



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO



FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA MECÁNICA

TESIS:

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE
NANOESTRUCTURAS DE CARBONO A PARTIR DE
CAUCHO APLICANDO PRINCIPIOS DE QUÍMICA
VERDE”**

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

Presenta:

Ing. Jaime Abraham Guzmán Fuentes

Director de Tesis

Dra. Lada Domratcheva Lvova

Co-director

Dr. José de Jesús Contreras Navarrete

Morelia, Mich. Octubre 2019

DEDICATORIA Y AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo está dedicado principalmente a mis padres que han sido el pilar de este gran logro; a mi madre con especial mención pues estoy seguro de que se sentiría muy feliz y orgullosa.

Agradezco el apoyo a:

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

RESUMEN

En la actualidad, el interés por desarrollar nanomateriales de carbono de manera sustentable ha ido creciendo considerablemente debido a los importantes avances en el desarrollo de nuevos materiales, productos y tecnologías. Los tipos de nanoestructuras de carbono principalmente sintetizadas y reportadas son: nanotubos de carbono, nanoesferas, nanobeads y nanobarras; las propiedades atribuidas a estos materiales proporcionan nuevas características a los materiales convencionalmente utilizados. Estas estructuras nanométricas pueden generar nuevos materiales con propiedades únicas para ser usados en aplicaciones para el desarrollo de películas conductoras flexibles, recubrimientos, sensores, dispositivos antiestáticos, andamios para crecimiento de tejido y muchas aplicaciones más en diversas ramas.

La presente investigación muestra los resultados de la síntesis de nanoesferas de carbono tomando en cuenta los principios de la química verde y el diseño de experimentos de Taguchi, con la finalidad de probar el uso de caucho natural como fuente sustentable de carbono. El método de síntesis utilizado fue el de deposición química de vapor (CVD) con un reactor de tubo de cuarzo a uno y dos hornos. Las temperaturas de síntesis se trabajaron entre 750 y 850°C con un flujo de gas argón como gas de arrastre a 10ml/min y una barra de acero AISI 304 como catalizador. Las muestras obtenidas se caracterizaron mediante la microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de energía dispersa, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier y la espectroscopía Raman. Fue posible sintetizar nanoesferas de carbono sólidas con diferentes diámetros y altos porcentajes atómicos de carbono. Así mismo, fueron localizados los principales grupos funcionales y las bandas características de los nanomateriales de carbono con un alto nivel de grafitización y pocos defectos, probando la eficiencia del diseño de experimentos en la síntesis y evaluación de nuevos precursores, además de proponer una posible solución para la generación de nanoestructuras de forma sustentable.

Palabras clave: Síntesis, diseño de experimentos, CVD, caracterización, nanoesferas.

ABSTRACT

Currently, the interest to develop carbon nanomaterials by sustainable way has been growing considerably due to the important advances in the development of new materials, products and technologies. The types of carbon nanostructures mainly synthesized and reported are: carbon nanotubes, nanospheres, nanobeads and nanobars; the properties attributed to these materials provide new features to conventionally used materials. These nanometric structures can generate new materials with unique properties to be used in applications for the development of flexible conductive films, coatings, sensors, antistatic devices, scaffolds for tissue growth and many more applications in various branches.

The present research shows the results of carbon nanospheres synthesis considering the principles of green chemistry and the Taguchi's design of experiments, in order to prove the use of natural rubber as a carbon sustainable source. Chemical Vapor Deposition (CVD) synthesis method was used with a quartz tube reactor with one and two furnaces. The synthesis temperatures were 750, 800 and 850°C with 10 ml / min argon carrier gas flow and steel bar AISI 304 as catalyst. The samples obtained were characterized by scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy and Raman spectroscopy. It was possible to synthesize solid carbon nanospheres with different diameters and high carbon atomic percentages. Likewise, the main functional groups and characteristic bands of carbon nanomaterials with a high level of graphitization and few defects were found, testing the efficiency of the design of experiments in the synthesis and evaluation of new precursors, besides as proposing to a possible solution for nanostructures generation in a sustainable way.

Key words: Synthesis, design of experiments, CVD, characterization, nanospheres.

Contenido

RESUMEN	iii
ABSTRACT	iv
ÍNDICE DE FIGURAS	viii
ÍNDICE DE TABLAS.....	ix
ÍNDICE DE ECUACIONES	x
ABREVIATURAS	xi
INTRODUCCIÓN.....	12
CAPÍTULO 1: MARCO TEÓRICO	13
1.1 Nanomateriales de carbono	14
1.1.1 Nanotubos de carbono	15
1.1.2 Nanoesferas de carbono.....	16
1.2 Métodos de síntesis de nanomateriales de carbono	19
1.2.1 Método de descarga de arco eléctrico.....	19
1.2.2 Método de ablación láser	20
1.2.3 Método por electrólisis	20
1.2.4 Deposición química de vapor	20
1.3 Síntesis de nanoestructuras de carbono y su impacto ambiental	21
1.3.1 Doce principios de química verde	22
1.3.2 Síntesis usando precursores verdes.....	23
1.4 Aplicaciones actuales y futuras de las nanoestructuras de carbono	23
1.4.1 Aplicaciones en nuevos materiales.....	23
1.4.2 Aplicaciones en energía y mecánica.....	24
1.4.3 Aplicaciones en electrónica	24

1.4.4 Aplicaciones en instrumentación científica y dispositivos antiestáticos	25
1.4.5 Aplicaciones en medicina.....	25
1.5 Técnicas de caracterización	25
1.5.1 Microscopía electrónica de barrido	26
1.5.2 Espectroscopía de Energía Dispersa.....	29
1.5.3 Espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	29
1.5.4 Espectroscopía Raman.....	31
1.6 Diseño de experimentos	33
1.6.1 Diseño de experimentos de Taguchi.....	34
1.6.1.1 Metodología de un DOE Taguchi.....	34
1.6.1.2 Ecuaciones señal-ruido del DOE Taguchi.....	35
1.6.1.3 Arreglos Ortogonales.....	36
CAPÍTULO 2: ESTRUCTURA DE LA INVESTIGACIÓN	38
2.1 Planteamiento del problema	38
2.2 Objetivos.....	38
2.2.1 Objetivo General.....	38
2.2.2 Objetivos específicos	38
2.3 Justificación	39
2.4 Hipótesis	39
CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA.....	39
3.1 Equipo de caracterización utilizado.....	40
3.2 Síntesis de nanomateriales de carbono	42
3.3 Diseño de Experimentos	47
3.4 Selección del modelo.....	48
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	50

4.1 Caracterización de muestras con un horno	50
4.1.1 Caracterización por SEM y EDS de primer proceso de síntesis	50
4.2 Caracterización de muestras sintetizadas a partir del uso de dos hornos tubulares....	56
4.3 Corridas del Diseño de Experimentos	57
4.3.1 Resultados primer DOE.....	58
4.3.2 Resultados segundo DOE	60
4.3.3 Resultados tercer DOE	67
4.4 Validación de los DOE	69
4.4.1 Validación del primer DOE	69
4.4.2 Validación del segundo y tercer DOE	69
4.5 Técnicas de caracterización de Materiales	71
4.5.1 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier	71
4.5.2 Espectroscopía Raman.....	72
5. CONCLUSIONES.....	76
6. ACCIONES DE DIFUSIÓN	78
7. REFERENCIAS	79

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Formación de estructuras de carbono a partir de una lámina de grafeno. [13]	15
Figura 2. a) capa de grafeno; b) zig-zag; c) chiral; d) armchair. [18]	16
Figura 3. Orientación de las nanoesferas de carbono. [21]	17
Figura 4. Efecto de coalescencia en nanoesferas de carbono. [21]	17
Figura 5. Nucleación de los átomos de carbono en la formación de nanoesferas. [21]	18
Figura 6. Curvaturas nulas, positivas y negativas presentes en las esferas de carbono. [21]	19
Figura 7. Método de deposición química de vapor (CVD).	21
Figura 8. Principio de funcionamiento de un SEM. [56].....	27
Figura 9. Línea Rayleigh, Raman stokes y anti-stokes. [65].....	32
Figura 10. Metodología general de la investigación.....	40
Figura 11. a) SEM ENES-UNAM; b) SEM MICRONA.	40
Figura 12. Espectrómetro Infrarrojo con Transformada de Fourier.	41
Figura 13. Espectrómetro Raman.	41
Figura 14. Diagrama del proceso por CVD.....	42
Figura 15. Muestra resultante del proceso.....	43
Figura 16. Diagrama del proceso por CVD con dos hornos.....	46
Figura 17. Metodología del DOE de Taguchi	47
Figura 18. Micrografías a 750°C recolectadas del TC a) x10,000 b) x95,000	50
Figura 19. Micrografías a 750°C recolectadas de la BA a) x5,000 b) x15,000	50
Figura 20. Micrografías a 800°C recolectadas del TC a) x90 b) x20,000	51
Figura 21. Micrografías a 800°C recolectadas de la BA a) x1,000 b) x10,000	51
Figura 22. Micrografías a 850°C recolectadas del TC a) x5,000 b) x30,000	52
Figura 23. Micrografías a 850°C recolectadas de la BA a) x10,000 b) x40,000	52
Figura 24. Análisis EDS a 750°C del TC.	53
Figura 25. Análisis EDS a 750°C de la BA.	53
Figura 26. Análisis EDS a 800°C del TC.	54
Figura 27. Análisis EDS a 800°C de la BA.	54
Figura 28. Análisis EDS a 850°C del TC.	55
Figura 29. Análisis EDS a 850°C de la BA.	55
Figura 30. Micrografías a 850°C recolectadas del TC a) x5,000 b) x20,000	56

Figura 31. Micrografías a 850°C recolectadas de la BA a) x5,000 b) x20,000	56
Figura 32. Micrografía a 800°C de la BA. Figura 33. Micrografía a 800°C del TC. ..	57
Figura 34. Micrografía a 850°C de la BA. Figura 35. Micrografía a 850°C del TC. ..	57
Figura 36. Proceso de medición de nanoesferas.....	61
Figura 37. Micrografía corrida 1 a) x2,500 b) x5,000	63
Figura 38. Micrografía corrida 2 a) x2,500 b) x5,000	63
Figura 39. Micrografía corrida 3 a) x2,500 b) x5,000	64
Figura 40. Micrografía corrida 4 a) x2,500 b) x5,000	64
Figura 41. Micrografía corrida 5 a) x5,000 b) x8,000	64
Figura 42. Micrografía corrida 6 a) x2,500 b) x5,000	65
Figura 43. Micrografía corrida 7 a) x2,500 b) x5,000	65
Figura 44. Micrografía corrida 8 a) x2,500 b) x5,000	65
Figura 45. Micrografía del segundo DOE óptimo.....	70
Figura 46. Espectros FTIR con uno y dos hornos.	71
Figura 47. Comparación entre espectros Raman.	72
Figura 48. Espectro Raman 800°C BA. Figura 49. Espectro Raman 800°C TC.	73
Figura 50. Espectro Raman 850°C BA. Figura 51. Espectro Raman 850°C TC.	74
Figura 52. Espectros Raman del diseño óptimo del primer DOE.	74
Figura 53. Espectro Raman L4 óptimo TC. Figura 54. Espectro Raman L4 óptimo BA.	75

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Nanomateriales típicos. [2].....	13
Tabla 2. Arreglos ortogonales más comunes.....	36
Tabla 3. Arreglo L4 (2^3)	37
Tabla 4. Arreglo L8 (2^7)	37
Tabla 5. Principios de la química verde y su cumplimiento.....	43
Tabla 6. Diseños de experimentos y respuestas esperadas.	47
Tabla 7. Factores y niveles para el primer DOE.....	48
Tabla 8. Factores y niveles para el segundo y tercer DOE.....	48
Tabla 9. Arreglo ortogonal L4 propuesto para el primer DOE.	49

Tabla 10. Arreglo ortogonal L8 propuesto para el segundo y tercer DOE.....	49
Tabla 11. Peso de las muestras de cada experimento para el primer DOE.	58
Tabla 12. Tabla de respuesta para las relaciones de señal a ruido del primer DOE.....	59
Tabla 13. Diámetros de nanoesferas para el segundo DOE.	60
Tabla 14. Diámetros de nanoesferas por corrida para el tercer DOE.	61
Tabla 15. Respuesta para relaciones de señal a ruido segundo DOE.	67
Tabla 16. Porcentaje atómico de carbono para cada experimento del tercer DOE.	67
Tabla 17. Respuesta para relaciones de señal a ruido del tercer DOE.	69
Tabla 18. Respuestas esperadas y obtenidas del segundo y tercer DOE.	70
Tabla 19. Hoja de datos Raman.....	73
Tabla 20. Hoja de datos Raman DOE L4	75

ÍNDICE DE ECUACIONES

• Ecuación 1	35
• Ecuación 2	35
• Ecuación 3	35
• Ecuación 4	35

ABREVIATURAS

CNT's	Nanotubos de carbono	STEM	Microscopio electrónico de transmisión de barrido
CS's	Esferas de carbono	TEM	Microscopio electrónico de transmisión
CNM's	Nanomateriales de carbono	EDS	Espectroscopía de energía dispersa
SWCNT's	Nanotubos de carbono de pared simple	FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
MWCNT's	Nanotubos de carbono de pared múltiple	DOE	Diseño de experimentos
CVD	Deposición química de vapor	AISI	American Iron and Steel Institute (Clasificación de aceros y aleaciones de materiales ferrosos)
Ar	Argón	BA	Barra de acero
C	Carbono	TC	Tubo de cuarzo
O	Oxígeno	μm	Micrómetros
H	Hidrógeno	nm	Nanómetros
C-H	Enlace Carbono-Hidrógeno	cm	Centímetros
C=O	Grupo funcional carbonilo	g	Gramos
C=C	Doble enlace de carbono	Hz	Hertz
°C	Grados centígrados	eV	Electronvoltio
FESEM	Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo	ml/min	Mililitros por minuto
SEM	Microscopio electrónico de barrido	GPa	Gigapascal
		TPa	Terapascal

INTRODUCCIÓN

La humanidad ha reconocido la investigación científica como una parte fundamental para el desarrollo. Durante muchos años se han encontrado respuestas a un sin número de preguntas fundamentadas en torno al comportamiento de la sociedad y la naturaleza en sí misma. La forma en que el conocimiento produce el desarrollo de una gran cantidad de aplicaciones tecnológicas ha permitido cambiar completamente la forma de ver las cosas y la vida en general, es por esto mismo que se crean nuevos campos de investigación cada vez más específicos que ayudan a comprender de mejor manera los fenómenos que se van descubriendo conforme pasa el tiempo.

El desarrollo de nuevos materiales debido al bum de la nanotecnología ha ido incrementando desde el descubrimiento de las nuevas nanoestructuras de carbono, atendiendo a sus fabulosas propiedades, sin embargo, el uso desmedido y contaminante de los elementos usados en su proceso de síntesis han puesto en la mira de los investigadores la búsqueda de nuevos materiales que sean menos contaminantes y puedan ser tomados de la naturaleza de forma sostenible; billones de toneladas de materias primas se toman cada año de la naturaleza para fabricar innumerables productos sin tomar en cuenta estas declaraciones.

En el presente documento se muestra una posible solución para la síntesis de nanoestructuras de carbono mediante el uso de un precursor “verde” que cumpla con los parámetros que representa una “síntesis verde”.

El diseño de experimentos mediante la metodología de Taguchi es una herramienta que permite conocer la influencia de cada factor y/o combinación de factores presentes en el proceso de síntesis de nanomateriales de carbono con la finalidad de analizar y tomar decisiones con objeto de optimizar y garantizar una síntesis sustentable.

Por último, las técnicas de caracterización de materiales nos permiten conocer el estado actual de cada una de las muestras sintetizadas; su morfología, estructura, composición química, pureza, e incluso las bandas típicas presentes en este tipo de nanomateriales, comparando señales con otras ya registradas para asegurar ciertas propiedades adjuntas a dichos materiales.

CAPÍTULO 1: MARCO TEÓRICO

Cuando se habla de nanomateriales, nanociencia o nanotecnología se hace referencia a la ciencia que genera o utiliza materiales nanoestructurados cuyas dimensiones caen en el rango de los nanómetros (una millonésima de milímetro), estas dimensiones son características de las moléculas y los átomos [1]. La tabla 1 enlista los nanomateriales típicos, su tamaño y materiales [2].

Tabla 1. Nanomateriales típicos. [2]

Nanomateriales típicos	Tamaño	Materiales
Nanocristales y clusters	Diámetros entre 1-10 nm	Metales, semiconductores, materiales magnéticos
Nanocables	Diámetros entre 1-100 nm	Metales, semiconductores, óxidos, sulfuros, nitruros
Nanotubos	Diámetros entre 1-100 nm	Carbono, metales en capas
Nano partículas de 2 dimensiones	Varios nm ² -µm ²	Metales, semiconductores, materiales magnéticos
Películas delgadas y superficies	Espesores entre 1-1000 nm	Varios materiales
Estructuras de 3 dimensiones	Varios nm en las tres direcciones	Metales, semiconductores, materiales magnéticos
Otras nanopartículas	Diámetros entre 1-100 nm	Cerámicos, óxidos

Las nanoestructuras de carbono como los nanotubos de carbono (CNT's) o las nanoesferas de carbono (CS's) son estructuras artificiales novedosas que presentan propiedades inusuales. Estas propiedades los han hecho objeto de una gran cantidad de estudios, los cuales han revelado un inmenso potencial de aplicación en diferentes áreas, tales como la mecánica, la física, la electrónica, la medicina o la biología [3]. Estas estructuras han impulsado el desarrollo de nuevas tecnologías antes no imaginables por la ingeniería y han logrado una revolución en la ciencia de los materiales, principalmente por las propiedades que les proporcionan a los materiales con que se unen.

1.1 Nanomateriales de carbono

En 1985, mientras se investigaba el mecanismo de la formación de moléculas de cadenas de carbono en el espacio exterior, se obtuvieron por ablación láser esferas con dimensiones nanométricas, de estructuras muy estables. A estas pequeñas formas de carbono se les llamó buckiesferas, en honor a Buckminster Fuller, el inventor del domo geodésico que posee la misma estructura; posteriormente, a estas estructuras se les dio el nombre de fullerenos y recibieron una gran atención por parte de la comunidad científica debido a que estaban dotadas de propiedades excepcionales [4].

En 1991, Iijima descubrió por serendipia la aparición de nuevas formas de carbono, que en un principio se pensó eran fullerenos, sin embargo, estas nuevas macromoléculas eran pequeños tubos de medidas nanométricas, que en sus polos tenían lo que parecía ser la mitad de una buckiesfera; así se realizó el descubrimiento de los primeros CNT's, los cuales eran de pared múltiple (MWCNT), que consistían en varios tubos acomodados entre ellos en forma concéntrica [5].

En 1993 se descubrieron los primeros CNT's de pared simple (SWCNT), la forma más sencilla de CNT's, que consiste en una sola lámina de grafeno enrollada [6-7].

En el año de 2004, Andre Geim y Konstantin Novoselov obtuvieron grafeno [8-9], por lo cual posteriormente en el año 2010 recibieron el Premio Nobel de Física por este descubrimiento [10]. El grafeno es el nombre que se le da a una sola capa de átomos de carbono densamente empaquetados en una estructura de anillos de benceno (simetría hexagonal) [11]. La estructura de grafeno se usa ampliamente para describir las estructuras de muchos materiales basados en carbono, incluidos el grafito o los nanotubos (los nanotubos de carbono se suelen considerar como láminas de grafeno enrolladas en cilindros de tamaño nanométrico) [12-13]. El grafeno es considerado como tal hasta un tamaño de 10 láminas de carbono de un átomo de grosor [11]. La figura 1 muestra cómo se forman diferentes nanoestructuras a partir de láminas de grafeno.

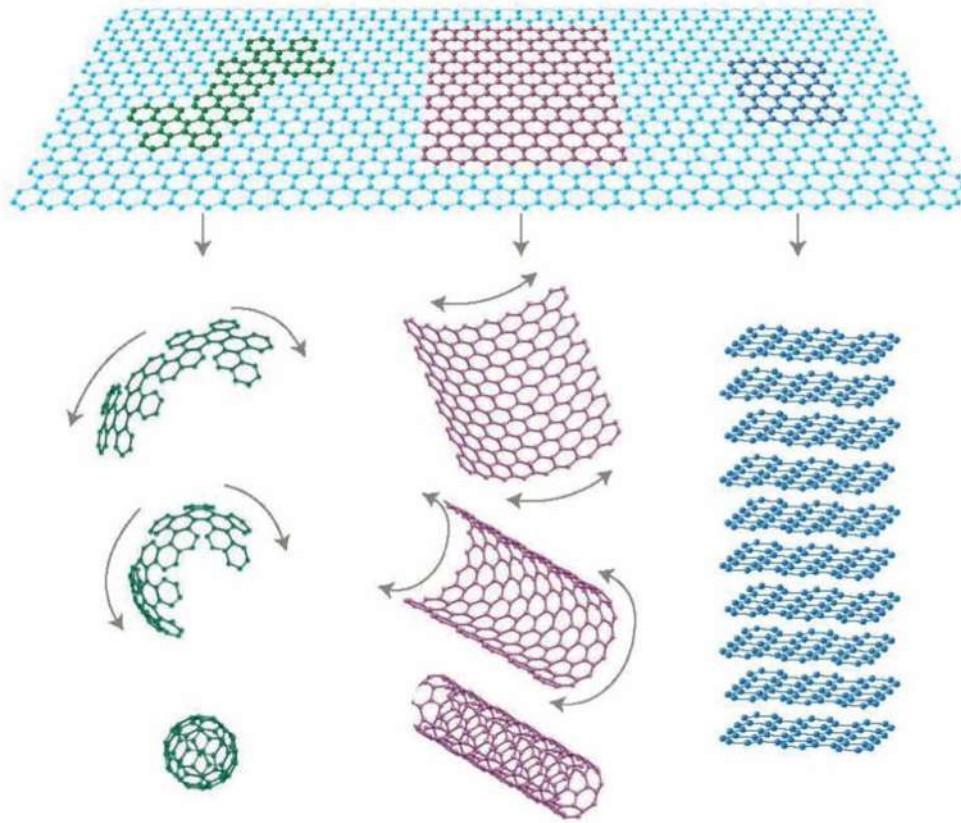


Figura 1. Formación de estructuras de carbono a partir de una lámina de grafeno. [13]

1.1.1 Nanotubos de carbono

Los CNT's consisten en una hoja de grafeno o grafito (SWCNT's o MWCNT's respectivamente) enrollada en sí misma hasta formar un cilindro, con diferentes diámetros [14-15]. La estructura de ambos tipos de CNT's (SWCNT's y MWCNT's) consta de enlaces puros de carbono unidos entre sí por enlace covalente híbrido sp^2 [5] y se caracterizan por tener propiedades eléctricas, mecánicas, ópticas, térmicas, y electrónicas inusuales [16-17].

La morfología de los CNT's está dictada por el ángulo de enrollamiento respecto a los hexágonos formados por los enlaces de carbono. Existen tres morfologías de los CNT's que son: b) zig-zag, c) chiral y d) armchair como se muestra en la figura 2 [18-19]. Cada tipo de estructura proporciona diferentes propiedades a los CNT's.

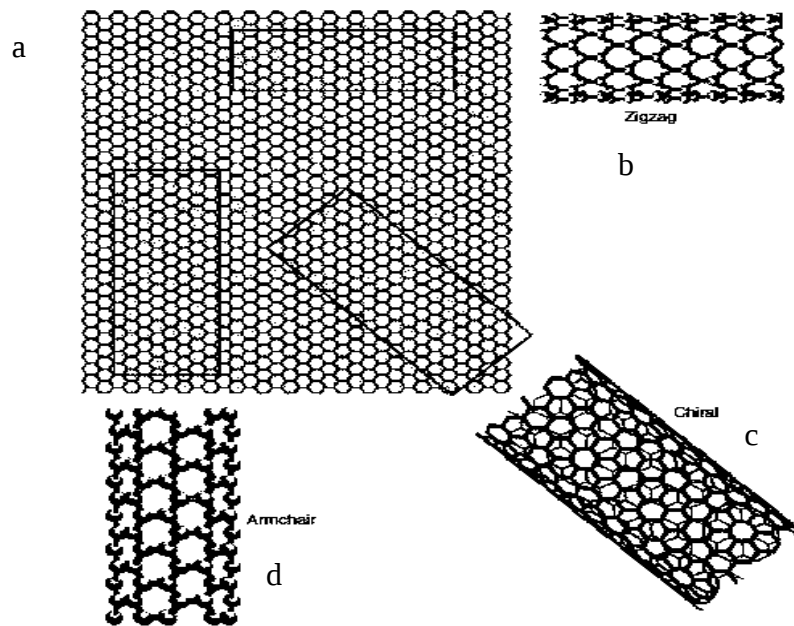


Figura 2. a) capa de grafeno; b) zig-zag; c) chiral; d) armchair. [18]

Los nanotubos de carbono son el material más rígido y fuerte conocido hasta ahora, además de que presentan módulos de Young notablemente altos, principalmente en el rango de los TPa. La resistencia a la tracción para MWCNT's está entre 11-63 GPa y entre 13-52 GPa para SWCNT's; los CNT's son además excelentes conductores de electricidad y calor [20]. Debido a estas propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas es que los nanotubos de carbono pueden ser útiles como refuerzos en compuestos fuertes y ligeros.

