



UNIVERSIDAD DE LOS ANDES
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
LABORATORIO DE CRISTALOGRAFÍA



INSTITUTO VENEZOLANO DE
INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS
LABORATORIO DE FÍSICA DE LA
MATERIA CONDENSADA

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO
OBTENIDOS A PARTIR DE COQUE DE PETRÓLEO,
EMPLEANDO COMO CATALIZADOR NANOPARTÍCULAS
DE FERRITA DE NÍQUEL, NiFe_2O_4 .

Presentado por: Br. Wilmer Leandro Molina Urbina

Tutora Académica: Dra. Graciela Díaz (ULA)

Tutora externa: Dra. Sarah Briceño (IVIC)

Mérida, 8 de Julio 2016



UNIVERSIDAD DE LOS ANDES
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
LABORATORIO DE CRISTALOGRAFÍA
LAB. DE FÍSICA DE LA MATERIA CONDENSADA IVIC



TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOTUBOS DE
CARBONO OBTENIDOS A PARTIR DEL COQUE VENEZOLANO,
EMPLEANDO NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE NÍQUEL
(NiFe_2O_4) COMO CATALIZADOR.

Presentado por: Br. Wilmer Leandro Molina Urbina

Tutora Académica: Dra. Graciela Díaz (ULA)

Tutora Externa: Dra. Sarah Briceño (IVIC)

Mérida, Julio 2016

Síntesis y Caracterización de nanotubos de carbono obtenidos a partir del coque venezolano, empleando nanopartículas de Ferrita de Níquel (NiFe_2O_4) como catalizador.

Dedicatoria

www.bdigital.ula.ve

A Dios todo poderoso

A mis padres Haydee de Molina y Wilmer Molina[†]

A mis hermanos Alberto Molina y Jhonattan Molina

Agradecimientos

En primer lugar a Dios por brindarme la sabiduría y fortaleza necesarias para solventar los momentos difíciles que se presentaron a lo largo de este camino.

A mis padres, por ser pilares fundamentales en mi vida, en mi formación y modelos a seguir. Gracias por estar en los momentos buenos y en los malos, por su apoyo incondicional. Estas líneas no representan todo el agradecimiento que tengo hacia ustedes.

A Mariela, ser maravilloso quien me ha acompañado en estos años de formación académica, gracias por siempre estar allí, tu apoyo y comprensión me ayudó a nunca desistir y culminar esta meta.

A la Prof. Graciela Díaz de Delgado y al Prof. Miguel Delgado, por darme la oportunidad de nutrirme de su conocimiento, por su apoyo, su amistad y asesoría en cada una de las etapas de esta Tesis.

A los Doctores Sarah Briceño y Pedro Silva, por abrirme las puertas del Laboratorio de Física de la Materia Condensada del IVIC y permitirme participar en la realización de este proyecto.

Al FONACIT por el apoyo en este trabajo de investigación que está enmarcado en el proyecto Grant LAB-97000821.

Al Prof. Jines Contreras, a la Prof. Belkis Ramírez y a los miembros del Laboratorio de Cristalografía por su amistad y amabilidad ofrecida en estos años en el laboratorio.

En especial al Prof. Jines Contreras por la medición de los patrones de difracción de algunos compuestos obtenidos.

Al Prof. Enrique Millán, al Prof. Luis Seijas y al Prof. Luis Rincón, por su importante labor en la revisión del manuscrito, dando su contribución para mejorarlo.

Al Instituto Venezolano de Tecnología del Petróleo (PDVSA-Intevep), por suministrar las muestras de Coque, así como también por el registro de imágenes mediante Microscopía Electrónica de Transmisión.

Al Instituto Zuliano de Investigación Tecnológica (INZIT) por el registro de imágenes mediante Microscopía Electrónica de Barrido.

A la Universidad de Montpellier (Francia) por el registro de patrones de difracción, así como también en la toma de datos mediante Espectroscopía Raman.

A José López, a Jairo Coy, a mis hermanos, a mis abuelas, mis tíos, mis primos, a mi suegra, mis cuñadas y cuñados, a Analio Dugarte, a Guberlis Borges, a Yrani Escalante, a Julio Trejo, a Estefany Hernández, a Marilia Guillen, a Rosa López, a Eduardo Chalbaud, a Hugo Anzoátegui, a Astrid Blanco, estudiantes del Laboratorio de Cristalografía, a Olgi Alcalá, a Daniel, a Jenny y al Dr. Verner Bramer miembros del Laboratorio de Física de la Materia Condensada del IVIC, a todos por su apoyo y amistad incondicional.

A otras personas que se escapan de mi mente y que de alguna manera u otra contribuyeron a la elaboración de este trabajo.

RESUMEN

En este trabajo se presenta la producción de Nanofilamentos de Carbono empleando la técnica de Deposición Química Catalizada en Fase de Vapor (CCVD) usando como fuente de carbono el Coque de Petróleo Venezolano y como catalizador Nanopartículas de NiFe_2O_4 . La gasificación del material carbonoso en Monóxido de Carbono (CO) se realizó de dos maneras en conjunto: mediante activación con Hidróxido de Potasio (KOH) y, por reducción del óxido de hierro-níquel.

La morfología, estructura y propiedades magnéticas de los nanomateriales sintetizados fueron estudiadas mediante diferentes técnicas de caracterización como: Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Difracción de Rayos X de muestras policristalinas (DRX), Espectroscopía Raman y Magnetometría de Muestra Vibrante (VSM).

Los estudios mediante Difracción de Rayos X revelan la presencia de varias fases cristalinas en las muestras sometidas a tratamiento térmico (CCVD), siendo la fase mayoritaria una aleación de Hierro-Níquel, la cual presenta el mismo sistema cristalino que su precursor, una estructura cúbica correspondiente a la fase NiFe_2O_4 . Además, se destaca la formación de estructuras gráficas más ordenadas de carbono bajo la forma de grafito, a medida que aumenta la temperatura de reacción. Estos resultados coinciden con los obtenidos mediante Espectroscopía Raman, en el cual se observa una disminución del parámetro R desde 1,58 a 1,31 a medida que aumenta la temperatura de tratamiento, indicando un mayor orden en las estructuras de carbono.

La formación de nanofilamentos de carbono, específicamente Nanofibras de Carbono (CNF) se evidencia en las Micrografías Electrónicas de Transmisión (TEM) para una temperatura de reacción de 960 °C. Las CNFs presentan diámetros externos de 5 nm,

10 nm y 12 nm, correspondientes al tamaño de partícula de los catalizadores empleados para su crecimiento, además presenta una distancia interplanar de aproximadamente 0,34 Å característica para nanofibras (CNFs) y nanotubos de pared múltiple (MWCNTs). También es posible distinguir la formación de nanofibras de tipo *Octopus* a 960 °C.

El nanocompuesto *NiFe/CNF* obtenido a 960 °C presenta un comportamiento superparamagnético con una Magnetización de Saturación de 10,89 emu/g. presentando una disminución de un 13 % con respecto a la magnetización que registra su precursor ferrita de níquel (NiFe_2O_4).

www.bdigital.ula.ve

INDICE GENERAL

CAPÍTULO 1	1
INTRODUCCIÓN	1
1. COQUE DE PETRÓLEO	3
1.1. Definición	3
1.2. Problemática Nacional	3
1.3. Usos del Coque de Petróleo	5
2. ESPINELAS	5
2.1. Definición	5
2.2. Clasificación de las Espinelas	6
3. FERRITAS	7
3.1. Definición	7
3.2. Síntesis de Ferritas	7
3.2.1. Descomposición Térmica	8
3.3. Usos y Aplicaciones de las Ferritas	9
4. FORMAS ALOTRÓPICAS Y ESTRUCTURAS DE CARBONO	10
4.1. El Grafito	11
4.2. El Diamante	12
4.3. Carbón Amorfo (AC)	12
4.4. Fullerenos (C ₆₀)	12
4.5. Grafeno	13
4.6. Nanotubos de Carbono (CNTs)	14
4.6.1. Propiedades de los Nanotubos de Carbono (CNTs)	16
4.6.2. Aplicaciones de los Nanotubos de Carbono (CNTs)	16
4.7. Nanofibras de Carbono (CNFs)	17
4.7.1. Propiedades de las Nanofibras de Carbono (CNFs)	18
4.7.2. Aplicaciones de las Nanofibras de Carbono (CNFs)	18

4.7.3. Síntesis General de (CNTs) y (CNFs).....	18
4.7.3.1. Método de Deposición Química en Fase Vapor (CVD).....	19
CAPÍTULO 2.....	23
ANTECEDENTES.....	23
CAPÍTULO 3.....	28
TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	28
3.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	29
3.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	30
3.3. Dispersión de Energía de Rayos X (EDX).....	31
3.4. Magnetometría de Muestra Vibrante (VSM).....	32
3.4.1. Efecto Nano.....	35
3.5. Difracción de Rayos X (DRX).....	36
3.5.1. Fenómeno de Difracción.....	36
3.5.2. Ley de Bragg.....	37
3.5.3. Estado Cristalino.....	39
3.5.4. Difracción de Rayos X en Muestras Policristalinas.....	41
3.6. Espectroscopía Raman.....	46
CAPÍTULO 4.....	55
HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.....	55
4.1. HIPÓTESIS.....	56
4.2. OBJETIVOS.....	56
4.2.1. Objetivo General.....	56
4.2.2. Objetivos Específicos.....	56
CAPÍTULO 5.....	57
DISEÑO EXPERIMENTAL.....	57
5.1. Síntesis de Nanopartículas de NiFe ₂ O ₄ por descomposición térmica.....	58
5.1.1. Montaje Experimental.....	58
5.1.2. Preparación de Nanopartículas de Ferrita de Níquel (NiFe ₂ O ₄).....	58

5.2. Tratamiento Hidrotérmico	63
5.2.1. Montaje Experimental.....	63
5.2.2. Reactivos.....	64
5.2.3. Procedimiento Experimental.....	66
5.3. Tratamiento Térmico	68
5.3.2. Reactivos.....	68
5.3.3. Procedimiento Experimental.....	68
5.4. Técnicas de Caracterización	71
5.4.1. Microscopía Electrónica de Barrido (<i>SEM</i>) y Dispersión de Energía de Rayos X (<i>EDX</i>)	72
5.4.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (<i>TEM</i>).....	72
5.4.3. Magnetometría de Muestra Vibrante (<i>VSM</i>).....	73
5.4.4. Difracción de Rayos X para Muestras Policristalinas (<i>DRX</i>)	74
5.4.5. Espectroscopía Raman.....	75
CAPÍTULO 6	76
RESULTADOS.....	76
6.1. Caracterización de la Ferrita de Níquel (NiFe_2O_4).....	77
6.1.1. Microscopía Electrónica de Transmisión (<i>TEM</i>).....	77
6.1.2. Difracción de Rayos X de muestras policristalinas (<i>DRX</i>)	84
6.1.3. Magnetometría de Muestra Vibrante (<i>VSM</i>).....	98
6.2. Tratamiento Hidrotérmico	100
Caracterización del Coque de Petróleo.....	100
6.2.1. Dispersión de Energía de Rayos X (<i>EDX</i>).....	100
6.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido (<i>SEM</i>).....	102
6.2.3. Magnetometría de Muestra Vibrante (<i>VSM</i>).....	105
6.2.4. Difracción de Rayos X de muestras policristalinas (<i>DRX</i>)	106
Caracterización de la muestra B1	109
6.2.1.1. Difracción de Rayos X de Muestras Policristalinas (<i>DRX</i>) para B1	109

6.3. Tratamiento Térmico	111
Estudio del efecto de introducir las muestras (A1, A2 y A3) en la gasificación entre (C20) y KOH.	111
6.3.1. Dispersión de Energía de Rayos X (<i>EDX</i>).....	112
6.3.2. Microscopía Electrónica de Barrido (<i>SEM</i>).....	115
6.3.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (<i>TEM</i>).....	117
6.3.4. Difracción de rayos X de muestras policristalinas (<i>DRX</i>)	122
6.3.5. Magnetometría de Muestra Vibrante (<i>VSM</i>).....	127
6.3.6. Espectroscopía Raman.....	129
CAPÍTULO 7	133
CONCLUSIONES	133
CAPÍTULO 8	138
RECOMENDACIONES	138
CAPÍTULO 9	140
BIBLIOGRAFÍA	140

INDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1.</i> Complejo Petroquímico de Jose. Municipios Peñalver y Bolívar del Estado Anzoátegui [9].....	4
<i>Figura 2.</i> Estructura cúbica centrada en las caras FCC	6
<i>Figura 3.</i> Diagrama de interacción entre Surfactantes (Ácido Oleico y Oleilamina) y los núcleos de Ferrita obtenidos durante el proceso de Nucleación [16].....	9
<i>Figura 4.</i> Diagrama molecular del Grafito Hexagonal (a) y Romboédrico (b)	11
<i>Figura 5.</i> Diagrama molecular del Diamante: Cúbico (a) y Hexagonal (b)	12
<i>Figura 6.</i> Diagrama molecular de <i>Fullereno</i> C60.....	13
<i>Figura 7.</i> Diagrama de un <i>SWCNTs</i> (A) y un <i>MWCNTs</i> (B) con sus dimensiones características	15
<i>Figura 8.</i> Diagramas de los tres tipos de nanotubos <i>SWCNTs</i> . Nanotubo <i>Armchair</i> , Nanotubo <i>ZigZag</i> , Nanotubo <i>Chiral</i>	15
<i>Figura 9.</i> Disposición de las distintas fibras de carbono (<i>Platelet</i> , <i>Fishbone</i> , <i>Parallet</i>)	17
<i>Figura 10.</i> Equipo de deposición química en fase vapor <i>CVD</i>	20
<i>Figura 11.</i> Esquema de crecimiento de una Nanofibra de Carbono sobre un metal de transición a partir de un hidrocarburo en estado gaseoso [31].....	21
<i>Figura 12.</i> Crecimiento de Nanofibras de Carbono tipo <i>Octopus</i> [31, 30]	22
<i>Figura 13.</i> Obtención de <i>CNFs Fishbone</i> mediante activación con KOH [35].....	24
<i>Figura 14.</i> Nanofilamentos de carbono obtenidos por Briceño y colaboradores [10] con activación de coque con hidróxido de potasio (KOH)	25
<i>Figura 15.</i> Generación de Fotones emitidos en <i>EDX</i>	31

<i>Figura 16.</i> Curvas de Magnetización de sólidos ante un campo magnético externo [1].	33
<i>Figura 17.</i> Respuesta magnética de los sólidos al aplicar un campo magnético externo [1].	34
<i>Figura 18.</i> Parámetros que describen una Curva de Magnetización	35
<i>Figura 19.</i> Derivación de la Ley de Bragg [43].	38
<i>Figura 20.</i> Retículo espacial de un sólido cristalino (a) y celda unidad (b)	39
<i>Figura 21.</i> Las 14 Redes de Bravais	41
<i>Figura 22.</i> Patrón de difracción para el NaCl obtenido de la base de datos PDF-2...	43
<i>Figura 23.</i> Cambios en el perfil del Máximo de Difracción con disminución del tamaño del Dominio Cristalino [47]	45
<i>Figura 24.</i> Diagrama Energético de una molécula mostrando el origen de la Dispersión Raman	46
<i>Figura 25.</i> Cambio de polarizabilidad en el Dióxido de Carbono.	47
<i>Figura 26.</i> Espectro Raman del Diamante [49]	48
<i>Figura 27.</i> Espectro Raman del Grafito [49]	49
<i>Figura 28.</i> Comparación entre espectros Raman del Diamante con diferente tamaño de partícula [49]	50
<i>Figura 29.</i> Comparación de los espectros Raman del Grafeno y Grafito [49]	52
<i>Figura 30.</i> Comparación de espectros Raman de los nanotubos de carbono SWCNTs, DWCNTs y MWCNTs [49].	53
<i>Figura 31.</i> Espectro Raman de nanofibras de carbono obtenidas a 1073 K [50]	53

<i>Figura 32.</i> Diagrama del montaje experimental empleado en la síntesis de Nanopartículas de ferrita de níquel (NiFe_2O_4).....	60
<i>Figura 33.</i> Purificación del óxido de hierro y níquel obtenido.....	61
<i>Figura 34.</i> Reactor (KH-100) para síntesis hidrotérmica	64
<i>Figura 35.</i> Montaje experimental para tratamiento hidrotérmico.....	64
<i>Figura 36.</i> Apariencia final de la mezcla sometida a tratamiento hidrotérmico.....	66
<i>Figura 37.</i> Montaje experimental empleado en el tratamiento térmico (Horno imagen izquierda) y tubo de cuarzo con adaptador (imagen derecha).....	69
<i>Figura 38.</i> Microscopio Electrónico de Barrido (Quanta 200F- INZIT)	72
<i>Figura 39.</i> Microscopio Electrónico de Transmisión	73
<i>Figura 40.</i> Magnetómetro de Muestra Vibrante (Fabricado en el LPMC-IVIC).....	73
<i>Figura 41.</i> Difractómetro de Polvo (PANalytical-U.Montpellier).....	74
<i>Figura 42.</i> Difractómetro de Polvo (SIEMENS D5005-ULA)	75
<i>Figura 43.</i> Espectrómetro Raman Dilor XY- 800 (Universidad de Montpellier)	75
<i>Figura 44.</i> Micrografías TEM obtenidas de la muestra A3	77
<i>Figura 45.</i> Histograma de distribución de A3	80
<i>Figura 46.</i> Micrografías TEM obtenidas de la muestra A2	82
<i>Figura 47.</i> Histograma de distribución de tamaño de partícula para A2	83
<i>Figura 48.</i> Patrón de difracción de muestras policristalinas para A1	85
<i>Figura 49.</i> Comparación entre el patrón experimental A1 (rojo) y los patrones reportados en la base PDF-4+ bajo los códigos PDF 00-010-0325 [66] (azul); PDF 04-002-7521 [67] (naranja)	86
<i>Figura 50.</i> Patrón de difracción de la muestra A2	88

<i>Figura 51.</i> Comparación entre el patrón experimental A2 (curva roja) y los patrones reportados en la base <i>PDF-4+</i> bajo los códigos <i>PDF-01-089-2338</i> [69] (negro); <i>PDF-00-038-0419</i> [70] (azul) y <i>PDF-00-006-0697</i> [71] (fucsia)	89
<i>Figura 52.</i> Comparación de las muestras A1 y A2 obtenidos por descomposición térmica.....	97
<i>Figura 53.</i> Curva de Histéresis de la muestra A3 ante un campo magnético variable de 0,5T.....	99
<i>Figura 54.</i> Espectro de Dispersión de Energía de Rayos X del (C20)	101
<i>Figura 55.</i> Micrografías <i>SEM</i> del Coque de petróleo (C20), a 2000 magnificaciones (Figura 18A), y a 500 magnificaciones (Figura 18B).....	102
<i>Figura 56.</i> Histograma de distribución de tamaño para C20	103
<i>Figura 57.</i> Función LogNormal anexada a la distribución de tamaño de C20.....	104
<i>Figura 58.</i> Curva de magnetización del coque de petróleo C20.....	106
<i>Figura 59.</i> Patrón de difracción obtenido para el coque de petróleo C20	107
<i>Figura 60.</i> Comparación muestra C20 (rojo) con reporte de carbón <i>PDF 04-018-7559</i> (negro) [79]	108
<i>Figura 61.</i> Comparación del patrón de la muestra B1 (Rojo) con los reportes <i>PDF-00-023-1119</i> (NiFe_2O_4), <i>PDF-00-012-0292</i> (KHCO_3) y <i>PDF-00-003-0401</i> (C).....	110
<i>Figura 62.</i> Efecto en la gasificación del C20 con KOH, en presencia y ausencia de A1	112
<i>Figura 63.</i> Análisis <i>EDX</i> de C3B sometida a tratamiento térmico a 960 °C	113
<i>Figura 64.</i> Micrografías <i>SEM</i> “Tratamiento térmico”, a 13000 magnificaciones (Figura 64A), a 24000 magnificaciones (Figura 64B), a 60000 magnificaciones (Figura 64C) y a 40000 magnificaciones (Figura 64D).....	116

<i>Figura 65.</i> Micrografías TEM de la muestra C1B expuesta a 600 °C (imagen A) y la muestra C2B expuesta a 750 °C (imagen B).....	118
<i>Figura 66.</i> Crecimiento de nanofilamentos a partir de nanopartículas en la muestra C3B sometida a temperatura de 960 °C.	119
<i>Figura 67.</i> Micrografías TEM de C3B con nanoestructurados más ordenados	120
<i>Figura 68.</i> Disposición de las distintas fibras de carbono. A) <i>Platelet</i> , B) <i>Fishbone</i> y C) <i>Parallet</i>	121
<i>Figura 69.</i> Comparación entre los patrones de difracción de las muestras C1B, C2B, C3B y B1	122
<i>Figura 70.</i> Comparación del patrón de difracción de la muestra C1B (rojo) y la aleación Taenita Fe _{0.7} Ni _{0.3} PDF-04-002-8938 (azul) [85].....	123
<i>Figura 71.</i> Comparación del patrón de difracción de la muestra C2B (rojo) con la aleación Awaruita FeNi ₃ PDF- 04-004-8417 (azul) y PDF-00-006-0675 (naranja) 124	
<i>Figura 72.</i> Comparación del patrón de la muestra C3B (Rojo) con la fase Taenita PDF-04-002-8935 (Azul) y Grafito PDF- 00-056-0159 (Fucsia)	126
<i>Figura 73.</i> Curva de magnetización de la muestra C3B ante un campo magnético de 0,5 T	129
<i>Figura 74.</i> Espectro Raman de las muestras C1B, C2B y C3B	130
<i>Figura 75.</i> Ajuste de background en el espectro Raman para C3B	132

IDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1.</i> Diferencias y similitudes de las técnicas microscópicas <i>SEM</i> y <i>TEM</i> [40] ..	30
<i>Tabla 2.</i> Los Siete Sistemas Cristalinos	40
<i>Tabla 3.</i> Características de los reactivos empleados en el proceso de síntesis de Nanopartículas de NiFe_2O_4	59
<i>Tabla 4.</i> Cantidades estequiométricas empleadas en la síntesis de NiFe_2O_4 de acuerdo al trabajo realizado por Sun y colaboradores [16]	59
<i>Tabla 5.</i> Cantidad de reactivos, rendimiento y observaciones experimentales en la síntesis de NiFe_2O_4	62
<i>Tabla 6.</i> Muestras de coque de petróleo disponibles en el <i>LFMC-IVIC</i>	65
<i>Tabla 7.</i> Reactivos empleados en el Tratamiento Hidrotérmico	65
<i>Tabla 8.</i> Cantidades de reactivos y observaciones experimentales del tratamiento hidrotérmico	67
<i>Tabla 9.</i> Gasificación del coque con KOH y B1	70
<i>Tabla 10.</i> Códigos de identificación de muestras	71
<i>Tabla 11.</i> Intervalos de clase y frecuencia de la distribución de tamaños del A3.	79
<i>Tabla 12.</i> Diferentes modelos obtenidos luego de aplicar los diferentes modelos matemáticos a la distribución de tamaño de partículas A3.....	81
<i>Tabla 13.</i> Intervalos de clase y frecuencia de la distribución de tamaño de partículas para la muestra A2	84
<i>Tabla 14.</i> Diferentes resultados obtenidos luego de aplicar los diferentes modelos matemáticos a la distribución de partículas de Ferrita de Níquel (A2).....	84
<i>Tabla 15.</i> Data cristalográfica de la Ferrita de Níquel (NiFe_2O_4).....	87

<i>Tabla 16.</i> Data cristalográfica del níquel (Ni)	88
<i>Tabla 17.</i> Data cristalográfica de la Ferrita de Níquel ($\text{Ni}_{10.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$)	90
<i>Tabla 18.</i> Data cristalográfica de la awaruita (FeNi_3) <i>PDF- 00-038-0419</i> [70]	91
<i>Tabla 19.</i> Data cristalográfica del carburo de níquel (CNi_3)	91
<i>Tabla 20.</i> Ajuste de los parámetros de celda de las fases presentes en A2 obtenidas con programas como: <i>GSAS_II</i> [72] y <i>NBS·AIDS*83</i> [73].....	92
<i>Tabla 21.</i> Análisis del Patrón de Difracción de Rayos X de Polvo de la muestra A2 realizado con <i>NBS·AIDS*83</i> [38] correspondiente a la aleación (FeNi_3).	94
<i>Tabla 22.</i> Análisis del Patrón de Difracción de Rayos X de Polvo de la muestra A2 realizado con <i>NBS·AIDS*83</i> [38] correspondiente a Ferrita de Níquel ($\text{Ni}_{10.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$) 94	
<i>Tabla 23.</i> Análisis del Patrón de Difracción de Rayos X de Polvo de la muestra A2 realizado con <i>NBS·AIDS*83</i> [38] correspondiente al carburo de níquel (CNi_3).....	95
<i>Tabla 24.</i> Tamaño de dominio cristalino para A1 empleando <i>PDF-4+</i>	96
<i>Tabla 25.</i> Tamaño de dominio cristalino para A2 empleando <i>PDF-4+</i>	97
<i>Tabla 26.</i> Comportamiento magnético del óxido A3 sintetizado en un campo variable de 0,5 Tesla (T).	98
<i>Tabla 27.</i> Análisis químico elemental del coque de petróleo (C20).....	101
<i>Tabla 28.</i> Intervalos de clase y frecuencia de la distribución de tamaños del C20..	103
<i>Tabla 29.</i> Diferentes resultados obtenidos luego de aplicar los diferentes modelos matemáticos a la distribución de tamaño de partículas al coque (C20)	105
<i>Tabla 30.</i> Magnetización del C20 ante un campo magnético variable de 0,5 T	105
<i>Tabla 31.</i> Parámetros cristalográficos del carbón <i>PDF 04-018-7559</i> [79].....	109

<i>Tabla 32.</i> Efecto en la gasificación del coque (C20) con KOH con catalizador y sin él	111
<i>Tabla 33.</i> Análisis químico elemental de la muestra C3B	114
<i>Tabla 34.</i> Data cristalográfica la aleación Fe _{0.7} Ni _{0.3} con <i>PDF-04-002-8938</i> [85]....	124
<i>Tabla 35.</i> Data cristalográfica la aleación FeNi ₃ con <i>PDF-04-004-8417</i> [86]	125
<i>Tabla 36.</i> Data cristalográfica del carbón (C) con <i>PDF-00-006-0675</i> [87].....	125
<i>Tabla 37.</i> Data cristalográfica la aleación Fe _{0.7} Ni _{0.3} con <i>PDF-04-002-8935</i> [85]	127
<i>Tabla 38.</i> Data cristalográfica del carbono (Grafito) con <i>PDF- 00-056-0159</i> [88]..	127
<i>Tabla 39.</i> Magnetización de C3B ante un campo magnético de 0,5 T	128
<i>Tabla 40.</i> Parámetros de los picos G y D. Ancho, posición y tamaño de los cristales	130

www.bdigital.ula.ve

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

La Nanotecnología es un área interdisciplinar entre la biología, la química y la física que está teniendo un emergente crecimiento desde la década de los 90 [1]. La nanotecnología trata con materiales y sistemas que tienen al menos una dimensión aproximada entre 1 a 100 nm [2]. Esta área comprende el estudio, diseño, síntesis, manipulación y aplicación de materiales (clusters, nanopartículas, nanovarillas, nanocables, nanotubos, nanofibras y películas delgadas), que exhiben propiedades mecánicas, eléctricas, magnéticas y ópticas distintas al material macrométrico [1,2].

Desde el descubrimiento de los Nanotubos de Carbono (*CNTs*) por Iijima en 1991 [2], el estudio de los materiales nanocarbonosos como los Nanotubos (*CNTs*) [3] y Nanofibras de Carbono (*CNFs*) [4], han despertado gran interés en la comunidad científica por sus interesantes propiedades físicas y químicas, y a la gran amplitud y versatilidad de sus potenciales aplicaciones, jugando un papel prometedor en el desarrollo de nuevos materiales [5].

Los filamentos nanocarbonosos se obtienen por interacción de hidrocarburos en fase gaseosa y nanopartículas catalíticas como hierro (Fe), cobalto (Co) o níquel (Ni) mediante el Método Deposición Química Catalizada en Fase Vapor (*CCVD*) [1,4]. Los precursores más utilizados son metano, acetileno y monóxido de carbono [1,4,5].

Venezuela es un país productor y exportador de hidrocarburos, por lo tanto, cuenta con la materia prima para la manufactura de este tipo de formas alotrópicas del carbono.

El crudo venezolano se caracteriza por su baja densidad en grado API, por lo que una de las consecuencias de su refinamiento, es la obtención de un residuo sólido conocido como coque, el cual se encuentra constituido por un alto contenido de carbono (C) [6]

La alta disponibilidad de este subproducto hace que sea atractivo para el sector industrial, pero la cantidad de contaminantes, principalmente los compuestos sulfurados hace que su uso se encuentre limitado a la industria termoeléctrica, cementera y siderúrgica [6].

1. COQUE DE PETRÓLEO

1.1. Definición

El Coque de Petróleo es un sólido carbonoso que se obtiene al extraer la totalidad de líquidos que contiene el crudo, mediante procesos de conversión profunda [6]. En relación a su composición química el coque venezolano se caracteriza por su alto contenido de carbono (C) 80%, de azufre (S) 4-6% y de metales como el Vanadio (V) [7].

1.2. Problemática Nacional

Petróleos de Venezuela (PDVSA) mantiene una producción diaria de unas 21.000 toneladas diarias de coque y aumentará a 36.000 toneladas diarias cuando entren en funcionamiento los nuevos complejos mejoradores de crudo [8].

La producción de coque tiende a aumentar al procesar crudos de baja densidad en grado API [6]. Con la explotación del crudo presente en la Faja Petrolífera del Orinoco, el cual se considera como crudo de tipo bituminoso (baja densidad en grado API), se estima que esta cantidad aumentará considerablemente en los próximos años [6].

En Venezuela, el coque se produce en el Complejo Refinador de Paraguaná (Cardón

y Amuay) y en los Complejos Mejoradores de Crudo de Petrozuata, Cerro Negro, Sincor y Hamaca (Jose, Estado Anzoátegui) [6]

El poco aprovechamiento por parte de la industria, la falta de tecnologías para tratarla, así como la gran variedad de contaminantes, han generado la acumulación de más de 500 millones de toneladas de coque en el Complejo Industrial Jose, ubicado en el Estado Anzoátegui, como se ilustra en la *Figura 1* lo cual representa un problema de salud pública para los habitantes del sectores vecinos [9].



Figura 1. Complejo Petroquímico de Jose. Municipios Peñalver y Bolívar del Estado Anzoátegui [9]

En los últimos años empresas como *PDVSA-Intevep* y el *Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC)* han unido esfuerzos en la búsqueda de nuevas alternativas tecnológicas, que despierten el interés del sector industrial [9,10].

1.3. Usos del Coque de Petróleo.

El Coque de Petróleo es típicamente empleado como una fuente de energía en aplicaciones industriales [11].

El Coque de Petróleo calcinado (CPC) es el que tiene mayor grado de pureza en carbono. Se usa en la fabricación de electrodos de grafito, para las industrias de fundición de aluminio, acero y titanio [11]

La industria siderúrgica emplea coque de petróleo para reducir minerales como la hematita y la magnetita (óxidos con estructura espinela) a hierro fundido y de esta manera obtener acero [12].

El Coque de Petróleo de grado combustible es empleado para obtener energía a partir de su combustión en la industria cementera y plantas termoeléctricas [11].

