3.9 Å para las muestras obtenidas a partir del mismo precursor pero a 750°C, las cuales fueron medidas de las micrografías del HRTEM. Las mediciones del XRD demostraron, también una buena cristalinidad de estas nanoestructuras (obtenidas por las tarjetas JCPDS, adjuntas al software utilizado para ver los picos del XRD). En las figuras 45 y 46 se pueden observar los picos definidos del grafito hexagonal. Este pico puede pertenecer tanto a las nanobarras como a los nanotubos

de carbono, mostrando la buena cristalinidad de estas nanoestructuras. Sin embargo, como se observó en el TEM los MWCNTs son los nanomateriales que se presentan en mayor porción, y en el XRD sus picos son más intensos y agudos a diferencia de las CNBs.

Los picos de difracción de los nanotubos a  $26^\circ 2\theta$  tienen una distancia interplanar de 3.5 Å para los CNTs a partir de acetato de etilo a 700 °C, 3.5 Å para la temperatura de 750 °C con el mismo precursor y 3.34 Å para los nanotubos sintetizados por isopropanol a 750 °C. Además se alcanza a observar un débil y ancho pico a  $43^\circ 2\theta$  principalmente en las muestras de los nanomateriales obtenidos por acetato de etilo a 750 °C, este pico corresponde al plano (101) con una distancia interplanar de 2.02 Å. Los tamaños de cristal que fueron calculados con la ecuación de Scherrer de los datos del XRD se corroboran y con los tamaños promedio medidos de las imágenes de HRTEM.

Otras nanopartículas se encontraron por el análisis de XRD, las cuales se corroboraron por las imágenes tomadas por HRTEM (Fig. 49), donde la cromita ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) se localizó en los nanotubos obtenidos por acetato de etilo a  $37.8^\circ \approx 2\theta$  (Fig. 49a) y  $30.19^\circ \approx 2\theta$  (Fig. 49d) la cual corresponde al plano (311) y (200) respectivamente. También se encontraron partículas de hierro en la punta de los CNTs sintetizados a partir del acetato de etilo a 700°C a  $45^\circ \approx 2\theta$  para el plano (002) (Fig. 49b). Los nanotubos que se produjeron a partir del acetato de etilo a 750°C mostraron la presencia de  $\text{MnO}_2$  a  $18.24^\circ \approx 2\theta$  que corresponde al plano (211) (Fig. 49c).

#### **4.6.1 Química verde**

El presente proyecto tiene como objetivo implicar el uso de los principios de la química verde como protocolo en el proceso de síntesis de los CNTs, con la finalidad de contribuir de manera significativa a la reducción de contaminantes al medio. Los principios que se lograron cumplir en la obtención de nanomateriales de carbono de carácter verde se enlistan a continuación:

Principio	Definición	Satisfecho
1. Prevenir la creación de residuos.	Resulta más útil evitar o reducir la producción de desechos que tratarlos o limpiarlos tras su formación	La reacción se lleva a cabo en fase vapor, por ende residuos sólidos secundarios no se producen
2. Maximizar la economía atómica.	Los métodos sintéticos deben maximizar la incorporación de cada material utilizado en el proceso.	Los precursores reaccionan en fase vapor en cada caso, depositando en el catalizador el material carbonáceo necesario para formar la nanoestructura y la baja cantidad de gases que no reaccionaron quedan atrapadas en la trampa de acetona.
3. Realizar síntesis química menos peligrosa.	Consiste en elaborar procesos que generen la mínima toxicidad e impacto ambiental.	El isopronanol y el acetato de etilo son de baja toxicidad en comparación con los precursores comúnmente usados (Anexo I y III) y al descomponerse no generan toxicidad superior al que tenían inicialmente.
4. Diseñar productos y compuestos menos peligrosos.	Los productos químicos se deben diseñar con una toxicidad mínima.	Los nanomateriales obtenidos son productos de alta tecnología y eficaces.
5. Utilizar disolventes y condiciones seguras de reacción.	Las sustancias auxiliares de los procesos químicos (disolventes, tampones, aditivos de separación, entre otros), han de ser inocuas y reducirlas al mínimo.	La reacción ocurre en fase de vapor no requiere sustancias auxiliares
6. Diseñar para la eficiencia energética.	Debe minimizarse los requerimientos energéticos para los procesos químicos, los cuales serán evaluados por su impacto medioambiental y económico, y reducirlos al máximo, intentando llevar a cabo los métodos de síntesis a temperatura y presión ambiente.	El proceso se lleva a cabo a presión atmosférica

7. Utilizar materias primas renovables.	Los materiales de partida utilizados deben proceder de fuentes renovables, en la medida en que sea económica y técnicamente factible.	Isopropanol: Existe la propuesta de obtenerlo a partir del agua con la acción de microorganismo en una placa solar.  Acetato de etilo: Comúnmente el método de obtención es mediante fuentes renovables. También existe la propuesta de ser extraído con alcohol de una planta medicinal china
8. Evitar derivados químicos	La síntesis debe diseñarse con el uso mínimo de grupos protectores para evitar pasos extras y reducir los desechos.	La síntesis de las nanoestructuras es directa y no hay necesidad de productos intermediarios.
9. Utilizar catalizadores selectivos.	Debe emplearse catalizadores lo más selectivos y reutilizables posibles.	El catalizador es un tubo de acero inoxidable reutilizable, lo que hace un proceso selectivo y evita la generación de productos secundarios.
12. Prevenir accidentes.	Diseñar los procesos químicos, utilizando métodos y sustancias que reduzcan los accidentes y minimizar los daños cuando se produzca un accidente.	Con el uso de un gas inerte, argón, disminuye la posibilidad de que ocurra un proceso de combustión durante la obtención de los CNTs. Además el proceso ocurre a presión atmosférica evitando los accidentes químicos.