1.1.2 Nanoesferas de carbono

Las nanoesferas de carbono son un tipo especial de nanoestructuras de carbono que provienen del descubrimiento de los fullerenos en el año de 1985 [21], teniendo la particularidad de presentarse de forma esférica en tamaño nanométrico, estas estructuras han sido estudiadas por algunos investigadores pudiendo ser clasificadas principalmente en 4 categorías:

- Primeramente, como sólidas, huecas, o como la carcasa con un núcleo [22].
- También pueden ser clasificadas dependiendo de la orientación de las capas de grafeno o grafito que las forman; puede ser random, concéntrica, o radial como se muestra en la figura 3 [23].

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO A PARTIR DE CAUCHO APLICANDO PRINCIPIOS DE QUÍMICA VERDE

- A su vez, estas estructuras pueden ser categorizadas con respecto al tamaño de las esferas; si las esferas están bien grafitizadas entre los 2 y 20 nm, si las esferas se encuentran poco grafitizadas entre 50 y 1000 nm, y lo que algunos autores llaman carbon beads por encima de 1000 nm [24].
- Por último, las esferas de carbono pueden clasificarse en base al método de síntesis utilizado para su formación [21].



Figura 3. Orientación de las nanoesferas de carbono. [21]

Las esferas de carbono también presentan efectos de coalescencia para formar estructuras que son unidas por varias esferas; esto es causado por las altas temperaturas de síntesis utilizadas, este efecto puede ser observado en la figura 4. De hecho, ha sido demostrado que cuando las esferas de carbono se utilizan como electrodos en una reacción de descarga de arco, las esferas tienden a acumularse a altas temperaturas para posteriormente generar nanotubos de carbono de pared múltiple debido a este mismo efecto [25].

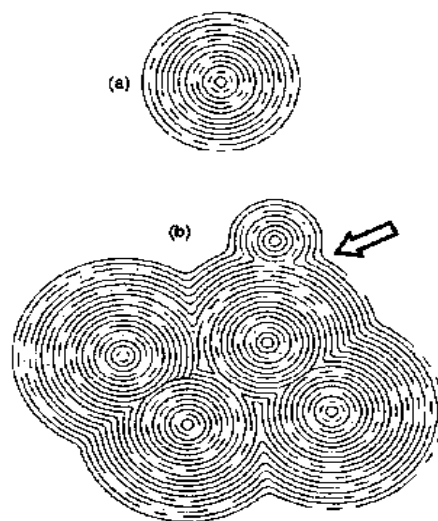


Figura 4. Efecto de coalescencia en nanoesferas de carbono. [21]

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO A PARTIR DE CAUCHO APLICANDO PRINCIPIOS DE QUÍMICA VERDE

1.1.2.1 Mecanismo de formación de las esferas de carbono.

Existen numerosos mecanismos propuestos para la síntesis de nanoesferas de carbono, estos mecanismos dependen de las condiciones de reacción, los precursores de carbono y los catalizadores, entre otros factores. No se conoce a detalle la forma en que ocurre la nucleación de los átomos de carbono de las esferas más grandes, sin embargo, existen propuestas de que las esferas están nucleadas a partir de un anillo pentagonal seguido de un crecimiento de caparazón en espiral [26] como puede observarse en la figura 5, lo que genera la forma curva necesaria para formar estas esferas. En la figura puede observarse como los pentágonos hacen que los hexágonos y heptágonos formen una curvatura, favoreciendo la estructura para generar este tipo de esferas.

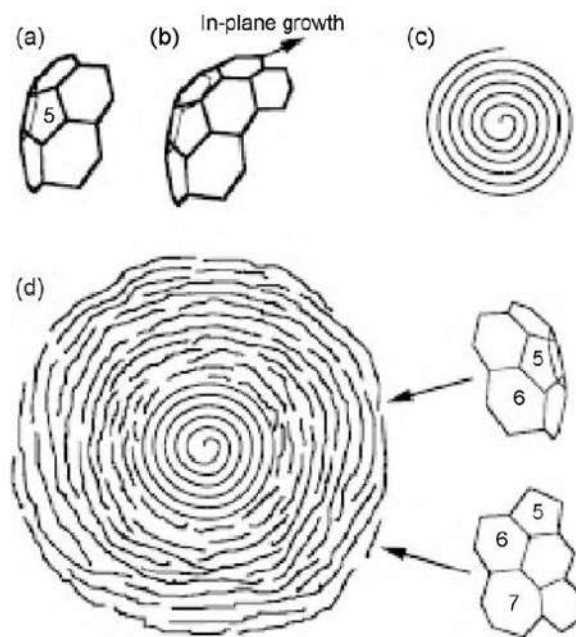


Figura 5. Nucleación de los átomos de carbono en la formación de nanoesferas. [21]

Podemos entonces decir que, para formar una esfera de carbono gráfica, la estructura atómica de cada escama y la red gráfica debe modularse para adaptarse a la curvatura de la esfera. Esto requiere la presencia de anillos pentagonales y heptagonales para poder lograr una curvatura positiva, o negativa de la hojuela de carbono [27], esto se puede observar en la figura 6.

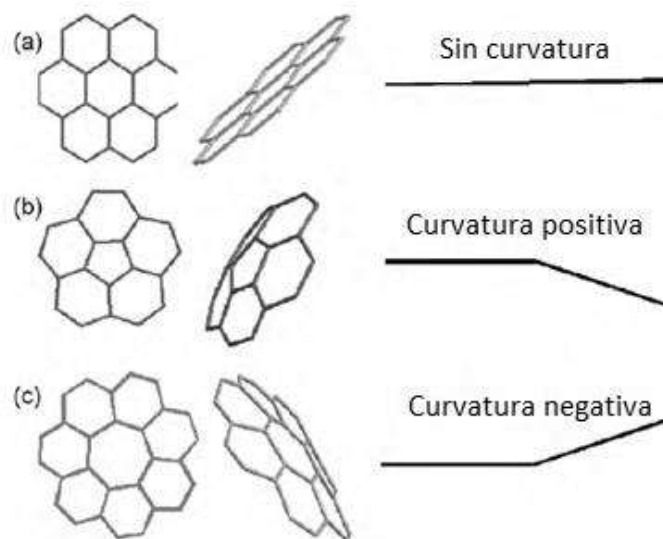


Figura 6. Curvaturas nulas, positivas y negativas presentes en las esferas de carbono. [21]

Conociendo la formación de estas esferas es que se han realizado continuamente un gran número de estudios con la finalidad de proporcionar diferentes propiedades a una diversa cantidad de materiales, impulsando el desarrollo científico en el área de la nanotecnología usando nanomateriales de carbono.

1.2 Métodos de síntesis de nanomateriales de carbono

Existen varios métodos de obtención de nanomateriales de carbono los cuales se basan en someter a los materiales carbónicos a altas temperaturas, obteniendo diferentes morfologías y propiedades [28]. A continuación, se presenta una breve descripción de los métodos que se utilizan en la actualidad, así como sus ventajas y desventajas.

1.2.1 Método de descarga de arco eléctrico

Se pueden producir SWCNT's o MWCNT's por medio de este método el cual consiste principalmente en el paso de una corriente directa a través de dos electrodos de grafito de alta pureza en el interior de una atmósfera de He, lo cual origina un arco eléctrico. Durante el arqueo eléctrico se forman depósitos sobre el cátodo, mientras que el ánodo se consume [28]. Estos depósitos son cubiertos por una capa gris dura en su cercanía. En el centro, de color oscuro y un tanto blando, se pueden encontrar nanotubos de carbono y hojas de grafeno. Para que se formen los SWCNT's se requiere de un catalizador metálico al igual que en otros métodos de síntesis [29].

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO A PARTIR DE CAUCHO APLICANDO PRINCIPIOS DE QUÍMICA VERDE

Esta técnica de síntesis es costosa ya que requiere de electrodos de grafito, polvos metálicos, Ar y He de alta pureza, además no existe control sobre las dimensiones de los CNT's. Asimismo, se forma gran cantidad de productos secundarios, por lo que la purificación es un paso adicional en el proceso.

1.2.2 Método de ablación láser

Mediante este método se pueden producir tanto SWCNT's como MWCNT's por medio de una combinación de láser de alta potencia y temperaturas muy altas. En lo particular, se generan MWCNT's a través de la evaporación del precursor por medio de un láser a temperaturas muy altas. El proceso es generado en un reactor sellado herméticamente y con una atmósfera de Ar [30]. Una desventaja de este método es (como en otros métodos de síntesis) que la técnica tiene un costo elevado, ya que se utiliza grafito de alta pureza y la potencia requerida por el láser es muy alta. Además, el rendimiento de los CNT's producidos no es tan grande en comparación con otros métodos propuestos actualmente.

1.2.3 Método por electrólisis

Este método se genera por medio de una inmersión de electrodos de grafito en una solución de cloruro de litio fundido en una atmósfera de Ar. Se requiere a su vez la aplicación de un voltaje entre los electrodos de grafito [31]. Con este método se pueden obtener MWCNT's con rendimientos de entre 20-40%. Después de efectuarse la electrólisis el equipo debe dejarse enfriar para que los materiales que contengan carbono puedan separarse disolviendo la sal iónica en agua destilada. Una vez que se separen por medio del proceso de filtración, en los sólidos obtenidos se encuentran los CNT's y otras nanoestructuras. A pesar de que es una técnica que no representa altos costos, generalmente no es muy utilizada debido a la dificultad para controlar los rendimientos y las dimensiones de los CNT's, así como una gran cantidad de productos secundarios resultantes. Por otra parte, es importante señalar que por este medio no es posible obtener SWCNT's [29].

1.2.4 Deposición química de vapor

Es una técnica en la cual se pueden usar diversos precursores carbonáceos en diferentes estados de agregación (como metano, acetileno, benceno, naftaleno, entre muchos otros) por pirólisis de estos a altas temperaturas para la formación de nanoestructuras de carbono [32].

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO A PARTIR DE CAUCHO APLICANDO PRINCIPIOS DE QUÍMICA VERDE

Asimismo, es posible usar diferentes catalizadores metálicos principalmente metales de transición como Co, Ni, Fe, u otras aleaciones sobre la superficie de las cuales se produce el crecimiento de nanoestructuras de carbono, todo esto en un reactor en presencia de un gas de arrastre de alta pureza como el Ar, N₂, H₂, entre otros. Por este método pueden obtenerse fullerenos, CNT's, nanoesferas (CS's) y otras nanoestructuras de carbono [33].

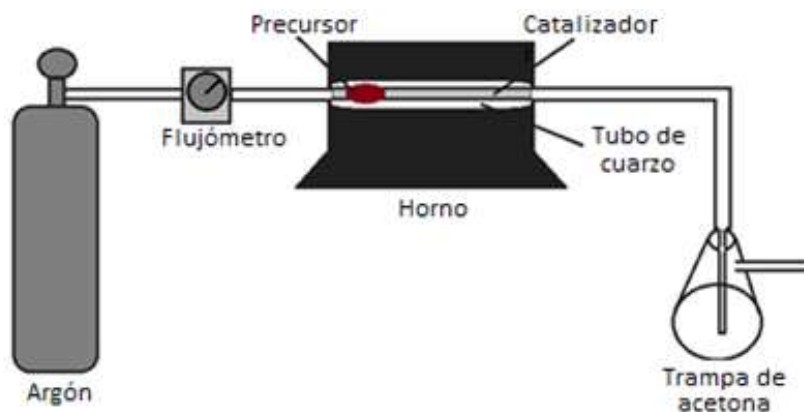


Figura 7. Método de deposición química de vapor (CVD).

Este método presenta altos rendimientos, mayor selectividad y control de productos obtenidos, además es posible variar las condiciones de síntesis [34] por lo que es una alternativa viable para el estudio de la producción masiva de este tipo de nanomateriales.

1.3 Síntesis de nanoestructuras de carbono y su impacto ambiental

La síntesis de nanomateriales, desde su descubrimiento, no ha sido regulada por ninguna asociación debido a que no se sabe con certeza la magnitud de su impacto ambiental [35]. Esto nos lleva a la necesidad de promover acciones que ayuden a preservar la salud y el medio ambiente de una manera sustentable y sostenible usando nuevos procesos de síntesis mediante el uso de precursores “verdes” que no causen el daño ambiental actual.

Gran parte de estos problemas son generados por los procesos químicos llevados a cabo en la síntesis; el uso indiscriminado de los recursos naturales, el manejo inadecuado de los residuos industriales, uso excesivo de solventes y otras sustancias químicas [36].

El término de química verde ha sido uno de los conceptos más utilizados recientemente para referirse a la reducción y eliminación de sustancias peligrosas que puedan dañar el medio

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO A PARTIR DE CAUCHO APLICANDO PRINCIPIOS DE QUÍMICA VERDE

ambiente y la salud [37]. Debido a esto se han propuesto prácticas destinadas a favorecer la sustentabilidad del planeta mediante la conservación o uso racional de los recursos.

1.3.1 Doce principios de química verde

A finales de 1990, Paul Anastas y John Warner formularon los doce principios de la química verde [38], a continuación, se enumeran dichos principios:

- 1.- Es mejor prevenir la formación de residuos que tratar de eliminarlos tras su formación.
- 2.- Los métodos sintéticos deben ser diseñados para conseguir la máxima incorporación en el producto final de todas las materias usadas en el proceso.
- 3.- Se deben diseñar metodologías sintéticas para el uso y la generación de sustancias con escasa toxicidad humana y ambiental.
- 4.- Se deben diseñar productos químicos que, preservando la eficacia de su función, presenten una toxicidad escasa.
- 5.- Las sustancias auxiliares (disolventes, agentes de separación, etc.) deben resultar innecesarias en lo posible y, cuando menos deben ser inocuas.
- 6.- Las necesidades energéticas deben ser consideradas en relación con sus impactos ambientales y económicos y minimizadas. Los métodos sintéticos deben ser llevados en lo posible a término a temperatura y presión ambiente.
- 7.- Las materias de partida deben ser renovables y no extingüibles.
- 8.- La formación innecesaria de derivados (bloqueo de grupos, protección/desprotección, modificación temporal de procesos físicos/químicos) debe ser evitada.
- 9.- Se deben utilizar catalizadores (tan selectivos como sea posible).
- 10.- Los productos químicos han de ser diseñados de manera que, al final de su función, no persistan en el ambiente, sino que se fragmenten en productos de degradación inertes.
- 11.- Se deben desarrollar las metodologías analíticas que permitan el monitoreo a tiempo real durante el proceso y el control previo a la formación de sustancias peligrosas.
- 12.- Las sustancias y las formas de su uso en un proceso químico deben ser elegidas de manera que resulte mínima la posibilidad de accidentes.

Con base en los principios de la química verde, se puede resaltar o definir que un proceso verde consiste en el desarrollo de metodologías que ayuden a sintetizar nuevos productos, reduciendo los riesgos que podrían presentarse en materia ambiental y de salud.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO A PARTIR DE CAUCHO APLICANDO PRINCIPIOS DE QUÍMICA VERDE

En México recientemente se han logrado algunos esfuerzos para el desarrollo de nuevas sustancias, productos y procesos amigables con el medio ambiente, sin embargo, aún hace mucha falta incentivar investigaciones al respecto que enriquezcan este campo y ayuden a resolver los problemas existentes y futuros que puedan presentarse en esta materia [39].

1.3.2 Síntesis usando precursores verdes

Algunos investigadores que creen en la sustentabilidad ambiental y los doce principios de la química verde han logrado sintetizar diferentes nanoestructuras de carbono mediante el uso de diferentes precursores verdes, tal es el caso del crecimiento de nanotubos de carbono a partir de diferentes variaciones de alcanfor, logrando un alto rendimiento y pureza en las muestras resultantes [40-43]. Se han desarrollado diferentes investigaciones de síntesis utilizando como base precursores verdes y desarrollando tecnología fácilmente escalable a nivel industrial: SWCNT's y MWCNT's han sido sintetizados utilizando varios aceites naturales, entre ellos destacan el aceite de eucalipto [44], el aceite de coco [45], el aceite de neem (o aceite de nim) [46], el aceite de trementina [47], entre otros.

La parte interesante sobre el uso de precursores verdes para la generación de nanoestructuras de carbono recae en la posibilidad de generar nuevos conocimientos y tecnologías mediante el uso de procesos limpios que contaminen lo menos posible y puedan sustituir los métodos actuales sin detener el avance tecnológico.

1.4 Aplicaciones actuales y futuras de las nanoestructuras de carbono

1.4.1 Aplicaciones en nuevos materiales

Los CNM's pueden ser la base para la formación de nuevos materiales, estos pueden ser incorporados a matrices poliméricas para formar nanocompuestos con lo que se puede lograr un mejoramiento de propiedades eléctricas y mecánicas por mencionar algunas [48]. Asimismo, existen estudios en donde se utilizan materiales en combinación con nanotubos de carbono para desarrollar aerogeles para la purificación de agua [49].

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO A PARTIR DE CAUCHO APLICANDO PRINCIPIOS DE QUÍMICA VERDE

1.4.2 Aplicaciones en energía y mecánica

La rama de la energía y los combustibles es sin duda una de las más importantes a nivel global, y la nanotecnología no se queda atrás en este aspecto. Las aplicaciones en almacenamiento, supercondensadores, nuevas baterías mucho más ligeras y con gran capacidad de almacenamiento, celdas solares, son algunos de los ejemplos más claros que demuestran lo impactante que llega a ser la aplicación de los nanomateriales [6].

Se ha trabajado también en el uso de nanomateriales de carbono para la creación de diferentes tipos de sensores que cuentan con la tecnología suficiente para realizar investigaciones en los espacios en que es muy difícil acceder, como sensores para gas, sensores para vapor, sensores para pruebas mecánicas más eficientes o sensores térmicos para medir los cambios de temperatura con mayor precisión y en lugares menos accesibles hasta el momento [50].

Existen estudios en donde se han utilizado esferas de carbono en combinación con lubricantes y aceites mejorando su estabilidad química y mecánica. Uno de estos estudios contiene un máximo de 3% de esferas de carbono suspendidas en un aceite de motor, mostrando una reducción sustancial en la fricción y el desgaste (10 a 25%) en comparación con el aceite puro, además de no presentar un cambio en la viscosidad del aceite [51].

Como puede observarse, los nuevos materiales basados en nanomateriales de carbono han producido grandes avances en la rama de la ingeniería, mejorando diversos aspectos y pretendiendo llegar cada vez más lejos en las aplicaciones de estos nanomateriales de carbono.

1.4.3 Aplicaciones en electrónica

El carácter metálico o semiconductor de los CNT's los hace interesantes para su uso en nanocircuitos, de esta manera los CNT's conductores pueden ser empleados como interconectores o nanocables; los CNT's semiconductores permiten desarrollar ciertos dispositivos como diodos y transistores. La miniaturización de la electrónica disminuye los costos de producción y de transportes logísticos, asimismo presenta una interesante solución a los problemas de sobrecalentamiento por el alto paso de corriente [52]. Algunas otras aplicaciones de los CNT's consisten en el desarrollo de películas muy delgadas que poseen

una buena capacidad de conductividad eléctrica, con esto es posible desarrollar dispositivos electrónicos con una fuerte aceptación en el campo de la electrónica [53].

1.4.4 Aplicaciones en instrumentación científica y dispositivos antiestáticos

En este apartado podemos hacer mención de dispositivos ópticos de mayor resolución y mejoramiento de equipos de laboratorio. Algunos casos son el empleo de nuevos materiales compuestos para la fabricación de sensores y filamentos de equipos de instrumentación científica. Esto nos lleva a pensar en estudios con un rango de error mucho menor y una mayor capacidad para la solución de problemas actuales que no han podido ser resueltos hasta ahora. Por otra parte, con los dispositivos antiestáticos podemos comenzar a hablar de tecnología más compleja ya que evita la electricidad estática para la protección de los propios dispositivos. Existen estudios sobre películas antiestáticas y recubrimientos elaborados a partir de nanoestructuras de carbono que reducen, amortiguan e incluso inhiben la acumulación de electricidad estática que puede dañar los componentes eléctricos o incluso encender líquidos o gases inflamables [6].

1.4.5 Aplicaciones en medicina

La medicina es uno de los rubros en que se pretende un mayor impacto para los nanomateriales de carbono ya que es una de las áreas con mayor interés de desarrollo humano debido a lo que la salud representa. Algunas aplicaciones pueden ser: vehículos portadores y liberadores controlados de fármacos, andamios para crecimiento de tejidos, materiales compuestos para nuevas y mejoradas prótesis, equipo médico más sofisticado, entre muchas otras aplicaciones [54].

1.5 Técnicas de caracterización

La caracterización de materiales es una parte fundamental de la ciencia de los materiales que proporciona las propiedades y características de un determinado material, todo esto basándose en técnicas que evalúan y analizan muestras cuidadosamente preparadas. Las técnicas de caracterización más utilizadas tienen que ver con la luz visible, la radiación de rayos X, y el haz de electrones de alta energía, conformando las tres técnicas más utilizadas en el mismo orden; microscopía óptica, difracción de rayos X y la microscopía electrónica [55].

De acuerdo con el interés hacia cada material y a lo que se requiera conocer, existen distintas técnicas de caracterización posibles. Una vez conocidas las características del material puede establecerse su naturaleza y sus posibles aplicaciones. A continuación, se presenta la revisión de la literatura referente a algunas de las técnicas necesarias para la caracterización de los nanomateriales de carbono.

1.5.1 Microscopía electrónica de barrido

La primera contribución histórica a la idea de un microscopio electrónico de barrido (SEM) se realizó en una petición de patente alemana en el año de 1927 [56]. Sin embargo, el primer dispositivo óptico-electrónico con un escáner de haz de electrones fue desarrollado por Knoll en 1935, pudiendo producir imágenes de la superficie de una muestra con los electrones secundarios emitidos [56-57].

En 1942 Zworykin avanzó en demostrar que el principio de escaneo era básicamente sólido y podía dar una resolución útil en el examen de superficies sólidas, aunque no había podido desarrollar un equipo comercialmente viable [58]. Fue hasta el año de 1965 que gracias a los trabajos realizados en la universidad de Cambridge que se desarrolló el primer dispositivo comercial nombrado Stereoscan [57,59]. El trabajo realizado concluyó con éxito y desde entonces y con el avance de la tecnología moderna ha ido evolucionado aún más en este tipo de microscopía hasta llegar a muchas otras ramas de las ciencias [60].

Un microscopio electrónico de barrido tiene como fundamento el haz de electrones que son emitidos desde el cátodo, los electrones son acelerados entre el cátodo y el ánodo por voltajes que oscilan entre 0.5 y 30 kV formando un haz con una pequeña sección transversal y con un diámetro de entre 10 y 50 micras. Este haz se minimiza aún más mediante un sistema de lentes de diferente magnitud, con lo cual posteriormente se centra en la parte superficial de la muestra a analizar, obteniendo así una imagen a una resolución determinada [57]. La figura 8 muestra el principio del funcionamiento de un SEM convencional, en donde la columna de la izquierda que se encuentra entre guiones en negrita es la columna del microscopio (si lo esquematizáramos desde dentro), en ella se encuentra la pistola de electrones, los lentes electromagnéticos, las bobinas de desviación electromagnéticas, aberturas, la base para la colocación de la muestra y los detectores (de arriba hacia abajo).

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO A PARTIR DE CAUCHO APLICANDO PRINCIPIOS DE QUÍMICA VERDE

La siguiente columna contiene la consola electrónica, en la cual se encuentra la fuente de alimentación para el voltaje de aceleración y las lentes electromagnéticas, más abajo podemos observar el generador de escaneo y los amplificadores de las señales que van a parar al monitor de visualización y grabación de imágenes. En la parte final se encuentra una PC ya que en la actualidad todos los SEM son controlados por una de estas [56].

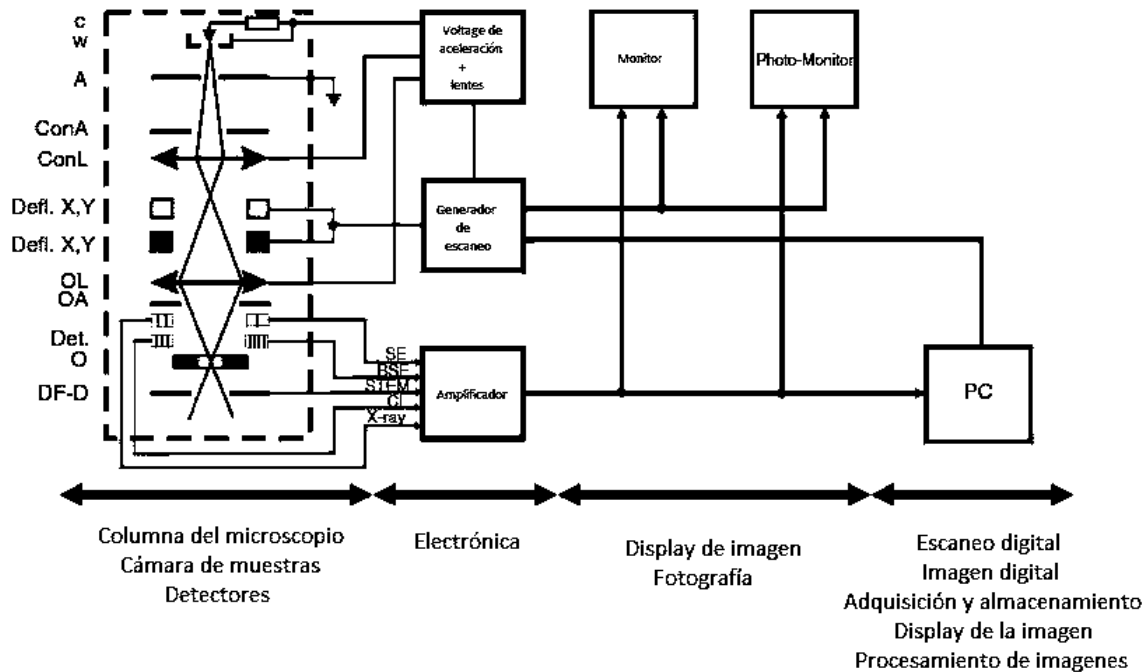


Figura 8. Principio de funcionamiento de un SEM. [56]

En la figura anterior también podemos encontrar varias siglas, sus significados son los siguientes:

- A: Ánodo
- BSE: Electrones dispersados
- C: Cátodo
- W: Cilindro Wehnelt
- ConA: Apertura del condensador
- ConL: Lente condensador
- CL: Cátodo luminiscencia
- Defl. X: Par de bobinas para la desviación del haz en la dirección X
- Defl. Y: Par de bobinas para la desviación del haz en la dirección Y
- Det. Detectores

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO A PARTIR DE CAUCHO APLICANDO PRINCIPIOS DE QUÍMICA VERDE

- DF-D: Detector de campo oscuro
- O: Muestra
- OA: Apertura objetiva
- OL: Lente objetivo
- SE: Electrones Secundarios
- STEM: Escaneo de la señal del microscopio electrónico de transmisión
- X-ray: Señal de rayos X

El SEM es posiblemente la técnica de caracterización más utilizada en la actualidad, o por lo menos, la primera técnica a utilizar debido a que permite realizar diversos análisis y mostrar una imagen visual. Algunas de las características de esta microscopía son [57]:

- Facilidad de preparación de las muestras.
- Fácil interpretación de las imágenes.
- Versatilidad de uso en sus distintos modos de imagen.
- Excelente resolución espacial con una ampliación de imagen que oscila en rangos de 10X hasta 1.000.000X (dependiendo del equipo).
- Acceso a diferentes análisis asociados al equipo, tales como Espectroscopía de Energía Dispersa (EDS), técnicas de difracción, técnicas de electrones retro-dispersados, entre otras (dependiendo del equipo).
- Gran profundidad de enfoque, contraste, iluminación, etc.
- Posibilidad de usar softwares comerciales para procesar información de los archivos proporcionados por el equipo SEM.
- Capacidad de examinar muestras de mayor o menor tamaño en comparación con la microscopía de transmisión que solo acepta muestras pequeñas para su análisis [57].

