



UNIVERSIDAD DE QUINTANA ROO
DIVISIÓN DE CIENCIAS E INGENIERÍA

**Estado del arte en la síntesis de nanotubos de carbón
mediante la técnica de microondas**

Trabajo monográfico
Que para obtener el grado de
Ingeniero en Sistemas de Energía

PRESENTA
Jorge Flores González

ASESORES
Dr. Gliserio Romeli Barbosa Pool
Dra. Beatriz Escobar Morales
M.E.S. Roberto Acosta Olea
Dr. Jaime Silverio Ortega Aguilar
Dr. Abimael Rodríguez Sánchez





UNIVERSIDAD DE QUINTANA ROO
DIVISIÓN DE CIENCIAS E INGENIERÍA

Trabajo monográfico elaborado bajo supervisión del Comité de Asesoría
y aprobada como requisito parcial para obtener el grado de:

INGENIERO EN SISTEMAS DE ENERGÍA

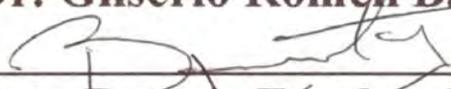
COMITÉ

Supervisor 1:



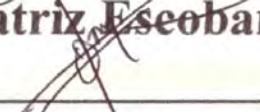
Dr. Gliserio Romeli Barbosa Pool

Supervisor 2:



Dra. Beatriz Ezeobar Morales

Supervisor 3:



M.E.S. Roberto Acosta Olea

Supervisor 3:



Dr. Jaime Silverio Ortegón Aguilar

Supervisor 3:



Dr. Abimael Rodríguez Sánchez

CHETUMAL QUINTANA ROO, MÉXICO, ENERO 2020



RESUMEN

La presente monografía está constituida por cuatro capítulos y cumple con la función de brindar una perspectiva de la funcionalidad de la nanotecnología y su relevancia en la comunidad científica, así como brindar un acervo de investigación acerca de los nanotubos de carbono. Los nanotubos corresponden a una de las formas geométricas moleculares de la materia. Esta forma geométrica cuenta con ciertas características que lo identifican entre las demás y por ello ha captado la atención en las investigaciones. El carbono es uno de los elementos más abundantes en la naturaleza, se constituye como pilar en la química orgánica y su capacidad alotrópica de formar uniones entre si o con otros elementos lo convierten en uno de los elementos ideales para su investigación. Los nanotubos de carbono son nanoestructuras tubulares cuyo diámetro y geometría variara de acuerdo con la aplicación y la fabricación. Pueden ser de pared simple (monocapa) o multipared (multicapa). Su geometría interna varía desde la denominada sillón o *armchair*, *zigzag* y quiral o *chiral*. Depende de ambos conceptos tanto de forma o por la cantidad de paredes, pueden variar sus propiedades físicas, eléctricas o electroquímicas y térmicas.

Las microondas son ondas electromagnéticas cuya frecuencia varía entre 1 GHz a 30 GHz, con oscilaciones de 3 a 33 s y longitudes de onda de 30 cm a 10 mm. En comunicaciones o radiodifusión, son catalogadas, dependiendo el rango, como UHF (*ultra high frequency*), SHF (*super high frequency*) y EHF (*extremely high frequency*). Estas pasan fácilmente a través de la atmósfera con menos interferencia y con más ancho de banda que el resto del espectro de radio. Usualmente, son usadas en programas informativos de televisión para transmitir una señal desde una localización remota a una estación de televisión. La aplicación más común es debido al horno de microondas, en donde se emplean frecuencias de 2.45 GHz para el calentamiento de los alimentos. Las ondas excitan las moléculas de agua dentro de los alimentos y esto produce un calentamiento. El uso de las microondas para la obtención de nanotubos de carbono es catalogado como uno de los métodos actuales de sinterización, debido a que aún se estudia su eficiencia y eficacia para diferentes materiales, en especial con la materia orgánica.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	6
OBJETIVO GENERAL	6
OBJETIVOS PARTICULARES	6
CAPÍTULO 1. ENERGÍAS RENOVABLES	7
CAPÍTULO 2. ALMACENAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE HIDROGENO	12
1.1.- LAS PILAS	12
1.2.- CELDAS DE COMBUSTIBLE	13
1.3.- SUPERCONDENSADORES	13
1.4.- ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO EN PLATINO	13
1.5.- HIDRUROS METÁLICOS	14
1.6.- NANOMATERIALES DE CARBONO	14
CAPÍTULO 3. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS MEDIANTE MICROONDAS	15
3.1.- MATERIALES NANOESTRUCTURADOS	15
3.2.- LOS NANOTUBOS DE CARBONO	17
3.3.- EL ESPECTRO DE LAS MICROONDAS	18
3.4.- EL MICROONDAS	21
3.5.- SÍNTESIS POR MICROONDAS	22
3.6.- DISOLVENTES EN SÍNTESIS POR MICROONDAS	23
3.7.- TÉCNICAS DE SÍNTESIS ASISTIDA POR MICROONDAS	24
3.7.1.- HORNOS DOMÉSTICOS CAVIDADES ABIERTAS SIN SOLVENTES	24
3.7.2.- SISTEMAS DE REFLUJO	24
3.7.3.- SISTEMAS PRESURIZADOS	24
3.7.4.- SISTEMAS DE FLUJO CONTINUO	25
3.8.- SÍNTESIS INORGÁNICA POR MEDIO DE MICROONDAS	25
3.9.- OBTENCIÓN DE NANOTUBOS DE CARBÓN UTILIZANDO MICROONDAS	26
CAPITULO 4. ACTIVIDADES EXPERIMENTALES REALIZADAS	30
4.1.- MODELO EXPERIMENTAL	31
4.1.2.- CONTROL	31
4.2.- FASE EXPERIMENTAL	34
4.3.- INCONVENIENTES.	37
4.4.- CONCLUSIONES Y COMENTARIOS FINALES	38
REFERENCIAS	39

INTRODUCCIÓN

Actualmente, uno de los principales problemas energéticos es la búsqueda del desapego del consumo de hidrocarburos principalmente por ser un compuesto no renovable y en el que también existe una relación ambiental debido al alto impacto y los índices de contaminación que generan. Existen numerosos avances de nuevas tecnologías que sustituirán a los hidrocarburos y sus derivados, implementando métodos que transformen la energía por medio de energías limpias, las más conocidas son la energía eólica y la energía solar. Sin embargo, una de las llamadas, nuevas tecnologías, ha generado un gran foco en la comunidad científica debido a sus múltiples aplicaciones: en la física, química, electrónica, medicina, etc.

La nanotecnología ofrece un amplio estudio de las nanoestructuras, así como la búsqueda de nuevos métodos de síntesis, caracterización, exploración y búsqueda de las diferentes aplicaciones. Entre estas nanoestructuras podemos mencionar los puntos cuánticos, nanopartículas, *clusters*, nanocristales, nanohilos, *nanorods*, y nanotubos. Su principal propósito es el de crear nuevos dispositivos y tecnologías.

El carbono puede formar diferentes estructuras debido a sus diferentes hibridaciones, entre ellas están el diamante, el grafito, el grafeno, el fullereno y los nanotubos. Estos últimos presentan mayor avance en el estudio de su obtención debido a sus propiedades; presentan mayor eficiencia en comparación a los anteriormente mencionados.

La irradiación por microondas produce nanopartículas con una muy baja dispersión de tamaño, aunque no siempre se logre un control preciso en su morfología. Las microondas son campos eléctricos de alta frecuencia, capaces de calentar cualquier material conteniendo cargas eléctricas como las moléculas polares en un disolvente o iones conductores en un sólido. Los solventes polares se calientan y sus componentes moleculares se ven obligados a girar con el campo y pierden energía en colisiones. Las muestras conductoras y semiconductoras se calientan cuando los iones y los electrones contenidos en ellas forman una corriente eléctrica y la energía se pierde debido a la resistencia eléctrica del material.

OBJETIVO GENERAL

Generar un acervo bibliográfico para delimitar las opciones tecnológicas y estrategias metodológicas de la técnica de síntesis de nanotubos de carbón, considerando la lectura de publicaciones científicas actuales.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Comparar las aplicaciones de las nanoestructuras en base a diversos estudios con el fin de resaltar la importancia de estudio actual.
- Identificar los diferentes métodos de síntesis para la obtención de nanotubos de carbono.
- Proponer una metodología de síntesis en base a la teoría recabada con la finalidad de contribuir a futuras investigaciones.

CAPÍTULO 1. ENERGÍAS RENOVABLES

De acuerdo con lo presentado en el informe del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC, por sus siglas en inglés) sobre el calentamiento global, la acción climática es urgente. Establece que los impactos del cambio climático son peores de lo esperado. En 2017 el calentamiento alcanzó aproximadamente 1 ° C por encima de los niveles esperados, lo que provoca graves señales del cambio climático [1].

La Organización de Naciones Unidas (ONU) propone soluciones a largo plazo mediante el programa Objetivo de Desarrollo Sostenible. Una de ellas, plantea reducir las emisiones de los combustibles fósiles con el despliegue de suministros mediante energías renovables en los sistemas de energía actuales a gran escala. El objetivo número 7 establece como meta principal, obtener energía asequible y limpia para todos, con el propósito de aumentar sustancialmente la participación de las energías renovables en la combinación global de energía para 2030. Además, los sistemas de energía 100% renovable también podrían contribuir al cumplimiento de los Objetivos numero 6 (agua limpia y saneamiento), numero 9 (industria, innovación e infraestructura), numero 11 (ciudades y comunidades sostenibles) y numero 12 (producción y consumo responsable) [2].

En los últimos años, las tecnologías de energía solar fotovoltaica (FV) y eólica han experimentado reducciones radicales en costos. El precio en los sistemas FV representa el mayor cambio en el costo debido al incremento de la eficiencia, reducción de los costos de material, las economías de escala, así como la investigación y desarrollo del sector público y privado. Se espera que esta reducción de costos continúe, además, estas reducciones sean aplicadas a las tecnologías de energía eólica y solar térmica concentrada (CSP). Varios estudios afirman que las tecnologías eólica y fotovoltaica son competitivas en costo con los de generación de energía de combustibles fósiles tradicionales en la actualidad [3, 4].

En la mayoría de los estudios, éstos se centran únicamente en la transición del sector eléctrico a sistemas renovables, mientras que otros investigadores se centran en otros sistemas de energía (que también incluye calefacción, refrigeración, transporte e industria).

En la Figura 1 muestra un avance en el interés científico y tecnológico en la investigación de energías renovables, una parte de estos está enfocada al sector energético. Recientemente gran parte de estas se enfoca a otros sectores, lo que indica un aumento del índice de aprovechamiento de otras fuentes renovables de las cuales no se tenía conocimiento.

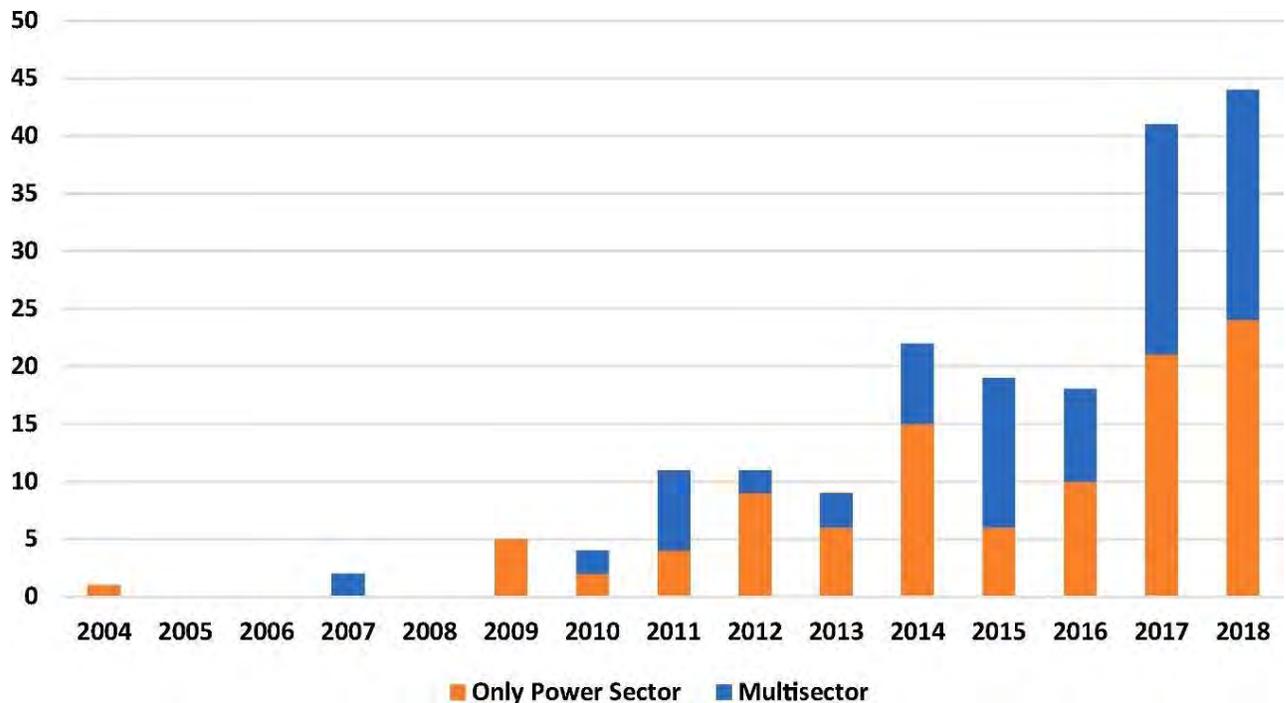


Figura 1.- Grafica del Número de estudios de las Energías Renovables según su año de publicación [5]

En la perspectiva global, el sector energético más investigado es el eléctrico, que forma parte de casi todos los estudios y es el único analizado en numerosos casos (figura 2). Por otro lado, se da menos enfoque a otros sectores energéticos, aunque estos pueden ser responsables de la demanda energética y las emisiones contaminantes. Un ejemplo, es que poco se estudia al sector de transporte; el 80% de la demanda se enfoca a aquellos medios desplazados por carretera. Además, los sectores de refrigeración y calefacción ganan poca atención a pesar del hecho de que, en algunos casos, superan las demandas energéticas del sector eléctrico. En Europa, el 50% de la demanda energética es de calefacción o refrigeración, es decir, un 30% de la demanda eléctrica total. Esto es una consecuencia de las bajas eficiencias de las centrales térmicas, lo que conduce a una alta participación del sector eléctrico actual [6].

Otros estudios analizan a fondo los sectores industriales (en particular, materias primas para el acero, productos químicos, cemento, etc.) y el potencial para la eliminación directa de carbono.