2. ESPINELAS

2.1. Definición

Los óxidos con estructura espinela pertenecen a una clase de óxidos complejos, de fórmula química AB_2O_4 , donde A representa un catión divalente que ocupa un sitio tetraédrico y B un catión trivalente, generalmente hierro (Fe), que ocupa un sitio octaédrico en la estructura cúbica de la espinela, presentan estructuras relacionadas con la espinela $MgAl_2O_4$ [13]

La espinela $MgAl_2O_4$ cristaliza en el sistema cúbico. Se considera como un óxido mixto de aluminio y magnesio, en la cual los iones O^{2-} ocupan los nudos de una red

FCC o cúbico compacto. En este tipo de red los átomos se disponen en los vértices y en el centro de las caras, tal como se ilustra en la imagen izquierda de la *Figura 2* [14]

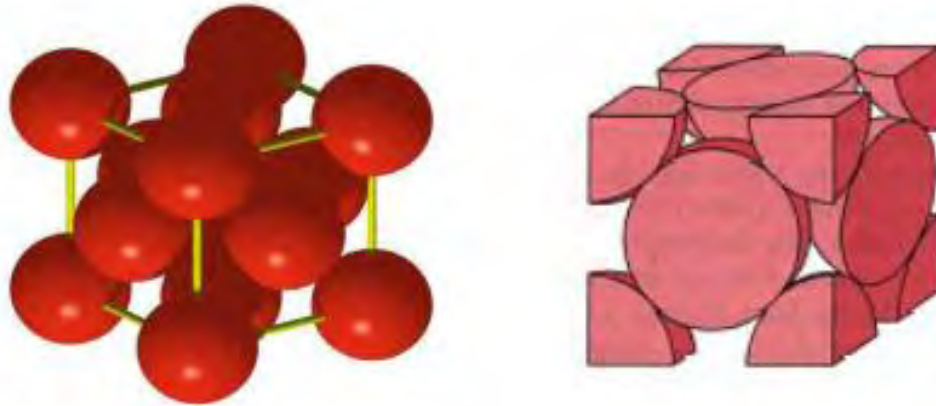


Figura 2. Estructura cúbica centrada en las caras FCC

2.2. Clasificación de las Espinelas

Espinelas Normales AB_2O_4

Los óxidos con estructura espinela normal son homólogos a la espinela $MgAl_2O_4$, y obedecen a la fórmula molecular AB_2O_4 donde A es un catión divalente que ocupa un sitio tetraédrico y B un catión trivalente, que ocupa un sitio octaédrico en la estructura cúbica de la espinela [14]. Ejemplo de espinelas normales: $MgAl_2O_4$; $FeAl_2O_4$; $MnAl_2O_4$; $ZnAl_2O_4$; $MgCr_2O_4$; $FeCr_2O_4$. Los cationes divalentes y trivalentes pueden corresponder al mismo elemento como en el caso de Mn_3O_4 , Co_3O_4 [14].

Espinela Inversa B[AB]O₄

Se diferencian de las espinelas normales en la forma en que los cationes se distribuyen dentro de la celda unidad. Los ocho huecos tetraédricos equivalentes están ocupados por la mitad de los átomos B, mientras que el resto de los átomos B (8 átomos) y los átomos A (8 átomos) están repartidos al azar en los 16 huecos octaédricos. Para distinguir las espinelas normales de las inversas, la fórmula de éstas últimas se escribe B[AB]O₄, los átomos encerrados en corchetes ocupan los sitios octaédricos. Estas espinelas se producen siempre que los átomos A tienen más tendencia a la coordinación octaédrica que los átomos B [14]. Ejemplos: Fe₃O₄; MgFe₂O₄; NiFe₂O₄; CuFe₂O₄.

3. FERRITAS

3.1. Definición

Las ferritas cúbicas tienen como fórmula molecular AFe₂O₄, donde A es un catión divalente perteneciente al grupo IIA (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) ó al grupo de los metales de transición con estado de oxidación +2 (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) de la tabla periódica [14]. En los últimos años las nanopartículas de óxido de hierro han sido objeto de numerosos estudios para aplicaciones industriales derivadas de sus propiedades magnéticas y catalíticas [13].

3.2. Síntesis de Ferritas

Los procedimientos de síntesis de estas nanopartículas han sido intensamente estudiados, promoviendo el desarrollo de varios métodos químicos ampliamente utilizados hoy en día como lo son: el tratamiento sol-gel, co-precipitación,

tratamiento hidrotérmico, síntesis de combustión por solución y descomposición térmica [18]. Todos estos métodos varían en muchos aspectos que van desde los precursores, la temperatura de obtención, el tiempo de reacción, el pH, entre otros; por esta razón las nanopartículas obtenidas presentan diferencias en: área superficial, tamaño de partícula, volumen de poro, estabilidad y cristalinidad [15].

3.2.1. Descomposición Térmica

La síntesis de nanopartículas de ferrita por descomposición térmica involucra la reducción parcial de un precursor orgánico o inorgánico del metal, en un solvente de alto punto de ebullición, en presencia de surfactantes [1,16].

El proceso de síntesis de partículas monodispersas comprende dos etapas: *Nucleación* y *Crecimiento* [1]. El tamaño final de partícula depende del proceso de nucleación, y la distribución y forma, de la etapa de crecimiento [1]

La nucleación puede realizarse mediante dos procedimientos de síntesis. En la primera, se adiciona rápidamente los reactivos a una solución de surfactante a altas temperaturas, induciendo la formación simultánea de muchos núcleos, posteriormente ocurre la reacción redox en presencia de un agente reductor [1].

En el segundo, se mezclan los reactivos (precursor, surfactante y agente reductor) en un solvente a baja temperatura, y posteriormente se aumenta la temperatura de reacción, hasta alcanzar una temperatura cercana a la temperatura de ebullición del solvente [1]. El segundo método es el más conveniente de emplear en la síntesis de óxidos tipo espinela ya que la nucleación se lleva a cabo en una sola etapa, cuando el precursor es por ejemplo, acetilacetonato de hierro $\text{Fe}(\text{acac})_3$ [1]

El control de la forma y distribución depende principalmente del tipo y cantidad de surfactantes y la concentración de las especies precursoras. Las formas pueden variar de esferas a cubos. [1]

Según Sun y colaboradores [16] la aglomeración o formación de conglomerados de nanopartículas se evita por impedimento estérico entre las cadenas hidrofóbicas de los surfactantes como se aprecia en la *Figura 3*.

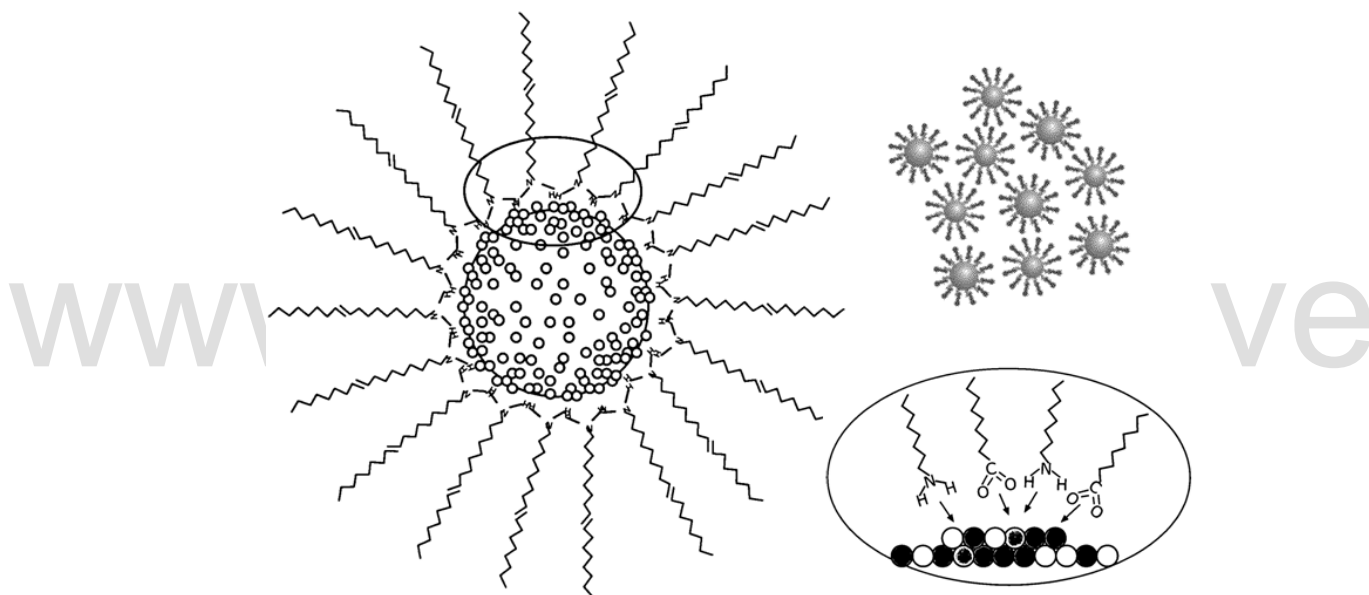


Figura 3. Diagrama de interacción entre Surfactantes (Ácido Oleico y Oleilamina) y los núcleos de Ferrita obtenidos durante el proceso de Nucleación [16]

3.3. Usos y Aplicaciones de las Ferritas

En los últimos años las nanopartículas de óxidos con estructura espinela, a las que se les ha incorporado uno o más metales de transición, han sido objeto de numerosos

estudios para aplicaciones industriales generadas de sus propiedades magnéticas y catalíticas [13]

Algunos de los usos que tienen las ferritas son los siguientes:

1. Dispositivos de almacenamiento de alta densidad de información, ferrofluidos, catalizadores, separación de biomoléculas, obtención de imágenes por resonancia magnética, transporte/liberación de fármacos, hipertermia magnética [1,17].
2. La ferrita de níquel NiFe_2O_4 , además de emplearse como material magnético, también es usado como [18]:
 - a) Catalizador en la descomposición de dióxido de carbono.
 - b) Preparación de semiconductores, empleados como sensores de gas.
 - c) Biosensores de glucosa.
 - d) Fotocatalizadores.

4. FORMAS ALOTRÓPICAS Y ESTRUCTURAS DE CARBONO

Los átomos de carbono poseen una estructura electrónica $1s^2 2s^2 2p^2$, lo que les permite que en los orbitales atómicos se pueden presentar hibridaciones del tipo: sp^3 , sp^2 , sp [19]. Estos tres tipos de hibridaciones le confieren una situación única para la construcción de una amplia variedad de formas alotrópicas del carbono [19]

La *IUPAC* en su Compendio de Terminología Química define el concepto de Alótropo como “*las diferentes modificaciones estructurales de un elemento*” [19]. Existen diferentes formas alotrópicas del carbono de los cuales se mencionan:

Síntesis y Caracterización de nanotubos de carbono obtenidos a partir del coque venezolano, empleando nanopartículas de Ferrita de Níquel (NiFe_2O_4) como catalizador.

4.1. El Grafito

El Grafito consiste en láminas de átomos de carbono con hibridación sp^2 formando un sistema de anillos hexagonales planos, con apariencia similar a un panal de abejas [19].

El grafito puede cristalizar en dos sistemas cristalinos: Hexagonal y Romboédrico. El diagrama molecular para el grafito en ambos sistemas cristalinos se ilustra en la *Figura 4* [20]. El grafito hexagonal es la forma termodinámicamente más estable y el grafito romboédrico es termodinámicamente inestable y menos abundante [20].

La estructura romboédrica se transforma irreversiblemente en la hexagonal a altas temperaturas ($T > 1600$ K), por lo que no puede estar presente en los grafitos sintéticos obtenidos por tratamiento térmico [20]

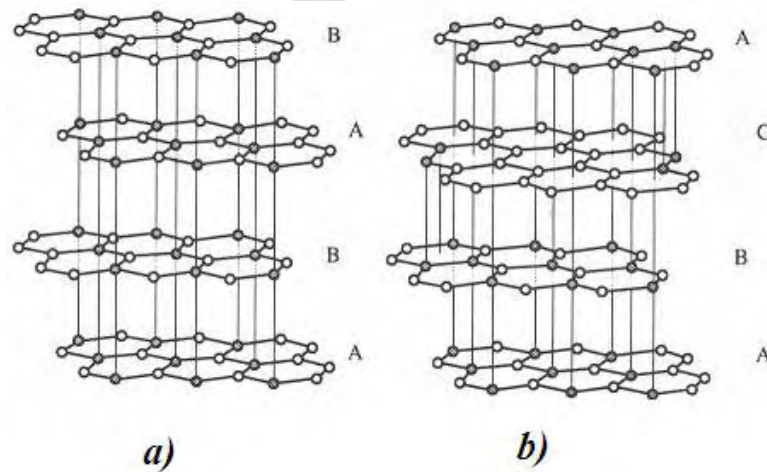


Figura 4. Diagrama molecular del Grafito Hexagonal (a) y Romboédrico (b)

4.2. El Diamante

En el Diamante los átomos de carbono presentan hibridación sp^3 . Cristaliza en dos sistemas cristalinos: Cúbico y Hexagonal [20]. El diagrama molecular de ambos sistemas se ilustra en la *Figura 5*. El diamante cúbico (imagen a), grupo espacial $Fd\bar{3}m$, es la estructura más habitual de esta forma alotrópica. Sin embargo bajo ciertas condiciones, el carbono cristaliza como diamante hexagonal (imagen b) o Lonsdaleíta constituida por tetraedros ensamblados entre sí en una red hexagonal tipo Wurtzita [20]

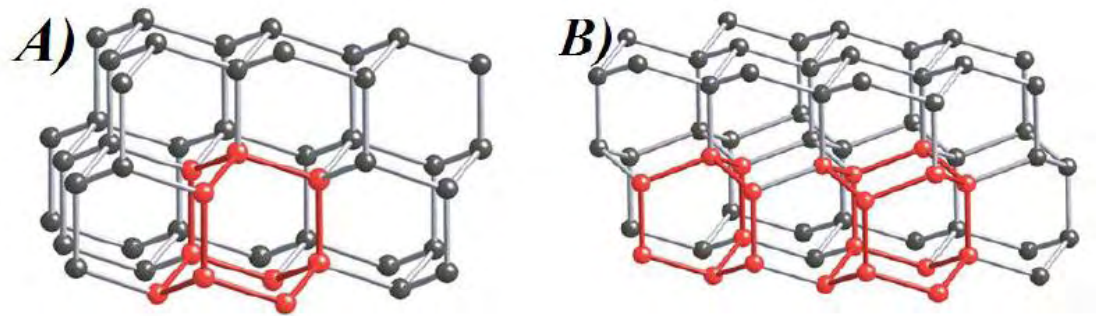


Figura 5. Diagrama molecular del Diamante: Cúbico (a) y Hexagonal (b)

4.3. Carbón Amorfo (AC)

El carbono amorfo (AC) presenta una estructura con un alto grado de desorden, constituido principalmente por enlaces sp^2 y sólo un 10 % enlaces de tipo sp^3 , no presentan enlaces sp [21].

4.4. Fullerenos (C_{60})

El panorama científico cambió con el descubrimiento en 1985 por parte de *Smalley* y *Síntesis y Caracterización de nanotubos de carbono obtenidos a partir del coque venezolano, empleando nanopartículas de Ferrita de Níquel ($NiFe_2O_4$) como catalizador.*

colaboradores de la tercera forma alotrópica más estable del carbono, denominada *Fullereno* o C_{60} [3, 19]. Este descubrimiento le permitió a *Smalley* y *colaboradores* obtener el Premio Nobel de Química en 1997 [19]

El C_{60} está constituido por 60 átomos de carbono con hibridación intermedia sp^2 y sp^3 , los cuales pueden combinarse para formar hexágonos y pentágonos en estructuras tridimensionales [19]. También se han descrito *Fullerenos* con más de 60 átomos. La estructura de C_{60} es la de un isocaedro truncado, con semejanza al de un balón de fútbol como se ilustra en la imagen derecha de la *Figura 6* [3,19]



Figura 6. Diagrama molecular de Fullereno C_{60}

4.5. Grafeno

El Grafeno es una forma alotrópica del carbono, constituida principalmente por redes hexagonales de carbono con hibridación sp^2 [19]. Fue aislado en el 2010 por *Geim* y *Novoselov* a partir de Grafito mediante un proceso de exfoliación mecánica con una cinta de celofán. Entre sus posibles aplicaciones, se puede mencionar, la elaboración de chips, ordenadores, baterías, sensores, electrodos y pantallas táctiles [19]

4.6. Nanotubos de Carbono (CNTs)

Los (CNTs) son nanofilamentos de carbono con la forma de cilindro hueco, constituidos principalmente por redes hexagonales de átomos de carbono con hibridación sp^2 [19, 20].

Los (CNTs) pueden ser clasificados de acuerdo al número de paredes de grafito coaxiales que conforman su estructura, en: Nanotubos de Carbono de Pared Simple (SWCNTs) y Nanotubos de Pared Múltiple o Multicapa (MWCNTs) [3]

Los MWCNTs están formados por varios cilindros de carbono perfectamente concéntricos unos con otros, con un espacio entre cilindros concéntricos de 0,36 nm y un diámetro comprendido entre 10 a 20 nm. Este tipo de nanotubo fue reportado por primera vez por Iijima en 1991 empleando el Método de Descarga de Arco [3].

Los SWCNTs son láminas de Grafeno que se adaptan a la forma de un cilindro hueco con un diámetro típico de 1,4 nm, similar al de la del Fullerenos C_{60} [21]. Este tipo de Nanotubo fue descubierto en simultaneo por los grupos Iijima e Ichinashi (Corporación NEC) y Bethune y colaboradores (IBM) en 1993 [19]

Las dimensiones típicas de longitud y diámetro en un SWCNTs y separación entre capas concéntricas y diámetro de un MWCNTs se ilustran en la Figura 7.

La Figura 8 ilustra los tres tipos diferentes de SWCNTs, nanotubo Armchair o silla (A), nanotubo tipo Zigzag (B) nanotubo tipo Chiral (C) [3].

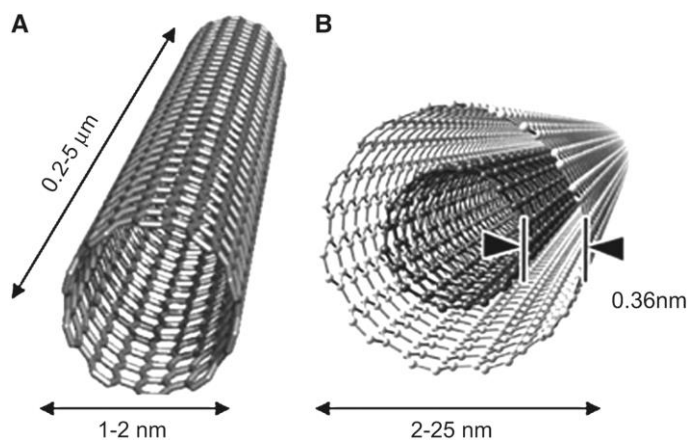


Figura 7. Diagrama de un SWCNTs (A) y un MWCNTs (B) con sus dimensiones características

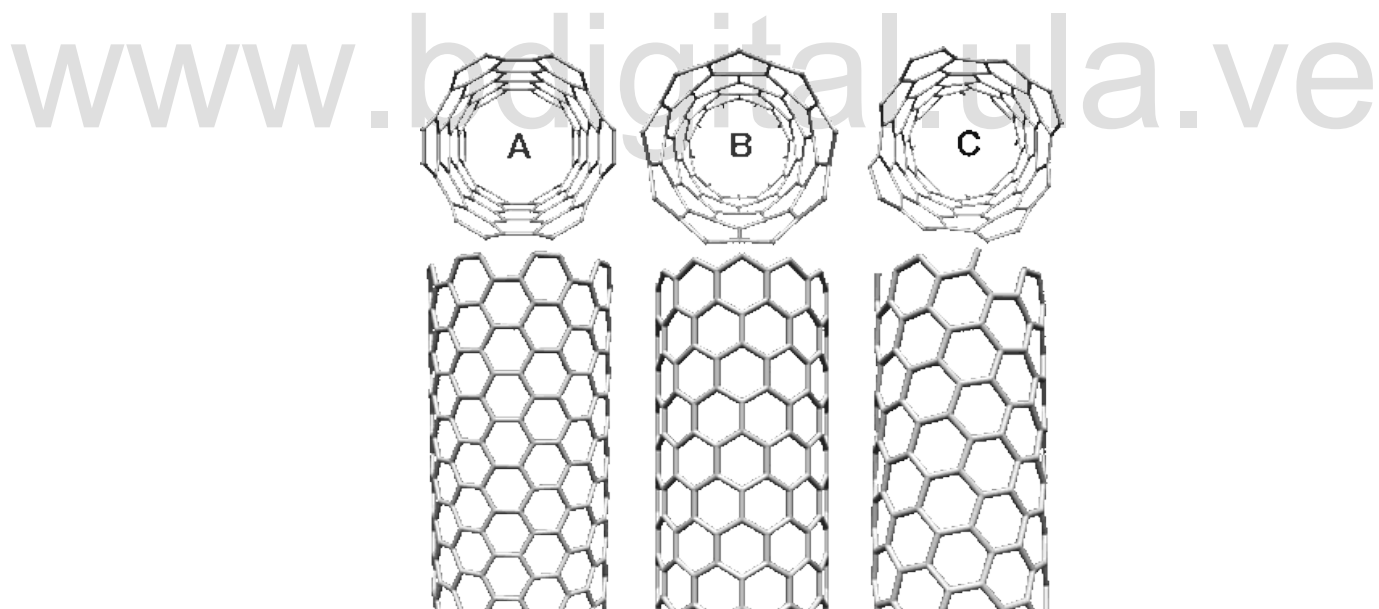


Figura 8. Diagramas de los tres tipos de nanotubos SWCNTs. Nanotubo Armchair, Nanotubo ZigZag, Nanotubo Chiral.

4.6.1. Propiedades de los Nanotubos de Carbono (CNTs)

El interés de los filamentos nanocarbonosos se centra fundamentalmente en las excepcionales propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas que presentan. El módulo de Young de un *CNT* oscila entre 1,0-1,2 TPa, el cual es 100 veces más fuertes que el acero [3,19].

Los nanotubos de carbono (*CNTs*) pueden tener carácter semiconductor o metálico. Esto depende de la forma en la que se enrolla la lámina de grafeno sobre sí misma. Los *CNTs Armchair* son metálicos. Los *CNTs Chiral* y *Zigzag* pueden ser semiconductores o metálicos [3]

Los *CNTs* presentan una alta conductividad térmica. *P. Kim y colaboradores* [22] estiman que la conductividad térmica de un *MWCNTs* aislado es de aproximadamente 3000 W/mK a temperatura ambiente. Los alambres de cobre transmiten aproximadamente 385 W/mK [21]. *Berber y colaboradores* [23] predicen usando dinámica molecular, que la conductividad térmica de un *SWCNTs* puede llegar a ser alta aproximadamente 6600 W/mK a temperatura ambiente.

4.6.2. Aplicaciones de los Nanotubos de Carbono (CNTs) [24]

Los nanotubos metálicos son capaces de conducir la corriente eléctrica cientos de veces más eficazmente que los cables de cobre tradicionales. Los nanotubos de carbono semiconductores son posibles sustitutos del silicio (Si) en la electrónica del futuro. También puede emplearse en microelectrónica como: transistores, memorias e interconectores electrónicos.

Los nanotubos también cumplen con los requerimientos necesarios para ser empleados en el reforzamiento de materiales, por ejemplo, en el área deportiva se emplea en raquetas de tenis, bates de béisbol y en bicicletas empleadas en el Tour de Francia. Otros usos importantes de los Nanotubos de Carbono (*CNTs*) se menciona: baterías recargables de Ion Litio (Li), supercapacitores y celdas solares.

4.7. Nanofibras de Carbono (*CNFs*)

Las Nanofibras de Carbono (*CNFs*) son nanofilamentos constituidos por átomos carbono sp^2 , cuyas láminas gráficas forman fibras de diámetros que oscilan entre 10-100 nm [4]. Las (*CNFs*) por su estructura altamente gráfica, a sus características morfológicas y a sus excepcionales propiedades mecánicas, y de transporte eléctrico y térmico, tienen un potencial excelente como material ingenieril [27] La *Figura 9* ilustra la clasificación de las (*CNFs*) de acuerdo a la disposición de las láminas de Grafeno sobre un catalizador no soportado.

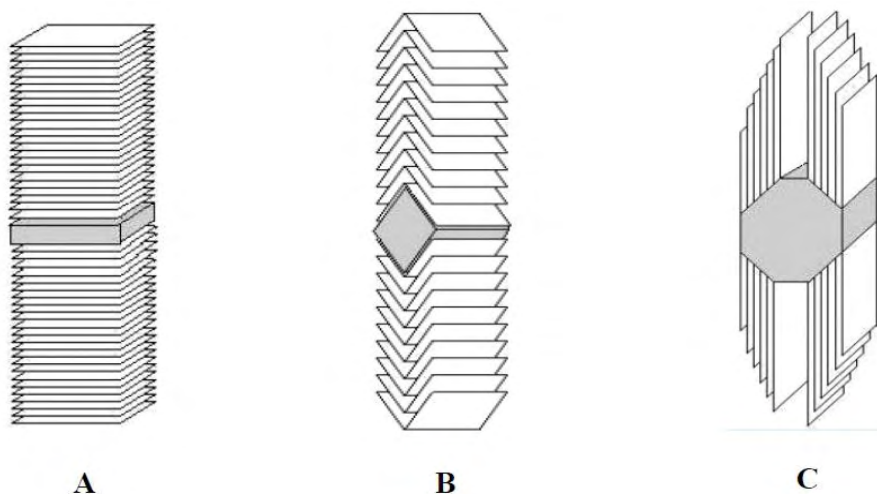


Figura 9. Disposición de las distintas fibras de carbono (*Platelet, Fishbone, Parallel*)

4.7.1. Propiedades de las Nanofibras de Carbono (CNFs)

Las (CNFs) presentan una Resistencia a la Tracción de 12 GPa [25] y Módulos de Young de 53-300 GPa, el cual, es unas 10 veces superior al acero [25, 26, 27]

4.7.2. Aplicaciones de las Nanofibras de Carbono (CNFs)

Las Nanofibras de Carbono (CNFs) contribuyen a mejorar las propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas de los materiales a los que se incorporan [28].

Las (CNFs) por su alta área específica, flexibilidad y a sus excepcionales propiedades mecánicas, se emplea a diario en la fabricación de materiales compuestos para vehículos e industria aeroespacial [4]. Otros usos de las Nanofibras se puede mencionar: Soporte de Catalizador, Súper Condensadores, Sensores, Sistemas de Frenado (Industria Automovilística) y Textiles [28].

4.7.3. Síntesis General de (CNTs) y (CNFs).

Los métodos más empleados en la elaboración de Nanotubos de Carbono (CNTs) son: Ablación Láser, Descarga de Arco y, la Deposición Química en Fase Vapor (CVD), siendo ésta última la más importante por la sencillez del método de síntesis y su aplicación a escala industrial [19,29].

Las Nanofibras de Carbono (CNFs) pueden obtenerse por dos métodos de síntesis distintos. El método (CVD) antes mencionado también se emplea en la síntesis de (CNFs) con ligeras variaciones con respecto a la síntesis de (CNTs) [30]. El segundo

método de síntesis se conoce como Electrospinning [4,30] y se requiere emplear como precursor nanofibras de polímeros siendo el más empleado el poliacrilonitrilo.

4.7.3.1. Método de Deposición Química en Fase Vapor (CVD)

Por más de 20 años la Deposición Química en Fase Vapor (CVD) se ha empleado para sintetizar Nanofilamentos de Carbono como las Nanofibras (CNFs) [31, 30] y los Nanotubos (CNTs) [2,3]. Cuando se emplea catalizadores como, por ejemplo, metales de transición o ferritas con estructura tipo espinela [32] el método se denomina: Deposición Química Catalizada en Fase Vapor (CCVD) [29,30]

El principio básico de este método consiste en la pirólisis de hidrocarburos en estado gaseoso como: Acetileno, Metano o Monóxido de Carbono, dentro de un reactor de cuarzo, a altas temperaturas (550-1000 °C), bajo atmósfera inerte (mezclas H₂/N₂ o Ar/H₂) y en presencia de un catalizador [3, 30].

La *Figura 10* ilustra el ejemplo de un equipo empleado en la obtención de Nanofilamentos de Carbono mediante (CCVD). El crecimiento de los nanoestructurados de carbono ocurre sobre Metales de Transición, los más empleados son el Hierro (Fe), Níquel (Ni), Cobalto (Co) o sus aleaciones [1,4, 23].

El mecanismo de crecimiento de los Nanofilamentos de Carbono involucra la descomposición del precursor en átomos de Carbono sobre la superficie del metal y desorción de hidrógeno molecular. Posteriormente, ocurre la disolución y saturación de los átomos de carbono sobre la superficie metálica. Por último, se produce la deposición del producto sólido sobre el metal, mediante un proceso de difusión [30,33]. La *Figura 11* ilustra el crecimiento de un Nanofilamento de Carbono.

La fuente de carbono, la temperatura del horno, el tipo y tamaño de partícula del catalizador, y el tipo de material empleado como soporte, son factores que afectan el proceso de crecimiento de los Nanofilamentos de Carbono [33]. La variación de estas condiciones de crecimiento afecta tanto la estructura como las propiedades del carbono depositado [26].

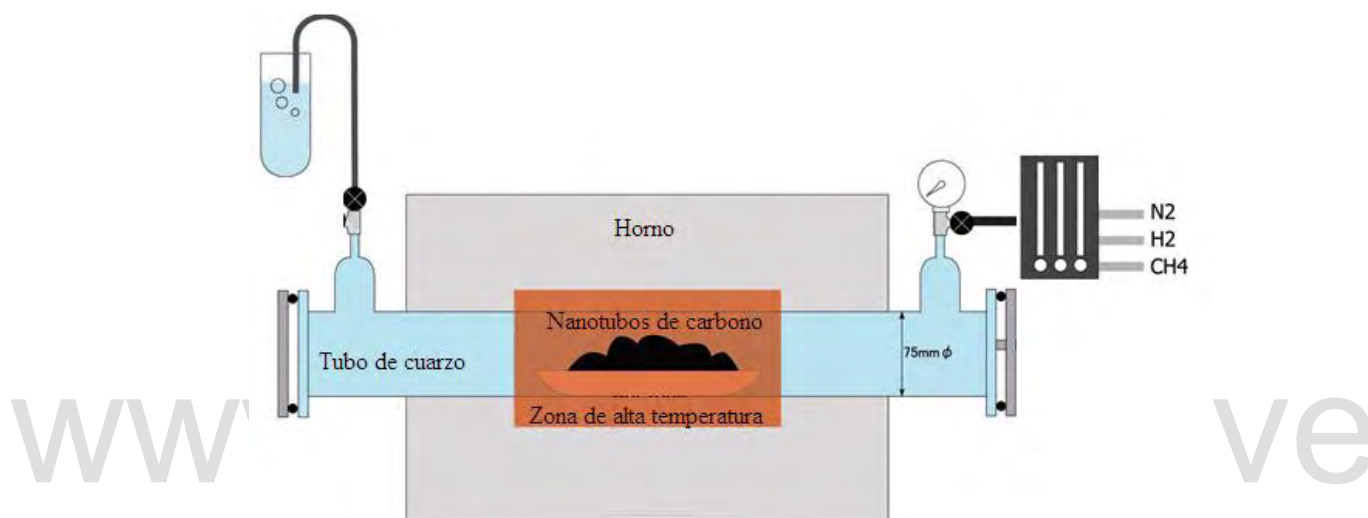


Figura 10. Equipo de deposición química en fase vapor CVD

Cuando se emplean soportes, las nanopartículas catalíticas se depositan sobre Alumina (Al₂O₃), vidrio u Óxido de Silicio (SiO₂), los cuales son materiales de gran área superficial [2,3,30].