En conclusión, esta técnica es usada en los nanomateriales para la determinación de morfologías, topografías, estructuras, diámetros, y la pureza de los materiales que se encuentran presentes en las estructuras.

1.5.2 Espectroscopía de Energía Dispersa

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

Una de las radiaciones resultantes en la interacción del haz incidente y la muestra son los electrones de baja energía que oscilan entre 2 y 5 eV. Estos 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 forma que se desprenden y se emiten como electrones libres. Los electrones pueden escapar de la superficie cuando son generados muy cerca de esta. Si dichos electrones presentes en los orbitales, en lugar de desprenderse del átomo son llevados a un nivel de energía mayor, al volver a su estado de energía estable puede sustraerse la diferencia de energía como radiación X que es característica del átomo del cual fue emitida, con lo cual se puede realizar un análisis químico de esa parte de la muestra [57].

1.5.3 Espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La radiación infrarroja fue descubierta en 1800 por el astrónomo de nombre William Herschel, pero no fue sino durante la segunda guerra mundial que se construyeron los primeros IR comerciales, posteriormente alrededor del año 1960 se introdujo la técnica de transformada de Fourier la cual permite convertir la información obtenida en un espectro [61]. Los espectrómetros infrarrojos son una de las herramientas más importantes para observar los espectros vibracionales en una muestra. Este método es utilizado para determinar las estructuras de moléculas con características de absorción de la radiación infrarroja según su vibración molecular. Los espectros IR de dos moléculas son siempre diferentes si estas moléculas tienen diferentes constituciones, configuraciones, conformaciones o si sus entornos son diferentes por cualquier razón, es por esto que un espectro vibracional de una molécula se considera una propiedad física única y por tanto característica de esta molécula, de esta forma es como el espectro infrarrojo se puede usar como “huella dactilar” en la identificación de muestras desconocidas mediante la comparación con espectros de referencia [62]. Los espectros IR muestran ciertas bandas, es decir, vibraciones que son típicas de grupos funcionales particulares y que están definidas por rangos establecidos de frecuencias e intensidades en los espectros; estos espectros pueden emplearse para determinar

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO A PARTIR DE CAUCHO APLICANDO PRINCIPIOS DE QUÍMICA VERDE

la estructura molecular de un material. Una de las grandes ventajas de la espectroscopia IR es su versatilidad, ya que permite estudiar prácticamente cualquier muestra independientemente del estado en que se encuentre, ya sea líquido, una disolución, polímeros, geles, fibras, películas, etc. Algunas de las características más relevantes de esta técnica pueden ser las siguientes:

- Cuando dos moléculas están formadas por átomos distintos, estas tienen distinta configuración y se encuentran en ambientes distintos, por lo tanto, los espectros infrarrojos serán distintos.
- Por medio de un espectro infrarrojo una sustancia puede ser definida. Los espectros pueden ser considerados como las huellas digitales de dicha sustancia, de esta manera se puede asociar o no.
- Los espectros muestran bandas que son típicas de grupos funcionales particulares que tienen localizaciones e intensidades específicas dentro de los espectros infrarrojos.
- El tiempo necesario para obtener y almacenar un espectro infrarrojo no toma más de algunos minutos.
- A partir de los espectros se pueden inferir las estructuras moleculares dentro de una muestra. Para ello, es requerido un modelo en el cual basar los cálculos y realizar la comparación.
- Las intensidades en las bandas del espectro infrarrojo en una mezcla son generalmente proporcionales a las concentraciones de los componentes individuales de la muestra; por lo que se puede determinar el grado de concentración de una sustancia en la muestra y realizar un análisis con varias componentes.
- Mediante el uso de dispositivos experimentales adecuados se pueden obtener espectros infrarrojos sin alteraciones de la muestra; por lo que esta técnica puede considerarse como una herramienta de análisis no destructiva [61-62].

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO A PARTIR DE CAUCHO APLICANDO PRINCIPIOS DE QUÍMICA VERDE

El funcionamiento de la espectroscopía infrarroja se basa en una búsqueda y comparación de los átomos que constituyen a una molécula. Los movimientos relativos de los átomos en una molécula son en realidad la superposición de los llamados modos normales de vibración, por los cuales, todos los átomos se encuentran vibrando con la misma fase y frecuencia. 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 el alcance de los enlaces químicos [62].

Existen vibraciones básicas que pueden llevar a la molécula a oscilaciones por las cuales todos sus núcleos se mueven de fase y todos ellos pasan por una posición de equilibrio al mismo tiempo. Los límites del espectro infrarrojo se extienden desde el extremo del espectro visible hasta la región de las llamadas microondas. En la interacción con la radiación infrarroja, la parte de la radiación es absorbida a longitudes de onda específicas, y la multiplicidad de las vibraciones que ocurren de manera simultánea produce un espectro de absorción que es solamente característico de los grupos funcionales que se encuentran presentes en la molécula [62].

1.5.4 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es considerada una técnica fotónica de alta resolución que en muy pocos segundos proporciona la información química y estructural de un material o compuesto, ya sea orgánico o inorgánico permitiendo así la identificación de este [63]. Esta es una técnica espectroscópica en la que existe un intercambio de energía entre el fotón y la muestra, además de ser una técnica de dispersión de la luz por lo que es de gran interés debido a que el espectro Raman de una molécula es característico de esa molécula, con esto se quiere decir que es posible identificar si se encuentra presente o no una molécula dentro de la muestra [62].

El análisis mediante la espectroscopía Raman está basado en la examinación de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de luz es dispersada de manera inelástica experimentando ligeros cambios de frecuencia que son los que caracterizan a un determinado material. La determinada característica encontrada del material es independiente de la frecuencia de la luz incidente. Para que exista este efecto, la nube electrónica de la molécula debe deformarse más

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO A PARTIR DE CAUCHO APLICANDO PRINCIPIOS DE QUÍMICA VERDE

fácilmente en un extremo de la molécula, durante la vibración. Las vibraciones que se originan en los enlaces relativamente no polares en la espectroscopía Raman y que además cuentan con una distribución simétrica de cargas en su naturaleza son las que producen mayores cambios en la polarizabilidad por lo que son también las más intensas en el espectro [64].

En el proceso de obtención del espectro es necesario hacer incidir una luz monocromática mediante una fuente láser sobre la muestra, de manera que solo se tenga una longitud de onda, lo que implica una sola frecuencia. Es importante señalar que como es una técnica de dispersión, el detector debe estar a 90° de la fuente de luz. El láser incide sobre la muestra y la luz se dispersa, esa dispersión es lo que el equipo Raman se encarga de medir. La luz puede ser dispersada a la misma frecuencia con la que se estimula o también a diferente frecuencia. Si la luz se dispersa a la misma frecuencia indica que el choque entre el láser y la muestra es elástico, entonces se puede decir que no existe un intercambio de energía entre el láser y la muestra, debido a esto se crea una línea en el espectro que se llama línea Rayleigh. Por otro lado, cuando el láser incide en la muestra y esta presenta una frecuencia o longitud de onda diferente indica que si existe un intercambio de energía entre el láser y la muestra por lo tanto indica que el choque es inelástico, lo que da lugar a las líneas Raman [61].

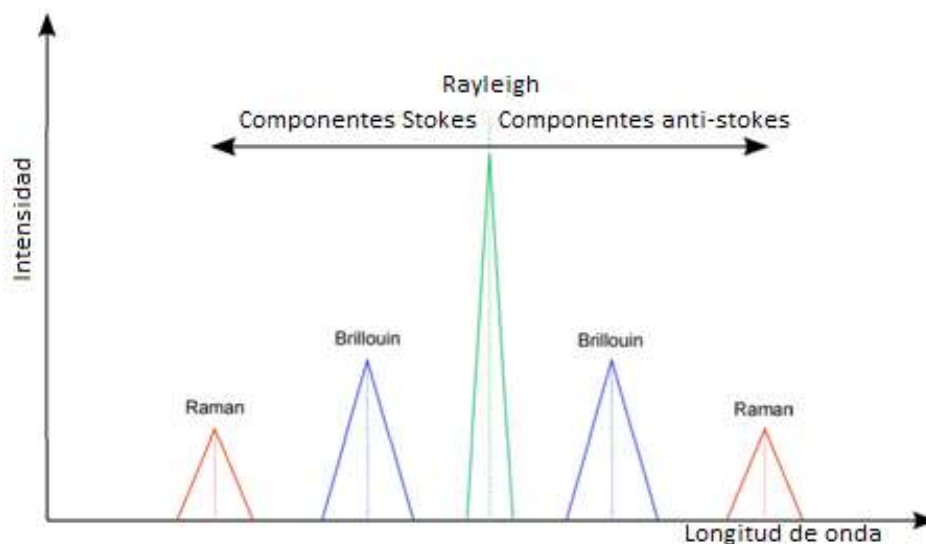


Figura 9. Línea Rayleigh, Raman stokes y anti-stokes. [65]

Como cambia la frecuencia con respecto al láser incidente, la longitud de onda dispersada puede ser mayor o menor con respecto a la luz incidente, si es menor hablamos de líneas Raman Stokes, y si la frecuencia de la luz dispersada es mayor con respecto a la luz incidente hablamos de líneas Raman anti-Stokes. Normalmente en el equipo Raman se trabaja con el espectro Stokes ya que la línea Rayleigh que es la más grande divide a las líneas Stokes de las anti-Stokes de manera simétrica, siendo las primeras las más intensas. Es posible utilizar los espectros de Raman con las líneas anti-stokes pero normalmente solo se usa cuando existe un efecto de fluorescencia en la muestra [61].

El empleo de esta técnica de caracterización en nanoestructuras de carbono es con la finalidad de observar las bandas D y G que son características de este tipo de nanoestructuras, para de esta manera determinar los defectos y el grado de grafitización presentes en las muestras analizadas.

1.6 Diseño de experimentos

Un diseño de experimentos (DOE) es un modelo estadístico por medio del cual se investiga si algún o algunos factores presentes en un experimento tienen influencia en su resultado, para de esta forma poder optimizar el proceso [66].

El objetivo principal del DOE tiene como base la constante experimentación ya que se sabe que el hecho de repetir un experimento con las mismas condiciones (controladas) arrojan resultados parecidos pues la variabilidad presente disminuye, caso contrario si se realiza la experimentación con diferentes condiciones (no controladas) es seguro que la variabilidad del experimento crezca. Con esto podemos decir que la experimentación con variables controladas disminuye la variabilidad y controla el error experimental en los resultados del experimento [67].

Cuando se realiza un DOE se debe determinar si la utilización de un determinado tratamiento en el experimento produce una mejora en su resultado o no. Es importante señalar que por ello debe experimentarse aplicando los tratamientos seleccionados, pero también sin ellos para lograr la observación de dichos cambios y poder realizar las comparaciones pertinentes. Si los resultados presentan variabilidad grande con respecto al uso de algún tratamiento sólo

se detectará que tanto influye el uso de este cuando produzca grandes cambios en relación con el error de la observación [66].

La metodología del DOE permite aumentar la probabilidad de detectar los cambios significativos en los resultados de un experimento, de esta manera se puede obtener información de interés del comportamiento de dicho proceso. Un DOE bien planeado tiene como base la experimentación, el análisis de los resultados obtenidos y el control de los factores presentes en el experimento [67].

1.6.1 Diseño de experimentos de Taguchi

El diseño de experimentos de Taguchi es una técnica para la resolución de problemas que cuenten con una excesiva variabilidad, disminuyéndola y logrando optimizar los procesos [68].

Este método fue propuesto por el Dr. Genichi Taguchi el cual desarrolló y promovió una filosofía de mejora continua de calidad en los productos y procesos. Taguchi mostró que el diseño estadístico de experimentos podía ayudar a disminuir la variabilidad de los procesos aumentando la calidad y disminuyendo los costos de producción. En 1986 Taguchi defiende el uso de arreglos ortogonales para asignar factores elegidos en el experimento. Entre los arreglos ortogonales más comunes se encuentran el L8, L16, y L18 (8, 16 y 18 corridas, respectivamente) [69].

1.6.1.1 Metodología de un DOE Taguchi

El proceso de elaboración de un DOE Taguchi consiste en los siguientes pasos [69]:

1. Formulación del problema para comprender su naturaleza.
2. Identificación de las variables de respuesta más relevantes del problema.
3. Identificar los factores de control y los factores de ruido. Los primeros son aquellos que pueden ser controlados en condiciones normales, y los segundos son aquellos que son difícilmente controlables bajo condiciones normales.
4. Selección de los niveles de cada factor, su posible interacción y los grados de libertad asociados a cada factor.
5. Diseño de un arreglo ortogonal apropiado.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO A PARTIR DE CAUCHO APLICANDO PRINCIPIOS DE QUÍMICA VERDE

6. Preparación del experimento.
7. Corrida del experimento con la colección de datos apropiada.
8. Análisis estadístico e interpretación de los resultados experimentales.
9. Validación del análisis con una corrida de confirmación del experimento.

La aplicación del DOE Taguchi ha sido y sigue siendo utilizada por muchas disciplinas, incluyendo la rama de la ciencia de los materiales como la síntesis de nanomateriales de carbono con la finalidad de optimizar los procesos y encontrar las mejores condiciones para problemas determinados [68; 70-71].

1.6.1.2 Ecuaciones señal-ruido del DOE Taguchi

Las ecuaciones más utilizadas para el DOE de Taguchi son aquellas que miden la relación señal ruido para identificar los factores de control que reducen la variabilidad de un proceso al minimizar los efectos de los factores que no se pueden controlar (factores de ruido). Las ecuaciones utilizadas normalmente son las siguientes:

Más grande es mejor:

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

Más pequeño es mejor:

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

Nominal es mejor:

- $S/N = -10\log_{10}[S^2] \dots\dots\dots$ Ecuación 3

Donde:

- S/N: Relación señal ruido.
- n= Numero de respuestas en la combinación de niveles y factores.
- S: Desviación estándar de las respuestas para la combinación de niveles y factores.
- Y: Son las respuestas para la combinación de niveles de los factores.

Actualmente pueden utilizarse diferentes softwares para realizar los cálculos del modelo de Taguchi, reduciendo el tiempo necesario y asegurando la aplicación correcta de las ecuaciones; entre los cuales se encuentra Minitab, el software empleado en esta investigación.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO A PARTIR DE CAUCHO APLICANDO PRINCIPIOS DE QUÍMICA VERDE

1.6.1.3 Arreglos Ortogonales

El DOE que utiliza el método de Taguchi implica realizar una matriz ortogonal (cuadrada) para organizar los factores o parámetros que afectan el resultado de un proceso y los niveles que deben variarse de cada factor. Determinar los factores que afectan el resultado de un experimento y que además minimice el número de experimentos, ahorra tiempo y recursos importantes [72]. Además, el análisis de varianza (ANOVA) de los datos que se recopilan del diseño puede ser útil para optimizar el rendimiento de cada uno de los factores (si así se desea) [73].

Existen diferentes arreglos ortogonales que pueden ser usados en un DOE Taguchi, asimismo, cada arreglo depende del número de factores y niveles que se tomarán en cuenta para el diseño. Las siguientes tablas (2-4) muestran los arreglos estándar más comúnmente utilizados [74]:

Tabla 2. Arreglos ortogonales más comunes.

Arreglo	Numero de Factores	Numero de Niveles
L4 (2³)	3	2
L8 (2⁷)	7	2
L12 (2¹¹)	11	2
L16 (2¹⁵)	15	2
L32 (2³¹)	31	2
L9 (3⁴)	4	3
*L18 (2¹, 3⁷)	1 y 7	2 y 3
L27 (3¹³)	13	3
L16 (4⁵)	5	4
*L32 (2¹, 4⁹)	1 y 9	2 y 4
L64 (4²¹)	21	4
*Arreglos con niveles mixtos		

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO A PARTIR DE CAUCHO APLICANDO PRINCIPIOS DE QUÍMICA VERDE

Tabla 3. Arreglo L4 (2^3)

Experimento/Corrida	1	2	3
1	1	1	1
2	1	2	2
3	2	1	2
4	2	2	1

Tabla 4. Arreglo L8 (2^7)

Corrida	1	2	3	4	5	6	7
1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	1	2	2	2	2
3	1	2	2	1	1	2	2
4	1	2	2	2	2	1	1
5	2	1	2	1	2	1	2
6	2	1	2	2	1	2	1
7	2	2	1	1	2	2	1
8	2	2	1	2	1	1	2

CAPÍTULO 2: ESTRUCTURA DE LA INVESTIGACIÓN

2.1 Planteamiento del problema

La síntesis de nanomateriales ha logrado sin duda un gran avance en el desarrollo de nuevos materiales, productos y tecnologías, sin embargo, nuevos estudios han demostrado que los desechos emitidos al medio ambiente durante la producción de estos materiales han contenido compuestos cancerígenos, contaminantes y otras sustancias alarmantes. Se sabe también el hecho de que se pretende incrementar la producción de nanomateriales a gran escala para generarlos de manera industrial y eso actualmente generaría un gran problema en materia ambiental y de salud. Debido a esto es que se pretende realizar un estudio científico que permita obtener los datos necesarios para minimizar el problema observado con anterioridad y de esta manera generar mayor conocimiento en el área, esperando obtener una respuesta favorable con respecto a la síntesis de nanomateriales de carbono a partir de un precursor natural aplicando los principios de química verde.

2.2 Objetivos

2.2.1 Objetivo General

Sintetizar y caracterizar nanoestructuras de carbono a partir de caucho aplicando principios de química verde.

2.2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar nanoestructuras de carbono a partir de caucho natural mediante el método de CVD.
- Analizar las nanoestructuras de carbono obtenidas mediante técnicas de caracterización.
- Realizar un DOE para evaluar las condiciones de síntesis y los principales factores de influencia.
- Validar los resultados del DOE con los datos experimentales obtenidos, encontrando las condiciones óptimas de síntesis.

2.3 Justificación

Actualmente la síntesis de CNM's mediante distintos métodos ha mejorado los productos y tecnologías, debido a esta razón su producción debe crecer a niveles industriales, sin embargo, debe de hacerlo de una manera sustentable, que garantice el cuidado del medio ambiente y la salud de las personas. El DOE de Taguchi es una herramienta que puede ayudar a encontrar soluciones a problemáticas que representan un esfuerzo en cuanto a tiempo, costo y recursos; esto ha sido comprobado con varias investigaciones fuera y dentro del campo de la síntesis de nanoestructuras de carbono. Basado en los hechos antes mencionados es que se deben encontrar soluciones verdes para la generación de nuevos materiales, que garanticen la salud de las personas implicadas en su producción y el cuidado del medio ambiente.

2.4 Hipótesis

Es posible sintetizar nanoestructuras de carbono utilizando caucho natural como un precursor verde por el método de deposición química de vapor disminuyendo el impacto ambiental y proponiendo una solución sustentable para el desarrollo de nanomateriales de carbono.

CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA

La metodología general realizada en este trabajo comienza con el proceso de síntesis utilizando caucho natural como fuente sustentable de carbono y el método de síntesis por deposición química de vapor, además de tomar en cuenta los doce principios de la química verde. Posteriormente se procede a realizar la caracterización de las muestras resultantes por medio de la microscopía electrónica de barrido, con la intención de observar las morfologías resultantes de la síntesis. El paso siguiente es realizar un diseño de experimentos por el método de Taguchi para obtener la mayor cantidad de nanomateriales, el mayor porcentaje de carbono en nanoestructuras y nanomateriales con las menores dimensiones. Una vez realizado el diseño de experimentos se analizan los resultados para terminar con una validación del diseño óptimo encontrado. Los diseños óptimos se sintetizan y se realizan las técnicas de caracterización de materiales pertinentes con el objetivo de comparar los resultados; se puede observar la metodología en forma general en la siguiente ilustración.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO A PARTIR DE CAUCHO APLICANDO PRINCIPIOS DE QUÍMICA VERDE

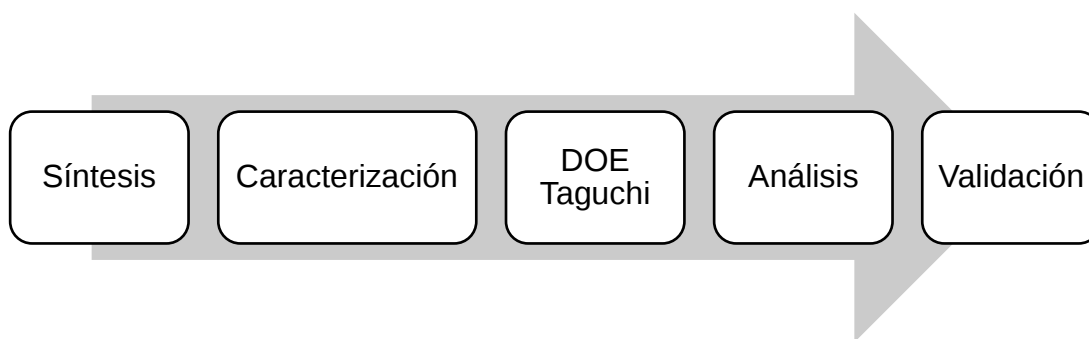


Figura 10. Metodología general de la investigación

3.1 Equipo de caracterización utilizado

3.1.1 SEM

Con la finalidad de obtener las morfologías y la composición química de las nanoestructuras sintetizadas se utilizaron 3 diferentes equipos SEM. Un equipo SEM Jeol JSM-IT300LV localizado en la ENES UNAM campus Morelia Figura 11a. Equipo FESEM Jeol JSM-7600F localizado en el centro de Micro y Nanotecnología de la Universidad Veracruzana (Microna) figura 10b. Equipo SEM Jeol JSM-5910LV localizado en el Instituto Tecnológico de Morelia. El análisis EDS se obtuvo mediante un detector de energía dispersa que poseen los mismos equipos SEM antes mencionados.

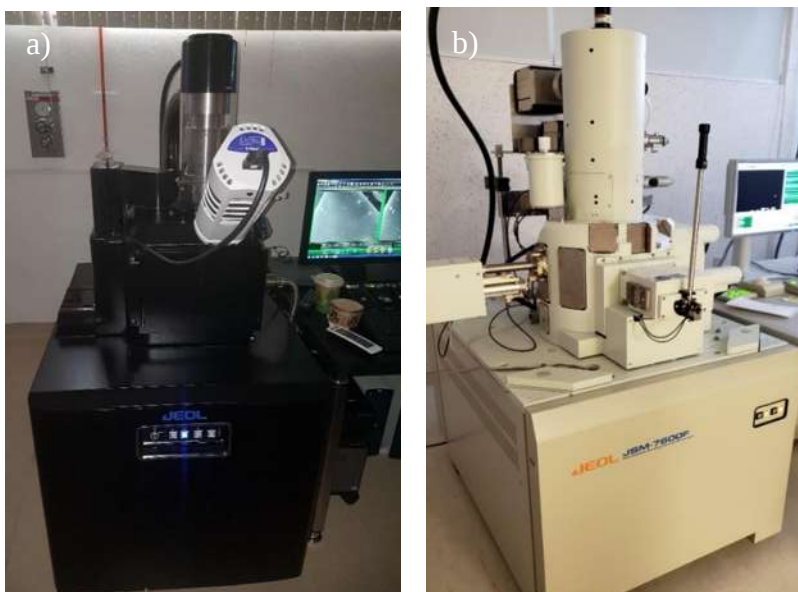


Figura 11. a) SEM ENES-UNAM; b) SEM MICRONA.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO A PARTIR DE CAUCHO APLICANDO PRINCIPIOS DE QUÍMICA VERDE

3.1.2 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier

Los espectros infrarrojos por transformada de Fourier se obtuvieron mediante un equipo espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier marca Bruker y modelo Tensor 27 del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo el cual puede observarse en la figura 12. El alcance de la medición va de 4000 a 650 cm^{-1} . El número de escaneos por muestra para cada espectro fue de 32 escaneos.