## CONCLUSIONES

- Fue posible la producción de nanomateriales de carbono incorporando los principios básicos de la química verde y de sustentabilidad, haciendo uso de precursores con bajo nivel de toxicidad como el isopropanol y el acetato de etilo en la síntesis de nanotubos de carbono mediante el método de deposición química de vapor, obteniendo calidad similar a los reportados donde se utilizan precursores de mayor toxicidad que los utilizados en el presente trabajo.
- Se utilizó isopropanol y acetato de etilo en la síntesis de nanotubos de carbono como precursores con bajo nivel de toxicidad, haciendo uso del método de deposición química de vapor; empleando los principios básicos de química verde y sustentabilidad.
- La síntesis se logró realizar bajo distintas condiciones de temperatura y tiempos de reacción.
- Se caracterizaron los nanomateriales obtenidos mediante microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de energía dispersa, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, espectroscopía Raman, difracción de rayos X y microscopía electrónica por transmisión.
- Se analizaron los resultados de las técnicas de caracterización para encontrar las mejores condiciones de síntesis de los nanomateriales de carbono.
- Las mejores condiciones para los CNTs sintetizados a partir de isopropanol fue a 750°C con un tiempo de 40 min.
- Las mejores condiciones para obtener nanoestructuras 1D, CNTs, a partir de acetato de etilo es a una temperatura de 700°C y a un tiempo de 40 min. Se obtienen mayor cristalinidad de estas nanoestructuras.
- Los resultados de XRD coinciden con el análisis TEM y demuestran además el comportamiento de morfología y cristalinidad de CNBs, MWCNTs y la presencia de nanopartículas de hierro.
- Las nanoestructuras obtenidas por acetato de etilo tienen mayor cristalinidad que las obtenidas por isopropanol.

- Utilizar la técnica de CVD en conjunto con hidrocarburos de cadena corta, isopropanol y acetato de etilo, como fuentes de carbono permitió realizar una síntesis limpia de nanoestructuras, en donde podemos encontrar CNTs y CNBs.
- Utilizar acero inoxidable como catalizador hizo del proceso un método más limpio ya que no hay residuos sólidos, además de sustentable porque la barra de acero se puede reutilizar hasta agotar su tiempo de vida útil.
- Las diferentes técnicas de caracterización utilizadas permitieron identificar qué tipo de nanoestructuras de carbono predominan, las cuales son nanotubos de carbono multicapa.

## APÉNDICE

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

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

Revista: Materials Research Society Proceedings.

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

ISSN: 1946-4274 Published online: 14 April 2016 SCOPUS

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

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

ISSN: 1665-3521 SCOPUS

Artículo enviado.

“Carbon nanostructures synthesis from isopropanol and ethyl acetate applying green chemistry principles”

Revista: Materials Research Express

ISSN: 2053-1591

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

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Eckelman, M. J., Zimmerman, J. B., & Anastas, P. T. (2008). Toward green nano. *Journal of Industrial Ecology*, 12(3), pp. 316-328.
- [2] Paul, S., & Samdarshi, S. K. (2011). A green precursor for carbon nanotube synthesis. *New Carbon Materials*, 26(2), pp.85-88.
- [3] Gogotsi, Y. (Ed.). (2006). *Nanomaterials handbook*. CRC press.C.N.R. Rao, A. Muller, A. K. Cheetham, Chemistry of Nanomaterials, Wiley-VCH, 2004.
- [4] Rao, C. N. R., & Cheetham, A. K. (2001). Science and technology of nanomaterials: current status and future prospects. *Journal of Materials Chemistry*, 11(12), 2887-2894.
- [5] Feynman, R. P. (1960). There's plenty of room at the bottom. *Engineering and science*, 23(5), 22-36.
- [6] Lehn M.,(1995), *Química supramolecular*, VCH.
- [7] Hou, P. X., Liu, C., & Cheng, H. M. (2008). Purification of carbon nanotubes. *Carbon*, 46(15), 2003-2025.
- [8] Kroto, H. W., & Heath, J. R. (1985). SC O'Brien, RF Curl, and RE Smalley. *Nature*, 318(162), 1236.
- [9] Dresselhaus, M. S., & Dresselhaus, G. (1997). Nanotechnology in carbon materials. *Nanostructured materials*, 9(1-8), 33-42.
- [10] A. El Goresy, G. Donnay.(1968). New allotropic forms of carbon from the Rice Crater. *Science*; 161:363-364.
- [11] Smith, P. P. K., Buseck, P. R., & Whittaker, A. G. (1985). Carbyne forms of carbon: evidence for their existence. *Science*, 229, 485-488.
- [12] Ravagnan, L., Siviero, F., Lenardi, C., Piseri, P., Barborini, E., Milani, P., ... & Bottani, C. E. (2002). Cluster-beam deposition and in situ characterization of carbyne-rich carbon films. *Physical review letters*, 89(28), 285506.
- [13] Avent, A. G., Benito, A. M., Birkett, P. R., Darwish, A. D., Hitchcock, P. B., Kroto, H. W., ... & Taylor, R. (1997). The structure of fullerene compounds. *Journal of molecular structure*, 436, 1-9.
- [14] Avent, A. G., Benito, A. M., Birkett, P. R., Darwish, A. D., Hitchcock, P. B., Kroto, H. W., ... & Taylor, R. (1997). The structure of fullerene compounds. *Journal of molecular structure*, 436, 1-9.
- [15] Avent, A. G., Benito, A. M., Birkett, P. R., Darwish, A. D., Hitchcock, P. B., Kroto, H. W., ... & Taylor, R. (1997). The structure of fullerene compounds. *Journal of molecular structure*, 436, 1-9.
- [16] Becker, L., Poreda, R. J., & Bada, J. L. (1996). Extraterrestrial helium trapped in fullerenes in the Sudbury impact structure. *Science*, 272(5259), 249.
- [17] Rosseinsky, M. J. (1995). Fullerene intercalation chemistry. *Journal of Materials Chemistry*, 5(10), 1497-1513
- [18] Allemand, P. M., Khemani, K. C., Koch, A., Wudl, F., Holczer, K., & Donovan, S. (1991). G, Grüner, and JD Thompson. *Science*, 253, 301.