El crecimiento de las (CNFs) ocurre de forma similar al de los (CNTs) [25, 27]. Para asegurar la formación de (CNFs) se adiciona al reactor pequeñas cantidades de Azufre (S), el papel de este elemento en la formación del (CNFs) es difícil de explicar [31, 25, 27].

El crecimiento de las Nanofibras puede ocurrir sobre nanopartículas metálicas soportadas, o sin soporte alguno [31,25,27]. El mecanismo de crecimiento de las Nanofibras sobre metales soportados es similar al presentado en la *Figura 11*. Sin embargo, se requiere que la superficie metálica presente un tamaño entre 10 a 100 nm [4]. Este requerimiento de tamaño de partícula debe cumplirse también para metales no soportados.

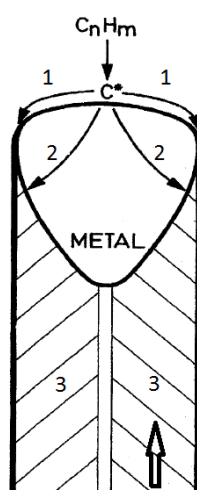


Figura 11. Esquema de crecimiento de una Nanofibra de Carbono sobre un metal de transición a partir de un hidrocarburo en estado gaseoso [31]

El crecimiento de las Nanofibras de Carbono sobre metales no soportados, se ilustra en la *Figura 9* y fue propuesto por *Baker y colaboradores* [31]. En esta figura se observa que el crecimiento se produce de forma bidireccional desde el metal de transición. Sin embargo, el crecimiento se puede producir en cualquier dirección originando Nanofibras tipo *Octopus* [31,34].

El esquema de crecimiento de este tipo de Nanofibra se ilustra en la *Figura 12*.

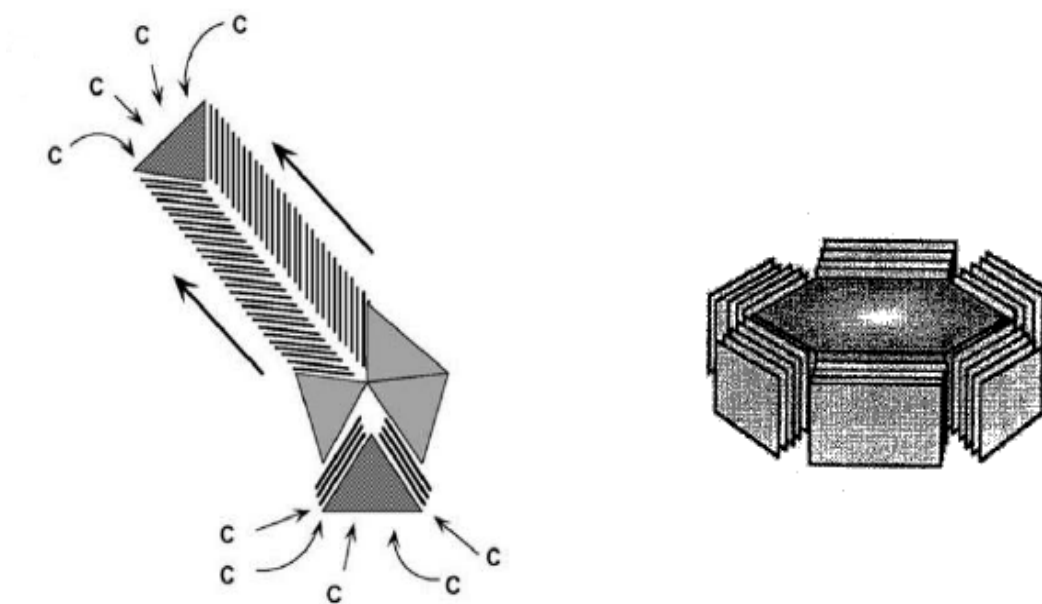


Figura 12. Crecimiento de Nanofibras de Carbono tipo *Octopus* [31, 30]

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

Como parte de este trabajo de investigación se revisaron las referencias más importantes relacionadas con la obtención de nanofilamentos carbonosos a partir de hidrocarburos en el estado sólido empleando el método Deposición Química Catalizada en Fase Vapor (CCVD). El método CCVD emplea hidrocarburos en fase gaseosa, esto representa un problema ya que el coque se encuentra en estado sólido.

En el 2006, *Mochida y colaboradores* [35] estudian la deposición catalizada de nanofilamentos de carbono empleando como precursor hidrocarburos policíclicos aromáticos como el Antraceno, Fenantreno y Naftaleno. La gasificación del precursor se realiza con hidróxido de potasio (KOH) y la deposición, sobre metales como hierro (Fe) y níquel (Ni). La *Figura 13* ilustra la obtención de nanofibras de carbono tipo *Fishbone* con activación con hidróxido de potasio (KOH) a 900 °C para tiempos de reacción de una (01) hora y tres (03) horas.

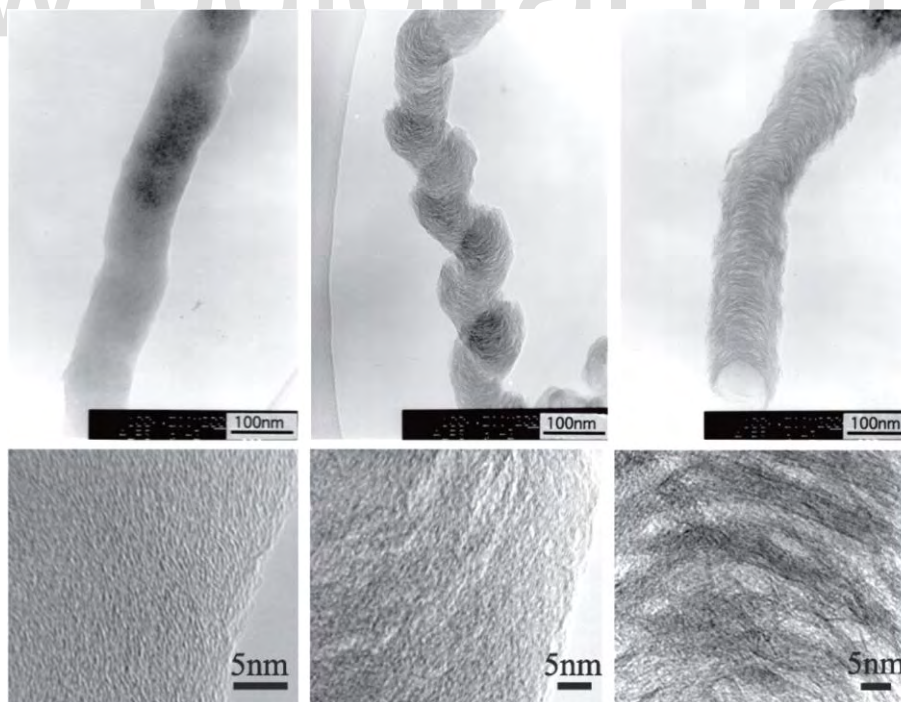


Figura 13 Obtención de CNFs *Fishbone* mediante activación con KOH [35]

En el 2010, *Yu Li y colaboradores* [36] proponen la gasificación de mesocarbon (*MCMBs*) a partir de hidróxido de potasio (KOH) para obtener carbón activado. El mesocarbon (*MCMBs*) es un hidrocarburo de características similares al coque de petróleo. Este método produce monóxido de carbono (CO) cuya descomposición a altas temperaturas conlleva al crecimiento in situ de filamentos nanocarbonosos sobre nanopartículas de hierro (Fe) o algunos de sus derivados [3, 36]

En el 2014, *Briceño y colaboradores* [10] gasifican coque de petróleo venezolano con hidróxido de potasio (KOH), para obtener carbón activado. El compuesto obtenido se funcionaliza con nanopartículas de NiFe_2O_4 de modo de obtener un nanocompuesto, y posteriormente se estudia su actividad catalítica en la reformación de metano (CH_4). Entre los resultados obtenidos se menciona la formación aparente de nanofilamentos de carbono. La *Figura 14* presenta una Micrografía Electrónica de Transmisión (*TEM*) de un nanoestructurado de carbono, con nanopartículas de NiFe_2O_4 encapsuladas en el interior del cilindro.

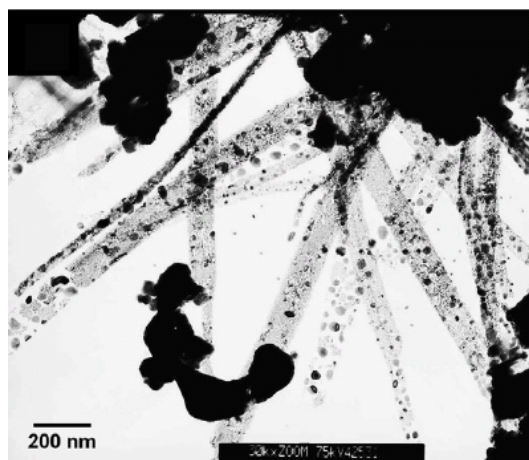


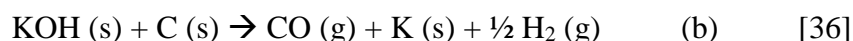
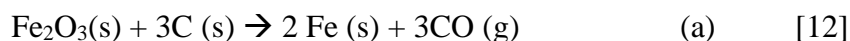
Figura 14. Nanofilamentos de carbono obtenidos por *Briceño y colaboradores* [10] con activación de coque con hidróxido de potasio (KOH)

Continuando con la línea de investigación inicia a principios del 2013 en el Laboratorio de Física de la Materia Condensada del IVIC (LFMC-IVIC) enmarcada en el desarrollo y caracterización de nuevos materiales sintetizados a partir del coque, en este trabajo, se busca obtener indicios del crecimiento de materiales nanocarbonosos a partir de este residuo de la industria petrolera empleando el mismo catalizador NiFe_2O_4 usado en el trabajo de *Briceño y colaboradores* [10].

Las referencias anteriormente citadas tienen en común la gasificación de compuestos sólidos con KOH, el producto obtenido en la reacción es monóxido de carbono (CO), el cual, es una fuente de carbono empleada en CCVD [3,29].

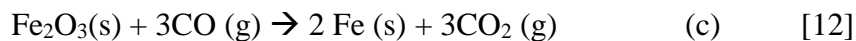
El monóxido de carbono (CO) también se obtiene al combinar minerales ricos en hierro como la maghemita (Fe_2O_3) o magnetita (Fe_3O_4) con coque de petróleo [12]. Este proceso se emplea en la industria metalúrgica para reducir el hierro presente en los minerales mencionados. El grado de reducción de los minerales de hierro y la producción de CO, aumenta con la disminución del tamaño de partícula del coque de petróleo. Por lo tanto, se tendrán dos reacciones simultáneas que producen el mismo producto de reacción, monóxido de carbono, como se ilustra en las *reacciones a y b* respectivamente [12,36]

Las reacciones de gasificación del coque se ilustran a continuación:

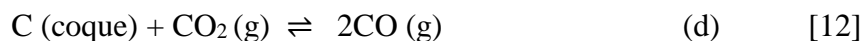


Al mismo tiempo que se produce la formación de CO, también se lleva a cabo una reacción secundaria como se ilustra en la *reacción c*, donde parte del CO reacciona

con el mineral de hierro hasta reducirlo a su estado fundamental.



El dióxido de carbono (CO_2) generado en la *reacción c* promueve la formación de CO cuando se adiciona al sistema un exceso de coque, como lo establece el equilibrio Boudouard ilustrado en la *reacción d* [12]. Este equilibrio es favorable a temperaturas cercanas a los 900 °C [13].



El monóxido de carbono (CO) se descompone a temperaturas superiores a los 700 °C y presiones estimadas de 1-10 atm [36,37], como se muestra en la *reacción e*. El carbono desprendido durante la descomposición tiende a depositarse sobre partículas de hierro, níquel o sus aleaciones, produciendo el crecimiento de filamentos nanocarbonosos.



Las aleaciones de hierro y níquel obtenidas de la reducción de la ferrita de níquel NiFe_2O_4 con monóxido de carbono (CO) son suficientes para emplearse como núcleo de crecimiento de nanofilamentos de carbono.

CAPÍTULO 3

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Los avances en instrumentación para la observación y medición a escala nanométrica ha permitido el desarrollo en esta área a pasos agigantados, proporcionando una gran cantidad de información nueva y sin precedentes sobre las diferentes propiedades físicas y químicas de los nanoestructurados de carbono [38]

3.1. Microscopía Electrónica de Barrido (*SEM*)

El Microscopio Electrónico de Barrido (*SEM*) permite obtener información sobre la topografía y los defectos estructurales de una superficie, en tres dimensiones, a distancias próximas a la escala atómica [39]

El principio del sistema *SEM* consiste en que los electrones emitidos por un cátodo de tungsteno pasan a través de una columna en la que se ha hecho un vacío de alrededor de 10^{-7} Torr. En ella, el haz inicial es concentrado por una serie de lentes electromagnéticas (condensadora, objetivo) desde unos (25.000-50.000) nm hasta unos 10 nm; es decir, su diámetro va disminuyendo hasta hacerse casi puntual [40]

El haz electrónico con estas últimas características, es decir puntual, es desplazado sobre toda la superficie de la muestra a modo de un pincel que iría barriendo la muestra con continuas idas y venidas. Esta movilidad del haz se consigue gracias a un sistema de bobinas de barrido situadas en la columna del instrumento [40].

Las imágenes que se obtienen en el Microscopio Electrónico de Barrido corresponden a una señal eléctrica amplificada de los electrones secundarios o electrones retrodispersados emitidos por la muestra luego de su interacción con el haz de electrones [40].

Esta técnica es comúnmente usada en análisis previos, en la verificación de los

arreglos de los nanotubos sobre soportes catalíticos, y para el mapeo de diferentes componentes metálicos [41].

3.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (*TEM*)

A diferencia de la Microscopía Electrónica de Barrido (*SEM*), este tipo de técnica de caracterización no explora superficies, por el contrario se produce una imagen bidimensional y ampliada de la estructura interna de la muestra [40]

Aunque los fundamentos teóricos del *TEM* y del *SEM* son similares, conviene recalcar cuales son los puntos comunes y en qué se diferencian ambas técnicas [40]

En la *Tabla 1* se destaca las diferencias en resolución, aumento e imagen emitida de un mismo tipo de muestra. El *TEM* permite mayor resolución y aumentos, pero la imagen emitida es sólo en dos dimensiones [40]. Estas características permiten examinar el tipo de nanofilamento de carbono que se obtiene por *CCVD* y diferenciarlos en la forma en cómo se dispone las estructuras gráficas [20].

Tabla 1. Diferencias y similitudes de las técnicas microscópicas *SEM* y *TEM* [40]

<i>TEM</i>	<i>SEM</i>
Necesidad de alto vacío	Necesidad de alto vacío
Haz electrónico estático	Haz electrónico móvil
Haz electrónico no puntual	Haz electrónico puntual
Electrones transmitidos	Electrones secundarios
Imagen en dos dimensiones	Imagen tridimensional
Resolución de 0,5 nm	Resolución de 10 nm
Aumentos hasta 500.000	Aumentos hasta 140.000

La Microscopía Electrónica de Transmisión (*TEM*), han contribuido muy significativamente a la caracterización estructural de los materiales de carbono al

permitir visualizar directamente las textura de los mismos. Así, esta técnica puso en evidencia la formación de poros aplanados y su transformación repentina en capas gráficas planas a 2823 K por grafitización de la poliimida Kapton [20].

3.3. Dispersión de Energía de Rayos X (EDX) [42]

Esta técnica de caracterización utiliza los rayos X característicos provenientes de una muestra para identificar y cuantificar los porcentajes atómicos de los elementos presentes en ella. La técnica consiste en bombardear la muestra con electrones primarios los cuales si tienen la energía apropiada generan la emisión de rayos X. Cuando el haz de electrones de alta energía interacciona con la muestra, expulsa electrones secundarios de las capas más internas dejando vacancias. El átomo ionizado regresa a su estado fundamental emitiendo fotones de rayos X característicos del átomo involucrado. Estas transiciones corresponden a migraciones de electrones de las capas más externas a la capa K (sitio vacante) como se ilustra en la *Figura 15*.

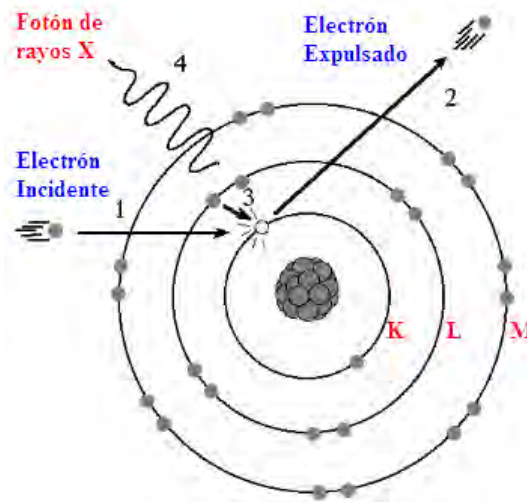


Figura 15. Generación de Fotones emitidos en EDX

Los fotones emitidos son característicos de los elementos constituyentes de la muestra. La transición de un electrón desde la capa L a la capa M en el hierro (Fe) es distinta a la transición de un electrón de la capa L a la capa M en el átomo de platino (Pt). Ésta es la base de la Espectroscopía por Dispersión de Energía de Rayos X.

3.4. Magnetometría de Muestra Vibrante (VSM) [1]

El magnetismo de un sólido depende básicamente de los electrones de los átomos que lo constituyen, en concreto del número de electrones desapareados que posea cada átomo, así como del orbital en el que se encuentren. Al aplicar un campo magnético externo al sólido, los electrones dan lugar a dipolos magnéticos que se ordenan con el campo dando lugar a un momento magnético neto dentro de éste.

El comportamiento magnético de los sólidos se puede clasificar en función de su respuesta magnética ante un campo externo (H). Esta respuesta está estrechamente ligada a la interacción de los dipolos magnéticos de los átomos que componen el sólido, y por su estructura cristalina. Las propiedades de un material magnético se encuentran reflejadas en su Curva de Magnetización o Curva de Histéresis, ilustrada en la *Figura 16*

Dependiendo de la forma de la curva de histéresis, se puede clasificar los materiales magnéticos en: Diamagnéticos, Paramagnéticos, Ferromagnéticos, Ferrimagnéticos y Antiferromagnéticos.

Un material Diamagnético posee átomos con electrones apareados. Al aplicar un campo magnético externo a este tipo de material, se genera una corriente inducida que tiende a oponerse al campo, generando así una respuesta magnética como se aprecia en la (*Figura 16*, curva de color rojo).

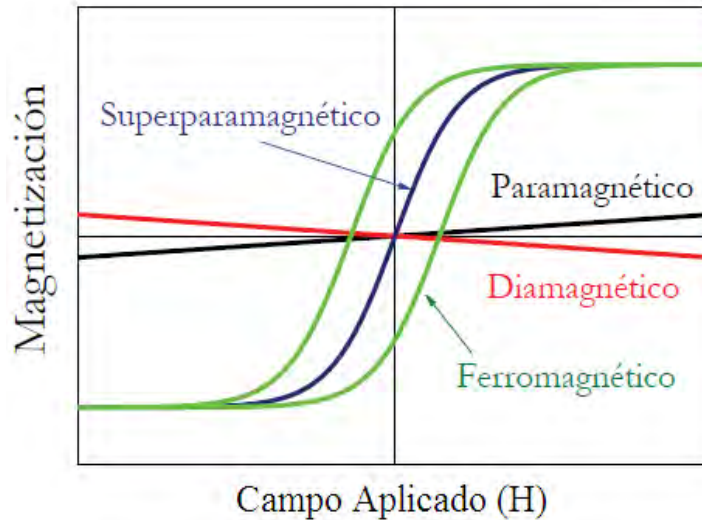


Figura 16. Curvas de Magnetización de sólidos ante un campo magnético externo [1].

En cambio, si el sólido posee átomos con electrones desapareados y las interacciones entre éstos son débiles, el sólido es Paramagnético (*Figura 16*, curva de color negro). Al eliminar el campo magnético aplicado, las fluctuaciones térmicas hacen que los momentos magnéticos se muevan al azar obteniéndose un momento magnético nulo.

Cuando las interacciones existentes entre los electrones desapareados de los átomos vecinos son más fuertes, el sólido posee un comportamiento Ferromagnético (*Figura 16*, curva de color verde). En este caso todos los momentos magnéticos están orientados en la misma dirección paralela o antiparalelamente (incluso en ausencia de campo magnético externo aplicado).

En el caso de que los electrones se alineen antiparalelamente y el momento magnético se anula, el sólido es Antiferromagnético (ver *Figura 17*), en caso contrario el sólido es Ferrimagnético. En el sólido Ferrimagnético, el campo no se anula porque las magnitudes de los momentos magnéticos de los átomos constituyentes no son iguales.

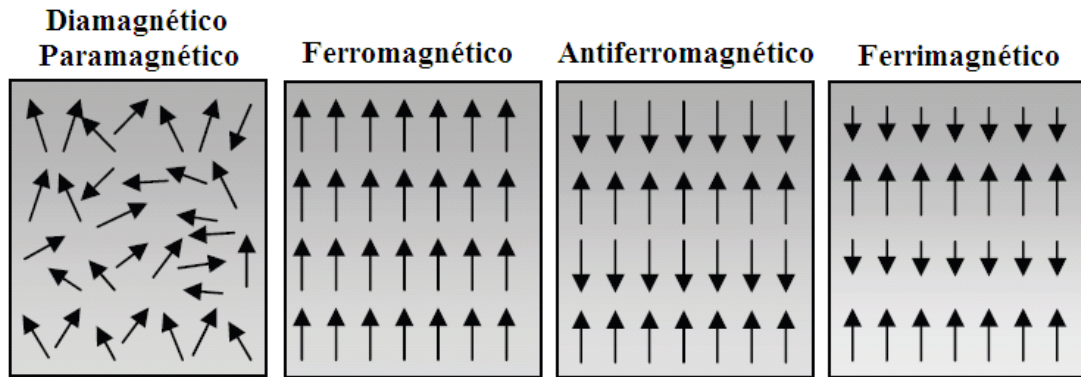


Figura 17. Respuesta magnética de los sólidos al aplicar un campo magnético externo [1].

La curva de histéresis permite estimar la Magnetización de Saturación (M_s) que es el valor de la magnetización cuando todos los momentos magnéticos se encuentran alineados paralelamente con el campo magnético externo aplicado.

La Magnetización Remanente (M_r) que es el valor de la magnetización residual que se encuentra en el sólido cuando el campo magnético aplicado es nulo.

La Coercitividad o Campo Coercitivo (H_c) que es el campo magnético que hay que aplicar a un sólido ferrimagnético para que la magnetización residual se anule y, por último, el Campo de Saturación (H_s) que indica la magnitud del campo magnético para que el material se magnetice completamente. Todos los parámetros mencionados se encuentran ilustrados en la Figura 18. En primera instancia en un material ferrimagnético los dipolos magnéticos se encuentran orientados al azar (momento 1). Al aplicar el campo externo los momentos magnéticos se alinean paralelos al campo hasta la saturación del material (momento 3). Al eliminar el campo externo, el material no presenta una magnetización nula, por el contrario, presenta magnetización remanente (momento 4). Para que la magnetización sea nula es necesario aplicar un campo en sentido opuesto o coercitivo, en este punto (momento 5) los dipolos

magnéticos no se orientan al azar. Para completar el ciclo, se varía la magnitud del campo magnético externo en sentido opuesto.

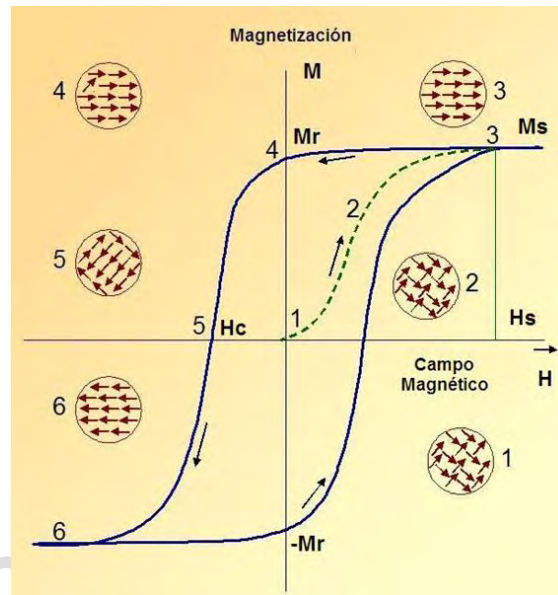


Figura 18. Parámetros que describen una Curva de Magnetización

3.4.1. Efecto Nano [1]

Para los materiales masivos, las propiedades magnéticas dependen principalmente de su composición, su estructura cristalográfica, sus vacantes y defectos. Sin embargo, cuando el tamaño decrece hasta llegar al régimen nanométrico la relación superficie/volumen se convierte en un parámetro clave que controla las propiedades magnéticas de las partículas.

Una de las propiedades magnéticas que cambia drásticamente con el tamaño es la coercitividad (H_c). La disminución se produce hasta llegar a un tamaño donde H_c es nulo, presentándose superparamagnetismo en el material.

La magnetización de saturación (M_s) también es otra de las propiedades que se ven afectadas cuando el tamaño decrece hasta valores nanométricos. Así pues, para materiales masivos el valor de M_s es constante y el máximo que se puede alcanzar para ese material. Cuando se desciende el tamaño de partícula, los efectos de superficie influyen notablemente en el valor, disminuyendo el valor de M_s .

Estos efectos superficiales tienen que ver con la presencia de defectos y vacantes en las capas externas de las nanopartículas dando lugar a una falta de simetría y coordinación de los átomos que se encuentran en la superficie.

3.5. Difracción de Rayos X (DRX) [43]

La difracción de rayos X por cristales fue puesta en evidencia experimentalmente por Walter Friedrich y Paul Knipping en 1912, luego de que Max Von Laue sugiera la realización de un experimento en el que se hacía incidir un haz rayos-X sobre un cristal. El experimento no sólo confirmó la naturaleza ondulatoria de los rayos X sino que también demostró la existencia de un arreglo periódico en cristales.

Los métodos de difracción de rayos-X consisten en hacer incidir un haz de Rayos-X sobre un cristal de la sustancia a estudiar (Técnica de cristal único) o sobre un conglomerado de cristales muy pequeños orientados al azar (Técnica de polvo o de muestras policristalinas) y como producto de la interacción de la radiación electromagnética con la muestra, se produce un conjunto de haces que se registran mediante dispositivos electrónicos.

3.5.1. Fenómeno de Difracción [43]

El fenómeno de difracción cristalina tiene su origen en la dispersión elástica del haz de rayos X por los átomos del cristal. Los átomos dispersan la radiación incidente en

Síntesis y Caracterización de nanotubos de carbono obtenidos a partir del coque venezolano, empleando nanopartículas de Ferrita de Níquel ($NiFe_2O_4$) como catalizador.

todas direcciones, y en algunas direcciones los rayos dispersados estarán completamente en fase y por lo tanto se refuerzan mutuamente para formar rayos difractados.

Puesto que un cristal está compuesto de miles de celdas unidad, la interferencia constructiva entre todas ellas resulta en un haz lo suficientemente intenso para poder ser medido por un detector de rayos X, siempre y cuando se cumpla la condición geométrica expresada por la ecuación introducida por William L. Bragg en 1913, denominada Ley de Bragg.

3.5.2. Ley de Bragg [43]

La ecuación conocida como la Ley de Bragg permite de manera sencilla indicar las condiciones geométricas que se deben cumplir para que se produzca el fenómeno de difracción.

Consideremos un haz de rayos X que incide con un ángulo θ sobre un conjunto de planos cristalinos paralelos separados con una distancia d como se muestra en la *Figura 19*. Electrones situados en los puntos O y C son forzados a vibrar por acción del campo oscilante del haz incidente e irradian en todas las direcciones. Cuando el haz secundario emerge con un ángulo θ , como si fuera reflejado por los planos, se obtiene un máximo de intensidad si las ondas representadas por esos rayos estuvieran en fase.

La condición para que las ondas estén en fase (haces difractados 1' y 2') es que la diferencia de sus caminos ópticos sea cero o un múltiplo entero n de la longitud de onda ($n\lambda$).

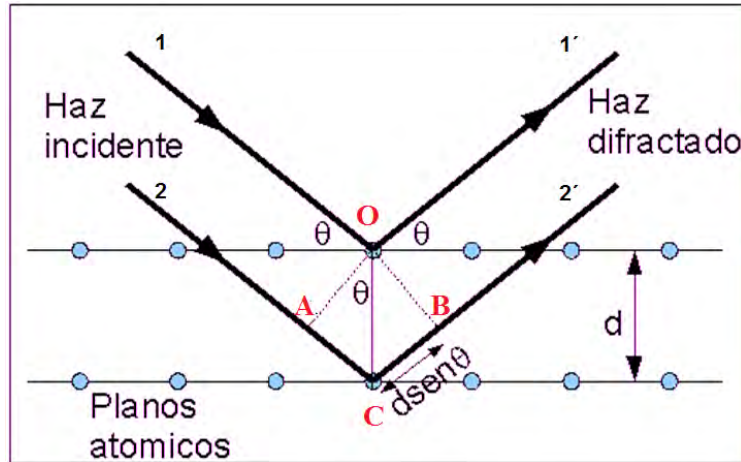


Figura 19. Derivación de la Ley de Bragg [43]

La diferencia en el camino óptico entre átomos situados en posiciones equivalentes (átomos O y C de la Figura 19) es de $2d \sin \theta$, por lo tanto, la Ley de Bragg queda definida como:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Ecuación 1}$$

En forma general, $\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl}$ Ecuación 2

donde:

- n es un número entero
- λ longitud de onda de los rayos X
- d_{hkl} es la distancia entre la familia de planos hkl
- θ_{hkl} es el ángulo al cual aparece el máximo de difracción o ángulo de Bragg

3.5.3. Estado Cristalino [43]

Todos los materiales cristalinos adoptan una distribución regular y periódica de átomos en el espacio [55]. La porción más simple de la estructura que al repetirse mediante traslación reproduce todo el cristal, se define como *celda unidad*. En *Figura 20 b*, se ilustra los parámetros que definen la celda unidad: vectores (a , b y c) y ángulos entre los vectores (α , β , γ).

Un nivel creciente de simetría origina relaciones entre los diferentes parámetros de celda y da lugar a los 7 sistemas cristalinos como se indica en la *Tabla 2* con sus respectivos parámetros de celda característicos. Los siete sistemas cristalinos representan los siete tipos de celda unidad que pueden agruparse de manera que rellenen completamente el espacio tridimensional.

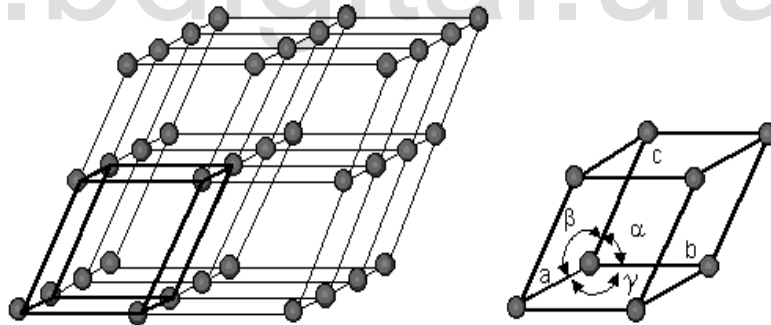


Figura 20. Retículo espacial de un sólido cristalino (a) y celda unidad (b)

A mediados del siglo XIX, el francés Auguste Bravais demostró que todas las redes tridimensionales posibles pueden clasificarse, en base a su simetría, en 14 tipos de redes, llamadas posteriormente *redes de Bravais* ilustradas en la *Figura 21*.