Figura 12. Espectrómetro Infrarrojo con Transformada de Fourier.

3.1.3 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman se realizó mediante un equipo Raman Thermo Scientific DXR del Microna en la Universidad Veracruzana que puede observarse en la figura 13. Los parámetros que se ajustaron fueron una longitud de onda laser de 532 nm a 10 mW y 25 μm de apertura, 50 escaneos a un tiempo de 5 segundos y el rango trabajado fue de 3500 a 50 cm^{-1} .



Figura 13. Espectrómetro Raman.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO A PARTIR DE CAUCHO APLICANDO PRINCIPIOS DE QUÍMICA VERDE

3.2 Síntesis de nanomateriales de carbono

La síntesis de nanoestructuras de carbono se llevó a cabo utilizando caucho natural (cis-1,4-poliisopreno, adquirido con Sigma-Aldrich) como precursor fuente de carbono, una barra de acero AISI 304 como catalizador, un reactor de tubo de cuarzo de 60 cm de longitud y 2.5 cm de diámetro, un horno tubular de laboratorio y el método de Deposición Química de Vapor (CVD) como puede observarse en el diagrama de la figura 14.

Las condiciones de síntesis fueron utilizando diferentes cantidades de caucho hasta alcanzar 1 g, las temperaturas utilizadas fueron 750, 800 y 850°C, los tiempos de síntesis fueron de 1 hr y 30 min, y el flujo de gas argón se varió de 10 a 20 ml/min obteniendo muestras provenientes de la barra de acero y del tubo de cuarzo como se puede observar en la figura 15.

El proceso de síntesis fue realizado tomando en cuenta los principios de la química verde [38] y cumpliéndolos como se muestra en la tabla 5.

Las muestras obtenidas se recolectaron para aplicar los análisis por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopía de Energía Dispersa (EDS), Espectroscopía Raman y Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).

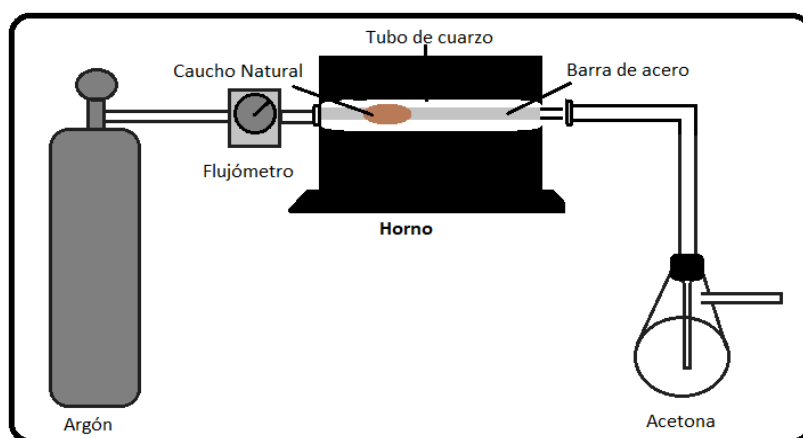


Figura 14. Diagrama del proceso por CVD.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO A PARTIR DE CAUCHO APLICANDO PRINCIPIOS DE QUÍMICA VERDE



Figura 15. Muestra resultante del proceso.

Tabla 5. Principios de la química verde y su cumplimiento.

Principio verde	Definición	Cumplimiento
1. Prevenir la generación de residuos.	Es preferible evitar la producción de un residuo que tratar de limpiarlo una vez que se haya formado.	El proceso de síntesis se presenta en fase vapor gracias al método por CVD, debido a esto no se generan residuos sólidos secundarios.
2. Economía de los átomos.	Los métodos de síntesis deben diseñarse de manera que maximicen la incorporación de cada material utilizado en el proceso, minimizando la formación de subproductos.	El caucho reacciona dentro del reactor, depositando la muestra resultante de la síntesis en el catalizador metálico, la baja cantidad de gases que no reaccionan dentro del reactor quedan atrapadas en la trampa de acetona.
3. Síntesis químicas menos peligrosas (tóxicas).	Los métodos de síntesis deben diseñarse para utilizar y generar sustancias	El caucho natural es de baja toxicidad en comparación con los

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO A PARTIR DE CAUCHO APLICANDO PRINCIPIOS DE QUÍMICA VERDE

	con la mínima toxicidad para el hombre y el medio ambiente.	precursores comúnmente utilizados que son principalmente derivados del petróleo.
4. Diseño de productos y compuestos menos peligrosos.	Los productos químicos se deben diseñar de manera que mantengan su eficacia y posean una toxicidad mínima.	Los nanomateriales obtenidos son la materia prima para la generación de productos tecnológicos y no son tóxicos.
5. Empleo de disolventes seguros.	Las sustancias auxiliares de los procesos químicos (disolventes, reactivos para llevar a cabo separaciones, etc.), deben ser inocuas y reducidas al mínimo.	El caucho natural se descompone dentro del reactor sin necesidad de utilizar disolventes.
6. Disminución del consumo de energía.	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.	La síntesis se lleva a cabo a presión atmosférica usando el método de CVD por lo que usa menos energía que otros métodos de síntesis.
7. Empleo de materias primas provenientes de recursos renovables.	Los materiales de partida utilizados deben proceder preferiblemente de fuentes renovables, siempre que	El caucho natural es un producto extraído del árbol de caucho <i>Hevea brasiliensis</i> que es un

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO A PARTIR DE CAUCHO APLICANDO PRINCIPIOS DE QUÍMICA VERDE

	sea técnica y económicamente factible.	recurso de fuente renovable.
8. Reducción de productos derivados.	La síntesis debe diseñarse con el uso mínimo de grupos protectores para evitar pasos extras y reducir los desechos.	La síntesis se lleva a cabo usando el método de CVD de un solo paso por lo que no hay productos derivados intermediarios y no se obtienen desechos.
9. Uso de catalizadores selectivos.	Deben emplearse catalizadores lo más selectivos y reutilizables posibles.	Como catalizador se usa una barra de acero AISI 304 reutilizable.
10. Diseño para la degradación al final de la vida útil.	Los productos deben diseñarse de tal manera que al finalizar su función no persistan en el medio ambiente, sino que se transformen en productos de degradación inocuos.	Las nanoestructuras de carbono obtenidas son la materia prima para la producción de productos tecnológicos con grandes propiedades.
11. Monitoreo del proceso en tiempo real para evitar contaminantes.	Las metodologías deben ser desarrolladas para permitir una monitorización y control en tiempo real del proceso, previo a la formación de sustancias peligrosas.	El método de CVD permite monitorear el proceso desde que inicia hasta que termina por lo que si existe algún problema aparente es posible tomar las medidas de seguridad necesarias.
12. Minimización de riesgos de accidentes químicos.	Los procesos químicos y métodos utilizados deben estar diseñados de forma	El método de CVD permite el uso de un gas inerte, en este caso el argón el cual

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO A PARTIR DE CAUCHO APLICANDO PRINCIPIOS DE QUÍMICA VERDE

	que reduzcan y minimicen los daños cuando se produzca un accidente.	evita la posibilidad de que ocurra un proceso de combustión durante la síntesis. Además, el proceso de síntesis ocurre a presión atmosférica lo que evita los accidentes químicos.
--	---	--

Asimismo, se realizaron experimentos de síntesis, a 800 y 850°C, con la intención de probar dos hornos en vez de uno. Este segundo horno añadido en el método de CVD sugiere favorecer la vaporización total del caucho natural antes de pasar al catalizador metálico, el diagrama del método se muestra en la figura 16. Además, en este caso el tiempo de síntesis pasó de 60 minutos a solo 30, la masa del caucho fue de 1.5 g y el flujo de gas argón se concentró en 10 ml/min, todas las demás condiciones se mantuvieron iguales.

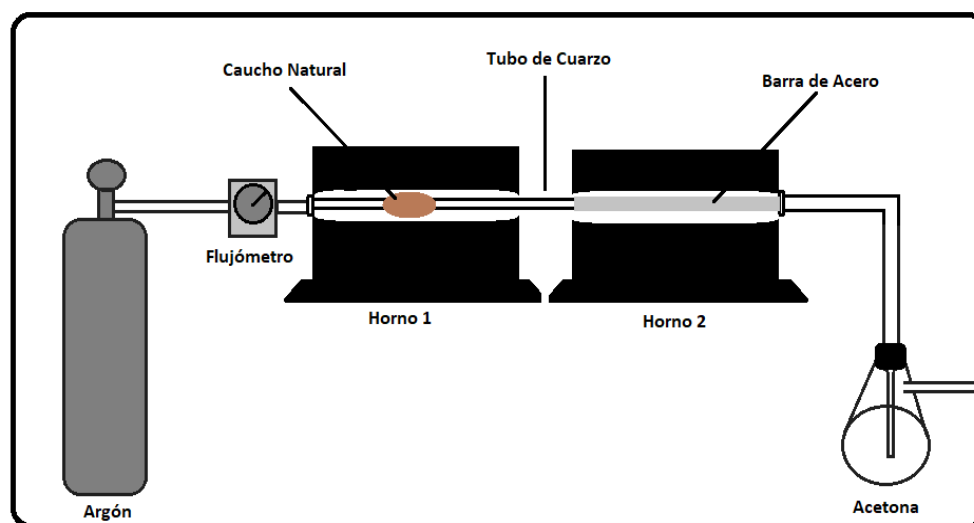


Figura 16. Diagrama del proceso por CVD con dos hornos.

Las muestras obtenidas del tubo de cuarzo y la barra metálica se recolectaron para aplicar los análisis SEM, EDS, FTIR y Raman.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO A PARTIR DE CAUCHO APLICANDO PRINCIPIOS DE QUÍMICA VERDE

3.3 Diseño de Experimentos

El diseño de experimentos de Taguchi ha demostrado ser una excelente herramienta para evaluar las diferentes condiciones de síntesis [68] por lo cual es posible su uso para determinar el desempeño de nuevos precursores. La metodología utilizada se presenta a continuación:



Figura 17. Metodología del DOE de Taguchi

3.3.1 Definición del problema

La síntesis de nanoestructuras de carbono utilizando caucho natural como precursor fuente de carbono y el método de deposición química de vapor se ha realizado exitosamente, sin embargo, para poder establecer las condiciones óptimas de síntesis que garanticen una mayor cantidad de nanomateriales, calidad y pureza en las muestras obtenidas en el proceso de síntesis, se planteó realizar tres DOE por el método de Taguchi; uno para cada caso. La tabla 6 muestra los diseños de experimentos planteados y sus respuestas esperadas.

Tabla 6. Diseños de experimentos y respuestas esperadas.

Diseño de experimentos	Respuesta de optimización del experimento
1	Mayor cantidad de nanomateriales
2	Menor tamaño de nanoesferas en las muestras
3	Mayor porcentaje de carbono en las muestras

3.3.2 Determinación de factores y niveles del primer DOE

Para la determinación de los factores y niveles del primer DOE en donde se requiere la mayor cantidad de nanomateriales de carbono los factores propuestos para el estudio fueron: temperatura de síntesis, tiempo de reacción y número de hornos utilizados. Por otro lado, los factores que se mantuvieron constantes y controlados en cada una de las corridas fueron: 1.5 g de caucho natural, 10 ml/min de gas argón como gas de arrastre, una barra de acero AISI 304 como catalizador y un reactor de tubo de cuarzo a un horno. Los factores y niveles para realizar el DOE se presentan en la tabla 7.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO A PARTIR DE CAUCHO APLICANDO PRINCIPIOS DE QUÍMICA VERDE

Tabla 7. Factores y niveles para el primer DOE.

Factores	Nivel 1	Nivel 2
A: Temperatura de síntesis	800°C	850°C
B: Tiempo de Reacción	60 minutos	30 minutos
C: Hornos utilizados	1 horno	2 hornos

3.3.3 Determinación de factores y niveles del segundo y tercer DOE

Para el segundo y tercer DOE en donde se requiere el menor diámetro de las nanoesferas y el mayor porcentaje de carbono en las muestras los factores propuestos son los mismos para ambos casos: temperatura de síntesis, tiempo de reacción, número de hornos utilizados y la muestra proveniente; para este último factor la muestra puede ser proveniente de la barra de acero o del tubo de cuarzo ya que de ambas partes se obtienen muestras que al analizarlas resultan poseer características diferentes. Los factores constantes se manejaron igual que en el primer DOE. Los factores y niveles se presentan en la tabla 8.

Tabla 8. Factores y niveles para el segundo y tercer DOE.

Factores	Nivel 1	Nivel 2
A: Temperatura de síntesis	800°C	850°C
B: Tiempo de Reacción	60 minutos	30 minutos
C: Hornos utilizados	1 horno	2 hornos
D: Muestra proveniente	Barra de acero	Tubo de cuarzo

3.4 Selección del modelo

El arreglo ortogonal utilizado para el primer diseño de experimentos fue un arreglo L4 el cual se muestra en la tabla 9, esto debido a los tres factores y los dos niveles (tabla 7) que se quieren analizar y que presentan las variables controlables más importantes en la síntesis de nanoestructuras de carbono para evaluar el desempeño del caucho natural en la generación de nanomateriales.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO A PARTIR DE CAUCHO APLICANDO PRINCIPIOS DE QUÍMICA VERDE

Tabla 9. Arreglo ortogonal L4 propuesto para el primer DOE.

Corridas	Factores		
	A	B	C
Experimento 1	1	1	1
Experimento 2	1	2	2
Experimento 3	2	1	2
Experimento 4	2	2	1

Por otra parte, el arreglo ortogonal que se adapta al segundo y tercer DOE es un arreglo L8 que se muestra en la tabla 10 ya que se cuenta con 4 factores y dos niveles cada uno (tabla 8).

Tabla 10. Arreglo ortogonal L8 propuesto para el segundo y tercer DOE.

Corridas	Factores			
	A	B	C	D
Experimento 1	1	1	1	1
Experimento 2	1	1	2	2
Experimento 3	1	2	1	2
Experimento 4	1	2	2	1
Experimento 5	2	1	1	2
Experimento 6	2	1	2	1
Experimento 7	2	2	1	1
Experimento 8	2	2	2	2

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4.1 Caracterización de muestras con un horno

4.1.1 Caracterización por SEM y EDS de primer proceso de síntesis

Se caracterizaron las primeras muestras sintetizadas a 750, 800 y 850°C obteniendo diferentes micrografías por SEM mostradas en las figuras 18-23, en donde pueden verse diferentes tipos de estructuras.

En la muestra recolectada del tubo de cuarzo a la temperatura de 750°C no se observa la presencia de alguna morfología esperada, figura 18. Por otro lado, la muestra recolectada de la barra de acero presenta estructuras tipo esféricas reportadas por algunos investigadores como esferas de carbono [75-76]. Estas pueden ser observadas en la figura 19 con diámetros entre 700 y 1000 nm. Ambas muestras recolectadas presentan cantidades insignificantes en comparación con las muestras obtenidas a otras temperaturas.

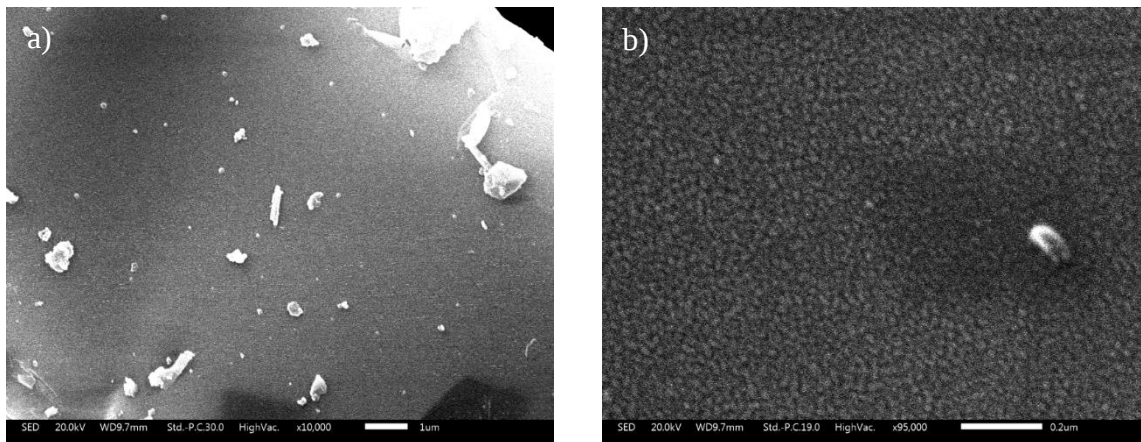


Figura 18. Micrografías a 750°C recolectadas del TC a) x10,000 b) x95,000

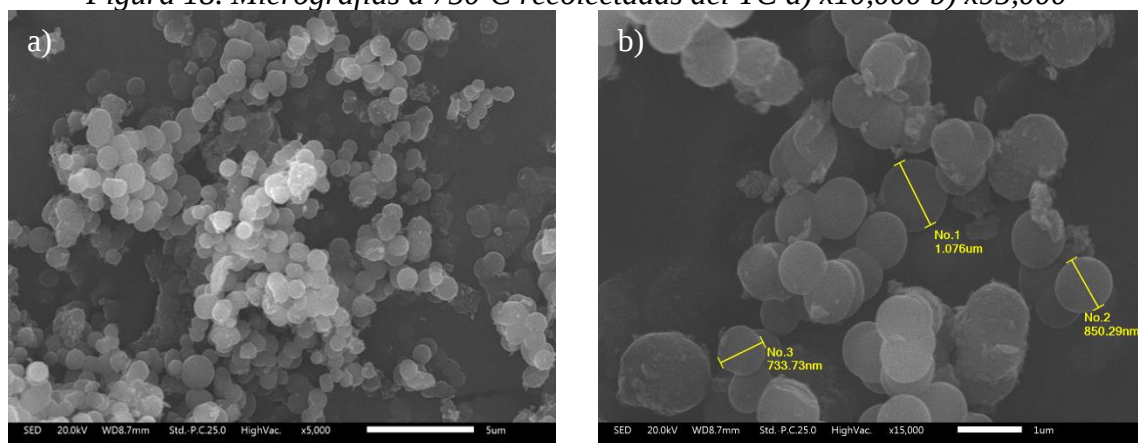


Figura 19. Micrografías a 750°C recolectadas de la BA a) x5,000 b) x15,000

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO A PARTIR DE CAUCHO APLICANDO PRINCIPIOS DE QUÍMICA VERDE

Las micrografías referentes a 800°C recolectadas del tubo de cuarzo se muestran en la figura 20, en ellas se observan nuevamente estructuras no muy bien definidas. En la figura 21 se pueden observar nuevamente estructuras tipo esféricas, aunque no muy bien definidas. Los diámetros de estas nanoesferas se encuentran muy variados, entre 200 y 1100 nm.

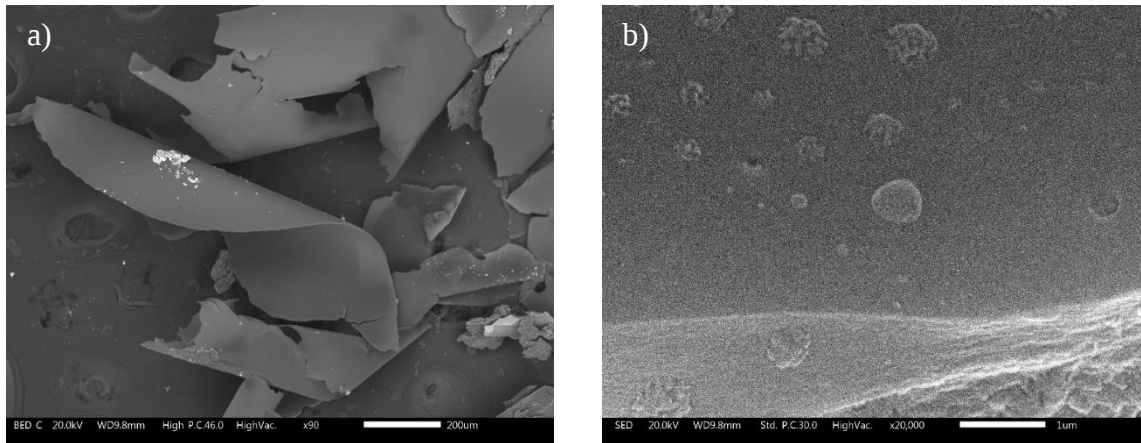


Figura 20. Micrografías a 800°C recolectadas del TC a) x90 b) x20,000

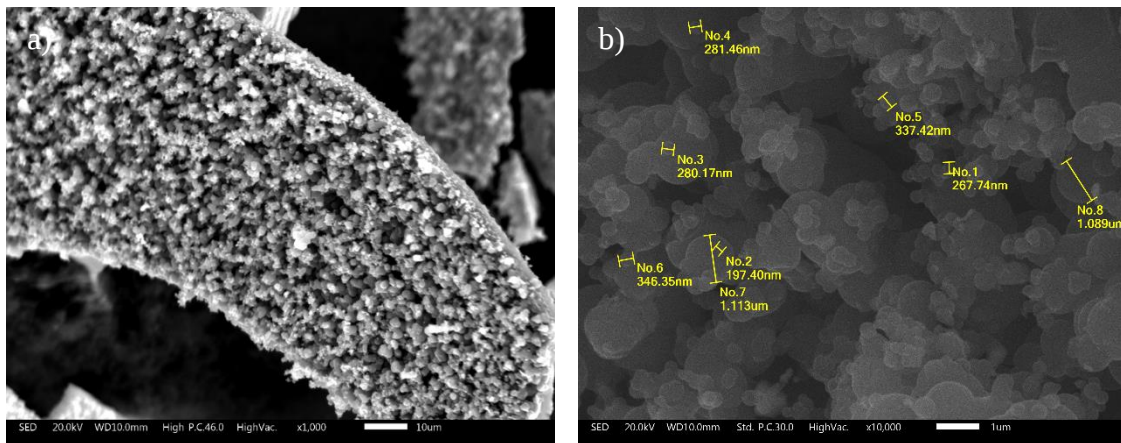


Figura 21. Micrografías a 800°C recolectadas de la BA a) x1,000 b) x10,000

En la figura 22 se observan unas estructuras muy peculiares provenientes del tubo de cuarzo a una temperatura de 850°C. Estas estructuras son reportadas por algunos investigadores como nanotubos de carbono decorados o nanobrotes [77-78] y si se observan detenidamente parecen nanotubos de carbono (CNT's) con esferas alrededor de ellos. Por último, la figura 23 muestra las micrografías obtenidas de la barra de acero. Podemos observar claramente que estas imágenes muestran CNT's con diámetros alrededor de los 300 nm.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO A PARTIR DE CAUCHO APLICANDO PRINCIPIOS DE QUÍMICA VERDE

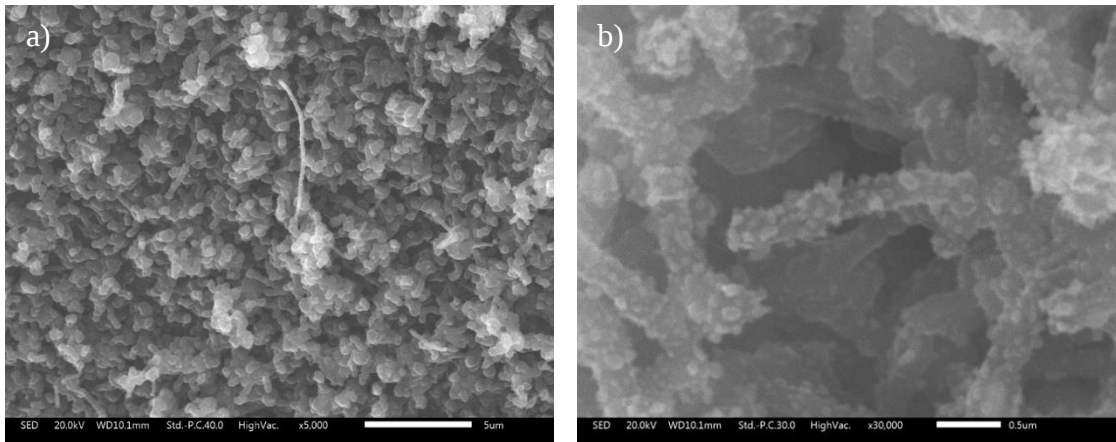


Figura 22. Micrografías a 850°C recolectadas del TC a) x5,000 b) x30,000

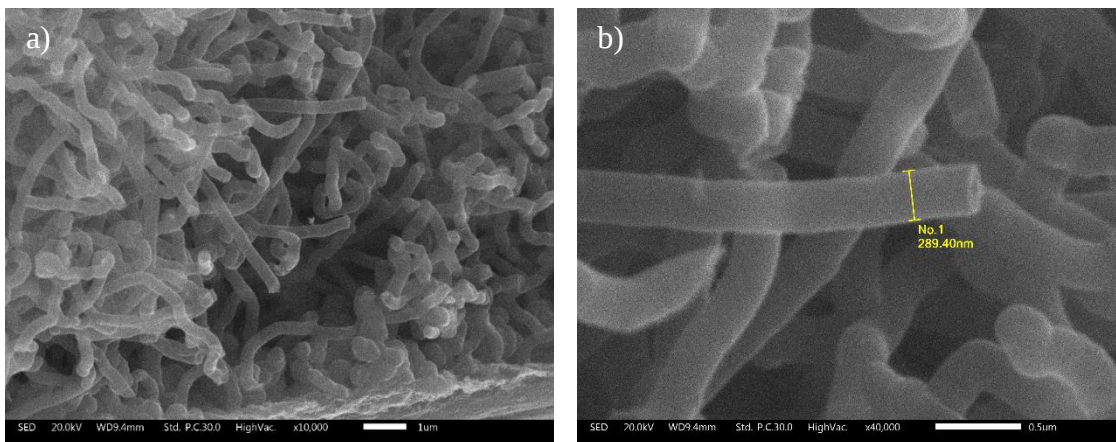


Figura 23. Micrografías a 850°C recolectadas de la BA a) x10,000 b) x40,000

Cada una de las muestras anteriores fue analizada también mediante EDS. En las figuras 24-29 se observan los porcentajes elementales de cada muestra analizada.