- [19] León, N. M. (1999). Fullerenos: moléculas de carbono con propiedades excepcionales. In *Anales de la Real Sociedad Española de Química* (No. 1, pp. 14-23). Real Sociedad Española de Química.
- [20] Tutt, L. W., & Kost, A. (1992). Optical limiting performance of C60 and C70 solutions.
- [21] Signorini R., Zerbetto M., Meneghetti M., Bozio R., Maggini M., Faveri C.D., Prato M., Scorrano G. (1996). *Chem. Commun*; pp.1891.
- [22] O'Flaherty. Nonlinear optical response of multiwalled carbon-nanotube dispersion. *Journal of the Optical Society of American B* 2003; 20 (1); 49-58.
- [23] Sariciftci, N. S., Braun, D., Zhang, C., Srdanov, V. I., Heeger, A. J., Stucky, G., & Wudl, F. (1993). Semiconducting polymer- buckminsterfullerene heterojunctions: Diodes, photodiodes, and photovoltaic cells. *Applied physics letters*, 62(6), 585-587.
- [24] Schinazi R.F., Sijbesma R., Srdanov G., Hill C.L., Wudl F. (1993). *Antimicrob. Agents Chemother*; 37: 1707.
- [25] Robertson, J. (2004). Realistic applications of CNTs. *Materials Today*, 7(10), 46-52.
- [26] Baughman, R. H., Zakhidov, A. A., & De Heer, W. A. (2002). Carbon nanotubes--the route toward applications. *science*, 297(5582), 787-792.
- [27] Terrones, M., Jorio, A., Endo, M., Rao, A. M., Kim, Y. A., Hayashi, T., ... & Dresselhaus, M. S. (2004). New direction in nanotube science. *Materials Today*, 7(10), 30-45.
- [28] Corvillo P. A., «Síntesis, propiedades fotofísicas y aplicaciones de Nanotubos de Carbono de pared única funcionalizados,» Universidad Politécnica de Valencia, 2007.
- [29] Saifuddin, N., Raziah, A. Z., & Junizah, A. R. (2012). Carbon nanotubes: a review on structure and their interaction with proteins. *Journal of Chemistry*, 2013.
- [30] O'Connell M. J., (2006), *Carbon Nanotubes Properties and Applications*, Taylor & Francis Group, 2006
- [31] Prasek, J., Drbohlavova, J., Chomoucka, J., Hubalek, J., Jasek, O., Adam, V., & Kizek, R. (2011). Methods for carbon nanotubes synthesis—review. *Journal of Materials Chemistry*, 21(40), 15872-15884.
- [32] Iijima S., (1991),«Helical microtubules of graphitic carbon,» *Nature*, vol. 354 , p. 56.
- [33] Bethune, D. S., Klang, C. H., De Vries, M. S., Gorman, G., Savoy, R., Vazquez, J., & Beyers, R. (1993). Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature*, 363(6430), 605-607.
- [34] Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Saito R., (1995),«Physics of carbon nanotubes,» *Carbon*, vol. 33, n° 7, pp. 883-891.
- [35] Hamada, N., Sawada, S. I., & Oshiyama, A. (1992). New one-dimensional conductors: graphitic microtubules. *Physical Review Letters*, 68(10), 1579.
- [36] Saito, R., Fujita, M., Dresselhaus, G., & Dresselhaus, U. M. (1992). Electronic structure of chiral graphene tubules. *Applied physics letters*, 60(18), 2204-2206.

- [37] Iijima S.,(1991), «Helical microtubules of graphitic carbon,» *Nature*, vol. 354 , p. 56.
- [38] Prasek, J., Drbohlavova, J., Chomoucka, J., Hubalek, J., Jasek, O., Adam, V., & Kizek, R. (2011). Methods for carbon nanotubes synthesis—review. *Journal of Materials Chemistry*, 21(40), 15872-15884.
- [39] Popov V.N.,(2004) «Carbon nanotubes: properties and application,» *Materials Science and Engineering R*, vol. 43, pp. 61-102.
- [40] Terrones M., Terrones H., (2003), «The carbon nanocosmos: novel materials for the twenty-first century,» *Philos Trans A Math Phys Eng Sci.*, vol. 361, n° 1813, pp. 2789-2806.
- [41] Amelinckx, S., Bernaerts, D., Zhang, X. B., Van Tendeloo, G., & Van Landuyt, J. (1995). A structure model and growth mechanism for multishell carbon nanotubes. *Science*, 267(5202), 1334.
- [42] Hirlekar R., Yamagar M., Garse H., Vij M., Kadam V., (2009),«Carbon nanotubes and its applications: A review,» *Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research*,vol. 2, n° 4.
- [43] Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., (1998), *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press.
- [44] Geim, A. K., & Novoselov, K. S. (2007). The rise of graphene. *Nature materials*, 6(3), 183-191..
- [45] Enoki, T., Fujii, S., & Takai, K. (2012). Zigzag and armchair edges in graphene. *Carbon*, 50(9), 3141-3145.
- [46] Dresselhaus, M. S., & Dresselhaus, G. (1981). Intercalation compounds of graphite. *Advances in Physics*, 30(2), 139-326.
- [47] Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Katsnelson M. I., Grigorieva I. V., Dubonos S. V., Firsov A. A., (2004),«Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene,» *Science*, vol. 306, pp. 666-669.
- [48] Choi W., Lee J., (2012), *Graphene Synthesis and Applications*, CRC Press.
- [49] Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W., & Hone, J. (2008). Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *science*, 321(5887), 385-388.
- [50] Novoselov, K. S., Jiang, Z., Zhang, Y., Morozov, S. V., Stormer, H. L., Zeitler, U., ... & Geim, A. K. (2007). Room-temperature quantum Hall effect in graphene. *Science*, 315(5817), 1379-1379.
- [51] Nair, R. R., Blake, P., Grigorenko, A. N., Novoselov, K. S., Booth, T. J., Stauber, T., ... & Geim, A. K. (2008). Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science*, 320(5881), 1308-1308.
- [52] Lin, Y. M., Dimitrakopoulos, C., Jenkins, K. A., Farmer, D. B., Chiu, H. Y., Grill, A., & Avouris, P. (2010). 100-GHz transistors from wafer-scale epitaxial graphene. *Science*, 327(5966), 662-662.
- [53] Teweldebrhan, D., & Balandin, A. A. (2009). Modification of graphene properties due to electron-beam irradiation. *Applied Physics Letters*, 94(1), 013101.