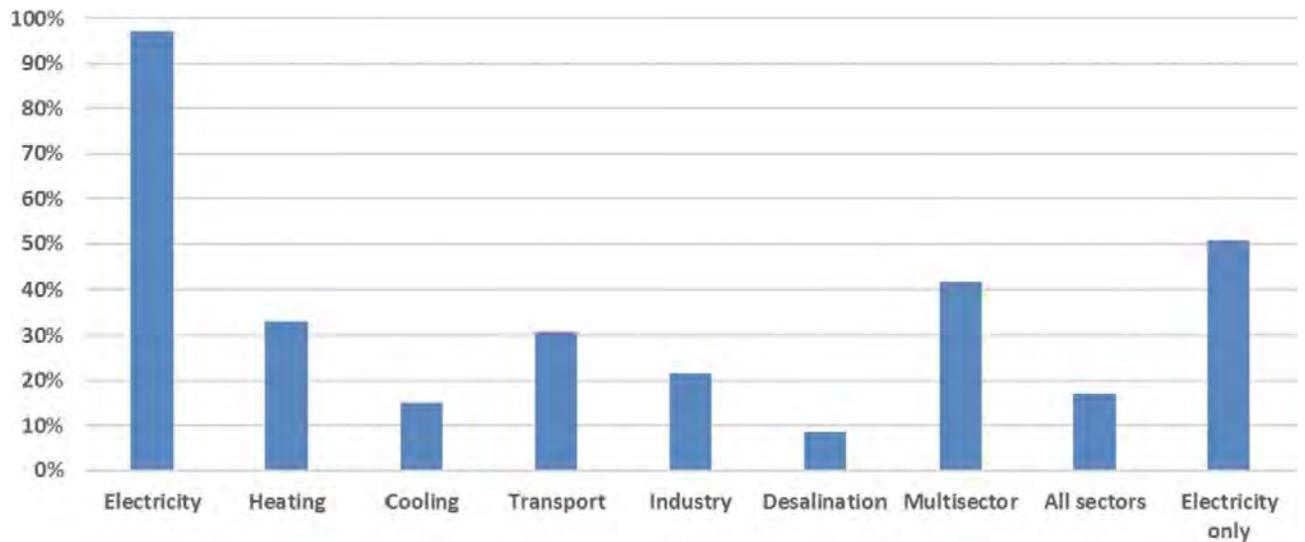


Figura 2. Gráfica de los estudios de las Energías Renovables según los diferentes sectores [5]

México es el cuarto productor mundial de electricidad a partir de energía geotérmica y se ubica entre los tres países más atractivos del mundo para invertir en energía solar y eólica, por lo que ya cuenta con más de 230 centrales en operación y construcción para la generación de electricidad a través de energías renovables.

Afrontar el aumento en la demanda energética e impulsar la capacidad instalada, requiere una infraestructura larga y sólida para transmitirla y distribuirla a los puntos de consumo clave. Una demanda controlable y procesos automatizados serán el eje del fortalecimiento de la red, evitando la saturación y garantizando una perfecta fuente eléctrica. Para ello, se emite el Programa de Desarrollo del Sistema Eléctrico Nacional (PRODESEN) [7].

ENERGY GENERATION IN MEXICO DURING 2016 PER TECHNOLOGY

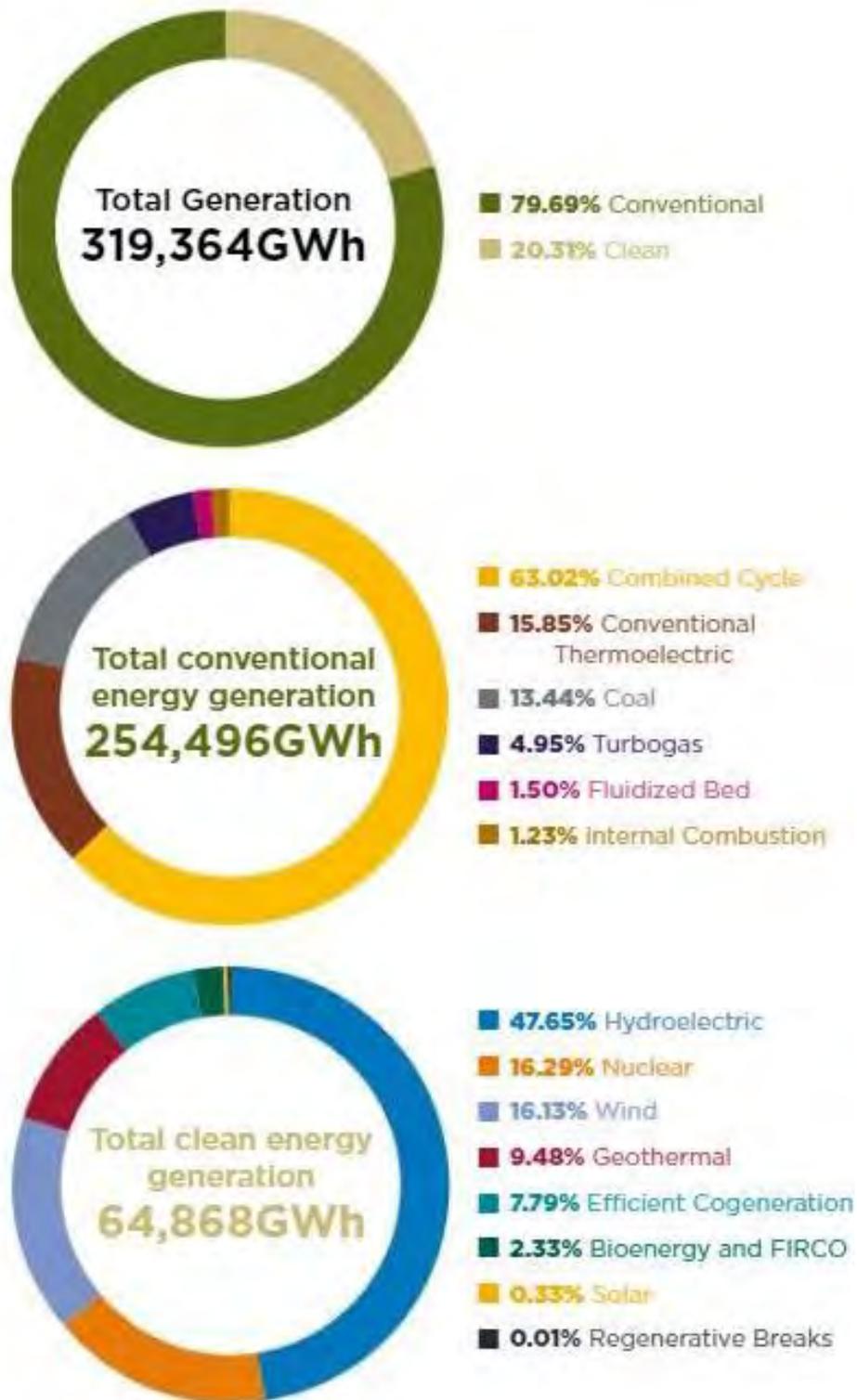


Figura 3. Grafica sobre la generación energética en México durante el 2016 [7]

México posee un gran potencial para generar energía a través de fuentes renovables, ya que cuenta con altos niveles de insolación, recursos hídricos para instalar plantas hidráulicas, vapor y agua para el desarrollo de campos geotérmicos, zonas con intensos y constantes vientos, grandes volúmenes de esquilmos agrícolas e importantes cantidades de desperdicios orgánicos en las ciudades y el campo. El PRODESEN propone el aumento de las energías renovables en para el periodo establecido entre el 2017 y 2031. De acuerdo al programa, el país tiene la capacidad suficiente (figura 4), con el fin de completar la transición energética mundial y disminuir la dependencia a los hidrocarburos.

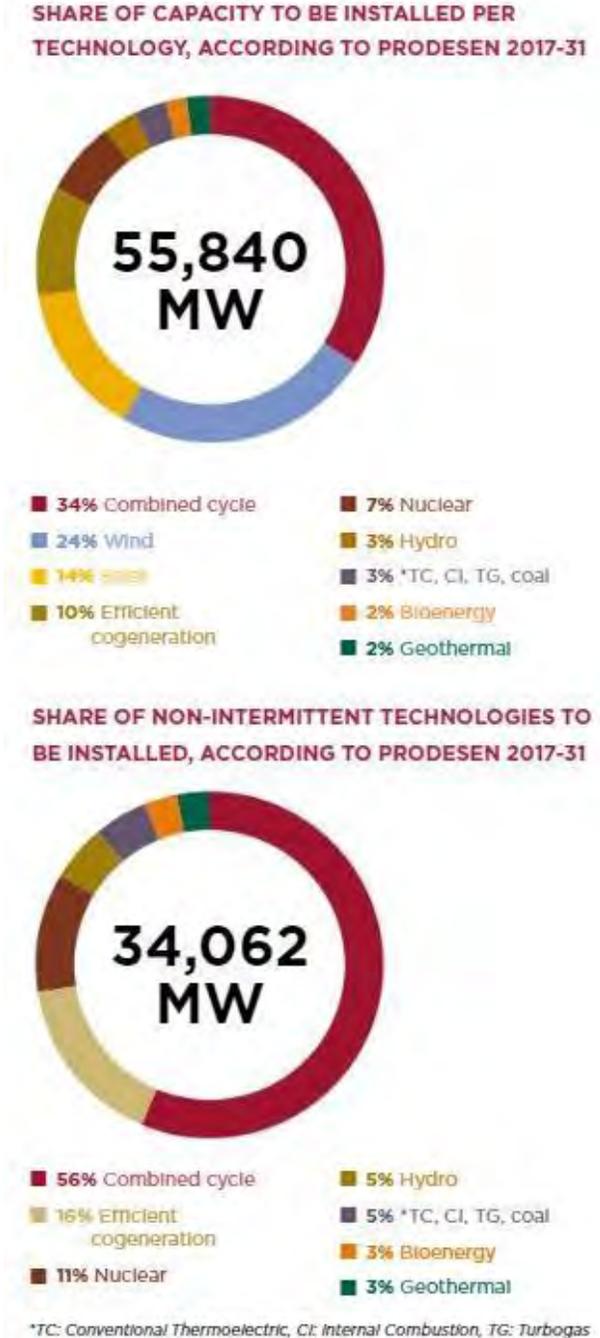


Figura 4. Grafica del porcentaje de la capacidad instalada en México. [7]

Permaneciendo fiel a su objetivo de aumentar la generación energética mediante fuentes limpias elevándolo a 35 por ciento del total de la producción energética del país en 2024, México ha fijado un objetivo ambicioso, cubrirlo al 100 por ciento a través del Fondo Universal de Servicio Eléctrico lanzado en mayo del 2017. De acuerdo con la Secretaría de Energía, el fondo está destinado a extender la capacidad de distribución de la Comisión Federal de Electricidad (CFE) a las puertas de comunidades remotas y también instalar sistemas off-grid donde no sea viable dicha extensión [7].

CAPÍTULO 2. ALMACENAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE HIDROGENO

El almacenamiento electroquímico de hidrógeno o Electrochemical Hydrogen Storage (EHS) desempeña un papel importante en el futuro no solo como una forma de almacenar hidrógeno sino también como fuente de energía; baterías, pilas de combustible y supercondensadores. Puede realizarse de forma reversible a baja temperatura y presión con dispositivos simples.

No debe confundirse ambos términos para el almacenamiento de hidrogeno. Uno de esos métodos tiene la principal función de realizar la fisisorción de moléculas de hidrogeno, el método de almacenamiento electroquímico se refiere a la adsorción únicamente de los iones de hidrogeno en interfaz electrodo-electrolito como cargas móviles; almacena carga, parecido a la función de una batería o un condensador. Con base a lo anterior, se puede hablar de almacenar hidrogeno no como combustible, sino como fuente de carga eléctrica.

Para un mayor entendimiento en la importancia y el correcto funcionamiento de un método de almacenamiento, se necesita comprender que el EHS se basa normalmente en dos mecanismos generales: adsorción en la superficie o inserción dentro de la mayor parte del material electroactivo. El primero es más importante y el de mayor uso, sin embargo, actualmente se revela que una combinación de ambos mecanismos sean la clave para el desarrollo de nuevas tecnologías de almacenamiento. Existen diferentes materiales que almacenan hidrógeno mediante estos dos mecanismos [8].

1.1.- LAS PILAS

Debido a la escasez natural de litio (Li), surgen nuevos portadores de carga como sodio (Na) y potasio (K) que son considerados alternativas potenciales [9]. La clave es encontrar los materiales apropiados para el ánodo y cátodo con el fin de acomodar los transportadores de carga. Por ejemplo, la tri-valencia de aluminio (Al^{+3}) como transportador de carga es bastante interesante en términos de capacidad de almacenamiento, sin embargo, debido a su alta densidad de carga hace que la intercalación sea difícil [10]. Los materiales utilizados para fabricar electrodos para alojar hidrógeno no son tantos como los disponibles para el litio (Li^{+}) aunque no es necesario destacar la aplicación del almacenamiento electroquímico de hidrógeno como baterías, debido a que las baterías de hidruro metálico (MH) son actualmente comunes en el mercado [11]. Existe un creciente interés en desarrollar nuevas baterías cuyos electrodos (tanto de ánodo como de cátodo) se basan en mecanismos de conversión en lugar de

intercalación [12]. El mecanismo de conversión de un electrodo MH es mucho más directo que otros electrodos basados en conversión debido al pequeño tamaño de los átomos de hidrogeno. Como resultado, el electrodo metálico no sufre los cambios masivos comunes de volumen, que es un problema grave de los electrodos convencionales basados en conversión (nuevos materiales de ánodo para baterías de iones de litio) [13]

1.2.- CELDAS DE COMBUSTIBLE

El EHS es la base de varios tipos de celdas de combustible. Los materiales de almacenamiento de hidrógeno se pueden usar como ánodos en pilas de combustible alcalinas. La capacidad de almacenar hidrógeno en las celdas de combustible de hidruro metálico es de alguna manera similar a las celdas de combustible de borohidruro directo, que son otro sistema electroquímico que utiliza combustible de hidrógeno. Por supuesto, en este caso, el hidrógeno no se almacena electroquímicamente, pero la liberación del hidrógeno de la sal de borohidruro se realiza electroquímicamente.

1.3.- SUPERCONDENSADORES

La adsorción de hidrógeno tiene una naturaleza semicapacitiva y puede usarse para construir supercondensadores. Muchos sistemas electroquímicos de almacenamiento de hidrógeno son excelentes supercondensadores, ya que los materiales utilizados presentan una alta capacidad de que el hidrógeno se almacene dentro del sólido, además, la respuesta electroquímica es más parecida a las baterías con placas planas de carga y descarga, puesto que está controlado por un sistema redox. De esta manera se controla si el sistema se asemeja a una batería o un supercondensador.

Existen varios materiales de almacenamiento de hidrógeno que ofrecen un comportamiento semicapacitivo ideal; recientemente se ha discutido que esta propiedad es la base de las reacciones electrocatalíticas para la división del agua. La adsorción de hidrógeno en diversos materiales electroactivos está relacionada con el comportamiento semicapacitivo en la fabricación de supercondensadores [14].

1.4.- ADSORCIÓN DE HIDRÓGENO EN PLATINO

La forma más simple de adsorción de hidrógeno en sistemas electroquímicos es en metales nobles.

La adsorción de hidrógeno en una superficie de platino muy común en las investigaciones recientes, debido a su amplio estudio. Sin embargo, su mecanismo exacto aún no se entiende completamente. En ácidos, el anión también se adsorbe junto con hidrógeno. Dependiendo del anión involucrado, cambia el comportamiento electroquímico del sistema, pero la adsorción de hidrógeno permanece intacta. Esto resulta confuso, ya que los aniones adsorbidos afectan el proceso de adsorción de hidrógeno; pero el tipo de anión no tiene efecto en la adsorción de hidrógeno [15].

1.5.- HIDRUROS METÁLICOS

Otra posibilidad para el almacenamiento químico de hidrógeno son los hidruros metálicos, que pueden almacenar hidrógeno a una relación 1: 1 (hidrógeno a metal). Existe la posibilidad de aumentar esta relación introduciendo metales alcalinos en la estructura del hidruro metálico ternario como K_2ReH_9 , sin embargo, aún no hay ningún dato sobre si existe un almacenamiento reversible del hidrógeno en estos materiales [16].

El uso de hidruros metálicos en sistemas electroquímicos viene de la transición industrial del uso de las baterías de Ni/Cd a Ni/MH, ya que presentan ventajas sobre el ánodo de Cd. En las baterías de Ni/MH, la relación de costo y capacidad está relacionado con el componente MH. Por lo tanto, la mayoría de las investigaciones en las baterías de Ni/MH se enfocan en encontrar alternativas para MH. En general, los hidruros metálicos funcionan principalmente como sistemas de almacenamiento de carga, que un sistema para almacenar hidrógeno como combustible [17].

1.6.- NANOMATERIALES DE CARBONO

En 1999, se descubrió el uso de nanomateriales de carbono como una posibilidad electroquímica para almacenar hidrógeno. El carbono se caracteriza por tener una baja masa atómica y que su capacidad específica es mayor [18].