En el espectro EDS de la figura 24 proveniente del tubo de cuarzo a una temperatura de 750°C puede observarse un porcentaje de carbono de 92.3% y una pequeña cantidad de oxígeno (7.6%).

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO A PARTIR DE CAUCHO APLICANDO PRINCIPIOS DE QUÍMICA VERDE

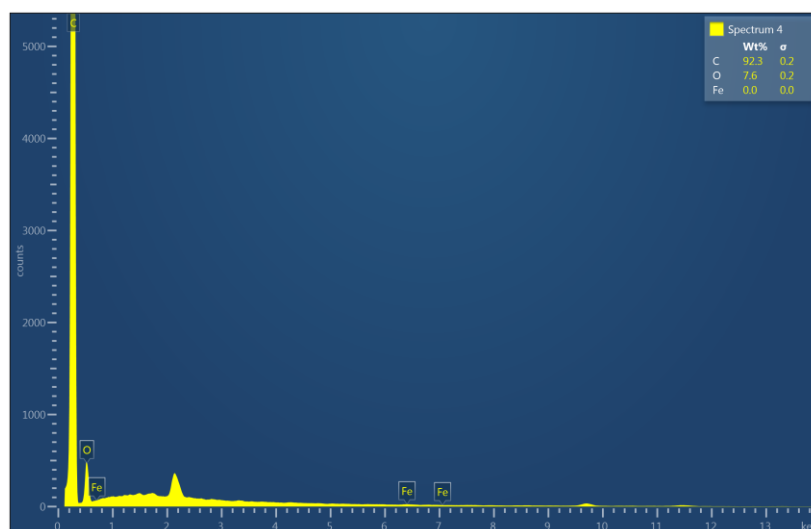


Figura 24. Análisis EDS a 750°C del TC.

La figura 25 muestra el espectro EDS obtenido de la barra de acero a 750°C, en donde se obtuvo un porcentaje de carbono del 91.8% y 8.22% de oxígeno.

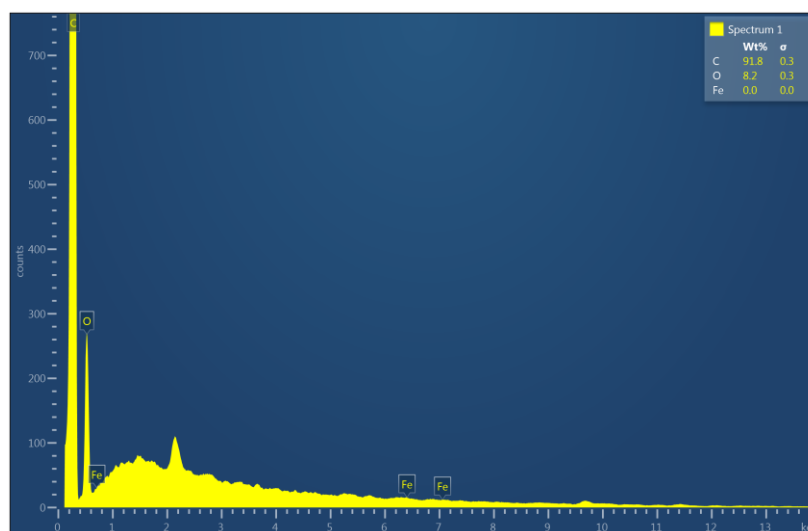


Figura 25. Análisis EDS a 750°C de la BA.

El EDS de la figura 26 correspondiente a la muestra sintetizada a 800°C y proveniente del tubo de cuarzo, muestra los porcentajes de: carbono 89.1%, oxígeno 10.5% y una pequeña presencia de hierro con 0.4%; debida a su presencia en la barra de acero usada como catalizador.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO A PARTIR DE CAUCHO APLICANDO PRINCIPIOS DE QUÍMICA VERDE

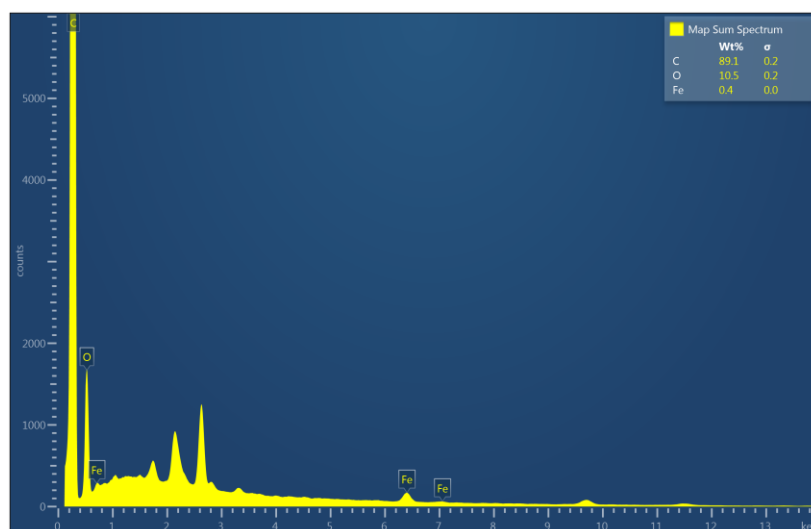


Figura 26. Análisis EDS a 800°C del TC.

En la figura 27 se observa el espectro de la síntesis a 800°C proveniente de la barra de acero. Se puede observar un 85.1% de carbono, 9.9% de oxígeno, 3.6% de hierro y 1.4% de cromo. Los elementos metálicos son relacionados al catalizador.

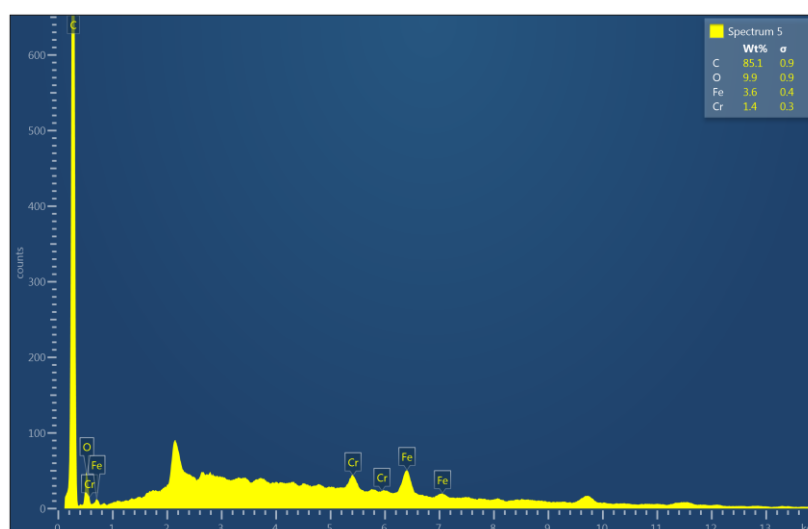


Figura 27. Análisis EDS a 800°C de la BA.

El siguiente EDS realizado a la muestra a 850°C proveniente del tubo de cuarzo puede ser observado en la figura 28. Los porcentajes elementales son: 89.4% de carbono, 8% de oxígeno y 2.6% de hierro.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO A PARTIR DE CAUCHO APLICANDO PRINCIPIOS DE QUÍMICA VERDE

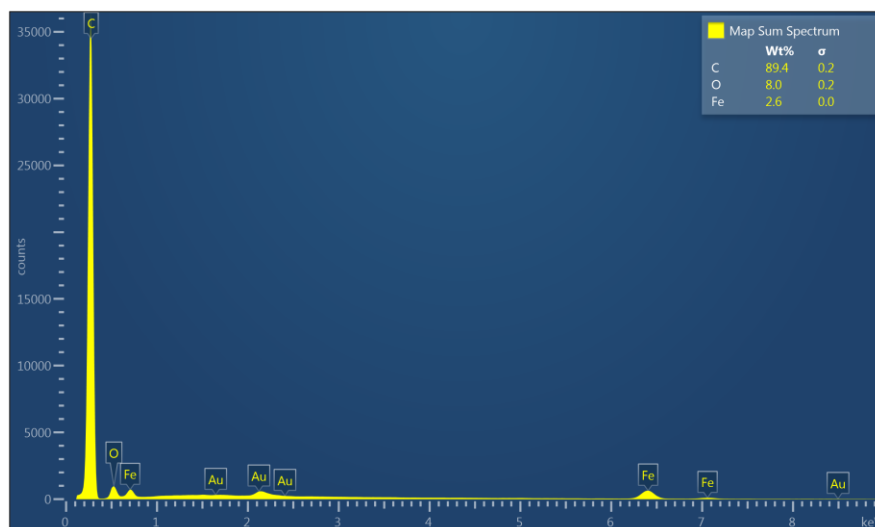


Figura 28. Análisis EDS a 850°C del TC.

Por último, el análisis elemental de la muestra a 850°C recolectada de la barra de acero se puede observar en la figura 29, obteniendo porcentajes de carbono, oxígeno, hierro y cromo de 88.8%, 10.1%, 0.9% y 0.2% respectivamente.

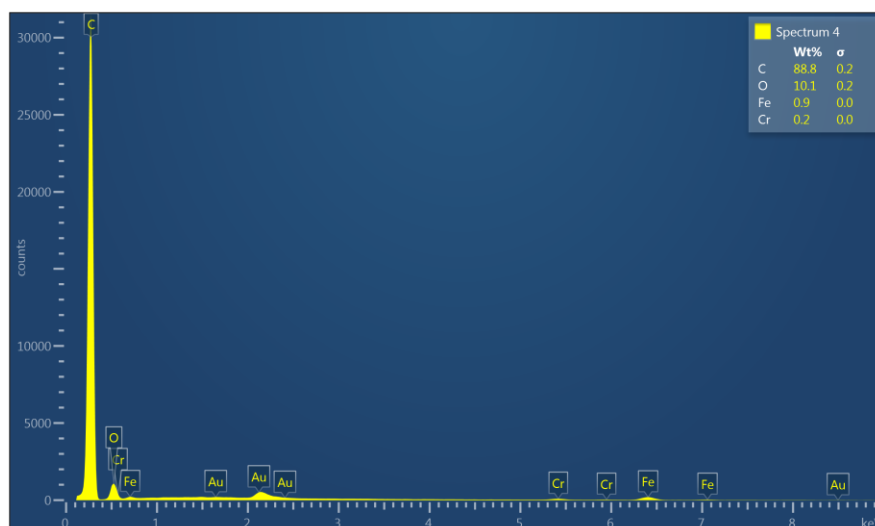


Figura 29. Análisis EDS a 850°C de la BA.

La presencia de oro en los espectros de las figuras 28 y 29 se puede explicar debido a que esas muestras fueron recubiertas con oro para su adecuado análisis.

4.2 Caracterización de muestras sintetizadas a partir del uso de dos hornos tubulares

4.2.1 Caracterización por SEM del proceso de síntesis con dos hornos

Las muestras provenientes de la barra de acero y el tubo de cuarzo utilizando el método de CVD con dos hornos fueron caracterizadas por SEM para observar las estructuras formadas. En la muestra proveniente del tubo de cuarzo y sintetizada a 850°C (figura 30) pueden observarse estructuras tipo esféricas con diámetros de alrededor de 1000 nm. Por otro lado, en la muestra proveniente de la barra de acero a 850°C las estructuras también son de tipo esféricas pero esta vez con diámetros que oscilan entre los 400 y los 800 nm, estas esferas pueden ser observadas en la figura 31.

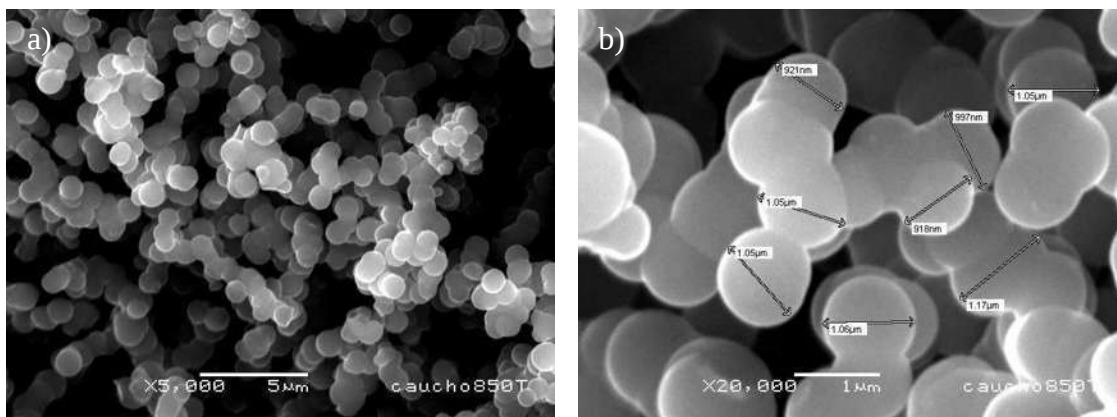


Figura 30. Micrografías a 850°C recolectadas del TC a) x5,000 b) x20,000

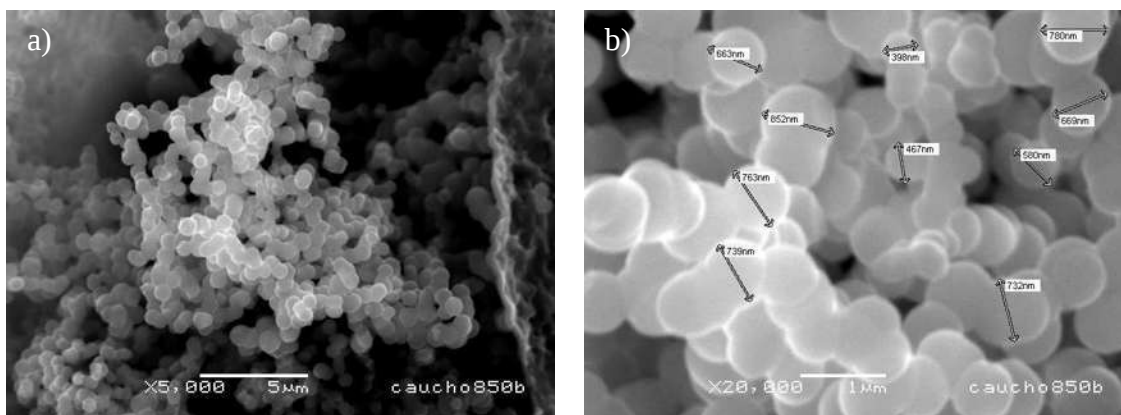


Figura 31. Micrografías a 850°C recolectadas de la BA a) x5,000 b) x20,000

En las micrografías de las figuras 32-35 que representan las temperaturas de 800 y 850°C de la barra de acero y el tubo de cuarzo, se observaron esferas sólidas con diferentes diámetros y en algunos casos con un efecto de coalescencia.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO A PARTIR DE CAUCHO APLICANDO PRINCIPIOS DE QUÍMICA VERDE

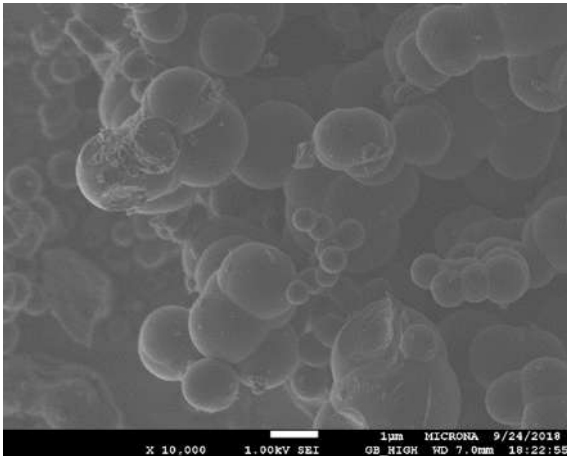


Figura 32. Micrografía a 800°C de la BA.

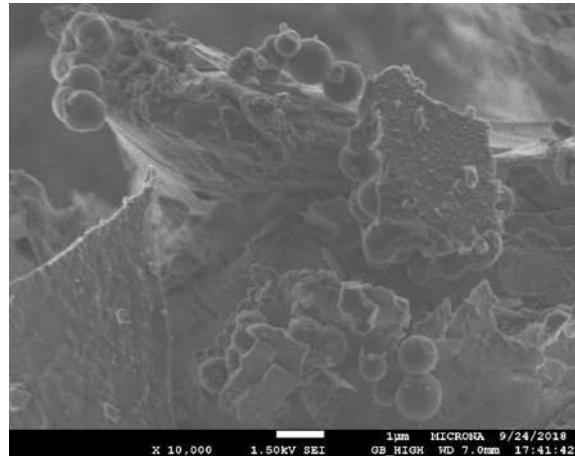


Figura 33. Micrografía a 800°C del TC.

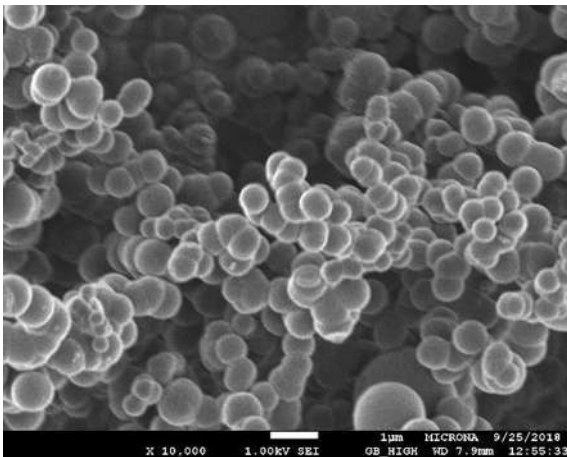


Figura 34. Micrografía a 850°C de la BA.

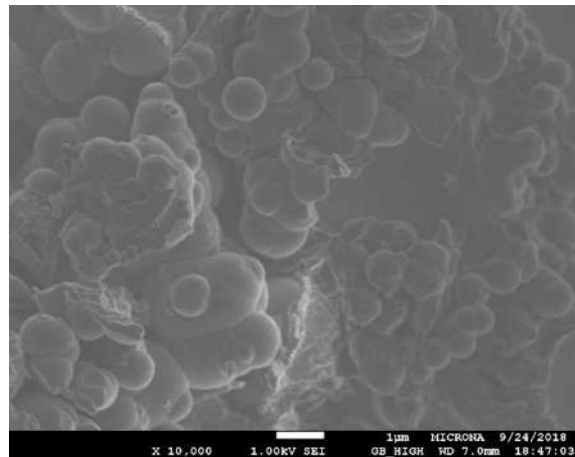


Figura 35. Micrografía a 850°C del TC.

4.3 Corridas del Diseño de Experimentos

Debido a las condiciones experimentales utilizadas, la cantidad de muestra resultante, la morfología de las nanoestructuras y la pureza de estas presentó variabilidad. Considerando esta situación se planteó realizar el DOE de Taguchi con la finalidad de obtener la configuración óptima de factores que garantice una mayor cantidad de nanomateriales (masa), el menor diámetro de nanoesferas y el mayor porcentaje de carbono en las muestras.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO A PARTIR DE CAUCHO APLICANDO PRINCIPIOS DE QUÍMICA VERDE

4.3.1 Resultados primer DOE

Se realizaron todas las corridas para el primer diseño de experimentos (L4) con cada uno de los factores y niveles propuestos, obteniendo los siguientes resultados de peso en miligramos de cada una de las muestras resultantes (sumando tanto la muestra del tubo de cuarzo como de la barra de acero) en la síntesis como se muestra en la última columna de la tabla 11.

Tabla 11. Peso de las muestras de cada experimento para el primer DOE.

Corridas	A (Temperatura síntesis)	B (Tiempo reacción)	C (Hornos utilizados)	Muestra en miligramos
1	800°C	60 min	1	32.6
2	800°C	30 min	2	53.5
3	850°C	60 min	2	23.2
4	850°C	30 min	1	79.5

4.3.1.1 Análisis e interpretación de resultados del primer DOE

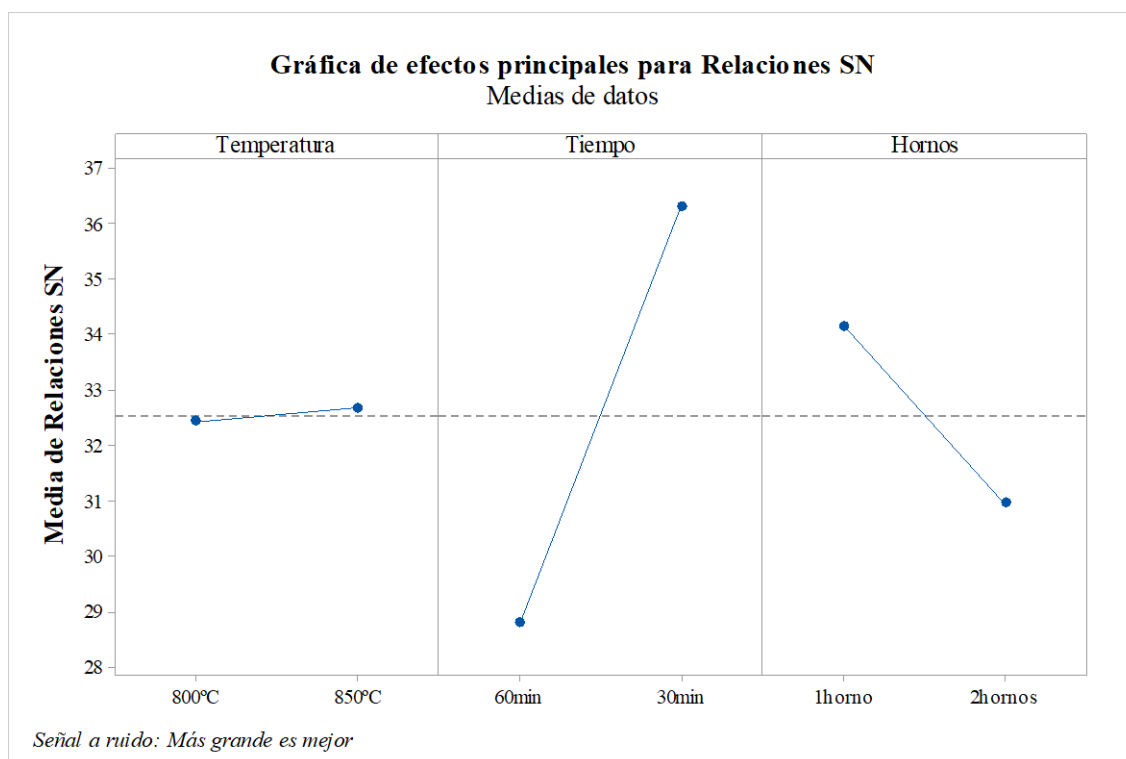
Una vez obtenidos los datos de respuesta del peso de la muestra en miligramos de las cuatro corridas experimentales, la información fue analizada usando Minitab 18 con la finalidad de determinar la configuración óptima de factores y niveles que garantice una mayor cantidad de muestra al realizar el experimento. A partir de este objetivo se empleó la condición “más grande es mejor” que trabaja con la Ecuación 1 descrita como sigue:

“Mayor cantidad de muestra obtenida es mejor”:

$$S/N = -10 \log_{10} \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{\bar{Y}_i^2} \right]$$

La gráfica de efectos principales que muestra las relaciones señal-ruido del experimento se muestra en la gráfica 1, en la cual podemos observar que el factor que menos afecta en el experimento es el factor referente a la temperatura de síntesis. Por otro lado, el factor que más afecta es el factor que representa el tiempo de síntesis. Finalmente, podemos observar el último de los factores, el factor que está determinado por el número de hornos utilizados, y se puede observar que tiene una relación señal ruido que afecta medianamente el resultado del experimento.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO A PARTIR DE CAUCHO APLICANDO PRINCIPIOS DE QUÍMICA VERDE



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

Tabla 12. Tabla de respuesta para las relaciones de señal a ruido del primer DOE.

Respuesta vs. Temperatura, Tiempo, Hornos "Más grande es mejor"			
Nivel	Temperatura	Tiempo	Hornos
1	32.42	28.79	34.14
2	32.66	36.29	30.94
Delta	0.24	7.50	3.20
Clasificación	3	1	2

El diseño de Taguchi también muestra el análisis para las relaciones de señal a ruido tomando en cuenta la condición "más grande es mejor" clasificando los factores del 1 al 3, siendo el 1 el que más afecta los resultados del experimento y el 3 el que menos afecta. De esta manera es posible interpretar el orden de los niveles necesarios para optimizar la síntesis de nanoestructuras de carbono [79] utilizando la gráfica 1 en donde los valores más grandes de cada nivel son los óptimos, obteniendo la serie 2,2,1; 850°C, 30 minutos de reacción y un solo horno.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO A PARTIR DE CAUCHO APLICANDO PRINCIPIOS DE QUÍMICA VERDE

4.3.2 Resultados segundo DOE

La intención de minimizar el diámetro de las nanoesferas es con la finalidad de poder controlar de mejor forma la síntesis y su tamaño ya que actualmente es uno de los problemas; controlar el tamaño de los CNM's. En este DOE se analizó la muestra recolectada en cada una de las corridas mediante la microscopía electrónica de barrido, de esta forma se obtuvieron sus micrografías a diferentes aumentos. Calculando el tamaño de muestra de una población infinita utilizando la ecuación 4 con un nivel de confianza del 90% que equivale a 1.645, un error de 10% y tomando la probabilidad de que 2 muestras de 8 sintetizadas no generaron esferas muy bien formadas, se propuso una probabilidad de ocurrencia de 0.75.