Tabla 2. Los Siete Sistemas Cristalinos

Parámetros de Celda	Sistema Cristalino
$a \neq b \neq c \quad \alpha \neq \beta \neq \gamma$	Triclínico
$a \neq b \neq c \quad \alpha = \gamma = 90^\circ \quad \beta \neq 90^\circ$	Monoclínico
$a \neq b \neq c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Ortorrómico
$a = b \neq c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Tetragonal
$a = b = c \quad \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Trigonal
$a = b \neq c \quad \alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$	Hexagonal
$a = b = c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Cúbico

Se distinguen cinco tipos de redes.

- Red tipo P. *Se denomina primitiva y tiene puntos de red en los vértices de la celda.*
- Red tipo I. *Red centrada en el interior.*
- Red tipo F. *Red centrada en todas las caras.*
- Red tipo C. *Red centrada en la base.*

Como se describió anteriormente dependiendo de la naturaleza de la muestra a ser estudiada, las diversas técnicas de difracción pueden dividirse en dos. Una que permite el estudio de monocristales (también llamados cristales únicos) y otra que estudia las muestras policristalinas (o polvo). Las distintas técnicas de difracción emplean diversos arreglos o geometrías, por ejemplo, la geometría Bragg-Brentano, para asegurar que la condición de Bragg se cumpla cuando un haz de rayos-X incide sobre un monocristal o sobre un agregado policristalino [43]

En este trabajo se hace especial énfasis a la Difracción de Rayos X de muestras policristalinas, por que las muestras obtenidas se obtienen en forma de polvo y no de cristal único.

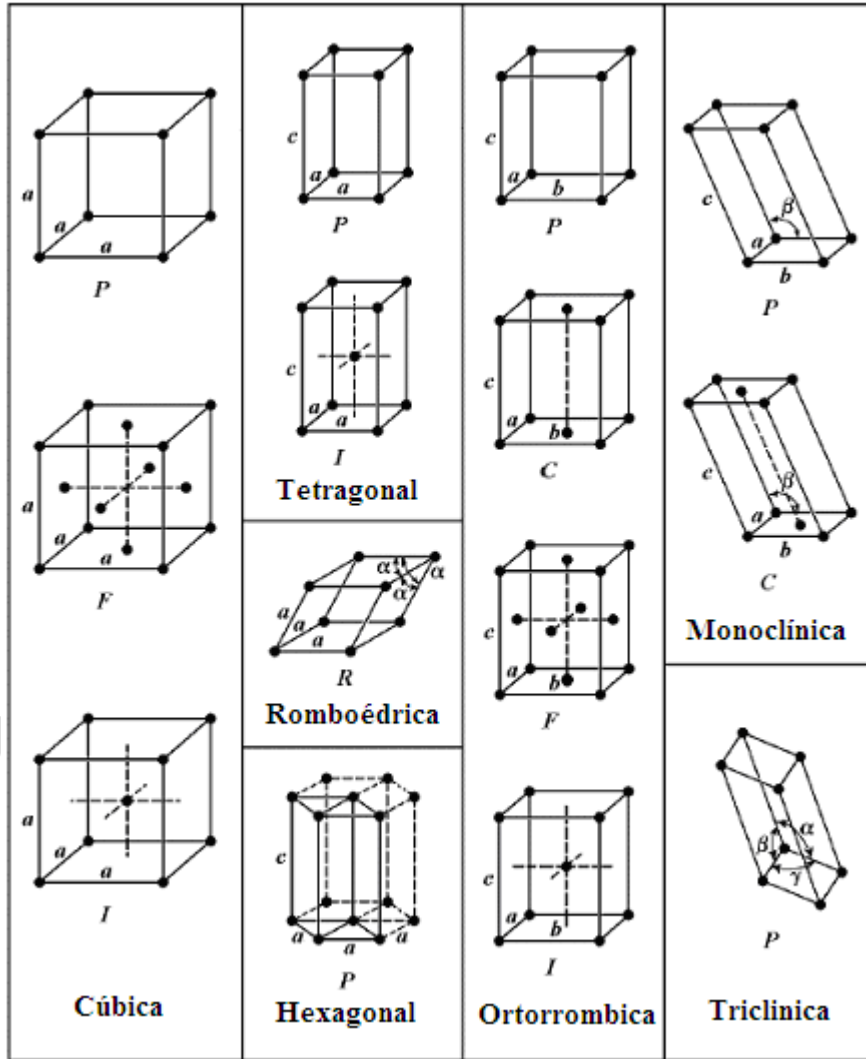


Figura 21. Las 14 Redes de Bravais

3.5.4. Difracción de Rayos X en Muestras Policristalinas

La difracción de rayos X en muestras policristalinas se puso de manifiesto de manera independiente, por Peter Debye, Paul Scherrer y Albert Wallace Hull. Esta técnica es particularmente útil para los casos en los que no es posible obtener un cristal único [44].

Sin lugar a dudas la aplicación más común de la difracción de rayos X en muestras policristalinas es la identificación de los componentes de un dado agregado policristalino, ya que su patrón de difracción puede servir para identificar el o los materiales que constituyen la muestra. Las capacidades analíticas de esta técnica se deben esencialmente a los siguientes aspectos [44]:

- El patrón de difracción es característico de cada sustancia
- En una mezcla de sustancias cristalinas, cada una produce su patrón independiente de las otras.
- Normalmente se requiere pequeñas cantidades de muestra para éste análisis.
- Es posible usar este método para análisis cuantitativo.

La identificación de la sustancia se realiza comparando el patrón de difracción obtenido, con patrones de difracción agrupados en el banco de datos del *ICDD* (*Internacional Centre for Diffraction Data*) para un gran número de compuestos cristalinos. Las bases de datos *PDF-4/Organics* [45] y *PDF-4+* [46] pertenecientes al *ICDD* contienen miles de reportes de compuestos orgánicos, inorgánicos, minerales y amorfos. La coincidencia con los valores reportados, tanto de las posiciones 2θ como de las intensidades relativas de los máximos de difracción registrados establecerá la identidad de los componentes de la muestra [44].

Difractograma de Muestras Policristalinas

Un *difractograma* es el resultado de realizar un experimento de difracción en el que se miden las intensidades de los rayos X difractados por un conjunto de cristalitos y

los ángulos 2θ donde aparecen.

La aparición de un máximo en el difractograma indica que los cristales de la muestra tienen una familia de planos con una distancia interplanar d_{hkl} , tal que se cumple la Ley de Bragg. La *Figura 22* ilustra un difractograma o patrón de difracción para una muestra de NaCl, donde se indican las diferentes familias de planos (hkl) que contribuyen a que se produzca el fenómeno de difracción mediante la ley de Bragg. Los planos hkl se denotan con números enteros como se ilustra en la *Figura 22*.

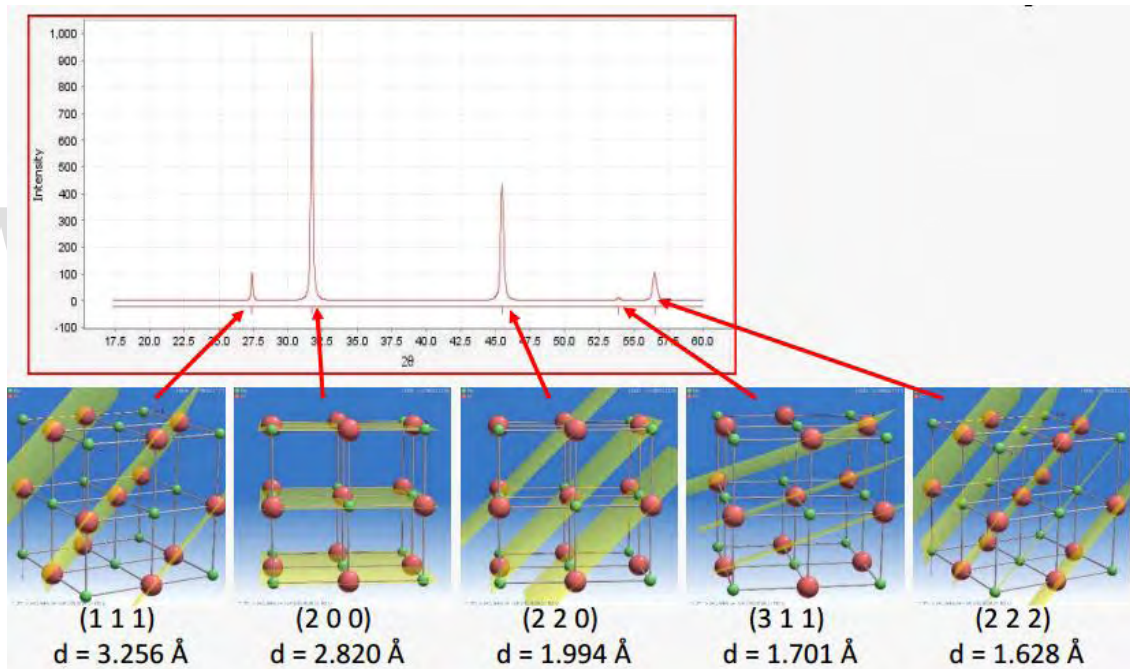


Figura 22. Patrón de difracción para el NaCl obtenido de la base de datos *PDF-2*

Perfil del Máximo de Difracción en función del tamaño del Dominio Cristalino

La información de la microestructura, aspecto que incluye el tamaño de los dominios

Síntesis y Caracterización de nanotubos de carbono obtenidos a partir del coque venezolano, empleando nanopartículas de Ferrita de Níquel ($NiFe_2O_4$) como catalizador.

crystalinos se encuentra contenida en la forma de los máximos del patrón de difracción [47]. El tamaño de los dominios cristalinos se puede obtener a partir del ensanchamiento de los máximos ubicados en posiciones 2θ particulares, mediante la llamada Ecuación de Scherrer [47], ilustrada en la ecuación 3

$$h = 2 \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi} \times \frac{\lambda}{\Lambda \cos \theta}} \quad \text{Ecuación 3}$$

donde,

h = Ancho a media altura, FWHM

Λ = Tamaño de los cristalitos

λ = Longitud de onda

θ = Angulo de Bragg

Para aplicar la ecuación 3, es necesario que el espécimen presente una simetría cúbica y el mismo tamaño en todo el cristal [47]. Para otras formas, Scherrer modifica la ecuación 3 al incluir un factor K que depende de la forma de los cristalitos [47].

$$\beta(2\theta) = \frac{K\lambda}{L \cos \theta} \quad \text{Ecuación 4}$$

donde, $\beta(2\theta)$ se conoce como el ancho integral y se define como el área total del máximo de difracción dividido por la intensidad del máximo [47]. El término L es el tamaño aparente de los cristalitos [47].

En la mayoría de los casos, los cristalitos presentan una distribución de tamaños y de formas. Para sistemas monodispersos, es decir, cristales que presentan la misma

simetría pero diferente tamaño, la ecuación de *Scherrer* es válida como [47].

$$\beta(2\theta) = \frac{\lambda}{\langle L_V \rangle \cos \theta} \quad \text{Ecuación 5}$$

El término $\langle L_V \rangle$ es el tamaño aparente de los cristalitas. Para su determinación es necesario también conocer la función de distribución de tamaños del dominio cristalino mediante Microscopía Electrónica de Transmisión [47]. La ecuación 5 establece una relación inversamente proporcional entre el tamaño del dominio cristalino y el ancho a media altura del máximo de difracción. Se establece que una disminución del tamaño del dominio produce un ensanchamiento de los máximos de difracción como se ilustra en la *Figura 23*

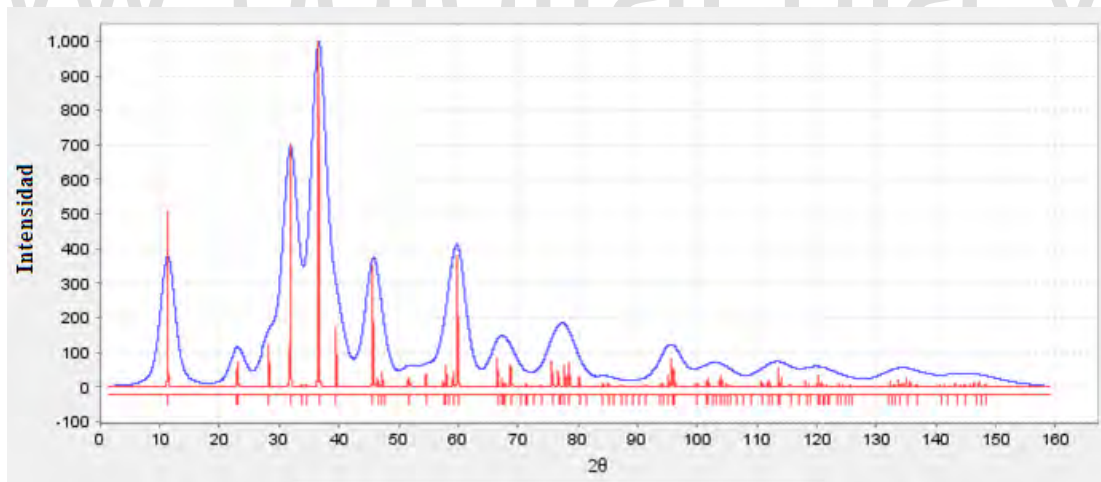


Figura 23. Cambios en el perfil del Máximo de Difracción con disminución del tamaño del Dominio Cristalino [47]

3.6. Espectroscopía Raman [48]

Esta técnica se hace interactuar un haz de luz monocromático con una muestra problema. En principio, las modificaciones sufridas por el haz incidente permiten obtener información sobre la estructura del sistema bajo estudio.

La espectroscopía Raman se basa en un proceso de dispersión inelástica del haz incidente, conocido como dispersión Raman. La dispersión Raman puede producirse de dos maneras: en una de ellas la luz dispersada tiene menor energía que la luz incidente y el efecto se conoce como Raman Stokes. En el segundo, la luz dispersada tiene mayor energía y se le conoce como dispersión Raman Antistokes. La *Figura 24* ilustra los diferentes mecanismos de los efectos Stokes y Anti Stokes. La molécula alcanza momentáneamente un nivel de energía más alto (estado virtual), pero no llega a un estado electrónico excitado. La dispersión Rayleigh se produce cuando no hay un cambio de energía entre la luz incidente y el haz dispersado.

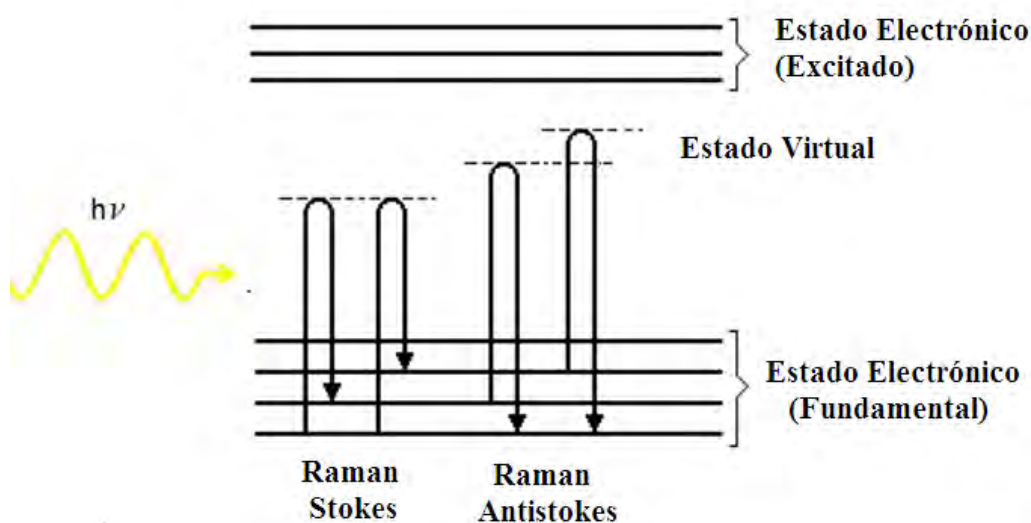


Figura 24. Diagrama Energético de una molécula mostrando el origen de la Dispersión Raman

En la dispersión Raman intervienen dos fotones de energías diferentes, fotón incidente y fotón dispersado. Esta diferencia de energía es debida a un cambio de estado, rotacional o vibracional de la molécula. En la dispersión Raman la energía de la luz incidente no es suficiente para excitar la molécula a un nivel electrónico de mayor energía. Por lo tanto, se produce un cambio en el estado vibracional de la molécula. La dispersión Raman provee información acerca de las propiedades moleculares tales como modos y tipos de vibraciones.

Para que una molécula exhiba el efecto Raman, la luz incidente debe inducir un cambio en la polarizabilidad de la molécula. Por ejemplo, en el caso del dióxido de carbono, el cambio en la polarizabilidad se puede visualizar cualitativamente como un cambio en la forma de la nube electrónica, como se muestra en la *Figura 25*.

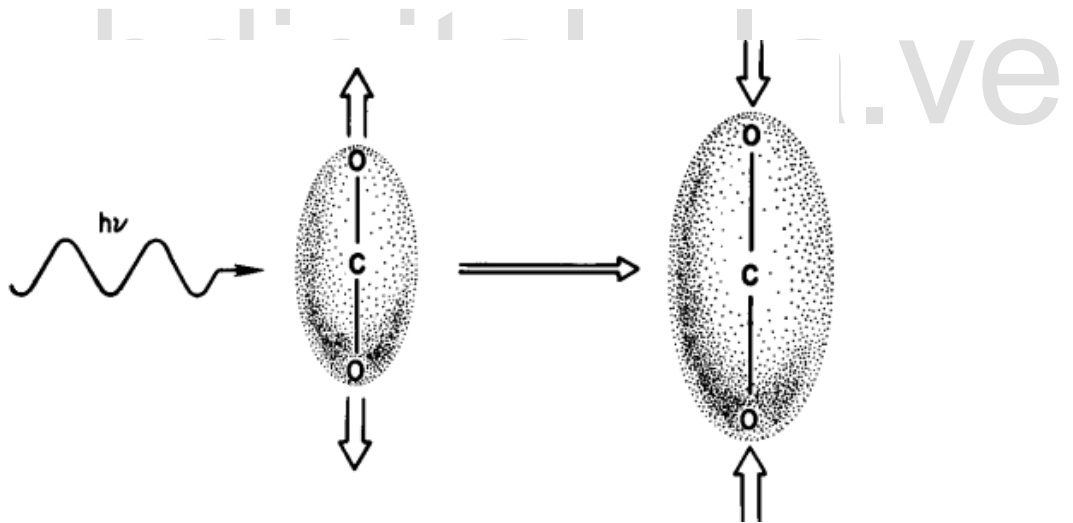


Figura 25. Cambio de polarizabilidad en el Dióxido de Carbono.

Espectroscopía Raman en Materiales de Carbono

Como se indicó anteriormente la espectroscopía Raman es altamente sensible a

Síntesis y Caracterización de nanotubos de carbono obtenidos a partir del coque venezolano, empleando nanopartículas de Ferrita de Níquel (NiFe₂O₄) como catalizador.

enlaces covalentes simétricos, como en el dióxido de carbono, donde el momento dipolar es muy pequeño o nulo. Los enlaces carbono-carbono que componen las diferentes formas alotrópicas del carbono se ajustan a este criterio perfectamente. Esta técnica es capaz de discernir incluso ligeros cambios en la estructura, por lo que es una valiosa herramienta en el estudio de nanomateriales de carbono [49].

Debido al grado de grafitización alcanzado por la muestra, el espectro Raman del material carbonoso exhibe una serie de bandas o picos que varían en intensidad y en posición. La *Figura 26* ilustra el espectro Raman del diamante con estructura tetraédrica. El espectro presenta una banda estrecha a 1332 cm^{-1} , consecuencia de la vibración de enlaces híbridos C-C de tipo sp^3 . Por otro lado, la *Figura 27* presenta el espectro Raman de lo que se puede considerar un cristal de grafito “perfecto” artificial, con bandas en 1581 cm^{-1} y 2710 cm^{-1} respectivamente. Estas absorciones son producto de la vibración de las capas aromáticas (carbono sp^2) en la estructura del grafito. Sin embargo, en todas las muestras naturales de grafito existe un número mayor de bandas que representan el ordenamiento alcanzado.

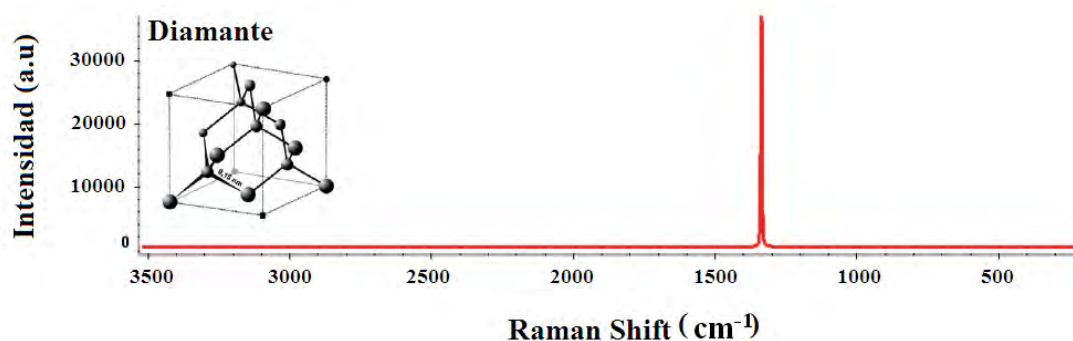


Figura 26. Espectro Raman del Diamante [49]

Las bandas principales del espectro Raman para materiales carbonosos son aquellas que se podrían observar en posiciones 1350, 1500, 1580, 1620, 2450, 2700 y 2900 cm^{-1} , referidas en la literatura como D, G y G' respectivamente [49]

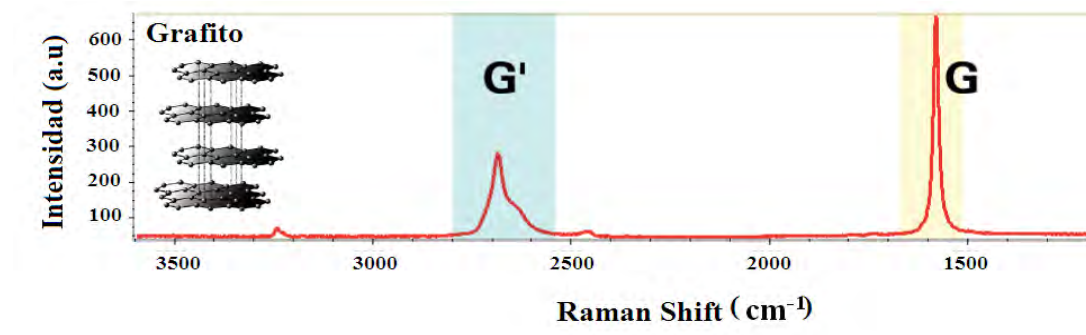


Figura 27. Espectro Raman del Grafito [49]

Descripción de las bandas principales en el espectro Raman en Materiales de Carbono [48]

Banda G [48]

La banda G aparece en la posición 1580 cm^{-1} y corresponde al modo vibracional E_{2g} , es decir, corresponde a la vibración de estiramiento de enlaces híbridos Csp^2 - Csp^2 . La presencia de esta banda es característica de materiales grafiticos que han alcanzado un grado de cristalinidad. En muestras poco grafitizadas como el carbón y la antracita, esta banda se ensancha y disminuye su intensidad, hasta llegar a estar ausente en materiales completamente amorfos.

Banda de defecto o banda D [48]

En los cristales naturales, ocurre la aparición de 3 bandas alrededor de 1350, 1500 y

1620 cm^{-1} . Estas bandas se asignan a “defectos” en la estructura del grafito que se relacionan directamente con el grado de desorden estructural. Las bandas de defecto “D” tienen un origen relacionado con la pérdida de simetría en la molécula, debido al tamaño finito de los cristales de grafito, o por la vibración de estiramiento en los enlaces híbridos de tipo sp^2 y sp^3 de los átomos de carbono.

La intensidad de la banda ubicada en 1350 cm^{-1} disminuye, con el aumento de los planos aromáticos.

La banda que se encuentra en la posición 1620 cm^{-1} aparece como un hombro en la banda G y es consecuencia del estiramiento de enlaces carbono-carbono de distinta hibridación Csp^2 - Csp^3 , citando como ejemplo el diamante nanocristalino ilustrando su espectro Raman en la *Figura 28*.

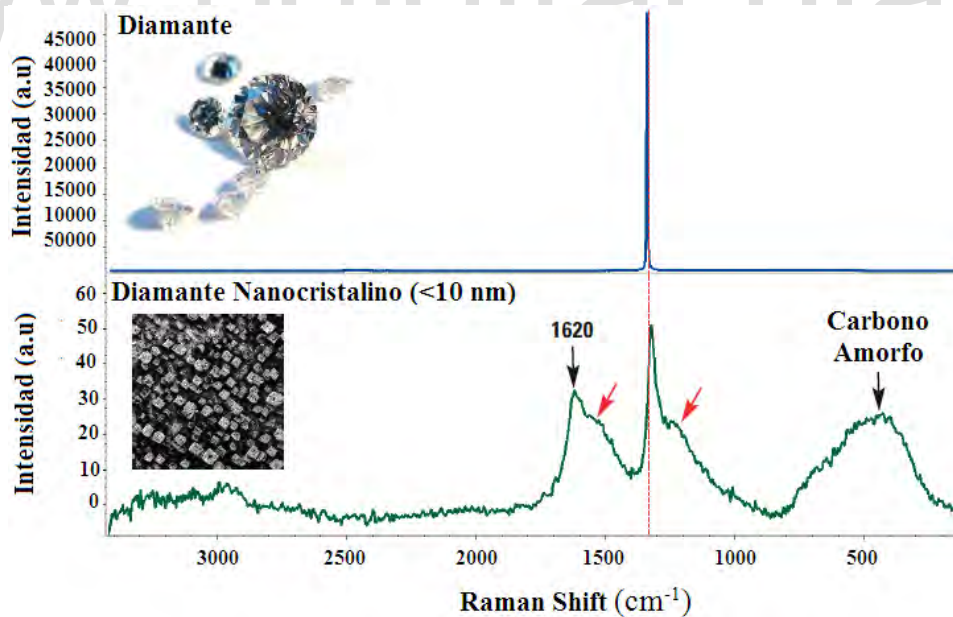


Figura 28. Comparación entre espectros Raman del Diamante con diferente tamaño de partícula [49]

La banda ubicada aproximadamente en 1500 cm^{-1} está presente en material carbonoso mal ordenado como una banda muy ancha. Se atribuye a los defectos fuera del plano aromático, como estructuras de carbonos tetraédricos, moléculas orgánicas, fragmentos o grupos funcionales [48]

Bandas G' [48]

Las bandas ubicadas en 2450 , 2700 y 2900 cm^{-1} corresponden a sobretonos de las bandas anteriormente mencionadas. Estas bandas han sido menos estudiadas debido, entre otras cosas, a la baja relación señal-ruido en este rango del espectro.

Espectros Raman de Grafeno, Nanotubos y Nanofibras de Carbono [49]

El grafeno se considera como el bloque de construcción básico para elaboración de formas alotrópicas del carbono como el grafito, nanotubos, fullerenos y nanofibras.

La comparación de los espectros Raman del grafito y grafeno se ilustra en la *Figura 29*. Ambos espectros son similares, la principal diferencia se muestra en la intensidad de la banda G', la cual presenta mayor intensidad en el grafeno.

Los nanotubos de carbono de pared simple (*SWCNTs*) o de pared múltiple (*MWCNTs*) son esencialmente láminas de grafeno enrolladas sobre sí misma. La diferencia principal entre los espectros Raman del grafeno y los nanotubos se presenta con la aparición de la Banda D.

Los *SWCNTs* y *MWCNTs* pueden diferenciarse entre sí mediante la aparición de un modo de vibración correspondiente a la expansión y contracción del nanotubo de pared simple (*SWCNTs*). Esta banda se denomina *RBM* y aparece por debajo de 500

cm^{-1} . Esta banda disminuye en intensidad hasta estar ausente a medida que aumenta el número de cilindros concéntricos. Estas diferencias se ilustran en la *Figura 30*. Los nanotubos de pared simple (SWCNTs) de naturaleza metálica o semiconductor también pueden diferenciarse mediante Raman, a partir de la forma de la banda G.

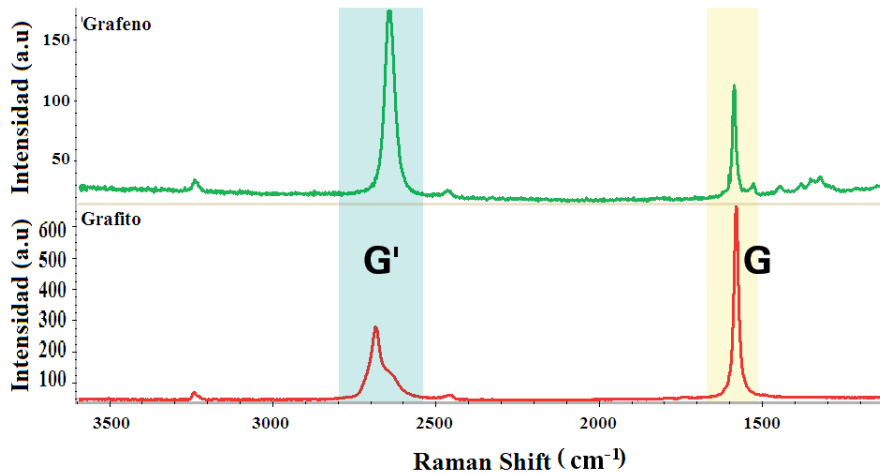


Figura 29. Comparación de los espectros Raman del Grafeno y Grafito [49]

La caracterización Raman para nanofibras de carbono (CNFs) ha sido poco estudiada como lo indica Wang y colaboradores [50]. Pero estas estructuras al estar constituidas por átomos de carbono con hidridación sp^2 , presentarían las mismas bandas de vibración G y D que se estudiaron con anterioridad.

Wang y colaboradores [50] realizaron estudios mediante espectroscopía Raman para nanofibras de carbono obtenidas por pirólisis del poliacrilonitrilo (PAN) empleando la técnica de *Electrospinning*. En el espectro Raman de la *Figura 31* se observan las bandas características de los materiales carbonosos (bandas D y G) centradas en 1360 cm^{-1} y 1590 cm^{-1} respectivamente. Las nanofibras fueron obtenidas a diferentes temperaturas de pirólisis, lo que permite indicar que el posicionamiento de las bandas no cambia con el aumento de la temperatura. Por el contrario, la intensidad de las

mismas presentan cambios con el aumento de la temperatura de pirólisis, concluyendo, que se obtiene un mejor grado de ordenamiento de las estructuras gráficas con el aumento de la temperatura, debido a una disminución de la intensidad de la banda relacionada al desorden, banda D.