Sin embargo, el almacenamiento de hidrógeno en nanomateriales de carbono se basa en la adsorción en la superficie, y este no se difunde en las profundidades del sólido, excepto a través de capas grafiticas. En cualquier caso, la capacidad específica de los nanomateriales de carbono para el almacenamiento de hidrógeno está por debajo de sus capacidades teóricas, y en realidad en el de hidruros metálicos. A pesar de estos inconvenientes, los nanomateriales de carbono tienen tres ventajas notables; son de menor costo y el almacenamiento de hidrogeno y la liberación son más rápidos. La ciclabilidad es significativamente mejor y se debe a la difusión en su estado sólido, es decir, determina la velocidad y causa cambios estructurales [19].

Debido a la adsorción, la capacidad específica es proporcional al área de superficie específica. El área real de la superficie es significativamente diferente del área accesible electroquímicamente.

Por ello, el tamaño de poro de los materiales de carbono mesoporosos es mucho más importante que el área superficial específica para el almacenamiento electroquímico de hidrógeno, como lo es el comportamiento capacitivo en los supercondensadores [20].

Otro factor importante es la reactividad de los átomos de carbono. La adsorción se realiza principalmente a través de sitios activos. Una lámina plana de grafeno proporciona un área de superficie mayor, pero los átomos de carbono en hexagonal no son reactivos, por eso, no facilitan la disociación y la adsorción del hidrógeno. La transferencia de carga sobre estos sitios activos es significativamente diferente y cambia sustancialmente la ruta

de las reacciones electroquímicas. Una alternativa a los sitios reactivos al carbono es usar catalizadores para iniciar la adsorción de hidrógeno en los nanomateriales de carbono. [21].

El mecanismo de almacenamiento de hidrógeno en el nanomaterial de carbono sigue siendo controvertido, y la mayoría de los trabajos se han centrado en las aplicaciones prácticas más que en los estudios fundamentales. Algunos estudios espectroelectroquímicos de Raman revelaron que el almacenamiento electroquímico de hidrógeno en SWCNT se realiza mediante fisisorción, mientras que la quimisorción es el mecanismo dominante para MWCNT [22]. La quimisorción solo se produce a través de capas gráficas, pero este no es un proceso activo, ya que la capacidad específica de los MWCNT es mucho menor que la de los SWCNT [23]. De hecho, los datos experimentales están en contradicción con la suposición común de que los átomos de hidrógeno se almacenan entre las capas de grafeno [24].

Las impurezas de los nanomateriales de carbono son electroquímicamente activas, por ello, es difícil medir con precisión la capacidad de almacenamiento de hidrógeno [25]. Sin embargo, la atención actual hacia los nanomateriales de carbono se debe a una gran área de superficie provista como una matriz de nanocompuestos. Varios materiales electroactivos se han compuesto con nanomateriales de carbono para mejorar el rendimiento electroquímico del almacenamiento de hidrógeno. [26].

CAPÍTULO 3. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS MEDIANTE MICROONDAS

El desarrollo y crecimiento de la nanociencia y en particular el área que estudia los nanomateriales se debe principalmente a las nuevas e interesantes propiedades que se manifiestan en los mismos producto de su baja dimensionalidad. Uno de sus objetivos es el de construir pequeñas estructuras para diseñar materiales avanzados; nanodispositivos de alto rendimiento y miniaturización de dispositivos electrónicos. Las nanopartículas inorgánicas resultan atractivas debido a la aplicación como piezas de construcción debido a las diferentes propiedades mencionadas anteriormente. El área que ha tenido mayor desarrollo es aquella relacionada con el estudio, producción y aplicación de los nanotubos de carbono.

3.1.- MATERIALES NANOESTRUCTURADOS

La nanotecnología consiste en el diseño y la producción de objetos o estructuras muy pequeños, inferiores a 100 nanómetros (100 millonésimas de milímetro). Los nanomateriales son uno de los productos principales de las nanotecnologías, como partículas, tubos o fibras a nanoescala.

El número de productos producidos por nanotecnología o que contienen nanomateriales que ingresan al mercado está aumentando. Las aplicaciones actuales incluyen atención médica (en la administración de medicamentos específicos, medicina regenerativa y diagnóstico), electrónica, cosméticos, textiles, tecnología de la información y protección ambiental. Por ejemplo, la nanoplata está apareciendo en una gama de productos, como lavadoras, calcetines, envases de alimentos, apósitos para heridas y complementos alimenticios.

La nanotecnología ha permitido crear materiales en diferentes formas, dependiendo la aplicación deseada, esto debido a las diferentes ventajas que no se presentan en sustancias de tamaño mayor. Por ejemplo, se ha investigado el uso de nano dióxido de titanio para recubrir superficies plásticas, esta superficie será autolimpiable; el agua no formará gotas, sino una película delgada. Cualquier otra sustancia se disolverá en la película de agua y de esta manera, se facilita limpiar la superficie [27].

El carbono es el elemento del cual se tiene más registro de estudio en los nanomateriales, debido a que todos los seres vivos están compuestos de carbono.

Los grafenos son aquellos materiales nanométricos bidimensionales que se constituyen de una sola capa de átomos de carbono fuertemente cohesionados y dispuestos en una superficie uniforme; ligeramente ondulada, con una estructura semejante a la de un panal de abejas por su configuración atómica hexagonal. El grafeno es una de las formas alotrópicas del carbono, como lo son también el grafito y el diamante [28].

Los fullerenos son moléculas estructuradas en forma de “jaulas”, es decir, tienen una forma cerrada en sí, constituidos por una red formada por pentágonos y hexágonos. Cada carbono está hibridado con otros tres átomos de carbono, restando un electrón de cada carbono, que se desplaza de un sistema de orbitales molecular que atribuye a la molécula el carácter aromático [28].

Los nanotubos de carbono son formas macromoleculares tubulares descubiertas por el investigador japonés Sumio Iijima en el año 1991 que asemejan a las hojas de grafeno enrolladas y cerradas. Los nanotubos pueden ser clasificados según el número de paredes concéntricas que lo compongan y según el ángulo de torsión respecto al eje del cilindro (quiralidad) [29]. Cada una de las estructuras presenta características diferentes (Figura 5).

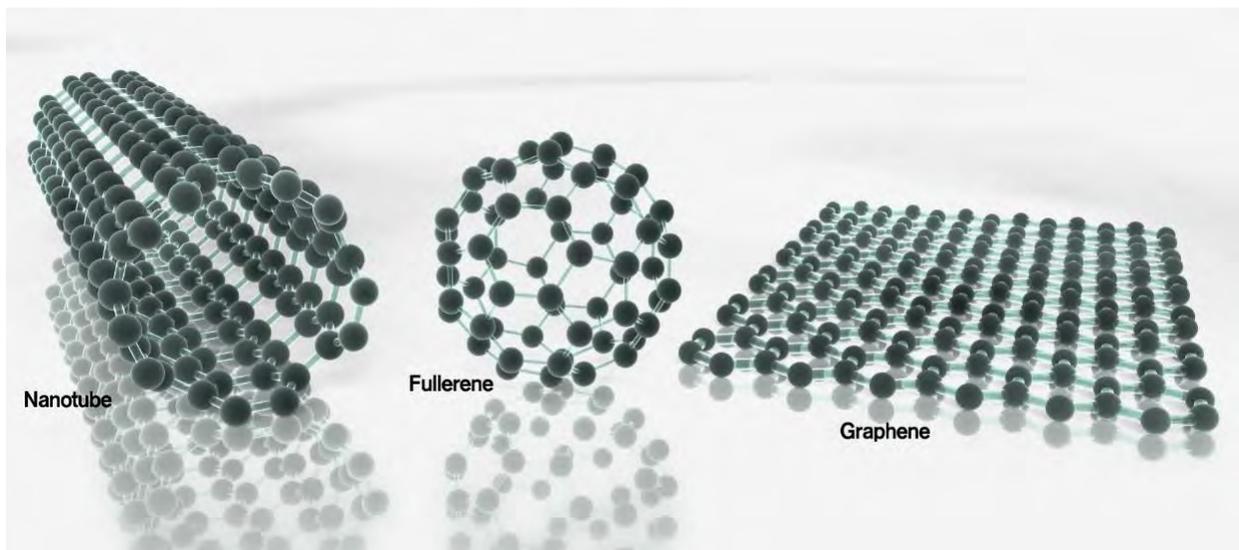


Figura 5. Esquema de las diferentes estructuras moleculares del carbono [27].

3.2.- LOS NANOTUBOS DE CARBONO

Los nanotubos de carbono (CNT) son microtubos huecos de carbono grafítico, poseen propiedades físicas únicas, un ejemplo, sus núcleos cilíndricos vacíos ofrecen también almacenamiento de materiales diversos, dando lugar a nuevos conjuntos de nanoestructuras híbridas. Este relleno en sus núcleos refuerza los nanotubos en la dirección radial impidiendo que se comben, además integra las características del nanotubo y del material en su interior. La encapsulación de una amplia variedad de materiales orgánicos e inorgánicos en diferentes estructuras (nanopartículas, nanorods, nanocables, etc.) se ha documentado aplicaciones interesantes y útiles en dispositivos; las baterías de ion litio, biosensores, quimiosensores, sistemas de administración de medicamentos, nanotermómetros, nanofiltros, dispositivos de memorias son algunos ejemplos de la utilidad de los CNT combinados.

Las investigaciones demuestran que los dispositivos basados en CNT combinados pueden llevar a la tecnología a un nuevo nivel, sin embargo, siguen existiendo muchas limitantes en su comercialización. Aun se observan numerosos parámetros que influyen en el proceso de llenado en sus diferentes métodos, falta una comprensión completa del mecanismo que rige su rendimiento, el tamaño y la estructura de los CNT y de los materiales del relleno [30].

Los CNT pueden ser de pared múltiple (Multi Wall) o de una sola pared (Single Wall). En su descubrimiento, los CNT estaban formados por multiparedes (MWCNT), fue hasta que Tsang et al. [31] eliminó con éxito múltiples capas de cilindros grafiticos por oxidación, revelando así nanotubos de una sola pared (SWCNT). La síntesis directa de SWCNT se revelo más tarde en dos informes separados [32], [33]. Para entender la relación y la importancia de los CNT con sus diferentes aplicaciones se tiene que describir los métodos de síntesis de las nanoestructuras, describiendo a los nanotubos como cilindros de capas de grafito. Se ha avanzado en la síntesis de SWCNT y MWCNT sobre una variedad de sustratos y diversas técnicas de síntesis; la descarga de arco eléctrico, la ablación con láser, los métodos de plantilla y la deposición química de vapor (ECV) son las más utilizadas en la investigación. Otros métodos de síntesis, menos comunes han sido mediante electrólisis, horno solar, método de llama de difusión, Pirólisis sólida a baja temperatura, síntesis a partir de polímeros, método de solución salina, etc. [34],[35],[36]. Estas técnicas han obtenido mucha atención debido a la generación de CNT de diversas dimensiones y morfologías. Usualmente los CNT tienen sus puntas cerradas por capas grafiticas, sin embargo, también pueden tener extremos abiertos en uno o ambos lados si se producen utilizando métodos de plantilla [37],[38].

Debido a sus propiedades físicas, los CNT han permanecido en la atención de la comunidad científica. Los MWCNT poseen una resistencia media a la fractura mayor a 100 GPa [39] y un módulo de Young en el rango de los terapascales (TPa) [40]. Poseen una solidez mayor comparada a fibras comerciales, además la conductividad térmica es superior a $3000 \text{ WK}^{-1} \text{ m}^{-1}$ a temperatura ambiente [41]. La resistencia electromigratoria permite pasar una alta densidad de corriente hasta 10^9 Acm^{-2} durante un período prolongado de tiempo [42]. Estas propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas únicas de los CNT han generado innumerables investigaciones para sus posibles aplicaciones. Una característica de los CNT es que puede tener propiedades de un semiconductor o metal dependiendo de su diámetro y la forma en que se enrolla el grafeno (helicidad) [43].

Como se ha mencionado anteriormente, una de las aplicaciones de los CNT es en la utilización en dispositivos sensoriales o sensores. El alto transporte electrónico y la potencia térmica a temperatura ambiente son las principales ventajas que presentan en sus propiedades que los hacen susceptibles a ser aplicados a sensores; en la utilización para el monitoreo de parámetros fisiológicos [44], ambientales e industriales [45]. Además, como aditivos en polímeros y catalizadores, tubos de descarga de gas, en la conversión de energía, en medicina los llamados *nanoprobes*, supercondensadores, etc. [46].

Una de las formas en las que se estudia a los CNT en sensores, es en la detección y monitoreo de gases, debido a absorción de materiales en su superficie. En el control industrial, control de emisiones de combustible, control de emisiones de escape de automóviles, seguridad doméstica y monitoreo de contaminación ambiental es importante contar con dispositivos eficientes y confiables. Para la detección de gases, los sensores de gas de estado sólido basados en óxidos metálicos semiconductores son los más prometedores; los sensores de gas semiconductor de óxido metálico son dispositivos electrónicos diseñados para controlar la concentración de un determinado gas en el medio circundante [47].

3.3.- EL ESPECTRO DE LAS MICROONDAS

Las microondas son ondas electromagnéticas, las cuales presentan campos eléctricos y magnéticos oscilantes perpendiculares entre sí y a su vez perpendiculares a la dirección de propagación de la onda (figura 6).

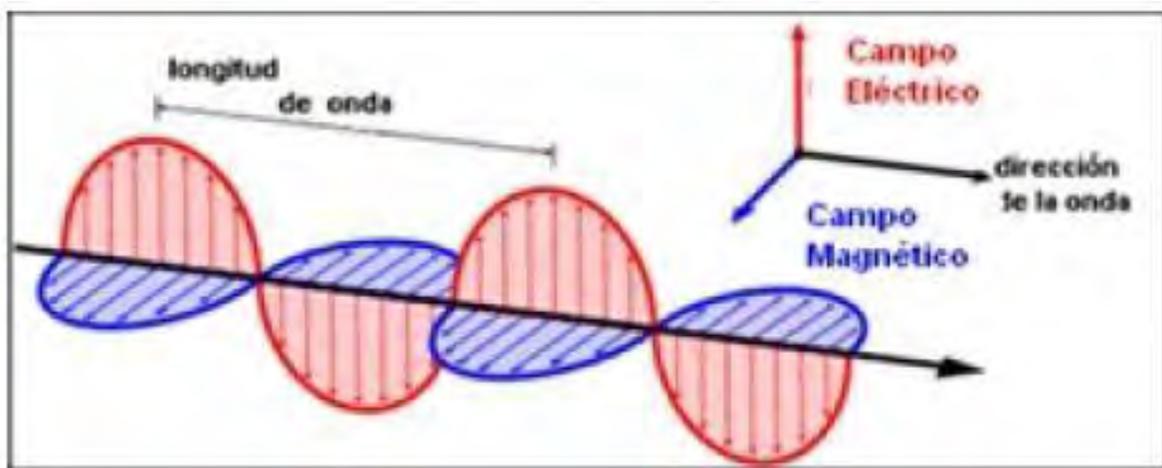


Figura 6. Diagrama del espectro de las microondas [48].

La frecuencia de oscilación de las microondas está en el orden de los 10^9 Hz (en práctica entre 3×10^8 y 3×10^{11} Hz), por lo que su longitud de onda está en el orden de los centímetros (figura 7) [49].