- [54] Ghosh, S., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Pokatilov, E. P., Nika, D. L., Balandin, A. A., & Lau, C. N. (2008). Extremely high thermal conductivity of graphene: Prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits. *Applied Physics Letters*, 92(15), 151911.
- [55] Wang, X., Zhi, L., & Müllen, K. (2008). Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells. *Nano letters*, 8(1), 323-327.
- [56] Kamat, P. V. (2011). Graphene-based nanoassemblies for energy conversion. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(3), 242-251.
- [57] Wang, D., Choi, D., Li, J., Yang, Z., Nie, Z., Kou, R., ... & Aksay, I. A. (2009). Self-assembled TiO<sub>2</sub>-graphene hybrid nanostructures for enhanced Li-ion insertion. *ACS nano*, 3(4), 907-914.
- [58] Schedin, F., Geim, A. K., Morozov, S. V., Hill, E. W., Blake, P., Katsnelson, M. I., & Novoselov, K. S. (2007). Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature materials*, 6(9), 652-655.
- [59] [Ganguli, S., Roy, A. K., & Anderson, D. P. (2008). Improved thermal conductivity for chemically functionalized exfoliated graphite/epoxy composites. *Carbon*, 46(5), 806-817.
- [60] Wang, X., Zhi, L., & Müllen, K. (2008). Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells. *Nano letters*, 8(1), 323-327..
- [61] Ng, Y. H., Lightcap, I. V., Goodwin, K., Matsumura, M., & Kamat, P. V. (2010). To what extent do graphene scaffolds improve the photovoltaic and photocatalytic response of TiO<sub>2</sub> nanostructured films?. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(15), 2222-2227.
- [62] Zhang, H., Lv, X., Li, Y., Wang, Y., & Li, J. (2009). P25-graphene composite as a high performance photocatalyst. *ACS nano*, 4(1), 380-386.
- [63] De Jong, K. P., & Geus, J. W. (2000). Carbon nanofibers: catalytic synthesis and applications. *Catalysis Reviews*, 42(4), 481-510.
- [64] Andrade Espinosa, G. (2007). Activación y Caracterización de Materiales Nanoestructurados (CNx y CST): Remoción de Cadmio.
- [65] Ng, Y. H., Lightcap, I. V., Goodwin, K., Matsumura, M., & Kamat, P. V. (2010). To what extent do graphene scaffolds improve the photovoltaic and photocatalytic response of TiO<sub>2</sub> nanostructured films?. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(15), 2222-2227.
- [66] Golberg, D., Bando, Y., Bourgeois, L., Kurashima, K., & Sato, T. (2000). Large-scale synthesis and HRTEM analysis of single-walled B-and N-doped carbon nanotube bundles. *Carbon*, 38(14), 2017-2027.
- [67] Lee, Jae-Wook, Kang, Hyun-Chu, Shim, Wang-Geun, Kim, Chan, Yang, Kap-Seung, Moon, and Hee, "Heterogeneous Adsorption of Activated Carbon Nanofibers Synthesized by Electrospinning Polyacrylonitrile Solution", *J. Nanosci. and Nanotech.* 6, 3577-3582 (2006).
- [68] Oberlin, A., Endo, M., & Koyama, T. (1976). Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. *Journal of crystal growth*, 32(3), 335-349.

- [69] Charlier, J. C., & Iijima, S. (2001). Growth mechanisms of carbon nanotubes. In *Carbon Nanotubes* (pp. 55-81). Springer Berlin Heidelberg.
- [70] Jean-Christophe Charlier, and Sumio Iijima, "Growth Mechanisms of Carbon Nanotubes", M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Ph. Avouris (Eds.): *Carbon Nanotubes, Topics Appl. Phys.* 80, 55– 81, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 200.
- [71] Wagner, R. S., & Ellis, W. C. (1964). Vapor- liquid- solid mechanism of single crystal growth. *Applied Physics Letters*, 4(5), 89-90.
- [72] Gamaly, E. G., & Ebbesen, T. W. (1995). Mechanism of carbon nanotube formation in the arc discharge. *Physical Review B*, 52(3), 2083.
- [73] Young Joon Yoon and Hong Koo Baik, "Catalytic growth mechanism of carbon nanofibers through chemical vapor deposition", *Diamond and Related Materials* 10, 1214-1217 (2001).
- [74] Sakae Takenaka, Minoru Ishida, Michio Serizawa, Eishi Tanabe, and Kiyoshi Otsuka, "Formation of Carbon Nanofibers and Carbon Nanotubes through Methane Decomposition over Supported Cobalt Catalysts", *J. Phys. Chem. B* 108, 11464-11472 (2004)
- [75] Stig Helveg, Carlos López-Cartes, Jens Sehested, Poul L. Hansen, Bjerne S. Clausen, Jens R. Rostrup-Nielsen<sup>1</sup>, Frank Abild-Pedersen, and Jens K. Nørskov, "Atomic-scale imaging of carbon nanofibre growth", *Nature* 427, 426-429(2004).
- [76] Camilli, L., Scarselli, M., Del Gobbo, S., Castrucci, P., Nanni, F., Gautron, E., ... & De Crescenzi, M. (2011). The synthesis and characterization of carbon nanotubes grown by chemical vapor deposition using a stainless steel catalyst. *Carbon*, 49(10), 3307-3315.
- [77] Harnisch A., Pritt A.D. and Porter M.D., (2001), *J. Am. Chem. Soc.* 123, 6759.
- [78] Combellas, C., Kanoufi, F., Mazouzi, D., Thiébault, A., Bertrand, P., & Médard, N. (2003). Surface modification of halogenated polymers. 4. Functionalisation of poly (tetrafluoroethylene) surfaces by diazonium salts. *Polymer*, 44(1), 19-24.
- [79] Ayumu Yasuda, Noboru Kawase, and Wataru Mizutani, Carbon-Nanotube Formation Mechanism Based on in Situ TEM Observations, *J. Phys. Chem. B* 106, 13294-13298 (2002).
- [80] R.T.K. Baker, "Electron microscopy studies of the catalytic growth of carbon filaments", *Carbon Fibers Filaments and Composites*, ed. J.L. Figueiredo, C.A. Bernardo, R.T.K. Baker, and K.J. Hüttinger, pp 405–440, Kluwer 1989.
- [81] Baker R.T.K., (1989), *Carbon* 27, 315.
- [82] Melechko A.V., Merkolov V.I., Lowndes D.H., Guillorn M.A., Simpson M.L., (2002). *Chem. Phys. Lett.* 356, 527, 86.
- [83] Baker R.T.K., Harris P.S., Thomas R.B., Waite R.J., (1973). *J. Catal.* 30, 86.
- [84] Rostrup-Nielsen, D.L. Trim, (1977). *J. Catal.* 48, 155.
- [85] Audier M., Coulon M., Bonnetain L., (1983). *Carbon* 21, 105.
- [86] Audier M., Coulon M., (1985). *Carbon* 23, 317.
- [87] Snoeck J.-W., Froment G.F., Fowles M., (1997). *J. Catal.* 169, 240.
- [88] Alstrup I., (1988). *J. Catal.* 109, 241.

