



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**SÍNTESIS DIRECTA DE NANOESTRUCTURAS DE
CARBONO A PARTIR DE BIOGÁS UTILIZANDO
CATALIZADORES BIMETÁLICOS DE COBALTO Y
MOLIBDENO**

**TESIS PRESENTADA POR:
Alexis Pérez Gasquez y Marín**

**A la Facultad de Ingeniería Química como requisito parcial
para obtener el grado de:**

Ingeniero Químico

Asesor:

Dr. Javier Lara Romero

Co-Asesor:

Dr. Rafael Huirache Acuña

Evaluador Externo:

Dr. José Manuel Rivera Garnica

Morelia, Michoacán. Julio del 2019

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	5
ÍNDICE DE TABLAS	7
RESUMEN	8
ABSTRACT	8
1. Introducción	9
2. Antecedentes	13
2.1. Desarrollo de la ciencia del carbono	16
2.2. Descubrimiento de los nanotubos de carbono	18
2.3. Producción de nanotubos de carbono por vías catalíticas	19
2.4. Materiales mesoporosos	20
2.5. El Biogás	22
3. Justificación de la investigación	24
4. Objetivos	25
4.1. Objetivo general	25
4.2. Objetivos particulares	25
5. Marco teórico	26
5.1. Ciencia del carbono	26
5.1.1. Hibridación del carbono	26
5.1.1.1. Hibridación Sp ³ o tetraédrica	26
5.1.1.2. Hibridación Sp ²	26
5.1.1.3. Hibridación Sp	27
5.2. Alótropos del carbono	28
5.2.1. Diamante	28
5.2.2. Grafito	29
5.2.3. Grafeno	29
5.2.4. Fullerenos	30
5.2.5. Nanotubos de carbono	31
5.2.6. Nanotoris	31
5.3. Estructura y clasificación de los nanotubos de carbono	32
5.3.1. Nanotubos de pared sencilla (SWCNT)	32
5.3.2. Nanotubos de doble capa (DWCNT)	32
5.3.3. Nanotubos de pared múltiple (MWCNT)	32
5.4. Propiedades de los nanotubos de carbono	33
5.4.1. Propiedades electrónicas	33
5.4.2. Propiedades mecánicas	33
5.4.3. Propiedades térmicas	34
5.4.4. Propiedades elásticas	34
5.5. Métodos de síntesis de nanotubos de carbono	35

5.5.1. Cámara de descarga de arco	35
5.5.2. Método de ablación laser	36
5.5.3. Método de depósito químico de vapor	37
5.5.4. Método de alta presión (HIPCO)	39
5.5.5. Método de spray pirolisis	39
5.6. Mecanismo del método de depósito químico de vapor	40
5.7. Materiales mesoporosos como soportes catalíticos	42
5.7.1. mallas moleculares mesoporosas	42
5.7.2. el método Sol-Gel	45
5.8. precursor de carbono: Biogás	48
5.8.1. Reactores anaerobios tipo UASB	48
5.8.2. Producción de biogás	49
6. Hipotesis	51
7. Metodología	52
7.1. Preparación de la sílice mesoporosa	53
7.2. Preparación de catalizadores	54
7.3. Activación del catalizador	56
7.4. Síntesis de nanoestructuras de carbono	56
7.4.1. Elección de las variables de reacción	57
7.4.2. Selección del precursor de carbono	57
7.4.3. Selección de la temperatura de reacción	58
7.4.4. Selección del flujo del precursor orgánico	58
7.5. Diseño de experimentos propuestos	58
7.6. Sistema de reducción y reacción	59
7.7. Caracterización de los catalizadores y nanoestructuras de carbono	62
7.8. Configuración del sistema CVD	62
8. Discusión y análisis de resultados	64
8.1. Caracterización de los catalizadores	64
8.1.1. Propiedades texturales de la sílice mesoporosa SBA-15	64
8.1.2. Propiedades texturales del catalizador	64
8.2. Morfología y caracterización	65
8.2.1. Caracterización de la SBA-15 y el catalizador	66
8.3. Fases presentes	70
8.4. Caracterización de las nanoestructuras de carbono	72
8.4.1. Espectroscopia Raman	72
8.4.1.1. Banda G	73
8.4.1.2. Banda G'	73
8.4.1.3. Radial Breathing Mode, RBM	74
8.4.1.4. Banda de defectos D y D'	74
8.4.1.5. Espectros Raman de las muestras analizadas	74
8.4.1.5.1. En función de la temperatura	74

8.4.1.5.2. En función del flujo del precursor orgánico	80
8.4.2. Difracción de Rayos X (XRD)	86
8.4.3. Microscopia electrónica de Transmisión	87
8.4.3.1. Sulfuro de Molibdeno (MoS ₂)	87
8.4.3.2. Nanoestructuras de carbono resultantes	89
9. Conclusiones	97
10. Bibliografía	98

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1. Extracción de carbón en la antigüedad	14
Fig. 2. Horno a base de Carbon para fundir metales	15
Fig. 3. Uso del Carbon en ferrocarriles en el comienzo de la Revolución Industrial	16
Fig. 4. Buckmisterfullereno por Kroto y Samelly	18
Fig. 5. Filamentos de carbono a vistos a través de un Microscopio en 1976	19
Fig. 6. Estructura cristalina de la sílice mesoporosa SBA-15	21
Fig. 7. Principales aplicaciones del Biogás	23
Fig.8. Representación tetraédrica de la hibridación Sp3	26
Fig. 9. Representación de la hibridación Sp2	27
Fig. 10. Representación de la hibridación Sp	28
Fig. 11. Estructura cristalina del diamante	29
Fig. 12. Estructura cristalina del grafito	29
Fig. 13. Estructura cristalina del grafeno	30
Fig. 14. Estructura cristalina del fullereno C60	31
Fig. 15. Estructura cristalina del nanotubo de carbono	31
Fig. 16. Estructura cristalina de los Nanotoris	32
Fig. 17. Estructuras cristalinas de los SWCNT y MWCNT	33
Fig. 18. Sistemas de cámara de descarga de arco eléctrico	36
Fig. 19. Sistema de ablamación laser	37
Fig. 20. Sistema de Deposito Químico de Vapor	38
Fig. 21. Sistema de alta presión (HIPCO)	39
Fig. 22. Sistema de spray pirolisis	40
Fig. 23. Mecanismo de crecimiento catalítico de CNT. a) Crecimiento desde la punta b) Crecimiento desde la base	41
Fig. 24. Fases de la familia de la sílice (M41S)	43
Fig. 25. Arreglo de poros hexagonales típicos de la MCM-41	43
Fig. 26. Estructura del surfactante anfifílico Pluronic P123, X=20, Y=70, Z=20	44
Fig. 27. SBA-15 con canales interconectado por microporos	44
Fig. 28. Metodología del método Sol-Gel	46
Fig. 29. Estructura de una micela	47
Fig. 30. Mecanismo de síntesis del material mesoporoso SBA-15	48
Fig. 31. Diagrama general de un reactor UASB	49
Fig. 32. Resumen de la metodología de este proyecto	52
Fig. 33. Metodología de la preparación del soporte mesoporoso SBA-15	54
Fig. 34. Metodología de la preparación de la fase activa por el método de rellenado por impregnación de poro	55
Fig. 35. Sistema CVD para la reducción de la fase metálica con un flujo de hidrogeno	56
Fig. 36. Sistema CVD para la reducción y reacción	60

Fig. 37. Árbol de válvulas de nuestro sistema CVD	61
Fig. 38. Tubo de cuarzo del horno tubular	62
Fig. 39. Canaleta de calcinación de alúmina	62
Fig. 40. Sistema CVD	63
Fig. 41. Isotherma de adsorción-desorción del catalizador CoMo/SBA-15	65
Fig. 42. Caracterización Raman de la SBA-15 y el catalizador CoMo/SBA-15	66
Fig. 43. Caracterización por Difracción de Rayos X de la SBA-15 y el catalizador CoMo/SBA-15	67
Fig. 44. Micrografías SEM de la SBA-15	68
Fig. 45. Imágenes TEM de la SBA-15	68
Fig. 46. Imágenes TEM del catalizador CoMo/SBA-15	69
Fig. 47. Fases presentes en las partículas metálicas del catalizador	70
Fig. 48. Espectro de difracción de Rayos X del catalizador CoMo/SBA-15	71
Fig. 49. Carta cristalográfica de la fase CoMoO ₄	71
Fig. 50. Picos característicos de Espectroscopia Raman para nanoestructuras de carbono	72
Fig. 51. Espectros Raman característicos de nanoestructuras de carbono con hibridación Sp ²	73
Fig. 52. Espectros Raman para una temperatura de 600°C	74
Fig. 53. Espectros Raman para una temperatura de 650°C	75
Fig. 54. Espectros Raman para una temperatura de 700°C	76
Fig. 55. Espectros Raman para una temperatura de 750°C	77
Fig. 56. Espectros Raman para una temperatura de 800°C	78
Fig. 57. Espectros Raman para una temperatura de 850°C	79
Fig. 58. Espectros Raman a 900°C	80
Fig. 59. Espectros Raman para un flujo de Biogás de 10 ml/min	81
Fig. 60. Espectros Raman para un flujo de Biogás de 7.5 ml/min	82
Fig. 61. Espectros Raman para un flujo de Biogás de 7 ml/min	83
Fig. 62. Espectros Raman para un flujo de Biogás de 5 ml/min	84
Fig. 63. Espectros Raman de las cinco mejores muestras	85
Fig. 64. Espectros XRD de las cinco mejores muestras	86
Fig. 65. Espectro de Difracción de Rayos X de la muestra 15 a 750°C y 7 ml/min de Biogás	87
Fig. 66. Imágenes TEM de la presencia de MoS ₂	88
Fig. 67. Cálculo de la distancia interplanar del MoS ₂	89
Fig. 68. Imágenes TEM de la presencia de nanotubos de carbono	90
Fig. 69. Cálculo de la distancia interplanar de los nanotubos de carbono	91
Fig. 70. Imágenes TEM de materiales enrollados a 750°C y 5 ml/min de Biogás	92
Fig. 71. Imágenes TEM de los Nanotoris	93
Fig. 72. Imágenes TEM de Nanotoris a 790°C y 5 ml/min de Biogás	94
Fig. 73. Imágenes TEM de carbón amorfo a 850°C y 8 ml/min de Biogás	95

Fig. 74. Cálculo de la distancia interplanar de los Nanotoris 96

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Hibridaciones y características del carbono	28
Tabla 2. Comparación de las propiedades de los SWCNT	34
Tabla 3. Clasificación de los materiales porosos de acuerdo a su diámetro de poro	42
Tabla 4. Composición promedio del Biogás	58
Tabla 5. Composición del Biogás que se usara para el sistema CVD	58
Tabla 6. Resumen de experimentos	59
Tabla 7. Diseño de experimentos propuestos	59
Tabla 8. Propiedades texturales de la SBA-15	64
Tabla 9. Propiedades texturales del catalizador	64

RESUMEN

El método más eficiente y controlable de entre todos los demás métodos o técnicas que existen para la síntesis de nanotubos de carbono está el método del Deposito Químico de Vapor (CVD) donde es más fácil el control de las variables del proceso de crecimiento.

En los diferentes métodos que se usan para la síntesis de nanoestructuras de carbono incluyendo el de este trabajo que es el del Depósito Químico de Vapor, se utilizan por lo regular precursores no renovables como alcoholes e hidrocarburos, entre otros. Por eso en este proyecto se opta por el uso de un precursor bio-renovable, el Biogás.

Con base a investigaciones y artículos ya revisados se procede en este proyecto a el objetivo de lograr un crecimiento de nanotubos y carbono usando como catalizador bimetálico de Co-Mo soportado en sílice mesoporosa SBA-15 con la técnica del Deposito Químico de Vapor (CVD) usando como precursor el biogás sin tratamiento para el crecimiento de nanotubos de carbono.

ABSTRACT

The most efficient and controllable method among all other methods and techniques that exist for the synthesis of carbon nanotubes is the Chemical Vapor Deposition (CVD) method where it is easier to control the variables of the growth process.

In the different methods that are used for the synthesis of carbon nanostructures, as well as in the Chemical Vapor Deposit, they are used as regular non-renewable precursors such as alcohols and hydrocarbons, among others. That is why in this project we choose the use of a bio-renewable precursor, the Biogas.

Based on researches and articles already reviewed, followed in this project, as an objective to achieve a growth of nanotubes and carbon, such as a Co-Mo bimetallic supported on mesoporous silica SBA-15 with the Chemical Vapor Deposition technique (CVD) Use as a precursor, the biogas without treatment for the growth of carbon nanotubes.

Palabras clave: Interplanar, Nanotoris, CVD, Raman, Nanotubos.

1. INTRODUCCIÓN

En 1959, el científico Richard Feynman, introdujo en el mundo científico la idea que engloba estos conceptos. Él afirmó que en un futuro no muy lejano se podría manipular directamente a los átomos y moléculas. Claro que esta afirmación era un poco extraña para esa época porque no existían instrumentos para poder visualizar átomos o moléculas, todo lo que se sabía sobre estas partículas era meramente teórico. Para definir este concepto primero hay que conocer lo que significa el prefijo “nano”, proveniente del griego, quiere decir: enano, diminuto o la milmillonésima parte de algo (Sería como multiplicar algo por 0,000000001). Entonces la nanociencia es el estudio de la materia a escala nanométrica y la nanotecnología es el diseño, fabricación de materiales, estructuras, dispositivos y sistemas funcionales por medio de la manipulación de la materia a nano escala. Estas dos palabras se encuentran siempre relacionadas, porque la nanociencia busca conocer las diferentes propiedades de la materia a escala atómica para poder caracterizarla en dicha escala, mientras que la nanotecnología busca desarrollar instrumentos y técnicas para a su vez poder aplicarlas en el estudio de la materia. [1]

La fascinación creciente por lo pequeño ha llevado a que en los últimos años la nanociencia y nanotecnología hayan emergido como una de las más importantes y excitantes fronteras científicas, desde confluyen la Física, Química, Biología y la Ingeniería. Desde el descubrimiento en 1981 del microscopio de efecto túnel por Binnig y Rohrer es posible no solo ver, sino, también, manipular y controlar la materia a escala atómica, acercándonos de este modo a un mejor conocimiento del mundo natural. [2]

El descubrimiento de los fullerenos por Curl, Froto y el recientemente fallecido Smalley, en 1985 [3] representa otro de los grandes logros en el desarrollo de la nanociencia. El fullereno (C60) es la molécula más estudiada en química en los últimos años, se obtuvo casualmente al simular las condiciones de nucleación del polvo interestelar mediante descarga en un arco eléctrico formado por dos electrodos de carbono en una atmósfera de gas noble. [4]

Tiempo después de el descubrimiento de los fullerenos, Sumio Iijima del laboratorio de investigaciones de NEC caracterizó por microscopía electrónica de alta resolución una nueva forma alotrópica del carbono que denominó nanotubo de carbono que consistía de láminas de grafeno enrolladas de forma concéntrica. [5] los cuales eran nanotubos de pared múltiple (MWCNT).

Tiempo después de su descubrimiento el propio Iijima [6] y de forma independiente, Donald Bethune y colaboradores del IBM [7] descubrieron los nanotubos de una pared (SWCNT),

en el cual, que tienen una estructura similar a los MWNT. En ambos casos, su característica de relación longitud/diámetro que es muy elevada da lugar a propiedades excepcionales.

Después de los descubrimientos hecho por Iijima en 1991 [sobre los nanotubos de pared múltiple y Iijima e independientemente Donald con el descubrimiento de los nanotubos de pared única comenzó el interés por estos alótropos del carbono por sus propiedades excepcionales en lo cual se buscaron nuevos métodos para la obtención de estos, así como los métodos de caracterización y purificación para producciones en masa.

Morinubo Endo, de la universidad de Nagano introdujo su aporte en la fabricación de nanotubos de carbono, el cual fue la técnica del Deposito Químico de Vapor (CVD) que es mucho más eficiente que las técnicas de ablación laser y descarga de arco (1994) [8]

En 1995, el reporte de Zhang, se menciona que se observó usando TEM en los MWCNT sintetizados catalíticamente (la existencia de materiales enrollados de un tamaño de 200 nm). Estos parecían toroides. [106]

Li y col. Reportaron por primera vez el crecimiento alineado de NTC (1996) utilizando nanopartículas de hierro soportadas sobre sílice mesoporosa para catalizar la descomposición de acetileno a 700°C, obtenido así un crecimiento de MWCNT. [9]

Mauricio Terrones y col. Prepararon un material de cobalto soportado sobre un sustrato de sílice (1997) y lo utilizaron para priorizar un compuesto orgánico a 950°C obteniendo un crecimiento de MWCNT. [10]

En 1997, Liu et al. Y colaboradores reportaron la observación de anillos de nanotubos (llamados "crop circles") en sus depósitos de crecimiento con laser de SWCNT. [105] los anillos típicamente tenían diámetros de 300 – 500 nm y un ancho en el rango de 5 -15 nm.

En 1999, Alan M. Cassell y col. sintetizaron SWCNT usando metano como precursor de carbono y utilizando como catalizadores bimetálicos de Fe/Mo y Fe/Ru soportes en una mezcla híbrida de nanopartículas de alúmina y sílice por el método de Deposito Químico de Vapor a 900°C obtenido SWCNT. [13]

En 1999, M. Ahlskoh y col. Reportaron la formación de unos SWCNT toroidales producidos por la descomposición catalítica del acetileno a 700°C en un Reactor de Flujo de Atmosfera Controlada. [104]

En 2002, Wheizhong Qian y col. Sintetizaron CNT's a base de GLP con contenido de sulfuros utilizando el método de Deposito Químico de Vapor (CVD) utilizando como catalizadores Fe, Mo soportados en alúmina (Al_2O_3) obteniendo MWCNT de 2-5 nm de diámetro. [11]

En 2005, Li Song y colaboradores reportaron anillos de una capa (SWNT rings) sintetizados a base de la descomposición térmica del acetileno a 1100°C con altos rendimientos en un sistema catalítico de hierro. Los anillos comúnmente tienen en promedio un diámetro pequeño con un estrecho tamaño de distribución y apretadamente muestran ser toroides de una sola capa (SWNT toroids). [107]

Christian Deck y Kenneth Vecchio de la Universidad de California lograron un crecimiento catalítico de NTC usando metales de transición como catalizadores (2006). Encontraron que el Fe, Co y Ni eran metales activos, y que el Cr, Mn, Cd, Zn, Ti, Zr, La, Cu, V y Gd no mostraban actividad. [12]

En 2013, LM Hoyos-Palacio y col. probaron los efectos catalíticos del Fe, Ni, Co y Mo en la producción de NTC usando como soporte sílica gel usando el método de Deposito Químico de Vapor (CVD) donde se obtuvieron MWCNT y los resultados apuntaron a que la mayor pureza fue obtenida con el catalizador de Co y que fue el que obtuvo los MWCNT de menor cantidad de paredes. [14]

En el año 2006, Christian Deck y Kenneth Vecchio de la Universidad de California descubrieron un detallado estudio del crecimiento catalítico de NTC usando una amplia variedad de metales de transición como catalizadores. Encontraron que el Fe, Co y Ni fueron los únicos metales activos, y que el Cr, Mn, Cd, Zn, Ti, Zr, La, Cu, V y Gd no mostraban actividad. [15]

Desde su descubrimiento, los SWCNT han sido objeto de estudio en varios campos de interés científico e industrial debido a sus propiedades únicas y notables. Varios estudios han reportado el crecimiento de SWCNT directamente sobre una capa de silicio como un paso preliminar para su incorporación a circuitos eléctricos. [21]

Sin embargo, en el método CVD ocasionalmente se producen MWCNT debido al sintetizado de metales catalíticos causado por las altas temperaturas a las cuales se lleva a cabo la reacción (usualmente 900°C) y a la superficie casi plana del silicio. En este sentido las sílices mesoporosas son un material ideal para lograr la síntesis uniforme de SWCNT previniendo el sintetizado de los metales catalíticos. [16] [17] [18]

Las temperaturas utilizadas para la síntesis de SWCNT son usualmente mayores que las que se usan para la síntesis de MWCNT. A temperaturas mayores a 900°C, la velocidad de pirólisis de muchos hidrocarburos es muy alta, resultando en la formación de grandes cantidades de carbono amorfo. Por esta razón, muchos investigadores han optado por usar moléculas de cadena pequeña como CO y CH₄ como fuente de carbono, debido a que poseen una estabilidad térmica relativamente alta. [19]

La adición de H₂ o benceno al flujo de alimentación ha mostrado mejorar el rendimiento de producción de SWCNT. Smalley y col. sintetizaron SWCNT con altos rendimientos utilizando etileno como fuente de carbono. [20]

El En este proyecto se tiene como objetivo la síntesis de nanoestructuras de carbono por el método de Deposito Químico de Vapor (CVD) y encontrar la relación que existe entre las variables del proceso con el tipo de nanoestructuras que se generen. Debido a estudios anteriores se sabe que el control de variables como Temperatura, Flujo, Precursor, así como la adición de metales catalíticos a la sílice mesoporosa da lugar a la generación de sitios activos apropiados para el crecimiento de las nanoestructuras de carbono dentro de un sistema CVD.

2. ANTECEDENTES

El carbono se conoce desde la antigüedad. El término Carbono procede del latín “carbo” que significa carbo de leña. Dependiendo de las condiciones de formación, puede encontrarse en la naturaleza en distintas formas alotrópicas como carbono amorfo y cristalino en forma de grafito o diamante.

El carbono se formó hace aproximadamente 300 millones de años como carbón mineral en nuestro planeta. Esto ocurrió en el paleozoico superior, el en periodo llamado Carbonífero, aunque también durante los periodos Pérmico, Cretácico, Jurásico, Triásico, Pleoceno y Mioceno se formaron grandes yacimientos carboníferos.

El carbono se formó a partir de la descomposición anaeróbica de materia orgánica, principalmente plantas superiores terrestres. Debido a la acción de las bacterias anaeróbicas, la materia orgánica fue ganando carbono y perdiendo oxígeno e hidrógenos, este proceso, aunado a los incrementos de presión y temperatura con el paso del tiempo provocaron cambios físicos y químicos en los restos orgánicos y los transformaron en lo que hoy conocemos como carbón.

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

En el antiguo Egipto se utilizaba carbón vegetal como absorbente médico para atrapar moléculas e iones.



Fig. 1. Extracción de carbón en la antigüedad

En la antigua Grecia, Hipócrates recomendaba usar el carbón como filtro para el agua de río.

En la edad media la extracción de carbón de las minas empezó, básicamente en yacimientos poco profundos y minas a cielo abierto. Y rápidamente se empezaron a explotar minas subterráneas.

A finales del siglo XV, Inglaterra se convirtió en el país exportador de carbón a Francia y Países Bajos.

En esta época el carbón era utilizado sobre todo en herrerías y las forjas. Pero también fue utilizado en la industria bélica para la fabricación de pólvora, ya que esta contiene alrededor de 13% de carbón vegetal.



Fig. 2. Horno a base de carbón para fundir metales

En la revolución industrial la principal fuente de energía era el carbón desde finales de siglo XVI hasta que fue sustituido por el petróleo ya en el siglo XX.

Fue el combustible que daba energía a las fábricas y a la industria y fue clave para el desarrollo de la máquina de vapor.

En la industria siderúrgica jugó un papel clave cuando se empezó a producir carbón de coque de manera industrial.



Fig. 3. Uso de carbón en ferrocarriles en el comienzo de la Revolución Industrial

En la actualidad, el siglo XXI el uso y aplicaciones del carbono son muchas y muy importantes como por ejemplo el uso del carbono 14 para calcular una edad aproximada de objetos antiguos, también se usa como un agente filtrante y purificador de aguas, como un elemento clave para la formación de aleaciones, en varillas de protección de reactores nucleares, entre otras.

2.1. DESARROLLO DE LA CIENCIA DEL CARBONO

El carbono se ha utilizado desde el principio de la humanidad, desde que se descubrió el fuego donde se realizó una reacción de combustión donde se generó CO₂, más adelante en el momento en el que se utilizó para las pinturas rupestres por nuestros antepasados, así como para usos actuales en síntesis de nanoestructuras.

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

El carbono en sus diferentes formas ha sido usado en arte y tecnología desde los tiempos prehistóricos [22] [23] [24] [25]. Algunas de las pinturas rupestres de las cuevas en Lascaux, Altamira y así mismo, fueron producidas usando una mezcla de carbón y hollín. El carbón, grafito y hollín han sido usados para pintar, escribir e impresión de materiales como: el tener de una fotocopidora es en gran medida compuesto de hollín.

El carbón ha usado como primera tecnología para la fundición y trabajo en metales que de tal manera de esta forma ha sido usado en el siglo XVIII, cuando este empezó a remplazar al coque, un desarrollo que ayudo a la época de la Revolución Industrial.

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

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

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

Davy atribuyo correctamente la incandescencia amarilla de una flama a las partículas de carbono brillante, mientras Faraday en sus famosas lecturas en "The chemical history of a candle" utiliza una vela prendida como un punto de partida para una amplia disertación sobre filosofía natural. [26]. La estructura del diamante fue una de las primeras en ser resuelta usando difracción de rayos X (XRD) por William y Lawrence Bragg en 1913. [27]. Mientras tanto, nueve años después John D. Bernal resolvió la estructura del grafito. [28].

En 1951 Rosalind Franklin demostró la distinción entre la grafitización y los carbonos no grafitizados. [29] [30]. Y casi al mismo tiempo Kathleen Lonsdale realizo importantes contribuciones a el estudio de los diamantes, tanto los naturales como los sintéticos. [31]

Cerca de los 80's, así mismo, las ciencias del carbono fueron extensivamente considerada como una ciencia madura. En 1985 Harry Kroto de la Universidad de Sussex y Richard Smalley de la Universidad de Rice, y sus colaboradores, de la primera molécula de carbono en su totalidad, el buckminsterfullereno. [32]

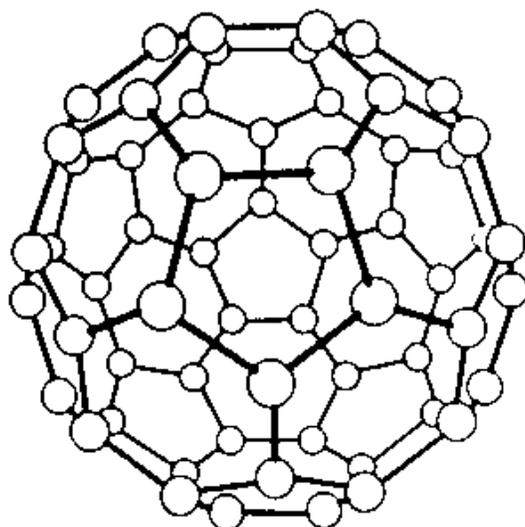


Fig. 4. Buckminsterfullereno por Kroto y Smalley

Las actuales series de experimentos que se volvieron famosas involucraron la vaporización de grafito usando un láser Nd:YAG. La distribución de grupos de carbono en la fase gaseosa fue determinada usando espectrofotometría de masas. En la distribución de los grupos de carbono en la fase gaseosa, detectados con espectrofotometría de gases, los grupos contenían 60 átomos de carbono más que las otras especies dominantes. El grandioso momento llegó cuando ellos se dieron cuenta que un grupo cercano contenía precisamente 60 átomos de carbono la cual tenía una estructura de una estabilidad y simetría única. El descubrimiento del C60, anunciado en *Nature* en noviembre de 1985 [32], tuvo un enorme impacto. [33] [34] [35] [36].

Aunque después de los experimentos de Kroto y Smalley, en los cuales lograron sintetizar el C60, aunque en muy poca proporción. En 1990 Wolfgang Krätschmer del Instituto Max Planck en Heidelberg y Donald Huffman de la Universidad de Arizona y sus colaboradores usaron un arco simple de carbón para vaporizar grafito en una atmósfera de helio, después colectando el hollín pegado en las paredes del recipiente para después dispersarlo con benceno y secado produciendo cristales de fullerita (90% C60 y 10% C70). Reportados en *Nature*. [37].

2.2. DESCUBRIMIENTO DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO

Años antes de las investigaciones de Iijima [6] ya se sabía de la existencia de estructuras con una forma tubular o de tipo bambú, aunque el debate duro muchos años fue hasta los años 70 donde en 1976 el grupo de Agnes Oberlin con la ayuda de TEM ya que para esa época

esos microscopios ya eran sofisticados donde mostraron una imagen de un nanotubo de carbono que de acuerdo a su diámetro de unos 5 nm debía ser un MWCNT. [38].