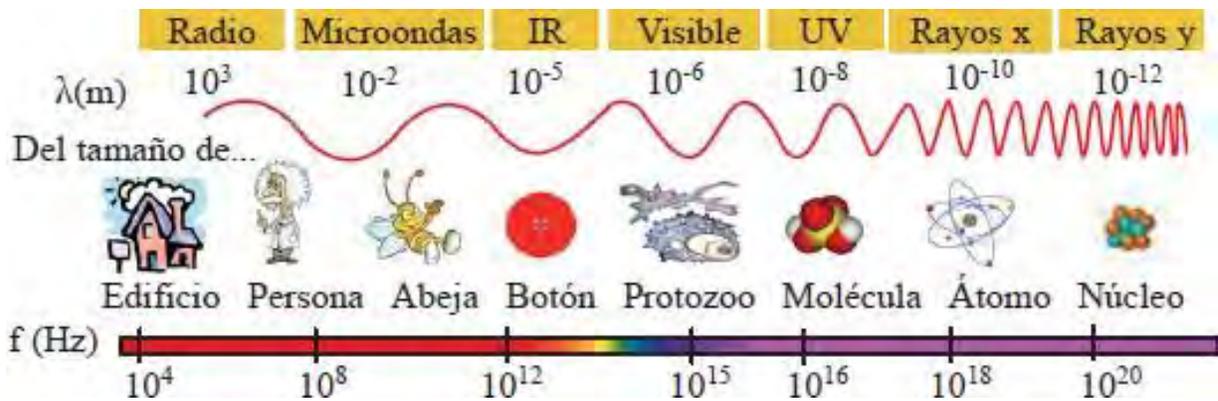


Figura 7. Diagrama del espectro electromagnético [48].

La componente eléctrica de la onda electromagnética puede ser reflejada, transmitida o absorbida por los materiales. De acuerdo a su interacción con las microondas pueden clasificarse en: reflectantes, transmisores y absorbentes (figura 8); Los reflectantes son los metales (materiales tipo bulk) y cierto tipo de aleaciones, ya que no pueden ser calentados por las microondas debido a la poca penetración que experimentan las ondas electromagnéticas a causa del dominio de las corrientes de conducción sobre las de desplazamiento, sin embargo, cuando se trata de polvos metálicos el dominio de superficie de las partículas sobre el volumen hace que se produzcan un calentamiento mayor. Aún no se tiene una clara comprensión del proceso de interacción de la microonda con partículas metálicas, no obstante, se han realizado aproximaciones formales al problema a partir de modelos térmico-electromagnéticos [53]. Los materiales transmisores resultan transparentes a la radiación, como lo son el cuarzo, algunos vidrios, cerámicos (sin presencia de elementos de transición) y teflón, entre otros. Este tipo de materiales son empleados para fabricar recipientes útiles en síntesis y reacciones químicas asistidas por microondas. Por último, los materiales absorbentes capturan la energía electromagnética y experimentan un rápido calentamiento [50], estos materiales presentan un momento dipolar que al ser expuesto a las microondas se orientaran en la dirección del campo eléctrico de la onda electromagnética y oscilara con está produciendo choques y roce entre ellas, lo que producirá el calentamiento del material. La interacción entre las componentes eléctrica y magnética de las microondas y la materia puede dar como resultado pérdidas dieléctricas y magnéticas, originando un calentamiento. Las pérdidas dieléctricas se pueden atribuir a una redistribución de las cargas o a una polarización [51].

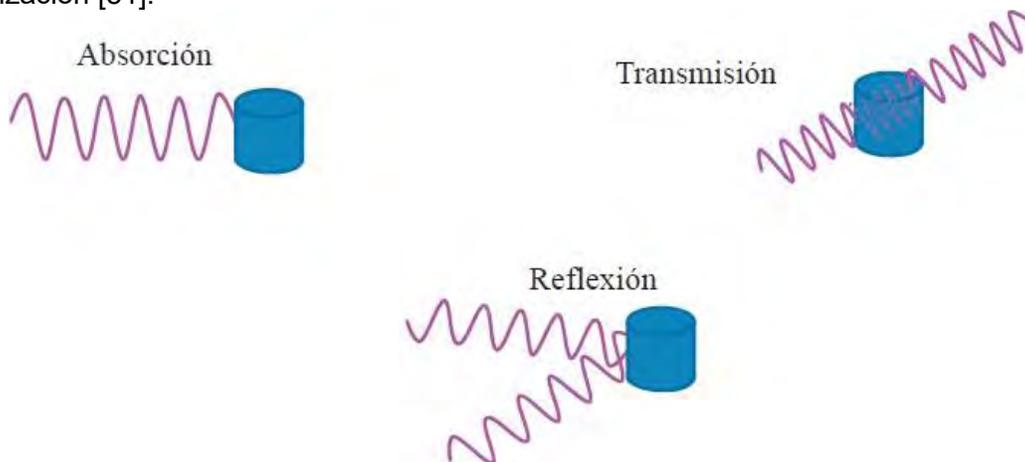


Figura 8. Tipo de interacción del campo electromagnético con los materiales [48].

Las microondas se pueden emplear para efectuar un calentamiento selectivo, algo que no es posible en los tratamientos convencionales. Dependiendo de las características del material empleado (propiedades dieléctricas, tamaño y estructura molecular) y su habilidad para acoplarse con el campo eléctrico y/o magnético de las microondas, el calentamiento se localiza en ciertas regiones [48].

En los últimos tiempos, el calentamiento asistido por microondas en síntesis ha sido un tema atractivo para la comunidad científica. Este método de calentamiento ha pasado de ser una curiosidad de laboratorio a ser una técnica, que se usa tanto en la industria como en la investigación.

La síntesis asistida por microondas representa un gran avance en la metodología de la química sintética. El calentamiento convencional muchas veces es ineficaz, consume mucho tiempo, y energía. La síntesis mediante microondas proporciona a los químicos más tiempo para expandir su creatividad científica, comprobar nuevas teorías y desarrollar nuevos procesos. En lugar de pasar horas e incluso días sintetizando un único compuesto, ahora se puede realizar en minutos esas reacciones, mejorando rendimientos y llevando a procesos más limpios. Por otro lado, la síntesis con microondas crea posibilidades nuevas a la hora de llevar a cabo transformaciones químicas debido a que las microondas pueden transmitir energía directamente a las especies reactivas, llamado "calentamiento molecular", promoviendo transformaciones que no son posibles empleando calentamiento convencional; de esta forma, se abren nuevos horizontes dentro de la química sintética. (Figura 9) [52].

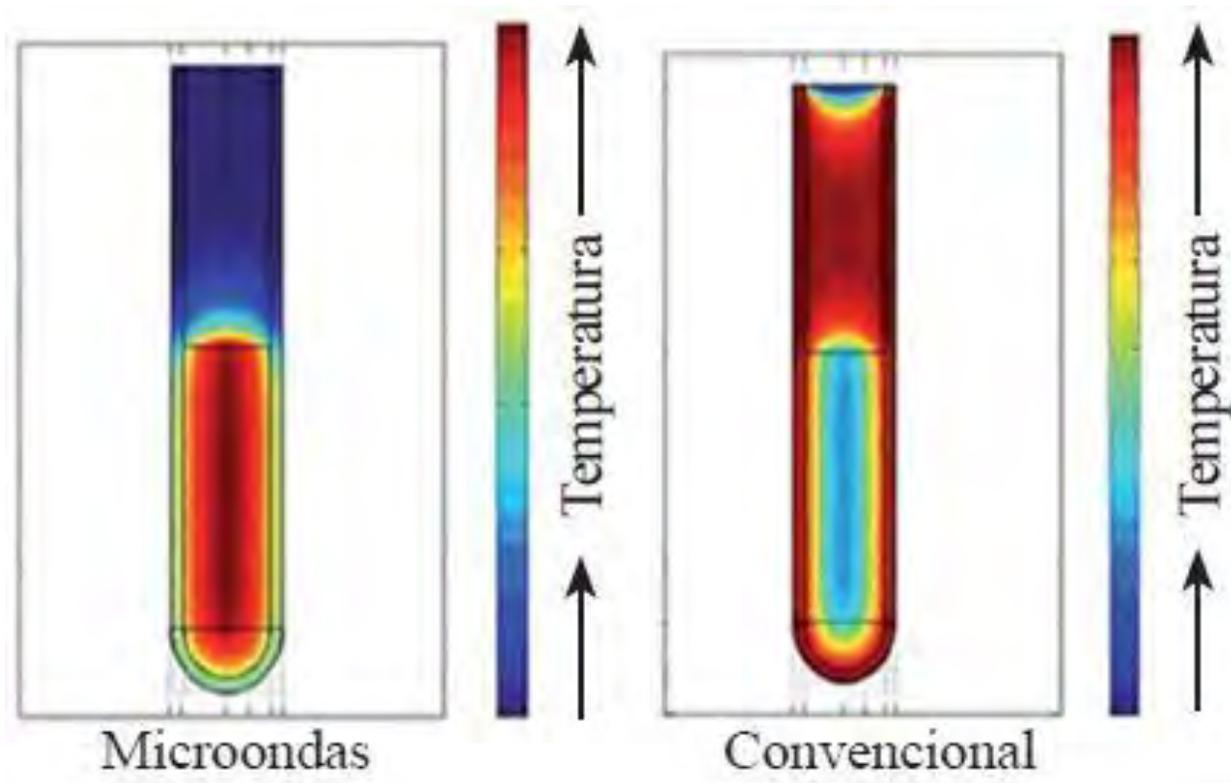


Figura 9. Diagrama de comparación en los métodos de calentamiento [48].

En el proceso de síntesis de microondas, es importante identificar el comportamiento térmico que pueden experimentar los materiales involucrados, para hacer o no uso de un determinado compuesto o sustancia.

La aplicación de microondas para síntesis de nanotubos de carbono, en donde la energía suministrada por el campo electromagnético de la onda es entregada al material a través de interacciones de tipo molecular, ofrece un amplio número de ventajas entre las que se destacan: un calentamiento selectivo, uniforme y volumétrico, además de la gran rapidez con la cual se hace posible suministrar la energía térmica [49].

Muchos materiales, como Al_2O_3 , ZrO_2 , Si_3N_4 o AlN no se acoplan bien con las microondas de 2,45 GHz (las más frecuentes) a temperatura ambiente, por lo tanto, es necesario adicionar un susceptor de la radiación (como SiC, grafito o carbón activo) que se acople fuertemente con la radiación, provocando un aumento considerable de temperatura, suficiente para permitir el auto-calentamiento de los materiales [53].

3.4.- EL MICROONDAS

Es un dispositivo conformado por un generador de microondas (magnetron) y una cavidad reflectora a la cual se guían estas ondas electromagnéticas. El horno microondas domestico produce ondas electromagnéticas con una frecuencia aproximada de 2.45 GHz por lo que su longitud de onda es aproximadamente 12.24 cm, y con potencia constante que entre 500 y 1000 Watts. El magnetron (figura 10) es el componente del horno que se encarga de generar las microondas. Está conformado por el filamento (cátodo) conectado al negativo de la fuente de alimentación, dispuesto en el centro del mismo; el cilindro (ánodo) concéntrico al filamento que presenta cavidades resonantes internas, las cuales determinan la frecuencia de las ondas emitidas. Dos imanes permanentes de alto campo (aproximadamente 1000 Gauss), en la parte superior e inferior del magnetron de tal manera que el campo magnético vaya del superior al inferior. Una antena conectada al ánodo por donde se transmiten las microondas [29].

Al encender el horno microondas se calienta el filamento (cátodo) del magnetron y emite electrones los cuales por la diferencia de potencial con el cilindro de cobre (ánodo) son atraídos a este y acelerados. El campo magnético de los imanes permanentes ejerce fuerza sobre los electrones haciéndolos girar en torno al filamento sin llegar a hacer contacto con el formando una nube electrónica. La nube electrónica actúa como fuente de alimentación de las cavidades resonantes y la energía generada es liberada por la antena. Los electrones oscilan de arriba a abajo en la antena a la frecuencia de las cavidades resonantes originando las microondas (ondas electromagnéticas con frecuencia 2.45 GHz) [29].

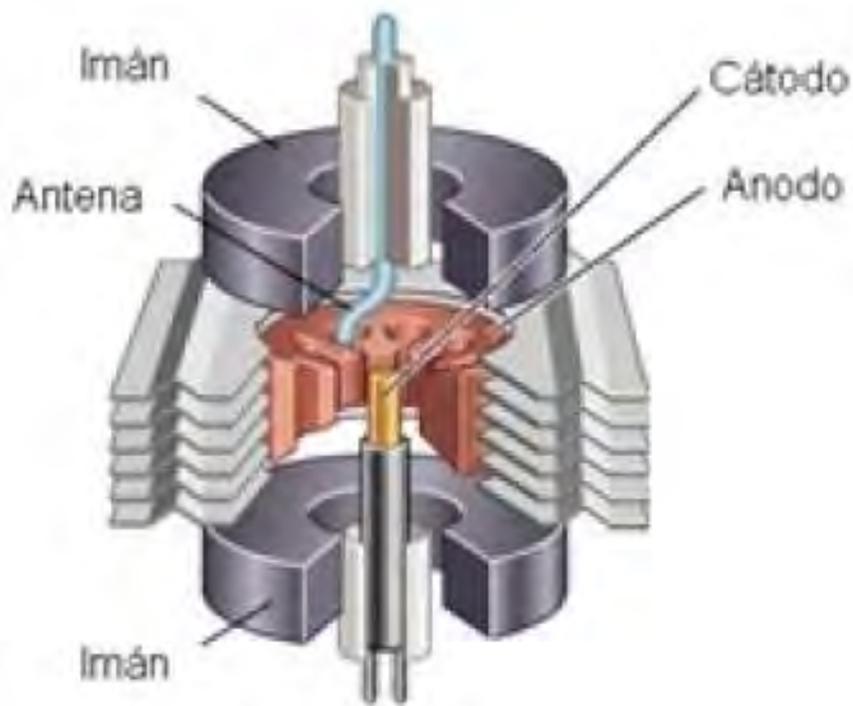


Figura 10. Partes del magnetrón [29].

3.5.- SÍNTESIS POR MICROONDAS

La síntesis por microondas presenta ventajas con respecto a técnicas convencionales de calentamiento, entre las que destacan; temperaturas de reacción más altas al combinar el calentamiento rápido por microondas con la de un recipiente sellado (autoclave), tiempos de reacción menores con mayor rendimiento. Requiere el uso de solventes con puntos de ebullición más bajos bajo presión (condiciones de recipientes cerrados) y calentados a temperaturas considerablemente más altas que su punto de ebullición. El calentamiento "en el núcleo" de la mezcla de reacción, sin efectos de difusión de calor o de pared, además, no hay contacto directo entre la fuente de energía y los productos químicos que reaccionan. Presenta un calentamiento selectivo y un calentamiento molecular directo con gradientes de temperatura invertidos [54].

Para comprender la razón por la que la tecnología de microondas es usada en síntesis, es necesario comprender los mecanismos del calentamiento dieléctrico. Al igual que con toda la radiación electromagnética, la radiación de microondas se puede dividir en un componente de campo eléctrico y un componente de campo magnético; éste es el responsable del calentamiento dieléctrico, que se realiza por medio de dos mecanismos principales. Una de las componentes del campo eléctrico se denomina mecanismo de polarización dipolar, es decir, para que una sustancia genere calor cuando se irradia con microondas, deberá poseer un momento dipolar (como las moléculas de agua). Un dipolo es sensible a los campos eléctricos externos e intentará alinearse con el campo por rotación (figura 11).

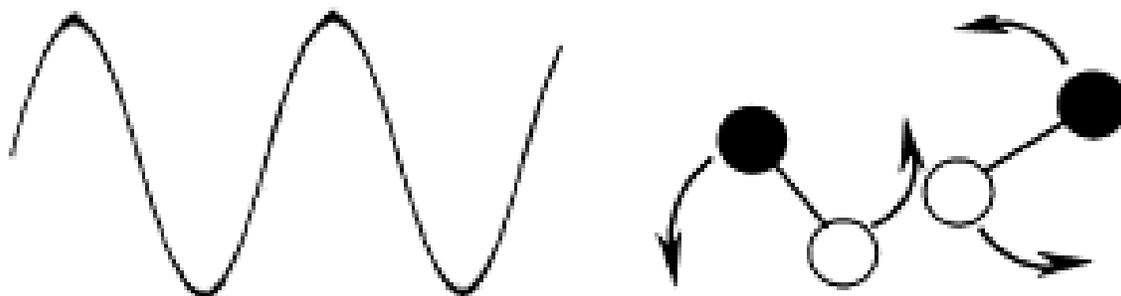


Figura 11. Diagrama del alineamiento de moléculas dipolares con un campo eléctrico oscilante [55].