- [89] Sacco, A., Geurts, F. W. A. H., Jablonski, G. A., Lee, S., & Gately, R. A. (1989). Carbon deposition and filament growth on Fe, Co, and Ni foils using CH<sub>4</sub> □ H<sub>2</sub> □ H<sub>2</sub>O CO CO<sub>2</sub> gas mixtures. *Journal of Catalysis*, 119(2), 322-341.
- [90] Pinheiro, J. P., Gadelle, P., Jeandey, C., & Oddou, J. L. (2001). Chemical state of a supported iron–cobalt catalyst during co disproportionation: II. Experimental study. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 62(6), 1023-1037.
- [91] Krestinin, A. V., Kislov, M. B., & Ryabenko, A. G. (2004). Endofullerenes with metal atoms inside as precursors of nuclei of single-walled carbon nanotubes. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 4(4), 390-397.
- [92] Camilli, L., Scarselli, M., Del Gobbo, S., Castrucci, P., Nanni, F., Gautron, E., ... & De Crescenzi, M. (2011). The synthesis and characterization of carbon nanotubes grown by chemical vapor deposition using a stainless steel catalyst. *Carbon*, 49(10), 3307-3315.
- [93] Park, C., & Baker, R. T. K. (1998). Carbon deposition on iron–nickel during interaction with ethylene–hydrogen mixtures. *Journal of Catalysis*, 179(2), 361-374.
- [94] Guo, T., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D. T., & Smalley, R. E. (1995). Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. *Chemical physics letters*, 243(1), 49-54.
- [95] Thess, A. et al. “Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes”, *Science* 273, 483–487 (1996).
- [96] Rao, A. M. et al. “Diameter-selective Raman scattering from vibrational modes in carbon nanotubes”, *Science* 275, 187–191 (1997).
- [97] Rakov, E. G., Grishin, D. A., Gavrilov, Y. V., Rakova, E. V., Nasibulin, A. G., Jiang, H., & Kauppinen, E. I. (2004). The morphology of pyrolytic carbon nanotubes with a small number of walls. *Russ J Phys Chem*, 78(12), 1966-71.
- [98] Arepalli, S. (2004). Laser ablation process for single-walled carbon nanotube production. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 4(4), 317-325.
- [99] Endo, M. (1988). Grow carbon fibers in the vapor phase. *Chemtech*.
- [100] Rodriguez, N. M. (1993). A review of catalytically grown carbon nanofibers. *Journal of materials research*, 8(12), 3233-3250.
- [101] C. Park, N.M. Rodríguez, and R.T.K Baker, “Carbon deposition on Iron-Nickel during interaction with carbon monoxide-hydrogen mixtures”, *J. Catal.* 169, 1, 212-227 (1997).
- [102] N. Jiang, R. Koie, T. Inaoka, and Y. Shintani, "Carbon nanofibers synthesized by decomposition of alcohol at atmospheric pressure", *Appl. Physics Lett.* 81, 3, 526-528 (2002).
- [103] E.G. Rakov, S.N. Blinov, I.G. Ivanov, E.V. Rakova, and N.G. Digurov, "Continuous Process for Obtaining Carbon Nanofibers", *Russian Journal of Applied Chemistry* 77, 2, 187-191 (2004)
- [104] H. Karzow, and A. Ding, “Formation mechanism of single-wall carbon nanotubes on liquid- metal particles”, *Phys. Rev. B* 60, 11180-11186 (1999).

- [105] J. Escobar, Memorias de residencia profesional: "Estudios de emisividad de fibras de carbón para propósitos de iluminación", Instituto Tecnológico de Toluca, México, 2005.
- [106] P. L. Walker, J. F. Rakszawski, and G. R. Imperial, "Carbon Formation from Carbon Monoxide- Hydrogen Mixtures over Iron Catalysts.I. Properties of Carbon Formed", *J. Phys. Chem.* 63 (2), 133-140 (1959).
- [107] M. José-Yacamán, M. Miki-Yoshida, L. Rendón, and J. G. Santiesteban, "Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure" *Appl. Phys. Lett.* 62, 657-659 (1993).
- [108] Z. F. Ren, Z. P. Huang, J. W. Xu, J. H. Wang, P. Bush, M. P. Siegal, and P. N. Provencio, "Synthesis of Large Arrays of Well-Aligned Carbon Nanotubes on Glass", *Science* 282, 1105 (1998).
- [109] G. Zheng, K. Kouda, H. Sano, Y. Uchiyama, Y. Shi, and H. Quan, "A model for the structure and growth of carbon nanofibers synthesized by the CVD method using nickel as a catalyst", *Carbon* 42, 635-640, (2004).
- [110] B.B. Wang, S. Lee, H. Yan, B.H. Hou, and S. Choi, "Study on glow discharge effects on catalyst films for growing aligned carbon nanofibers in negative bias-enhanced hot filament chemical vapor deposition system", *Thin Solid Films* 474, 103-108, (2005).
- [111] S. Takenaka, Y. Shigeta, E. Tanabe, and K. Otsuka, "Methane decomposition into hydrogen and carbon nanofibers over supported Pd–Ni catalysts", *J. Catalysis* 220, 468-477, (2003).
- [112] J. H. Hafner, M. J. Bronikowski, B.R. Azamian, P. Nikolaev, A. G. Rinzler, and D.T. Colbert, "Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes from metal Particles", *Chem. Phys. Lett.* 296, 195–202, (1998).
- [113] Marquidia Pacheco "Synthese des nanotubes de carbone par arc électrique" Tesis de Doctorado de la Universidad Paul Sabatier (2003)
- [114] Huanjun Li, Lunhui Guan, Zujin Shi, and Zhennan Gu, "Direct Synthesis of High Purity SingleWalled Carbon Nanotube Fibers by Arc Discharge", *J. Phys. Chem B* 108, 15 (2004).
- [115] K. Hernadi, A. Fonseca, J. B. Nagy, D. Bernaerts, and A. A. Lucas, *Carbon* 34, 1249 (1996).
- [116] J. Kong, A. M. Cassell, and H. Dai, *Chem. Phys. Lett.* 292, 567 (1998).
- [117] S. Fan, M. Chapline, N. Frankline, T. Tomblor, A. M. Cassel, and H. Dai, *Science* 283, 512 (1999). 25. B. C. Satiskumar, A. Govindaraj, and C. N. R. Rao, *Chem. Phys. Lett.* 307, 158 (1999).
- [118] W. Z. Li, S. Xie, L. X. Qian, B. H. Chang, B. S. Zou, W. Y. Zhou, R. A. Zhao, and G. Wang, *Science* 274, 1701 (1996).
- [119] R. Sen, A. Govindaraj, and C. N. R. Rao, *Chem. Phys. Lett.* 267, 276 (1997).
- [120] B. Q. Wei, R. Vajtai, Y. Jung, J. Ward, R. Zhang, G. Ramanath, and P. M. Ajayan, *Nature* 416, 495 (2002).
- [121] P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith, and R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* 313, 91 (1999).
- [122] M. Endo, H. Fijiwara, and E. Fukunaga, 18th Meeting Japanese Carbon Society, Japanese Carbon Society, Saitama, December (1991), p. 34.