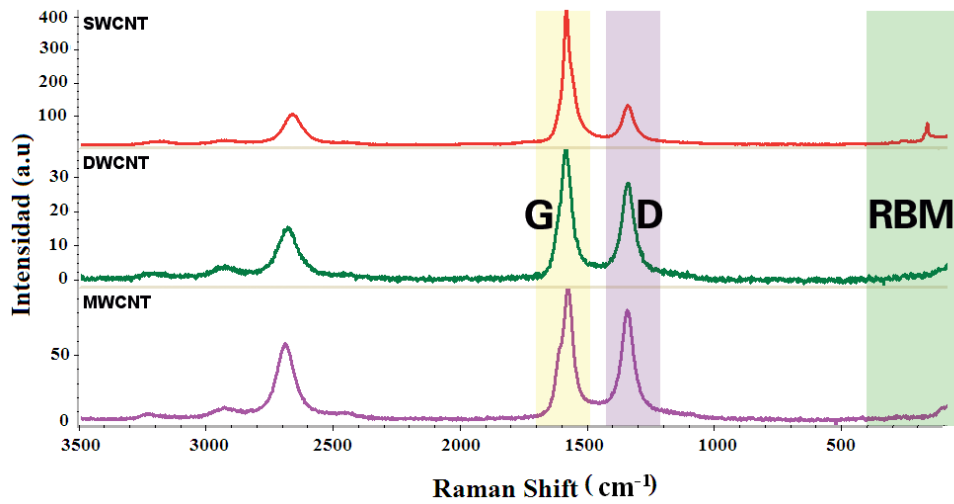


Figura 30. Comparación de espectros Raman de los nanotubos de carbono *SWCNTs*, *DWCNTs* y *MWCNTs* [49]

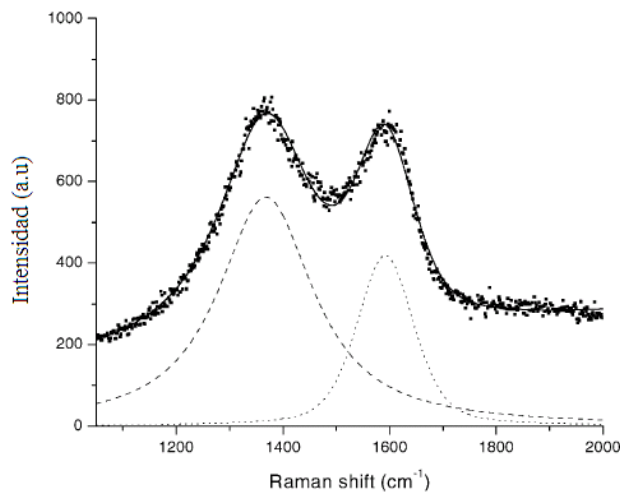


Figura 31. Espectro Raman de nanofibras de carbono obtenidas a 1073 K [50]

El grado de ordenamiento del material carbonoso se indica mediante el parámetro R el cual establece una relación inversamente proporcional entre las intensidades integradas de las bandas D y G, como lo establece la ecuación 6. El valor del parámetro R puede variar de 2.2 a 0.2; presentando un mayor ordenamiento cuando R se aproxima a 0.2 [51].

$$R = I_D/I_G \quad \text{Ecuación 6}$$

www.bdigital.ula.ve

CAPÍTULO 4

HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

4.1. HIPÓTESIS

La gasificación del coque de petróleo en monóxido de carbono (CO) con hidróxido de potasio (KOH) y nanopartículas de NiFe_2O_4 , puede ser una alternativa para la síntesis de nanomateriales basados en carbono a partir del Coque, un residuo de la industria petrolera.

4.2. OBJETIVOS

4.2.1. Objetivo General

- Obtener filamentos nanocarbonosos a partir de la gasificación del coque de petróleo con hidróxido de potasio (KOH) y nanopartículas de ferrita de níquel.

4.2.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar nanopartículas de NiFe_2O_4 mediante descomposición térmica.
- Emplear el tratamiento hidrotérmico para homogenizar el coque de petróleo, el hidróxido de potasio (KOH) y el óxido de hierro sintetizado.
- Determinar la temperatura óptima de crecimiento de los filamentos nanocarbonosos en el Tratamiento Térmico
- Caracterizar los materiales sintetizados mediante: Microscopía Electrónica de Barrido (*SEM*), Microscopía Electrónica de Transmisión (*TEM*), Difracción de Rayos X (*DRX*), Espectroscopía Raman y Magnetometría de Muestra Vibrante (*VSM*), entre otras.

CAPÍTULO 5

DISEÑO EXPERIMENTAL

5.1. Síntesis de Nanopartículas de NiFe_2O_4 por descomposición térmica.

5.1.1. Montaje Experimental

Para la síntesis de nanopartículas de NiFe_2O_4 se empleó: una manta de calefactora (Glas-COL), una plancha de calentamiento (VWR Scientific), un matraz de tres bocas de 250 mL (Pyrex), un condensador de Liebig (Vigreux), un agitador magnético, una termocupla, un esmeril macho con goma, un tubo de vidrio con angulación de 90° , una bombona de Argón, una trampa de gases, una bomba de vacío, pipeta graduada de $(5,0 \pm 0,1 \text{ mL})$ y un cilindro graduado de $(50,0 \pm 0,1 \text{ mL})$.

La *Figura 32* ilustra el diagrama del montaje experimental empleado en la síntesis.

5.1.2. Preparación de Nanopartículas de Ferrita de Níquel (NiFe_2O_4) [16]

En un matraz de 250 mL (Pyrex) provisto de agitador magnético se adicionaron las siguientes cantidades estequiométricas de reactivos:

0,71 g (2 mmol) de acetilacetato de hierro $\text{Fe}(\text{acac})_3$; 0,27 g (1mmol) de acetilacetato de níquel $\text{Ni}(\text{acac})_2$; 2,87 g (10 mmol) de 1,2-hexadecanodiol (Hex-diol); 1,9 mL (6 mmol) de Ácido Oleico; 2,8 mL (6 mmol) de Oleilamina y 40 mL de Benciléter.

La procedencia y grado de pureza de los reactivos utilizados en esta sección se ilustran en la *Tabla 3*. Las cantidades estequiométricas empleadas fueron tomadas del trabajo de *Sun y colaboradores* [16] y son ilustradas en la *Tabla 4*.

Tabla 3. Características de los reactivos empleados en el proceso de síntesis de Nanopartículas de NiFe₂O₄

REACTIVOS	MARCA	GRADO DE PUREZA (%)
Fe(acac) ₃	Sigma-Aldrich	99,95
Ni(acac) ₂	Sigma-Aldrich	95,00
1,2-Hexadecanodiol	Sigma-Aldrich	90,00
Ácido Oleico	Merck	100,00
Oleilamina	Sigma-Aldrich	70,00
Benciléter	Sigma-Aldrich	98,00
Etanol	Sigma-Aldrich	99,80
Hexano	Merck	95,00

El calentamiento se inicia bajo atmósfera de Argón (Ar) hasta alcanzar los 200 °C, manteniendo la temperatura y el flujo del gas constantes por un tiempo de 30 min (periodo de nucleación) [16]. Transcurrido el tiempo, se detiene el suministro de gas y se aumenta la temperatura hasta 300 °C manteniéndose constante durante 30 min (periodo de crecimiento) [16]. Finalmente, se detiene el calentamiento.

Tabla 4. Cantidades estequiométricas empleadas en la síntesis de NiFe₂O₄ de acuerdo al trabajo realizado por Sun y colaboradores [16]

REACTIVOS	η^* (mmol)	δ (g/mL)	PM (g/mol)	Pureza (%)	Mc (g)	Vc (mL)
Fe(acac) ₃	2,0	-	353,17	99,95	0,71	-
Ni(acac) ₂	1,0	-	256,91	95,00	0,27	-
1,2-Hexadecanodiol	10,0	-	258,44	90,00	2,87	-
Ácido Oleico	6,0	0,895	282,46	100,00	-	1,89
Oleilamina	6,0	0,813	267,49	70,00	-	2,82
NiFe ₂ O ₄	-	-	234,37	-	-	-

donde: η (moles), δ (densidad), PM (peso molecular), Mc (masa calculada), Vc (volumen calculado)

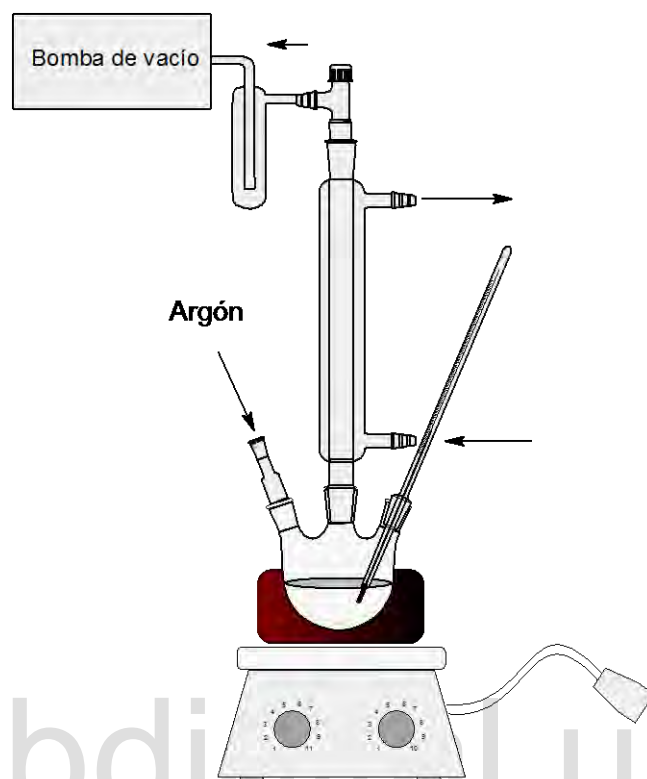


Figura 32. Diagrama del montaje experimental empleado en la síntesis de Nanopartículas de ferrita de níquel (NiFe_2O_4)

Las nanopartículas en polvo se separan de la solución con lavados de etanol (Sigma-Aldrich). El lavado se realizó con cuatro porciones de 10 mL de etanol a 1000 rpm.

El cambio en la coloración de la solución madre se puede apreciar en la *Figura 33*. El tubo de centrifuga marcado con el número 1 contiene los primeros 10 mL de etanol junto con la solución madre.

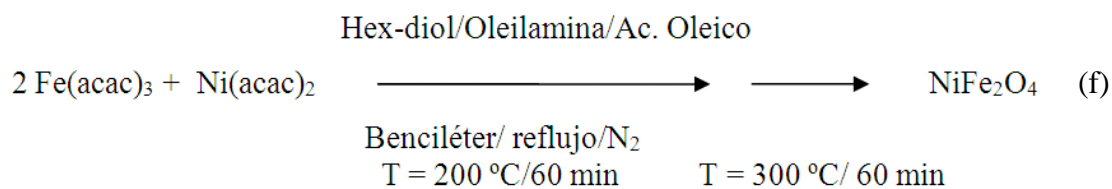
El tubo número 3 ilustra una decoloración de la solución madre con los lavados posteriores. Por último, cuando el etanol agregado permanece incoloro, se elimina por

decantación y el tubo se introduce en una estufa a 90 °C por 12 horas para su secado (ver tubo número 2).



Figura 33. Purificación del óxido de hierro y níquel obtenido

El rendimiento de reacción se obtiene a partir de la reacción (f):



donde, 2 moles de Fe(acac)_3 reaccionan estequiométricamente con 1 mol de Ni(acac)_2 para obtener 1 mol de NiFe_2O_4 .

La cantidad esperada de producto se obtiene a partir de la ecuación 7:

$$g(\text{esperado}) = \frac{g\text{Fe}(\text{acac})_3 \times \text{PMNiFe}_2\text{O}_4}{\text{PMFe}(\text{acac})_3 \times 2} \quad \text{Ecuación 7}$$

Las cantidades pesadas de los precursores, el aspecto físico del producto de reacción, la actividad magnética y el rendimiento esperado se presentan en la *Tabla 5*. El producto obtenido con un rendimiento promedio de 65,8 %, es un polvo de color negro con propiedades magnéticas características del óxido de hierro de interés [16]. Se le asigna los códigos A1 (Experiencia 1), A2 (Experiencia 2) y A3 (Experiencia 3) para la caracterización posterior. La muestra A4 no se emplea para caracterización.

Tabla 5. Cantidad de reactivos, rendimiento y observaciones experimentales en la síntesis de NiFe₂O₄

	Número de experiencias			
	1	2	3	4
g Fe(acac) ₃	0,7241 ± 0,0001	0,7220 ± 0,0001	0,7324 ± 0,0001	0,7224 ± 0,0001
g Ni(acac) ₂	0,2740 ± 0,0001	0,2820 ± 0,0001	0,2793 ± 0,0001	0,2731 ± 0,0001
g C ₁₆ H ₃₄ O ₂	2,8878 ± 0,0001	2,9084 ± 0,0001	2,9527 ± 0,0001	2,9080 ± 0,0001
mL C ₁₈ H ₃₇ N	2,8 ± 0,1	2,8 ± 0,1	2,8 ± 0,1	2,8 ± 0,1
mL C ₁₈ H ₃₄ O ₂	1,9 ± 0,1	1,9 ± 0,1	1,9 ± 0,1	1,9 ± 0,1
g Experimental	0,1462 ± 0,0001	0,1624 ± 0,0001	0,1587 ± 0,0001	0,1659 ± 0,0001
g Esperado	0,2403	0,2396	0,2430	0,2397
Rendimiento (%Rx)	60,84	67,78	65,31	69,21
Aspecto físico (producto)	Polvo de color negro	Polvo de color negro	Polvo de color negro	Polvo de color negro
Actividad magnética	Si presenta	Si presenta	Si presenta	Si presenta

donde: C₁₆H₃₄O₂ [1,2-hexadecanodiol] ; C₁₈H₃₇N [Oleilamina] ; C₁₈H₃₄O₂ [Ac. Oleico]

5.2. Tratamiento Hidrotérmico

Las mezclas sometidas a este tipo de tratamiento (altas temperaturas y presiones) en ocasiones se transforman en productos distintos al material de partida, por cambios en las propiedades del agua, por ejemplo, el agua a temperatura ambiente y presión atmosférica se comporta como un solvente polar, pero a altas temperaturas y altas presiones aumenta la solubilidad del agua en compuestos apolares, es decir, se comporta como un solvente no polar orgánico [52].

Con este método sólo se busca homogenizar los reactivos para el tratamiento térmico posterior y aumentar la superficie de contacto, por lo que no se emplean elevadas temperaturas. Se realiza un seguimiento de las fases cristalinas de los reactivos mediante Difracción de Rayos X para confirmar que no ocurren cambios de las mismas durante el tratamiento hidrotérmico.

5.2.1. Montaje Experimental

El equipo está constituido de un autoclave de acero inoxidable (KH-100) de capacidad de 100 mL, un recipiente de teflón con tapa enroscable, una termocupla, una cinta de calentamiento (TBIH051 $T_{\text{máx}} = 760$ °C), un controlador de temperatura (Digi-Sense), una plancha de calentamiento (VWR Scientific), y un agitador magnético.

El montaje experimental para el tratamiento hidrotérmico se ilustra en la *Figura 34*

La *Figura 35* ilustra el montaje del equipo de tratamiento hidrotérmico en el *Laboratorio de Física de la Materia Condensada (LFMC- IVIC)*.



Figura 34. Reactor (KH-100) para síntesis hidrotérmica



Figura 35. Montaje experimental para tratamiento hidrotérmico

5.2.2. Reactivos

En Venezuela, el coque se produce en el Complejo Refinador de Paraguaná (Cardón y Amuay) y en los Complejos Mejoradores de Crudo de Petrozuata, Cerro Negro, Sincor y Hamaca (Jose, Estado Anzoátegui) [53]. Las muestras son suministradas por PDVSA-Intevep reservándose el lugar de procedencia. Por petición del instituto

PDVSA-Intevep no se realiza tratamiento previo al coque de petróleo (C20).

El Laboratorio de Física de la Materia Condensada (LFMC-IVIC) cuenta con distintos tipos de muestras de coque, del mismo lugar de procedencia pero con diferente tamaño de partícula como se ilustra en la *Tabla 6*. De acuerdo con *Specht y colaboradores* [12] el grado de reducción de los minerales de hierro y por consiguiente la producción de CO aumenta con el decrecimiento del tamaño de partícula, por tal motivo, en este trabajo se emplea la muestra de coque de petróleo tamizado con rejillas de 20 μm (C20).

Tabla 6. Muestras de coque de petróleo disponibles en el LFMC-IVIC

CÓDIGO DE MUESTRA	Tamaño de tamiz (μm)
C20	20
C50	50
C100	100
C200	200
C300	300
C500	500

Además del coque (C20), también se emplearon en este apartado los óxidos de hierro y níquel sintetizados en el apartado 5.1, y el hidróxido de potasio (KOH). La procedencia y el grado de pureza se ilustran en la *Tabla 7*.

Tabla 7. Reactivos empleados en el Tratamiento Hidrotérmico

REACTIVOS	PROCEDENCIA	GRADO DE PUREZA (%)
C20	PDVSA- Intevep	-
A1, A2, A3 y A4	Apartado 3.1	-
KOH	Merck	84,00

5.2.3. Procedimiento Experimental

La muestra C20 se mezcló en una proporción 3:1:1 con el hidróxido de potasio y la muestra A1, junto con 25 mL de agua destilada en el recipiente de teflón ilustrado en la

Figura 34. Se emplearon las proporciones usadas en el trabajo de *Briceño y colaboradores* [10] con estas cantidades se obtuvieron filamentos nanocarbonosos.

A la mezcla se adiciona un agitador magnético, se sella y se introduce dentro del reactor metálico (KH-100). La mezcla se somete a calentamiento y agitación constante por espacio de 150 minutos a 200 °C.

La *Figura 36* ilustra el aspecto final de la mezcla observándose homogenización. Se evapora el agua y se seca el sólido a 90 °C por un tiempo de 12 horas, y finalmente se pesa. Se repite el mismo procedimiento para los óxidos A2, A3 y A4.



Figura 36. Apariencia final de la mezcla sometida a tratamiento hidrotérmico

La mezcla (C20/KOH/A1) antes del tratamiento presenta consistencia heterogénea. El

agua y el KOH son de naturaleza polar, e insolubles en C20 y en A1. Luego del tratamiento, se obtienen muestras de consistencia homogénea y de color negro como se aprecia en la *Figura 36*. Este resultado se logra reproducir excepto en la experiencia número 4, donde se emplea sólo la mitad de cada reactivo (C20/KOH y A4) como se muestra en la *Tabla 8*. Al adicionar agua a la mezcla en un punto se restablece la condición inicial de heterogeneidad. El producto obtenido es un polvo de color negro de consistencia homogénea, y se denota con los códigos B1, B2 y B3 para posterior caracterización.

Tabla 8. Cantidades de reactivos y observaciones experimentales del tratamiento hidrotérmico

	Número de experiencias			
	A1	A2	A3	A4
gNiFe ₂ O ₄	0,0930 ± 0,0001	0,0982 ± 0,0001	0,0987 ± 0,0001	0,0511 ± 0,0001
gC20	0,3027 ± 0,0001	0,3212 ± 0,0001	0,3061 ± 0,0001	0,1624 ± 0,0001
gKOH	0,1210 ± 0,0001	0,1454 ± 0,0001	0,1341 ± 0,0001	0,0786 ± 0,0001
VmL de H ₂ O	25,0 ± 0,1	25,0 ± 0,1	25,0 ± 0,1	12,5 ± 0,1
pH inicial	12,25	12,89	12,73	11,87
pH final	12,06	12,10	12,09	11,42
Apariencia de la mezcla antes del tratamiento	Mezcla heterogénea constituida por 2 fases una sólida y otra líquida	Mezcla heterogénea constituida por 2 fases una sólida y otra líquida	Mezcla heterogénea constituida por 2 fases una sólida y otra líquida	Mezcla heterogénea constituida por 2 fases una sólida y otra líquida
Apariencia de la mezcla después del tratamiento	Mezcla homogénea de color negro	Mezcla homogénea de color negro	Mezcla homogénea de color negro	Mezcla heterogénea de 2 fases una sólida y otra líquida
Apariencia final	Polvo de color negro	Polvo de color negro	Polvo de color negro	No se emplea para el apartado posterior.

5.3. Tratamiento Térmico

En esta sección primeramente se realizó una calibración el horno (EIMER AMEND) de modo de definir las temperaturas de trabajo y emplear las que se encuentren por encima 600 °C [36]. Posteriormente se estima la cantidad de gas liberado para las mezclas C20/KOH y C20/KOH/A1 variando la temperatura de reacción. Para conocer efectivamente como varía la gasificación en función de la temperatura, lo ideal es detectar el contenido de CO en la salida del reactor, variando la temperatura en función del tiempo [54]. Pero a falta de un detector de CO, se realiza un seguimiento mediante Análisis de Dispersión de Energía de Rayos X (EDX) [55] para establecer cuáles son los elementos afectados durante la gasificación entre el C20 con KOH y durante la gasificación de las muestras B1, B2 y B3.

5.3.1. Montaje Experimental

Para el tratamiento térmico se emplearon: un tubo de cuarzo de 60 cm de largo por 2 cm de diámetro (Pyrex), un adaptador de cuarzo de tres entradas (ver *Figura 37*), con diámetro similar al tubo de cuarzo, un horno (EIMER AMEND – 19590 °F) ilustrado en la *Figura 37*, una bombona de gas nitrógeno (N₂), mangueras, una campana extractora de gases, una termocupla y controlador de temperatura (Digi-Sense).

5.3.2. Reactivos

En este apartado se emplea la muestra B1. Para la experiencia se emplean las tres (03) muestras obtenidas en el apartado 3.2.3

5.3.3. Procedimiento Experimental

Las máximas temperaturas de trabajo que alcanza el horno EIMER AMEND son de:

Síntesis y Caracterización de nanotubos de carbono obtenidos a partir del coque venezolano, empleando nanopartículas de Ferrita de Níquel (NiFe₂O₄) como catalizador.

600 °C, 750 °C y 960 °C respectivamente, por lo tanto, las muestras obtenidas en el apartado 5.2 se trabajaron a mencionadas temperaturas. Según *Specht y colaboradores* [12], los óxidos de hierro también gasifican coque, por lo que, se estudiaron muestras con ausencia de ferrita de níquel (muestras A1, A2 y A3).

a) *Gasificación del coque de petróleo (C20) con hidróxido de potasio (KOH)*

Se introduce en el tubo de cuarzo la mezcla C20 /KOH en proporción másica 3:1, manteniendo la proporción de B1. Posteriormente se adapta el tubo en forma de Y. Por un extremo se ajusta la entrada del gas nitrógeno (N₂) y por el otro, la salida.

Se suministra al sistema gas (N₂) durante 5 minutos a 40 psi, para remover el oxígeno presente y evitar combustión del coque. Posteriormente, se eleva la temperatura hasta alcanzar los 600 °C manteniéndose constante por un tiempo de 120 minutos.

Transcurrido el tiempo de reacción, el horno alcanza la temperatura ambiente bajo flujo de N₂ y se registra el peso final. Se repite el mismo procedimiento para las temperaturas de 750 °C y 960 °C respectivamente.



Figura 37. Montaje experimental empleado en el tratamiento térmico (Horno imagen izquierda) y tubo de cuarzo con adaptador (imagen derecha)

b) *Gasificación de la muestra B1 (C20/KOH/A1)*

Las muestras B1 previamente pesada, se introduce en el tubo de cuarzo. Primeramente se deja circular el gas dentro del dispositivo a temperatura ambiente por un tiempo de 5 minutos a 40 psi. Posteriormente se ajusta la temperatura a 600 °C y se mantiene constante durante 120 minutos. El horno alcanza nuevamente la temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno. El contenido se pesa y se almacena en viales para posterior caracterización.

El mismo procedimiento se repite para la muestra B2 a 750 °C y B3 a 960 °C.

El sólido obtenido en las tres experiencias aparentemente no sufre cambios, es un polvo negro de consistencia homogénea. En todas las experiencias se registra pérdida en peso de mezclas KOH/C20 y la muestra B1 como se indica en la *Tabla 9*.

Tabla 9. Gasificación del coque con KOH y B1

Mezclas	Temp. Reacción	Peso inicial	Peso final	Pérdida de peso
C1A	600 °C	(0,4026 ± 0,0001)g	(0,3741 ± 0,0001) g	(0,0285 ± 0,0001) g
C1B	600 °C	(0,5052 ± 0,0001) g	(0,4612 ± 0,0001) g	(0,0440 ± 0,0001) g
C2A	750 °C	(0,3910 ± 0,0001) g	(0,3314 ± 0,0001) g	(0,0596± 0,0001) g
C2B	750 °C	(0,5438 ± 0,0001) g	(0,4410 ± 0,0001) g	(0,1028 ± 0,0001) g
C3A	960 °C	(0,3956 ± 0,0001) g	(0,2797 ± 0,0001) g	(0,1159 ± 0,0001) g
C3B	960 °C	(0,5195 ± 0,0001) g	(0,3061± 0,0001) g	(0,2134 ± 0,0001) g

La *Tabla 9* permite relacionar la cantidad gasificada de coque empleando únicamente KOH (muestras C1A, C2A y C3A) y por otro lado, la mezcla KOH con el catalizador (muestras C1B, C2B y C3B). En cada intervalo de temperatura, la gasificación aumenta cuando se adicionan A1, A2 y A3 a las mezclas C1A, C2A y C3A. No es

posible definir si el gas generado es únicamente monóxido de carbono. Como se menciona en el apartado 5.3, el análisis *EDX* permite estimar la presencia y la cantidad de cada elemento de la muestra, por lo tanto, su variación antes y después de la experiencia. Una disminución en el porcentaje de carbono (C), y de otros elementos como el azufre (S) y el vanadio (V) supone la formación de gases como óxidos de azufre (SO₂) o descomposición de óxidos de vanadio [54, 56, 57]

5.4. Técnicas de Caracterización

Las muestras obtenidas en los diferentes apartados y resumidas en la *Tabla 10* se caracterizan de modo de precisar la posible formación de los compuestos de interés. Para este fin, se realizan estudios de Dispersión de Energía de Rayos X (*EDX*), Microscopía Electrónica de Barrido (*SEM*), Microscopía Electrónica de Transmisión (*TEM*), Magnetometría de Muestra Vibrante (*VSM*) y Difracción de Rayos X para Muestras Policristalinas (*DRX*) y Espectroscopía *Raman*.

Tabla 10. Códigos de identificación de muestras

C20	Coque de petróleo (tamiz de 20 µm)
A1	Ferrita de Níquel (Experiencia 1)
A2	Ferrita de Níquel (Experiencia 2)
A3	Ferrita de Níquel (Experiencia 3)
B1	Tratamiento Hidrotérmico (apartado 5.2)
B2	Tratamiento Hidrotérmico (apartado 5.)
B3	Tratamiento Hidrotérmico (apartado 5.2)
C1B	Tratamiento térmico a 600 °C
C2B	Tratamiento térmico a 750 °C
C3B	Tratamiento térmico a 960 °C

La muestra C1B que se menciona en la *Tabla 10* se obtiene del tratamiento térmico de la muestra B1 a 600 °C. Las muestras C2B y C3B se obtienen de las muestras B2 y B3, sometidas a temperaturas de 750 °C y 960 °C respectivamente.

Síntesis y Caracterización de nanotubos de carbono obtenidos a partir del coque venezolano, empleando nanopartículas de Ferrita de Níquel (NiFe₂O₄) como catalizador.

5.4.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Dispersión de Energía de Rayos X (EDX)

Las micrografías SEM y el análisis químico EDX fueron obtenidos en un microscopio SEM modelo Quanta 200F Marca Fei, del Instituto Zuliano de Investigaciones Tecnológicas (INZIT) ilustrado en la *Figura 38*. El procesamiento de imágenes se realizó con el software *ImagenJ* [58] el cual es un software de procesamiento de imágenes de dominio público programado en *Java* y desarrollado en el *National Institutes of Health* [58]



Figura 38. Microscopio Electrónico de Barrido (Quanta 200F- INZIT)

5.4.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

El tamaño y morfología de las partículas fue examinada en un microscopio electrónico de alta resolución JEOL JEM 2100 con filamento de Hexaboruro de Lantano BL₆ a 200 kV de aceleración, ubicado en *PDVSA-Intevep*. El procesamiento de imágenes también se realizó con el software *ImagenJ* [58]. El análisis estadístico referente al conteo de partículas se realizó con el software *Origin8* [59]



Figura 39. Microscopio Electrónico de Transmisión (JEOL JEM 2100 PDVSA-Intevep)

5.4.3. Magnetometría de Muestra Vibrante (VSM)

Las curvas de histéresis se obtuvieron en un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) construido en el Laboratorio de Física de la Materia Condensada del IVIC, a temperatura ambiente (299 K) y un campo magnético variable de 0,5 Tesla. Las curvas de histéresis fueron graficadas con el software *Origin8* [59]

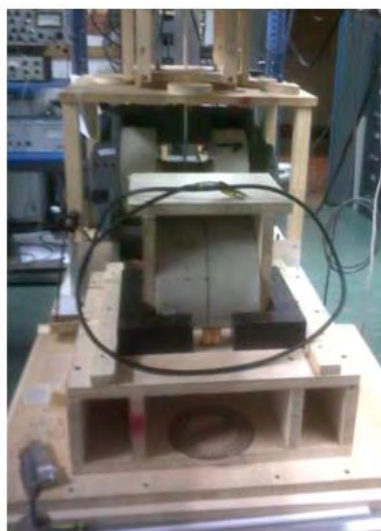


Figura 40. Magnetómetro de Muestra Vibrante (Fabricado en el LFMC-IVIC)

5.4.4. Difracción de Rayos X para Muestras Policristalinas (DRX)

El registro de los patrones de difracción se lleva a cabo empleando los difractómetros:

Difractómetro PANalytical con geometría Bragg-Brentano. Este equipo emplea radiación de cobre $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$), trabajando a 40 kV de tensión y 30 mA de intensidad. Los patrones obtenidos muestran una resolución de 0,02 en 2θ y un barrido desde 10° hasta 70° a 10 seg/paso. El difractómetro se encuentra ubicado en la Universidad de Montpellier-Francia.



Figura 41. Difractómetro de Polvo (PANalytical-U.Montpellier)

Difractómetro *SIEMENS* D5005 con geometría Bragg- Brentano. Este difractómetro emplea radiación de cobre $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$), trabajando a 40 kV de tensión y 30 mA, con un tiempo de paso de unos 15 segundos y se encuentra ubicado en el Laboratorio de Cristalografía, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes. Los patrones obtenidos muestran una resolución de 0,02 en 2θ y un barrido desde 10° hasta 80° .

Los difractogramas obtenidos fueron procesados con el software cristalográfico

WinPLOTTR [60].

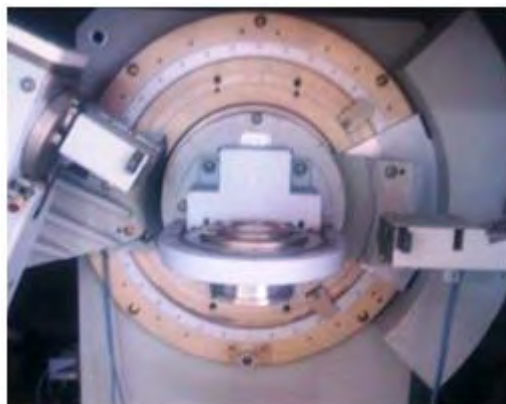


Figura 42. Difractómetro de Polvo (SIEMENS D5005-ULA)

5.4.5. Espectroscopía Raman

El registro del espectro se realizó en un espectrómetro Dilor XY- 800, trabajando a una longitud de onda de 632,8 nm y una intensidad de 120 μ W.



Figura 43. Espectrómetro Raman Dilor XY- 800 (Universidad de Montpellier)

CAPÍTULO 6

RESULTADOS

www.bdigital.ula.ve

6.1. Caracterización de la Ferrita de Níquel (NiFe_2O_4)

El método de síntesis empleado para obtener la ferrita de níquel es el de Descomposición Térmica. Como se indicó anteriormente, este método produce nanopartículas monodispersas. Una manera de evaluar este tipo de distribución es mediante el estudio de imágenes obtenidas mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (*TEM*)

6.1.1. Microscopía Electrónica de Transmisión (*TEM*)

Las micrografías *TEM* de la muestra A3 se presentan en la *Figura 44*.