En los gases, las moléculas están muy separadas y su alineación con el campo aplicado es rápida. En los líquidos no ocurre de manera instantánea debido a la presencia de otras moléculas; esta capacidad para alinearse con el campo eléctrico variará con diferentes frecuencias y por la viscosidad del líquido. Una irradiación de baja frecuencia provoca que la molécula gire en fase con el campo eléctrico oscilante, de esta manera, ganará energía, pero el calentamiento será menor. En un campo eléctrico de alta frecuencia, los dipolos no tienen tiempo suficiente para responder al campo oscilante y no giran, no se produce movimiento en las moléculas, no hay transferencia de energía; por lo tanto, no existe calentamiento. Los gases no se pueden calentar con la irradiación de microondas, debido a que existe una distancia larga entre dos moléculas en rotación; las moléculas no pueden seguir el campo eléctrico, por lo tanto, no se genera una diferencia de fase.

La conductividad es una interacción más fuerte que el mecanismo dipolar con respecto a la capacidad de generación de calor. El calor generado por conducción debido a, por ejemplo, la presencia de iones en una sustancia (agua) se sumará al calor producido por el mecanismo dipolar, lo que resulta en una mayor temperatura final [55].

La polarización dieléctrica depende principalmente de la capacidad de los dipolos para reorientarse en un campo eléctrico aplicado. La permitividad relativa (ϵ') representa la capacidad de un material dieléctrico para almacenar energía potencial eléctrica bajo la influencia de un campo eléctrico, El factor de pérdida (ϵ'') cuantifica la eficiencia con la que la energía absorbida se convierte en calor [56].

Se debe tener en cuenta, además, de la geometría y los volúmenes de los recipientes para el uso de microondas. El uso de recipientes volumétricos mayores o menores a los especificados por el fabricante influirán en el efecto de calentamiento.

3.6.- DISOLVENTES EN SÍNTESIS POR MICROONDAS

La frecuencia de los microondas se establece en 2.45 GHz, por lo tanto, la constante dieléctrica solo puede cambiar con la temperatura. Cuando se calienta un disolvente, la constante dieléctrica disminuye a medida que aumenta la temperatura. Strauss y Trainor comprobaron que el agua tiene una constante dieléctrica que disminuye de 78 a 25 ° C a 20 a 300 ° C, valor comparable al de solventes como la acetona a temperatura ambiente [57]. El agua puede comportarse como un disolvente pseudo-orgánico a temperaturas elevadas, pero solo en sistemas presurizados. La transferencia de energía entre las moléculas polares que se acoplan con la radiación de microondas y el volumen de solvente no polar es rápida. Este método proporciona un medio eficaz de usar solventes no polares en la síntesis orgánica de microondas. Otra forma de aumentar las velocidades

de calentamiento es añadir sales al solvente. Para la síntesis asistida por microondas, se requiere una mezcla homogénea para obtener un patrón de calentamiento uniforme, la solubilidad en muchos disolventes orgánicos da como resultado mezclas heterogéneas. Para ello se investiga el uso de líquidos iónicos en síntesis por microondas [58].

Los líquidos iónicos absorben la irradiación de microondas eficientemente además presentan una presión de vapor muy baja. A pesar de que los líquidos iónicos son sales, se disuelven en una amplia gama de disolventes orgánicos comparados con el agua y los alcoholes [59].

3.7.- TÉCNICAS DE SÍNTESIS ASISTIDA POR MICROONDAS

3.7.1.- HORNOS DOMÉSTICOS CAVIDADES ABIERTAS SIN SOLVENTES

La mayor parte de la química publicada se ha realizado utilizando hornos de microondas domésticos. Las razones clave de su uso para realizar síntesis son que están fácilmente disponibles y son económicos. Sin embargo, la síntesis en hornos domésticos de microondas no es una aplicación prevista, como lo estipula el código CE para aparatos electrotérmicos (IEC 335-2-25, IEC 335-2-220). Estos tipos de experimentos se deben realizar bajo riesgo para el usuario, y su uso para la química de microondas se debe considerar [60]. La falta de control en los hornos de microondas domésticos ha dado lugar a un gran número de incidentes, inclusive explosiones. Para evitar esto, se omite el solvente de la reacción y las reacciones se realizan sobre soportes sólidos hechos de diversas arcillas, óxidos de aluminio y sílice. Se han documentado síntesis utilizando esta técnica reduciendo los riesgos y obteniendo buenos resultados. [61]

3.7.2.- SISTEMAS DE REFLUJO

Como se ha visto anteriormente, el usar solventes en la síntesis orgánica asistida por microondas tiene un alto riesgo de explosión. Por ello, se busca una manera de introducir solventes en la mezcla, una de ellas es la modificación de hornos domésticos o el diseño de hornos con una sola cavidad. Existe menor riesgo de explosiones con los sistemas de reflujo, debido a que se encuentran a presión atmosférica y los vapores inflamables no pueden liberarse en la cavidad del microondas. Sin embargo, la temperatura no aumenta por encima de 26 ° C al punto de ebullición normal del solvente y por un tiempo limitado. Aunque este efecto de sobrecalentamiento en particular, por supuesto, acelerará las reacciones hasta cierto punto, no producirá los mismos efectos que pueden lograrse a temperaturas mucho más altas. [62]

3.7.3.- SISTEMAS PRESURIZADOS

Las reacciones realizadas a presión en una cavidad de microondas se favorecen de un calentamiento dieléctrico rápido y a distancia. Estos experimentos llevaron al desarrollo temprano de la síntesis orgánica asistida por microondas. Sin embargo, la falta de control hace que estas reacciones sean muy impredecibles, lo que provoca explosiones. Los aparatos modernos para la síntesis orgánica bajo presión han superado estos problemas debido a que la mayoría de los aparatos ahora están equipados con un buen control de

temperatura y medición de presión, esto evita fallas de reacciones térmicas fuera de control y un calentamiento deficiente. Los sistemas presurizados ofrecen un método simple para realizar síntesis rápidas y es el más versátil en comparación a las técnicas descritas anteriormente. [63]

3.7.4.- SISTEMAS DE FLUJO CONTINUO

Si para una reacción se requiere en gran medida de un perfil de calentamiento de la mezcla, es necesario mantener dicho perfil. Por ejemplo, se calientan 3 ml de un solvente a 150 ° C en 20 s usando irradiación de microondas a 300 W, será necesario usar al menos 15 kW de potencia para calentar 150 ml del mismo solvente, a fin de mantener el mismo perfil de calentamiento. Los microondas de alta potencia se usan para procesos no sintéticos, son grandes y difíciles de acomodar, además, requieren enfriamiento por agua con volúmenes mayores a 500 ml; las microondas de una sola cavidad no son la mejor opción y se necesita el uso de microondas de cavidades multimodo. Una alternativa es utilizar sistemas de flujo continuo. Los reactivos se bombean a través de la cavidad del microondas, permitiendo que una porción de la muestra se irradie a la vez. Es posible mantener exactamente el mismo perfil de calor, inclusive para síntesis a gran escala. Su principal inconveniente para algunas reacciones, el flujo se detendría debido al bloque de las tuberías ya que no todas las sustancias estarán en solución antes o después de la irradiación con microondas [64].

3.8.- SÍNTESIS INORGÁNICA POR MEDIO DE MICROONDAS

Ke Thanh et al., desarrollaron una técnica de bajo costo mediante el uso de un microondas común con media potencia para sintetizar nanopartículas de oro usando citrato de sodio (Na_3Ct) reducido en ácido cloráurico ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Encontraron que, comparando con el método térmico normal, la reacción por la irradiación de microondas fue mucho más rápida. Además, estudiaron los efectos de la concentración del citrato de sodio y las propiedades ópticas de las nanopartículas de oro. Para el calentamiento por microondas, colocaron 1 ml ácido cloroaurico y 1 ml de citrato de sodio, disueltos en 18 ml H_2O . La solución se colocó en el microondas (EMM1908W, Electrolux Co) (Figura 12) durante 10 minutos a 210 w. Además, esta misma solución fue puesta en un frasco de 100 ml, equipado con una barra de agitación magnética. Luego, el frasco en una placa caliente a 100° C (modelo: HJ-3, China) para reaccionar por 20 min. La temperatura de la solución fue controlada mediante el uso de termómetro. Las longitudes de onda de máxima absorbancia (λ_{max}) de las nanopartículas de oro son aproximadamente de 524 a 518 nm con tamaños de 12-25 nm. Determinaron que el tamaño de las nanopartículas de oro disminuye con el aumento de la concentración de citrato de sodio. Además, la morfología de las nanopartículas de oro tiene una forma esférica con estructura cristalina cúbica de cara centrada (fcc). [70]



Figura 12. Diagrama del modelo del microondas para preparar nano partículas de oro [70]

3.9.- OBTENCIÓN DE NANOTUBOS DE CARBÓN UTILIZANDO MICROONDAS

Burakova et al., (2018) utilizaron nitrato de níquel hexahidratado $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, nitrato de magnesio hexahidratado $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ y glicina o aminoácido alfa $[\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}]$ para la síntesis de nanotubos de carbono (NTC) por un método hidrotérmico. Se usó una autoclave dentro de un microondas domestico a 800 W y 2.45 GHz. En la figura 7 se muestra los componentes utilizados en la síntesis. Se demostró que, dependiendo de la fuente de carbono y el catalizador, los NTC obtenían una mejora en los diámetros. De acuerdo con su estudio, la fuente de carbono que presentó mejor rendimiento fue la combinación de propano-butano, con diámetros de 10–80 nm, con NTC tipo multipared [65].

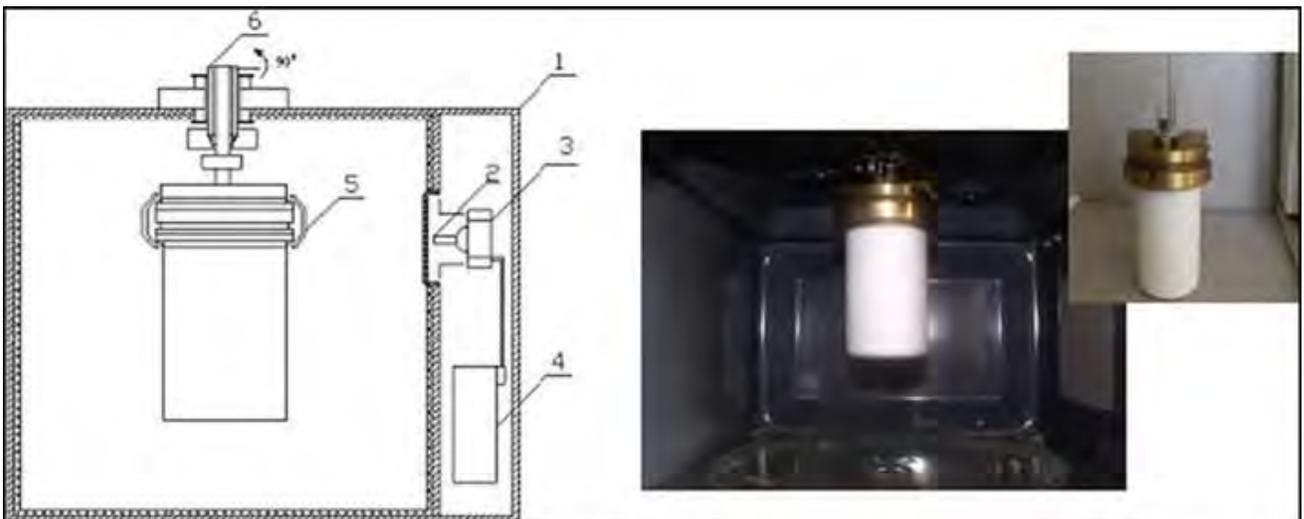


Figura 13. Esquema de la configuración del microondas para la obtención de NTC. 1. Cubierta, 2. Guía de onda, 3. Magnetron, 4. Unidad de control, 5. Reactor de la solución, 6. Mecanismo rotatorio [65].

Dadras y Faraji (2018), ocuparon una pieza de grafito de un lápiz como fuente de carbón, ferroceno como catalizador, etanol, nitrato de hierro y agua desionizada. En una de las pruebas, se utilizó la mezcla de grafito y ferroceno en un crisol aislado, calentado a una potencia de 900 y 600 W en un periodo de 10.5 y 5 s, respectivamente. Una segunda prueba se realizó con la misma mezcla del precursor, en un crisol abierto, a una potencia de 450 W por 5 s. Los NTC obtenidos como resultado de ambas pruebas se muestra en la figura 14.

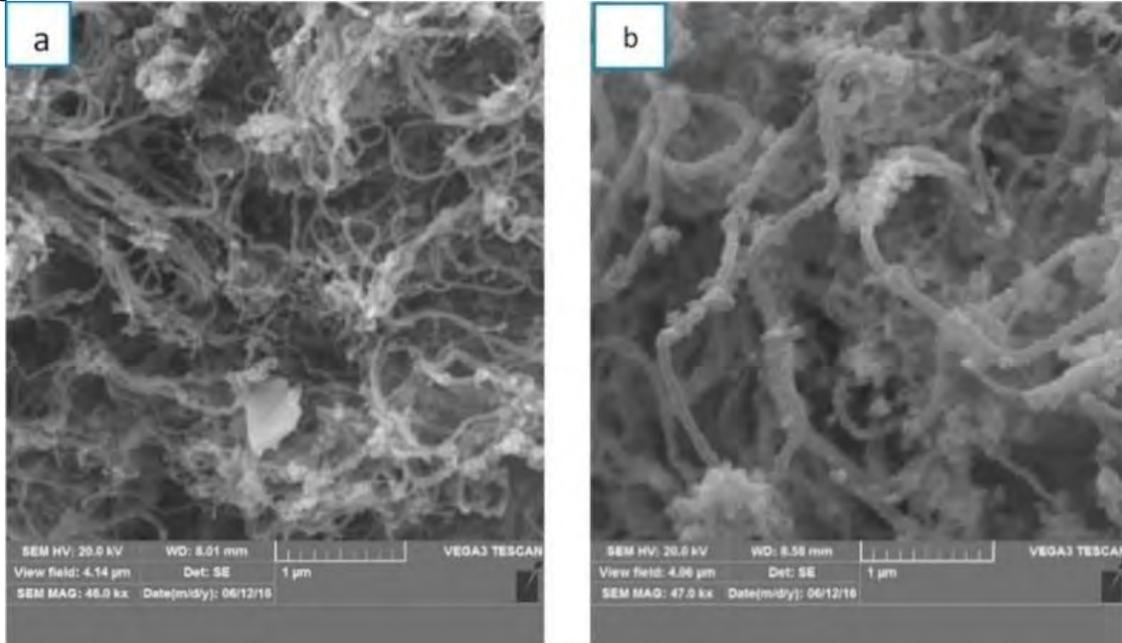


Figura 14. Diagrama de los NTC obtenidas en los experimentos. a) Prueba 1.- Crisol aislado. b) Prueba 2.- Crisol abierto [66].

Finalmente, determinaron que los NTC de la figura 8 tuvieron diámetros de 27 y 22 nm, respectivamente. Con el crisol abierto se obtuvieron NTC con diámetros más pequeños y uniformes que con el crisol aislado. Se concluyó que se pueden obtener NTC pequeños con una potencia de 450 W [66].