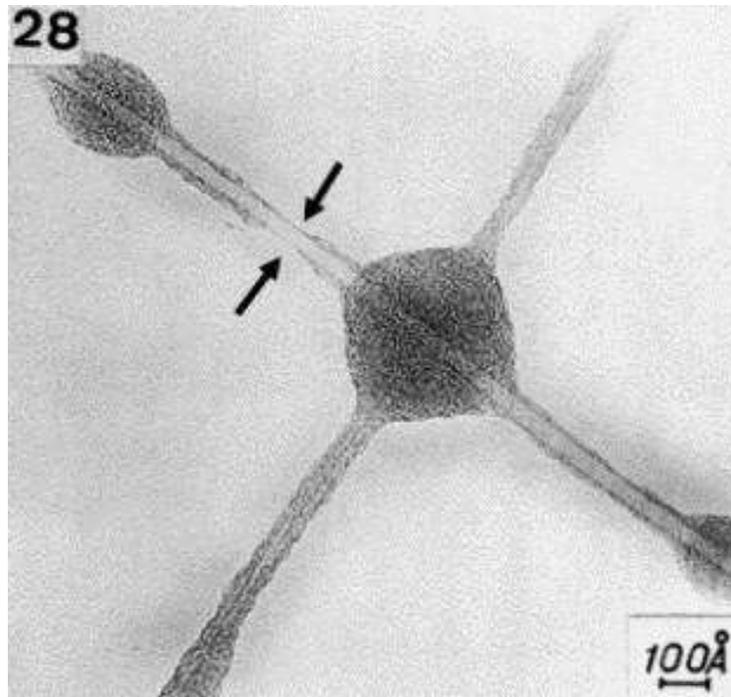


Fig. 5. Filamentos de carbono vistos a través de un Microscopio en 1976

Por qué no se hablaba de nanotubos en esa época era porque la humanidad no estaba aún preparada para referirse a lo “nano”, fue hasta la época de las investigaciones de Ijima donde la época ya se prestaba para poder investigar la parte “nano” de los materiales, y fue con Ijima que sus investigaciones tuvieron un gran impacto por su indudable calidad y la famosa revista donde publicó su investigación junto con sus hermanos, los fullerenos. [6]

Ya para el año de 1992 los físicos Noriaki Hamada, Shin-ichi Sawada y Atsushi Oshiyama predijeron propiedades interesantes para los nanotubos de carbono de pared única, los cuales aún no se lograban sintetizar en el laboratorio. [39]

2.3. PRODUCCIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO POR VÍAS CATALÍTICAS

Los filamentos de carbono se llevan conociendo desde antes de los descubrimientos de Ijima sobre los nanotubos de carbono y fullerenos. [5] Cerca de 1890 P. y L. Schultzenberg observaron la formación de filamentos de carbono durante sus experimentos donde

involucraban el paso de cianógeno sobre porcelana caliente. [40] Este trabajo en 1950 estableció que los filamentos pueden ser producidos por la interacción de un rango amplio de hidrocarburos y otros gases con metales, el más efectivo de ellos fue el hierro, cobalto y níquel. Probablemente los primeros microgramas electrónicos mostraban filamentos de carbono reportados en el papel de Radushkevich y Lukyanovich en el *Russian Journal of Physical Chemistry* en 1952. [41]

Después de los trabajos de Iijima en 1991 el interés por la producción de nanotubos de carbono por una vía catalítica fue explorados con mayor interés. Así mismo como los MWCNT, SWCNT y DWCNT ahora también podían producirse por catálisis. [42] [43]

En 1996, Li y col reportaron por primera vez el crecimiento alineado de CNT donde utilizaron nanopartículas de Fe soportadas sobre sílice mesoporosa para catalizar la descomposición de acetileno a 700°C obteniendo así el crecimiento de MWCNT alineados en dirección perpendicular a la superficie de la sílice. [9]

2.4. MATERIALES MESOPOROSOS

La IUPAC define a un material mesoporoso como aquel que posee diámetros de poros dentro de un rango de 2-50nm. [49]

Los materiales mesoporosos son fundamentales en sus aplicaciones en catálisis como fase activa y como soportes, en el caso de este trabajo, como soportes para la preparación del catalizador donde será llevada a cabo la reacción de crecimiento de nanoestructuras de carbono.

Sin duda una de las familias de materiales porosos más importantes académica e industrialmente son las zeolitas, aluminosilicatos cristalinos microporosos de amplia aplicación en campos tan diversos como la petroquímica, procesos de intercambio iónico, separación de gases, etc. [44] así como también para el crecimiento de nanoestructuras de carbono. Sin embargo, el reducido tamaño de poro de estos materiales (generalmente inferior a 2 nm) supone una importante limitación en la difusión de moléculas voluminosas, involucradas en procesos tan importantes como el craqueo de gasoil de vacío u otros en química fina o industria farmacéutica, donde necesariamente se requiere porosidad en el rango del mesoporo. [44]. Hasta 1992 la mayoría de los materiales mesoporosos inorgánicos de que se disponía eran sólidos amorfos con distribución de diámetros relativamente ancha, y por tanto dudosa aplicabilidad en procesos en los que se requiera elevada selectividad por tamaños. En el caso del crecimiento de nanoestructuras por el método CVD usando SBA-15 sílica mesoporosa es factible ya que el tamaño de poro que contiene es adecuado para el correcto crecimiento de las nanoestructuras.

En 1992 un grupo de investigadores de la empresa Mobil Oil patenta y publica una familia de materiales bautizada como M41S [45] Estos silicatos y aluminosilicatos se caracterizan por poseer un sistema poroso ordenado con una estrecha distribución de diámetros, acompañados de elevada área superficial y volumen de poro. Aunque dos años antes ya se había descrito la síntesis de un MMO, el FSM-16, a partir de un silicato laminar (karemita) [46] [47] el mayor impacto posterior tanto de los materiales de la familia M41S como de su ruta de síntesis hacen que generalmente se le considere erróneamente los primeros de su clase.

Dentro de los materiales mesoporosos denominados SBA, el caso más representativo es el SBA-15, análogo del MCM-41 sintetizado con el pluronic p123. [48] En general, se trata de materiales con paredes de óxido de silicio más gruesas que los del grupo M41S (de hasta 60 Armstrong), lo que les confiere mayor estabilidad hidrotermal. Además, y lo que es más importante en nuestro caso, presentan mayores tamaños de poro, típicamente en torno a 9 nm en el caso de la SBA-15, aunque en teoría puede ampliarse hasta 30 nm.

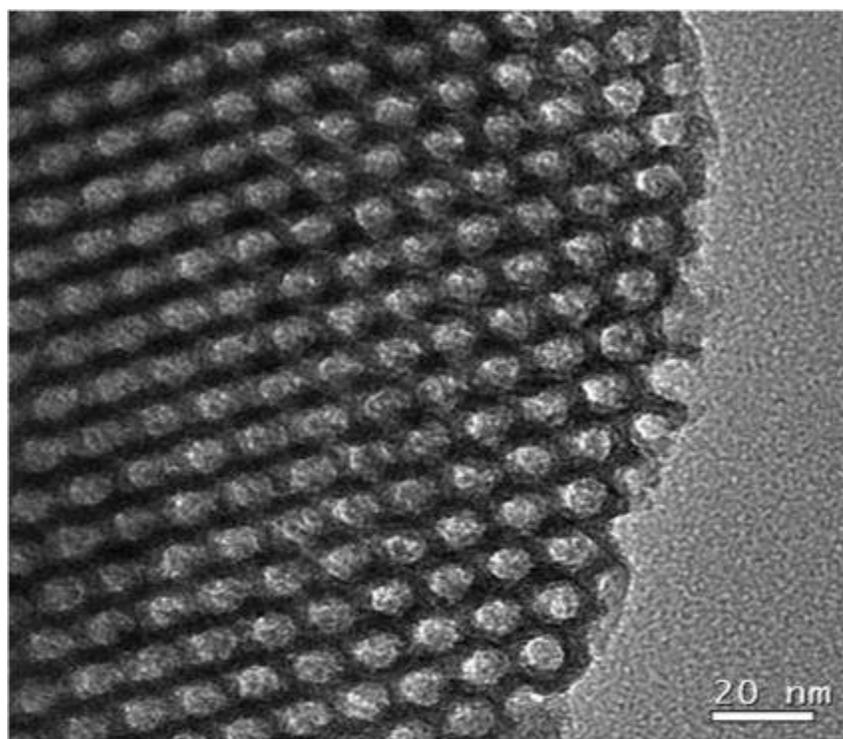


Fig. 6. Estructura cristalina de la sílice mesoporosa SBA-15

En 1998 nanopartículas de sílice con diámetro de poro mucho más grandes (desde 4.6 hasta 30 nm) fueron producidos en la Universidad de California, Santa Barbara. El material fue llamado SBA-15.

Estas partículas también tienen una disposición hexagonal de poros. Dongyuan Zhao y colaboradores obtuvieron el SBA-15 mediante co-polímeros en bloque iónico. [50]

Esta interesante familia de las silicas muestra poros de hasta 30 nm y son poseedores de una pared más gruesa, lo que los hace más resistentes a las condiciones hidrotérmicas. Por otro lado, registran una estrecha distribución de tamaño de poros en la región mesoporosa (2-30 nm), fruto de su estructura altamente ordenada, una elevada superficie específica y una gran actividad química superficial que permite la fácil modificación de sus propiedades catalíticas y de adsorción.

En los últimos años, una aplicación importante de las sílices mesoporosas corresponde a su uso como soporte catalítico para la síntesis de nanotubos de carbono. En 2002, Urban y colaboradores reportaron la producción de CNT dentro de los poros de silicatos mesoporosos. [51]

En el año 2003, Huang y colaboradores sintetizaron CNT con una orientación y diámetro controlados (1-4 nm) sobre la superficie de una sílice mesoporosa altamente ordenada y térmicamente estable utilizando metano como fuente de carbono dentro de un sistema CVD. [52]

En el año 2009, Wang y colaboradores reportaron la síntesis de un catalizador compuesto por nanopartículas de cobalto altamente dispersadas sobre una matriz de SBA-15 para la síntesis de SWCNT de alta calidad. [53]

En 2014, K. Srilatha, V. Viditha y V. Himabindu reportaron experimentos sobre la producción de hidrogeno y nanotubos de carbono usando Ni soportado en SBA-15 como catalizador con usando como precursor el metano, aunque no se obtuvieron nanotubos de carbono, pero si se logró un rendimiento alto en la producción de hidrogeno. [54]

El uso de la sílice mesoporosa SBA-15 es una excelente opción para el desarrollo de este proyecto en el cual se pretenda lograr el crecimiento de nanoestructuras de carbono gracias a la alta área superficial y su uniforme distribución de poros por el método de Deposito Químico de Vapor.

La adición de un soporte poroso a un catalizador beneficia en gran medida el área superficial del mismo, ayudándolo a que sus sitios de nucleación sean mas efectivos a la hora de crecer algún tipo de nanoestructura ordenada de hibridación sp². En este proyecto se hará énfasis en que el metano, componente del biogás, puedes ser una fuente para el crecimiento de nanoestructuras de carbono por su cadena que es pequeña.

2.5. EL BIOGÁS

El biogás es un gas que se genera en medios naturales o en dispositivos específicos por las reacciones de biodegradación de materia orgánica, mediante la acción de microorganismos (bacterias metanigenicas, etc) y otros factores en ausencia de oxígeno (esto es, en un ambiente anaeróbico). El producto resultante es una mezcla constituida por metano en una proporción mayor y dióxido de carbono, conteniendo pequeñas proporciones de otros gases como hidrogeno, nitrógeno, oxígeno y sulfuro de hidrogeno.

La producción de biogás por descomposición anaeróbica es un modo considerado útil para tratar residuos biodegradables ya que se produce un combustible de valor, además de generar un efluente que puede aplicarse como acondicionador de suelo o abono genérico. Este gas se puede utilizar para producir energía eléctrica mediante turbinas o plantas generadoras a gas, o para generar calor en hornos, estufas, secadoras, calderas u otros sistemas de combustión de gas, debidamente adaptadas para tal efecto.

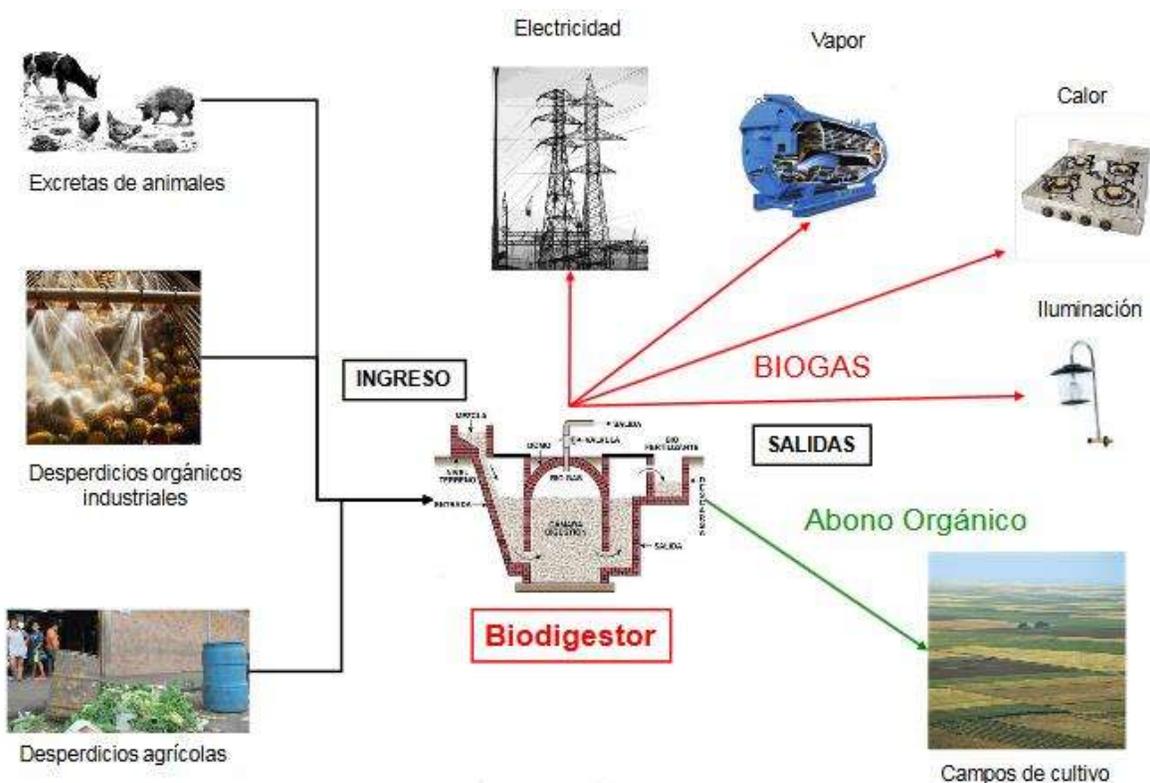


Fig. 7. Principales aplicaciones del Biogás

3. JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

Desde épocas anteriores con los descubrimientos de los filamentos de carbón en 1976, de los trabajos de Iijima en donde se descubrieron los fullerenos y de ahí en adelante con la síntesis de los nanotubos de carbono, empezó un interés por el mundo nanométrico en donde estas estructuras se encuentran, siendo así objeto de estudio por las cualidades únicas e impresionantes que llegan a tener. De esa perspectiva, entonces, se buscó la forma de sintetizarlos de la manera más eficiente posible con la combinación de catalizadores y métodos adecuada para obtenerlas de la manera más simple y con el mayor rendimiento.

Dentro del estudio de las nanoestructuras de carbón hay algunas con mayor interés que otras, no obstante, menos importantes, si no, que su manera de síntesis es más rápida y son más conocidas en sus usos y aplicaciones, como lo son los nanotubos de carbono, el grafeno, los filamentos de carbono, los Nanotoris, etc.

De acuerdo a estudios anteriores y artículos sobre el tema, se sabe que los materiales mesoporosos son muy buenos soportes para un catalizador de algún metal de transición para lograr el crecimiento de nanoestructuras de carbono, es este caso se usara la sílice mesoporosa SBA-15 que ha sido muy eficiente como soportes catalíticos y medios de adsorción.

Así entonces, con una correcta selección y monitoreo de variables de procesos (temperatura, flujo, fuente de carbono), así como la incorporación de metales de transición activos soportados en la sílice mesoporosa SBA-15 podrán generar sitios activos idóneos para permitir el crecimiento de nanoestructuras de carbono.

Por lo anterior, este proyecto está enfocado a el uso de un catalizador de Co asociado a Mo soportado en sílice mesoporosa SBA-15 por el método de Deposito Químico de Vapor (CVD) esperando así que se provean sitios activos que favorezcan el crecimiento de nanoestructuras de carbono.

4. OBJETIVOS

4.1. OBJETIVO GENERAL

Fomentar y estudiar el crecimiento de nanoestructuras de carbono a base de un catalizador bimetalico soportado en sílice mesoporosa SBA-15 usando como fuente de carbono un precursor bio-renovable usando el método de Deposito Químico de Vapor.

4.2. OBJETIVOS PARTICULARES

- Sintetizar la sílice mesoporosa SBA-15 que servirá como soporte catalítico de la fase activa metálica para nuestro catalizador de Mo asociado a Co en el Sistema de Deposito Químico de Vapor
- Sintetizar el catalizador Mo-Co/SBA-15 mediante el método de impregnación por llenado de poro
- Analizar las condiciones y variables adecuadas para el correcto crecimiento de nanoestructuras de carbono
- Analizar y estudiar tanto el catalizador como la sílice mesoporosa SBA-15 por varias técnicas con objetivo de entender sus propiedades tales como: área superficial, diámetro de poro, estructura cristalina y fases presentes. Lo anterior por técnicas como Espectroscopia Raman, Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)
- Analizar y caracterizar los resultados de la reacción en el CVD mediante Espectroscopia Raman, Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM) para corroborar el crecimiento de las nanoestructuras de carbono, así como estudiar su morfología, forma, longitud, diámetro, etc.

5. MARCO TEÓRICO

5.1. CIENCIA DEL CARBONO

5.1.1. HIBRIDACIÓN DEL CARBONO

La hibridación consiste en una mezcla de orbitales puros en un estado excitado para formar orbitales híbridos equivalentes con orientaciones determinadas en el espacio.

5.1.1.1. HIBRIDACIÓN SP³ O TETRAÉDRICA

Para algunos compuestos en los cuales el carbono presenta enlaces simples, hidrocarburos saturados o alcanos, se ha podido comprobar que los cuatro enlaces son iguales y que están dispuestos de forma que el núcleo del átomo de carbono ocupa el centro de un tetraedro regular y los enlaces forman ángulos iguales a $109^{\circ} 28'$ dirigidos hacia los vértices de un tetraedro. Esta configuración se explica si se considera que los tres orbitales 2p y el orbital 2s se hibridan para formar cuatro orbitales híbridos sp³.

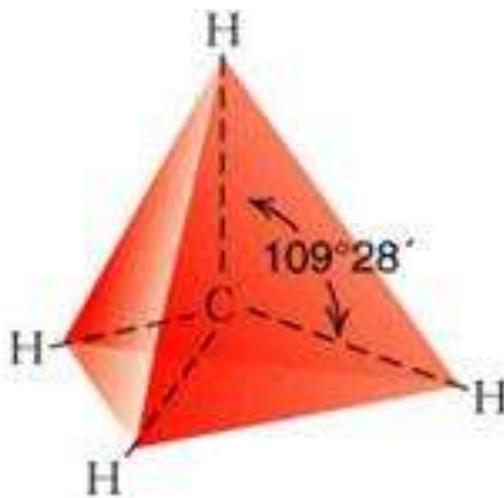


Fig. 8. Representación tetraédrica de la hibridación Sp³

5.1.1.2. HIBRIDACIÓN SP²

En la hibridación trigonal se hibridan los orbitales 2s, 2p_x y 2p_y, resultando tres orbitales idénticos sp² y un electrón en un orbital puro 2p_z.

El carbono hibridado sp² da lugar a la serie de los alquenos. La molécula de eteno o etileno presenta un doble enlace, un buen ejemplo para este tipo de hibridación:

- a) Un enlace tipo sigma por solapamiento de los orbitales híbridos sp^2
- b) Un enlace de tipo pi por solapamiento del orbital $2p_z$

Un enlace pi es más débil que un enlace sigma lo cual explica la mayor reactividad de los alquenos, debido al grado de insaturación que presentan los dobles enlaces. El doble enlace impide la libre rotación de la molécula.

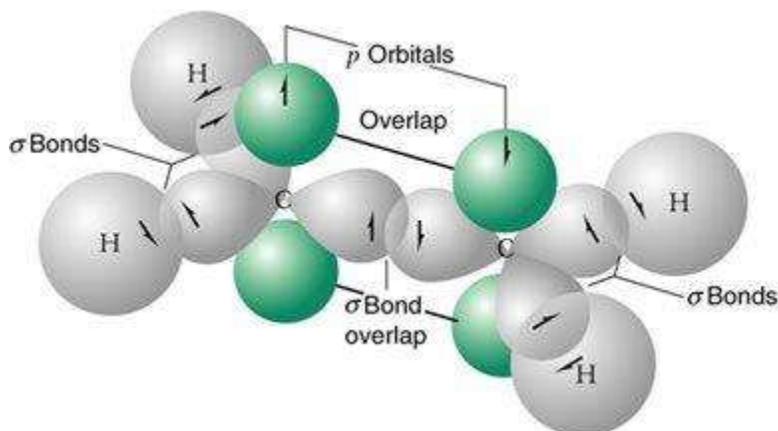


Fig. 9. Representación de la hibridación Sp^2

La molécula tiene geometría trigonal plana en la que los ángulos de enlace H-C-C son de 120° .

5.1.1.3. HIBRIDACIÓN SP

Los átomos que se hibridan ponen en juego un orbital s y uno p, para dar dos orbitales híbridos Sp , colineales formando un ángulo de 180° . Los otros dos orbitales p no experimentan ningún tipo de perturbación en su configuración.

Un ejemplo sencillo de hibridación sp lo presenta el etino. La molécula de acetileno presenta un triple enlace:

- a) Un enlace de tipo sigma o por solapamiento de los orbitales híbridos sp
- b) Dos enlaces de tipo pi por solapamiento de los orbitales $2p$

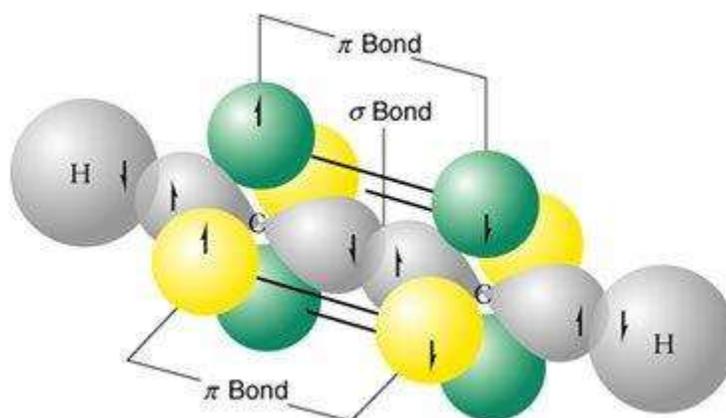


Fig. 10. Representación de la hibridación sp

La molécula tiene geometría lineal y el ángulo H-C-C es de 180° .

Tabla. 1. Hibridaciones y características del carbono

Tipo de Hibridación	Orbitales	Geometría	Ángulos	Enlace
Sp³	4 sp ³	Tetraédrica	$109^\circ 28'$	Sencillo
Sp²	3 sp ² 1 p	Trigonal plano	120°	Doble
sp	2 sp 2p	lineal	180°	Triple

5.2. ALÓTROPOS DEL CARBONO

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

5.2.1. DIAMANTE

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

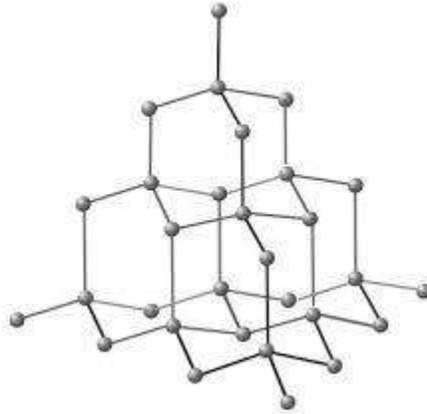


Fig. 11. Estructura cristalina del diamante

5.2.2. GRAFITO

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

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

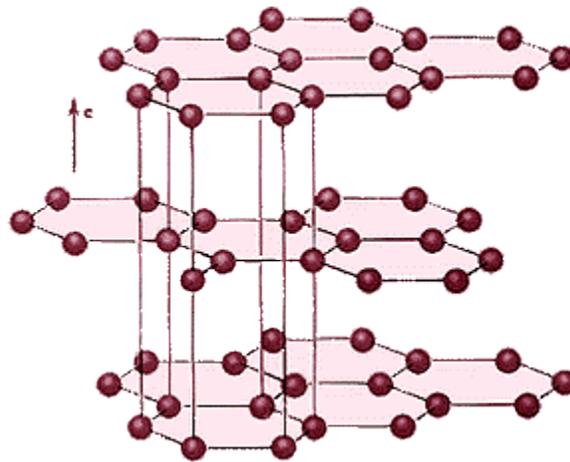


Fig. 12. Estructura cristalina del grafito

5.2.3. GRAFENO

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

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

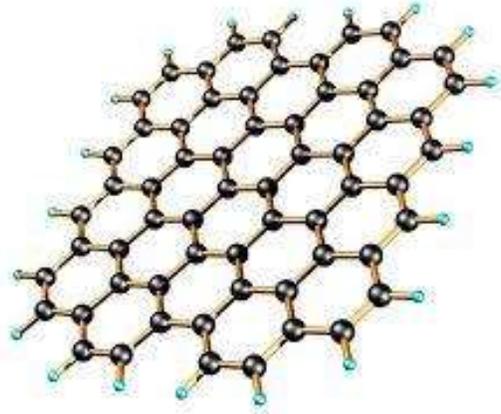


Fig. 13. Estructura cristalina del grafeno

5.2.4. FULLERENOS

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

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



Fig. 14. Estructura cristalina del fullereno C60

5.2.5. NANOTUBOS DE CARBONO

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

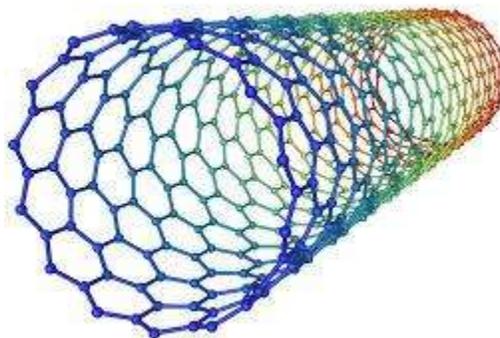


Fig. 15. Estructura cristalina del nanotubo de carbono

5.2.6. NANOTORI

Los Nanotoris o Nanotorus son formados por enlaces C-C enlazados covalentemente donde un nanotubo de carbono se enrolla adquiriendo esta forma. Pueden ser también de una

capa o multi capas. Estas estructuras tienen un momento paramagnético demasiado grande reportados por los trabajos de L. Liu y colaboradores en 2002. [55]

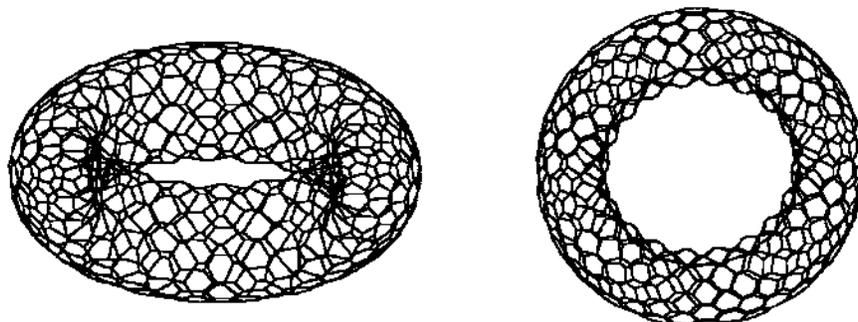


Fig. 16. Estructura cristalina de los Nanotubos

5.3. ESTRUCTURA Y CLASIFICACIÓN DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO

Los nanotubos de carbono se pueden clasificar en 3 tipos según el número de capas o paredes que contengan.