- [123] M. Endo, K. Takeuchi, S. Igarashi, K. Kobori, M. Shiraishi, and H. W. Kroto, 19th Meeting Japanese Carbon Society, Japanese Carbon Society, Kyoto, December (1992), p. 192.
- [124] M. Endo, K. Takeuchi, S. Igarashi, K. Kobori, M. Shiraishi, and H. W. Kroto, *J. Phys. Chem. Solids* 54, 1841 (1993).
- [125] M. Jose-Yacaman, M. Miki-Yoshida, L. Rendon, and J. G. Santiesteban, *Appl. Phys. Lett.* 62, 657 (1993).
- [126] Holtzapfle, M. T., Davison, R. R., Ross, M. K., Aldrett-Lee, S., Nagwani, M., Lee, C. M., ... & Shirage, H. (1999). Biomass conversion to mixed alcohol fuels using the MixAlco process. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 79(1), 609-631.
- [127] Liu, C., Colón, B. C., Ziesack, M., Silver, P. A., & Nocera, D. G. (2016). Water splitting–biosynthetic system with CO<sub>2</sub> reduction efficiencies exceeding photosynthesis. *Science*, 352(6290), 1210-1213.
- [128] Velasco, R. J., Villada, H. S., & Carrera, J. E. (2007). Aplicaciones de los fluidos supercríticos en la agroindustria. *Información tecnológica*, 18(1), 53-66.
- [129] Kumar, M., & Ando, Y. (2010). Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: a review on growth mechanism and mass production. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 10(6), 3739-3758.
- [130] Tao, X., Cush, J. J., Garret, M. I. T. Z. I., & Lipsky, P. E. (2001). A phase I study of ethyl acetate extract of the chinese antirheumatic herb *Tripterygium wilfordii* hook F in rheumatoid arthritis. *The Journal of rheumatology*, 28(10), 2160-2167.
- [131] Drexler, K. E. (2004). Nanotechnology: from Feynman to funding. *Bulletin of Science, Technology & Society*, 24(1), 21-27.
- [132] Terrones, H. (2005). Nanociencia y nanotecnología en México. *Tip. Revista especializada en ciencias químico-biológicas*, 50-51.
- [133] Smith, G. B. (2011, September). Green nanotechnology. In *SPIE NanoScience+ Engineering* (pp. 810402-810402). International Society for Optics and Photonics.
- [134] Clark, J. H. (1999). Green chemistry: challenges and opportunities. *Green Chemistry*, 1(1), 18.
- [135] Heine L. (2007). Sustainable materials and green chemistry, Access Science McGraw-Hill.
- [136] Rodríguez M., y Espinoza G. (2002). Gestión ambiental en América Latina y el Caribe; Capítulo 3: Problemas ambientales de la región. Banco Iberoamericano de Desarrollo.
- [137] Centi G. and Perathonerm S. (2003). Catalysis and sustainable (green) chemistry. vol.77, pp. 287-297.
- [138] Kirchhoff M. (2005). Promoting sustainability through green chemistry. En: *Resour. Conserv. Recy.*, Vol.44, pp. 237-243.
- [139] García L. (2009). Biotecnología para una química verde, respetuosa con el medio ambiente, En: *Revista de Prensa Tribuna Libre*, En: Consultada el 10 Febrero del 2010.
- [140] Anastas P., and Kirchhoff M. (2002). Origins, Current Status, and Future Challenges of Green Chemistry. En: *Acc. Chem. Res.*, Vol.35, pp. 686-694.
- [141] Manley J., Anastas P., and Cue B. (2008). Frontiers in Green Chemistry: meeting the grand challenges for sustainability in R&D and manufacturing. En: *J. Cleaner Prod.*, Vol.16, pp. 743-750.