Zhan et al., (2017) propusieron una técnica de producción de NTC mediante un microondas domestico de 800 W en donde se empleaba como precursor al ferroceno y como materiales “disparadores de reacción” alambres de cobre, molibdeno, hierro y fibras de acero. En cuatro recipientes de cuarzo, colocó cada uno de los disparadores junto con el ferroceno dentro del microondas por un periodo de 20 a 40 s. Posteriormente, se limpian con ácido y se obtienen NTC de alta pureza. Concluyeron, que cada uno de los NTC obtenidos muestra diferentes características dependiendo del material disparador, según las pruebas realizadas. Además, se demuestra la facilidad y la rapidez con la que se pueden obtener NTC que presentan altas características cristalinas, ver figura 15 [68].

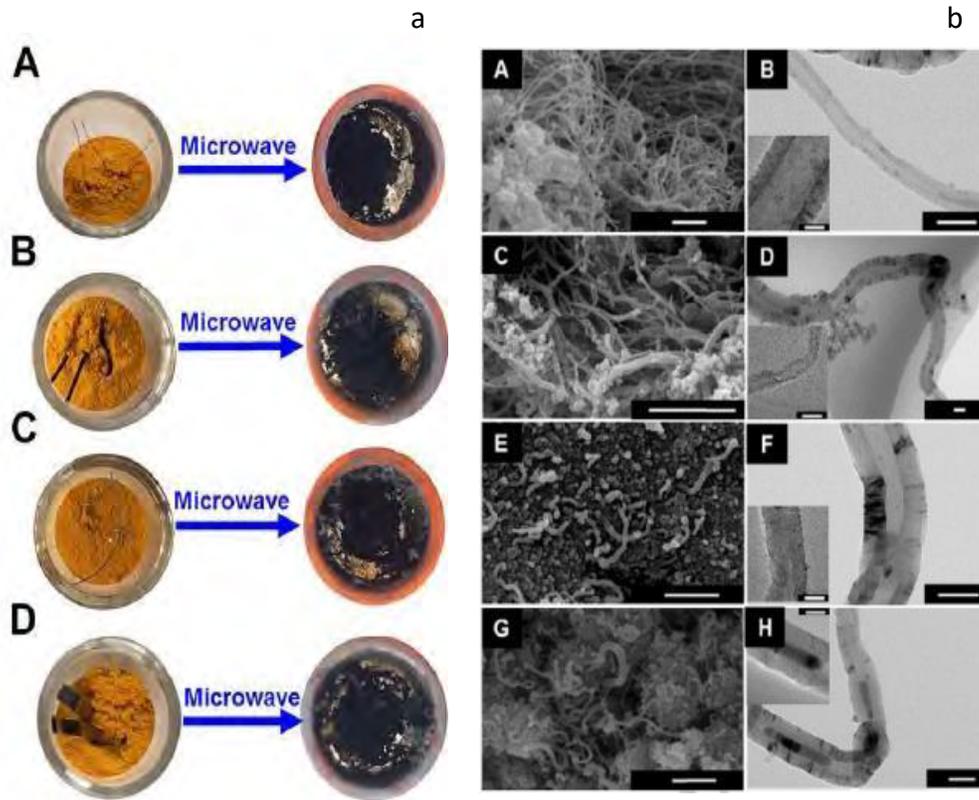


Figura 15. Esquema de los resultados obtenidos. a) Mezcla de ferroceno con A) cobre B) molibdeno C) hierro D) Fibras de acero y b) micrografías SEM de los NTC obtenidos [68].

Kure et al., (2017) realizaron una síntesis simple asistida por microondas utilizando polietileno como precursor. Modificaron un horno de microondas comercial con un tubo de cuarzo de 1860 ml. Usaron resinas de polietileno ((C₂H₄)_n) como fuente de carbono; diluyeron 1 g de nitrato de hierro (III) (Fe (NO₃)₃ 9H₂O) como catalizador en 50 ml de etanol. Éste se impregnó sobre un sustrato de silicio usando un proceso de moldeo gota a gota y se calcinó en un horno a 200 ° C durante 30 minutos para evaporar el residuo de etanol. Colocaron resinas de polietileno de 100 mg sobre una lámina de aluminio de 2,50 cm x 2,50 cm y agregaron una lámina de aluminio con un sustrato revestido en una cámara de reacción. La presión interior se redujo a 0,81 mbar para iniciar la formación de plasma a través de la irradiación de microondas en el tubo, aumentando así la velocidad de crecimiento y la estabilización del plasma. Demostraron en un corto período de tiempo (1 hora) una alternativa de síntesis de NTC a bajo costo utilizando procedimientos eficientes que pueden ampliarse para la producción en masa. Se obtuvieron una mezcla de NTC multipared y unipared, similar a la mayoría de las técnicas de deposición de vapor químico. Los CNT producidos tienen un diámetro comprendido entre 1,03 y 25,00 nm con una longitud de aproximadamente 0,85 μm. HRTEM confirmó que los NTC son grafiticos en su estructura y el análisis EDX muestra que los NTC se produjeron con aproximadamente un 98% de pureza de carbono. Para la síntesis rápida de NTC usando un horno de microondas comercial fue necesaria la presencia de plasma, fuente de carbono y catalizador [69].

Rondón D. E. (2011) Comprobó experimentalmente la formación de NTC utilizando grafito y láminas de platino-carbón como precursor y catalizador, respetivamente. Emplearon

tubos de cuarzo, los cuales se les extrajo el aire para después sellarse variando las presiones desde 10-6 atm y 0.5 atm retenido en gases como argón y helio; fueron calentados por un microondas de 600 W y 2.45 GHz. Observaron que se producía un agrupamiento del grafito sobre las láminas de platino, por ello, emplearon películas de silicio como método para evitar dicho problema; el silicio se comportaba como la cerámica o el cuarzo, es decir, no presentaba calentamiento. Una vez preparada la configuración del microondas con el tubo de muestra (figura 13), procedieron a calentar durante 60 a 90 min las muestras. Se constató que todas las configuraciones promovían la formación de NTC, algunas producían bundles y otros anillos de carbono, dependiendo del gas o la presión dentro del tubo o si presentaba una lámina extra de platino-carbón. Además, el tiempo de exposición no cambia el tipo de estructura, solo la dimensión de los NTC. Por ello se desarrolló la hipótesis que a mayor tiempo de exposición al microondas es menor el número de anillos y mayor el ancho de pared de estos [29].



Figura 16. Diagrama de colocación del reactor dentro del horno de microondas [29].

Ohta et al., (2013) sintetizaron rápidamente NTC multipared por calcinación de poliestireno granulado combinando nanopartículas de níquel con diferente diámetro promedio (DNi $\frac{1}{4}$ 10, 20, 50 o 90 nm) bajo gas nitrógeno a cierta temperatura y tiempo (700 °C, 15 min; 800°C, 10 minutos). Utilizaron un horno de microondas doméstico. El microondas utilizado se ilustra en la figura 6, pertenece a la marca Sharp Modelo RE-T1 (700 W) que fue modificado con el fin de controlar la temperatura con un termopar y un regulador de temperatura. En este horno de microondas fue colocado dentro un horno de Art Box™ que puede ser calentado por irradiación de microondas. Un tubo de ensayo de cuarzo (diámetro $\frac{1}{4}$ 15 mm, longitud de $\frac{1}{4}$ 180 mm) fue insertado en este cuadro, y gas nitrógeno se bombea a través de este tubo de ensayo como un recipiente del reactor. Este horno de microondas es tan seguro como el original que se utiliza en la vida cotidiana. Con el fin de investigar sistemáticamente la influencia del diámetro de las nanopartículas de níquel en el diámetro de los NTC. Se caracterizaron por microscopio

electrónico de transmisión, un espectrofotómetro Raman y un difractor de rayos X. Encontraron que para la condición de calcinación de (800° C, 10 min), existe una relación entre el diámetro exterior de los nanotubos de carbón resultante (DCNT) y el diámetro de las nanopartículas del níquel (DNi) que puede ser descrita como una función lineal, es decir, $DCNT \approx 1.01 DNi + 14.79 \text{ nm}$ con el coeficiente de correlación $R \approx 0.99$ y para la condición de calcinación de 700 °C, 15 min, $DCNT \approx 1.12 DNi + 7.80 \text{ nm}$ $R \approx 0.95$. Así, se reveló que cuando el diámetro de las nanopartículas de níquel catalizador (DNi) aumenta de 1 nm, el diámetro exterior de los NTC obtenidos (DCNT) aumenta alrededor de 1 nm [70].

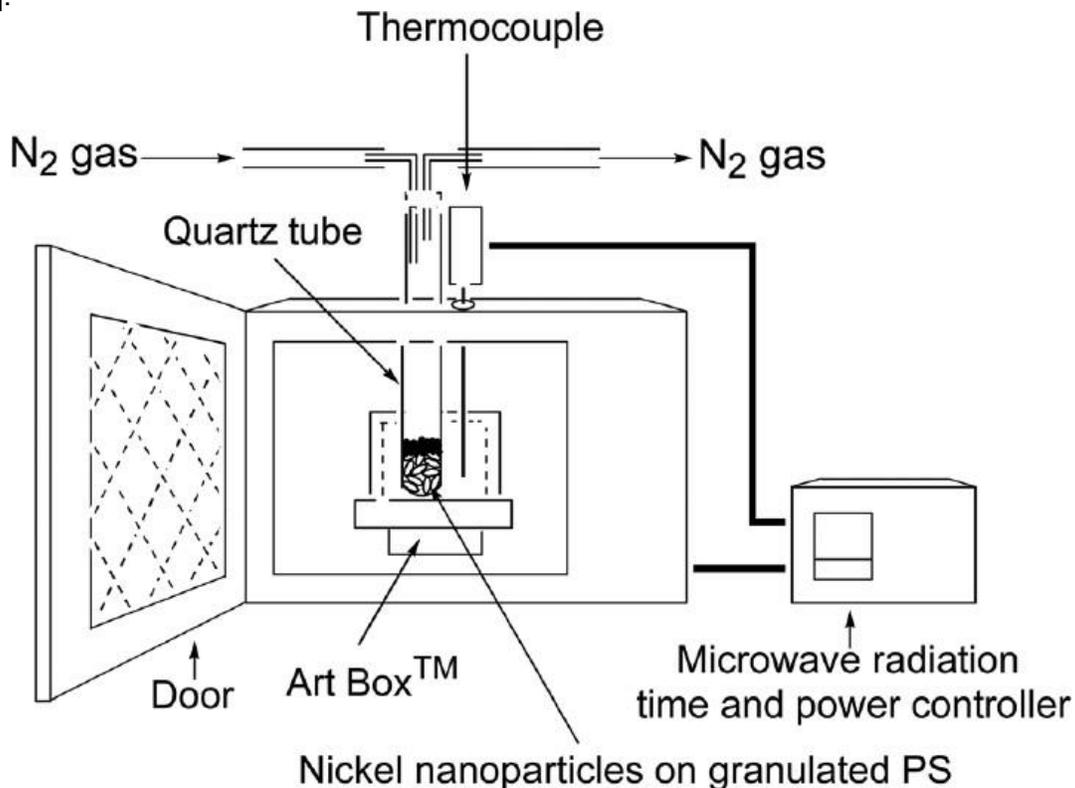


Figura 17. Esquema de configuración de un horno de microondas doméstico remodelado y un Art Box™ para la síntesis de NTC [70].

CAPITULO 4. ACTIVIDADES EXPERIMENTALES REALIZADAS

Con la información previa de este documento, se busca una metodología sencilla de realizar, basándose en investigaciones y resultados expuestos anteriormente.

El modelo experimental descrito en breve menciona el uso de un microondas convencional en base a una serie de experimentos previos y que garantizan la obtención de nanoestructuras de carbono, sin embargo lo que se pretendía es observar el comportamiento y potencia de las microondas en diferentes situaciones, aplicando un

software y calibrando el tiempo con respecto a la potencia de salida; la exposición de la radiación a la sustancia y la temperatura absorbida por la misma, generaban una variación de volumen que fue objeto de estudio en este documento.

4.1.- MODELO EXPERIMENTAL

Se quiere realizar una síntesis verde de nanotubos de carbón utilizando un microondas doméstico de la marca Daewoo, 600 W y 2.45 GHz. Este dispositivo fue modificado con un orificio en la parte inferior, en la base y en la parte superior. El objetivo del orificio inferior se debe a la instalación de una parrilla de agitación magnética, mientras que un termopar o termómetro es colocado en la parte superior del microondas. En la figura 3 se muestra el esquema final de las modificaciones realizadas al microondas, así como la implementación del sistema final de síntesis.

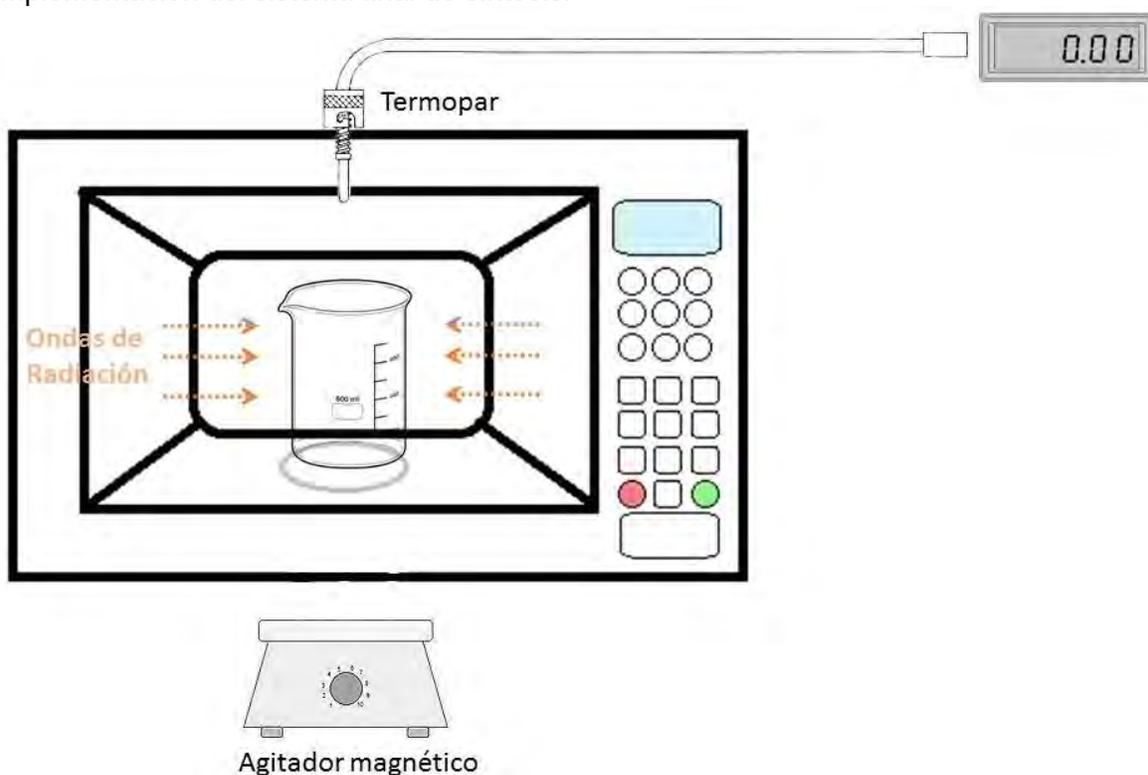


Figura 18. Esquema del microondas conjuntamente con el agitador magnético y termopar. [Elaboración propia]

4.1.2.- CONTROL

Para tener un sistema de control del microondas se implementó el uso del software LabView como se muestra en las figuras 19 y 20.