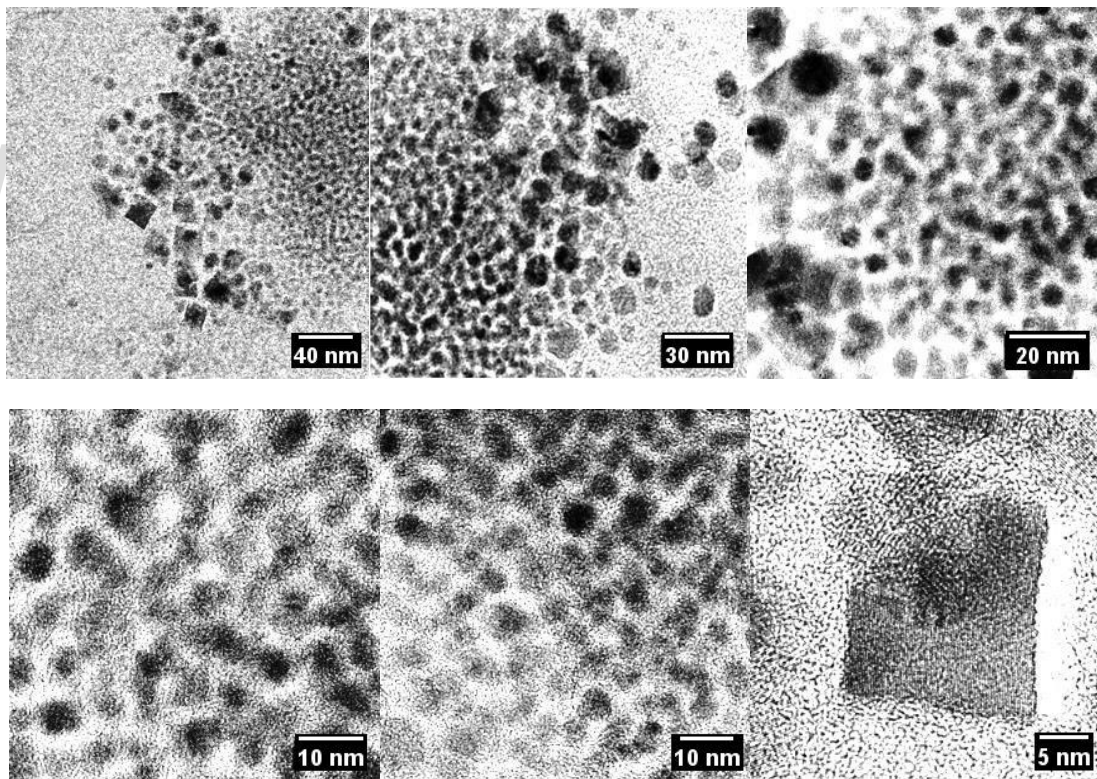


Figura 44. Micrografías *TEM* obtenidas de la muestra A3

Las partículas presentan tanto geometría esférica como cúbica, no se observan conglomeradas y presentan aparentemente la misma morfología en todas las imágenes, lo que indica que son monodispersas [10, 16]

Estos resultados en primera instancia sugieren que el uso de surfactantes como el ácido oleico y la oleilamina son adecuados para obtener partículas monodispersas [16].

La determinación del tamaño se realizó para un total 557 partículas. Para que el tamaño de partícula obtenido sea representativo se requiere el conteo de 500 a 1000 partículas [61].

El conjunto de datos se ordena en forma ascendente y posteriormente se agrupan en intervalos de clase. El número de intervalos de clase se obtiene a partir de la ecuación de Sturges [62], ver ecuación (8).

$$\text{Número de Clases} = 1 + 3,3 \text{ Log (N)}$$

Ecuación 8

donde, (N) representa el número de medidas. Para un total de 557 partículas el número de clases sugerido es de 10.

La *Tabla 11* presenta los intervalos de clase con un ancho de 1,5 nm. La variable d^* corresponde al centro del intervalo o diámetro promedio, f es la frecuencia absoluta o número de partículas contabilizadas en cada intervalo de clase.

Conociendo los parámetros: frecuencia acumulada (f_{acu}) y porcentaje acumulado (%), se obtiene el porcentaje de frecuencia acumulada ($f_{acu}\%$) [62]. Esta variable indica que el 65,9 % de la población de A3 presenta un diámetro comprendido entre (3 a 6)

nm.

Tabla 11. Intervalos de clase y frecuencia de la distribución de tamaños del A3.

Intervalo de clase(nm)	$d^*(nm)$	f	$f(acu)$	%	$f(acu)\%$
0,0-1,5	0,75	0	0	0	0
1,5-3,0	2,25	17	17	3,0	3,0
3,0-4,5	3,75	205	222	36,8	39,8
4,5-6,0	5,25	162	384	29,1	68,9
6,0-7,5	6,75	62	446	11,1	80,0
7,5-9,0	8,25	51	497	9,2	89,2
9,0-10,5	9,75	41	538	7,4	96,6
10,5-12,0	11,25	11	549	2,0	98,6
12,0-13,5	12,75	4	553	0,7	99,3
13,5-15,0	14,25	4	557	0,7	100,0

La Figura 45 presenta el histograma de distribución obtenido a partir de los datos ilustrados de la Tabla 11, donde se emplea los intervalos de clase, y la frecuencia (f).

El histograma de la Figura 45 presenta una distribución sesgada hacia la derecha con máximo de distribución en el intervalo de clase comprendido entre 3 a 6 nm.

Desde el punto de vista práctico es importante comprobar rápidamente si un conjunto de datos se ajustan a una función de distribución clásica [63], por ello, se calcula a partir del conjunto de datos (diámetros); el valor medio y la desviación estándar [63], estos valores se obtienen aplicando diferentes funciones de distribución como por ejemplo: Normal, LogNormal, Lorentz [63].

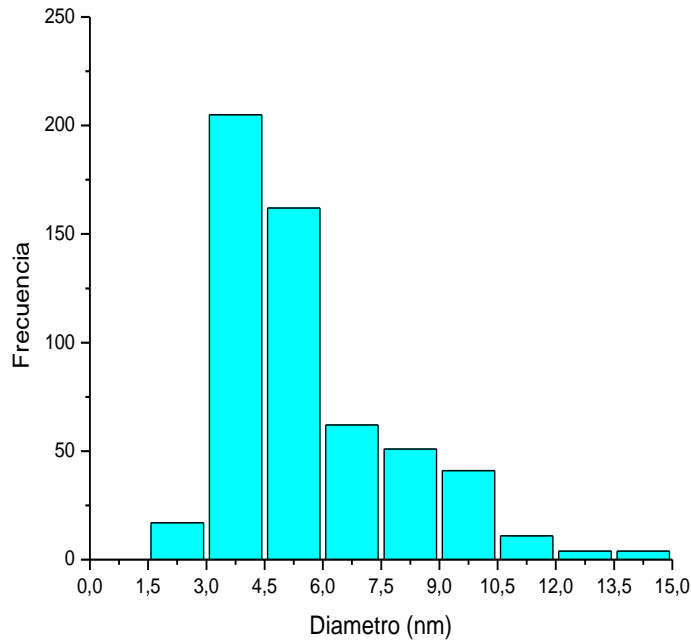


Figura 45. Histograma de distribución de A3

La ecuación 9 ilustra la función de probabilidad de la distribución LogNormal [62,63]

$$f(x; \mu, \sigma) = \frac{1}{\sigma x \sqrt{2\pi}} \times e^{-\frac{1}{2}[(\ln x - \mu)/\sigma]^2} \quad \text{Ecuación 9}$$

donde, (μ) corresponde a la media y (σ) a su desviación estándar. El valor esperado se obtiene a partir de la ecuación 10.

$$\langle D \rangle = e^{(\mu + \frac{\sigma^2}{2})} \quad \text{Ecuación 10}$$

Al graficar la distribución de frecuencias contra el logaritmo del diámetro $\ln d$, se evita el sesgo observado en la Figura 45, y la nueva distribución se asemeja a una curva Gaussiana [61]. El software *Origin8* [59] emplea el coeficiente de

determinación (r^2) como parámetro de semejanza entre la distribución y una función en particular, la aproximación es adecuada cuando r^2 toma un valor cercano a la unidad [64,65].

Cuando se emplea la función LogNormal para representar la distribución de *Figura 45*, el valor del coeficiente de determinación obtenido es de 0,94. La *Tabla 12* presenta los modelos matemáticos empleados, así como los parámetros obtenidos a partir de esas funciones de distribución.

De 557 partículas estudiadas, el diámetro medio encontrado es de $(4,61 \pm 0,14)$ nm empleando la función LogNormal. Al aplicar la ecuación 10, el valor esperado para el diámetro de partícula $\langle D \rangle$ para el A3 es de unos $(4,7 \pm 0,2)$ nm.

Según el trabajo realizado por *Roca* [1] el método de descomposición térmica permite obtener de forma reproducible el carácter monodisperso de las nanopartículas, pero pueden llegar a diferir en su tamaño.

Tabla 12. Diferentes modelos obtenidos luego de aplicar los diferentes modelos matemáticos a la distribución de tamaño de partículas A3.

Modelo de distribución	r^2	Tamaño (nm)	Desviación estándar (σ)
LogNormal	0,94	$4,61 \pm 0,14$	$0,29 \pm 0,04$
Gauss	0,87	$4,39 \pm 0,13$	$1,80 \pm 0,60$

Por lo antes expuesto, se realizó la determinación del tamaño de partícula para las micrografías *TEM* obtenidas para la muestra A2 y representadas en la *Figura 46*. Por otra parte, no se dispone de micrografías *TEM* de la muestra A1.

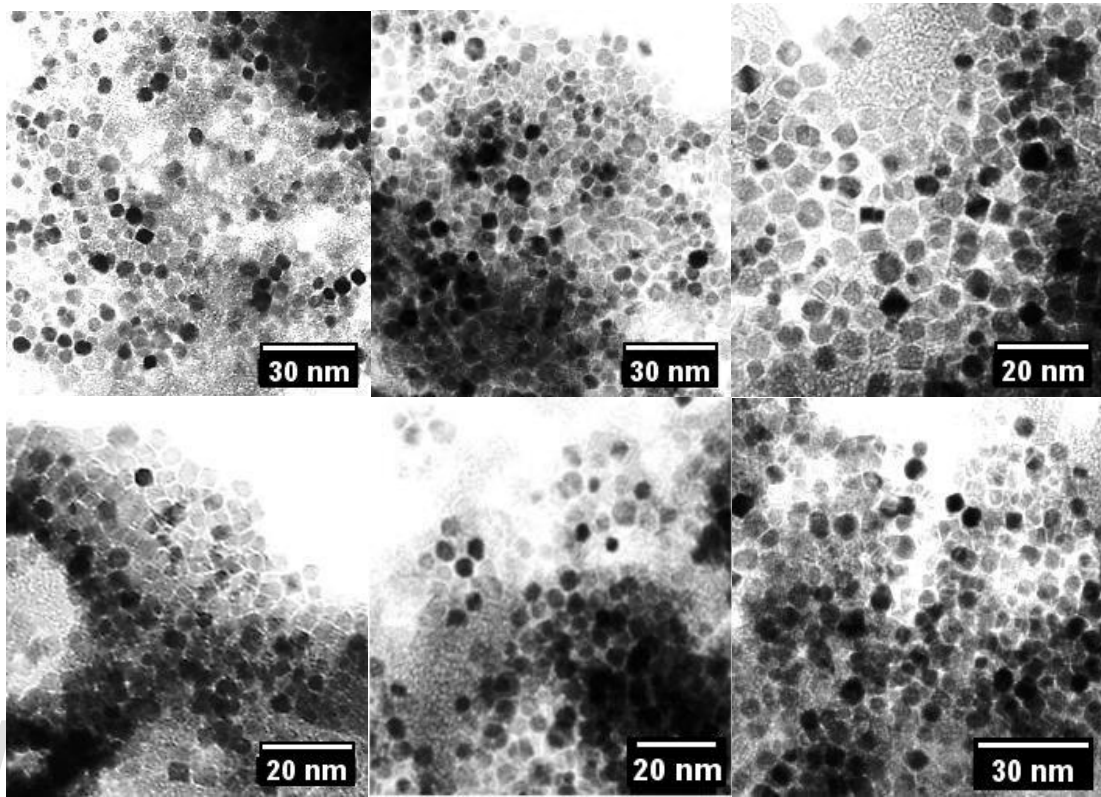


Figura 46. Micrografías TEM obtenidas de la muestra A2

Las partículas presentan tanto geometría esférica como cúbica en todas las imágenes. Las partículas no se observan conglomeradas y presentan aparentemente la misma morfología en todas las imágenes, lo que indica su carácter monodisperso [16].

Para un total de 510 partículas, los diámetros medidos se agrupan en diez intervalos de clase, como lo sugiere la ecuación de Sturges (ecuación 8) [62]. El histograma obtenido con estos intervalos de clase se ilustra en la Figura 47 presentando una distribución sesgada hacia la derecha o con sesgo positivo [63].

Los parámetros estadísticos obtenidos para el histograma se muestran en la Tabla 13. Al observar la columna de $f(acu)\%$, se puede indicar que el 71 % de la población

posee un diámetro comprendido entre 8 a 11 nm.

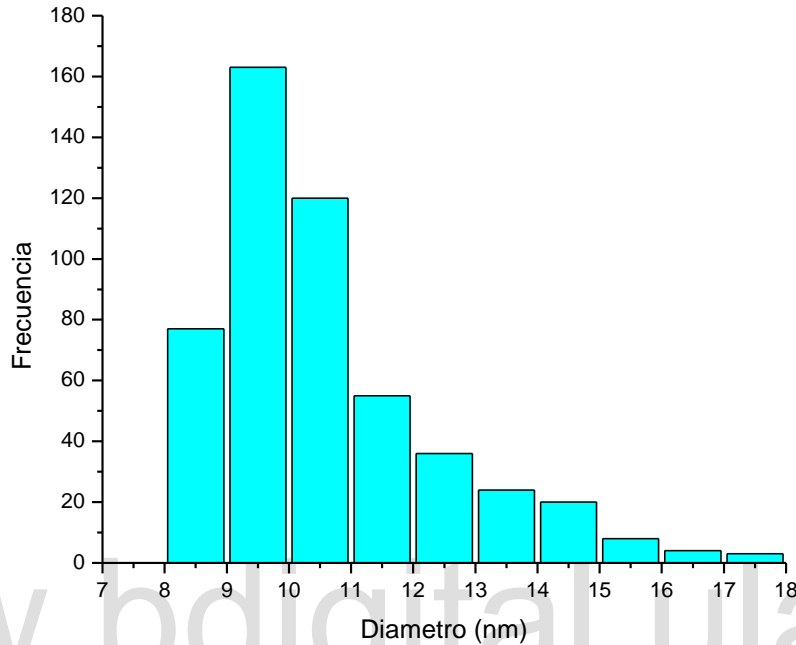


Figura 47. Histograma de distribución de tamaño de partícula para A2

La función $f(x)$ que mejor se ajusta al conjunto de datos representados en la *Tabla 13* y graficados en la *Figura 47* es la función LogNormal, con un coeficiente de determinación (r^2) de 0,9499 [64,65]. *Tabla 14* ilustra los diferentes modelos matemáticos empleados en la determinación del tamaño de partícula.

A partir de la función LogNormal se indica que el diámetro medio (μ) es de unos $(9,84 \pm 0,09)$ nm y su desviación (σ) de $(0,11 \pm 0,01)$ nm. Aplicando la ecuación 10, se estima que el valor del diámetro esperado es de unos $(9,9 \pm 0,1)$ nm.

Tabla 13. Intervalos de clase y frecuencia de la distribución de tamaño de partículas para la muestra A2

Intervalo de clase(nm)	$d^*(nm)$	f	$f(acu)$	%	$f(acu)\%$
8,0-9,0	8,5	77	77	15,10	15,10
9,0-10,0	9,5	163	240	31,96	47,06
10,0-11,0	10,5	120	360	23,53	70,59
11,0-12,0	11,5	55	415	10,78	81,37
12,0-13,0	12,5	36	451	7,06	88,43
13,0-14,0	13,5	24	475	4,71	93,14
14,0-15,0	14,5	20	495	3,92	97,06
15,0-16,0	15,5	8	503	1,57	98,63
16,0-17,0	16,5	4	507	0,78	99,41
17,0-18,0	17,5	3	510	0,59	100,00

Tabla 14. Diferentes resultados obtenidos luego de aplicar los diferentes modelos matemáticos a la distribución de partículas de Ferrita de Níquel (A2)

Modelo de distribución	r^2	Tamaño (nm)	Desviación estándar (σ)
LogNormal	0,9499	$9,84 \pm 0,09$	$0,11 \pm 0,01$
Lorentz	0,9308	$9,82 \pm 0,09$	$2,03 \pm 0,40$
Gauss	0,9264	$9,80 \pm 0,10$	$1,95 \pm 0,23$

6.1.2. Difracción de Rayos X de muestras policristalinas (DRX)

Esta técnica de caracterización permite identificar las fases cristalinas presentes en los diferentes óxidos de hierro sintetizados en el apartado 5.1.

En este apartado se realizó el estudio por DRX de las muestras A1 y A2 respectivamente, de modo de comparar las fases presentes y determinar el tamaño de dominio cristalino. La muestra A3 presenta un patrón de difracción de baja calidad por lo que no se anexa en este apartado.

Síntesis y Caracterización de nanotubos de carbono obtenidos a partir del coque venezolano, empleando nanopartículas de Ferrita de Níquel ($NiFe_2O_4$) como catalizador.

Los patrones de difracción se registraron empleando un difractómetro *SIEMENS D5005*, del Laboratorio de Cristalografía, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes.

El difractograma presentado en la *Figura 48* corresponde a la muestra A1.

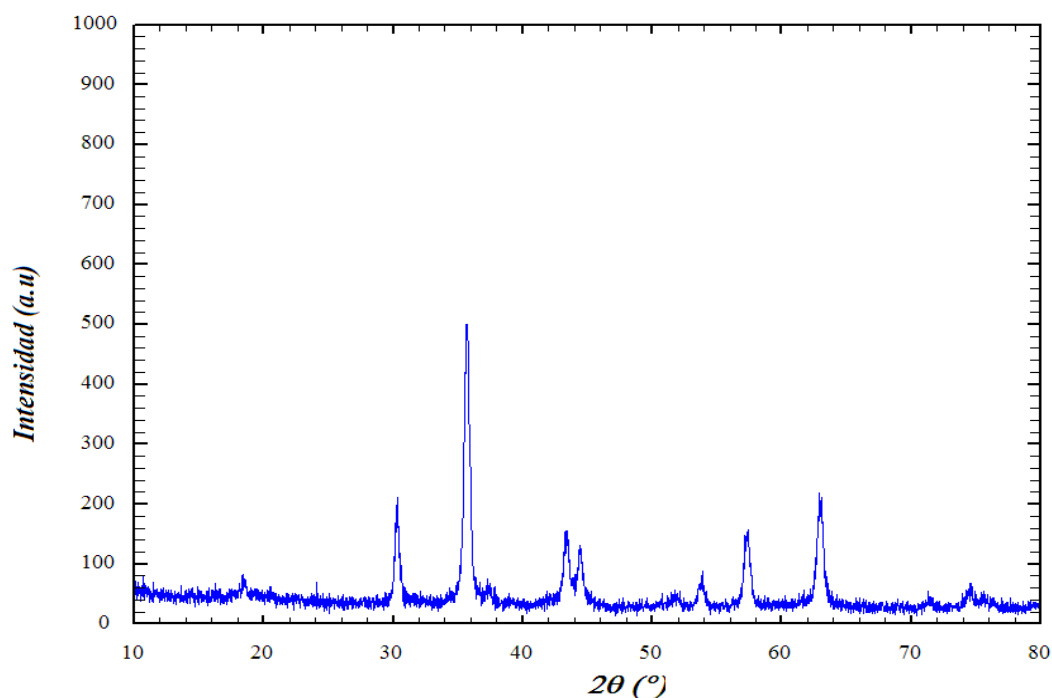


Figura 48. Patrón de difracción de muestras policristalinas para A1

El patrón presenta en su mayoría máximos de difracción definidos, lo que indica la cristalinidad de la muestra. La señal de fondo (background) se ve afectada por el fenómeno de fluorescencia de átomos pesados como níquel (Ni) y hierro (Fe) [44]. La poca cantidad de muestra con que se realizó la medición es otro aspecto a resaltar, ya que afecta el perfil de los máximos de difracción [44].

El patrón de difracción de A1 se compara con los patrones reportados en la base de

datos *PDF-4+* del *International Centre for Diffraction Data (ICDD)* [46] de modo de obtener una identificación cualitativa del material. Se encontró que las posiciones 2θ e intensidades de los máximos de difracción a lo largo de todo el patrón tiene una gran similitud con los reportes de código *PDF 00-010-0325* [66] y el reporte *PDF 04-002-7521* [67], por lo tanto, el patrón presenta dos fases cristalinas.

El patrón de color azul ilustrado en la *Figura 49*, con reporte *PDF 00-010-0325* [66] corresponde a la Ferrita de Níquel, de fórmula molecular NiFe_2O_4 [66]. Este compuesto cristaliza en un sistema cúbico, grupo espacial $Fd\bar{3}m$, con parámetros de celda $a=b=c= 8,339 \text{ \AA}$.

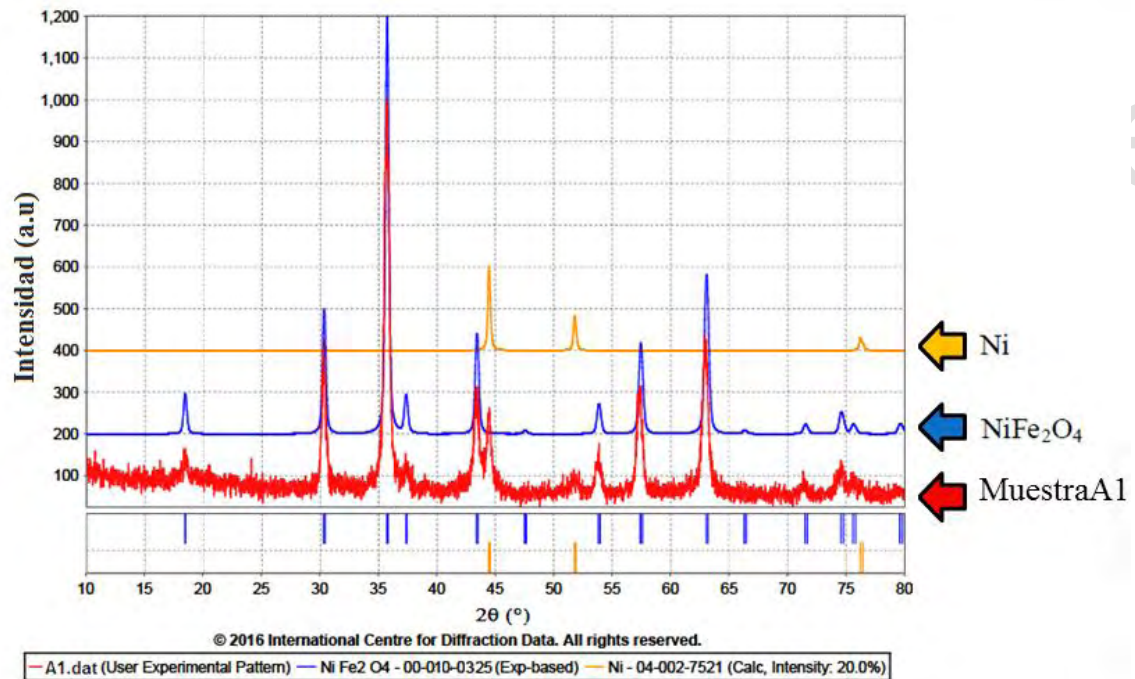


Figura 49. Comparación entre el patrón experimental A1 (rojo) y los patrones reportados en la base *PDF-4+* bajo los códigos *PDF 00-010-0325* [66] (azul); *PDF 04-002-7521* [67] (naranja)

La data cristalográfica del reporte [66] se ilustra en la *Tabla 15*. Los términos 2θ e I ilustrados en mencionada tabla corresponden a parámetros obtenidos a partir del patrón de difracción. La ubicación de los máximos se denota como 2θ y la intensidad de los mismos como I . El espaciamiento (d) se obtiene aplicando la ley de Bragg [29] y corresponde a la distancia entre planos cristalográficos, para que se produzca el fenómeno de difracción [44]. Los términos (h,k,l) se conocen como los índices de Miller, y son una notación empleada para identificar los diferentes planos cristalográficos que conforman la celda unidad [44].

Tabla 15. Data cristalográfica de la Ferrita de Níquel (NiFe_2O_4)
PDF 00-010-0325 [66]

2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l
18,3916	4,8200	20,0	1	1	1
30,2931	2,9480	30,0	2	2	0
35,6990	2,5130	100,0	3	1	1
37,3118	2,4080	8,0	2	2	2
43,3620	2,0850	25,0	4	0	0
53,8007	1,7025	8,0	4	2	2
57,3571	1,6051	30,0	5	1	1
62,9155	1,4760	40,0	4	4	0
71,4818	1,3187	6,0	6	2	0
74,6353	1,2706	10,0	5	3	3
75,5622	1,2573	4,0	6	2	2
79,5807	1,2036	6,0	4	4	4

El patrón de difracción de color naranja que se observa en la *Figura 49* es la fase minoritaria en la muestra A1 y corresponde a níquel con reporte PDF 04-002-7521 [67]. El níquel (Ni) cristaliza en un sistema cúbico, bajo el grupo espacial $Fm\bar{3}m$ con parámetros de celda $a=b=c= 3,53$ Å. La ubicación de los máximos de difracción (2θ), así como el espaciamiento (d) se ilustran en la *Tabla 16*.

Tabla 16. Data cristalográfica del níquel (Ni)
PDF 04-002-7521 [67]

2θ	d (Å)	I	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
44,4135	2,0381	100	1	1	1
51,7513	1,7650	43	2	0	0
76,2227	1,2480	17	2	2	0

La Figura 50 presenta el patrón de difracción de muestras policristalinas (DRX) de la muestra A2.

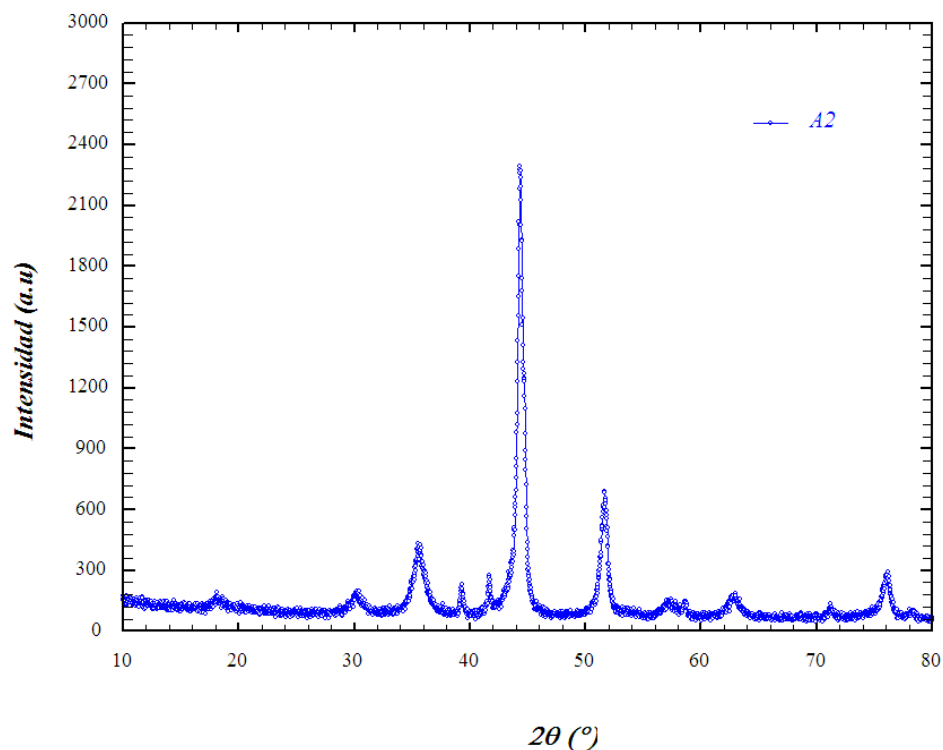


Figura 50. Patrón de difracción de la muestra A2

El patrón presenta en su mayoría máximos de difracción anchos y de baja intensidad. La caracterización por *Micrografía Electrónica de Transmisión (TEM)* (apartado

6.1.1) de la muestra A2 indica que el material presenta un tamaño medio de partícula de unos $(9,9 \pm 0,1)$ nm. Por lo tanto, el tamaño de partícula es un factor importante en la forma de los máximos de difracción [44, 68].

Cabe resaltar que el patrón de la *Figura 50* también presenta máximos de difracción bien definidos y de alta intensidad, ubicados en posiciones 2θ de 44° y 51° respectivamente, lo que se presume que pertenezcan a otra fase cristalina.

El patrón de difracción de A2 se compara con los patrones reportados en la base de datos *PDF-4+* del *ICDD* [46]. Se encontró que las posiciones 2θ e intensidades de los máximos de difracción a lo largo de todo el patrón tiene una gran similitud con los reportes de código *PDF-01-089-2338* [69], *PDF-00-038-0419* [70] y *PDF-00-006-0697* [71], por lo tanto, el patrón presenta tres fases cristalinas.

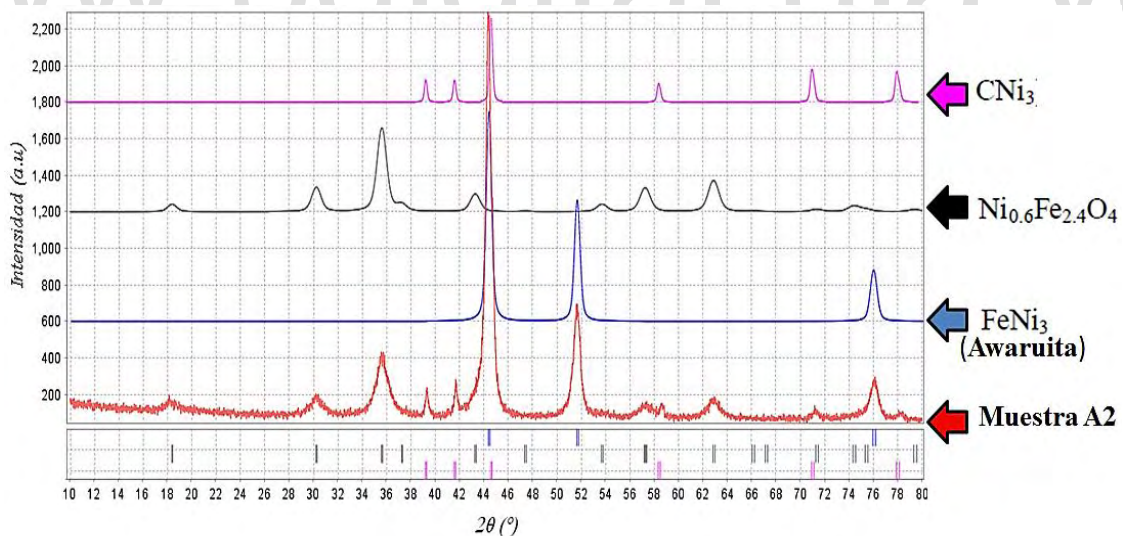


Figura 51. Comparación entre el patrón experimental A2 (**curva roja**) y los patrones reportados en la base *PDF-4+* bajo los códigos *PDF-01-089-2338* [69] (**negro**); *PDF-00-038-0419* [70] (**azul**) y *PDF-00-006-0697* [71] (**fucsia**)

El patrón de color negro ilustrado en la *Figura 51*, con reporte *PDF-01-089-2338* [69] corresponde a un óxido de hierro y níquel, de fórmula molecular $\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$. Este compuesto cristaliza en un sistema cúbico, grupo espacial $Fd\bar{3}m$, con parámetros de celda $a=b=c= 8,3608 \text{ \AA}$.