5.3.1. NANOTUBOS DE PARED SENCILLA (SWCNT)

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

5.3.2. NANOTUBOS DE DOBLE CAPA (DWCNT)

Por sus siglas en ingles *Double Walled Carbon Nano Tube* que contienen dos capas concéntricas enrolladas separadas aproximadamente a una distancia similar a la distancia interplanar del grafito

5.3.3. NANOTUBOS DE PARED MÚLTIPLE (MWCNT)

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

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

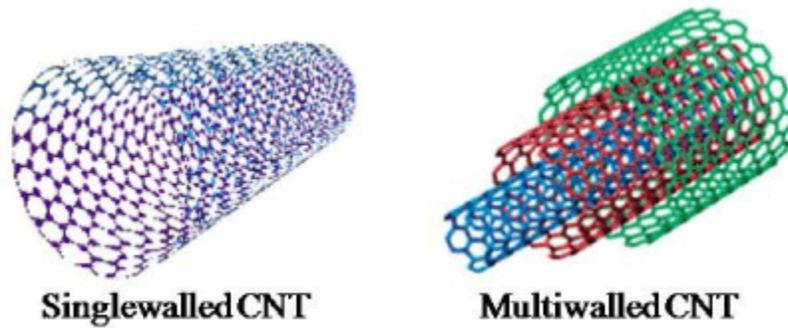


Fig. 17. Estructuras cristalinas de los SWCNT y MWCNT

5.4. PROPIEDADES DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO

Generalmente las propiedades de los nanotubos de carbono dependen principalmente de los siguientes factores: el número de capas concéntricas que posee, la forma en que se han enrollado y el diámetro del tubo.

5.4.1. PROPIEDADES ELECTRÓNICAS

Los nanotubos se caracterizan por presentar una gran complejidad electrónica. Estas estructuras pueden comportarse desde un punto de vista eléctrico, en un amplio margen de formas, comenzando por el comportamiento semiconductor hasta presentar en algunos casos, superconductividad.

La conductividad eléctrica de los nanotubos los puede llevar a una aplicación de mucho interés en efectos cuánticos fundamentales en una dimensión, así como en la informática. En cuanto a la capacidad para transportar corriente se sabe que puede llegar a cantidades de aproximadamente mis millones de A/cm², mientras que los alambres de cobre convencionales se funden al llegar a densidades de corriente del orden del millón de A/cm².

5.4.2. PROPIEDADES MECÁNICAS

Las propiedades eléctricas de los nanotubos de carbono son impresionantes, pero las mecánicas lo son aún más. La estabilidad y robustez de los enlaces entre los átomos de carbono del tipo sp² les proporciona la capacidad de ser la fibra más resistente que se puede fabricar hoy en día. Por otro lado, frente a esfuerzos de rotación muy intensos son capaces de deformarse notablemente y de mantenerse en un régimen elástico.

El módulo de Young de los nanotubos de carbono podría llegar a oscilar entre los 1.3 y 1.8 terapascuales, lo cual hasta la fecha solo se han podido obtener experimentalmente hasta los 0.8 terapascuales.

Los nanotubos pueden funcionar como resortes extremadamente firmes ante pequeños esfuerzos y frente a cargas mayores pueden deformarse drásticamente y volver posteriormente a su forma original.

Diversos estudios han tratado de medir las propiedades mecánicas y la tensión máxima soportada por un nanotubo. [56] [57] [58] si bien se podría asumir de acuerdo a esos estudios que la tensión máxima que podrían soportar ronda entre los 150 gigapascales.

Según un estudio se acepta la afirmación de que los nanotubos de carbono son 100 veces más resistentes que el acero y 6 veces más ligeros. [59] aunque se trate de un material poco conocido.

5.4.3. PROPIEDADES TÉRMICAS

Presentan altísima conductividad térmica en la dirección al eje del nanotubo.

Algunos modelos predicen que la conductividad térmica de los nanotubos puede llegar a ser tan alta como 6000 W/mK a temperatura ambiente (como comparación, el diamante casi puro llega a los 3320 W/mK). Así mismo son enormemente estables térmicamente, siendo aun estables a 2800°C en vacío y 750°C en el aire.

5.4.4. PROPIEDADES ELÁSTICAS

Por su geometría pudiera esperarse que los nanotubos sean extremadamente duros en la dirección del eje, pero por el contrario son flexibles a deformación perpendiculares al eje.

La curvatura causa un aumento de la energía: los nanotubos son menos estables que el grafito, y cuanto menor es el diámetro menor es la estabilidad.

Para grandes deformaciones radiales, los nanotubos pueden ser inestables. Esto ocurre principalmente para nanotubos de gran diámetro.

Tabla 2. Comparación de las propiedades de los SWCNT

Propiedad	SWCNT	Por comparación
Tamaño	0.6 a 1.8 nm de diámetro	La litográfica de haz electrónico puede crear líneas de 50 nm de ancho
Densidad	1.33 a 1.5 g/cm ³	El aluminio tiene una densidad de 2.7 g/cm ³
Resistencia a la tracción	45 mil millones de pascales	Las aleaciones de acero de alta resistencia se rompen a alrededor de 2 mil millones de pascales

Elasticidad	Pueden doblarse a grandes ángulos y vuelven a su estado original sin daño	Los metales y las fibras de carbono se fracturan ante similares esfuerzos
Capacidad de transporte de corriente	Estimada en mil millones de amperes por centímetro cuadrado	Los alambres de cobre se funden a un millón de amperes por centímetro cuadrado aproximadamente
Emisión de campo	Pueden activar fósforos con 1 a 3 voltios si los electrodos están espaciados a una micra	Las puntas de molibdenos requieren campos de 50 a 100 voltios/m y tienen tiempos de vida muy limitados
Transmisión de calor	Se predice que es tan alta como 6000 vatios por metro por kelvin a temperatura ambiente	El diamante casi puro transmite 3320 W/mK
Estabilidad térmica	Estable aun a 2800°C en el vacío y 750°C en el aire	Los alambres metálicos en microchips funden entre 600 y 1000°C

5.5. MÉTODOS DE SÍNTESIS DE NANOTUBOS DE CARBONO

5.5.1. CÁMARA DE DESCARGA DE ARCO ELÉCTRICO

En 1992, Thomas Ebeser y Pulluckel M. Ajayan, del Laboratorio de Investigación Fundamental de NEC, publicaron el primer método de fabricación de grandes cantidades macroscópicas de nanotubos por el método de descarga de arco eléctrico. [60]

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

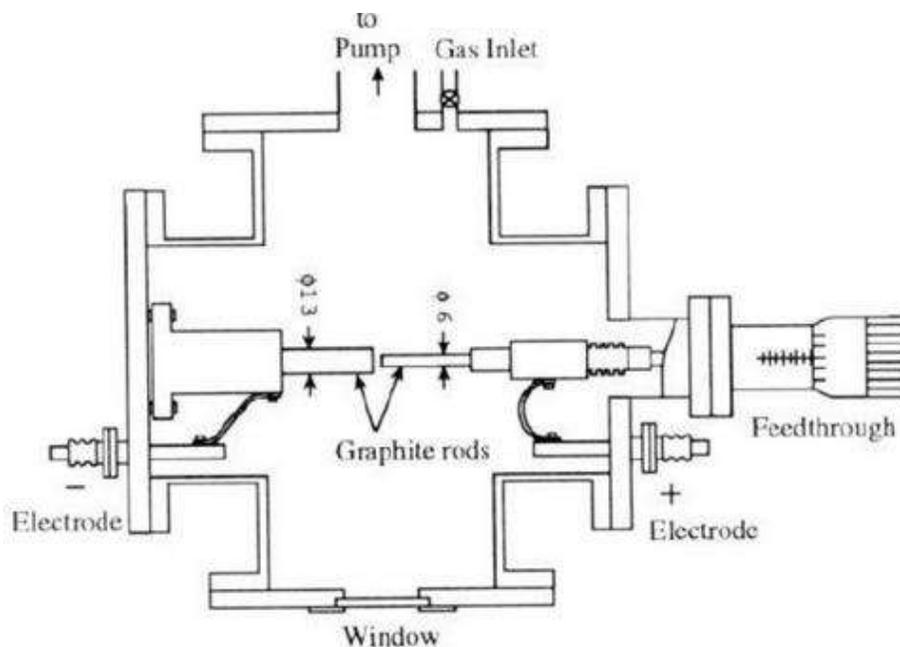


Fig. 18. Sistema de cámara de descarga de arco eléctrico

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

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

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

RENDIMIENTO NORMAL: hasta un 30 por ciento en peso

VENTAJA: las altas temperatura y los catalizadores metálicos añadidos a las barras puede producir nanotubos de pared simple o múltiple con pocos defectos estructurales.

LIMITACIONES: los nanotubos tienden a ser cortos (50 micras o menos) y depositarse en formas y tamaños aleatorios. Durante el proceso también se forma carbono amorfo y fullerenos.

5.5.2. MÉTODO DE ABLACIÓN LASER [61]

Este método, empleado por primera vez por Smalley en 1995 [62] es también una técnica de síntesis de nanotubos de carbono a alta temperatura. Sus principios y mecanismos son similares a los de arco eléctrico, con la diferencia de que la energía no procede del impacto de un láser pulsado contra un blanco de grafito que contiene catalizadores metálicos (como Ni o Co), que actúan como centros de nucleación permitiendo el crecimiento del nanotubo. El blanco se encuentra dentro de un tubo de cuarzo, que se calienta a 1200°C y junto al cual se sitúa un colector de cobre enfriado con agua sobre el que se condensan los átomos de carbono evaporados del grafito que irán formando los nanotubos. Este permite obtener SWCNT de gran calidad y alta pureza.

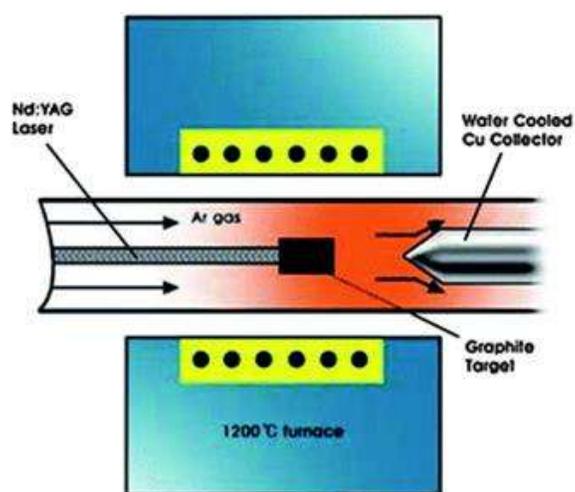


Fig. 19. Sistema de ablación láser

Las propiedades de los nanotubos obtenidos dependen de muchos factores, como las características del láser (energía, potencia máxima, frecuencia de oscilación, longitud de onda), la estructura y composición del blanco, la presión de cámara, la composición y el flujo del gas o la temperatura.

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

5.5.3. MÉTODO DE DEPÓSITO QUÍMICO DE VAPOR

Morimbo Endo, de la Universidad de Nagano, introdujo en la fabricación de nanotubos de carbono el método de Deposito Químico de Vapor (CVD). [8]

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

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

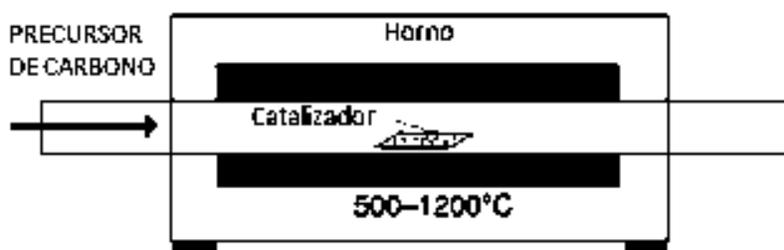


Fig. 20. Sistema de Deposito Químico de Vapor

Las características de los nanotubos de carbono dependen de las siguientes condiciones:

- **Presión:** al disminuir la presión se reducen las reacciones secundarias en la fase gaseosa, se evita la inclusión de gases y se consigue una mayor uniformidad del producto
- **Compuesto carbonado:** se usan desde gases ligeros como el acetileno, hasta compuestos aromáticos líquidos más pesados como el xileno o benceno.
- **Gas inerte:** generalmente nitrógeno, helio o argón (la ausencia de oxígeno es importante para evitar la oxidación del hidrocarburo)
- **Catalizador y sustrato:** el soporte catalítico puede controlar el tamaño y la estructura de la nanopartícula.
- **Tiempo de reacción:** cuanto mayor sea, mayor será la longitud del nanotubo

- **Temperatura:** un aumento de temperatura conduce a un aumento en el rendimiento
- **pH:** suele observarse mejores resultados a $\text{pH} > 7$ pues en medios ácidos la cantidad depositada de catalizador metálico se reduce

la técnica de CVD es el método más sencillo para su aplicación en escala industrial. Sin embargo, los nanotubos fabricados por este método suelen ser MWCNT y presentan gran cantidad de defectos. [63]

5.5.4. MÉTODO DE ALTA PRESIÓN (HIPCO) [64]:

Mediante este procedimiento se producen nanotubos de pared simple (SWCNT) en fase gaseosa (1200°C , 10 atm). Se hace pasar monóxido de carbono a presión alta junto a pequeñas cantidades de catalizador a través de un reactor calentado a temperatura alta ($800\text{-}1200^{\circ}\text{C}$). permite producir grandes cantidades de SWCNT.

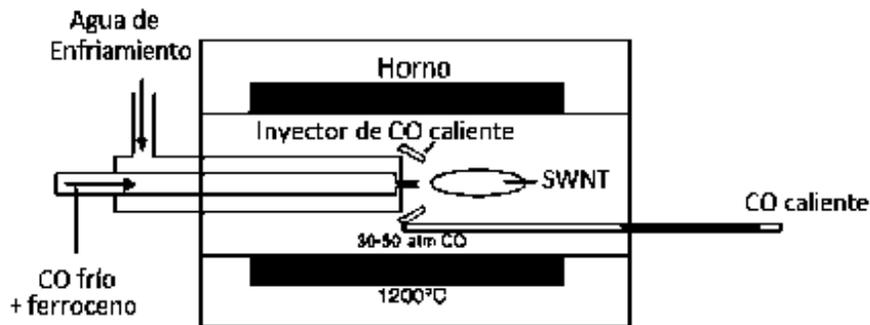


Fig. 21. Sistema de alta presión (HIPCO)

5.5.5. MÉTODO DE SPRAY PIROLISIS:

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

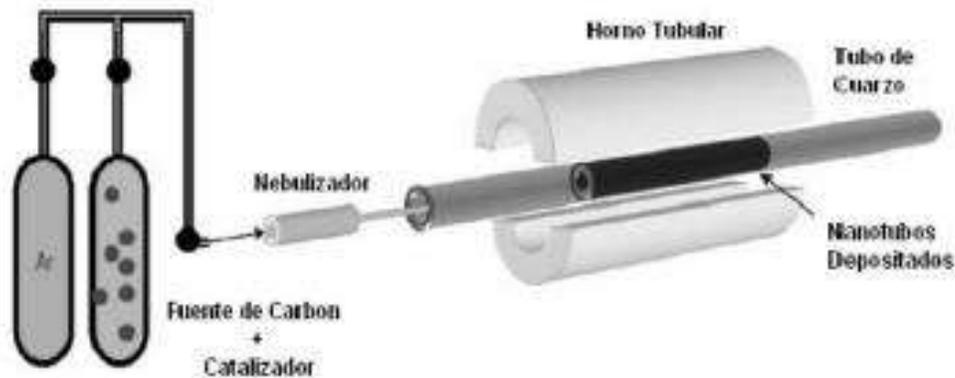


Fig. 22. Sistema de spray pirolisis

5.6. MECANISMO DEL MÉTODO DE DEPÓSITO QUÍMICO DE VAPOR POR VÍAS CATALÍTICAS

la síntesis catalítica de nanotubos de carbono ha tenido mucho énfasis en estos años por sus propiedades fascinantes que poseen. Aunque en los método de descarga de arco y ablación laser se obtienen nanotubos de carbono, ya sean SWCNT o MWCNT, estos requieren de una gran cantidad de energía para poder realizarlos, en cambio, el método de Deposito Químico de Vapor es más viable y sencillo de llevar acabo, además de que se puede tener un mayor control de las variables de operación que influyen en el crecimiento de los nanotubos de carbono, así como factores controlables como diámetro, longitud, etc. de los nanotubos sintetizados.

Aunque se cree que los nanotubos de carbono sintetizados por métodos catalíticos son estructuralmente inferiores que los sintetizados mediante los métodos de descarga de arco o ablación laser, solo se cumple para los MWCNT, porque los SWCNT sintetizados mediante CVD han probado ser de un alto grado de ordenamiento estructural. [64]

Baker y sus colaboradores detallaron los mecanismos del crecimiento de filamentos sobre la aplicación dl método de Microscopia Electrónica de Atmosfera Controlada (CAEM) por 1972. [65]. Este trabajo demostró directamente por primera vez que el crecimiento de filamentos involucra la depositación del carbono sobre partículas metálicas que se ve desplazada por esta depositación. La técnica CAEM también permite determinar directamente la cinética del proceso, mostrando que la energía de activación del filamento crecido es parecida a la energía de activación del carbono depositado en el níquel. Este resultado le permitió a Baker y sus colaboradores proponer mecanismos para ambos, la punta y la base crecida de los filamentos de carbono.

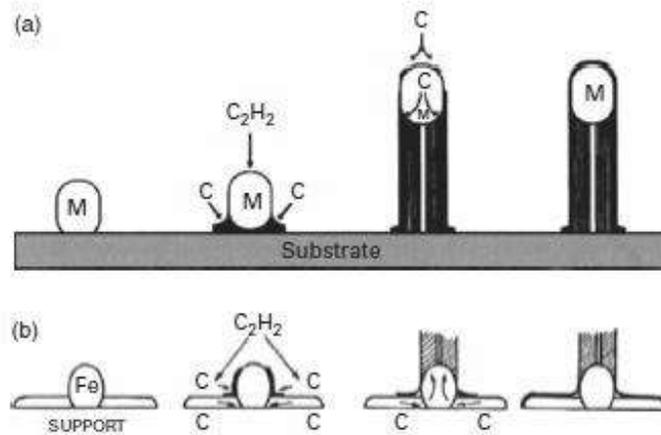


Fig. 23. Mecanismo de crecimiento catalítico de CNT. a) Crecimiento desde la punta b) Crecimiento desde la base

El crecimiento de la punta involucra la descomposición del carbono contenido en el gas en la superficie de la partícula metálica produciendo carbono, el cual se disuelve en el metal. Como se muestra en la fig. a). el carbono disuelto que se difunde a través de la partícula para ser depositado en la cara posterior formando el filamento. Ellos propusieron que los gradientes de temperatura y presión son las principales fuerzas motoras del proceso. Si llega a haber una fuerte interacción entre las partículas metálicas y el material de soporte, la partícula quedará anclada a la superficie y el crecimiento de la base ocurrirá, como se muestra en la fig. b). un ejemplo de un sistema con una interacción metal-soporte débil resulta en un crecimiento de punta, como Ni en SiO₂ [66], mientras Co o Fe en SiO₂ favorecen el crecimiento de la base [67] [68]. El diámetro de los MWCNT producidos por catálisis aparenta depender ampliamente del tamaño de las partículas catalíticas metálicas, donde es discutido por Susan Sinnott y sus colaboradores. [69]

Así también, ha sido asumido que el crecimiento catalítico de MWCNT involucra la difusión del carbono a través de una partícula sólida o líquida. Un mecanismo alternativo, basado en la difusión superficial del carbono alrededor de la partícula metálica fue propuesto por Tom Baird y sus colaboradores en 1974 [70] y elaborado por Oberlin, Endo y Koyama en 1976 [71]. El modelo es ilustrado en la fig. Aparentemente el mecanismo de este soporte vino en un estudio de investigadores daneses en 2004 usando la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión de Atmosfera Controlada [72] [73]. Como se mira abajo, algunas de las primeras percepciones acerca del mecanismo de crecimiento catalítico para producción de MWCNT fueron obtenidos usando esta técnica. Los trabajadores daneses fueron capaces de usar la mayor resolución posible con TEMs modernos para obtener imágenes a escala atómica de la reacción catalítica entre el CH₄ y las nanopartículas de níquel soportadas a

cerca de 500°C. Los nanotubos crecidos siguieron el mecanismo de crecimiento de punta con un crecimiento aparentemente promovido por grandes cambios de forma en la misma partícula catalítica, de esférica hacia elongada y de regreso.

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

5.7. MATERIALES MESOPOROSOS COMO SOPORTES CATALÍTICOS

5.7.1. MALLAS MOLECULARES MESOPOROSAS

Por definición de la IUPAC, los materiales porosos están divididos en tres clases de acuerdo al diámetro de poro que presenta. [49]

Tabla 3. Clasificación de los materiales porosos de acuerdo a su diámetro de poro

Material	Diámetro de poro
Microporoso	Menor a 2 nm
Mesoporoso	2 a 50 nm
Macroporoso	Mayor a 50 nm

En algunas ocasiones las zeolitas microporosas presentan limitaciones cuando grandes moléculas están implicadas en las reacciones que allí se llevan a cabo, especialmente en sistemas de fase líquida. La tendencia de mejorar la difusión de los reactivos hacia los sitios catalíticos en este tipo de materiales ha centrado sus esfuerzos en tres vertientes. Una es aumentar el tamaño de poro de la zeolita [74], disminuir el tamaño de cristal de la zeolita [75] o incorporar un sistema adicional mesoporoso dentro de los cristales microporosos [76] [77]. La mayor parte de las investigaciones se ha enfocado en el aumento del tamaño de poro.

El primer material mesoporoso ordenado que se sintetizó, se describe en una patente en el año de 1969. Sin embargo, debido a la falta de profundidad en el análisis el producto no fue reconocido [78] [79]. En 1992 un material similar fue obtenido por científicos de Mobil Oil Corporation, quienes estudiaron y describieron este novedoso tipo de silicato [48]. MCM-41 fue el nombre que se le dio a este material, el cual tiene un arreglo unidimensional de poros en forma hexagonal altamente ordenado y con una estrecha distribución de poro [80] [81]. Otras fases que están presentes al sintetizar el MCM-41 son las conocidas MCM-48 y MCM-50 con estructura cúbica y estructura laminar.

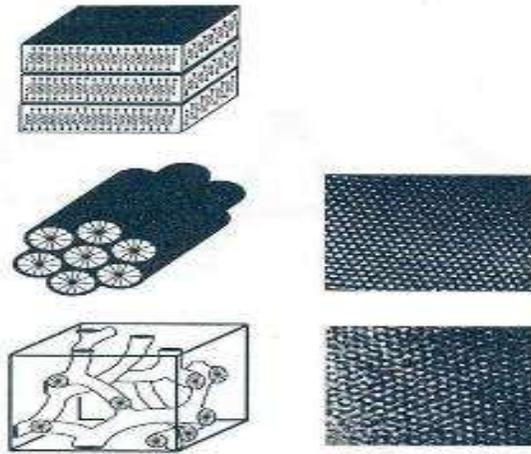


Fig. 24. Fases de la familia de la sílice (M41S)

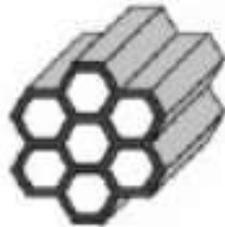


Fig. 15. Arreglo de poros hexagonales típicos de la MCM-41

A partir del descubrimiento de la MCM-41 se han reportado muchos tipos de materiales mesoporosos con características similares, tales como HMS (hexagonal mesoporous silica) [82] [83] o la MSU (Michigan State University material) [84]. La diferencia en la síntesis de estos materiales radica en el surfactante. [101]

El óxido de polietileno ha resultado ser un componente muy versátil usado como surfactante en la síntesis de materiales mesoporosos ordenado. Uno de los más útiles grupos de surfactantes son los tri-bloques de co-polimeros de (óxido de polietileno)_x-(óxido de polipropileno)_y-(óxido de polietileno)_x, (OPE)_x-(OPP)_y-(OPE)_x, conocidos comercialmente como pluronics, los cuales muestran la habilidad para formar estructuras de cristales líquidos. Estos pueden ser usados para sintetizar una gran variedad de

materiales mesoporosos ordenados con gran tamaño de poro bajo fuertes condiciones acidas de síntesis [85] [86] [87] [88]. De entre ellos el más utilizado es el de nombre comercial Pluronic P123, de formula EO20PO70EO20. Donde PO corresponde al óxido de polipropileno y EO al oxido de polietileno.

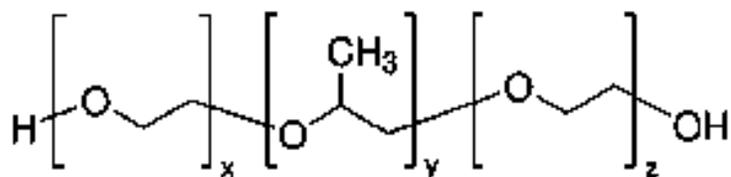


Fig. 26. Estructura del surfactante anfifílico Pluronic P123. X=20, Y=70, Z=20

Un arreglo mesoporoso de 2D con canales hexagonales por esta vía nombrado SBA-15 la cual tiene paredes con espesor de entre 3 y 7 nm y tamaño de poro de 6 a 15 nm. El gran espesor de las paredes mejora notablemente la estabilidad térmica e hidro-térmica de este material comparado con la MCM-41.

El diámetro del mesoporo de la SBA-15 depende directamente de las condiciones de síntesis. Si se aumenta la temperatura de cristalización del gel se obtiene un tamaño de poro mayor [87] [89]. Un aspecto interesante de la SBA-15 es la microporosidad presente en las paredes de los mesoporos. Una cuidadosa caracterización hecha con difracción de rayos X y modelando los patrones de difracción obtenidos fue hecha por Impeor-Clere. [90].

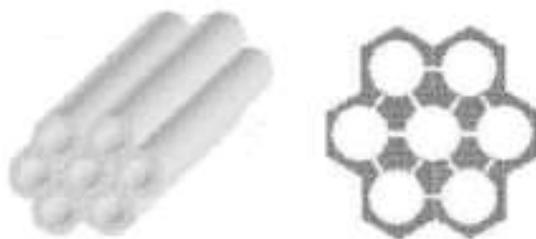


Fig. 27. SBA-15 con canales interconectados por microporos

La sílice mesoporosa SBA-15 posee paredes de poro gruesas, una gran cantidad de sitios activos y una alta área superficial, lo que le confiere una alta estabilidad térmica y mecánica ideal para ser usada como soporte para el crecimiento catalítico de nanoestructuras de carbono en el sistema de Depósito Químico de Vapor.

Existen diversas metodologías para obtener sólidos con las características antes mencionada. Actualmente un método muy usado para la preparación de estos sólidos es el sol-gel en presencia de agentes surfactantes con el fin de obtener materiales mesoestructurados.

5.7.2. EL MÉTODO SOL-GEL

El método sol-gel es la evolución de un sistema de suspensión-coloidal; se inicia mediante la formación de una suspensión coloidal (denominada sol) y su posterior gelificación, formando una red en una fase líquida continua (denominada gel) y posterior tratamiento térmico bajo. Este método se emplea para la obtención de diferentes tipos de materiales e incluso sólidos compactos en función del tratamiento térmico que se le da al material. [91]

El método sol-gel inicia en el año 1860 cuando Thomas Graham [92], introduce el término “gel”. Sin embargo, no es hasta los trabajos de síntesis de Rustum Roy que comienza su amplio desarrollo [92]. A pesar de que se conoce desde principios del siglo XX, tan solo en las últimas décadas se ha extendido como alternativa en la preparación de muchos materiales con propiedades y texturas controladas frente a otras vías de síntesis de pigmentos cerámicos por métodos no convencionales: hidrotermal, spray térmico, Pechini, Mecánico/Químico, Laser, Plasma, deposición química en fase vapor o Sol-Gel [93] [94].

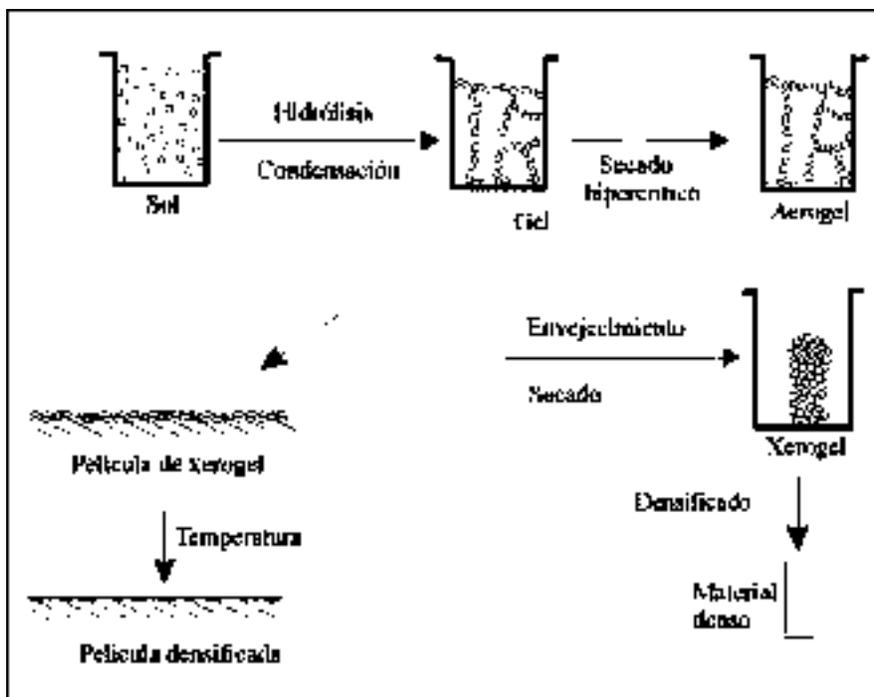


Fig. 28. Metodología del método Sol-Gel

La policondensación de los precursores conduce a moléculas muy grandes. Primero se obtiene el Sol y luego mientras la polimerización ocurre las partículas crecen o coalescen para formar aglomerados que continuamente aumentan su tamaño. Después de un tiempo el aglomerado forma una macromolécula del tamaño del recipiente (gel).