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

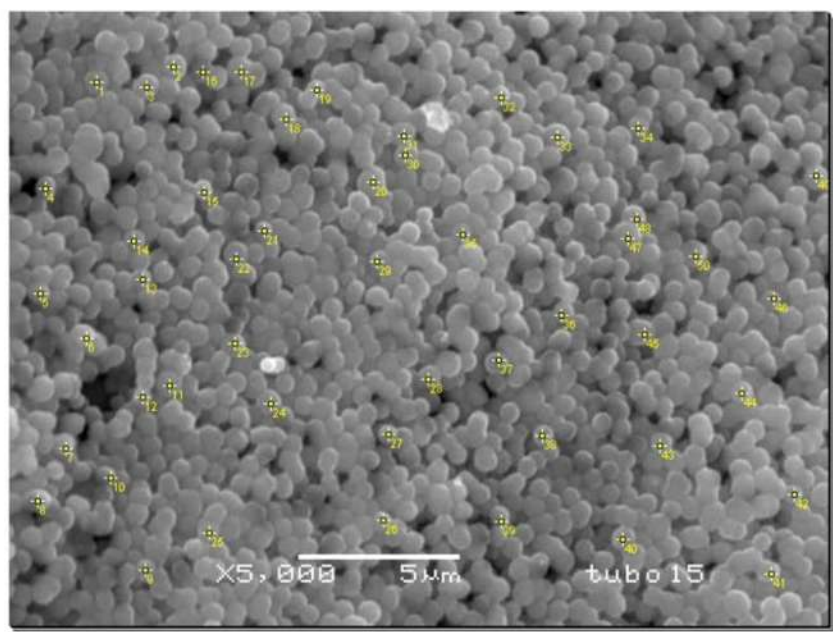
Donde: n= tamaño de la muestra;
 Z_{α} = estadístico que depende del nivel de confianza;
 p= probabilidad de ocurrencia del evento;
 q= probabilidad de no ocurrencia del evento;
 e= error de estimación máximo aceptado.

Basándose en el tamaño de muestra fue posible contabilizar el diámetro de 50 esferas de cada muestra los cuales pueden observarse en la tabla 14. Todas las micrografías utilizadas para calcular los diámetros fueron a 5,000 aumentos para estandarizarlas. Los resultados para las corridas pueden observarse en la última columna de la tabla 13; los tamaños presentados son una media estadística de las nanoesferas en nm.

Tabla 13. Diámetros de nanoesferas para el segundo DOE.

Corridas	A (Temperatura síntesis)	B (Tiempo reacción)	C (Hornos utilizados)	D (Muestra proveniente)	Tamaño de nanoesferas (nm)
1	800°C	60 min	1	Barra	511.32
2	800°C	60 min	2	Tubo	704.73
3	800°C	30 min	1	Tubo	672.81
4	800°C	30 min	2	Barra	876.10
5	850°C	60 min	1	Tubo	728.60
6	850°C	60 min	2	Barra	998.90
7	850°C	30 min	1	Barra	834.77
8	850°C	30 min	2	Tubo	978.81

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO A PARTIR DE CAUCHO APLICANDO PRINCIPIOS DE QUÍMICA VERDE



Corrida 3

Figura 36. Proceso de medición de nanoesferas.

El proceso de medición de las nanoesferas se llevó a cabo mediante el uso del software ImageJ; una imagen del proceso de medición de las nanoesferas puede observarse en la figura 36. Las micrografías para cada una de las corridas se presentan en las figuras 37-44, obteniendo morfologías de esferas en unos casos más definidas que en otros.

Tabla 14. Diámetros de nanoesferas por corrida para el tercer DOE.

Diámetros de nanoesferas por corrida (en nm)								
#esfera	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3	Corrida 4	Corrida 5	Corrida 6	Corrida 7	Corrida 8
1	279.50	638.17	680.92	1602.76	857.80	1248.12	1077.48	1080.80
2	253.10	828.50	710.47	1171.68	818.77	1195.39	769.86	1100.21
3	288.82	684.99	694.87	1299.30	586.81	1017.74	1175.74	1061.34
4	251.55	724.50	532.83	609.14	836.42	845.38	806.36	1494.52
5	384.14	578.67	609.61	556.59	837.82	2616.71	849.31	1418.46
6	266.79	541.37	700.20	584.05	752.32	995.96	822.41	1511.91
7	165.09	945.82	619.81	568.35	642.58	868.01	915.68	885.87
8	871.06	697.08	761.29	504.08	901.86	734.59	644.65	552.22

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO A PARTIR DE CAUCHO APLICANDO PRINCIPIOS DE QUÍMICA VERDE

9	344.85	765.62	628.90	581.07	967.90	1084.06	1055.25	773.35
10	318.96	943.97	616.32	725.94	642.58	707.99	933.78	898.43
11	283.97	769.24	807.47	865.49	601.24	673.99	584.52	694.94
12	255.83	652.73	540.13	686.01	574.74	1076.63	877.78	1294.35
13	314.29	527.70	611.22	581.07	722.75	672.24	779.98	654.82
14	274.01	471.99	639.40	425.44	642.88	1220.19	887.06	1028.58
15	265.00	578.67	593.01	538.15	920.03	469.13	979.87	1261.48
16	1113.81	607.43	655.43	534.25	975.11	909.65	785.11	783.34
17	276.54	873.49	728.17	576.25	865.71	1133.34	652.18	1065.73
18	893.10	1162.13	699.64	485.08	862.11	784.10	629.88	898.08
19	270.19	851.70	550.19	1036.76	971.11	1223.88	570.03	1211.14
20	283.82	761.51	865.52	506.84	642.58	832.08	971.66	1058.99
21	266.79	578.67	554.44	592.93	711.61	883.44	692.88	1214.99
22	260.87	684.99	727.63	1050.77	806.31	993.79	470.15	723.46
23	377.81	704.04	758.46	1165.72	531.42	1152.86	567.88	617.15
24	919.26	497.83	732.46	926.86	656.96	1418.74	1093.72	882.00
25	296.32	530.33	633.24	1002.97	768.71	940.13	1026.48	588.76
26	303.27	766.98	652.73	1500.23	828.47	562.86	813.98	2209.02
27	618.25	941.76	616.32	953.51	710.52	340.46	614.88	1510.26
28	1194.87	530.99	680.92	892.81	749.99	763.86	556.69	1776.13
29	272.44	481.48	540.13	1194.04	711.61	638.17	572.60	917.28
30	509.92	525.72	752.24	1642.87	824.70	950.90	960.67	694.94
31	1187.62	635.43	724.66	970.16	945.92	1477.69	877.03	865.98
32	394.79	898.64	563.20	951.32	927.83	1067.32	899.36	607.49
33	316.71	850.89	788.08	997.40	876.45	817.36	892.44	723.46
34	273.29	638.17	615.69	1218.28	1148.29	590.36	1021.94	675.41
35	253.37	601.67	593.67	821.75	627.24	1961.90	513.24	954.85
36	300.71	543.94	733.26	953.15	632.80	1272.04	723.69	937.75
37	353.33	607.43	625.78	1399.39	826.35	991.82	883.01	718.28
38	1295.74	936.94	621.07	714.34	363.92	1103.93	548.27	892.52
39	439.20	932.85	667.56	781.37	545.89	1658.61	651.59	1198.48
40	422.00	1032.05	658.70	1200.15	432.86	989.05	579.06	923.03

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO A PARTIR DE CAUCHO APLICANDO PRINCIPIOS DE QUÍMICA VERDE

41	1003.83	733.58	584.69	533.60	592.43	800.66	1077.73	876.34
42	1257.61	486.51	671.95	1119.42	848.67	1308.47	1157.81	970.36
43	223.60	966.21	729.78	743.47	555.79	1278.80	771.90	1112.58
44	285.98	601.67	775.81	834.36	693.31	621.07	917.97	675.80
45	1201.83	519.72	559.71	968.72	432.86	851.84	1037.59	573.54
46	1121.11	606.85	882.55	772.41	868.63	582.01	1101.64	909.74
47	309.70	609.14	702.71	664.35	503.19	566.67	885.69	840.63
48	354.16	660.15	756.13	910.95	434.65	892.92	993.83	755.56
49	295.95	592.93	826.41	859.03	568.26	989.45	1000.82	795.36
50	1601.02	933.59	664.92	1030.36	681.41	1168.72	1065.61	1070.84
Media	<u>511.32</u>	<u>704.73</u>	<u>672.81</u>	<u>876.10</u>	<u>728.60</u>	<u>998.90</u>	<u>834.77</u>	<u>978.81</u>

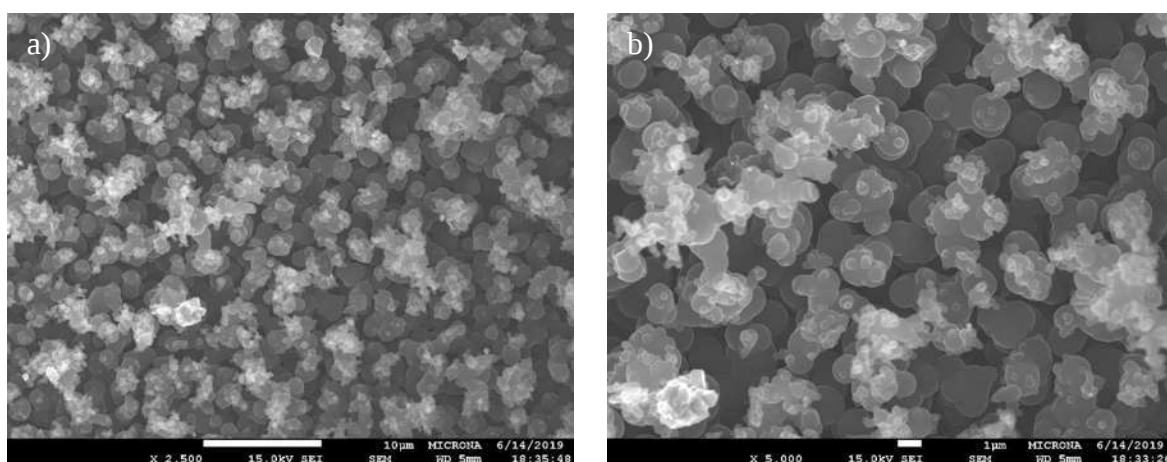


Figura 37. Micrografía corrida 1 a) x2,500 b) x5,000

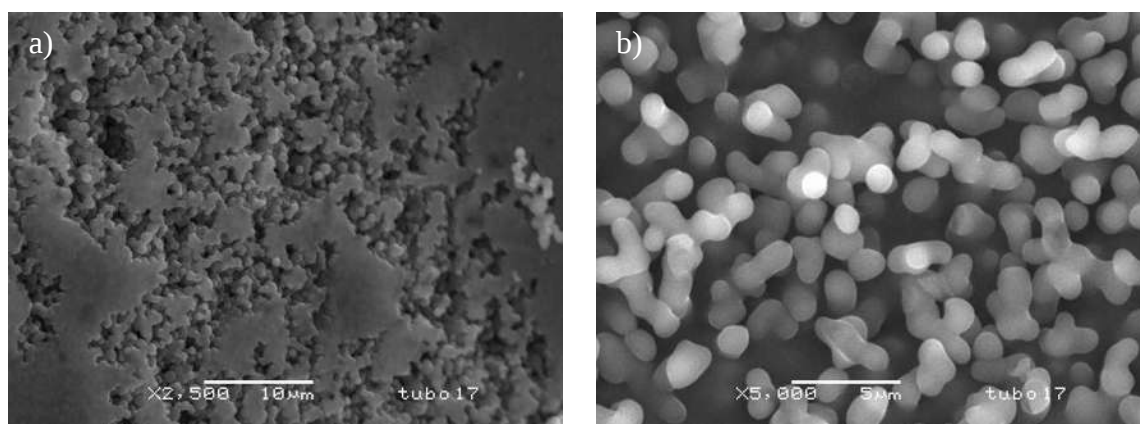


Figura 38. Micrografía corrida 2 a) x2,500 b) x5,000

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO A
PARTIR DE CAUCHO APLICANDO PRINCIPIOS DE QUÍMICA VERDE

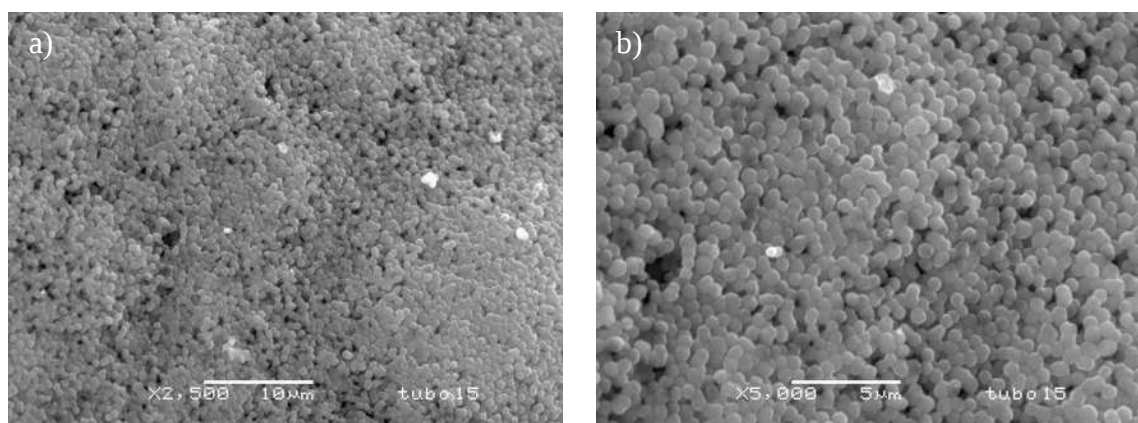


Figura 39. Micrografía corrida 3 a) x2,500 b) x5,000

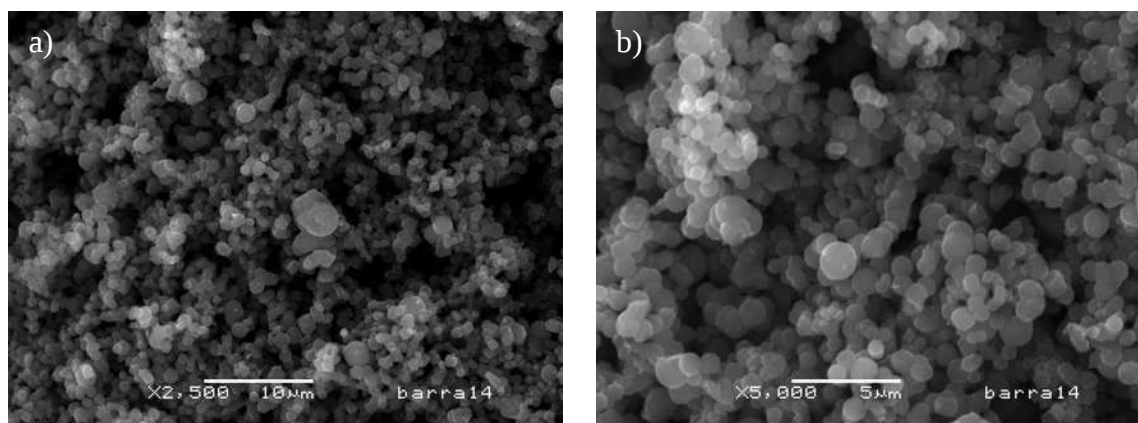


Figura 40. Micrografía corrida 4 a) x2,500 b) x5,000

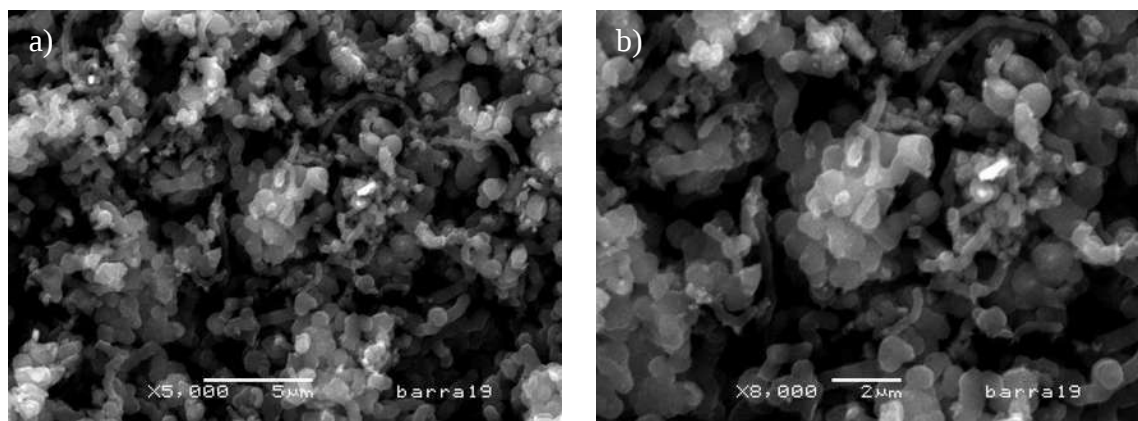


Figura 41. Micrografía corrida 5 a) x5,000 b) x8,000

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO A PARTIR DE CAUCHO APLICANDO PRINCIPIOS DE QUÍMICA VERDE

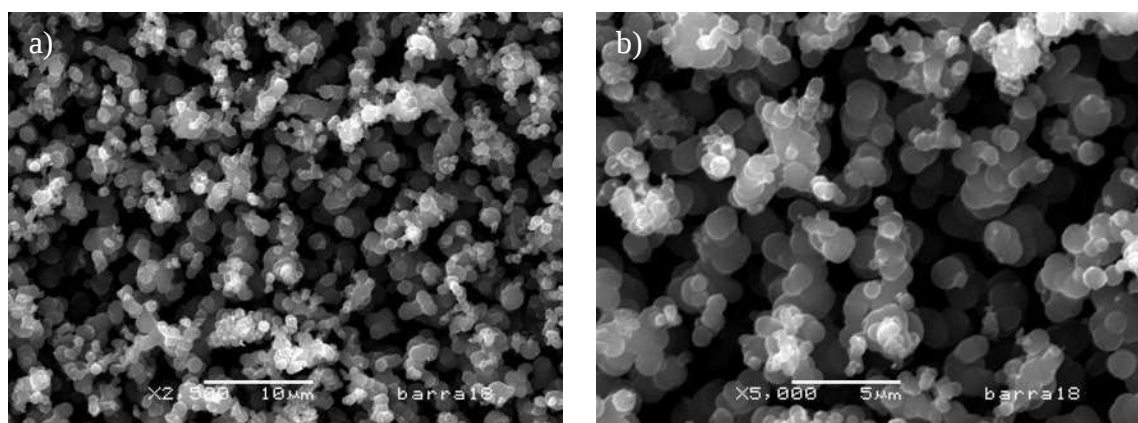


Figura 42. Micrografía corrida 6 a) x2,500 b) x5,000

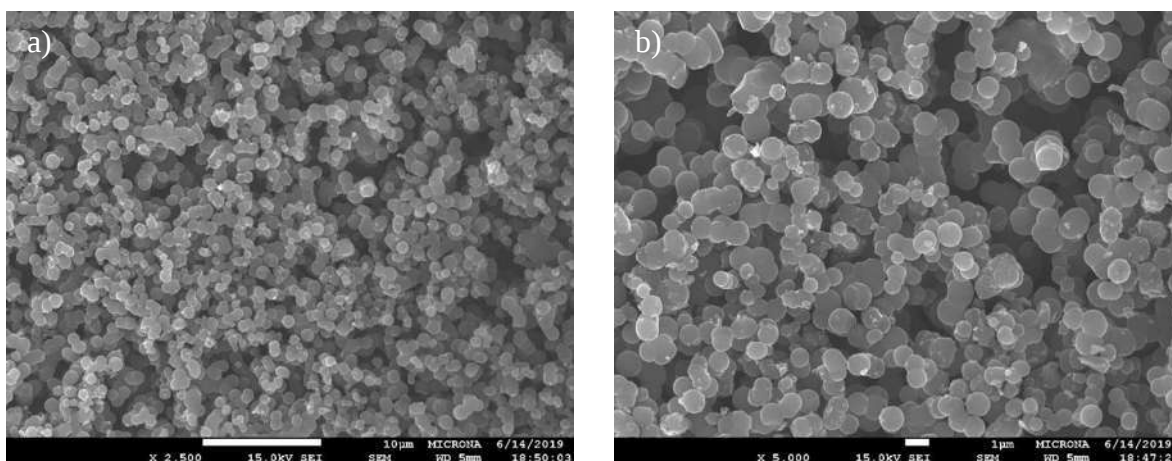


Figura 43. Micrografía corrida 7 a) x2,500 b) x5,000

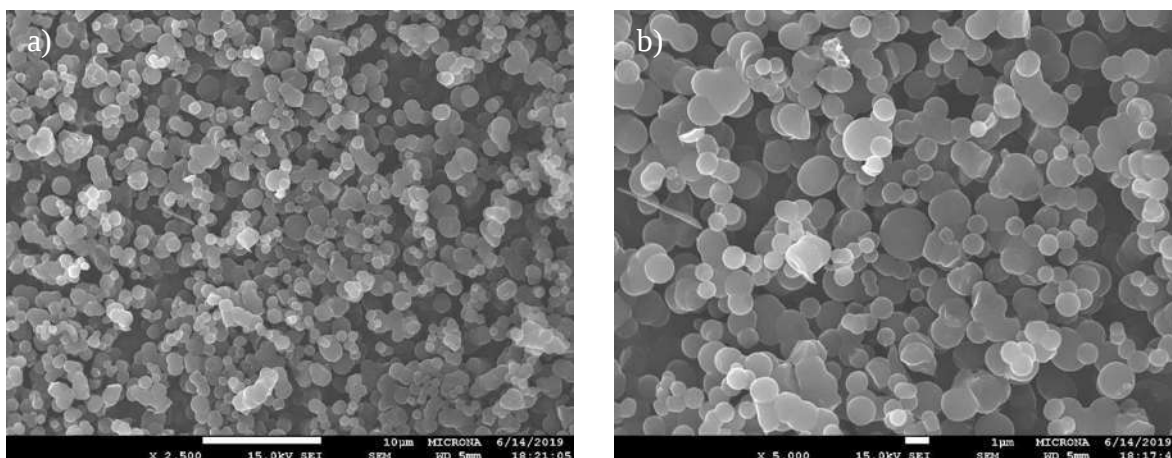


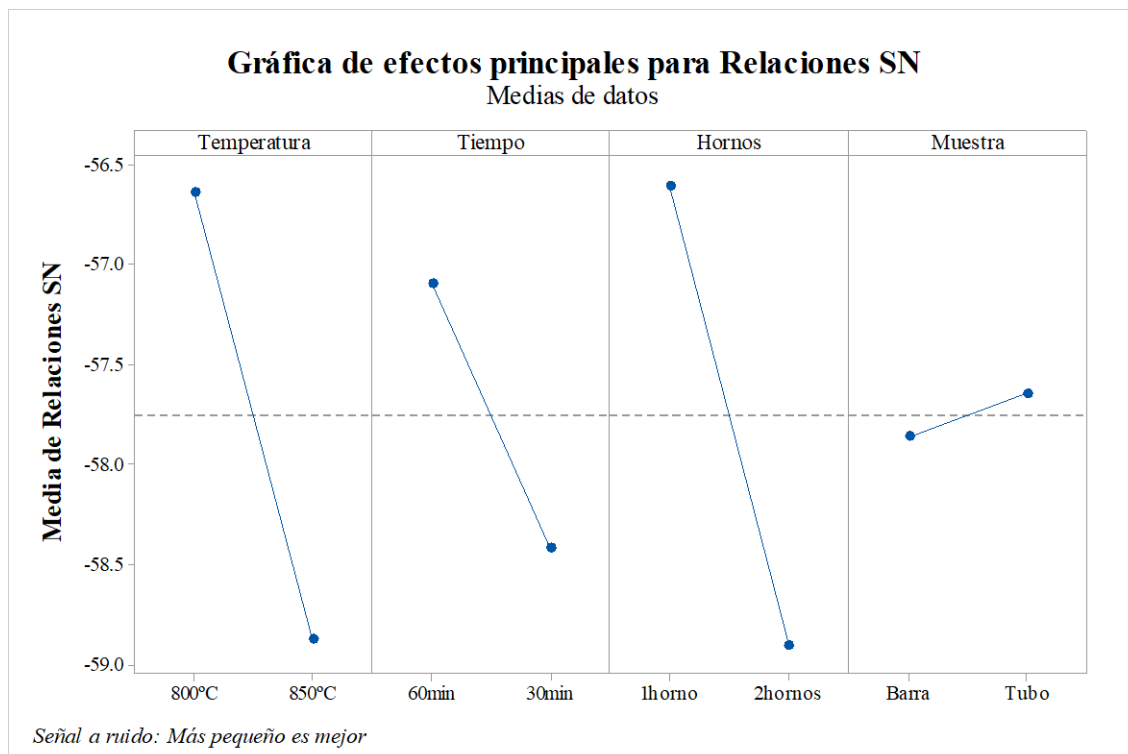
Figura 44. Micrografía corrida 8 a) x2,500 b) x5,000

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO A PARTIR DE CAUCHO APLICANDO PRINCIPIOS DE QUÍMICA VERDE

4.3.2.1 Análisis e interpretación de resultados 2do DOE

Las medias de los diámetros de las esferas del segundo DOE fueron analizadas mediante el software Minitab 18, de esta forma fue posible determinar la configuración óptima de factores para obtener el menor diámetro de esferas de carbono. La condición que fue establecida para el diseño fue “más pequeña es mejor” que trabaja con la Ecuación 2 para determinar la condición de “menor tamaño de esferas es mejor”; usando el software de Minitab 18.