- [142] García J., Pérez L., and Cocero M. (2007). New trends for design towards sustainability in chemical engineering: Green engineering. En: Chem. Eng. J., Vol.133, pp. 7-30.
- [143] Lekas, D. 2006. Analysis of nanotechnology from an industrial ecology perspective part II: Substance flow analysis study of carbon nanotubes. Washington , DC : Woodrow Wilson International Center for Scholars, Project on Emerging Nanotechnologies.
- [144] Khabashesku, V. N., W. E. Billups, and J. L. Margrave. 2002. Fluorination of single-wall carbon nanotubes and subsequent derivatization reactions. Accounts of Chemical Research 35(12): 1087–1095
- [145] Dyke, C. A. and J. M. Tour. 2003. Solvent-free functionalization of carbon nanotubes. Journal of the American Chemical Society 125(5): 1156–1157.
- [146] Basiuk, E. V., I. Puente-Lee, J. L. Claudio-Sánchez, and V. A. Basiuk. 2006. Solvent-free derivatization of pristine multi-walled carbon nanotubes with dithiols. Materials Letters 60(29–30): 3741–3746.
- [147] Manley J., Anastas P., and Cue B. (2008). Frontiers in Green Chemistry: meeting the grand challenges for sustainability in R&D and manufacturing. En: J. Cleaner Prod., Vol.16, pp. 743-750.
- [148] García J., Pérez L., and Cocero M. (2007). New trends for design towards sustainability in chemical engineering: Green engineering. En: Chem. Eng. J., Vol.133, pp. 7-30.
- [149] Anastas, P. T., & Warner, J. C. (1998). Principles of green chemistry. Green chemistry: Theory and practice, 29-56.
- [150] Basiuk, E. V., & Basiuk, V. A. (2014). Green chemistry of carbon nanomaterials. Journal of nanoscience and nanotechnology, 14(1), 644-672.
- [151] Ramírez, M. A. Y., García, A. G., & Cordero, M. Á. M. (2004). La química verde en México. Gaceta ecológica, (72), 35-44.
- [152] H. Stintzing, «Verfahren und Einrichtung zum automatischen Nachweis, Messung und Zählung von Einzelteilchen beliebiger Art, Form und Grösse». German Patente 485155, 14 06 1927.
- [153] M. Von Ardenne, «Das Elektronen-Rastermikroskop. Praktische Ausführung,» Z .tech Phys., vol. 19, pp. 407-416, 1938.
- [154] M. Knoll, «Charging potential and secondary emission of bodies under electron irradiation,» Z. Tech. Phys., vol. 16, pp. 467-475, 1935.
- [155] M. Knol, R. Theile, «Elektronenbilder der Oberflächenstruktur dünner Schichten,» Z. Phys., vol. 113, p. 260, 1939.
- [156] V. K. Zworykin, J. Hillier, R. L. Snyder, « A Scanning Electron Microscope,» ASTM Bulletin, vol. 117, n° 15, 1942.
- [157] C. W. Oatley, «The early history of the scanning electron microscope,» J. Appl. Phys., vol. 53, pp. R1-R13 , 1982.
- [158] K.R. Peters, «Working at higher magnifications in scanning electron microscopy with secondary and backscattered electrons on metal coated biological specimens and imaging macromolecular cell membrane structures,» Scanning Electron Microscopy, vol. Pt 4, pp. 1519-1544, 1982.
- [159] P. W. Hawkes, J. C. H. Spence, Science of Microscopy, Springer, 2007.
- [160] N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama, «New one-dimensional conductors: graphite microtubules,» Phys. Rev. Lett., vol. 68, pp. 1579-1581, 1992.

- [161] Vázquez, S.B. and I.E. Cabrera, *Microscopía electrónica de barrido. Introducción a la microscopía electrónica*, 2012. 1: p. 1-30.
- [162] Willard, H.H., et al., *Métodos instrumentales de análisis*, ed. N.G. P.1991: Grupo Editorial Iberoamérica.
- [163] Pavia, D., et al., *Introduction to spectroscopy*. 4 ed2009: Cengage Learning
- [164] Maruyama, S., Kojima, R., Miyauchi, Y., Chiashi, S., & Kohno, M. (2002). Low-temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol. *Chemical physics letters*, 360(3), 229-234.
- [165] Montoro, L. A., Corio, P., & Rosolen, J. M. (2007). A comparative study of alcohols and ketones as carbon precursor for multi-walled carbon nanotube growth. *Carbon*, 45(6), 1234-1241.
- [166] Oida, S., Sakai, A., Nakatsuka, O., Ogawa, M., & Zaima, S. (2008). Effect of alcohol sources on synthesis of single-walled carbon nanotubes. *Applied surface science*, 254(23), 7697-7702.
- [167] Cele, L. M., & Coville, N. J. (2009). The negative effects of alcohols on carbon nanotube synthesis in a nebulised spray pyrolysis process. *Carbon*, 47(7), 1824-1832.
- [168] Che, Y., Wang, C., Liu, J., Liu, B., Lin, X., Parker, J., ... & Zhou, C. (2012). Selective synthesis and device applications of semiconducting single-walled carbon nanotubes using isopropyl alcohol as feedstock. *Acs Nano*, 6(8), 7454-7462
- [169] Segura-Cardenas, E., Reyes-Reyes, M., & López-Sandoval, R. (2012). Effects of varying the content of alcohol in the reaction mixture on the graphitization of MWCNTs and their surface functionalization. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(17), 9783-9792.
- [170] Ordoñez-Casanova, E. G., Román-Aguirre, M., Aguilar-Elguezabal, A., & Espinosa-Magaña, F. (2013). Synthesis of carbon nanotubes of few walls using aliphatic alcohols as a carbon source. *Materials*, 6(6), 2534-2542.
- [171] Li, Y., Cui, R., Ding, L., Liu, Y., Zhou, W., Zhang, Y., ... & Liu, J. (2010). How catalysts affect the growth of single-walled carbon nanotubes on substrates. *Advanced Materials*, 22(13), 1508-1515.
- [172] Andrews, R. J., Smith, C. F., & Alexander, A. J. (2006). Mechanism of carbon nanotube growth from camphor and camphor analogs by chemical vapor deposition. *Carbon*, 44(2), pp. 341-347.
- [173] Ghosh, P., Soga, T., Afre, R. A., & Jimbo, T. (2008). Simplified synthesis of single-walled carbon nanotubes from a botanical hydrocarbon: Turpentine oil. *Journal of alloys and compounds*, 462(1), pp. 289-293.
- [174] KumaráVemula, P. (2006). Design and development of nanomaterials from biobased amphiphiles. *Soft Matter*, 2(11), pp. 909-914.
- [175] Kumar, M., & Ando, Y. (2003). A simple method of producing aligned carbon nanotubes from an unconventional precursor—Camphor. *Chemical Physics Letters*, 374(5), pp.521-526.
- [176] Afre, R. A., Soga, T., Jimbo, T., Kumar, M., Ando, Y., Sharon, M., ...& Umeno, M. (2006). Carbon nanotubes by spray pyrolysis of turpentine oil at different temperatures and their studies. *Microporous and mesoporous materials*, 96(1), pp.184-190.