La formación del gel representa la última etapa del proceso. La presencia de un surfactante permite que esta especie actúe como orientados en la interfase entre la fase hidrofílica (grupos silanol) y la fase hidrofóbica (grupos silano) formando una micela. Las micelas se forman porque las cadenas orgánicas repelentes al agua (grupos tetraortosilicatos) se juntan en el centro de una esfera, o en algunos casos de un cilindro para evitar contacto con el agua. Posteriormente se realiza una etapa de calcinación para eliminar el surfactante que queda ocluido en los canales de material mesoporoso.

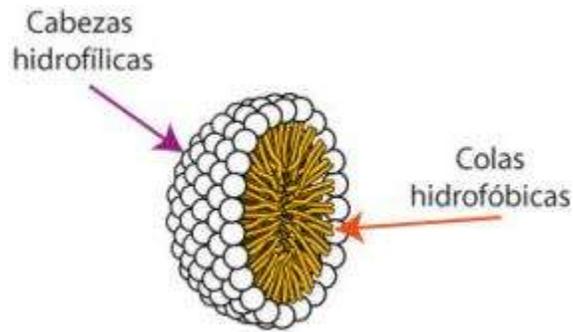


Fig. 29. Estructura de una micela

La SBA-15 se sintetiza por el método sol-gel y por medio de un mecanismo neutral que involucra interacciones del tipo enlaces de hidrogeno entre surfactantes neutros como agentes directores de la estructura y precursores inorgánicos neutros. El papel del surfactante es el de guiar la formación de la estructura mesoporosa. El copolímero de bloques es un surfactante que en solución tiene dos partes dentro de la misma molécula (Un grupo de cabeza hidrofílico y una larga cola hidrofóbica) las cuales se agregan y autoorganizan de tal manera que minimizan el contacto entre sus extremos incompatibles. Con la adición del precursor inorgánico, las especies inorgánicas participan en interacciones del tipo enlaces de hidrogeno con los grupos de cabeza de surfactante dando como resultado la formación de una mesoestructura (inorgánico-surfactante) ordenada de forma hexagonal. Durante la etapa de maduración la nanoestructura se consolida adquiriendo sus características finales. Finalmente, el surfactante se elimina por extracción con un solvente o por calcinación para obtener el material mesoporoso ordenado.

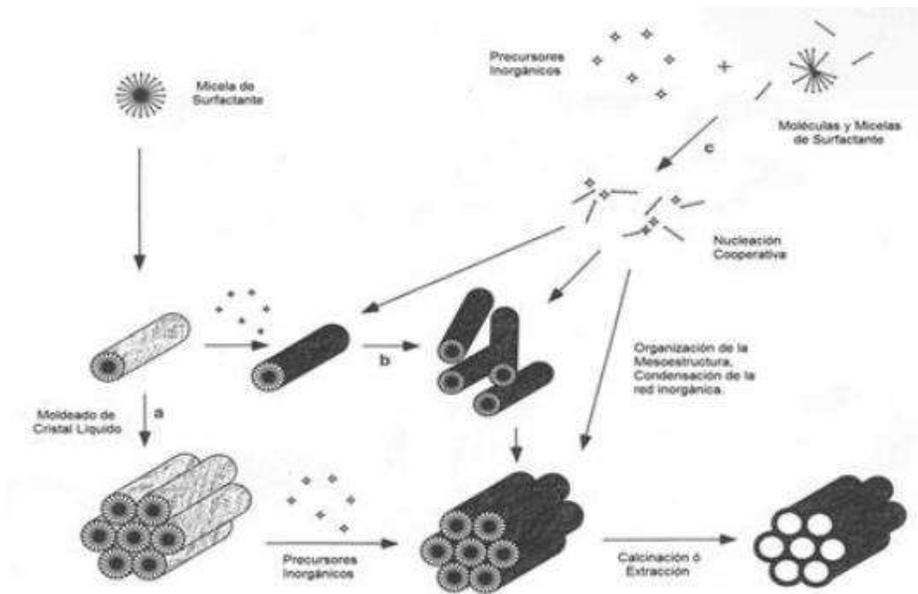


Fig. 30. Mecanismo de síntesis del material mesoporoso SBA-15

Se ha demostrado que las sílices mesoporosas al ser usadas como soportes catalíticos aseguran una adecuada dispersión de la fase activa metálica debido a su alta área superficial, generando clusters del metal de tamaño más pequeño, lo cual produce nanotubos de carbono con un diámetro menor, distribución homogénea y con una estructura uniforme. [16]

sus propiedades la convierten en el sustrato ideal para ser utilizado en el sistema de Deposito Químico de Vapor. En este caso, los poros actúan como un molde para el crecimiento de nanotubos de carbono, los cuales son purificados con un tratamiento ácido para eliminar la sílice mesoporosa.

5.8. PRECURSOR DE CARBONO: BIOGÁS

5.8.1. REACTORES ANAEROBIOS TIPO UASB

El reactor anaerobio de flujo ascendente (UASB), se le considera la tecnología más ampliamente utilizada en tratamiento anaerobio de aguas residuales, el sistema consiste de un solo tanque dentro del cual se lleva a cabo la retención de los sólidos: el concepto se basa en tres características principales (Fernández-Polanco & Seguezzo, 2015):

- aprovechamiento de la capacidad de la biomasa para crecer agrupada, flóculos o incluso granulo, con una buena velocidad de sedimentación, lo cual asegura su permanencia dentro del sistema, sin ser arrastrados con el efluente
- la inclusión de un sistema de separación de las fases gaseosa-líquida-sólida; al interior del sistema el gas formado favorece la mezcla líquida y los sólidos (biomasa), impidiendo la sedimentación de estos

- la entrada del influente de manera uniforme en la base del reactor mediante un sistema de distribución que aplica flujos iguales por unidad de superficie de la base del reactor

el éxito de los reactores UASB se basa en el establecimiento de un denso manto de lodos en la zona inferior del reactor, en el cual se llevan a cabo los procesos bacterianos que conllevan a la eliminación de la materia orgánica. Este manto es formado por la acumulación de sólidos suspendidos y bacterias. La mezcla requerida se consigue a partir del flujo del influente y el burbujeo ocasionado por la generación de biogás, con lo cual se logra asegurar un buen contacto entre el influente y la biomasa bacteriana (Palomares Rodríguez, 2013).

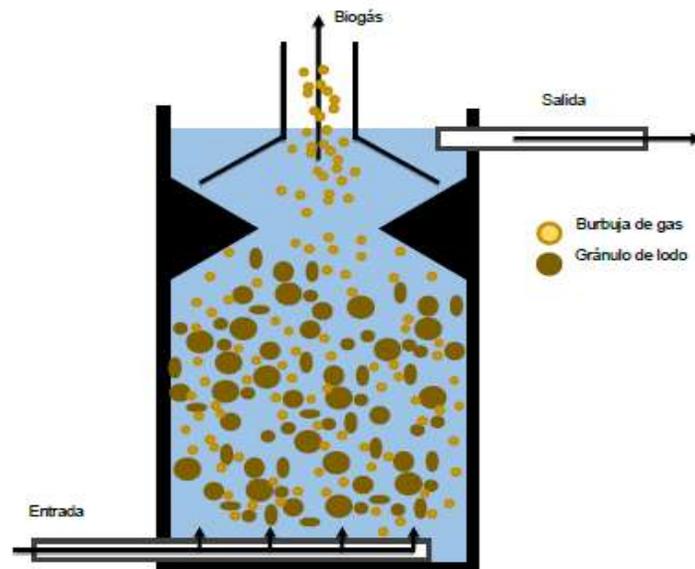


Fig. 31. Diagrama general de un reactor UASB

5.8.2. PRODUCCIÓN DE BIOGÁS

Como se mencionó con anterioridad una de las características principales de los sistemas anaerobios es la generación de una mezcla de gases conocida como biogás, los principales componentes de dicha mezcla son el CO₂ y el CH₄, residuos provenientes del metabolismo bacteriano anaerobio, así mismo se cuenta con la presencia de gases traza como lo son el CO, H₂S, entre otros, dentro de esta mezcla; de entre todos estos componentes el CH₄ es el componente que le brinda las cualidades combustibles al biogás (Curry & Pillay, 2012).

El metano es considerado el hidrocarburo más simple debido a su composición, la molécula de metano se encuentra conformada por un átomo de carbono unido a cuatro átomos de hidrogeno. Se le considera materia prima en la industria química para la elaboración de productos sintéticos, recientemente ha presentado resultados favorables como fuente de energía alterna a pequeña escala, a partir del biogás generado en la degradación de residuos orgánicos. Este biogás presenta una composición aproximada del 55 al 70% de metano, 30 a 45% de CO₂ y 1 a 3% de otros gases, y su poder calorífico oscila en las 5500 Kcal/m³.

En este proyecto se usará biogás producido por un reactor UASB modificado con porcentajes en volumen de 70% CH₄, 28% CO₂ y 2 de H₂S, aproximadamente.

6. HIPOTESIS

Con base a lo anteriormente descrito en este proyecto, tomando en cuenta las impresionantes propiedades de la sílice mesoporosa SBA-15 que sirve de soporte para metales catalíticos para crear catalizadores apropiados para este método, siendo Co y Mo los seleccionados por su actividad catalítica será posible obtener el crecimiento de nanoestructuras de carbono controlando rigurosamente las variables de operación fundamentales en el método de Deposito Químico de Vapor como lo son la Temperatura, Flujo, Precursor de carbono (Biogás).

7. METODOLOGÍA

El desarrollo experimental de este proyecto se puede resumir generalmente en estas cinco etapas:

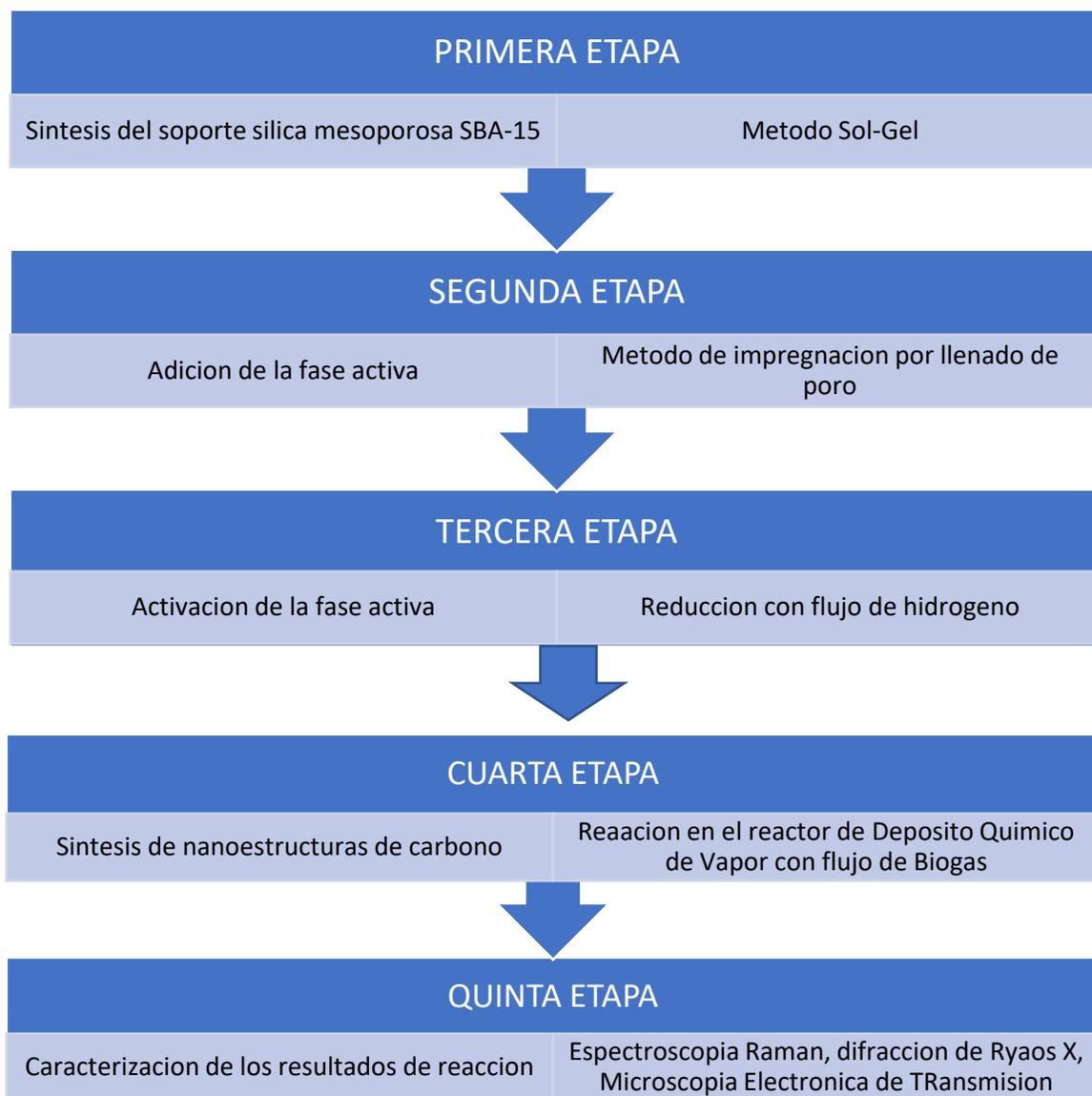


Fig. 32. Resumen de la metodología de este proyecto

7.1. PREPARACIÓN DE LA SÍLICE MESOPOROSA SBA-15

La preparación del soporte sílice mesoporosa SBA-15 tiene como procedimiento el siguiente:

El soporte mesoporos SBA-1 se sintetiza por el método Sol-Gel empleando como copolímero anfifílico de tres bloques como agente director de la estructura (Pluronic P-123) y tetraetil ortosilicato como fuente de sílice.

Se mezclan el surfactante Pluronic P-123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀) con agua desionizada y HCl con pH de 1. (HCl, J.T. Baker, 36.7%) a 35°C agitando vigorosamente hasta una disolución

completa del surfactante. Posteriormente se agrega a la solución el tetraetil ortosilicato (Si(OC₂H₅)₄, 98% Aldrich) (TEOS), la agitación de la mezcla se mantiene a 35°C por 24 h. El gel de sílice obtenido se madura a 80°C por 24 h sin agitación. El sólido se recupera por filtración y se lava con agua desionizada. Posteriormente se seca a 110°C por 12-18 h y se calcina a 500°C por 6 h. finalmente el sólido se tritura en un mortero.



1. Adición de reactivos (HCl, Surfactante y TEOS), agitación a 35°C por 24 h



2. Madurado a 80°C por 24 h



3. Filtración



4. Lavado del filtrado con agua desionizada



5. Secado a 110°C por 24 h y calcinación a 500°C por 6 h



6. Trituración en mortero



7. SBA-15

Fig. 33. Metodología de la preparación del soporte mesoporoso SBA-15

7.2. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES

La fase activa metálica será incorporada en la superficie del soporte puro mediante el método de impregnación incipiente, con un 10% en peso de la fase activa bimetálica y con

una relación molar de Mo/Co de 2:1. Para lo anterior se prepara una solución acuosa de la sal precursora respectiva en forma de nitrato y se mezcla con la solución de sal precursora de molibdeno utilizando las cantidades necesarias para obtener dicha relación. La solución prepara se adiciona gota a gota al soporte mesoporoso SBA-15, asegurando que moje por completo el polvo para asegurar una adecuada dispersión de la fase activa.

Posteriormente las muestras se secan a 110°C durante 4 hrs para asegurar la completa eliminación de agua y se calcinan a 500°C por 5 h, en esta etapa la fase activa ha sido transformada a los óxidos respectivos de los dos metales.



1. pesado de catalizadores y soporte en una balanza granataria



2. Agitación de las soluciones de Co y Mo



3. Mezcla de soluciones de Co y Mo



4. impregnación sobre el soporte por llenado de poro



5. Secado a 110°C por 14 h y calcinado a 500°C por 4 h



6. Molienda de catalizador

Fig. 34. Metodología de la preparación de la fase activa por el metodo de relleno por impregnacion de poro

7.3. ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR

En esta etapa los catalizadores se encuentran formados por un óxido metálico como fase activa, soportado sobre la sílice mesoporosa. Por lo que es necesario reducirlos en una atmósfera de hidrógeno, para transformar la fase activa hasta su forma metálica para que sean activos en la reacción de depósito químico de vapor.

La reacción se lleva a cabo en un horno tubular, empacado con el catalizador respectivo, a través del cual se hace pasar una corriente de gas hidrógeno en exceso (50 ml/min) durante 4 h. La temperatura que se optará por usar en el reactor tubular será de 600°C.



Fig. 35. Sistema CVD para la reducción de la fase metálica con un flujo de Hidrogeno

7.4. SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO

El sistema con el que contamos para el crecimiento de las nanoestructuras de carbono consta de un horno tubular en donde se coloca un tubo de cuarzo empacada dentro del horno con el correspondiente catalizador (Co-Mo/SBA-15).

Las nanoestructuras de carbono se sintetizarán dentro del tubo de cuarzo mediante la pirólisis de una solución de la fuente de carbono correspondiente dentro del horno tubular

y posteriormente mediante una reacción heterogénea con el catalizador depositado dentro del tubo de cuarzo en el horno tubular.

El flujo del precursor de carbono (en este caso Biogás) deberá ser pequeño para aumentar el tiempo de residencia en el reactor tubular y así lograr un buen crecimiento de las nanoestructuras en los sitios activos del catalizador.

7.4.1. ELECCIÓN DE LAS VARIABLES DE REACCIÓN

De acuerdo a estudios e investigaciones previas de este proyecto, se ha determinado que para el método de Deposito Químico de Vapor (CVD) las variables que se deben de tener en cuenta para lograr un correcto crecimiento de nanoestructuras de carbono son:

- **Temperatura:** donde el rango con el que se trabajará será desde los 650 hasta los 1000°C dentro del horno tubular
- **Flujo:** el flujo es importante ya que entre más pequeño sea el flujo de alimentación, el tiempo de residencia en el reactor será mayor, propiciando una mayor probabilidad de crecimiento de las nanoestructuras
- **Precursor orgánico:** este a su vez por su contenido de CH₄ ya que estudios previos han determinado que el crecimiento de nanoestructuras y carbono se ve favorecido por moléculas orgánicas de cadena pequeña

7.4.2. SELECCIÓN DEL PRECURSOR DE CARBONO

Como antes se mencionó, de acuerdo a estudios previos, el crecimiento de nanoestructuras de carbono se ve favorecido cuando el precursor orgánico es de moléculas orgánicas de cadena pequeña. [95] [96]

En este proyecto se utilizarán como fuente de carbono el Biogás, que contiene un alto porcentaje de CH₄ que es una molécula orgánica de cadena pequeña. Esto a su vez más atractivo por el lado de que estas moléculas de cadena pequeña vienen de una fuente altamente bio-renovable.

El biogás, es atractivo para este proyecto por su alto contenido de metano en su composición, así como porque es un precursor de carbono viable que proviene de fuentes naturales, como lo son desechos agrícolas y ganaderos, desechos urbanos, desechos industriales, etc. la composición típica del biogás es la siguiente:

Tabla 4. Composición promedio del Biogás

Componente	Composición (%)
Metano	45-55
Dióxido de carbono	40-50
Ácido sulfhídrico	1-2
Vapor de agua	trazas

El biogás que se utilizó proviene de un proceso de digestión anaerobia en un reactor UASB modificado, trabajo tratado en la tesis de Maestría Titulada: "Evaluación técnico económica de generación de biogás por digestión anaerobia a partir de residuos sólidos orgánicos generados en una industria restaurantera" [97]. La composición del biogás utilizado son las siguientes:

Tabla 5. Composición del Biogás que se usará para el sistema CVD

Componente	Composición (%)
Metano	70
Dióxido de carbono	28
Ácido Sulfhídrico	2

7.4.3. SELECCIÓN DE LA TEMPERATURA DE REACCIÓN

En base a estudios previos se tienen temperaturas clave para un método en específico, en nuestro caso para el método de Deposito Químico de Vapor para una correcta síntesis de nanotubos de carbono ha sido de 750 y 800°C. [98] [99]. Entonces las temperaturas óptimas para este proyecto son esas, aunque en este proyecto se portara por un rango de temperatura que comprende desde los 600 hasta los 1000°C.

7.4.4. SELECCIÓN DEL FLUJO DEL PRECURSOR ORGÁNICO

Como se mencionó anteriormente, el flujo del precursor orgánico debe ser pequeño para poder lograr un mayor tiempo de residencia en el reactor y así lograr una mayor probabilidad de crecimiento de nanoestructuras de carbono gracias a los sitios activos del catalizador, por ende, se optó por flujos pequeños de gas, aunque se optó por un rango de 5 a 10 ml/min de biogás.

7.5. DISEÑO DE EXPERIMENTOS PROPUESTO

Tabla 6. Resumen de experimentos

Variable	Niveles
Temperatura	600 – 1000°C
Fase activa	Co-Mo
Fuente de carbono	Biogás

Tabla 7. Diseño de experimentos propuestos

	Precursor	Catalizador	Temperatura
1	Biogás	Co-Mo/SBA-15	600
2	Biogás	Co-Mo/SBA-15	625
3	Biogás	Co-Mo/SBA-15	650
4	Biogás	Co-Mo/SBA-15	675
5	Biogás	Co-Mo/SBA-15	700
6	Biogás	Co-Mo/SBA-15	725
7	Biogás	Co-Mo/SBA-15	740
8	Biogás	Co-Mo/SBA-15	750
9	Biogás	Co-Mo/SBA-15	760
10	Biogás	Co-Mo/SBA-15	775
11	Biogás	Co-Mo/SBA-15	790
12	Biogás	Co-Mo/SBA-15	800
13	Biogás	Co-Mo/SBA-15	815
14	Biogás	Co-Mo/SBA-15	810
15	Biogás	Co-Mo/SBA-15	825
16	Biogás	Co-Mo/SBA-15	840
17	Biogás	Co-Mo/SBA-15	850
18	Biogás	Co-Mo/SBA-15	900
19	Biogás	Co-Mo/SBA-15	950
20	Biogás	Co-Mo/SBA-15	1000

7.6. SISTEMA DE REDUCCIÓN Y REACCIÓN

Ahora se describirá como está estructurado el equipo que se utilizará para la reducción de los catalizadores por medio de hidrogeno, así como el sistema de Deposito Químico de Vapor.

El sistema cuenta con un horno tubular Lindberg/Blue model MTF55035A-1, dentro del cual se coloca un tubo de cuarzo de 1 in de diámetro y 60 cm de longitud. Dentro del tubo de cuarzo se coloca el catalizador en una canaleta de calcinación de alúmina.

El horno se utiliza para reducir la fase activa del catalizador a su estado metálico con un flujo de hidrogeno en exceso de 50 ml/min a 500°C. Aquí también, se hará el crecimiento de las nanoestructuras de carbono cambiando la alimentación de hidrogeno por la del biogás en un intervalo de temperaturas de 600-1000°C.



Fig. 36. Sistema CVD para la reducción y reacción

Nuestro sistema CVD cuenta con válvulas y tuberías de acero inoxidable para evitar la corrosión de las mismas, debido a la presencia del hidrogeno y el ácido sulfhídrico. Esto se logra gracias a un ramal de válvulas donde cada una tiene su función.

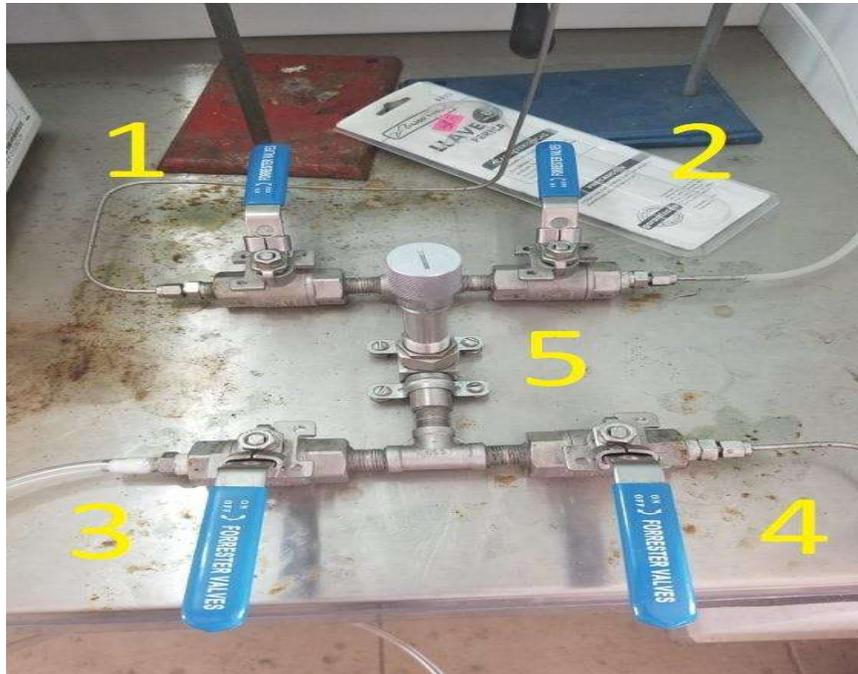


Fig. 37. Árbol de válvulas de nuestro sistema CVD

La configuración del árbol de válvulas funciona:

- **1:** válvula de alimentación directa al horno tubular la cual permitirá el paso del hidrogeno para la reducción a la fase metálica del catalizador, y también, el flujo del precursor de carbono para efectuar la reacción para el crecimiento de las nanoestructuras de carbono
- **2:** válvula de paso a un medidor de flujo la cual es usada primero para tener el flujo de hidrogeno medido a 50 ml/min y el flujo del precursor de carbono de 5-10 ml/min antes de abrir la válvula de alimentación al reactor
- **3:** válvula de entrada del precursor de carbono (biogás) a nuestro sistema CVD
- **4:** válvula de entrada de hidrogeno a nuestro sistema CVD
- **5:** válvula de aguja usada para regular el flujo de alimentación tanto del precursor de carbono, como del biogás hacia el medidor de flujo para lograr el flujo necesario de cada uno

7.7. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES Y LAS NANOESTRUCTURAS DE CARBONO SINTETIZADAS

Para los catalizadores y nanoestructuras de carbono se utilizarán las técnicas de Espectroscopia Raman, Difracción de Rayos X (XRD) y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

7.8. CONFIGURACIÓN DEL SISTEMA CVD

Cada experimento se realizó colocando catalizador bimetalítico en una canaleta de calcinación, que se coloca dentro del tubo de cuarzo. Posteriormente, se precalienta el horno para llegar a la temperatura del experimento, al alcanzar la temperatura, se comienza a bombear el precursor de carbono. La reacción se mantiene en aproximadamente 40-50 min. Al finalizar, el catalizador se colecta para su posterior caracterización. [100]



Fig. 38. Tubo de cuarzo del horno tubular



Fig. 39. Canaleta de calcinación de alúmina

El arreglo de nuestro sistema CVD final para la reacción es el mostrado en la fig.