En la gráfica 2 se pueden observar las relaciones señal-ruido del experimento. Se observa que el factor que menos afecta el experimento es el factor de muestra proveniente, referente a las muestras del tubo de cuarzo o la barra de acero. Por otro lado, el segundo factor que menos afecta es el que representa el tiempo de síntesis. El factor de temperatura de síntesis por otro lado es uno de los factores que más afecta en los diámetros de las esferas. Por último, el factor determinado por el número de hornos utilizados representa el factor que más afecta el resultado del experimento, teniendo una diferencia delta mayor pero casi en igual medida que el de la temperatura de síntesis.



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

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO A PARTIR DE CAUCHO APLICANDO PRINCIPIOS DE QUÍMICA VERDE

Tabla 15. Respuesta para relaciones de señal a ruido segundo DOE.

Respuesta vs Temperatura, Tiempo, Hornos, Muestra “Más pequeño es mejor”				
Nivel	Temperatura	Tiempo	Hornos	Muestra
1	-56.64	-57.09	-56.60	-57.86
2	-58.87	-58.41	-58.90	-57.65
Delta	2.24	1.32	2.30	0.22
Clasificar	2	3	1	4

El análisis para las relaciones de señal a ruido tomando en cuenta la condición “más pequeño es mejor” clasificó los factores del 1 al 4, en donde el número de hornos representó el factor que más afecta el resultado del experimento, seguido de la temperatura de síntesis y el tiempo de reacción, por último, el origen de la muestra ya sea del tubo o la barra de acero no influye en gran medida en las dimensiones de las esferas sintetizadas. Interpretando el orden de los niveles necesarios para obtener esferas de carbono con un diámetro menor, tenemos la serie 1,1,1,2; 800°C, 60 minutos de reacción, un solo horno y la muestra proveniente del tubo de cuarzo.

4.3.3 Resultados tercer DOE

Para obtener los porcentajes de carbono presentes en cada corrida del tercer DOE las muestras fueron analizadas por medio de un espectrómetro de energía dispersa (EDS) adjunto al mismo microscopio electrónico de barrido (SEM) con el que se realizaron las micrografías del segundo DOE. Los porcentajes de carbono presentes en cada una de las muestras sintetizadas se presentan en la última columna de la tabla 16.

Tabla 16. Porcentaje atómico de carbono para cada experimento del tercer DOE.

Corridas	Temperatura síntesis	Tiempo reacción	Hornos utilizados	Muestra proveniente	Porcentaje atómico de carbono
1	800°C	60 min	1	Barra	95.2
2	800°C	60 min	2	Tubo	93.1
3	800°C	30 min	1	Tubo	91.8
4	800°C	30 min	2	Barra	91.6
5	850°C	60 min	1	Tubo	92.6

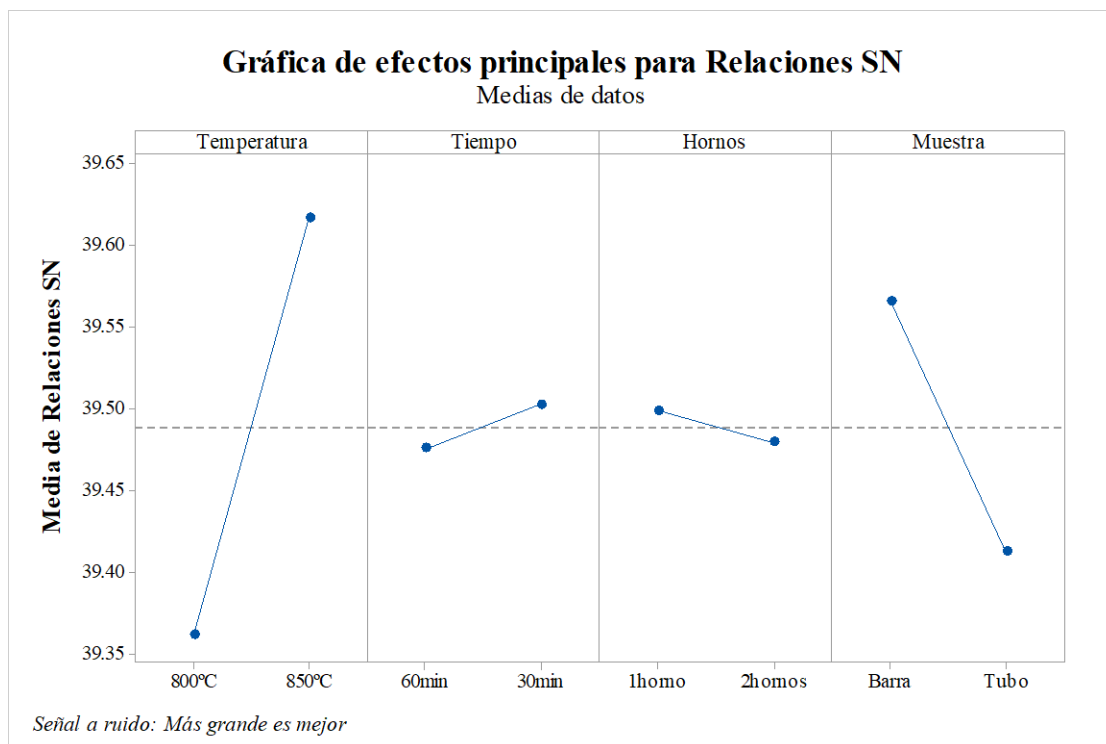
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO A PARTIR DE CAUCHO APLICANDO PRINCIPIOS DE QUÍMICA VERDE

6	850°C	60 min	2	Barra	95.7
7	850°C	30 min	1	Barra	98.1
8	850°C	30 min	2	Tubo	96.4

4.3.3.1 Análisis e interpretación de resultados 3er DOE

Los porcentajes atómicos de carbono de las muestras del tercer DOE también se analizaron con el software Minitab 18, de esta forma se determinó la configuración óptima para este diseño; recordando que lo que se busca es una mayor cantidad de carbono en las muestras. La condición que fue establecida para el diseño fue “más grande es mejor” al igual que con el primer diseño.

Se pueden observar en la gráfica 3 las relaciones señal-ruido de este experimento, observando que los factores que menos afectan al experimento son el tiempo y la cantidad de hornos utilizados ya que se encuentran más cerca de la media de las relaciones señal-ruido. El factor que afecta medianamente el proceso de síntesis es el referente a si la muestra es proveniente del tubo de cuarzo o de la barra de acero. Por último, la temperatura de síntesis es el factor que más afecta.



Gráfica 3. Gráfica de los efectos principales para las relaciones señal-ruido del 3er DOE.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO A PARTIR DE CAUCHO APLICANDO PRINCIPIOS DE QUÍMICA VERDE

Tabla 17. Respuesta para relaciones de señal a ruido del tercer DOE.

Respuesta vs. Temperatura, Tiempo, Hornos, Muestra “Más grande es mejor”				
Nivel	Temperatura	Tiempo	Hornos	Muestra
1	39.36	39.48	39.50	39.57
2	39.62	39.50	39.48	39.41
Delta	0.25	0.03	0.02	0.15
Clasificar	1	3	4	2

Con ayuda de la tabla 17 es posible determinar los factores necesarios para optimizar el experimento de síntesis y obtener la mayor cantidad de carbono en las muestras, obteniendo la configuración 2,2,1,1; 850°C, 30 min, 1 horno, y la muestra proveniente de la barra de acero.

4.4 Validación de los DOE

De acuerdo con las configuraciones “óptimas” del diseño de experimentos, fue necesario realizar un experimento más para cada uno de los diseños establecidos con la finalidad de validar los resultados obtenidos.

4.4.1 Validación del primer DOE

El proceso de síntesis realizado con las condiciones 2,2,1 (850°C, 30 minutos de reacción y un solo horno) generó un resultado de 121.8 miligramos de muestra obtenida, de esta manera se corroboraron los cálculos realizados mediante el software de Minitab 18, generando un diseño robusto para la obtención de una mayor cantidad de muestra en la síntesis de nanomateriales de carbono utilizando caucho natural como un precursor verde sustentable y optimizando el proceso.

4.4.2 Validación del segundo y tercer DOE

Los procesos de síntesis óptimos se realizaron al segundo y tercer DOE obteniendo los resultados que se muestran en la tabla 18. Asimismo, se realizó una predicción de cada DOE usando las condiciones óptimas obtenidas y el software Minitab obteniendo el promedio esperado del diámetro de las esferas y el porcentaje atómico de carbono en las muestras y comparando la relación señal-ruido obtenida en cada caso.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO A PARTIR DE CAUCHO APLICANDO PRINCIPIOS DE QUÍMICA VERDE

Para el segundo diseño se utilizaron las condiciones 1, 1, 1, 2 (800°C, 60 min, 1 horno y muestra proveniente del tubo de cuarzo) obteniendo una media estadística de diámetros de 494.6 nm, lo que se acerca mucho a la respuesta promedio esperada. La figura 45 muestra las micrografías obtenidas de esta validación del segundo DOE en donde puede observarse que las esferas poseen un tamaño más o menos uniforme, pero con algunas esferas de mayor tamaño, sin embargo, la media estadística de 50 diámetros se acerca al promedio esperado. Por otra parte, el tercer DOE se realizó utilizando las condiciones 2, 2, 1, 1 (850°C, 30 min, 1 horno y la muestra proveniente de la barra de acero) obteniendo un porcentaje atómico de carbono de 97.34 en la muestra, lo cual corresponde a la respuesta esperada.

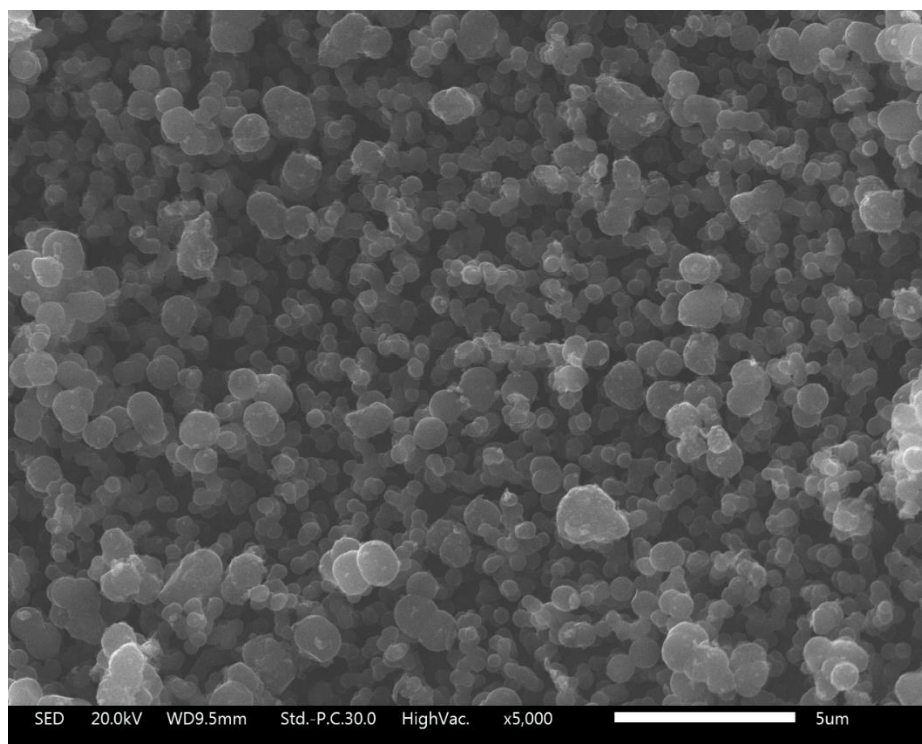


Figura 45. Micrografía del segundo DOE óptimo.

Tabla 18. Respuestas esperadas y obtenidas del segundo y tercer DOE.

	Respuesta promedio esperada	Respuesta obtenida con las condiciones óptimas
Primer DOE	79.5 mg	121.8 mg
Segundo DOE	520.5 nm (diámetro esferas)	494.6 nm (diámetro esferas)
Tercer DOE	96.81 % atómico de carbono	97.34 % atómico de carbono

4.5 Técnicas de caracterización de Materiales

Se realizaron diferentes técnicas de caracterización de materiales a las muestras obtenidas en el principal proceso de síntesis, las muestras obtenidas mediante el diseño de Taguchi y las muestras óptimas resultantes del DOE además del SEM y EDS, las cuales se presentan a continuación.

4.5.1 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier

Se caracterizaron los materiales por FTIR para determinar los grupos funcionales presentes en algunas de las muestras sintetizadas con temperaturas de 800 y 850°C, de la barra de acero, y uno o dos hornos. La figura 46 muestra los espectros obtenidos. Las vibraciones de valencia en los rangos de 3700-3500 cm^{-1} representan las vibraciones de alargamiento de OH libres; las bandas presentes a 2853 y 2926 cm^{-1} corresponden a la vibración en fase y fuera de fase CH_2 respectivamente del grupo metilo de carácter acoplado [80-61]. Las bandas presentes a 2300 y 2380 cm^{-1} son debidas al equipo IR ya que no se realizaron pastillas de bromuro de potasio [81]. A la altura de 1640 cm^{-1} se puede observar la presencia de enlaces dobles $\text{C}=\text{C}$; y en 1463 cm^{-1} se encuentra la vibración de doblaje de tijeras CH_2 que es la más interesante y que usualmente aparece superpuesta con la banda CH_3 del grupo metilo [82-61].

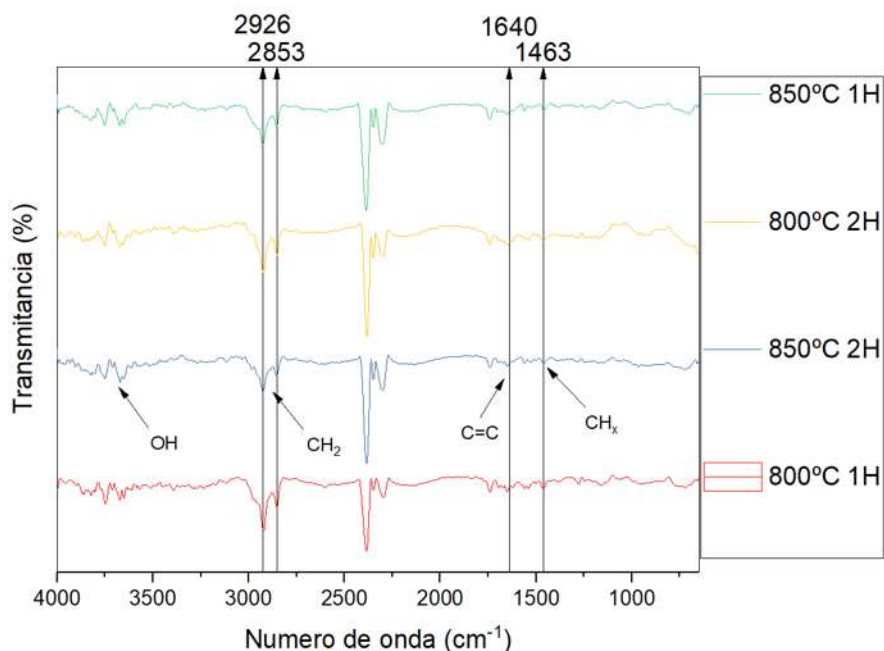


Figura 46. Espectros FTIR con uno y dos hornos.

4.5.2 Espectroscopía Raman

Se realizó la técnica de caracterización de materiales por Raman a las muestras sintetizadas a 800 y 850°C de la barra de acero y el tubo de cuarzo con dos hornos que muestran las figuras 32-35; mismas que se visualizaron en SEM. Se observó la presencia de la banda D alrededor de 1340 cm^{-1} que representa el nivel de defectos que posee la estructura, y la banda G alrededor de 1590 cm^{-1} que representa el grado de grafitización; estas bandas son características de las nanoestructuras de carbono [83-84]. La figura 47 muestra la comparación de los espectros Raman obtenidos con sus respectivas bandas.

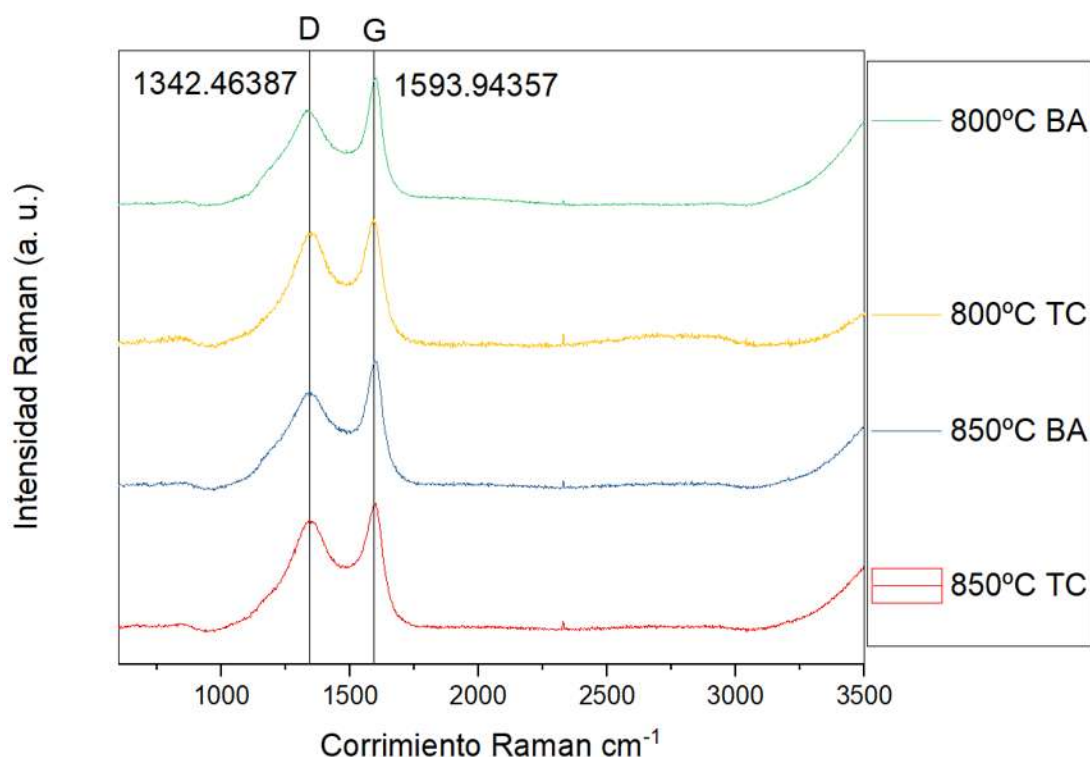


Figura 47. Comparación entre espectros Raman.

Basado en la intensidad de las bandas D y G es posible inferir ciertas cosas, por ejemplo, que una alta intensidad en la banda G sugiere una mayor cantidad de carbonos hexagonales, es decir, una estructura gráfica asociada a enlaces C-C estables; mientras que una mayor intensidad en la banda D se asocia con defectos y enlaces C-C inestables [82], esto significa que existen diferentes estructuras y no solo hexagonales, es decir, que también existen estructuras pentagonales y heptagonales. Asimismo, con la relación I_D/I_G es posible realizar

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO A PARTIR DE CAUCHO APLICANDO PRINCIPIOS DE QUÍMICA VERDE

un cálculo para evaluar el grado del carbono amorfo; una mayor relación ID/IG significa un bajo grado de grafitización, mientras que a una menor relación el grado de grafitización aumenta.

Tabla 19. Hoja de datos Raman.

Muestra	Temperatura	Banda D	Banda G	ID	IG	ID/IG
Barra de acero	800°C	1343.02	1597.87	125.26	145.69	0.860
Tubo de cuarzo	800°C	1345.93	1596.90	115.75	154.84	0.748
Barra de acero	850°C	1348.84	1592.05	93.06	103.88	0.896
Tubo de cuarzo	850°C	1333.33	1599.81	176.44	236.46	0.746

En la tabla 19 se pueden observar los valores de la banda D y G de cada uno de los espectros Raman realizados, pudiendo calcular los valores ID/IG mostrados en la última columna de la misma tabla; esta relación confirma la presencia de defectos causados por hibridaciones sp^3 [80]. En las muestras provenientes del tubo de cuarzo se observa menor cantidad de defectos estructurales basándose en el análisis ID/IG; presentando todas las muestras un grado de grafitización alto debido a que $ID/IG < 1$. Las imágenes 48-51 muestran cada uno de los espectros a detalle y la localización de sus intensidades

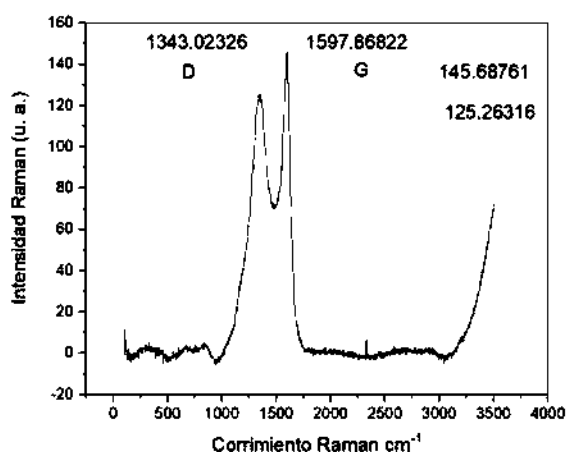


Figura 48. Espectro Raman 800°C BA.

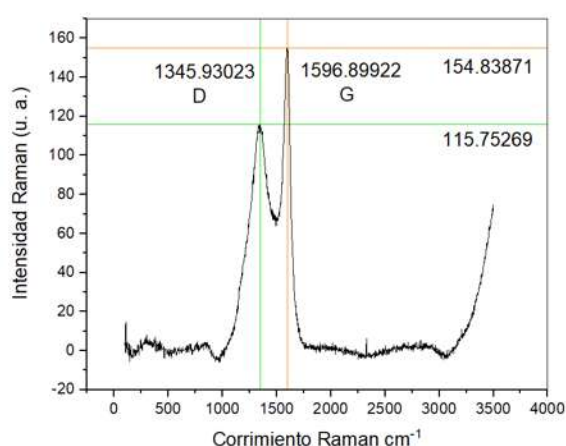


Figura 49. Espectro Raman 800°C TC.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO A PARTIR DE CAUCHO APLICANDO PRINCIPIOS DE QUÍMICA VERDE

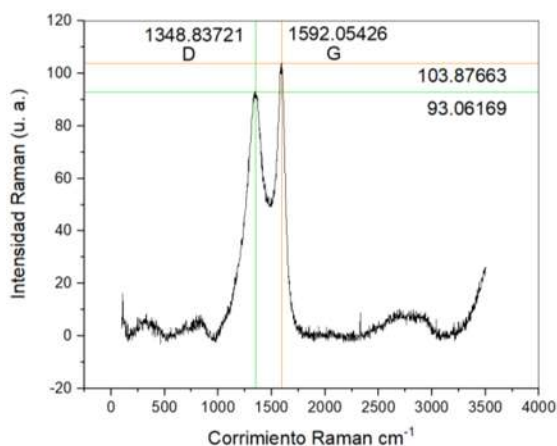


Figura 50. Espectro Raman 850°C BA.

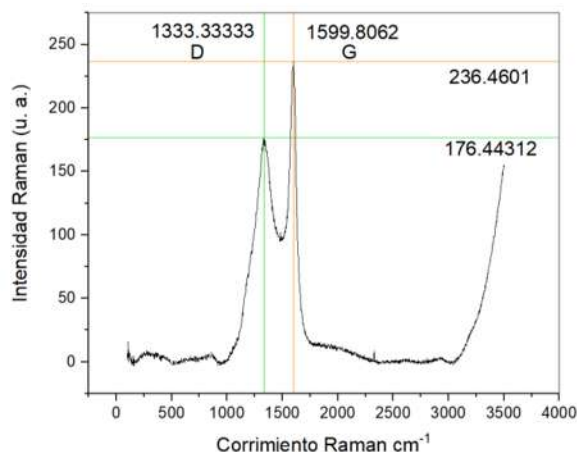


Figura 51. Espectro Raman 850°C TC.

Algunas veces los materiales gráfiticos presentan una fuerte banda Raman en el rango de $2500\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ que se interpreta como una manifestación del comportamiento unidimensional del espectro de fotones en las estructuras de carbono y es llamada G' [80-84], en este caso los espectros Raman no muestran esa banda.

4.5.2.1 Espectroscopía Raman del diseño optimo del primer DOE

En esta sección se presenta el espectro Raman obtenido de la configuración óptima del primer DOE, tanto de la barra de acero como del tubo de cuarzo.