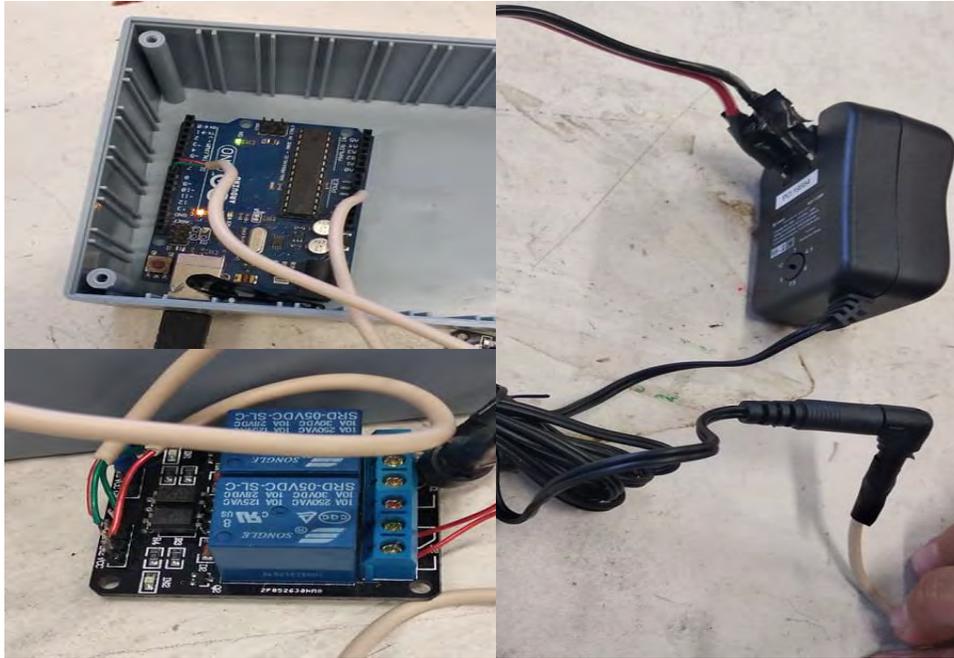


Figura 21. Circuito de control. [Elaboración propia]

Para evitar un calentamiento del magnetrón, se hace funcionar el ventilador del propio microondas mediante un interruptor colocado a un costado del microondas como lo muestra la figura 22. Esto debido a que el propio programa solo contempla la activación del magnetrón.



Figura 22. Interruptor del ventilador. [Elaboración propia]

4.2.- FASE EXPERIMENTAL

Se optó por realizar dos metodologías experimentales, usando manualmente el tiempo del microondas y otras por medio de LabVIEW; en éste último varía el tiempo de encendido y apagado. En ambos procesos se utilizó un recipiente con 100 ml de agua desionizada, se usaron diferentes tiempos; 75, 145, 175, 215, 275 y 295. Basándose en la hipótesis en la cual la variación de volumen-temperatura no cambia, aunque se tome como referencia la temperatura ambiente de la sustancia como la inicial, se determina como temperatura inicial o “temperatura 1” la medición de la temperatura de la sustancia en el recipiente justo antes de introducirse en el microondas.

En la primera fase experimental se colocó un recipiente con 100 ml de agua desionizada a una temperatura promedio de 37° C que se mantuvo como temperatura inicial. Posteriormente, se procedió al incremento de la temperatura mediante el microondas con la finalidad de determinar el tiempo requerido para alcanzar un valor de temperatura determinado; la potencia de salida de las microondas será siempre el valor máximo marcado en la hoja de especificaciones del fabricante, ya que, en la implementación del control de dicha experimentación, no se contempla la variación de potencia. La frecuencia del espectro de las microondas debe ser igual a 2.45 GHz.

El volumen se mantuvo fijo a 100 ml mediante el llenado y medición después de cada tiempo; la temperatura se procuraba tener fija o promedio, enfriando la muestra antes del siguiente tiempo.

En la tabla 1 se muestra una prueba hecha con el panel del control del microondas. En la figura 23 se muestra una gráfica que representa la comparativa de las diferencias de temperaturas con las diferencias de volumen y el tiempo.

Tabla 1. Resultados de la primera prueba con el panel de control

IMPLEMENTACION MANUAL [PANEL DE CONTROL]						
TIEMPO [s]	TEMPERATURA 1 [° C]	TEMPERATURA 2 [°C]	DIF. DE TEMP Δt [°C]	VOLUMEN 1 [ml]	VOLUMEN 2 [ml]	DIF. DE VOL Δv [ml]
75	40	80	40	100	100	0
145	35	90	55	100	93	7
175	35	90	55	100	93	7
215	40	94	54	100	90	10
275	29	94	65	100	84	16
295	34	95	61	100	83	17

La temperatura 1, corresponde a una temperatura inicial, posteriormente, la temperatura 2 es la tomada justo después de salir la muestra del microondas. Se toma el mismo criterio para la medición de volumen 1 o inicial y volumen 2.

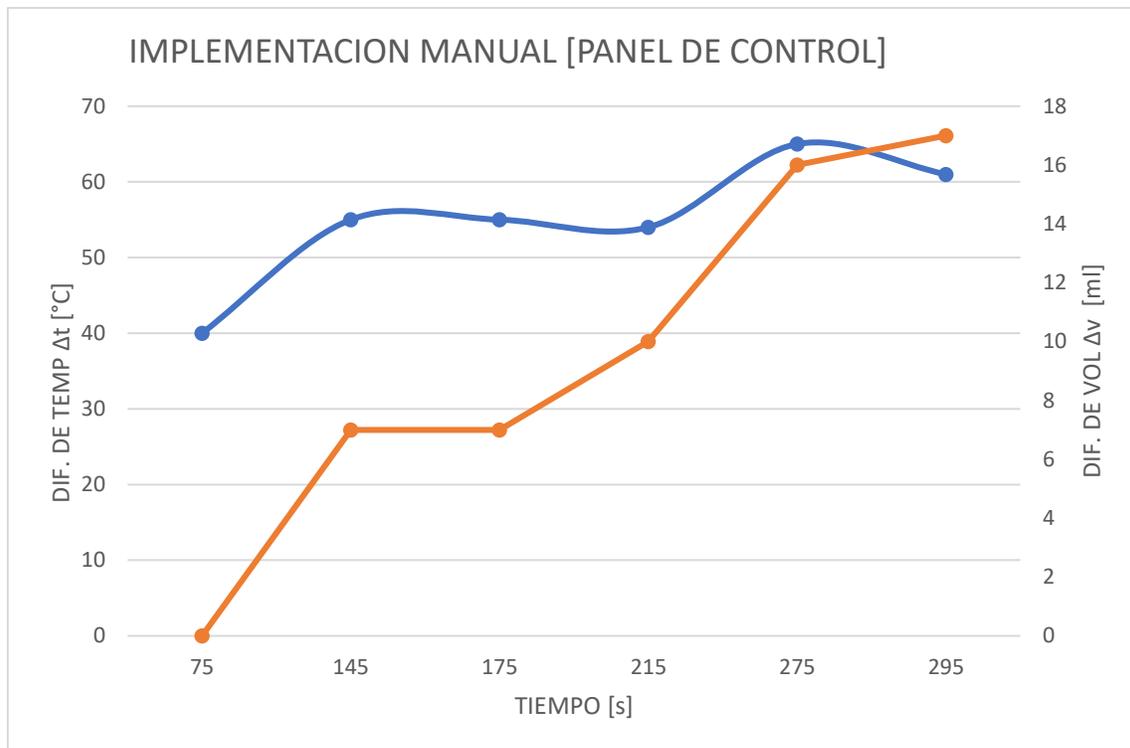


Figura 23. Grafica de la primera prueba de las diferencias de temperatura y volumen con respecto al tiempo.

Una segunda prueba se realizó con el software LabVIEW con intervalos de encendido de 15 segundos y un tiempo de apagado de 5 segundos, los resultados se muestran en la tabla 2 y en la figura 24.

Tabla 2. Resultados de la segunda prueba realizada por medio de control.

IMPLEMENTACION DEL PROGRAMA [15 s ON- 5 s OFF].						
TIEMPO [s]	TEMPERATURA A 1 [°C]	TEMPERATURA 2 [°C]	DIF. DE TEMP Δt [°C]	VOLUMEN 1 [ml]	VOLUMEN 2 [ml]	DIF. DE VOL Δv [ml]
75	40	74	34	100	100	0
145	38	84	46	100	100	0
175	39	83	44	100	97	3
215	39	93	54	100	96	4
275	50	92	42	100	90	10
295	38	94	56	100	88	12

En esta segunda prueba, las diferencias de volumen y las diferencias de temperatura son menores comparadas a los resultados obtenidos en la primera, posiblemente a los cortos intervalos de encendido y apagado.

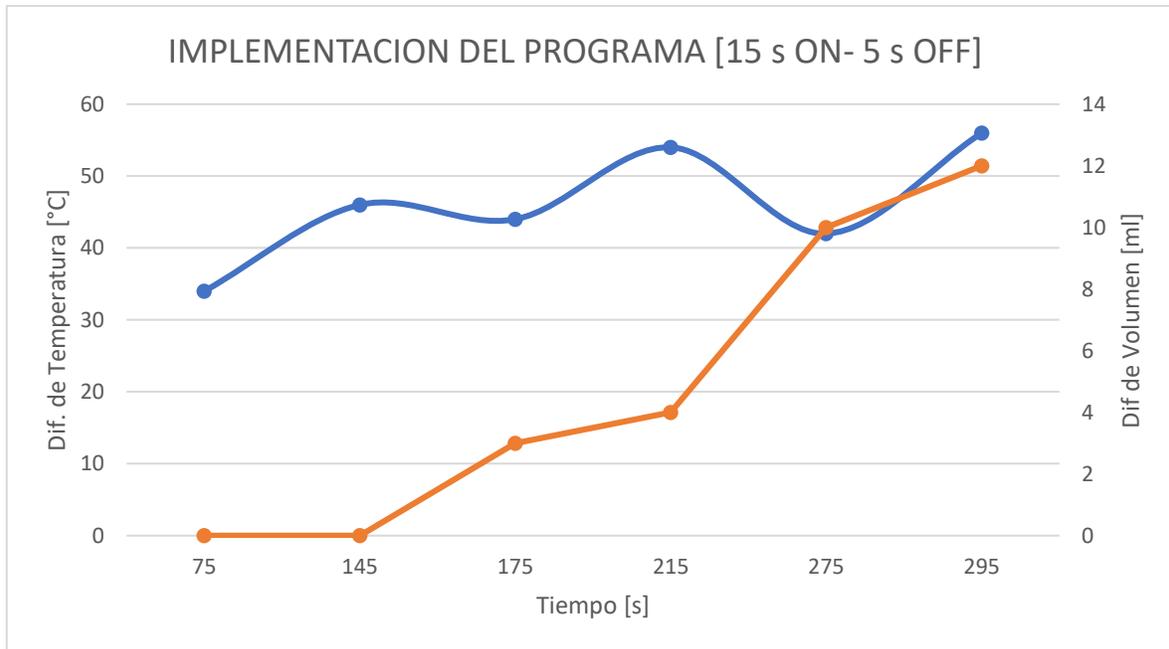


Figura 24. Grafica de la segunda prueba de las diferencias de temperatura y volumen con respecto al tiempo.

Una tercera prueba se realizó nuevamente con el software LabVIEW con intervalos de encendido de 27.1429 segundos y un tiempo de apagado de 1.42857 segundos, los resultados se muestran en la tabla 3 y en la figura 25.

Tabla 3. Resultados de la tercera prueba realizada por medio de control.

IMPLEMENTACION DEL PROGRAMA [27.1429 s ON- 1.42857 s OFF]						
TIEMPO [s]	TEMPERATURA 1 [° C]	TEMPERATURA 2 [°C]	DIF. DE TEMP Δt [°C]	VOLUMEN 1 [ml]	VOLUMEN 2 [ml]	DIF. DE VOL Δv [ml]
75	35	81	46	100	100	0
145	37	84	47	100	95	5
175	37	94	57	100	92	8
215	40	94	54	100	91	9
275	40	95	55	100	85	15
295	33	94	61	100	81	19

En esta tercera parte de la prueba, se puede observar un aumento en la diferencia de volumen y de temperatura, esto tal vez a la ampliación de los tiempos de encendido y apagado del sistema.

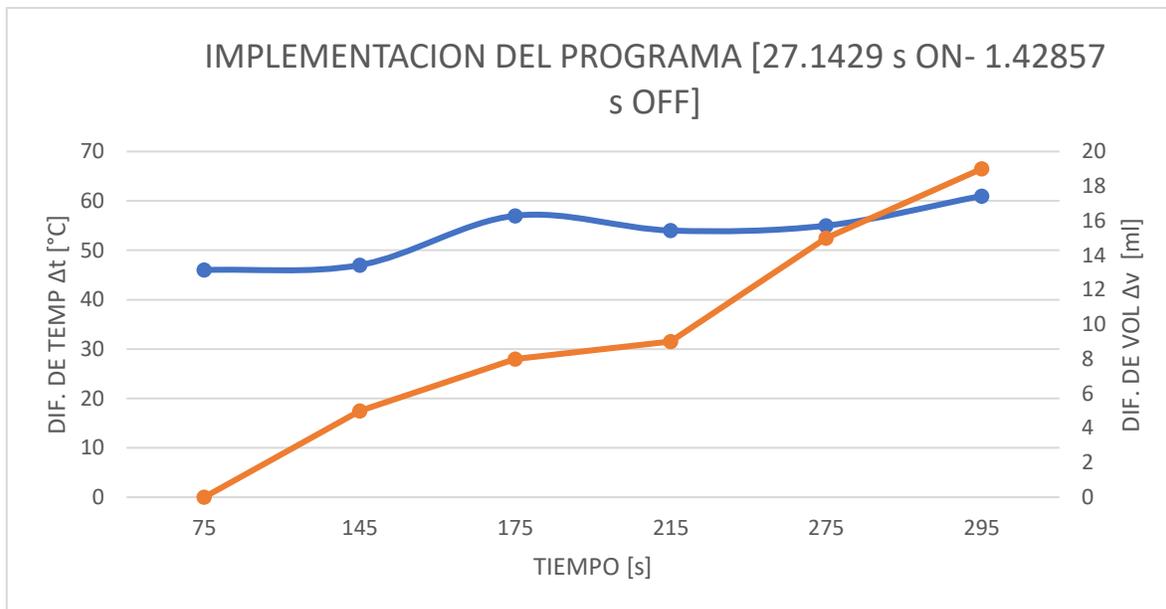


Figura 25. Grafica de la tercera prueba de las diferencias de temperatura y volumen con respecto al tiempo

Se grafican los valores de Δt y Δv debido a que existe una relación que puede ser explicada por modelos matemáticos que corresponden a leyes de la termodinámica. De acuerdo con la ley de enfriamiento de Newton [7].

Los resultados obtenidos demuestran que la mejor técnica es la manipulación manual en el panel de control (figuras 23, 24, 25), sin embargo, en la tabla 3 se demuestra una mejora con respecto a la tabla 2. La diferencia en los tiempos de encendido y apagado explicaría el aumento en la diferencia de volúmenes con respecto al tiempo.

4.3.- INCONVENIENTES.

Durante la realización de diferentes fases de la experimentación, surgió una serie de inconvenientes, que consistieron en el uso de las ondas de microondas, lo cual ayudó a identificar en la práctica el comportamiento de las microondas en la materia; dicho comportamiento fue descrito teóricamente en el apartado anterior

Se introdujo un termómetro de mercurio en el orificio superior que le fue modificado al microondas. Se sabe que los metales son reflexivos al espectro de las microondas, así que se creía que las ondas “rebotarían” hacia la sustancia absorbente (en este caso agua). Sin embargo, esto no ocurrió debido a que las propiedades refractivas de los metales corresponden a su estado sólido. El mercurio dentro del termómetro está en estado líquido y cambian sus propiedades, por lo tanto, se suscitó un arco eléctrico dentro del cristal del microondas y en la superficie del metal.