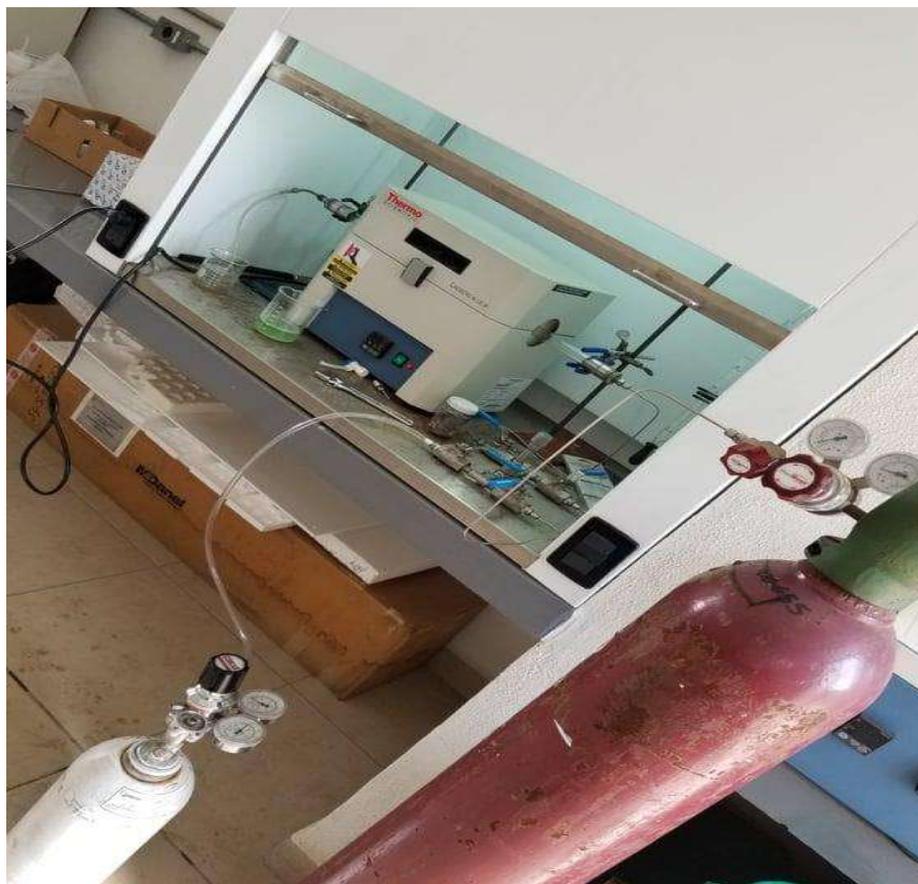


Fig. 40. Sistema CVD

8. DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

8.1. CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES

8.1.1. PROPIEDADES TEXTURALES DE LA SÍLICE MESOPOROSA SBA-15

La caracterización del soporte mesoporoso SBA-15 para conocer sus propiedades texturales se realizó por medio de isothermas de adsorción-desorción de N₂ (método BET).

Las propiedades texturales del soporte SBA-15 fue determinado mediante isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K (-196°C). Se utilizó un equipo de la serie Autosorb de la empresa Quantachrome.

Los resultados obtenidos para la sílice mesoporosa SBA-15 se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 8. Propiedades texturales de la SBA-15

	Área superficial específica	Volumen total de poro	Diámetro promedio de poro
	SBET (m ² /g)	(cm ³ /g)	(nm)
SBA-15	742.0	0.80	4.4

8.1.2. PROPIEDADES TEXTURALES DEL CATALIZADOR

Las propiedades texturales del catalizador se realizaron de la misma manera que para la sílice mesoporosa SBA-15, con isothermas de adsorción-desorción de N₂.

Las propiedades texturales del catalizador se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 9. Propiedades texturales del catalizador

	Área superficial específica	Volumen total de poro	Diámetro promedio de poro
	SBET (m ² /g)	(cm ³ /g)	(nm)
CoMo/SBA-15	119.0	0.2330	7.840

Se observo que el área superficial especifica del soporte disminuyo en gran medida con la adición de la fase activa, sin embargo, los metales depositados en el SBA-15 formaran ahora los sitios activos para el crecimiento de nanoestructuras de carbono.

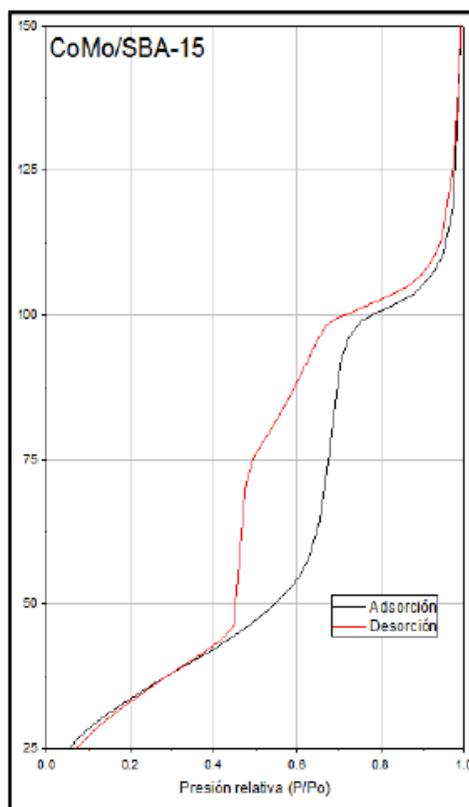


Fig. 41. Isoterma de adsorción-desorción del catalizador CoMo/SBA-15

La isoterma es claramente del tipo IV lo que comprueba la presencia de mesoporos cilíndricos y de estructura regular en su estructura. Se observa que poseen una histéresis del tipo H1, el proceso de llenado de los mesoporos está gobernado por el fenómeno de condensación capilar y por las propiedades percolativas del sólido.

Resultados obtenidos en la Tesis de Doctorado del Dr. José Manuel Rivera Garnica con título “Síntesis de nanoestructuras de carbono a partir de precursores bio-renovables empleando catalizadores soportados en SBA-15”. [100]

8.2. MORFOLOGÍA Y CARACTERIZACIÓN

Los catalizadores se analizaron utilizando técnicas de microscopía de alta resolución en una microscopía JEOL 2200F (High Angular Dark Field, HAADF con corrección de aberración esférica) y un JEOL 2010F de emisión de campo (HR-TEM). También se analizaron utilizando Microscopía Electrónica de Barrido en un microscopio SEM Hitachi 5500 en modo STEM, equipado con detectores de electrones secundarios (SE), electrones transmitidos (TE) y electrones retrodispersados (BSE). [100]

Los catalizadores se analizaron usando la técnica de Espectroscopia Raman en un equipo LabRAM HR Revolution marca HORIBA Scientific con un láser HeNe 632.8 nm, potencia de salida al 25% de 5 mW, objetivo a 50X, valor medio (V_m) de 520 cm^{-1} con valor de corrección de 0 cm^{-1} y temperatura de trabajo de 20°C.

Los catalizadores se analizaron usando la técnica de Difracción de Rayos X (XRD) en Difractómetro XRD modelo Ultima IV marca Rigaku usando el cobre como fuente de rayos X.

8.2.1. CARACTERIZACIÓN DE LA SBA-15 Y EL CATALIZADOR

Los resultados de las técnicas de Espectroscopia Raman, Difracción de Rayos X (XRD) y Microscopía de Transmisión (TEM) se muestran a continuación:

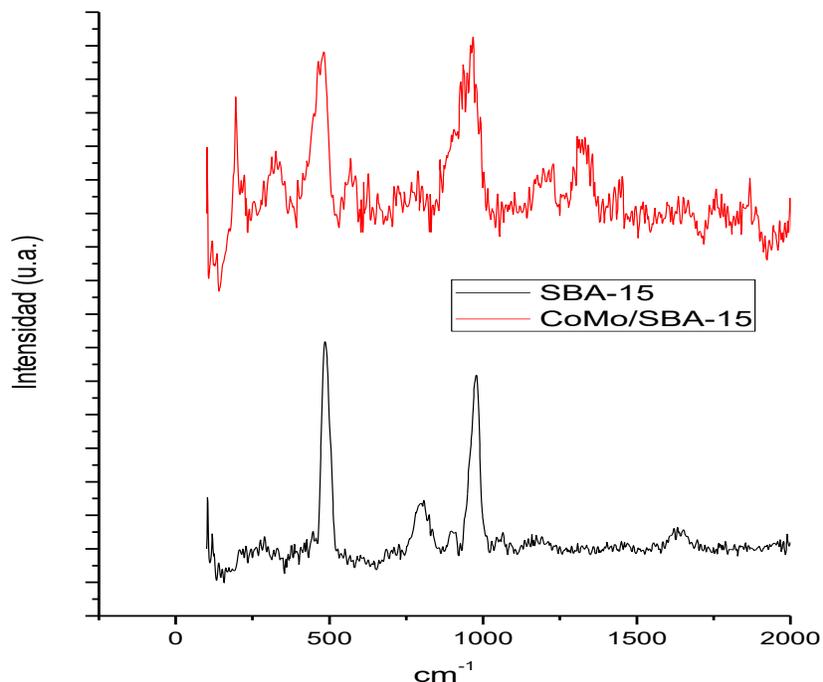


Fig. 42. Espectro Raman del soporte SBA-15 y el catalizador CoMo/SBA-15

Las señales obtenidas del espectro Raman corresponden a los fonones de las vibraciones de los grupos Si-O-Si y Si-O.

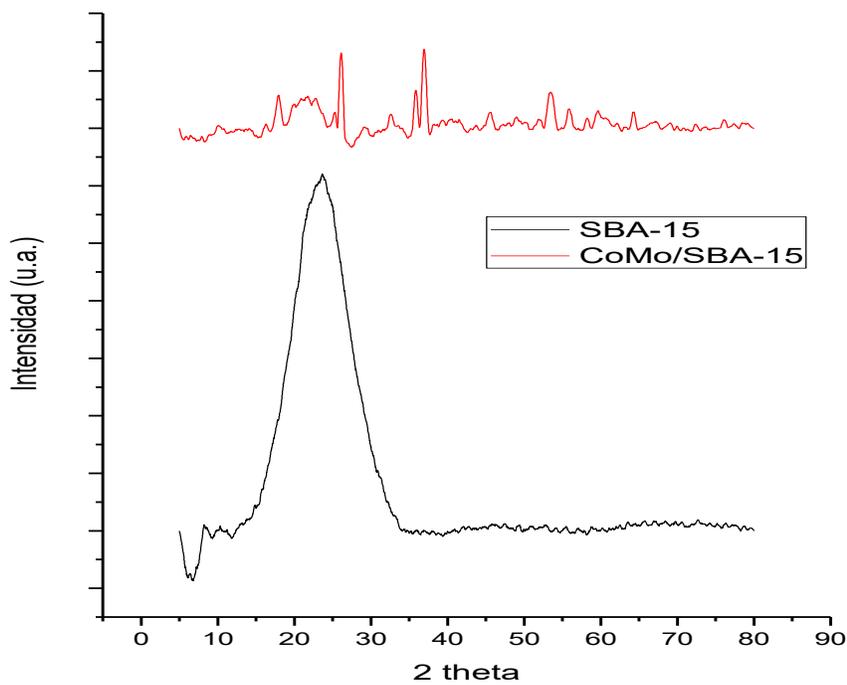


Fig.43 Espectros XRD del soporte SBA-15 y el catalizador CoMo/SBA-15

La señal ancha de difracción en la posición 23.53° corresponde a la señal típica del arreglo tubular del grupo SiO₂ con estructura amorfa del SBA-15.

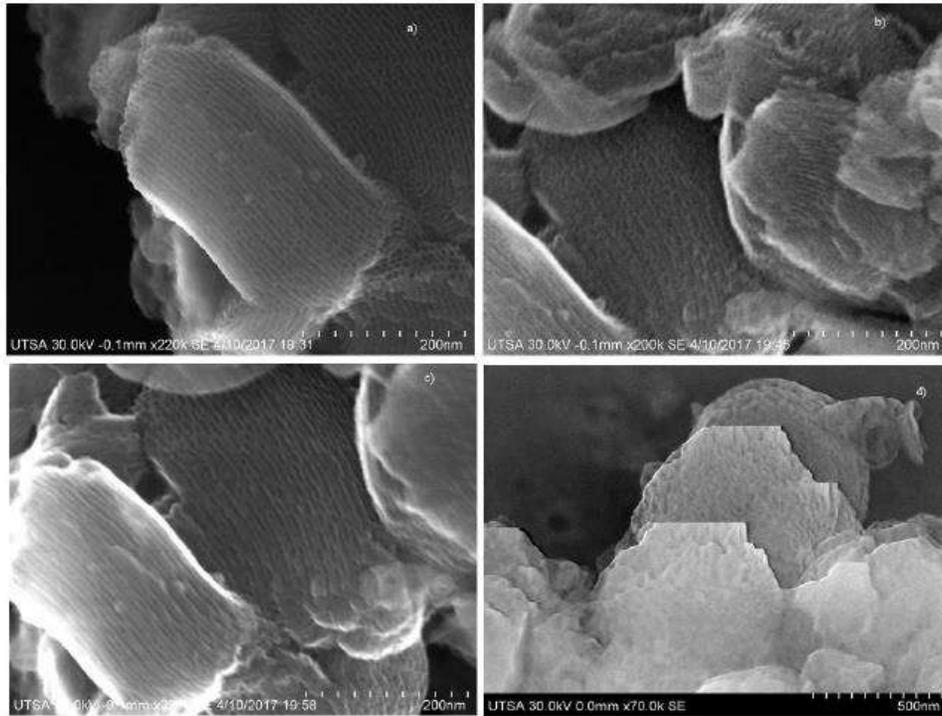


Fig. 44. Micrografías SEM de la SBA-15

Se observa una estructura altamente porosa.

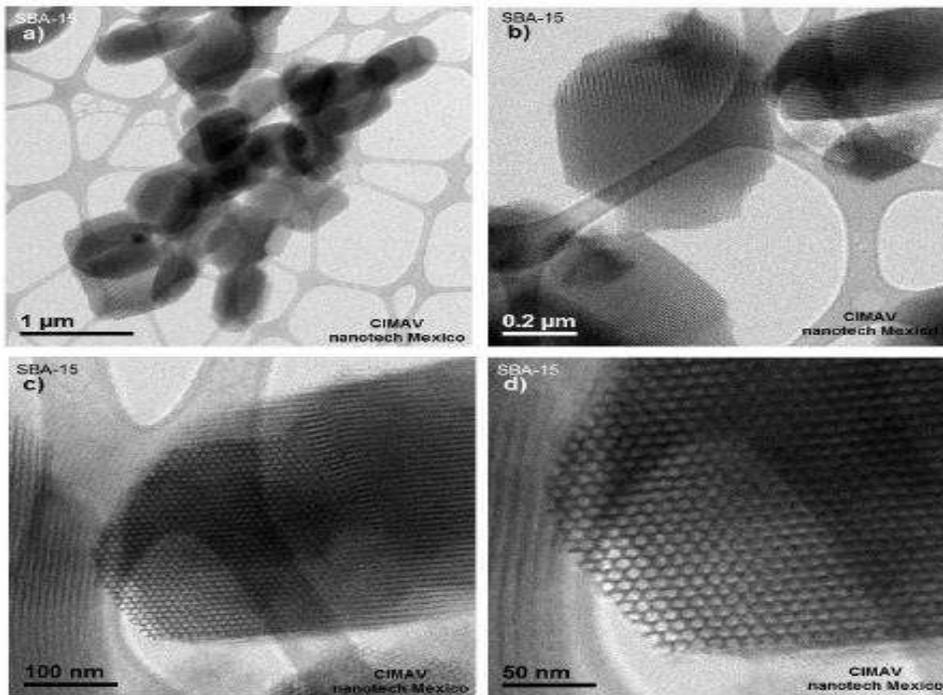


Fig. 45. Imágenes TEM de la SBA-15

Se obtuvo una estructura formada por un arreglo hexagonal de canales tubulares abiertos.

La caracterización de los catalizadores se realizó usando las técnicas de Microscopia Raman, Difracción de Rayos X (XRD) y Microscopia Electrónica de transmisión (TEM), los resultados se muestran a continuación:

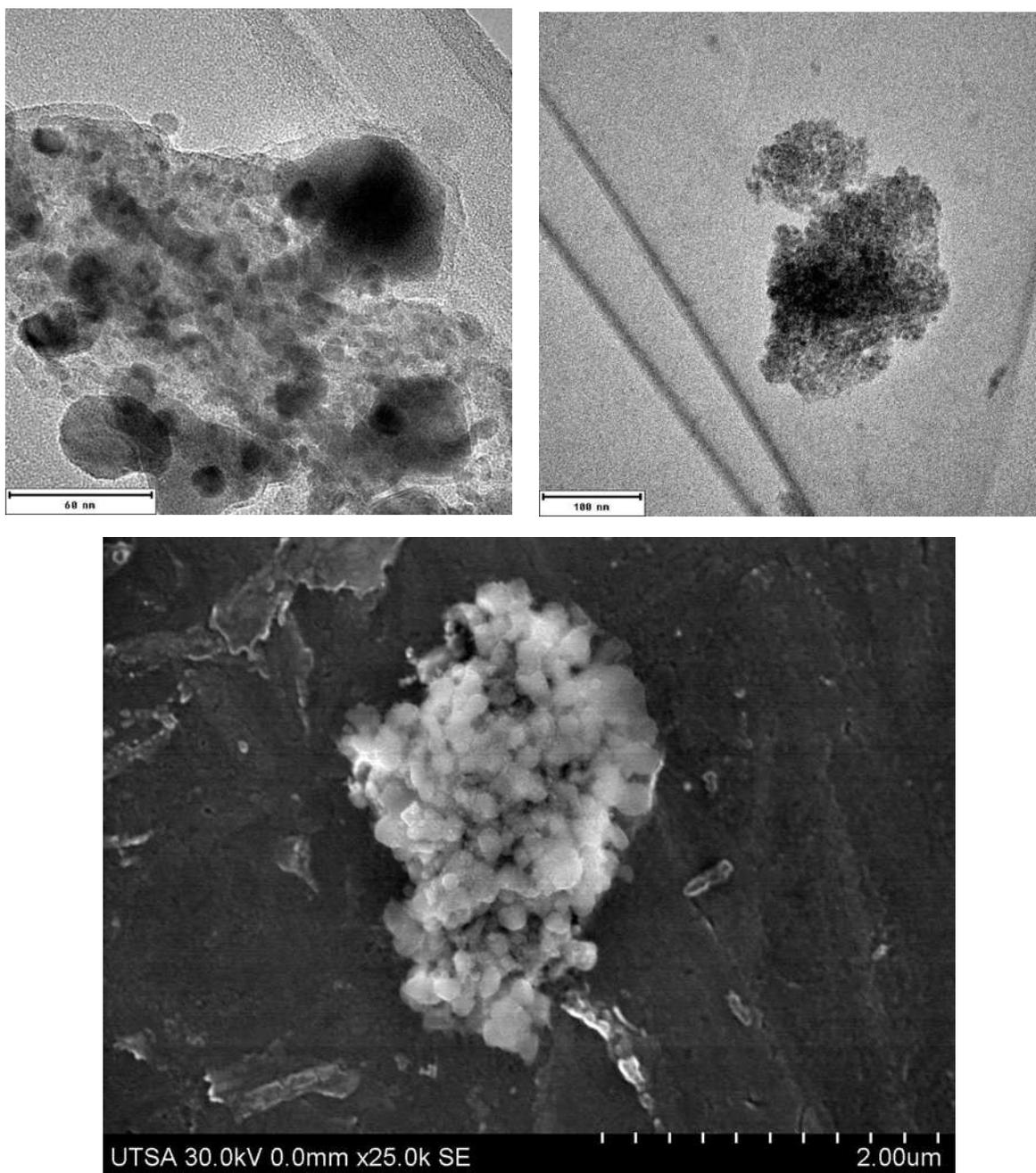


Fig. 46. Imágenes TEM del catalizador CoMo/SBA-15

8.3. FASES PRESENTES [100]

Se puede observar la presencia de las fases presentes en las partículas mecánicas en base a la siguiente imagen tomada por la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión:

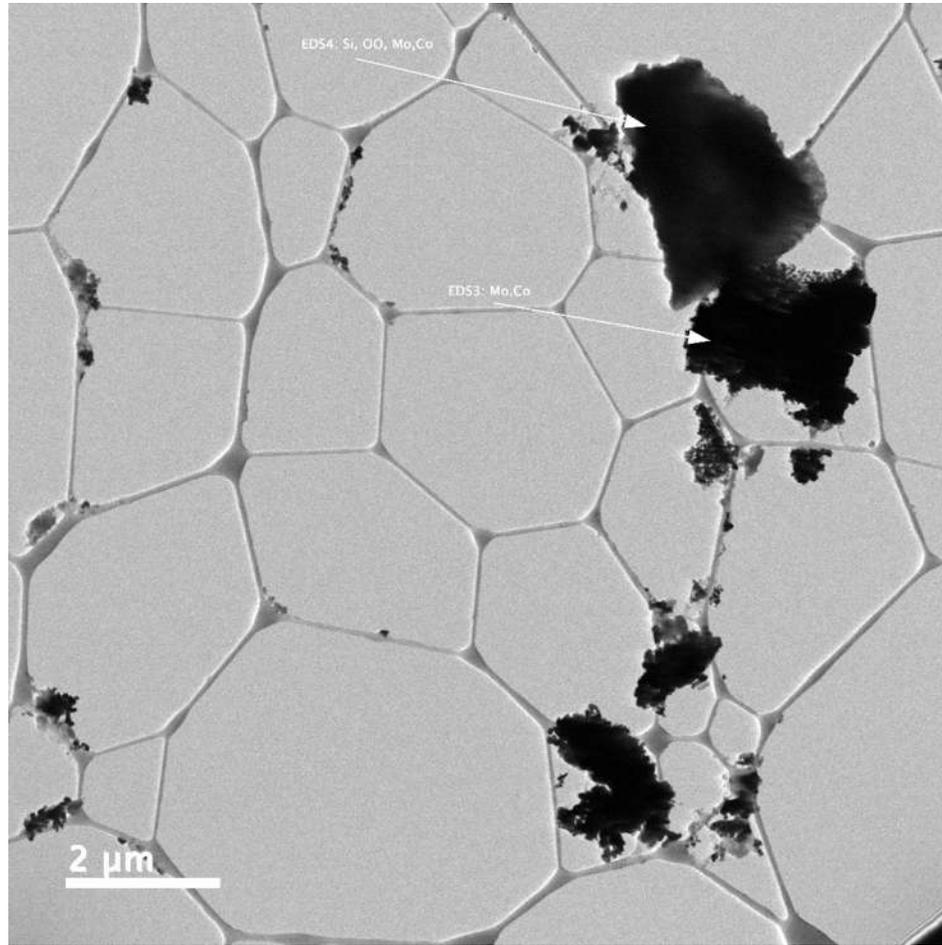


Fig. 47. Fases presentes en las partículas metálicas del catalizador

Los catalizadores se analizaron por la técnica de Difracción de Rayos X (XRD) utilizando un difractómetro. Se obtuvieron las fases beta-CoMoO₄ monoclinica:

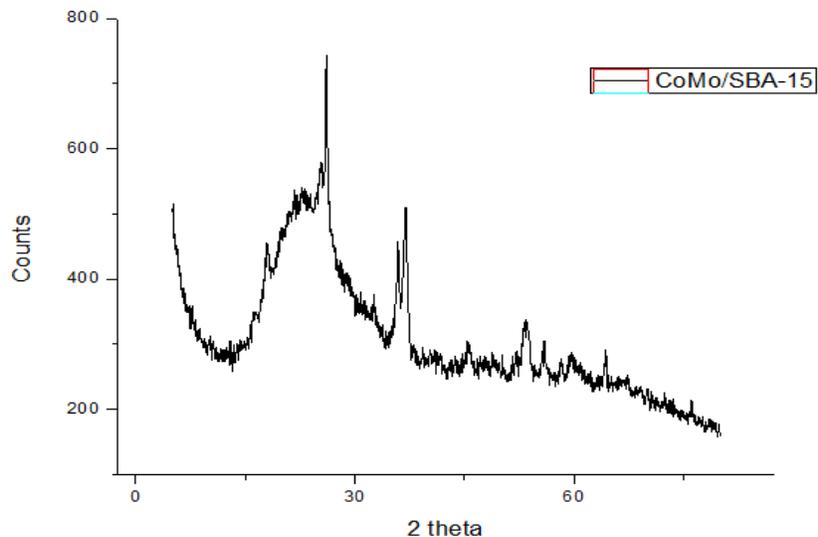


Fig. 48. Espectro de difracción de Rayos X del catalizador CoMo/SBA-15

También se presenta la carta cristalográfica de la fase beta-CoMoO₄ presente en el catalizador:

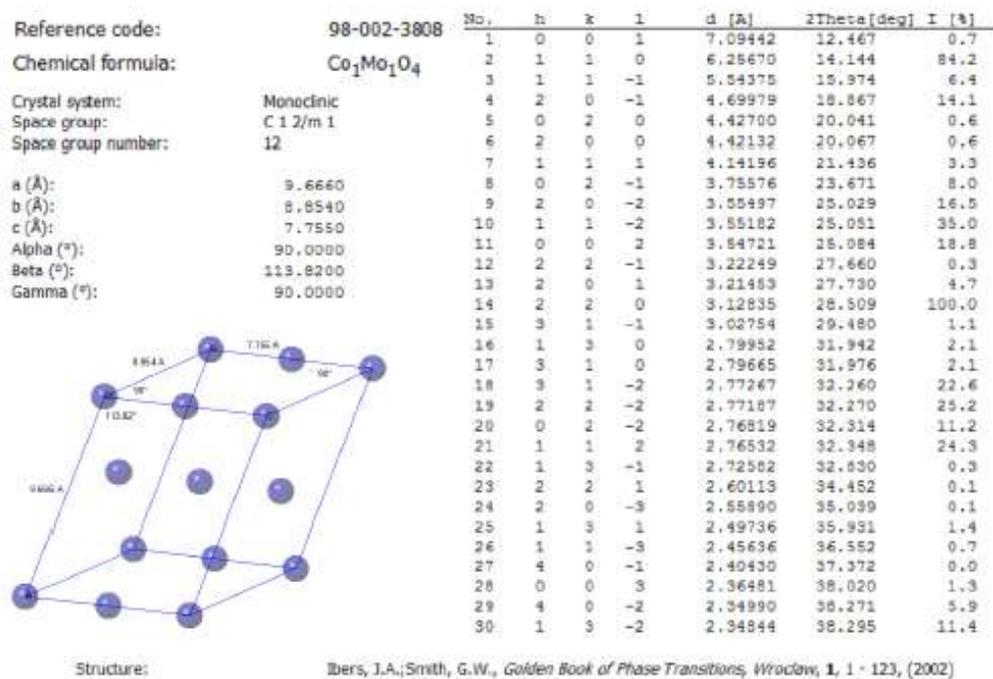


Fig. 49. Carta cristalográfica de la fase CoMoO₄

En la imagen se muestran los parámetros de red para la celda monoclinica de beta-CoMoO4 correspondiente al grupo espacial C12/m1 obtenidos para la carta cristalográfica. [100]

8.4. CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOESTRUCTURAS DE CARBONO

8.4.1. ESPECTROSCOPIA RAMAN

La Espectroscopia Raman es una técnica muy utilizada a la hora de identificar grupos ordenados de carbono cristalino tales como fibras de carbono, fullerenos, nanotubos de carbono y grafenos [102]. También en este proyecto se agregan las nanoestructuras de carbono denominadas “Nanotoris”. Esta técnica es muy eficiente para estructuras con hibridación Sp², tales como los grafenos o nanotubos de carbono donde proporciona información como el número de capas de grafeno, quiralidad, diámetro de un nanotubo, curvatura y comportamiento conductor y semiconductor.