La data cristalográfica del reporte *PDF-01-089-2338* [69] se ilustra en la *Tabla 17*.

El patrón de difracción de color azul que se observa en la *Figura 51* es la fase mayoritaria en la muestra A2 y corresponde a la aleación *awaruita* con reporte *PDF-00-038-0419* [70]. Este compuesto de fórmula FeNi_3 , cristaliza en un sistema cúbico, bajo el grupo espacial $Pm\bar{3}m$ con parámetros de celda $a=b=c= 3,545 \text{ \AA}$. La ubicación de los máximos de difracción (2θ), así como el espaciamiento (d) se ilustran en la *Tabla 18*.

Tabla 17. Data cristalográfica de la Ferrita de Níquel ($\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$) *PDF-01-089-2338* [69]

2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l
18,3643	4,8271	9,0	1	1	1
30,2093	2,9560	29,0	2	2	0
35,5837	2,5209	100,0	3	1	1
37,2227	2,4136	8,0	2	2	2
43,2487	2,0902	21,0	4	0	0
53,6598	1,7066	9,0	4	2	2
57,2037	1,6090	29,0	5	1	1
62,8212	1,4780	38,0	4	4	0
71,2786	1,3220	3,0	6	2	0
74,3335	1,2750	7,0	5	3	3
75,3411	1,2604	3,0	6	2	2
79,3294	1,2068	2,0	4	4	4

La presencia de FeNi_3 en la muestra A2 obedece principalmente a la reducción del óxido ($\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$) con el aire [12]. Esta reacción secundaria se evita manteniendo el flujo de gas inerte durante la etapa de crecimiento del óxido de hierro y níquel.

Por último, el reporte *PDF-00-006-0697* [71] corresponde a un carburo de níquel de fórmula Ni_3C . El patrón de difracción de este compuesto se representa en *Figura 51* con el color fucsia. La ubicación de los máximos de difracción y el espaciamiento entre planos se ilustra en la *Tabla 19*. Este compuesto cristaliza en un sistema Hexagonal en el grupo espacial $R\bar{3}c$, con parámetros de celda $a=b=4,583 \text{ \AA}$ y $c=12,992 \text{ \AA}$; $\alpha=\beta=90^\circ$ y $\gamma=120^\circ$.

Tabla 18. Data cristalográfica de la *awaruita* (FeNi_3) *PDF- 00-038-0419* [70]

2θ	$d \text{ (\AA)}$	I	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
44,2773	2,0440	100	1	1	1
51,5318	1,7720	60	2	0	0
75,8673	1,2530	30	2	2	0

Tabla 19. Data cristalográfica del carburo de níquel (CNi_3)
PDF-00-006-0697 [71]

2θ	$d \text{ (\AA)}$	I	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
39,4909	2,2800	25	1	1	0
41,8595	2,1563	25	0	0	6
44,8575	2,0189	100	1	1	3
58,6361	1,5731	25	1	1	6
71,2264	1,3228	50	3	0	0
78,2043	1,2213	50	1	1	9

Los parámetros de celda de la muestra analizada se ajustan con programas como *GSAS-II* [72] y *NBS-AIDS*83* [73] de modo de confirmar la información

suministrada en cada uno de los reportes mencionados. La *Tabla 20* contiene los resultados de los ajustes.

Los términos M_{20} y F_N , de la *Tabla 20*, corresponden a las figuras de mérito y reflejan la calidad del patrón medido experimentalmente. Ellas fueron propuestas por *De Wolf* (M_{20}) [74] y por *Smith y Snyder* (F_N) [75]. Estas figuras constituyen un criterio importante para determinar la confiabilidad de los resultados de un indexado (determinación de los parámetros de celda de una muestra problema) o del ajuste de los parámetros de celda perteneciente a la muestra. En este caso los parámetros reportados por el *PDF-4+* pueden tomarse en distintas condiciones, como por ejemplo, muestras previamente calcinadas.

Tabla 20. Ajuste de los parámetros de celda de las fases presentes en A2 obtenidas con programas como: *GSAS_II* [72] y *NBS·AIDS*83* [73]

Fase Cristalina	<i>NBS·AIDS*83</i>			<i>GSAS_II</i>		
	Ni _{0,6} Fe _{2,4} O ₄	FeNi ₃	CNi ₃	Ni _{0,6} Fe _{2,4} O ₄	FeNi ₃	CNi ₃
Sistema Cristalino	Cúbico	Cúbico	Hexagonal	Cúbico	Cúbico	Hexagonal
Grupo Espacial	$Fd\bar{3}m$	$Pm\bar{3}m$	$R\bar{3}c$	$Fd\bar{3}m$	$Pm\bar{3}m$	$R\bar{3}c$
a (Å)	8,3642	3,5371	4,5842	8,364(1)	3,537(7)	4,584(1)
c (Å)	8,3642	3,5371	12,9920	8,364(1)	3,537(7)	12,992(5)
α (°)	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0	90,0
γ (°)	90,0	90,0	120,0	90,0	90,0	120,0
Volumen (Å ³)	585,16	44,25	236,26	585,16	44,25	236,26
Nº de líneas	9	3	6	9	3	6
M_{20}	80,8	256,4	98,3	98,54	264,67	103,99
F_N	F ₉ = 23,6 (0,022;17)	F ₃ =27,1 (0,016;7)	F ₆ =19 (0,019; 17)	-	-	-

Cuando la figura M_{20} está por encima de 10 se considera que el indexado es bueno [74]. Por otro lado, una celda obtenida con una figura F_N igual o mayor a 20, se considera que es la más adecuada para ese patrón de difracción [75]. Aunque ambas figuras son utilizadas como criterio, hay que tener en cuenta también la plausibilidad química de las celdas propuestas [44].

La ubicación de los máximos de difracción en el patrón son adecuados. Esta información se confirma al observar los valores de M_{20} obtenidos con los programas *GSAS-II* [72] y *NBS-AIDS*83* [73] para las tres fases analizadas. La *Tabla 20* refleja que los valores de las figuras de mérito M_{20} están por encima de 10, lo que indica que el indexado es correcto. Las celdas propuestas por los software *GSAS-II* [72] y *NBS-AIDS*83* [73] son las más adecuadas para representar teóricamente el patrón de difracción y confirma los resultados preliminares de la búsqueda en la base de datos *PDF-4+* del *ICDD* [46]

Para la fase $\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$ sólo se observan nueve (09) líneas ($N=9$) o nueve (09) máximos de difracción de diecisiete (17) posibles por lo que se le asigna como la figura de mérito F_9 (ver *Tabla 20*); igualmente ocurre con las fases de FeNi_3 y CNi_3 , donde sólo se observan tres (03) y seis (6) máximos, por lo tanto, las figuras son F_3 y F_6 respectivamente.

La alta simetría que presentan estas estructuras, así como la baja intensidad de algunas de las reflexiones, las cuales no son detectadas por el difractor, son las razones por las cuales no se observan todo el conjunto de máximos calculados por *NBS-AIDS*83* [44,73]

Las *Tabla 21*, *22* y *Tabla 23* muestran los resultados del ajuste con el programa *NBS-AIDS*83* [73]. Las tablas reflejan la similitud entre las posiciones 2θ calculadas

con *NBS-AIDS*83* [38] y las observadas para el patrón de difracción de la muestra A2.

Tabla 21. Análisis del Patrón de Difracción de Rayos X de Polvo de la muestra A2 realizado con *NBS-AIDS*83* [38] correspondiente a la aleación (FeNi₃).

N	$2\theta_{obs}(\circ)$	$d_{obs}(\text{Å})$	$I_{obs}/I_o \times 100$	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$2\theta_{calc}(\circ)$	$d_{calc}(\text{Å})$	$\Delta(2\theta)$
1	44,340	2,0413	100,0	1	1	1	44,311	2,0425	-0,029
2	51,620	1,7692	32,6	2	0	0	51,630	1,7689	0,010
3	76,017	1,2509	11,6	2	2	0	76,026	1,2508	0,009

Tabla 22. Análisis del Patrón de Difracción de Rayos X de Polvo de la muestra A2 realizado con *NBS-AIDS*83* [38] correspondiente a Ferrita de Níquel (Ni_{0,6}Fe_{2,4}O₄)

N	$2\theta_{obs}(\circ)$	$d_{obs}(\text{Å})$	$I_{obs}/I_o \times 100$	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$2\theta_{calc}(\circ)$	$d_{calc}(\text{Å})$	$\Delta(2\theta)$
1	18,320	4,8387	12,6	1	1	1	18,353	4,8300	0,033
2	30,193	2,9576	27,3	2	2	0	30,191	2,9578	-0,002
3	35,580	2,5211	100,0	3	1	1	35,562	2,5224	-0,018
4	43,192	2,0928	36,3	4	0	0	43,221	2,0915	0,029
5	53,620	1,7078	2,8	4	2	2	53,625	1,7077	0,005
6	57,200	1,6091	20,4	5	1	1	57,166	1,6100	-0,034
7	62,780	1,4789	30,5	4	4	0	62,779	1,4789	-0,001
8	71,221	1,3229	2,9	6	2	0	71,229	1,3228	0,008
9	79,202	1,2084	11,6	4	4	4	79,272	1,2075	0,071

Tabla 23. Análisis del Patrón de Difracción de Rayos X de Polvo de la muestra A2 realizado con *NBS-AIDS*83* [38] correspondiente al carburo de níquel (CNi_3).

N	$2\theta_{obs}(\circ)$	$d_{obs}(\text{Å})$	$I_{obs}/I_o \times 100$	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$2\theta_{calc}(\circ)$	$d_{calc}(\text{Å})$	$\Delta(2\theta)$
1	39,325	2,2892	18,4	1	1	0	39,290	2,2912	-0,035
2	41,697	2,1643	36,7	0	0	6	41,662	2,1661	-0,035
3	44,700	2,0256	100,0	1	1	3	44,706	2,0254	0,006
4	58,580	1,5745	17,0	1	1	6	58,598	1,5740	0,018
5	71,221	1,3229	12,4	3	0	0	71,225	1,3228	0,004
6	78,164	1,2218	20,4	1	1	9	78,177	1,2217	0,013

6.1.2.1. Determinación del tamaño de dominio cristalino con *PDF-4+*

La base de datos del *PDF-4+* además de contribuir en la determinación de las fases cristalinas de los diferentes materiales sintetizados [46], permite estimar el tamaño del dominio cristalino, tomando en cuenta las siguientes consideraciones:

1. La forma del máximo de difracción es contribución exclusiva del tamaño del dominio cristalino, es decir, la red cristalina no presenta imperfecciones (dislocaciones, efectos puntuales y de superficie). Además el perfil instrumental no contribuye a la forma del máximo de difracción [47].
2. Todos los dominios cristalinos son esféricos [47].
3. La distribución de tamaño es de tipo LogNormal [47].

La función de distribución que emplea *PDF-4+* es la distribución Gamma. Si el patrón obtenido empleando esta distribución no corresponde con el patrón registrado, indica que el dominio no es esférico [76]. Antes de determinar el tamaño del dominio

crystalino mediante esta metodología se puede conocer la geometría y función de distribución de las muestras mediante *TEM*, permitiendo de esta manera evaluar si las nanopartículas cumplen con los criterios antes mencionados.

Las *Figura 49* y *Figura 51* ilustran el empleo de este tipo de distribución. La forma de los máximos de difracción para las fases reportadas se estima a partir de la distribución Gamma (Ecuación 11).

$$P_{\Gamma}(D) = \frac{\sigma}{\mu\Gamma(\sigma)} \left(\frac{\sigma D}{\mu}\right)^{\sigma-1} e^{-\frac{\sigma D}{\mu}} \quad \text{Ecuación 11}$$

donde, μ corresponde al tamaño de los cristalitas, σ la varianza cristalina y D es el diámetro del dominio cristalino medido en nanómetros (distribución de tamaños) [76]

El uso de esta herramienta permite variar la forma de los máximos, variando el tamaño de los cristalitas. Además es posible obtener un estimado del tamaño de los cristalitas para cada fase presente en el difractograma.

En la *Tabla 24* se reportan el tamaño del dominio cristalino para las fases: ferrita de níquel (NiFe_2O_4) y níquel (Ni) en la muestra A1.

Tabla 24. Tamaño de dominio cristalino para A1 empleando *PDF-4+*

Fase cristalina	Función distribución	Simetría	Diámetro cristalino (μ)	Varianza cristalina (σ)	Limite significativo
NiFe_2O_4	Gamma	Esférica	220,0 Å	20,0	0,001
FeNi_3	Gamma	Esférica	--	--	-

En la *Tabla 25* se reportan el tamaño del dominio cristalino para las fases: ferrita de

níquel ($\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$), aleación *awaruíta* (FeNi_3) y el carburo de níquel (CNi_3) contenidas en la muestra A2.

Tabla 25. Tamaño de dominio cristalino para A2 empleando PDF-4+

Fase cristalina	Función distribución	Simetría	Diámetro cristalino (μ)	Varianza cristalina (σ)	Limite significativo
$\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$	Gamma	Esférica	90,0 Å	20,0	0,001
FeNi_3	Gamma	Esférica	100,0 Å	20,0	0,001
CNi_3	Gamma	Esférica	--	--	--

La Figura 52 presenta una comparación entre los difractogramas de las muestras A1 y A2, en ella se aprecia la diferencia en el ancho de los máximos de difracción entre las fases NiFe_2O_4 en A1 y $\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$ en A2.

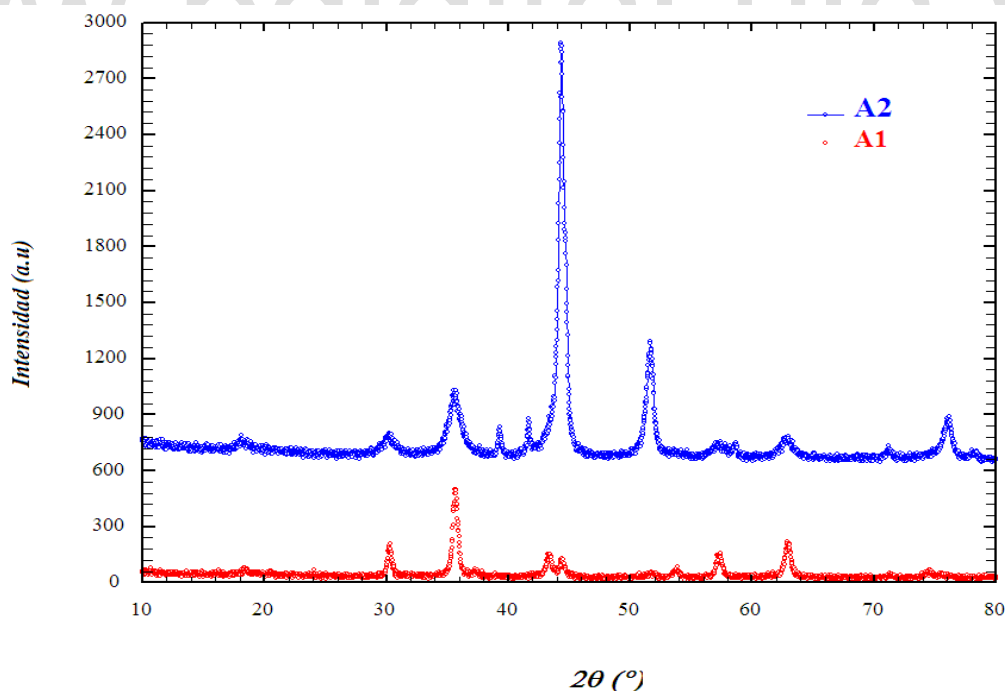


Figura 52. Comparación de las muestras A1 y A2 obtenidos por descomposición térmica

Los máximos tienden a ensancharse a medida que disminuye el tamaño del dominio cristalino. Por lo que A2 presenta un menor tamaño de partícula que A1. Resultado que se confirma en las *Tabla 24* y *Tabla 25*.

6.1.3. Magnetometría de Muestra Vibrante (VSM)

En este apartado se estudia el tipo de magnetismo que presenta A3 a partir de su curva de histéresis [1]. Las muestras A1 y A2 son de tamaño nanométrico, por lo que, presentarían un comportamiento magnético similar a la muestra A3.

Los datos de la magnetización (M) de la muestra A3 en función de un campo magnético variable de 0,5 Tesla (T) se ilustra en la *Tabla 26*.

Tabla 26. Comportamiento magnético del óxido A3 sintetizado en un campo variable de 0,5 Tesla (T).

H ± ΔH K(Oe)	M (emu/g)	H ± ΔH K(Oe)	M (emu/g)	H ± ΔH K(Oe)	M (emu/g)
3,61 ± 0,01	12,05 ± 0,01	-1,88 ± 0,01	-8,79 ± 0,01	-1,43 ± 0,01	-7,19 ± 0,01
3,41 ± 0,01	11,63 ± 0,01	-2,07 ± 0,01	-9,46 ± 0,01	-1,21 ± 0,01	-6,79 ± 0,01
3,22 ± 0,01	10,74 ± 0,01	-2,29 ± 0,01	-10,46 ± 0,01	-0,99 ± 0,01	-5,86 ± 0,01
2,96 ± 0,01	10,32 ± 0,01	-2,52 ± 0,01	-10,93 ± 0,01	-0,77 ± 0,01	-4,87 ± 0,01
2,74 ± 0,01	10,00 ± 0,01	-2,77 ± 0,01	-11,23 ± 0,01	-0,55 ± 0,01	-3,83 ± 0,01
2,52 ± 0,01	9,45 ± 0,01	-2,95 ± 0,01	-11,41 ± 0,01	-0,32 ± 0,01	-2,46 ± 0,01
2,33 ± 0,01	9,06 ± 0,01	-3,19 ± 0,01	-11,64 ± 0,01	-0,10 ± 0,01	-0,86 ± 0,01
2,10 ± 0,01	8,91 ± 0,01	-3,40 ± 0,01	-11,88 ± 0,01	0,11 ± 0,01	1,00 ± 0,01
1,88 ± 0,01	8,28 ± 0,01	-3,65 ± 0,01	-12,50 ± 0,01	0,33 ± 0,01	2,62 ± 0,01
1,65 ± 0,01	8,07 ± 0,01	-3,83 ± 0,01	-12,86 ± 0,01	0,56 ± 0,01	4,00 ± 0,01
1,44 ± 0,01	7,42 ± 0,01	-4,07 ± 0,01	-12,76 ± 0,01	0,77 ± 0,01	5,02 ± 0,01
1,22 ± 0,01	6,68 ± 0,01	-4,27 ± 0,01	-11,89 ± 0,01	0,99 ± 0,01	6,06 ± 0,01
0,99 ± 0,01	5,90 ± 0,01	-4,32 ± 0,01	-12,63 ± 0,01	1,21 ± 0,01	6,62 ± 0,01
0,76 ± 0,01	4,83 ± 0,01	-4,06 ± 0,01	-12,67 ± 0,01	1,43 ± 0,01	7,34 ± 0,01
0,56 ± 0,01	4,05 ± 0,01	-3,85 ± 0,01	-12,58 ± 0,01	1,65 ± 0,01	7,99 ± 0,01

Continuación de la *Tabla 26*

$0,34 \pm 0,01$	$2,71 \pm 0,01$	$-3,64 \pm 0,01$	$-11,96 \pm 0,01$	$1,87 \pm 0,01$	$8,55 \pm 0,01$
$0,11 \pm 0,01$	$0,95 \pm 0,01$	$-3,42 \pm 0,01$	$-10,93 \pm 0,01$	$2,09 \pm 0,01$	$9,33 \pm 0,01$
$-0,12 \pm 0,01$	$-1,15 \pm 0,01$	$-3,19 \pm 0,01$	$-10,23 \pm 0,01$	$2,31 \pm 0,01$	$9,43 \pm 0,01$
$-0,32 \pm 0,01$	$-2,57 \pm 0,01$	$-2,98 \pm 0,01$	$-10,13 \pm 0,01$	$2,53 \pm 0,01$	$9,69 \pm 0,01$
$-0,54 \pm 0,01$	$-3,78 \pm 0,01$	$-2,76 \pm 0,01$	$-10,03 \pm 0,01$	$2,76 \pm 0,01$	$10,37 \pm 0,01$
$-0,77 \pm 0,01$	$-4,93 \pm 0,01$	$-2,54 \pm 0,01$	$-9,65 \pm 0,01$	$2,97 \pm 0,01$	$11,05 \pm 0,01$
$-1,00 \pm 0,01$	$-5,97 \pm 0,01$	$-2,33 \pm 0,01$	$-9,44 \pm 0,01$	$3,19 \pm 0,01$	$11,77 \pm 0,01$
$-1,19 \pm 0,01$	$-6,75 \pm 0,01$	$-2,09 \pm 0,01$	$-8,21 \pm 0,01$	$3,41 \pm 0,01$	$12,08 \pm 0,01$
$-1,44 \pm 0,01$	$-7,46 \pm 0,01$	$-1,86 \pm 0,01$	$-7,86 \pm 0,01$	$3,60 \pm 0,01$	$12,12 \pm 0,01$
$-1,66 \pm 0,01$	$-7,95 \pm 0,01$	$-1,65 \pm 0,01$	$-7,60 \pm 0,01$		

La *Figura 53* ilustra la representación gráfica del comportamiento magnético del óxido sintetizado ante un campo magnético variable de 0,5 T [59]

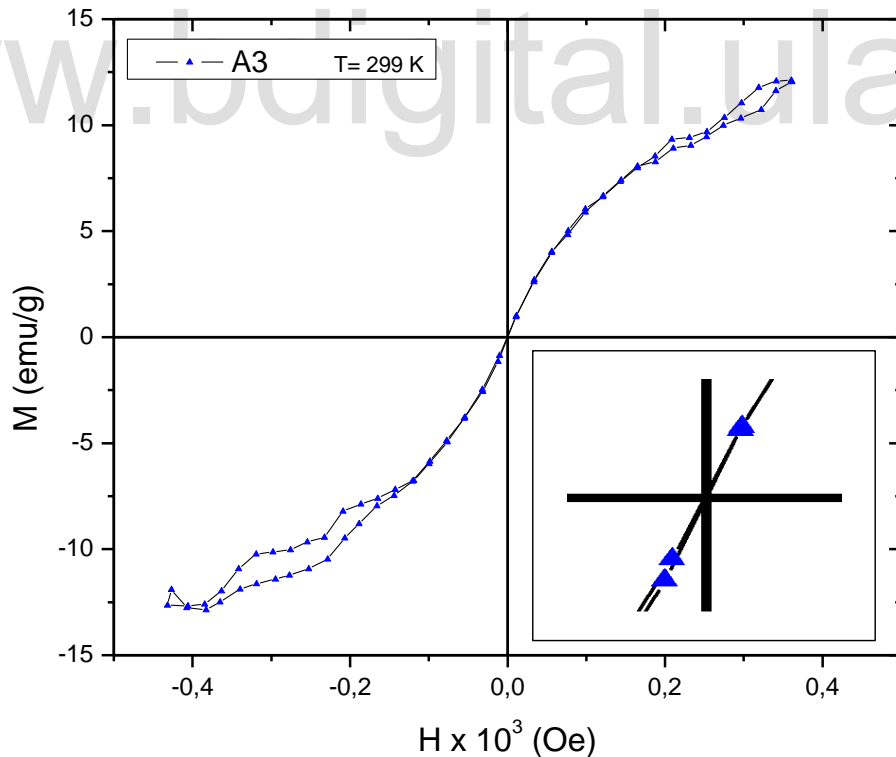


Figura 53. Curva de Histéresis de la muestra A3 ante un campo magnético variable de 0,5T.

La reducción del tamaño de partícula a escala nanométrica conlleva a una serie de cambios en las propiedades de la materia, y las propiedades magnéticas no escapan a esta realidad [1]. Los óxidos de hierro de tamaño micrométrico como la ferrita de níquel NiFe_2O_4 presentan magnetizaciones de saturación (M_s) en el orden de los 55 emu/g [77]. La curva de histéresis de la muestra A3 exhibe una magnetización de remanencia (M_r) y un campo coercitivo (H_c) iguales a cero. Como consecuencia, la curva de histéresis es típica de un material superparamagnético [1].

La muestra A3 presenta una magnetización de saturación (M_s) de 12,45 emu/g, lo que representa una reducción de un 16,9% de la M_s con respecto al mismo material a nivel micrométrico [77]

6.2. Tratamiento Hidrotérmico

Caracterización del Coque de Petróleo

6.2.1. Dispersión de Energía de Rayos X (EDX)

Esta técnica permite identificar la composición elemental del coque, en una pequeña área de interés [55]. La *Figura 54* ilustra el análisis químico para la muestra C20.

El espectro (EDX) registra fuertes señales a 0,277 keV y 2,307 keV correspondientes a las líneas $K\alpha$ de los elementos carbono (C) y azufre (S) respectivamente [78]. El contenido porcentual de estos elementos es de 79,96 % y 6,84%, como se indica en la *Tabla 27*. Estos porcentajes son característicos en el coque de petróleo venezolano. El equipo no registra la composición porcentual de elementos como el calcio (Ca), el vanadio (V) o el cobre (Cu), debido a que su concentración se encuentra por debajo del límite de detección del equipo. Sin embargo, en la *Figura 54* se aprecian los

fotones emitidos de tipo $K\alpha$ y $L\alpha$ correspondientes a estos metales [78].

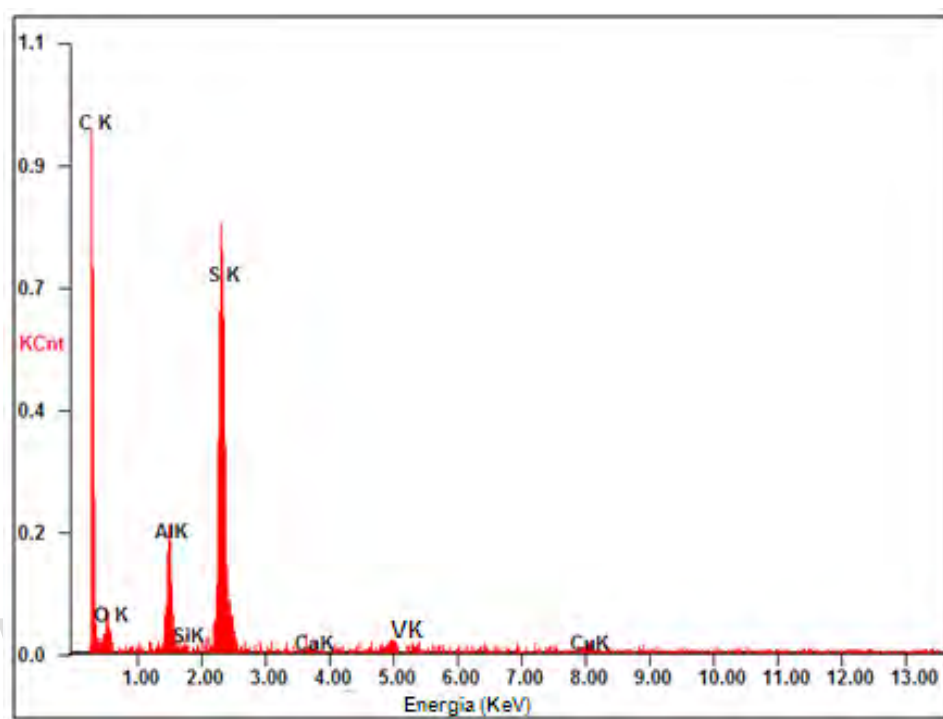


Figura 54. Espectro de Dispersión de Energía de Rayos X del (C20)

Tabla 27. Análisis químico elemental del coque de petróleo (C20)

Elemento	Composición Nominal	Composición Obtenida (Wt%)	E (keV)
C	80,00	79,96	$K\alpha$ (0,277)
O	10,00	09,85	$K\alpha$ (0,525)
Al	3,00	02,61	$K\alpha$ (1,486)
S	7,00	06,84	$K\alpha$ (2,307)
Si	-	0,014	$K\alpha$ (1,739)
V	-	-	$K\alpha$ (4,949); $L\alpha$ (0,511)
Cu	-	-	$K\alpha$ (8,040); $L\alpha$ (0,930)
Ca	-	-	$K\alpha$ (3,690)

6.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La estimación del tamaño, forma y distribución de las partículas del C20 se realiza estudiando la micrografía A de la *Figura 55*.

Para partículas no esféricas como las presentes en el coque, se estima un diámetro equivalente [61], el cual sugiere imaginar una circunferencia con la misma área de la partícula.

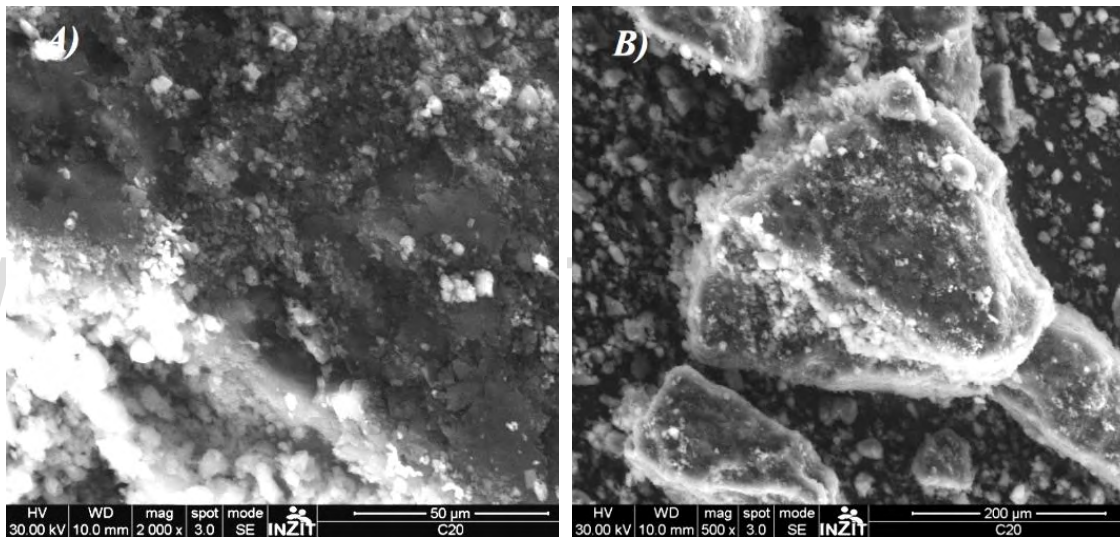


Figura 55. Micrografías SEM del Coque de petróleo (C20), a 2000 magnificaciones (Figura 18A), y a 500 magnificaciones (Figura 18B)

Para un total de 560 partículas contabilizadas en la micrografía A, se obtiene el histograma de frecuencia [61] ilustrado en la *Figura 56*, presentando una distribución sesgada hacia la derecha con máximo de distribución en 1,2-1,8 μm ,

La *Tabla 28* presenta los intervalos de clase con un ancho de 0,6 μm . La variable d^* corresponde al centro del intervalo o diámetro promedio, f es la frecuencia absoluta o

número de partículas contabilizadas en cada intervalo de clase.