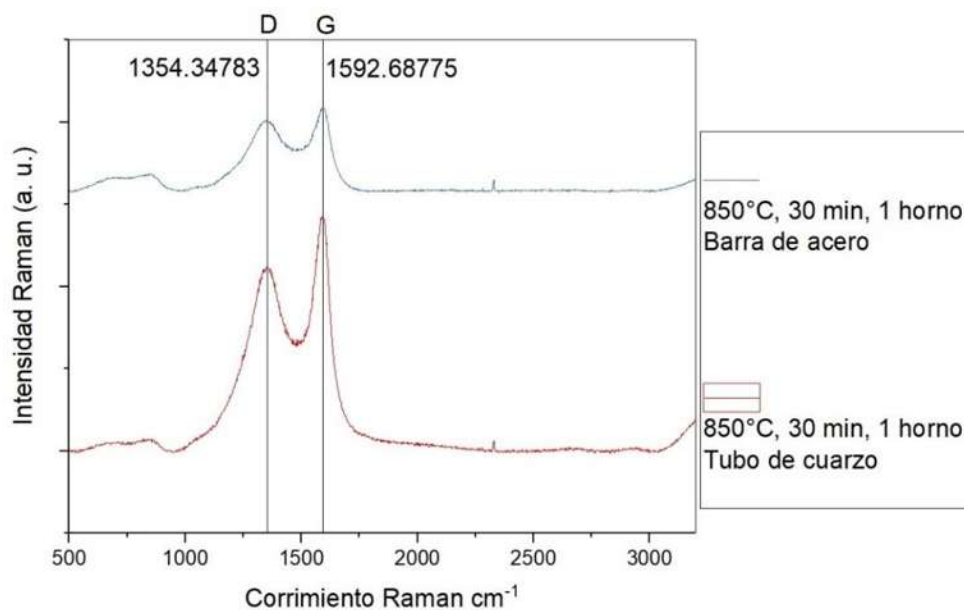


Figura 52. Espectros Raman del diseño optimo del primer DOE.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO A PARTIR DE CAUCHO APLICANDO PRINCIPIOS DE QUÍMICA VERDE

En la figura 52 podemos observar los espectros Raman del diseño óptimo del primer DOE (L4) en donde podemos observar las bandas D y G. Por otro lado, las figuras 53-54 muestran los espectros por separado, de esta forma podemos obtener los valores ID/IG de cada uno de los espectros; estos valores se encuentran en la última columna de la tabla 20.

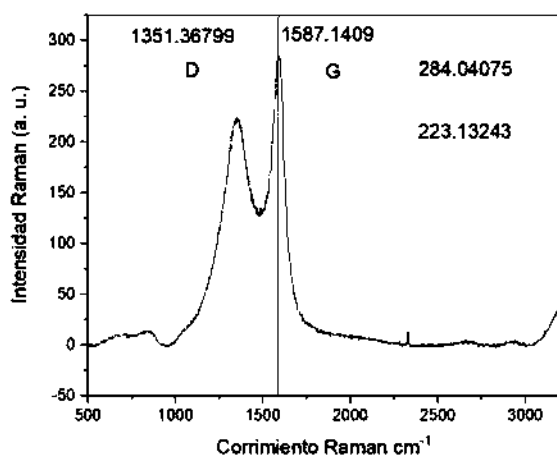


Figura 53. Espectro Raman L4 óptimo TC.

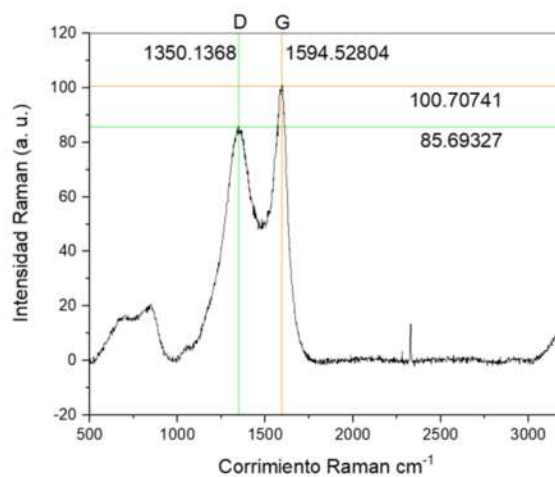


Figura 54. Espectro Raman L4 óptimo BA.

Tabla 20. Hoja de datos Raman DOE L4

Muestra	Temperatura	Banda D	Banda G	ID	IG	ID/IG
Barra de acero	850°C	1350.14	1594.53	85.69	100.71	0.851
Tubo de cuarzo	850°C	1351.37	1587.14	223.13	284.04	0.785

5. CONCLUSIONES

Se realizó la síntesis de nanoestructuras de carbono a partir de caucho aplicando los principios de la química verde, cumpliendo en mayor medida los siguientes: no se generan residuos sólidos secundarios, la economía de los átomos se cumple en gran medida además el método es de un solo paso por lo que se reducen los productos derivados, el caucho natural como precursor es de baja toxicidad, además es materia prima proveniente de recursos renovables, la síntesis se realiza por fase de vapor por lo cual no se usaron disolventes, el consumo de energía por CVD es menor comparado con otros métodos de síntesis, se usa como catalizador una barra AISI 304 reutilizable, se usa presión atmosférica y un gas inerte argón como medio de reacción.

Se obtuvieron las principales condiciones de síntesis para la obtención de nanoestructuras mediante el método de deposición química de vapor. Se procedió a analizar las muestras por medio de SEM y se comprobó la existencia de nanoestructuras de carbono en las muestras. Se realizaron las técnicas de caracterización de materiales como Espectroscopía de Energía Dispersa, Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier y Espectroscopía Raman.

Una vez caracterizadas las muestras, se configuró un diseño de experimentos de Taguchi para evaluar las condiciones de síntesis y los principales factores de influencia en relación con la cantidad de muestra obtenida, el diámetro de los nanomateriales obtenidos y su porcentaje de carbono.

Se sintetizaron nanoestructuras de carbono de acuerdo con los experimentos configurados por el DOE. Se realizó la caracterización de los experimentos sintetizados mediante SEM y EDS.

Se analizaron los resultados obtenidos de cada una de las corridas realizadas con la ayuda del programa Minitab 18 obteniendo las siguientes configuraciones que optimizan cada una de las condiciones dadas:

- Para obtener la mayor cantidad de muestra “primer DOE” las condiciones óptimas fueron 850°C, 30 minutos de reacción y un solo horno.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO A PARTIR DE CAUCHO APLICANDO PRINCIPIOS DE QUÍMICA VERDE

- Para obtener nanomateriales con menor diámetro “segundo DOE” las condiciones óptimas fueron 800°C, 60 minutos de reacción, un solo horno y la muestra proveniente del tubo de cuarzo.
- Para obtener muestras con un mayor porcentaje de carbono “tercer DOE” las condiciones óptimas fueron 850°C, 30 min, 1 horno, y la muestra proveniente de la barra de acero.

Se validaron los experimentos con las condiciones óptimas de cada uno comparando las respuestas esperadas con las obtenidas, obteniendo los siguientes resultados para cada experimento:

- Para el primer DOE se superaron 79.5 mg de muestra esperados, obteniendo 121.8 mg.
- Para el segundo DOE se logró obtener diámetros de 494.6 nm que son diámetros todavía menores que los diámetros esperados (520.5 nm).
- Para el tercer DOE se superó el porcentaje atómico de 96.81 de carbono, obteniendo 97.34 %.

La síntesis de nanomateriales usando caucho natural como fuente de carbono favorece el crecimiento de diferentes morfologías, principalmente nanoesferas de carbono y en algunas condiciones nanotubos de carbono y nanotubos de carbono decorados, confirmando así la hipótesis planteada al inicio de este proyecto de investigación.

Por medio de la técnica de Taguchi fue posible realizar experimentos para probar diferentes condiciones y de esta manera comparar los diferentes escenarios posibles. El diseño de experimentos de Taguchi puede ser desarrollado en la síntesis de nanoestructuras de carbono con la posibilidad de explorar y determinar en qué medida nuevos precursores pueden ser usados con la finalidad de aportar investigaciones novedosas enfocadas al cuidado del medio ambiente y la investigación de los nanomateriales de carbono, pero no limitado solo a estas áreas.

6. ACCIONES DE DIFUSIÓN

Presentación en congresos de:

- First International Conference on Sustainable Water Treatment Using Nanomaterials 2018 colaborando con el tema “Natural Rubber as Carbon Source in Nanospheres Growth Process Through Chemical Vapor Deposition Method”.
- XI International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum 2018, colaborando con el tema “Synthesis and Characterization of Carbon Nanospheres/polymethyl methacrylate Composites”.
- XXVII International Materials Research Congress 2018 con el tema “Synthesis of Carbon Nanostructures from Natural Rubber”.
- Congreso Estatal de Ciencia, Tecnología e Innovación 2018, con el tema “Obtención Sustentable de Nanoestructuras de Carbono”.
- XL Encuentro Nacional de la AMIDIQ 2019, con el tema “Diseño de Experimentos en la Síntesis de Nanoestructuras de Carbono”, además se colaboró en con los temas “Incorporación de Nanotubos de Carbono en Polimetilmetacrilato para la Obtención de Compósitos con Propiedades Mejoradas” y “Análisis de Propiedades de un Compósito a Base de un Polímero Natural y Nanomateriales de Carbono”.
- XXVIII International Materials Research Congress 2019 con el tema “Taguchi’s Design of Experiments in Carbon Nanospheres Synthesis Using Natural Rubber”.

Se colaboró en la publicación de los artículos:

- “Electrical and Mechanical Properties Enhancing of PMMA and PA6 by Functionalized MWCNTs Addition” en la revista indizada MRS Advances que pertenece a JCR.
- “MWCNTs-polymer Composites Characterization Through Spectroscopies: FTIR and Raman” en la revista indizada MRS Advances que pertenece a JCR.

7. REFERENCIAS

1. Morán López J. L., Rodríguez López J. L. (2012). Los Materiales Nanoestructurados: Sus propiedades y aplicaciones en la revolución científica y tecnológica del siglo XXI. Sociedad Mexicana de Física y Fondo de Cultura Económica.
2. C. N. R. Rao, A. K. Cheetham. (2001) Science and technology of nanomaterials: Current status and future prospects. *Journal of Materials Chemistry* Vol 11. pp. 2887-2894.
3. Balandrán, R., Romero, G., Mendoza, A., Sotelo, R. (2008). Nanotubos de carbono y bionanotecnología. Interciencia.
4. Kroto, H. W., Allaf, A. W., Balm, S. P. (1991). C60: Buckminsterfullerene. *Chem. Rev.* 91, 1213-1235.
5. Iijima, S. (1991). Helical Microtubules Graphitic Carbon. *Nature* 354, 56-58.
6. Volder, Michael F. L., Tawfick, Sameh H., Baughman, Ray H., Hart, A. John. (2013). Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications. *Science*. 339, 535-539.
7. Iijima, S., Ichihashi, T. (1993). Single-Shell Carbon Nanotubes of 1nm Diameter. *Nature* 363, 603-605.
8. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov. (2004). Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* Vol 306.
9. Sergey Mikhailov. (2011). Physics and applications of graphene experiments. *Inthech*.
10. Mildred S. Dresselhaus, Paulo T. Araujo. (2010). Perspectives on the 2010 Nobel Prize in Physics for Graphene. Vol. 4, NO. 11 pp. 6297–6302.
11. B. Partoens, F. M. Peeters. (2006). From graphene to graphite: Electronic structure around the K point. *Physical Review B* 74.
12. O.A. Shenderova, V.V. Zhirnov, and D.W. Brenner. (2002). Carbon nanostructures. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* vol 27(3/4) pp. 227–356.
13. A. K. Geim, K. S. Novoselov. (2007). The rise of graphene. *Nature materials*. Vol 6. pp. 183-191.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO A PARTIR DE CAUCHO APLICANDO PRINCIPIOS DE QUÍMICA VERDE

14. Nicolaev, P., Thess, A., Ting Guo., Colbert, D. T., Smalley, R. E. (1997). Fullerene Nanowires. *Pure & Appl. Chem.* 69. pp. 31-34.
15. Peigney, A., Laurent, Ch., Flahaut, E., Bacsa, R. R., Rousset, A. (2001). Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes. *Carbon.* 39. pp. 507-514.
16. Collins, P., Avouris, P. (2000). Nanotubes for Electronics. *Scientific American Inc.* 283. pp. 62-69.
17. Baughman, R., Zakhidov, A., Heer, W. (2002). Carbo Nanotubes-the Route toward Applications. *Science's compass.* 297, 787-792.
18. Gogotsi, Y. (2006) Nanotubes and nanofibers. Taylor and Francis group. pp. 1-10.
19. Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., and Saito, R. (1995). Physics of carbon nanotubes. *Carbon.* 33. pp. 883-891.
20. Amin Termeh Yousefi, Minoru Fukumori, Pandey Reetu Raj, Polin Liu, Lingxiang Fu, Samira Bagheri, Hirofumi Tanaka. (2016). Process on nanoparticle-based carbon nanotube complex: fabrication and potential application. *Rev. Inorg. Chem.*
21. Amit A. Deshmukh, Sabelo D. Mhlanga, Neil J. Coville. (2010). Carbon spheres. *Materials Science and Engineering R* 70. pp. 1–28.
22. Y. Xia, B. Gates, Y. Yin, Y. Lu. (2000). Monodispersed colloidal spheres: old materials with new applications. *Adv. Mater.* 12 pp. 693.
23. M. Inagaki. (1997). Discussion of the formation of nanometric texture in spherical carbon bodies., *Carbon* 31. pp. 711.
24. Serp, R. Feurer, Kalck, Y. Kihn, J.L. Faria, J.L. Figueiredo. (2001). A chemical vapour deposition process for the production of carbon nanospheres. *Carbon* vol 39. pp. 621.
25. D.B. Buchholz, S.P. Doherty, R.P.H. Chang. (2003). Mechanism for the growth of multiwalled carbon-nanotubes from carbon black., *Carbon* vol 41. pp. 1625.
26. Z.L. Wang, Z.C. Wang, J. (1996). Pairing of Pentagonal and Heptagonal Carbon Rings in the Growth of Nanosize Carbon Spheres Synthesized by a Mixed-Valent Oxide-Catalytic Carbonization Process. *Phys. Chem.* 100.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO A PARTIR DE CAUCHO APLICANDO PRINCIPIOS DE QUÍMICA VERDE

27. Z.C. Kang, Z.L. Wang, J. (1996). On Accretion of Nanosize Carbon Spheres Phys. Chem. B 100.
28. C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Leek, J. E. Fischer. (1997). Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique. Nature Vol 388. pp. 756-758.
29. Terrones, M. (2004). Carbon Nanotubes: Synthesis and Properties, Electronic Devices and Other Emerging Applications. Int. Mat. Rev. 49. pp. 325-377.
30. Chen, C., Chen, W., Zhang, Y. (2005). Synthesis of carbon nano-tubes by pulsed laser ablation at normal pressure in metal nano-sol. Physica E. 28. pp. 121-127.
31. W.K. Hsu a, M. Terrones a, j.p. Hare a, H. Terrones b, H.W. Kroto a, D.R.M. Walton. (1996). Electrolytic formation of carbon nanostructures. Chemical Physics Letters 262. pp. 161-166.
32. Wasel, W., Kuwama, K., Reilly, P.T.A., Saito, K. (2007). Experimental characterization of the role of hydrogen in CVD synthesis of MWCNTs. Carbon. 45. pp. 833-838.
33. Mukul Kumar, Yoshinori Ando. (2010). Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production. Journal of Nanoscience and Nanotechnology Vol. 10. pp. 3739-3758.
34. Ming Su, Bo Zheng, Jie Liu. (2000). A scalable CVD method for the synthesis of single-walled carbon nanotubes with high catalyst productivity. Chemical Physics Letters 322. pp. 321-326.
35. Rodríguez, M., Espinoza, G. (2002). Gestión ambiental en América Latina y el Caribe: Evolución, tendencias y principales prácticas. Banco Interamericano de Desarrollo. pp. 15-24.
36. Centi, G., Perathoner, S. (2003). Catalysis and sustainable (Green) Chemistry. Vol. 77. pp. 287-297.
37. Vilches, A., Gil, D. (2013). Creating a sustainable future: Some philosophical and education considerations for chemistry teaching. Sci. & Edu. 22. pp. 1857-1872.
38. Anastas, P., Warner, J. (1988). Green Chemistry: Theory and Practice. Oxford: Oxford University Press.

39. Ramirez, M., Gavilán, A., Martínez, M. (2004). La química verde en México. *Gaseta ecológica* 72. pp. 35-44.
40. Mukul Kumar, Yoshinori Ando. (2007). Carbon Nanotubes from Camphor: An Environment-Friendly Nanotechnology. *Journal of Physics: Conference Series* 61. pp. 643–646.
41. Robert J. Andrews, Catriona F. Smith, Andrew J. Alexander. (2006). Mechanism of carbon nanotube growth from camphor and camphor analogs by chemical vapor deposition. *Carbon* 44. pp. 341–347.
42. Mukul Kumar, Yoshinori Ando. (2003). Single-wall and multi-wall carbon nanotubes from camphor—a botanical hydrocarbon. *Diamond and Related Materials* 12. pp. 1845–1850.
43. M. Sharon., W. K. Hsu., H. W. Kroto., D. R. M. Walton., A. Kawahara., T. Ishihara., Y. Takita. (2002). Camphor-based carbon nanotubes as an anode in lithium secondary batteries. *Journal of power sources* 104. pp. 148-153.
44. Pradip Ghosh, Rakesh A. Afre, T. Soga, T. Jimbo. (2007). A simple method of producing single-walled carbon nanotubes from a natural precursor: Eucalyptus oil. *Materials Letters* 61. pp. 3768–3770.
45. S. Paul, S. K. Samdarshi. (2011). A green precursor for carbon nanotube synthesis. *NEW Carbon Materials* Vol. 26.
46. Rajesh Kumar, Radhey Shyam Tiwari, Onkar Nath Srivastava. (2011). Scalable synthesis of aligned carbon nanotubes bundles using green natural precursor: neem oil. *Nanoscale Research Letters*. pp. 6-92.
47. Pradip Ghosh, T. Soga, Rakesh A. Afre, T. Jimbo. (2008). Simplified synthesis of single-walled carbon nanotubes from a botanical hydrocarbon: Turpentine oil. *Journal of Alloys and Compounds* Vol 462. pp. 289–293.
48. Contreras, J. J., Ambriz, J. M., Gutiérrez, C. J., Granados, F. G., Flores, N., Vásquez, S. R., Mondragón, M. L., García, L., ... Domratcheva, L. (2018). Electrical conductivity and Vickers hardness enhancement by pristine and functionalized MWCNTs incorporation in polycaprolactam matrix. *Journal of materials science: Materials in electronics*.

49. Zhuyin Sui, Qinghan Meng, Xuotong Zhang, Rui Ma and Bing Cao. (2012). Green synthesis of carbon nanotube–graphene hybrid aerogels and their use as versatile agents for water purification. *Journal of Materials Chemistry* Vol. 22. pp. 8767-8771
50. Douglas, R. (2008). Carbon nanotubes gas and vapor sensors. *Angewandte Chemie. Int. Ed.* Vol. 47. pp. 6550-6570.
51. Abdullah A. Alazemi, Vinodkumar Etacheri, Arthur Dysart, Lars-Erik Stacke, Vilas Pol, Farshid Sadeghi. (2015). Ultrasooth Submicron Carbon Spheres as Lubricant Additives for Friction and Wear Reduction. *ACS Appl. Mater. Interfaces*.
52. Rivas M, R. J. (2007). Aplicaciones Actuales y Futuras de los Nanotubos de Carbono. *Informe de Vigilancia Tecnológica* 11. pp. 21-66
53. Michael S. Arnold, Alexander A. Green, James F. Hulvat, Samuel I. Stupp, Mark C. Hersam. (2006). Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation. *Nature nanotechnology* Vol. 1. pp. 60-65.
54. Cintas, I. (2006). Nanotecnología: La revolución industrial del siglo XXI. UCM Madrid. Vol. 2. pp. 11.
55. David Brandon, Wayne D. Kaplan. (2008). *Microstructural Characterization of Materials*. John Wiley & Sons Ltd.
56. Peter W. Hawkes, John C. H. Spence. (2008). *Science of Microscopy*. Springer. pp. 133-272.
57. Frank, L. (2002). *Advances in Scanning Electron Microscopy*. Advances in imaging and electron physics. 123. pp. 327-370.
58. Oatley, C. W. (1981). The early history of the scanning electron microscope. *J. Appl. Phys.* 53. pp. 1-13.
59. Bogner, A., Jouneau, P. H., Thollet, G., Basset, D., Gauthier, C. (2007). A history of scanning electron microscopy developments: Towards “wet-STEM” imaging. *Micron* 38. pp.390-401.
60. Hamada, N., Sawada, S. Oshiyama A. (1992). New One-Dimensional Conductors: Graphitic Microtubules. *Phys. Rev. Lett.* 68. pp. 1579-1581.

61. C. S. Pérez Martínez, P. J. Ortiz del Toro. (2010). Espectroscopía: Introducción/UV-Visible/IR-Raman/Masas. Editorial Félix Varela. La Habana Cuba.
62. Bernhard Schrader. (1995). Infrared and Raman spectroscopy: Methods and applications. VCH.
63. Rakov, E. G., Grishin, D. A., Gavrilov, Yu. 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. pp. 1966-1971.
64. Hussain, S., Jha, P., Chouksey, A., Raman, R., Islam, S.S., Islam, T., Choudhary, P.K., Harsh. (2011). Spectroscopic Investigation of Modified Single Wall Carbon Nanotube. Journal of modern physics. 2. pp. 538-543.
65. Khalid Miah, David K. Potter. (2017). A review of Hybrid Fiber-Optic distributed simultaneous vibration and temperature sensing technology and it's geophysical application. Sensors 17.
66. Ferré, J., Rius, F. X. (2002). Introducción al diseño estadístico de experimentos. Departamento de Química Analítica y Química Orgánica.
67. Napolitano, H. (2010). Diseño de Experimentos. Industria y química Vol 354. pp 62-78.
68. Contreras, J. J., Granados, F. G., Durán, A., Domratheva, L., Flores, N., Gutiérrez, C. J., Aguilar, O., Mondragón, M. L. (2016). Taguchi experimental design in carbon nanomaterials synthesis. IMECE 2016.
69. Jiju Antony, Frenie Jiju Antony. (2001). Teaching the Taguchi method to industrial engineers. MCB University Press. pp. 141-149.
70. Jahanshahi, M., Jabari, R., Raoof, J., Khorram, M. (2009). Optimization of experimental conditions for fabrication of carbon nanotubes based on Taguchi robust design method. International Journal Nanoscience and Nanotechnology. pp 9-17.
71. Santagelo, S., Messina, G., Malara, A., Lisi, N., Dikonimos, T., Capasso, A., Ortolani, L., Morandi, V., Faggio, G. (2013). Taguchi optimized synthesis of Graphene films by copper catalyzed ethanol decomposition. Diamond & Related Materials. pp. 73-78.

72. Park S. H. (1996). Robust design and analysis for quality engineering. Springer, Heidelberg.
73. Navid Amini; Mohammadreza Kalaei; Saeedeh Mazinani; Soheil Pilevar; Seyed-Omid Ranaei-Siadat. (2013). Morphological optimization of electrospun polyacrylamide/MWCNTs nanocomposite nanofibers using Taguchi's experimental design. *Int J. Adv. Manuf. Technol.* Vol 69. pp. 139–146.
74. Ranjit K. Roy. (2010). A Primer on the Taguchi Method. Society of Manufacturing Engineers.
75. Chen, J., et al., (2009). Mesoporous carbon spheres: Synthesis, Characterization and supercapacitance. *Int. J. Electrochem. Sci.* 4. pp. 1063-1073.
76. Yi Zheng Jin, Chao Gao, Wen Kuang Hsu, Yanqiu Zhu, Andrzej Huczko, Michal Bystrzejewski, Martin Roe, ..., David R.M. Walton. (2005). Large-scale synthesis and characterization of carbon spheres prepared by direct pyrolysis of hydrocarbons. *Carbon* 43. pp. 1944-1953.
77. B. C. Satishkumary, Erasmus M. Voglz, A. Govindarajx, C. N. R. Rao. (1996). The decoration of carbon nanotubes by metal nanoparticles. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 29. pp. 3173–3176.
78. Albert G. Nasibulin, Anton S. Anisimov, Peter V. Pikhitsa, Hua Jiang, David P. Brown, Mansoo Choi, Esko I. Kauppinen. (2007). Investigations of NanoBud formation. *Chemical Physics Letters* 446. pp. 109–114.
79. N. H. Bingham, J. M. Fry. (2010). Regression Linear Models in Statistic. 1st edn., pp. 37–42.
80. C. J. Gutiérrez García, J. M. Ambriz Torres, J. J. Contreras Navarrete, F. G. Granados Martínez, D. L. García Ruiz, ..., L. Domratcheva Lvova. (2019). Synthesis of carbon spheres by atmospheric pressure chemical vapor deposition from a serial of aromatic hydrocarbon precursors. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 112. pp. 78–85.
81. M. Moshkovich, M. Cojocar, H.E. Gottlieb, D. Aurbach. (2001) The study of the anodic stability of alkyl carbonate solutions by in situ FTIR spectroscopy, EQCM, NMR and MS. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 497. pp. 84–96.

82. J. M. Ambriz Torres, C. J. Gutiérrez García, J. J. Contreras Navarrete, F. G. Granados Martínez, D. L. García Ruiz, N. Flores Ramírez, ..., L. Domratcheva Lvova. (2019). Synthesis and Characterization of Carbon Spheres/Poly(Methyl Methacrylate) Composites with Enhanced Electrical Conductivity and Vickers Microhardness. *Journal of Electronic Materials*.
83. Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., Saito, R, Jorio, A. (2005). Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Physics Reports* 409. pp. 47-99.
84. S. D. M. Brown, A. Jorio, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus. (2001). Observations of the D-band feature in the Raman spectra of carbon nanotubes. *Physical Review B* 64.