A continuación, se muestran los espectros Raman característicos de materiales de carbono nanoestructurados con hibridación Sp² [103]:

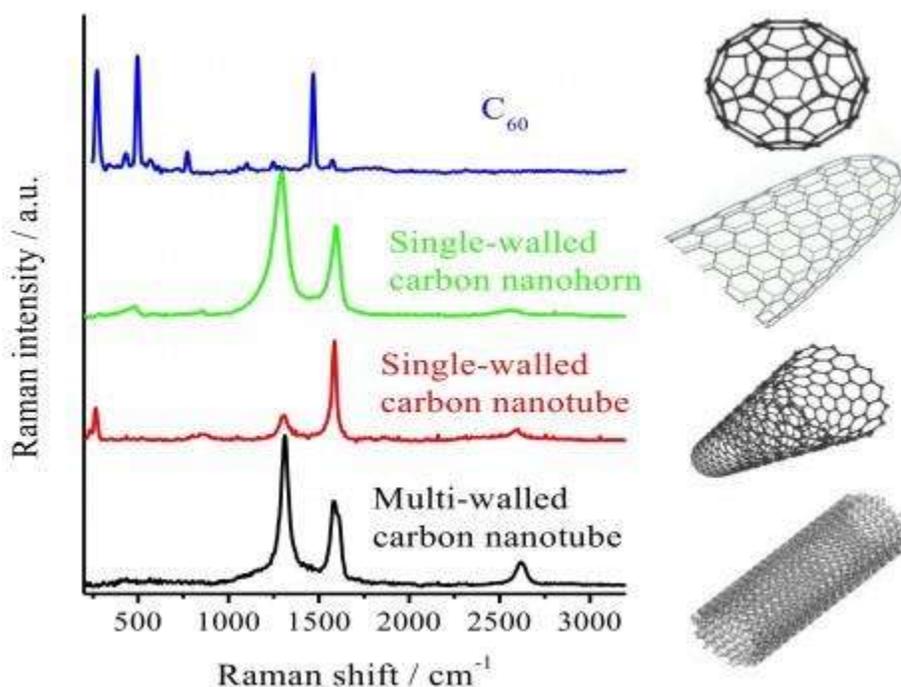


Fig. 50. Picos característicos de Espectroscopia Raman para nanoestructuras de carbono

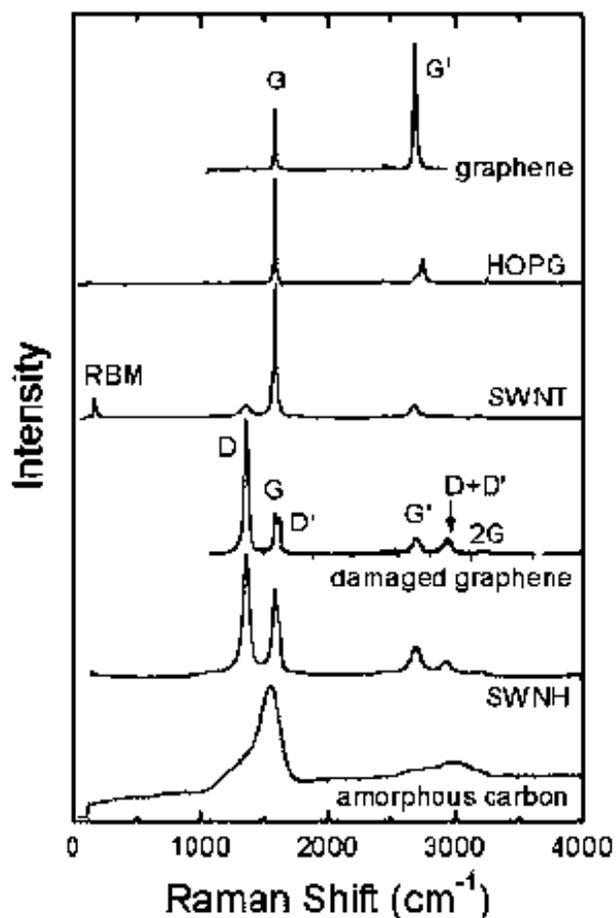


Fig. 51. Espectros Raman característicos de nanoestructuras de carbono con hibridación Sp^2

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

8.4.1.1. BANDA G

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

8.4.1.2. BANDA G'

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

8.4.1.3. RADIAL BREATHING MODE, RBM

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

8.4.1.4. BANDA DE DEFECTOS D Y D'

Destacan la presencia de desorden de la estructura gráfica de carbono, aparecen en 1345 y 1626 cm^{-1} aproximadamente. [100]

8.4.1.5. ESPECTROS RAMAN DE LAS MUESTRAS ANALIZADAS

A continuación, se presentan los resultados de los espectros Raman para las muestras de nanoestructuras de carbono analizadas en función de la temperatura y el flujo del precursor orgánico:

8.4.1.5.1. EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA

Para una temperatura de 600°C se tienen los siguientes espectros Raman:

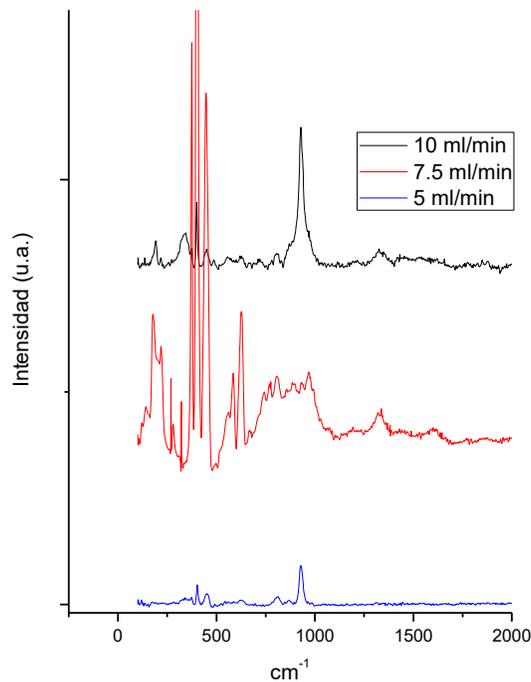


Fig. 52. Espectros Raman para una temperatura de 600°C

Para una temperatura de 650°C se tienen los siguientes espectros Raman:

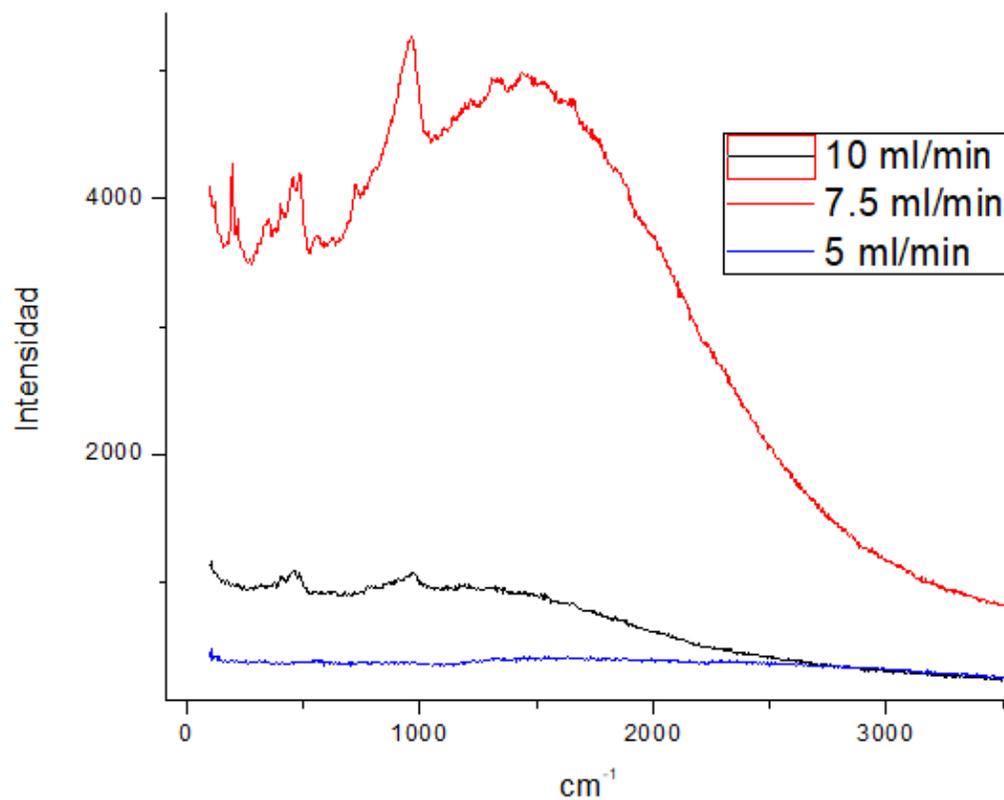


Fig. 53. Espectros Raman para una temperatura de 650 °C

Para una temperatura de 700°C se tienen los siguientes espectros Raman:

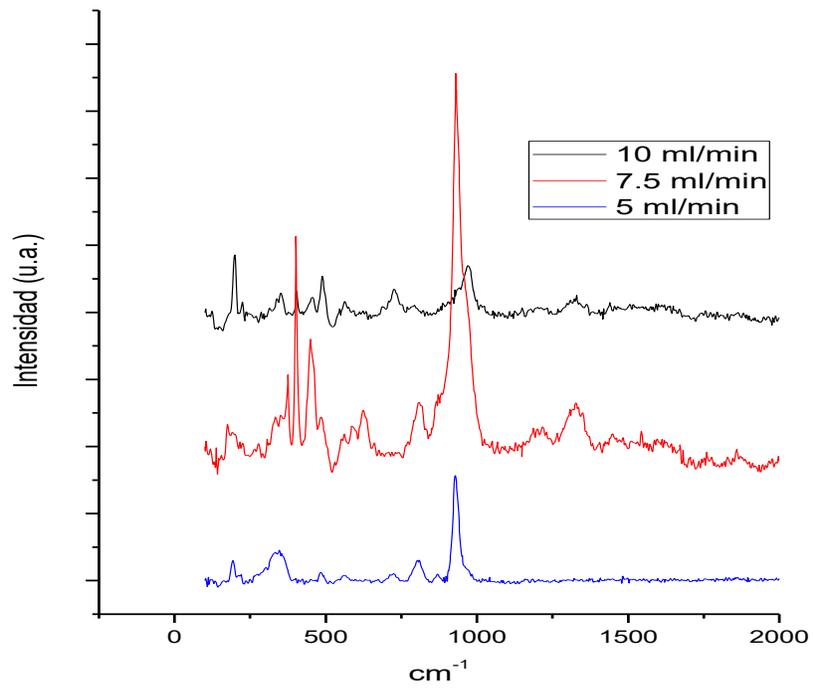


Fig. 54. Espectros Raman para una temperatura de 700°C

Para una temperatura de 750°C se tienen los siguientes espectros Raman:

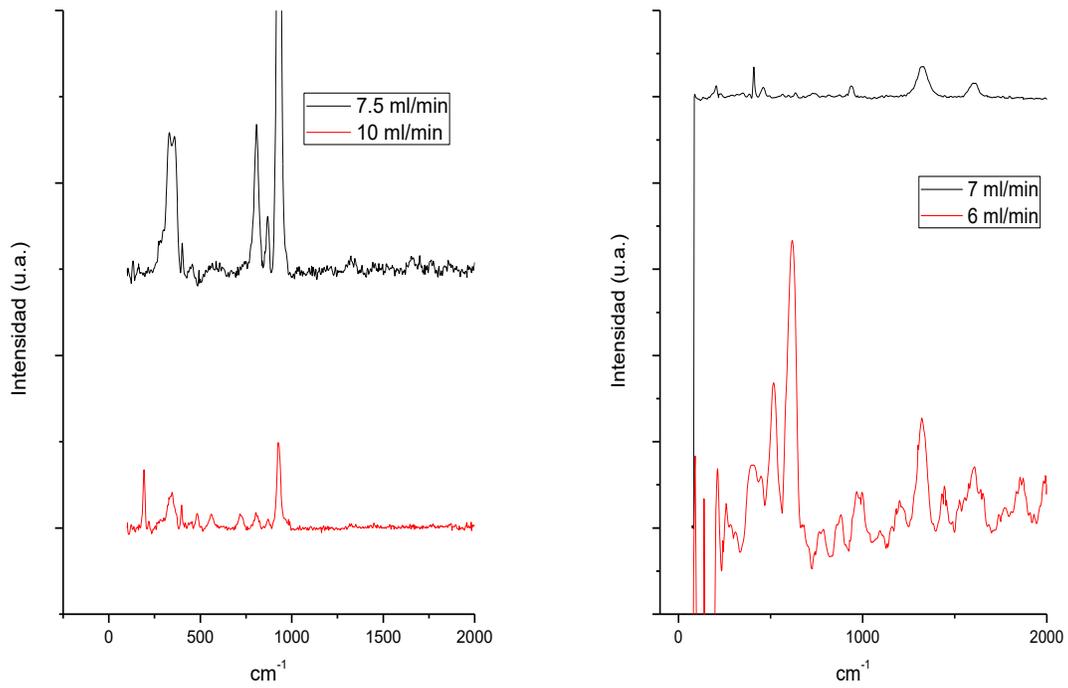


Fig. 55. Espectros Raman para una temperatura de 750°C

Para una temperatura de 800°C se tienen los siguientes espectros Raman:

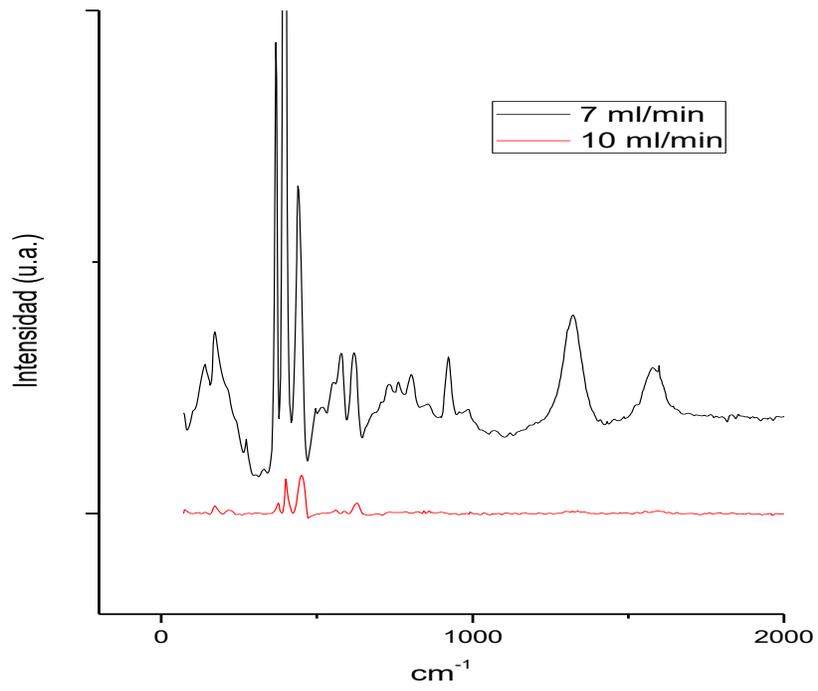


Fig. 56. Espectros Raman para una temperatura de 800°C

Para una temperatura de 850°C se tienen los siguientes espectros Raman:

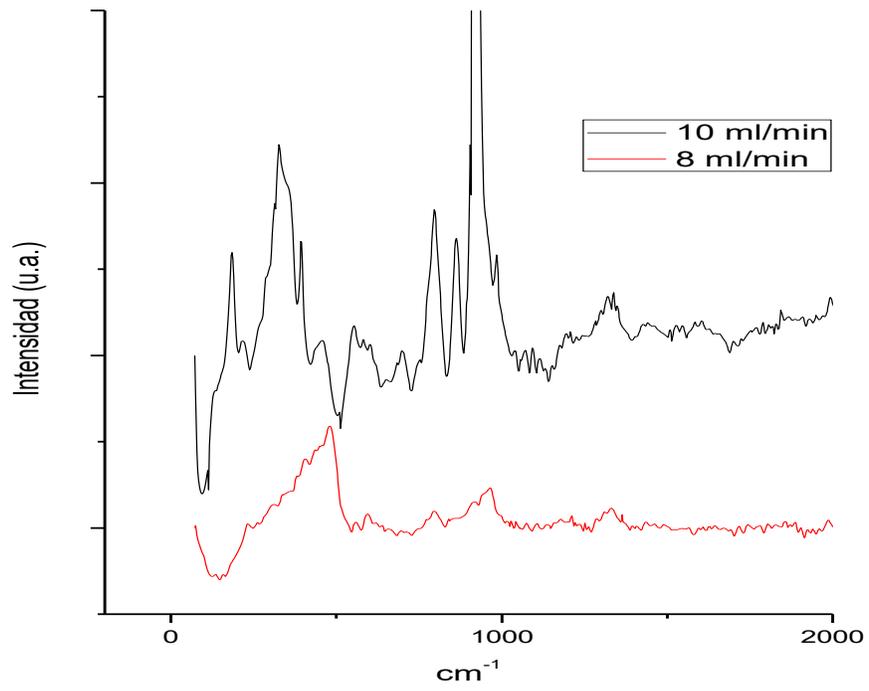


Fig. 57. Espectros Raman para una temperatura de 850°C

Para una temperatura de 900°C se tienen los siguientes espectros Raman:

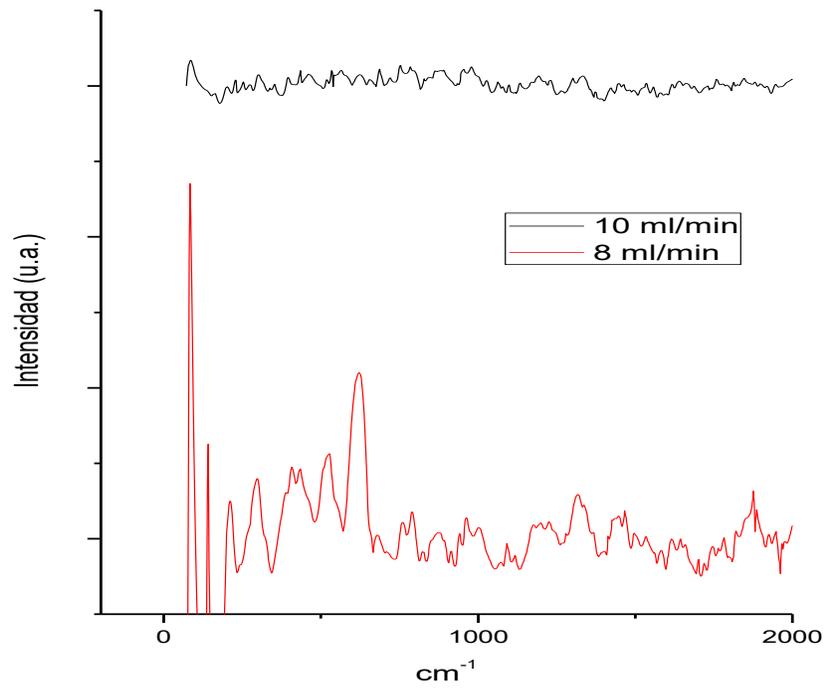


Fig. 58. Espectros Raman a 900°C

8.4.1.5.2. EN FUNCIÓN DEL FLUJO DEL PRECURSOR ORGÁNICO

Para un flujo de biogás de 10 ml/min se tienen los siguientes espectros Raman:

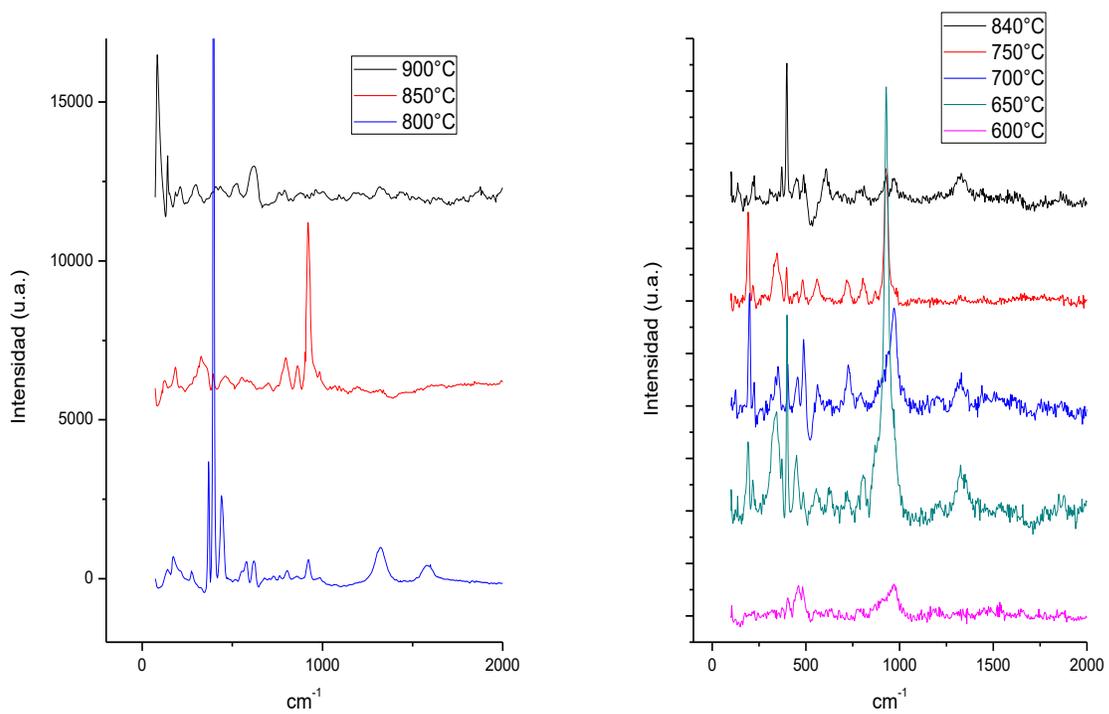


Fig. 59. Espectros Raman para un flujo de biogas de 10 ml/min

Para un flujo de biogas de 7.5 ml/min se tienen los siguientes espectros Raman:

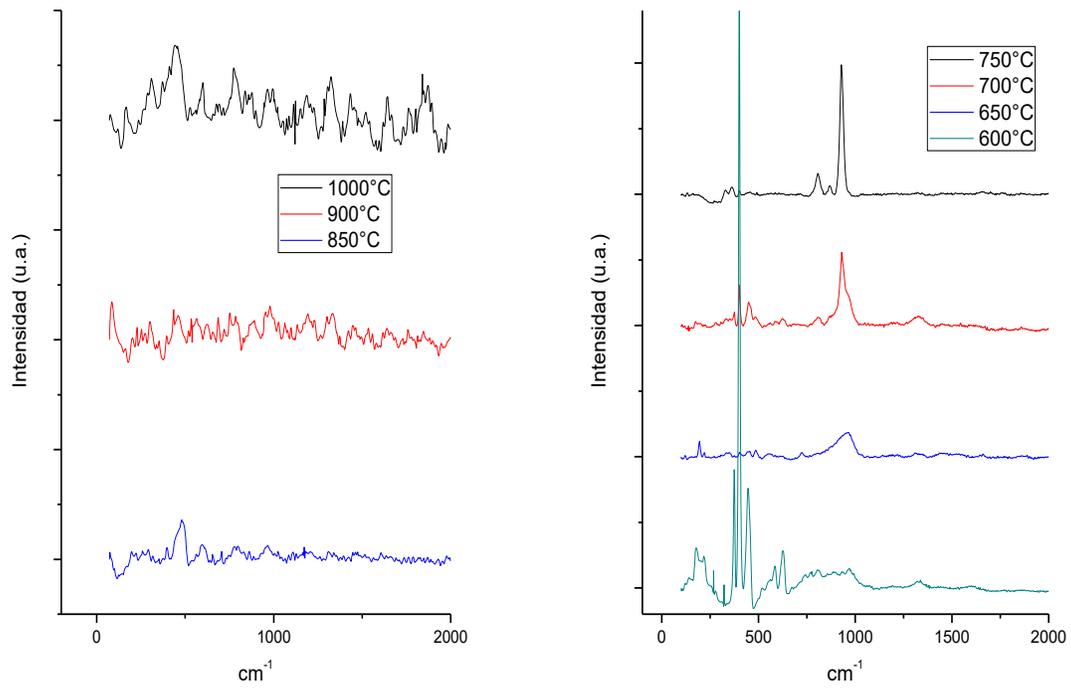


Fig. 60. Espectros Raman para un flujo de Biogas de 7.5 ml/min

Para un flujo de biogas de 7 ml/min se tienen los siguientes espectros Raman:

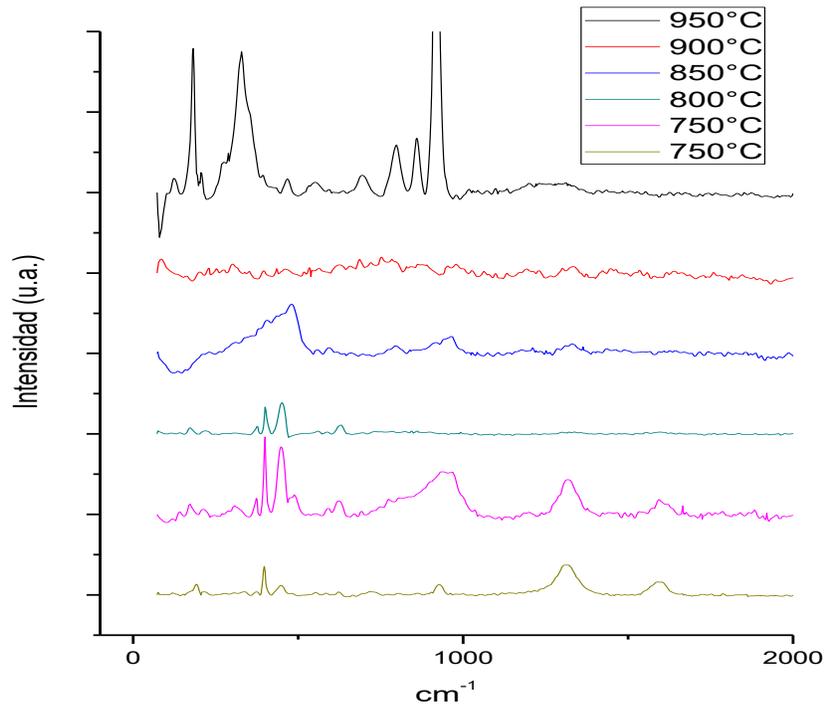


Fig. 61. Espectros Raman para un flujo de Biogas de 7 ml/min

Para un flujo de biogas de 5 ml/min se tienen los siguientes espectros Raman:

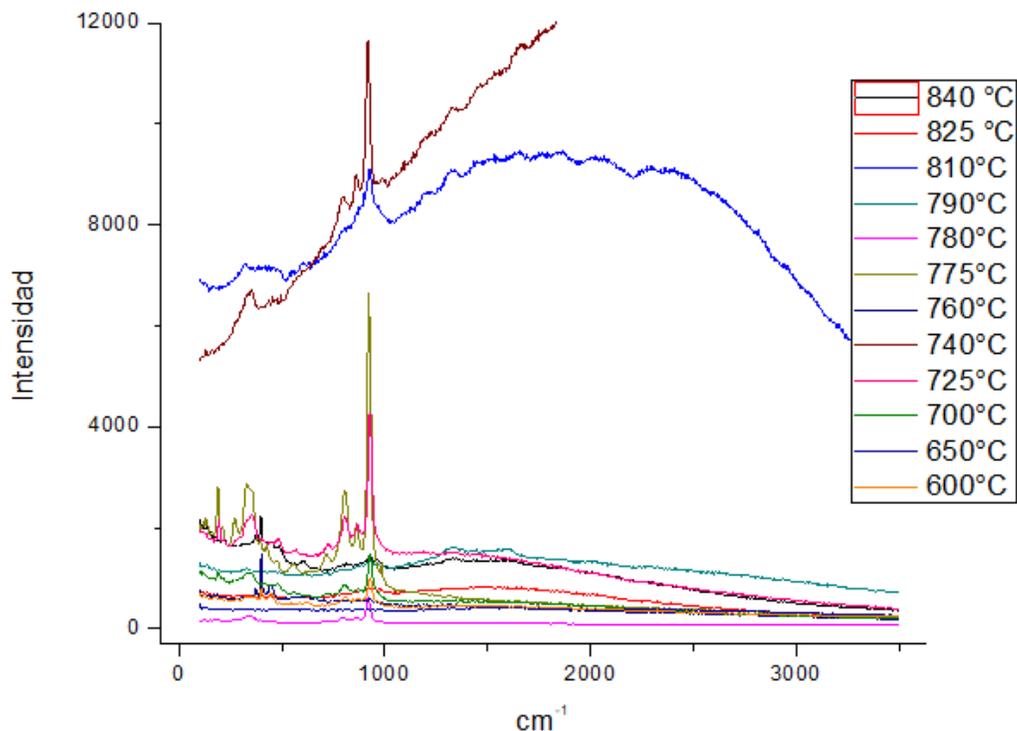


Fig. 62. Espectros Raman para un flujo de Biogas de 5 ml/min

Como se puede apreciar, la tendencia de crecimiento de las nanoestructuras de carbono en función de la temperatura y del flujo del precursor orgánico apunta a que debe ser en un intervalo de temperatura de entre 700 y 800°C y que el flujo del precursor de carbono debe estar en un valor intermedio (ni tan pequeño ni tan grande) ya que si es un flujo pequeño aumenta el tiempo de residencia del reactor pero por la presencia de azufre y su envenenamiento hacia el catalizador, provoca una reducción en la solubilidad del carbono, por lo cual no hay suficiente materia orgánica que pueda crecer en los sitios activos del catalizador. Por otra parte, si el flujo de carbono es muy grande da lugar a que el tiempo de residencia en el reactor sea muy corto por lo cual no se logra un crecimiento apropiado de las nanoestructuras de carbono.