- [177] Paul, S., & Samdarshi, S. K. (2011). A green precursor for carbon nanotube synthesis. *New Carbon Materials*, 26(2), pp.85-88.
- [178] Camilli, L., Scarselli, M., Del Gobbo, S., Castrucci, P., Nanni, F., Gautron, E., ... & De Crescenzi, M. (2011). The synthesis and characterization of carbon nanotubes grown by chemical vapor deposition using a stainless steel catalyst. *Carbon*, 49(10), 3307-3315.
- [179] S. Banerjee and S. W. Stanislaus, Synthesis and characterization of carbon nanotube-nanocrystal heterostructures. *Nano Letters* 2: 195-200 (2002).
- [180] Y.S- Jung and D.Y. Jeon, Surface structure and field emission property of carbon nanotubes grown by radio-frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Applied Surface Science* 193: 129-137 (2002).
- [181] Stobinski, L., Lesiak, B., Kövér, L., Tóth, J., Biniak, S., Trykowski, G., & Judek, J. (2010). Multiwall carbon nanotubes purification and oxidation by nitric acid studied by the FTIR and electron spectroscopy methods. *Journal of Alloys and Compounds*, 501(1), 77-84.
- [182] Teng, L.-h. (2008). IR study on surface chemical properties of catalytic grown carbon nanotubes and nanofibers. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*, 9(5), 720-726.
- [183] Bordiga, S., Garrone, E., Lamberti, C., Zecchina, A., Arean, C. O., Kazansky, V. B., & Kustov, L. M. (1994). Comparative IR-spectroscopic study of low-temperature H<sub>2</sub> and CO adsorption on Na zeolites. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 90(21), 3367-3372.
- [184] Rena, Z. Y., Wub, H. P., Mab, J. M., & Maa, D. Z. (2004). FTIR studies on the model polyurethane hard segments based on a new waterborne chain extender dimethylol butanoic acid (DMBA). *高分子科学*, 22(3), 225-230.
- [185] D.B. Mawhinney, V. Naumenko, A. Kuznetsova, J.T. Yates, J. Liu J and R.E Smalley, Infrared spectral evidence for the etching of carbon nanotubes: ozone oxidation at 298 K. *Journal of the American Chemical Society* 122: 2383-2384 (2000).
- [186] Z. Yao, N. Braidy, G.A. Botton and A. Adronov, Polymerization from the surface of single-walled carbon nanotubes-preparation and characterization of nanocomposites. *Journal of the American Chemical Society* 125: 16015-16024 (2003).
- [187] P.E. Fanning and M.A. Vannice, A DRIFTS study of the formation of surface groups on carbon by oxidation. *Carbon* 31: 721-730 (1993).
- [188] J.J. Contreras-Navarrete, F.G. Granados-Martínez, L. Domratheva-Lvova, N. Flores-Ramírez, M.R. Cisneros-Magaña, L. García-González, L. Zamora-Peredo, M.L. Cisneros-Magaña, MWCNTs oxidation by thermal treatment with air conditions. *Superficies y Vacío* 28: 111-114 (2015).
- [189] S. Costa, E. Borowiak-Palen, M. Kruszynska, A. Bachmatiuk and R. Kalenczuk, Characterization of carbon nanotubes by Raman spectroscopy. *Mater Science Poland* 26: 433-441 (2008).
- [190] E.F. Antunes, A.O. Lobo, E.J. Corat and V.J. Trava-Airoldi, Influence of diameter in the Raman spectra of aligned multi-walled carbon nanotubes. *Carbon* 45: 913-921 (2007).

- [191] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Physics reports* 409: 47-99 (2005).
- [192] Chen Ming-liang, Zhang Feng-jun, Oh Won-chun. Synthesis, characterization, and photocatalytic analysis of CNT/TiO<sub>2</sub> composites derived from MWCNTs and titanium sources[J]. *New Carbon Materials*, 2009, 24(2): 159-162
- [193] M.A. Ermakova, D.Y. Ermakov, A. L. Chuvilin and G. G. Kushinov, C. E. Banks, and R.G. Compton, Decomposition of methane over iron catalysts at the range of moderate temperatures: the influence of structure of the catalytic systems and the reaction conditions on the yield of carbon and morphology of carbon filaments. *Journal of Catalysis* 201:183-197 (2001).
- [194] P. Mahanandia, P.N. Vishwakarma, K.K Nanda, V. Prasad, K. Barai, Mondal A.K. Mondal, S. Sarangi, G.K. Dey and S.V. Subramayam, Synthesis of multi-wall carbon nanotubes by simple pyrolysis. *Solid State Communications* 145: 143-148 (2008).
- [195] M. Gwoździk, Characteristic of crystallite sizes and lattice deformations changes in the oxide layer formed on steel operated for a long time at an elevated temperature. *Solid State Phenomena* 203: 204-207 (2013).
- [196] M. Shane and M.L. Mecartney, Sol-gel synthesis of zirconia barrier coatings. *Journal of Materials Science*. 25: 1537-1544 (1990).
- [197] A. A. Ensafi, A. R. Allafchian and B. J. Rezaei, Multiwall carbon nanotubes decorated with FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, a new selective electrochemical sensor for amoxicillin determination, *Journal of Nanoparticle Research* 14: 1-11 (2012). 015510548020 7-9 Id
- [198] Y. Luo, D. Kong, Y. Jia, J. Luo, Y. Lu, D. Zhang, K. Qiu, C. M. Li, and T. Yu, "Self-assembled graphene@ PANI nanoworm composites with enhanced supercapacitor performance," *Rsc Advances*, vol. 3, pp. 5851-5859, 2013.
- [199] P. Mahanandia, P. Vishwakarma, K. Nanda, V. Prasad, K. Barai, A. Mondal, S. Sarangi, G. Dey, and S. Subramanyam, "Synthesis of multi-wall carbon nanotubes by simple pyrolysis," *Solid State Communications*, vol. 145, pp. 143-148, 2008.
- [200] G. Allaedini, P. Aminayi, and S. M. Tasirin, "The Effect of Alumina and Magnesia Supported Germanium Nanoparticles on the Growth of Carbon Nanotubes in the Chemical Vapor Deposition Method," *Journal of Nanomaterials*, vol. 501, p. 961231, 2015. 27.
- [201] D.K. Singh, P.K. Iyer and P.K. Giri, Diameter dependence of interwall separation and strain in multiwalled carbon nanotubes probed by X-ray diffraction and Raman scattering studies. *Diamond and Related Materials* 19: 1281-1288 (2010).
- [202] HG Tennent, Carbonbars, method for producing same and compositions containing same, US Patent 4 663 230 (May 5, 1987)
- [203] Gadd, G. E., Blackford, M., Moricca, S., Webb, N., Evans, P. J., Smith, A. M., ... & Hua, Q. (1997). The world's smallest gas cylinders?. *Science*, 277(5328), 933-936

## ANEXOS

- I. Hoja de seguridad del benceno.
- II. Hoja de seguridad del isopropanol.
- III. Hoja de seguridad del acetato de etilo.