Un segundo suceso fue en el momento de cambiar la sustancia de estudio, cambiar agua por etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$). El alcohol etílico al momento de comenzar las pruebas tuvo un comportamiento similar al agua. Después de un determinado tiempo, el etanol fue empujado hacia la superficie debido a que alcanzó una alta temperatura en poco tiempo. Fue buscada una explicación en la hoja de seguridad del fabricante. Se encontró con el apartado donde explicaba que la sustancia es inflamable si es expuesta a altas temperaturas, por lo tanto, se suspendió.

En la parte del modelo experimental se menciona el uso de una agitación magnética. Al momento de realizar las pruebas, se percata del encendido de una luz de señalamiento en la pantalla de la parrilla y menciona "E03". Se investiga una razón o explicación de ello, por lo tanto y de acuerdo con el manual de usuario del agitador y se debe al calentamiento de la placa por medios externos, en este caso, por medio de las microondas. Una segunda fase se realiza con la agitación magnética, y se observa que se interrumpe el movimiento y en la pantalla muestra un error "E05" y de acuerdo con manual, se interpreta como una falla en el motor del giro de la agitación magnética, por lo que se decide suspender el uso del agitador.

4.4.- CONCLUSIONES Y COMENTARIOS FINALES

En conclusión, se puede afirmar que se cumplió con el objetivo de esta monografía el cual es el de brindar un enfoque para la progresiva investigación en el avance de nuevas tecnologías de las energías renovables. Así como también brindar un acervo en el uso que se le tiene a los nanotubos de carbono.

El calentamiento de microondas es un método de síntesis eficiente, ya que, se obtiene una diferencia de temperatura mayor en breves periodos de tiempo en comparación a métodos convencionales de calentamiento. Por ello, es importante resaltar la importancia y el estudio del efecto de radiación de microondas en diferentes materiales. Este trabajo resalta la magnitud que tiene el desarrollar síntesis por método de microondas para próximas investigaciones debido a la rápida obtención de resultados. Cabe resaltar que uno de los inconvenientes que tuve fue el de mezclar materia en los métodos de calentamiento por microondas, como fue el caso de un termómetro de mercurio, que, al introducirlo en el equipo, se provocó un arco eléctrico dentro del cristal y emitió un destello. Afortunadamente no se dañó el equipo, pero si hubo una ruptura en el termómetro mismo, que dejó inutilizable el instrumento.

Es importante recalcar que el carbono es un material abundante en el planeta, aunque no en su estado natural, sino de manera compuesta, no deja de ser un elemento del que aún se continúa estudiando, sobre todo en las nanoestructuras; la nanotecnología es sin duda, una ciencia en constante evolución y crecimiento, por ello, una ciencia del futuro actual.

Una de las experiencias con la que termino este proyecto es la del trabajo del investigador, ya que se requiere tener un conocimiento previo para llevar a cabo la experimentación y además de interpretar los resultados. En clase, esto no sucede a menudo ya que los maestros guían al alumno para obtener los resultados esperados y así brindar una explicación de ellos. Es bueno conocer, gracias a estas investigaciones, el efecto de la energía en la materia, es decir, un aparato que se volvió de uso doméstico como el microondas, observar de donde viene esta energía y la interacción con la materia, tanto orgánica como inorgánica, y así observar y analizar en diferentes situaciones, poder predecir el resultado que se pueda obtener.

REFERENCIAS

- [1]. M. Allen, H de Coninck, OP Dube, O. Hoegh-Guldberg, D. Jacob, K. Jiang, et al. Review; Calentamiento global de 1.5 ° C., IPCC, (2018).
- [2]. Naciones Unidas. Transformando nuestro mundo: la Agenda 2030 para el Desarrollo Sostenible. Nueva York, EE. UU.: (2015).
- [3]. JE Trancik, D. Tecnologías de energía de llamadas cruzadas evaluadas contra objetivos climáticos utilizando una curva de compensación de costos y carbono, *Environ Sci Technol*, 47 (2013), pp. 6673 – 6680
- [4]. Kaizuka I, Masson G, Nowak S, Brunisholz M, Cambie C, Serra G, et al. Tendencias 2018 en aplicaciones fotovoltaicas. (2018).
- [5]. Hansen K, Breyer C, Lund H. Status and Perspectives on 100% Renewable Energy Systems, *Energy ELSEVIER*. (2019).
- [6]. Fleiter T, Elstrand R, Rehfeldt M, Steinbach J, Reiter U, Catenazzi G, et al. Profile of heating and cooling demand in 2015. *Heat Roadmap Europe Deliverable 3.1*; (2017).
- [7]. Guzman R, Tello O, Warden S, Simine M, et al. *Mexico Energy Review*, Mexico Business Publications, (2018).
- [8]. Schlapbach L, Züttel A. Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature* 2001; 414:353 e8.
- [9]. Eftekhari A, Jian Z, Ji X. Potassium secondary batteries. *ACS Appl Mater Interfaces* 2017; 9:4404 e19.
- [10]. Eftekhari A, Corrochano P. Electrochemical energy storage by aluminum as a lightweight and cheap anode/charge carrier. *Sustain Energy Fuels* 2017; 1:1246 e64.
- [11]. Norton JR, Sowa J. Introduction: metal hydrides. *Chem Rev* 2016; 116:8315 e7.
- [12]. Eftekhari A. The rise of lithium-selenium batteries. *Sustain Energy Fuels* 2017; 1:14 e29.
- [13]. Eftekhari A. Low voltage anode materials for lithium-ion batteries. *Energy Storage Mater* 2017; 7:157 e80.
- [14]. Eftekhari A. From pseudocapacitive redox to intermediary adsorption in oxygen evolution reaction. *Mater Today Chem* 2017; 4:117 e32.
- [15]. Garcia-Araez N, Climent V, Herrero E, Feliu J, Lipkowski J. Thermodynamic studies of bromide adsorption at the Pt(111) electrode surface perchloric acid solutions: comparison with other anions. *J Electroanal Chem* 2006; 591:149 e58.
- [16]. Gupta M, Gupta RP, Singh DJ. Salts with high hydrogen contents and unusual bonding: density functional calculations. *Phys Rev B* 2009; 80, 235103.
- [17]. SHUKLA A. Nickel-based rechargeable batteries. *J Power Sources* 2001; 100:125 e48
- [18]. Nützenadel C. Electrochemical storage of hydrogen in nanotube materials. *Electrochem Solid State Lett* 1999; 2:30 e2.
- [19]. Chen X. Electrochemical hydrogen storage of carbon nanotubes and carbon nanofibers. *Int J Hydrogen Energy* 2004; 29:743e8.
- [20]. Eftekhari A, Fan Z. Ordered mesoporous carbon and its applications for electrochemical energy storage and conversion. *Mater Chem Front* 2017; 1:1001 e27
- [21]. Eftekhari A, Yazdani B. Initiating electropolymerization on graphene sheets in graphite oxide structure. *J Polym Sci Part A Polym Chem* 2010; 48:2204 e13.

- [22]. Martin JB, Kinloch IA, Dryfe RAW. Are carbon nanotubes viable materials for the electrochemical storage of hydrogen? *J Phys Chem C* 2010; 114:4693 e703
- [23]. Züttel A, Sudan P, Mauron P, Kiyobayashi T, Emmenegger C, Schlappbach L. Hydrogen storage in carbon nanostructures. *Int J Hydrogen Energy* 2002; 27:203 e12.
- [24]. Qu D. Mechanism for electrochemical hydrogen insertion in carbonaceous materials. *J Power Sources* 2008; 179:310 e6.
- [25]. Jones CP, Jurkschat K, Crossley A, Compton RG, Riehl BL, Banks CE. Use of high-purity metal-catalyst-free multiwalled carbon nanotubes to avoid potential experimental misinterpretations. *Langmuir* 2007; 23:9501 e4.
- [26]. Masjedi-Arani M, Salavati-Niasari M. Novel synthesis of Zn₂GeO₄/ graphene nanocomposite for enhanced electrochemical hydrogen storage performance. *Int J Hydrogen Energy* 2017; 42:17184 e91.
- [27]. Turney J, Risk Assessment of Products of Nanotechnologies, CCRSERI, (2009).
- [28]. Moran J, Rodríguez J, Los Materiales Nanoestructurados, Fondo de Cultura Economica, (2012) Pag 20-22.
- [29]. Rondón D, Formación de nanotubos de carbono mediante microondas, Tesis para obtener el grado de Licenciado en Física, Universidad Central de Venezuela, (2011) pp 4.
- [30]. Y. R. Poudel, W.Li, Synthesis, properties, and applications of carbon nanotubes filled with foreign materials: a review, *Materials Today Physics*, (2018), pp. 7.
- [31]. S.C. Tsang, P.J.F. Harris, M.L.H. GreenThinning and opening of carbon nanotubes by oxidation using carbon-dioxide, *Nature*, (1993), pp. 520-522.
- [32]. S. Iijima, T. Ichihashi. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter, *Nature*, (1993), p. 603.
- [33]. D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R.Beyers Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls *Nature*, (1993), p. 605.
- [34]. C. Journet, P. Bernier. Production of carbon nanotubes *Appl. Phys. A*, (1998), pp. 1-9.
- [35]. M.I. Sajid, U. Jamshaid, T. Jamshaid, N. Zafar, H. Fessi, A. Elaissari. Carbon nanotubes from synthesis to in vivo biomedical applications *Int. J. Pharm.*, (2016), pp. 278-299.
- [36]. W. Zhou, Z.L. Wang. Three-dimensional Nanoarchitectures: designing Next-generation Devices, Springer New York, New York, NY (2011), pp. 261-285
- [37]. G. Korneva, H. Ye, Y. Gogotsi, D. Halverson, G. Friedman, J.-C. Bradley, K.G.Kornev. Carbon nanotubes loaded with magnetic particles. *Nano Lett.*, (2005), pp. 879-884
- [38]. T. Kyotani, L.F. Tsai, A. Tomita. Formation of ultrafine carbon tubes by using an anodic aluminum-oxide film as a template. *Chem. Mater.*, (1995), pp. 1427-1428
- [39]. B. Peng, M. Locascio, P. Zapol, S. Li, S.L. Mielke, G.C. Schatz, H.D. Espinosa Measurements of near-ultimate strength for multiwalled carbon nanotubes and irradiation-induced crosslinking improvements. *Nat Nanotechnol.*, (2008), pp. 626-631.
- [40]. M.M.J. Treacy, T.W. Ebbesen, J.M. Gibson. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature*, (1996), p. 678.
- [41]. P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, P.L. McEuen. Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* (2001), p. 215502
- [42]. B.Q. Wei, R. Vajtai, P.M. Ajayan. Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.*, 79 (2001), pp. 1172-1174

- [43]. L.C. Qin, T. Ichihashi, S. Iijima. On the measurement of helicity of carbon nanotubes. *Ultramicroscopy*, (1997), pp. 181-189
- [44]. C.W. Tan, K.H. Tan, Y.T. Ong, A.R. Mohamed, S.H.S. Zein, S.H. Tan. Energy and environmental applications of carbon nanotubes *Environ. Chem. Lett.*(2012), pp. 265-273.
- [45]. M. Paradise, T. Goswami. Carbon nanotubes—production and industrial applications *Mater. Des.*, (2007), pp. 1477-1489.
- [46]. I.V. Zaporotskova, N.P. Boroznina, Y.N. Parkhomenko, L.V. Kozhitov Carbon nanotubes: sensor properties. A review *Mod. Electron. Mater.*, (2016), pp. 95-105.
- [47]. Mirzaei, G. Neri, Síntesis asistida por microondas de nanoestructuras de óxido metálico para aplicaciones de detección de gases: una revisión. *Sensores y actuadores B: Químicos*, Elsevier, (2016), pp. 749.
- [48]. J. Prado-Gonjal, E. Morán, Síntesis asistida por microondas de sólidos inorgánicos, *Real Sociedad Española de Química*, 2011, pp 129–136
- [49]. Hill, J. y Marchant, R. Modelling microwave heating. *Applied. Mathematical Modern*, 1996, 20: 3-15.
- [50]. Gómez, I. y Aguilar, J. Estudio del comportamiento de materiales cerámicos expuestos a un campo de microondas. *Ciencia UANL*, 2005, 2: 230-237.
- [51]. H. M Kingston, S. J. Haswell, *Microwave-enhanced Chemistry*, American Chemical Society Publication 1997, pp. 3–20.
- [52]. B. L. Hayes, *Microwave Synthesis: Chemistry at the Speed of Light*, CEM publishing 2002, pp. 11–27.
- [53]. M. Gupta, W. W. Leong, *Microwaves and Metals*, John Wiley & sons (Asia) 2007, 35–60.
- [54]. T. Krishnakumar, R. Jayaprakash, Nicola Pinna, VN Singh, BR Mehta, AR Phani. Síntesis asistida por microondas y caracterización de nanoestructuras de óxido de zinc en forma de flor, *Mater. Letón.*, (2009), pp. 242 - 245.
- [55]. P. Lidström, J. Tierney, B. Wathey, J. Westman, *Microwave assisted organic synthesis: a review*, *Tetrahedron*, (2001), pp. 9225
- [56]. C. Gabriel, S. Gabriel, E.H. Grant, B.S.J. Halstead, D.M.P. Mingos
- [57]. C.R. Strauss, R.W. Trainor *Aust. J. Chem.*, 48 (1995), pp. 1665-1692
- [58]. K.R. Seddon *Kinet. Katal.*, 37 (1996), pp. 743-748
- [59]. T. Welton *Chem. Rev.*, 99 (1999), pp. 2071-2083
- [60]. H.M. Kingston, P.J. Walters, W.G. Engelhart, P.J. Parsons, *Microwave-Enhanced Chemistry Fundamentals, Sample Preparation and Applications*, American Chemistry Society, Washington, DC, (1997), pp. 697-745.
- [61]. I.C. Cotterill, A.Y. Usyatinsky, J.M. Arnold, D.S. Clark, J.S. Dordick, P.C. Michels, Y.L.Khmelnitsky *Tetrahedron Lett.*, 39 (1998), pp. 1117-1120
- [62]. C.R. Strauss *Aust. J. Chem.*, 52 (1999), pp. 83-96
- [63]. C.R. Strauss, R.W. Trainor *Aust. J. Chem.*, 51 (1998), pp. 703-705
- [64]. T. Cablewski, A.F. Faux, C.R. Strauss *J. Org. Chem.*, 59 (1994), pp. 3408-3412
- [65]. E.A. Burakova, T.P. Dyachkova, A.V. Rukhov, E.N. Tugolukov, E.V. Galunin A.G. Tkachev, A.A. Basheer, I. Ali, Novel and economic method of carbon nanotubes synthesis on a nickel magnesium oxide catalyst using microwave radiation, *Journal of Molecular Liquids* 253 (2018) pp.340–346.
- [66]. Dadras, S. Faraji, M. Improved carbon nanotube growth inside an anodic aluminum oxide template using microwave radiation, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 116 (2018) pp. 203–208.
- [67]. Mimi Zhan, Ganghua Pan, Yaping Wang, Tong Kuang, Feifei Zhou, Ultrafast carbon nanotube growth by microwave irradiation, *Diamond & Related Materials* (2016)

- [68]. N. Kure, M. N. Hamidon, S. Azhari, et al., Simple Microwave-Assisted Synthesis of Carbon Nanotubes Using Polyethylene as Carbon Precursor, *Journal of Nanomaterials*, vol. 2017, Article ID 2474267, 4 pages, (2017).
- [69]. K. Ohta, T. Nishizawa, T. Nishiguchi, R. Shimizu, Y. Hattori, S. Inoue, M. Katayama, K. Mizu-uchic, T. Konoc, Synthesis of carbon nanotubes by microwave heating: Influence of diameter of catalytic Ni nanoparticles on diameter of CNTs, *J. Mater. Chem. A*, (2014).
- [70]. N. V. KE Thanh, N. D. Giang, L. Q. Vinh, H. T. Dat, A low cost microwave synthesis method for preparation of gold nanoparticles, *Communications in Physics*, Vol. 24, No. 2 (2014), pp. 153-161