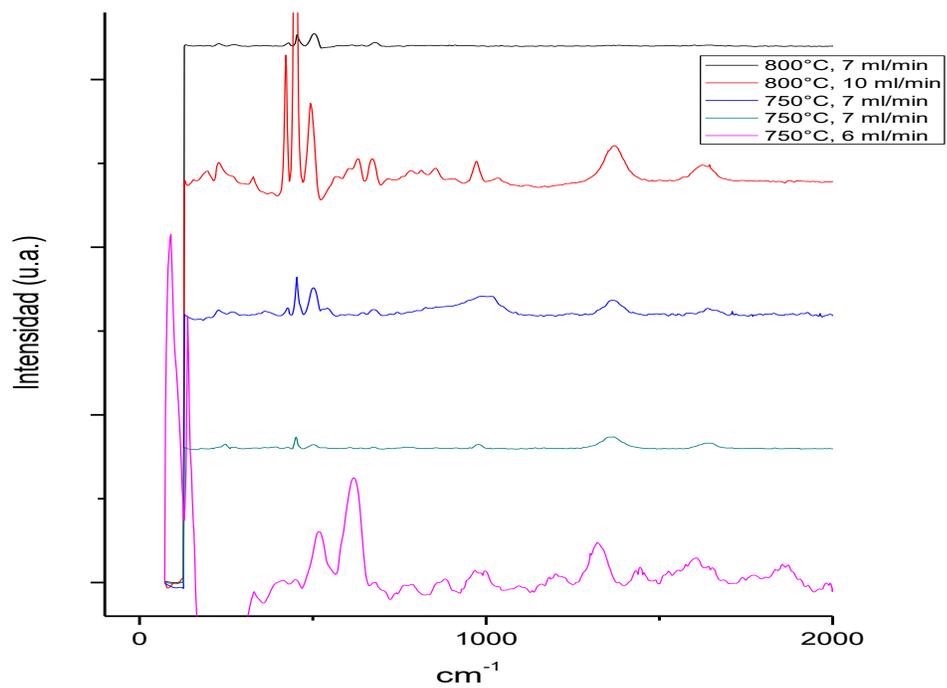


Fig. 63. Espectros Raman de las mejores cinco muestras

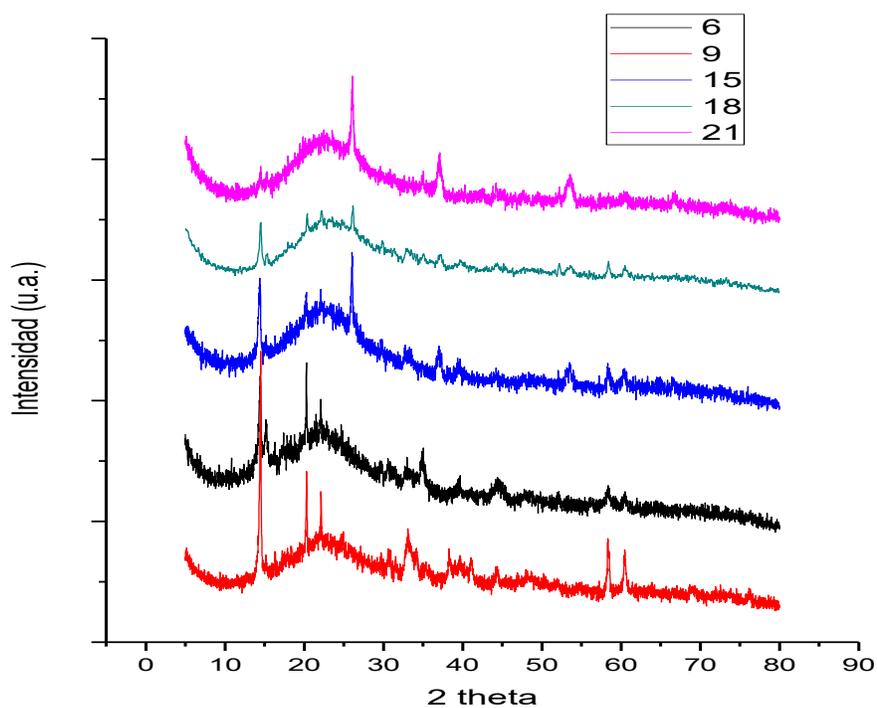


Fig. 64. Espectros XRD de las mejores cinco muestras

8.4.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

Esta técnica se realizó con un equipo Difractómetro XRD, Modelo Ultima IV, Marca Rigaku que no ayuda a identificar estructuras cristalinas más detalladas de un material, así como el posicionamiento de los átomos.

El espectro resultante de una de las muestras de reacción es el siguiente:

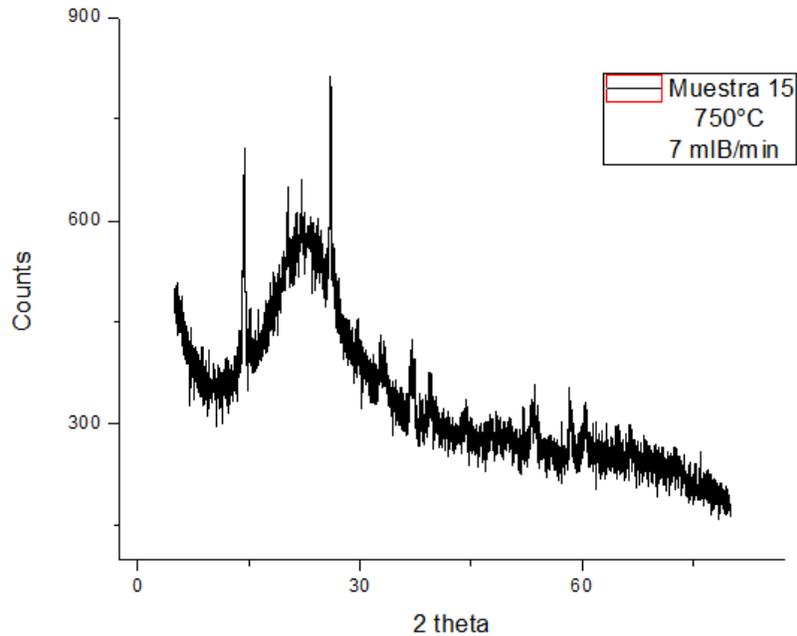


Fig. 65. Espectro de Difracción de Rayos X de la muestra 15 a 750°C y 7 ml/min de Biogás

8.4.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

Para esta parte se utilizó un Microscopio Electrónico marca JEOL modelo JEM2200FS que opera a 200 kV equipado con un filamento de emisión de tungsteno con un poder de resolución aproximado de 1 Armstrong.

8.4.3.1. SULFURO DE MOLIBDENO (MoS₂)

En las siguientes imágenes se puede apreciar la presencia de capas de disulfuro de molibdeno:

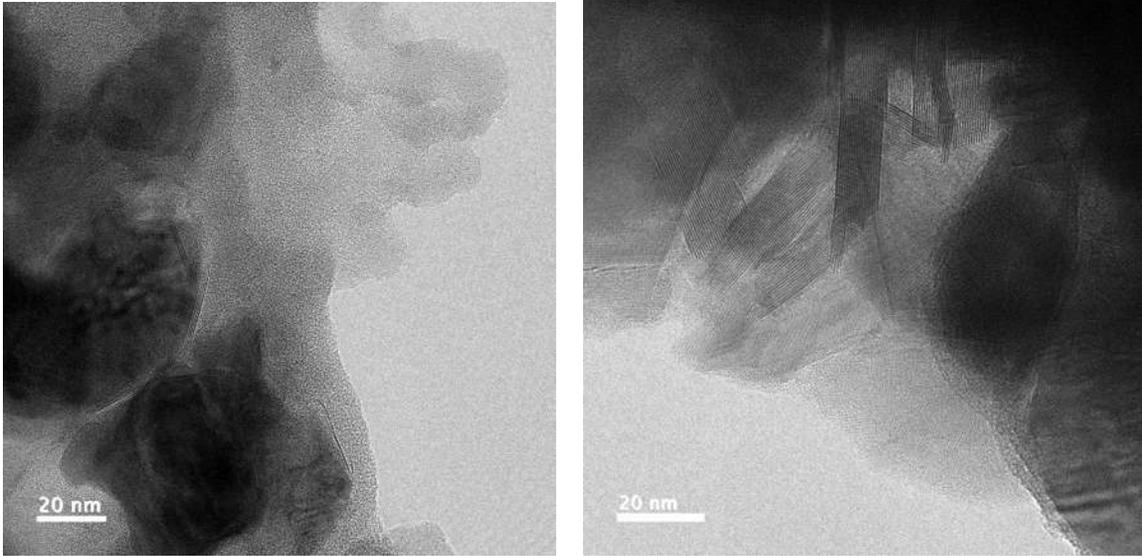


Fig. 66. Imágenes TEM de la presencia de MoS2

Se utilizó el programa Digital Micrograph para la determinación de la distancia interplanar de las capas presentes en las imágenes de la fig.

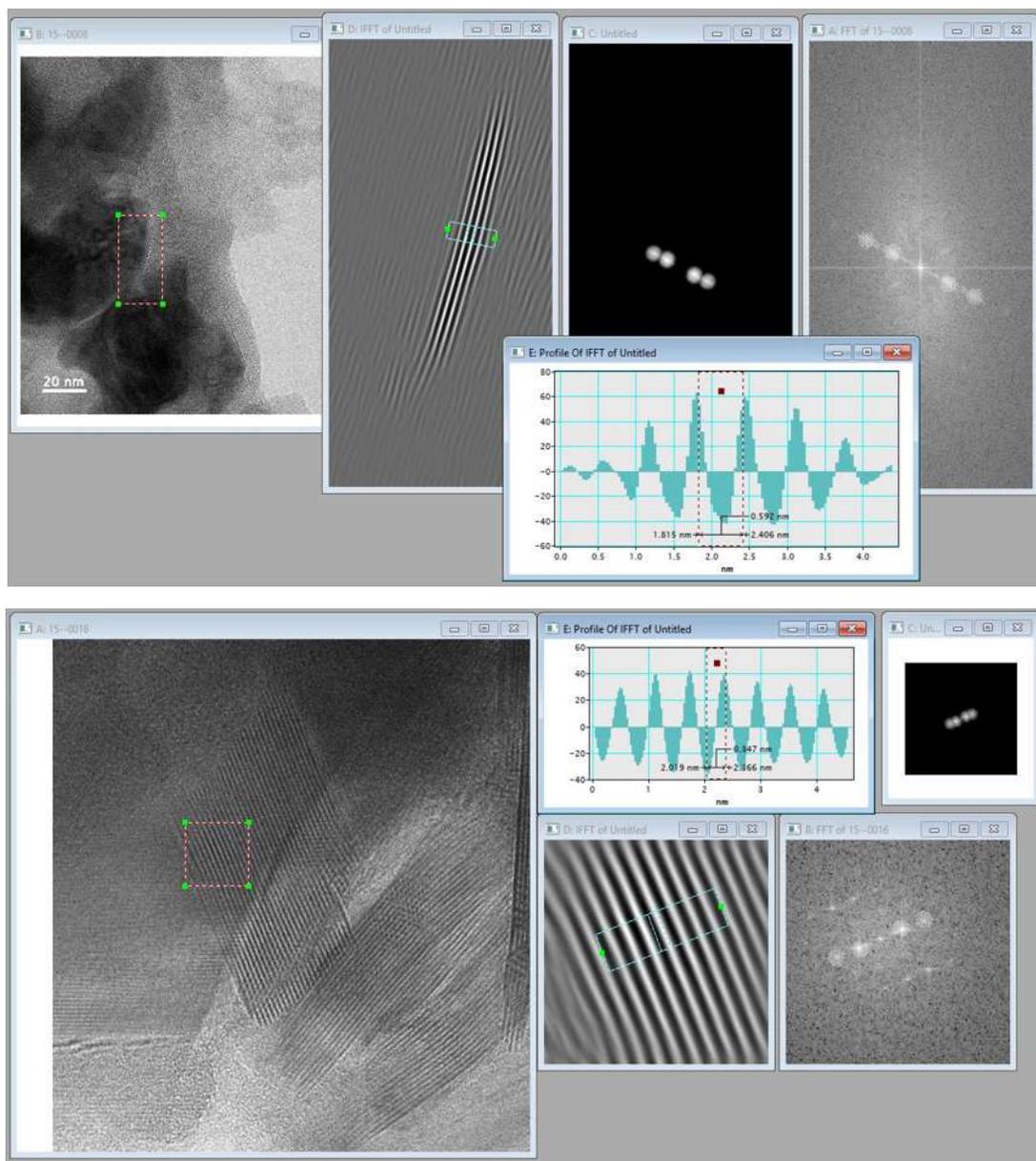


Fig. 67. Cálculo de la distancia interplanar del MoS₂

En base a las imágenes anteriores usando el programa Digital Micrograph se confirmó la presencia de MoS₂ en la muestra de reacción. Se calculo la distancia interplanar con un valor de 0.6 nm.

8.4.3.2. NANOESTRUCTURAS DE CARBONO RESULTANTES

De acuerdo a los experimentos propuestos donde hubo una variación de Temperatura y Flujo del Precursor de Carbono, y al adecuado manejo de las variables que son

fundamentales en el método de Deposito Químico de Vapor (CVD) se pudo lograr el crecimiento de nanoestructuras de carbono.

Estas son mostradas por parte de imágenes tomadas con un Microscopia Electrónica de Transmisión:

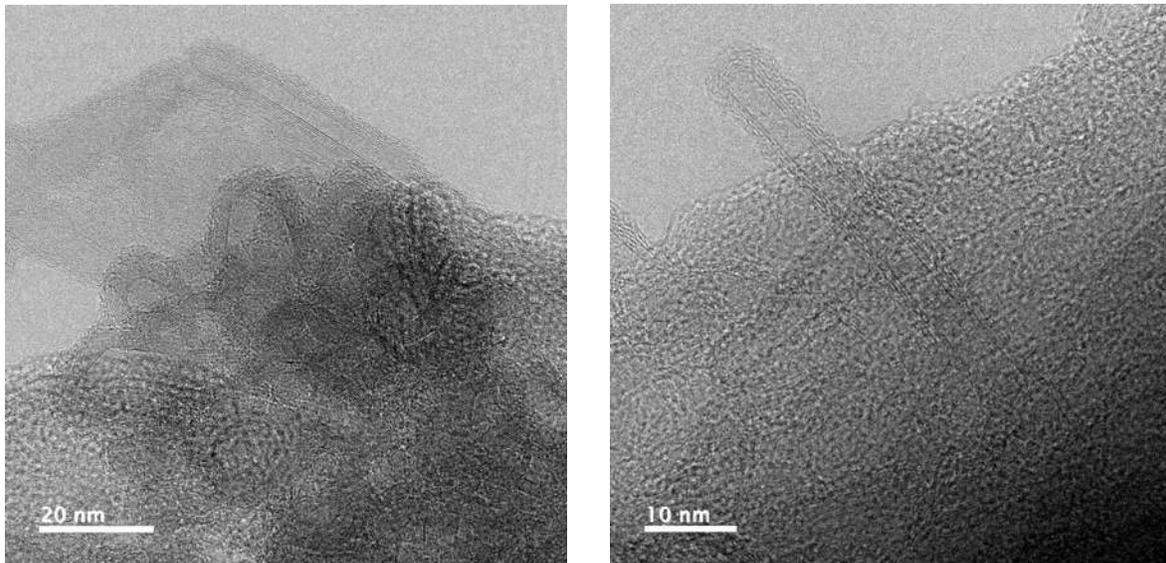


Fig. 68. Imágenes TEM de la presencia de nanotubos de carbono

Se puede notar en base a la fig que hubo una pequeña formación de nanotubos de carbono, sin embargo, no fue una completa formación ya que no están completos, esto nos indica que la presencia de azufre en el precursor de carbono si influye en el número de paredes que se forman en un nanotubo de carbono, pero que el porcentaje en volumen de ácido sulfhídrico en el biogás fue alto para poder lograr la formación de nanotubos de carbono completos.

De nueva cuenta se hace uso del programa Digital Micrograph para corroborar que se trate de nanotubos de carbono:

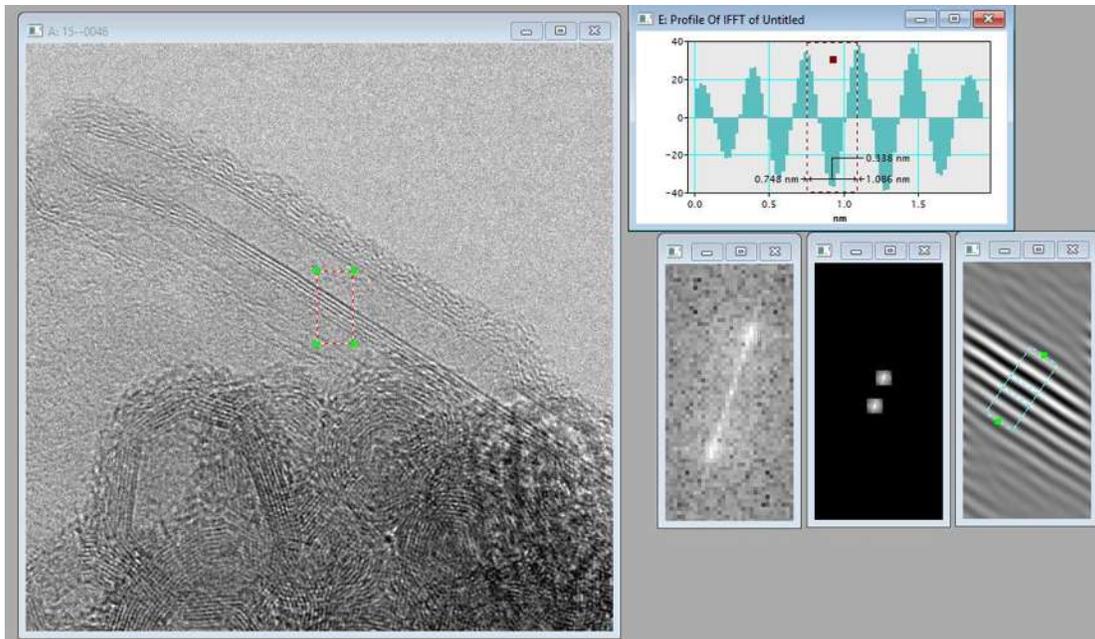


Fig. 69. Cálculo de la distancia interplanar de los nanotubos de carbono

Los resultados del programa Digital Micrograph confirman que son nanotubos de carbono, ya que la distancia interplanar calculada es de 0.34, esa es, la distancia interplanar de un nanotubo de carbono al igual que dé el grafito.

A su vez, con la combinación de variables en el diseño de experimentos se logró el crecimiento de otra nanoestructura de carbono, predominante en las muestras, estas con una forma toroidal, llamadas Nanotoris o Nanotorus.

Se muestran a continuación:

- Resultados a 750°C y 5 ml/min de Biogás:

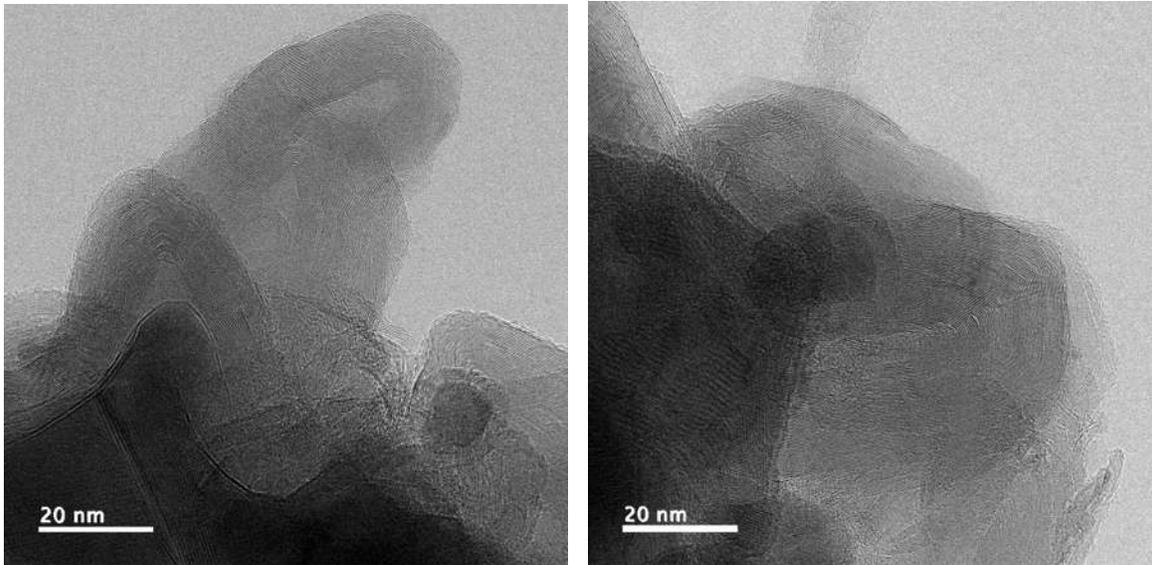
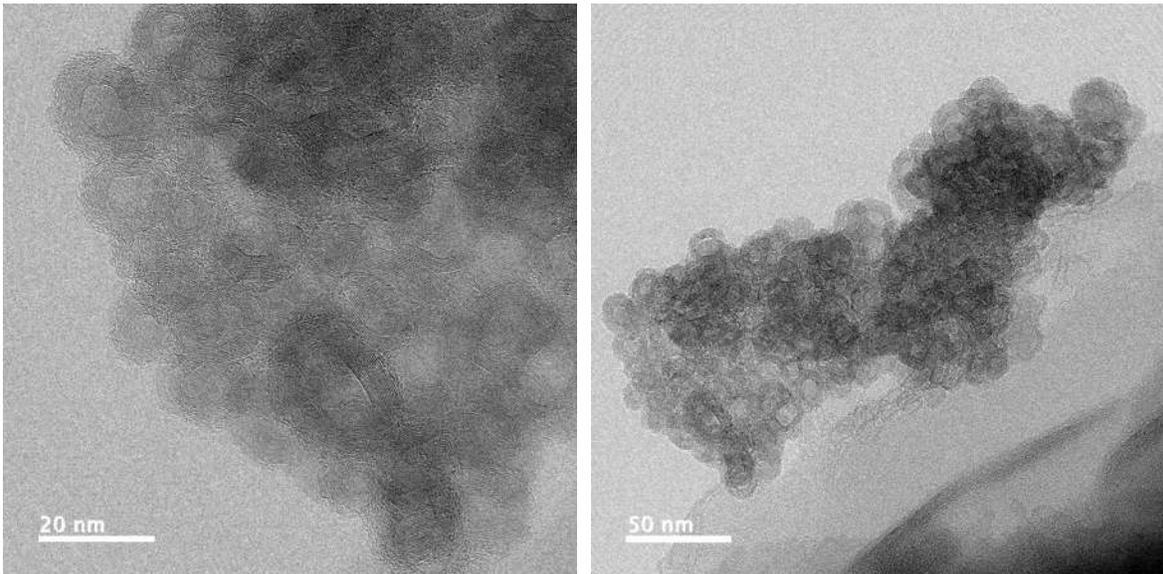


Fig. 70. Imágenes TEM de materiales enrollados a 750°C y 5 ml/min de Biogás

- Resultados a 750°C y 7 ml/min de Biogás:



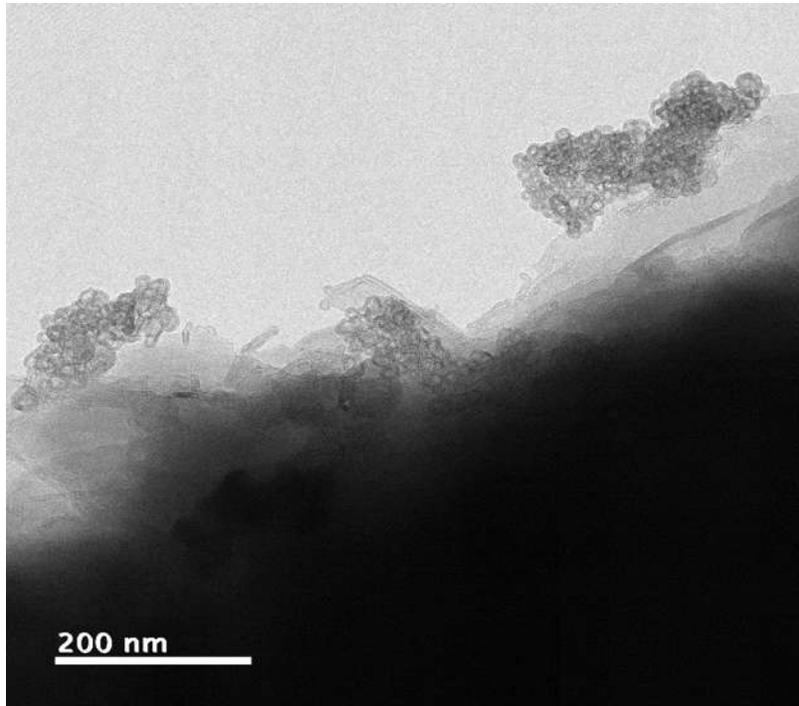
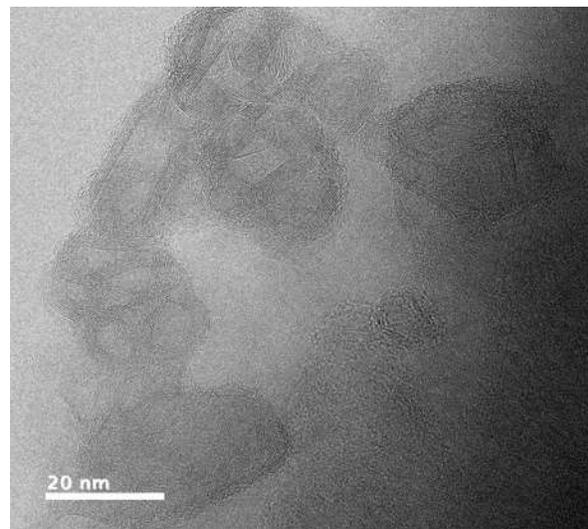
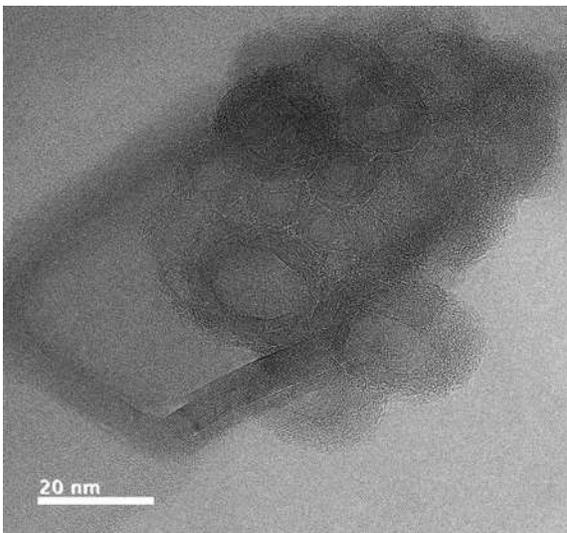


Fig. 71. Imágenes TEM de los Nanotoris

Resultados a 790°C y 5 ml/min Biogas:



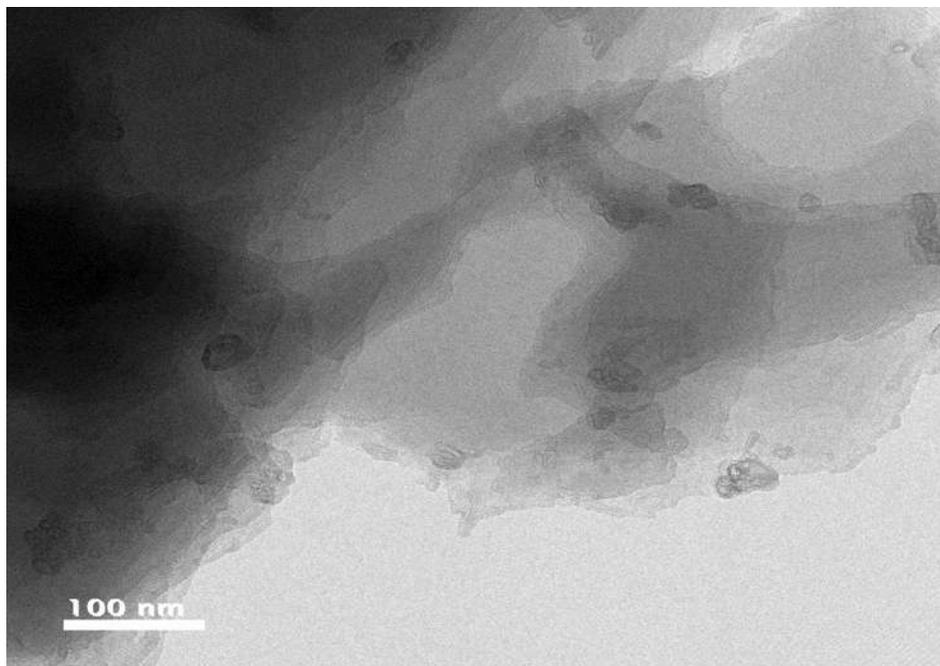
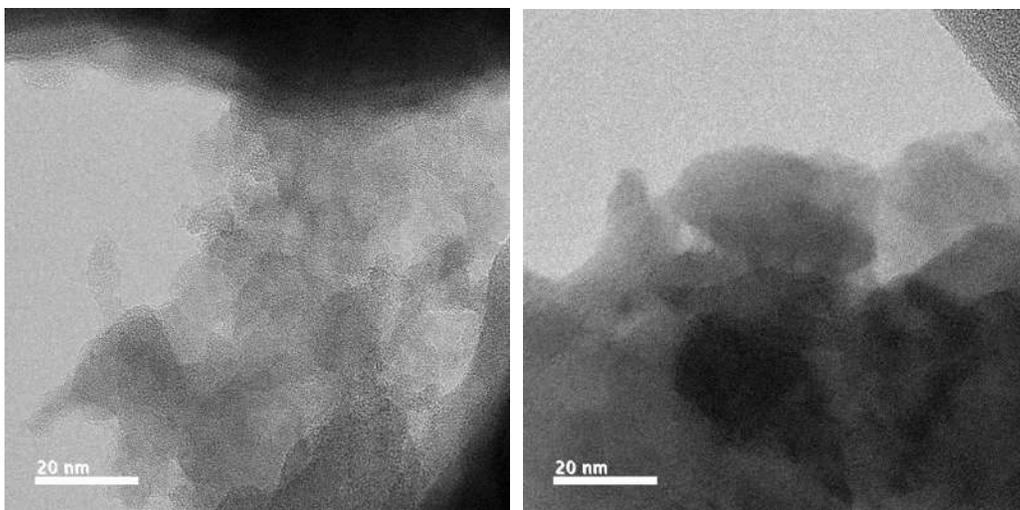


Fig. 72. Imágenes TEM de Nanotoris a 790°C y 5 ml/min de Biogás

Resultados a 850°C y 8 ml/min de Biogás:



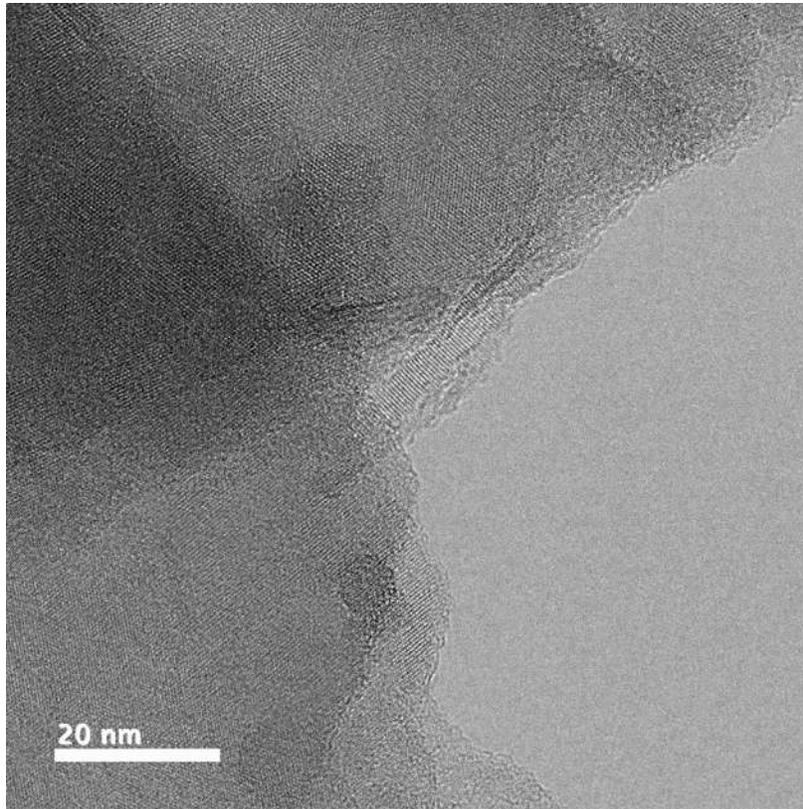


Fig. 73. Imágenes TEM de carbón amorfo a 850°C y 8 ml/min de Biogás

Se observa que a 850°C la presencia de estructuras toroidales ya no está presente ya que a esa temperatura solo está la presencia de carbón amorfo.

Estas estructuras toroidales también fueron analizadas haciendo uso del programa Digital Micrograph para calcular su distancia interplanar, como se muestra a continuación:

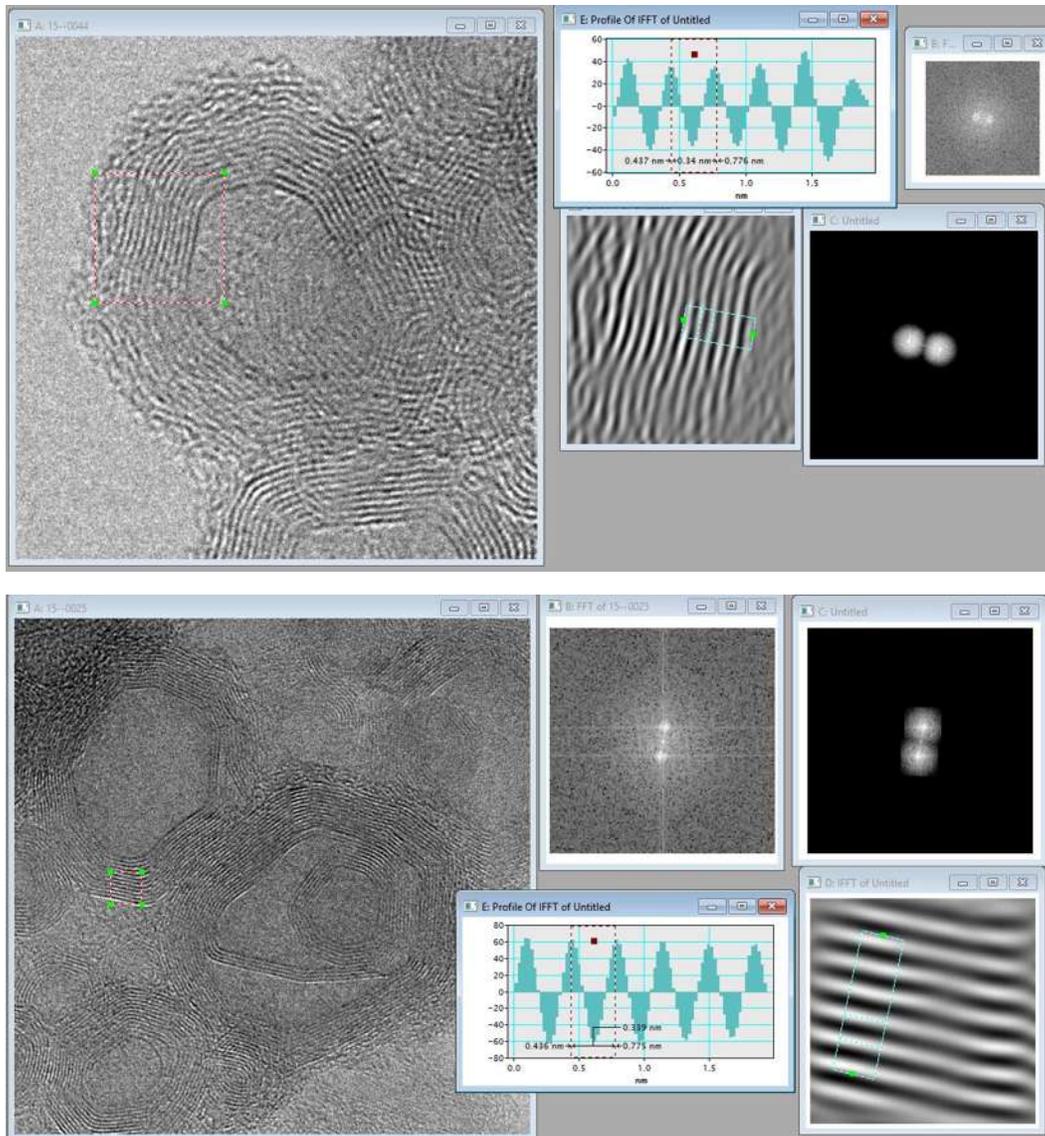


Fig. 74. Cálculo de la distancia interplanar de los Nanotoris

Donde el programa nos arrojó un valor de distancia interplanar de 0.34. deduciendo que estas estructuras están conformadas por nanotubos de carbono con paredes concéntricas enrollados y unidos por sus extremos en forma toroidal.

Se generaron grandes cantidades de nanotorides sobre los sitios activos de nuestro catalizador. Estas nanoestructuras de carbono tienen un rango de diámetros desde los 9.03 hasta los 30.1995 nm y un rango de paredes desde 5 hasta 13 paredes.

9. CONCLUSIONES

La síntesis de nanoestructuras de carbono por el método de Depósito Químico de Vapor (CVD) fue posible, ya que se logró la síntesis de un tipo de nanoestructura toroidal en grandes cantidades, con un rango de diámetros de 9.03 a 30.1995 nm y con número de paredes dentro del rango de 5 a 15 paredes.

Se logró la síntesis de nanotubos de carbono de pocas paredes, aunque no completos debido a la presencia del ácido sulfhídrico que se comprobó afecta al crecimiento de las nanoestructuras de carbono desactivando el catalizador, si bien es cierto hubo formación de nanotubos de carbono, aunque no completos, sea debido a que el porcentaje en volumen de ácido sulfhídrico en el biogás era alto (2%V).

El uso del biogás como precursor de carbono para el crecimiento de nanoestructuras de carbono es posible, eso lo hace un precursor atractivo por su fácil y viable obtención, así como por ser un precursor bio-renovable y amigable con el ambiente.

10. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Gago, J. A. M. (Ed.) (2009). Nanociencia y nanotecnología. Entre la ciencia ficción del presente y la tecnología del futuro. FECYT, Madrid, España.
- [2] G. Rubio-Bollinger, N. Agrait, S. Vieira, *Investigación y ciencia* 2000, 285, 16-22
- [3] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* 1985, 318, 162-163
- [4] J. R. Heath, R. F. Curl, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* 1987, 87, 4326-4238
- [5] S. Iijima, «Helical Microtubules of Graphitic Carbon,» *Nature*, nº 354, p. 354, 1991.
- [6] S. I. a. T. Ichihashi., «Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter,» *Nature*, vol. 363, pp. 603-605, 1993.
- [7] D. Bethune, C. Kiang y M. d. Vries, «Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls,» *Nature*, vol. 363, p. 605, 1993.
- [8] E. M., T. K., K. K. Igarashi S. y K. H.W., «The production and Structure of pyrolytic carbon nanotubes (PCNTs),» *Journal of The Physics and Chemistry of Solids*, vol. 54, pp. 1841-1848, 1993.
- [9] W. Li, S. Xie y L. Qian, «Large-scale synthesis of aligned carbon nanotubes,» *Science*, vol. 274, p. 1701, 1996.
- [10] N. G. J. O. e. a. M. Terrones, «Controlled production of aligned-nanotube bundles,» *Nature*, vol. 388, p. 52, 1997.
- [11] w. Qian, H. Yu, F. Wei, Q. Zhang, Z. Wang, *Synthesis of carbon nanotubes from liquefied pretroleum gas containing sulfur, 2968-2970*, Tsinghua University, Beijing, China.
- [12] C. D. Vecchio y K. S., «Prediction of Carbon Nanotube Growth Success by the Analysis of Carbon-Catalyst Binary Phase Diagrams,» *Carbon*, vol. 44, pp. 267-275, 2006.
- [13] A. M. Cassell, J. A. Raymakers, J. Kong, H. Dai, *Large scale CVD synthesis of single-walled carbon nanotubes, 6484-6492*, Department of Chemistry, Stanford University, Stanford, California.
- [14] LM Hoyos-Palacio, AG Garcia, JF Perez-Robles, J. Gonzalez, HV Martinez-Tejada, *Catlytic effect of Fe, Ni, Co and Mo on the CNTs production, The international congress of mechanical engineering and agricultura sciences, 2013*

- [15] C. D. Vecchio y K. S., «Prediction of Carbon Nanotube Growth Success by the Analysis of Carbon-Catalyst Binary Phase Diagrams,» *Carbon*, vol. 44, pp. 267-275, 2006.
- [16] Y. Murakami, S. Yamakita, T. Okubo y S. Maruyama, «Single-walled carbon nanotubes catalytically grown from mesoporous silica thin film,» *Chemical Physics Letter*, vol. 375, pp. 393-398, 2003.
- [17] K.-Y. Shi, C.-Y. Ji, B.-F. Xin, M. Xu y H.-G. Fu, «Carbon nanotubes filled with Fe in SBA-16 thin film of mesoporous silica,» *Acta Chim. Sinica*, vol. 62, pp. 2270-2272, 2004.
- [18] K. Shi, Y. Chi, H. Yu, B. Xin y H. Fu, «Controlled growth of mesostructured crystalline iron oxide nanowires and Fe-filled carbon nanotube arrays templated by mesoporous silica SBA-16 film,» *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, pp. 2546-2551, 2005.
- [19] G. B. A. F. e. a. J.B. Nagy, «On the growth mechanism of single-walled carbon nanotubes by catalytic carbon vapor deposition on supported metal catalysts,» *Jo. Nanosci. Nanotech*, vol. 4, p. 326, 2004.
- [20] S. R.E., J. Hafner, M. Bronikowski y B. Azamian, «Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes from metal particles,» *Chemical Physics Letters*, vol. 296, p. 195, 1998.
- [21] Y. J. Yoon, J. C. Bae, H. K. Baik, S. J. Cho, S.-J. Lee, K. M. Song y N. S. Myung, «Growth control of single and multi-walled carbon nanotubes by thin film catalyst,» *Chemical Physics Letters*, vol. 366, pp. 109-114, 2002.
- [22] J. Emsley, *Nature's Building Blocks: an A-Z Guide to the Elements*, Oxford University Press, Oxford, 2003, p. 93.
- [23] F. Derbyshire, M. Jagtoyen and M. Thwaites, *Porosity in Carbons*, ed. J.W. Patrick, Edward Arnold, London, 1995, p. 227.
- [24] G. Collin, 'On the history of technical carbon', CFI-Ceramic Forum Int., 77, 28 (2000).
- [25] P. J. F. Harris, 'On charcoal', *Interdisc. Sci. Rev.*, 24, 301 (1999).
- [26] M. Faraday, *The Chemical History of a Candle*, Collier, New York, 1962.
- [27] W. H. Bragg and W. L. Bragg, 'The structure of diamond', *Proc. Roy. Soc. A*, 89, 277 (1913).
- [28] J. D. Bernal, 'The structure of graphite', *Proc. Roy. Soc. A*, 106, 749 (1924).

- [29] R. E. Franklin, 'Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons', Proc. Roy. Soc. A, 209, 196 (1951).
- [30] P. J. F. Harris, 'Rosalind Franklin's work on coal, carbon, and graphite', Interdisc. Sci. Rev., 26, 204 (2001).
- [31] K. Lonsdale, 'Diamonds, natural and artificial', Nature, 153, 669 (1944).
- [32] H.W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien et al., 'C60: buckminsterfullerene', Nature, 318, 162 (1985).
- [33] J. Baggott, Perfect Symmetry: the Accidental Discovery of Buckminsterfullerene, Oxford University Press, Oxford, 1994.
- [34] H. Aldersley-Williams, The Most Beautiful Molecule, Aurum Press, London, 1995.
- [35] H.W. Kroto, 'Symmetry, space, stars and C60' (Nobel lecture), Rev. Mod. Phys. 69, 703 (1997).
- [36] R. E. Smalley, 'Discovering the fullerenes' (Nobel lecture), Rev. Mod. Phys. 69, 723 (1997).
- [37] W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos et al., 'Solid C60: a new form of carbon', Nature, 347, 354 (1990).
- [38] A. Oberlin, M. Endo, T. Koyama, Filamentous growth of carbon through benzene decomposition, J. Cryst. Growth, 32 (1976), 335
- [39] S. S. a. A. O. N. Hamada, «New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules,» *Physical Review Letters*, vol. 68, pp. 1579-1581, 1992.
- [40] P. Schultzenberger and L. Schultzenberger, 'Sur quelques faits relatifs à l'histoire du carbone', C. R. Acad. Sci., Paris, 111, 774 (1890).
- [41] L.V. Radushkevich and V. M. Lukyanovich, 'On the carbon structure formed during thermal decomposition of carbon monoxide in the presence of iron' (in Russian), Zh. Fizich. Khim., 26, 88 (1952).
- [42] H. J. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev et al., 'Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide', Chem. Phys. Lett., 260, 471 (1996).

- [43] E. Flahaut, A. Peigney, C. Laurent et al., 'Synthesis of single-walled carbon nanotube–Co–MgO composite powders and extraction of the nanotubes', *J. Mater. Chem.*, **10**, 249 (2000).
- [44] F. Rey, J. L. Jordá, *Materiales Zeolíticos: Síntesis, Propiedades y Aplicaciones* (García Martínez, J.; Pérez-Pa- riente, J. eds.); 2002; Publicaciones Universidad de Ali- cante; pp. 42
- [45] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T-X. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Che. Soc.* 1992, **114**, 10834–10843.
- [46] T. S. Yanagisama, T. Shimizi, K. Kuroda, Ch. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1990, **63**, 988–992
- [47] S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, *Chem. Común.* 1993, 680–682
- [48] D. Y. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrick-son, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* 1998, **279**, 548–552
- [49] IUPAC, «Porosity and pore size distribution of materials. Method of evaluation by gas adsorption,» 1992.
- [50] D. Zhao., J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka y G. D. Stucky, «Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores,» *Science*, vol. 548, p. 5350, 1997.
- [51] M. Urban, D. Mehn, Z. Konya y I. Kiricsi, «Production of carbon nanotubes inside the pores of mesoporous silicates,» *Chemical Physics Letters*, vol. 359, nº 1, pp. 95-100, 2002.
- [52] L. Huang, S. J. Wind y S. P. O'Brien, «Controlled Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes from an Ordered Mesoporous Silica Template,» *Nano Letters*, vol. 3, nº 3, pp. 299-303, 2003.
- [53] C. Wang, S. Lim, G. Du, C. Z. Loebicki, N. Li, S. Derrouiche y G. L. Haller, «Synthesis, Characterization, and Catalytic Performance of Highly Dispersed Co-SBA-15,» *Journal of Physical Chemistry*, vol. 113, pp. 14863-14871, 2009.
- [54] K. Srilatha, V. Viditha, V. Himabindu, Ni-SBA-15 Catalyst for Production of Hydrogen and Carbon Nanotubes, Centre for Enviroment, Institute of schience an Technology, JNTUH, Kkatpally, Hydebarad, 2014
- [55] L. Liu, G. Y. Guo, C. S. Jayanthi, S. Y. Wu, Colossal Paramagnetic Moments in Metallic Carbon Nanotori. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 217206, 2002
- [56] T. Belytschko et al, Atomistic Simulations of Nanotube Fracture, 2002

- [57] Rodney S. Ruoff et al, Mechanical properties of Carbon Nanotubes: theoretical predictions and experimental measurements, 2002
- [58] Min-Feng Yu, Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load, 200
- [59] Los maravillosos nanotubos de carbón, 2000
- [60] P. M. Ajayan y T. W. Ebbesen, «Large-Scale Synthesis of Carbon Nanotubes,» *Nature*, vol. 358, nº 6358, pp. 220-222, 1992.
- [61] N. P., D. H.J., A. Rinzler y S. R.E., «Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes,» *Science*, vol. 273, pp. 483-487, 1996.
- [62] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. Colbert y R. Smalley, «Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization,» *Chemical Physics Letters*, vol. 243, pp. 49-54, 1995.
- [63] A. M. Cassell, J. A. Raymakers, J. Kong y H. Dai, «Large Scale CVD Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes,» *Journal of Physical Chemistry*, vol. 103, pp. 6484-6492, 1999.
- [64] K. Teo, C. Singh, M. Chhowalla y H. Nalwa, «Catalytic synthesis of carbon nanotubes and nanofibres,» *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 1, p. 665, 2004.
- [65] R. T. K. Baker, P. S. Harris, R. B. Thomas et al., 'Formation of filamentous carbon from iron, cobalt and chromium catalysed decomposition of acetylene', *J. Catalysis*, 30, 86 (1973).
- [66] M. Chhowalla, K. B. K. Teo, C. Ducati et al., 'Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition', *J. Appl. Phys.*, 90, 5308 (2001).
- [67] J. Li, C. Papadopoulos, J. M. Xu et al., 'Highly-ordered carbon nanotube arrays for electronics applications', *Appl. Phys. Lett.*, 75, 367 (1999).
- [68] C. Bower, O. Zhou, W. Zhu et al., 'Nucleation and growth of carbon nanotubes by microwave plasma chemical vapor deposition', *Appl. Phys. Lett.*, 77, 2767 (2000).
- [69] S. B. Sinnott, R. Andrews, D. Qian et al., 'Model of carbon nanotube growth through chemical vapor deposition', *Chem. Phys. Lett.*, 315, 25 (1999).
- [70] T. Baird, J. R. Fryer and B. Grant, 'Carbon formation on iron and nickel foils by hydrocarbon pyrolysis – reactions at 700 °C', *Carbon*, 12, 591 (1974).
- [71] A. Oberlin, M. Endo and T. Koyama, 'Filamentous growth of carbon through benzene

decomposition', *J. Cryst. Growth*, 32, 335 (1976).

[72] S. Helveg, C. Lopez-Cartes, J. Sehested et al., 'Atomic-scale imaging of carbon nanofibre growth', *Nature*, 427, 426 (2004).

[73] P. M. Ajayan, 'How does a nanofibre grow?', *Nature*, 427, 402 (2004).

[74] DAVIS M. SALKLARRIAGA,E.C.;MONTES,C.;GARCES,J.;CROWDER,C.1988.AMOLECULAR SIEVE WITH EIGHTEEN-MEMBERED RINGS.NATURE 331:698-699

[75] Shoeman, B.J.; Sterte, J.; Otterstedt, J.E. 1993. Synthesis and size tailoring of colloidal zeolite particles.*Journal of Chemical Society, Chemical Communications* 994-995.

[76] Janssen, A.H.; Koster, A. J.; de Jong, K. P. 2001. Three-Dimensional Transmission Electron Microscopic Observations of Mesopores in Dealuminated Zeolite Y*Angewandte Chemie International Edition* 40:1102-1104.

[77] Schmidt,I.; Boisen, A.; Gustavsson, E.; Sàhl, K.; Pehrson, S.; Dahl, S.; Carlsson, A.; Jacobsen, C.J. H. 2001. Carbon Nanotube Templated Growth of Mesoporous Zeolite Single Crystals. *Chemistry of Materials* 13:4416-4418

[78] Chiola, V.; Ritsko, J.E.; Vanderpool, C.D. 1971. Process for producing low-bulk density silica. Patente No. 3556725, Estados Unidos

[79] Di Renzo, F.; Cambon, H.; Dutartre, R. 1997. A 28-year-old synthesis of micelle-templated mesoporous silica. *Microporous Materials*, 10:283-286

[80] Kresge, C.T.; Leonowicz, M.E.; Roth, W.J.; Vartuli, J.C.; Beck, J.S. 1992. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature* 359:710-712

[81] Beck, J.S.; Vartuli, J.C.; Roth, W.J.; Leonowicz, M.E.; Kresge, C.T.; Schmitt, K.D.; Chu, C.T.W.; Olson, D.H.; Sheppard, E.W.; McCullen, S.B.; Higgins, J.B.; Shlenker, J.L. 1992. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates.*Journal of American Chemical Society*. 114:10834-10843

[82] Bagshaw, S.A.; Prutzet, E.; Pinnavaia, T.J. 1995. Templating of Mesoporous Molecular Sieves by Nonionic Polyethylene Oxide Surfactants.*Science* 269:1242-1244

[83] Tanev,P.T.; Pinnavaia, T.J. 1995.A Neutral Templating Route to Mesoporous Molecular Sieves. *Science* 267:865-867.

[84] Tanev, P.T.; Chibwe, M.; Pannavaia, T.J. 1994.Titanium-containing mesoporous molecular sieves for catalytic oxidation of aromatic compounds. *Nature* 368:321-323.

[85] YANG,P.;ZHAO,D.;MARGOLESE,D.I.;CHMELKA,B.F.;STUCKY,G.D.1998.GENERALIZED SYNTHESIS OF LARGE-PORE MESOPOROUS METAL OXIDES WITH SEMICRYSTALLINE FRAMEWORKS.NATURE 396:152-155

[86] Yang, P.; Zhao, D.; Margolese, D.I.; Chmelka, B.F.; Stucky, G.D. 1999. Block Copolymer Templating Syntheses of Mesoporous Metal Oxides with Large Ordering Lengths and Semicrystalline Framework.Chemistry of Materials, 11:2813-2826.

[87] Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G.H.; Chmelka, B.F.; Stucky, G.D. 1998. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. Science 279:548-552

[88] Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B.F.; Stucky, G.D. 1998. Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. Journal of American Chemical Society, 120:6024-6036

[89] Galarneau, A.; Cambon, H.; Renzo, F.D.; Ryoo, R.; Choi, M.; Fajula, F. 2003. Microporosity and connections between pores in SBA-15 mesostructured silicas as a function of the temperature of synthesis.New Journal of Chemistry 27:73-80

[90] Imperor-Clerc, M.; Davidson, P.; Davidson, A. 2000.Existence of a Microporous Corona around the Mesopores of Silica-Based SBA-15 Materials Templated by Triblock Copolymers. Journal of American Chemical Society. 122:11925-11933.

[91] Vicente Lázaro Magdalena, Ana Mateu Roig, Yolanda Reig Otero, and Yolanda Prada Marcos, "Procesos de obtención de nanomateriales," Nano-tecnología aplicada a la cerámica, no. 1, pp. 28-34, Nov. 2009.

[92] R. Roy, , vol. 39, p. 145, 1956.

[93] Teodora Lyubenova Stoyanova, Tesis Doctoral: Síntesis no convencional y caracterización de pigmentos cerámicos basados en cromo. Castellón, España: Universidad Jaume I de Castellón. Departamento de Química Inorgánica y Orgánica, 2009.

[94] Miguel Yesid Hernandez Sanches, Sintesis de pigmentos cerámicos por métodos no convencionales: Tecnica Sol-Gel,Universidad Nacional de Colombia, Medellin, Colombia, 2013

[95] R. Chang, Química, 11a. ed., W. College, Ed., McGraw Hill, 2013.

[96] P. J. F. Harris, Carbon Nanotube Science: Synthesis, Properties and Applications, Cambridge University press, 2009.

- [97] Edgar Daniel Alanís Silva, Evaluación técnico económica de generación de biogás por digestión anaerobia a partir de residuos sólidos orgánicos generados en una industria restaurantera, Universidad Michoacana de San Nicolas de Hidalgo, septiembre 2017
- [98] D. E. Resasco, . Kitiyanan, W. Alvarez y . Balzano, «Method and apparatus for producing carbon nanotubes,» 2009.
- [99] A. Harutyunyan, E. M. Fernandez, T. Tokune y . Pigos, «Methods for synthesis of high quality carbon single-walled nanotubes,» 2007.
- [100] José Manuel Rivera Garnica, Síntesis de nanoestructuras de carbono a partir de precursores bio-renovables empleando catalizadores soportados en SBA-15, Universidad Michoacana de San Nicolas de Hidalgo, Division de Estudios de Posgrado, agosto 2018
- [101] Ivonne Liliana Alonso Lemus, Materiales mesoporosos ordenados como soportes de electrocatalizadores para celdas de combustible tipo PEM, Centro de Investigación en Materiales Avanzados, agosto 2011
- [102] A. M. Cassell, J. A. Raymakers, J. Kong y H. Dai, «Large Scale CVD Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes,» *Journal of Physical Chemistry*, vol. 103, pp. 6484-6492, 1999.
- [103] M. S. Dresselhaus, A. Jorio, M. Hofmann, G. Dresselhaus y R. Saito, «Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy,» *Nanoletters*, 2005.
- [104] M. Ahlskog, E. Seynaeve, R. J. M. Vullers, C. Van Haesendonck, A. Fonseca, K. Hernadi, J. N. Nagy, Rings formations from catalytically synthesized carbon nanotubes, 29 junaury 1999
- [105] J. Liu, H. Dai, J.H. Hafner, D.T. Colbert, R.E. Smalley, S.J. Tans, C. Dekker, *Nature* 385 _1997. 780.
- [106] X.F. Zhang, Z. Zhang, *Phys. Rev. B* 52 _1995. 5313.
- [107] L. Song, L. Ci, L. Sun, C. Jin, L. Liu, W. Ma, D. Liu, X. Zhao, S. Luo, Z. Zhang, Y. Xiang, J. Zhou, W. Zhou, Y. Ding, Z. Wang and S. Xie, Large-Scale Synthesis of Rings of Bundled Single-Walled Carbon Nanotubes by Floating Chemical Vapor Deposition, 2006