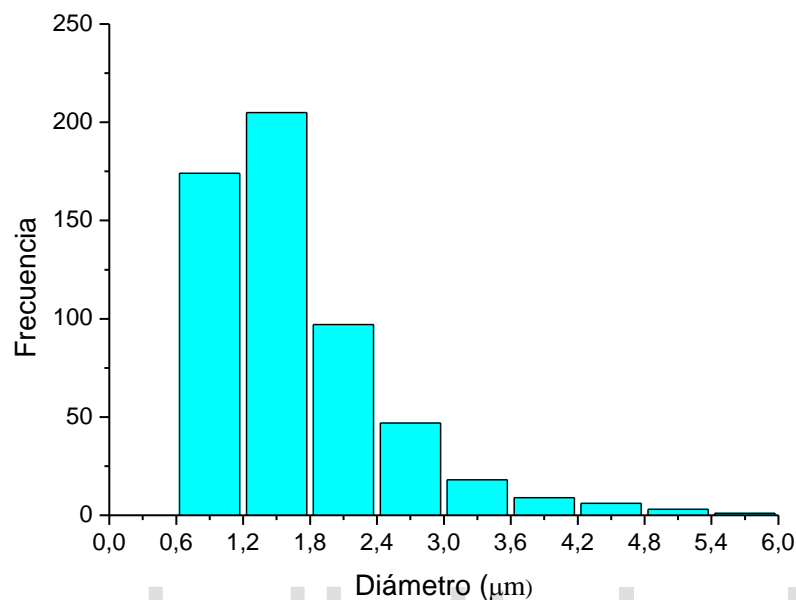


Figura 56. Histograma de distribución de tamaño para C20

Tabla 28. Intervalos de clase y frecuencia de la distribución de tamaños del C20.

Intervalo de clase(μm)	$d^*(\mu\text{m})$	f	$f(\text{acu})$	%	$f(\text{acu})\%$
0,6-1,2	0,9	174	174	31,1	31,1
1,2-1,8	1,5	205	379	36,6	67,7
1,8-2,4	2,1	97	476	17,3	85,0
2,4-3,0	2,7	47	523	8,4	93,4
3,0-3,6	3,3	18	541	3,2	96,6
3,6-4,2	3,9	9	550	1,6	98,2
4,2-4,8	4,5	6	556	1,1	99,3
4,8-5,4	5,1	3	559	0,5	99,8
5,4-6,0	5,7	1	560	0,2	100,0
6,0-6,6	6,3	0	560	0,0	100,0

En la *Figura 57* se ejemplifica como la función $f(x)$ LogNormal se ajusta correctamente a la distribución obtenida en la *Figura 56*.

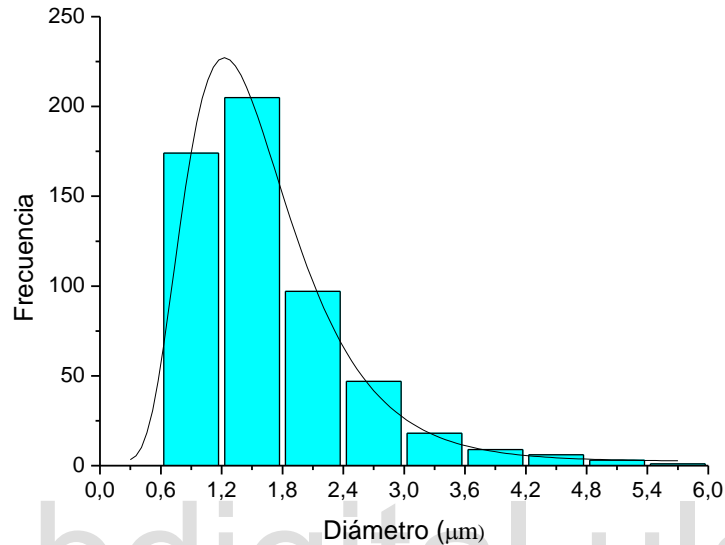


Figura 57. Función LogNormal anexada a la distribución de tamaño de C20

Cuando se emplea la función LogNormal para representar la distribución de la *Figura 57*, el valor del coeficiente de determinación obtenido es de 0,9977 [65]. La *Tabla 29* presenta los modelos matemáticos empleados, así como los parámetros obtenidos a partir de esas funciones de distribución.

De 560 partículas estudiadas en la *Figura 55* (imagen A); el diámetro medio encontrado es de $(1,56 \pm 0,02)$ µm empleando la función LogNormal. Al aplicar la ecuación 10, el valor esperado para el diámetro de partícula $\langle D \rangle$ para el C20 es de unos $(1,65 \pm 0,03)$ µm.

Las micrográficas de la *Figura 55*, no permiten distinguir claramente una geometría en particular de la muestra C20, lo que sugiere que el coque es amorfo, consecuencia de

los complicados procesos a la que es sometido el C20 durante su formación.

Tabla 29. Diferentes resultados obtenidos luego de aplicar los diferentes modelos matemáticos a la distribución de tamaño de partículas al coque (C20)

Modelo de distribución	r^2	Tamaño (μm)	Desviación estándar (σ)
LogNormal	0,9977	$1,56 \pm 0,02$	$0,42 \pm 0,01$
Gauss	0,9166	$1,38 \pm 0,06$	$1,08 \pm 0,14$
Lorentz	0,8872	$1,32 \pm 0,08$	$1,17 \pm 0,31$

6.2.3. Magnetometría de Muestra Vibrante (VSM)

Los datos obtenidos a partir del experimento de magnetización se ilustran en la Tabla 30.

Tabla 30. Magnetización del C20 ante un campo magnético variable de 0,5 T

(H \pm Δ H) K(Oe)	M(emu/g)	(H \pm Δ H) K(Oe)	M(emu/g)	(H \pm Δ H) K(Oe)	M(emu/g)
$4,23 \pm 0,01$	$3,97 \pm 0,01$	$-1,65 \pm 0,01$	$-2,08 \pm 0,01$	$-1,22 \pm 0,01$	$-1,41 \pm 0,01$
$4,09 \pm 0,01$	$4,23 \pm 0,01$	$-1,88 \pm 0,01$	$-2,26 \pm 0,01$	$-0,99 \pm 0,01$	$-1,17 \pm 0,01$
$3,82 \pm 0,01$	$4,12 \pm 0,01$	$-2,07 \pm 0,01$	$-2,41 \pm 0,01$	$-0,77 \pm 0,01$	$-0,90 \pm 0,01$
$3,64 \pm 0,01$	$3,98 \pm 0,01$	$-2,32 \pm 0,01$	$-2,63 \pm 0,01$	$-0,55 \pm 0,01$	$-0,62 \pm 0,01$
$3,41 \pm 0,01$	$3,42 \pm 0,01$	$-2,53 \pm 0,01$	$-2,85 \pm 0,01$	$-0,32 \pm 0,01$	$-0,37 \pm 0,01$
$3,20 \pm 0,01$	$3,15 \pm 0,01$	$-2,76 \pm 0,01$	$-3,24 \pm 0,01$	$-0,11 \pm 0,01$	$-0,13 \pm 0,01$
$2,93 \pm 0,01$	$3,03 \pm 0,01$	$-2,96 \pm 0,01$	$-3,59 \pm 0,01$	$0,00 \pm 0,01$	$0,67 \pm 0,01$
$2,76 \pm 0,01$	$3,07 \pm 0,01$	$-3,19 \pm 0,01$	$-3,59 \pm 0,01$	$0,33 \pm 0,01$	$0,35 \pm 0,01$
$2,53 \pm 0,01$	$2,83 \pm 0,01$	$-3,42 \pm 0,01$	$-3,69 \pm 0,01$	$0,56 \pm 0,01$	$0,59 \pm 0,01$
$2,32 \pm 0,01$	$2,40 \pm 0,01$	$-3,65 \pm 0,01$	$-3,90 \pm 0,01$	$0,79 \pm 0,01$	$0,85 \pm 0,01$
$2,08 \pm 0,01$	$1,90 \pm 0,01$	$-3,83 \pm 0,01$	$-4,20 \pm 0,01$	$0,99 \pm 0,01$	$1,07 \pm 0,01$
$1,86 \pm 0,01$	$1,89 \pm 0,01$	$-4,06 \pm 0,01$	$-4,45 \pm 0,01$	$1,21 \pm 0,01$	$1,28 \pm 0,01$

Continuación de la Tabla 30

$1,65 \pm 0,01$	$1,75 \pm 0,01$	$-4,20 \pm 0,01$	$-4,60 \pm 0,01$	$1,41 \pm 0,01$	$1,36 \pm 0,01$
$1,44 \pm 0,01$	$1,60 \pm 0,01$	$-4,22 \pm 0,01$	$-4,61 \pm 0,01$	$1,65 \pm 0,01$	$1,72 \pm 0,01$
$1,21 \pm 0,01$	$1,34 \pm 0,01$	$-4,06 \pm 0,01$	$-4,47 \pm 0,01$	$1,86 \pm 0,01$	$2,03 \pm 0,01$
$0,99 \pm 0,01$	$1,07 \pm 0,01$	$-3,82 \pm 0,01$	$-4,12 \pm 0,01$	$2,09 \pm 0,01$	$2,34 \pm 0,01$
$0,77 \pm 0,01$	$0,79 \pm 0,01$	$-3,63 \pm 0,01$	$-3,76 \pm 0,01$	$2,30 \pm 0,01$	$2,59 \pm 0,01$
$0,56 \pm 0,01$	$0,55 \pm 0,01$	$-3,41 \pm 0,01$	$-3,40 \pm 0,01$	$2,52 \pm 0,01$	$2,97 \pm 0,01$
$0,32 \pm 0,01$	$0,34 \pm 0,01$	$-3,18 \pm 0,01$	$-3,35 \pm 0,01$	$2,74 \pm 0,01$	$3,26 \pm 0,01$
$0,00 \pm 0,01$	$0,67 \pm 0,01$	$-2,97 \pm 0,01$	$-3,25 \pm 0,01$	$2,96 \pm 0,01$	$3,60 \pm 0,01$
$-0,11 \pm 0,01$	$-0,11 \pm 0,01$	$-2,76 \pm 0,01$	$-2,96 \pm 0,01$	$3,18 \pm 0,01$	$3,41 \pm 0,01$
$-0,31 \pm 0,01$	$-0,33 \pm 0,01$	$-2,53 \pm 0,01$	$-2,59 \pm 0,01$	$3,40 \pm 0,01$	$3,89 \pm 0,01$
$-0,55 \pm 0,01$	$-0,59 \pm 0,01$	$-2,30 \pm 0,01$	$-2,48 \pm 0,01$	$3,64 \pm 0,01$	$4,27 \pm 0,01$
$-0,78 \pm 0,01$	$-0,89 \pm 0,01$	$-2,07 \pm 0,01$	$-2,13 \pm 0,01$	$3,84 \pm 0,01$	$4,40 \pm 0,01$
$-1,01 \pm 0,01$	$-1,13 \pm 0,01$	$-1,87 \pm 0,01$	$-1,83 \pm 0,01$	$4,05 \pm 0,01$	$4,45 \pm 0,01$
$-1,21 \pm 0,01$	$-1,52 \pm 0,01$	$-1,65 \pm 0,01$	$-1,56 \pm 0,01$	$4,23 \pm 0,01$	$5,28 \pm 0,01$
$-1,45 \pm 0,01$	$-1,78 \pm 0,01$	$-1,43 \pm 0,01$	$-1,48 \pm 0,01$		

La curva de magnetización del C20 se ilustra en la Figura 58.

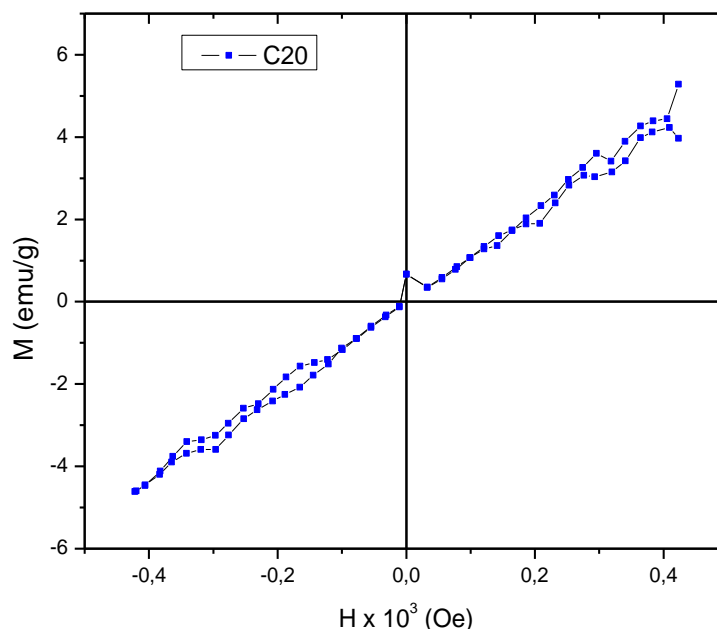


Figura 58. Curva de magnetización del coque de petróleo C20

La representación gráfica de los datos mencionados nos indica que la curva obtenida es típica de un material paramagnético [1], presentando una magnetización de saturación de 4,61 emu/g, a un campo magnético de 0,4 Tesla (T).

6.2.4. Difracción de Rayos X de muestras policristalinas (DRX)

El registro se realizó en el difractómetro Bruker D8 Focus con una geometría *Bragg-Brentano* y radiación de $CuK\alpha$ ($\lambda=1,5406$), ubicado en el INZIT.

El difractograma de la *Figura 59* registra un máximo de difracción, ancho y de baja intensidad, ubicado en $\theta= 25,78^\circ$ con una intensidad (I) de 943; como el tamaño de partícula obtenido por *SEM* para el coque está en el orden de los micrómetros (μm); se confirma que la forma del máximo de difracción está asociada a la naturaleza amorfa de la muestra [29].

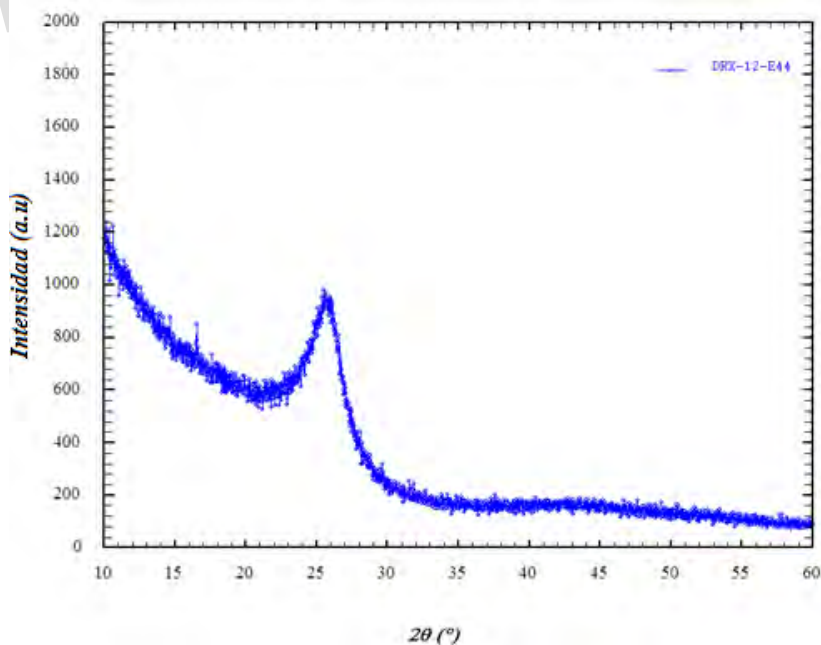


Figura 59. Patrón de difracción obtenido para el coque de petróleo C20

Este patrón se compara con los patrones reportados en la base de datos del *PDF-4+* del *Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD)* [46], encontrándose que la posición 2θ e intensidad del máximo, presentan similitud con el reporte de código *PDF 04-018-7559* [79]. El reporte mencionado fue tomado para una muestra de carbón que fue expuesta previamente a una temperatura de 1423 K [79].

La *Figura 60* compara el reporte *PDF 04-018-7559* [79] con la muestra C20, mostrando la semejanza entre los máximos de difracción ubicados en 25° .

La *Tabla 31* muestra los parámetros de celda correspondientes al reporte de carbón *PDF 04-018-7559* [79]

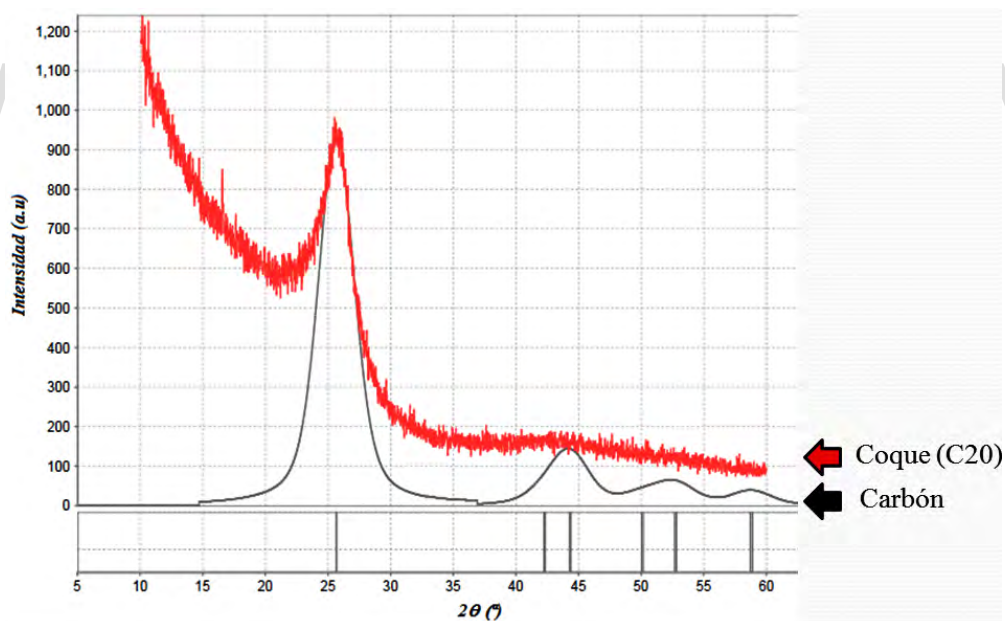


Figura 60. Comparación muestra C20 (**rojo**) con reporte de carbón *PDF 04-018-7559* (**negro**) [79]

Tabla 31. Parámetros cristalográficos del carbón PDF 04-018-7559 [79]

Compuesto	Carbón
Sistema Cristalino	Hexagonal
Grupo Puntual	P63/mmc
a (Å)	2,470(6)
b (Å)	2,470(6)
c (Å)	6,946(2)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	120
V (Å ³)	36,70

Caracterización de la muestra B1

6.2.1.1. Difracción de Rayos X de Muestras Policristalinas (DRX) para B1

Como se indicó en el apartado 5.2, la mezcla B1 necesita presentar una distribución uniforme de sus componentes para aumentar la superficie de contacto. El análisis DRX permite descartar posibles reacciones durante el tratamiento, a partir de cambios en las fases cristalinas. Los datos fueron obtenidos con el difractor SIEMENS D5005 del Laboratorio de Cristalografía.

La curva de color rojo ilustrada en la *Figura 61* representa el patrón obtenido para la muestra B1. El patrón de B1 se compara con los patrones reportados en la base de datos PDF-4+ [46] encontrando coincidencia con los reportes de código PDF-00-023-1119 [80], PDF-00-012-0292 [81] y PDF-00-003-0401 [82] indicando que B1 presenta tres (03) fases cristalinas. Los tres reportes se encuentran ilustrados en la *Figura 61*.

El patrón de color azul del reporte *PDF 00-023-1119* [80] corresponde al mineral *Trevorita* de fórmula molecular NiFe_2O_4 . Este compuesto cristaliza en el sistema cúbico, grupo espacial $Fd\bar{3}m$, con parámetro de celda $a = 8,367 \text{ \AA}$.

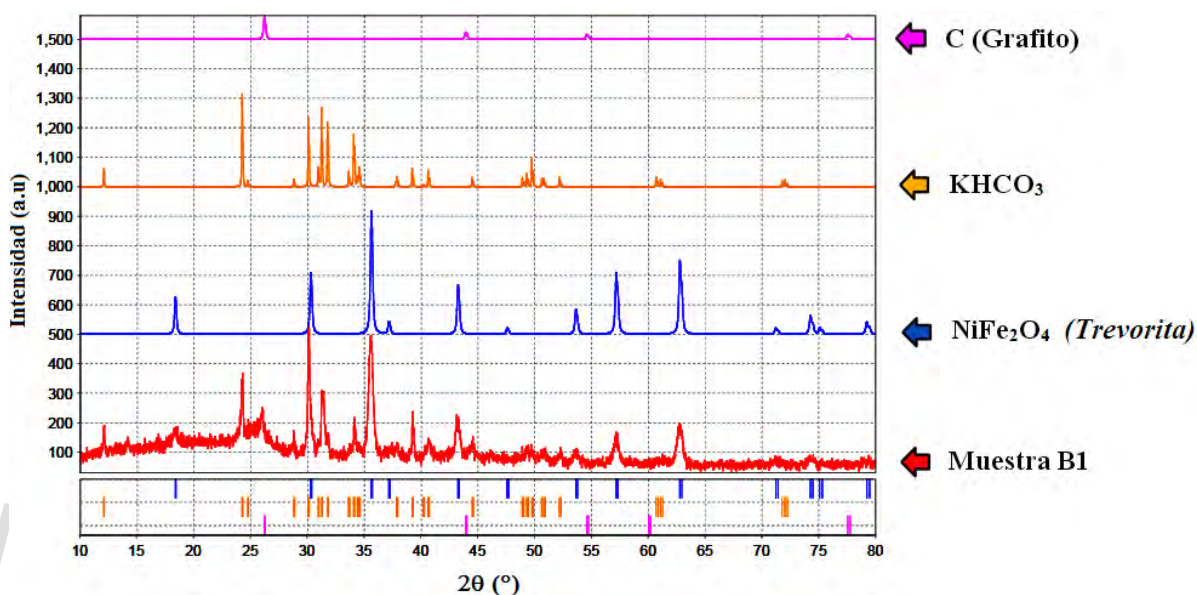


Figura 61. Comparación del patrón de la muestra B1 (Rojo) con los reportes *PDF-00-023-1119* (NiFe_2O_4), *PDF-00-012-0292* (KHCO_3) y *PDF-00-003-0401* (C)

El patrón de color naranja del reporte *PDF 00-012-0292* [81] corresponde al mineral *Kalicinita* de fórmula molecular KHCO_3 . Este compuesto cristaliza en el sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/a$, con parámetros de celda $a = 15,11 \text{ \AA}$; $b = 5,67 \text{ \AA}$ y $c = 3,71 \text{ \AA}$, con un ángulo $\beta = 103,8^\circ$.

La formación de carbonatos es mencionada por *Yu Li y colaboradores* [36] como un producto intermedio en la reacción de KOH con el carbono (C) presente en el coque. Su descomposición genera monóxido de carbono (CO).

Por último, el patrón de color fucsia corresponde al carbón con reporte *PDF-00-003-*

0401 [82], indicativo del aumento de la cristalinidad del carbono presente en el coque.

En la *Figura 61* se observa a bajo ángulo la presencia de una fase amorfa correspondiente a coque de petróleo (C20) aún sin reaccionar. El C20 reacciona durante el tratamiento térmico con la fase NiFe_2O_4 , ya que la misma no presenta cambios durante el tratamiento hidrotérmico [12]

6.3. Tratamiento Térmico

Estudio del efecto de introducir las muestras (A1, A2 y A3) en la gasificación entre (C20) y KOH.

La adición de un óxido de hierro como el sintetizado en el apartado 5.1 en la reacción de gasificación del coque (C20) con KOH, produce según *Briceño y colaboradores* [10] un aumento en la gasificación.

La *Tabla 32* expresa el efecto en la gasificación del coque con KOH con presencia de los óxidos de hierro y níquel (A1, A2, A3), y en ausencia de ellos. Estos valores fueron obtenidos a partir de los datos de la *Tabla 9*.

Tabla 32. Efecto en la gasificación del coque (C20) con KOH con catalizador y sin él

Temp (°C)	%Gas (C20/KOH)	%Gas (con catalizador)	Aumento del gas generado (%)
600	7,1	8,9	1,8
750	15,2	18,9	3,7
960	29,3	41,2	11,9

Síntesis y Caracterización de nanotubos de carbono obtenidos a partir del coque venezolano, empleando nanopartículas de Ferrita de Níquel (NiFe_2O_4) como catalizador.

La *Figura 62* ilustra la representación gráfica de la gasificación del coque con KOH adicionando A1.

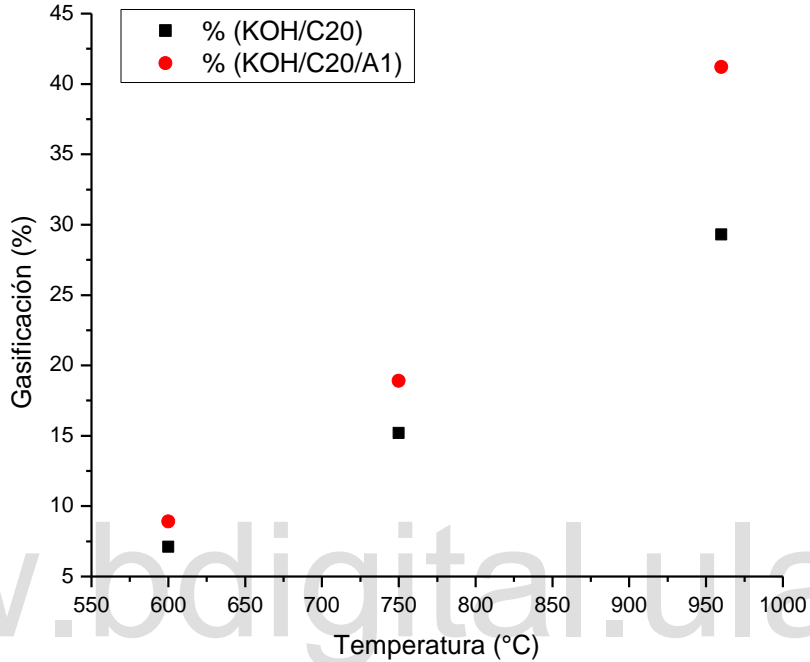


Figura 62. Efecto en la gasificación del C20 con KOH, en presencia y ausencia de A1

Se puede concluir que los catalizadores (A1, A2 y A3) aumentan la gasificación del coque a cualquier temperatura de tratamiento,

6.3.1. Dispersión de Energía de Rayos X (EDX)

La reacción principal de activación entre el carbono (C) y el hidróxido de potasio (KOH), produce monóxido de carbono (CO) [36], pero es necesario considerar otras posibles reacciones secundarias entre el KOH y otros elementos presentes en el coque como el azufre (S) [54] y el vanadio (V) [56], por lo tanto, es importante obtener un EDX de la muestra C3B luego del tratamiento térmico de manera de definir los

elementos involucrados en la reacción.

En el espectro de la *Figura 63* se observan picos intensos a 0,7 keV y 0,85 keV de fotones emitidos tipo $L\alpha$ correspondientes a los elementos hierro (Fe) y níquel (Ni) respectivamente.

También se registra la emisión de fotones de tipo $K\alpha$ con energías de 0,27 keV, 1,74 keV y 3,31 keV correspondientes a los átomos de carbono (C), silicio (Si) y potasio (K) respectivamente [57]

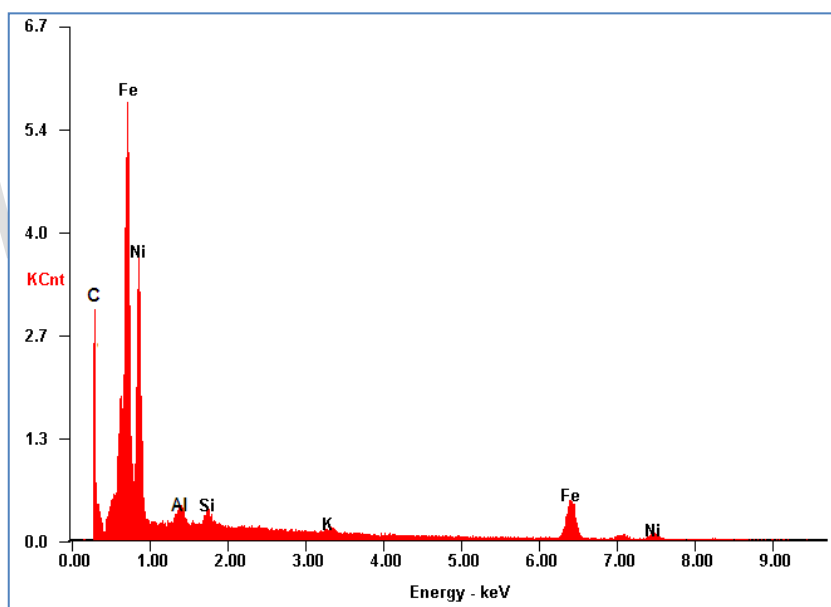


Figura 63. Análisis EDX de C3B sometida a tratamiento térmico a 960 °C

La composición porcentual de cada elemento se expresa en la *Tabla 33*, en ella se indica que los elementos mayoritarios en la muestra C3B son: el Fe (38,80), Ni (26,65%) y C (28,90%).

Tabla 33. Análisis químico elemental de la muestra C3B

Elemento	Composición Nominal	Composición Obtenida (Wt%)	E (keV)
C	29,0	28,90	$K\alpha=0,277$
Fe	39,0	38,82	$K\alpha= 6,398; L\alpha=0,705$
Ni	27,0	26,65	$K\alpha= 7,47; L\alpha= 0,851$
Si	2,0	1,69	$K\alpha= 1,739$
K	1,0	0,96	$K\alpha= 3,312$

Un aspecto importante a considerar es que a pesar de que no se dispone de un *EDX* antes de la reacción a 960 °C, inicialmente se mezclaron el C20 y los óxidos en una proporción 3:1 respectivamente, lo que se presume que inicialmente el elemento mayoritario es el C. La oxidación del C en CO trae consigo una disminución de este elemento luego del tratamiento térmico, y por consiguiente pasa a ser el segundo elemento en menor proporción, como lo indica la *Tabla 33*.

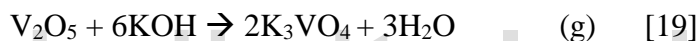
Briceño y colaboradores [10] realizaron la misma experiencia primeramente gasificando el coque con KOH, en proporción 3:1 a 800 °C bajo atmósfera de nitrógeno, registrando una disminución del contenido de carbono de un 18,6 %. Posteriormente adicionó ferrita de níquel ($NiFe_2O_4$) a la mezcla anterior, registrando un descenso del 26 % en el contenido de carbono.

La *Figura 63* no registra señales características de los elementos azufre (S) y vanadio (V) con $K\alpha$ ubicados en 2,307 KeV y 4,949 KeV respectivamente [57] lo que sugiere su gasificación.

El azufre presente en el coque sufre un proceso de desulfuración cuando se emplea en el proceso hidróxido de potasio, obteniendo rendimientos hasta del 97% a sólo 920 K [54]. *Briceño y colaboradores* [10] indicaron una reducción en el contenido de

azufre de un 82% cuando se mezcla coque y KOH en una proporción másica 3:1 a 800 °C, bajo atmósfera inerte. El contenido de azufre disminuye hasta un 91% si a la mezcla coque y KOH se adiciona un óxido de hierro como la ferrita de níquel NiFe_2O_4 [10]

Por otra parte, el vanadio se encuentra comúnmente en el coque como pentóxido de vanadio (V_2O_5) [56] este compuesto reacciona con el hidróxido de potasio generando el ortovanadato de potasio (K_3VO_4) como se ilustra en la reacción (g), por lo que se presume que este compuesto se descompone a altas temperaturas generando diferentes óxidos de vanadio. Este hecho podría explicar la ausencia del elemento en los resultados de *EDX* de la *Figura 63*.



6.3.2. Microscopía Electrónica de Barrido (*SEM*)

Las micrografías *SEM* obtenidas para la muestra C3B sometida a 960 °C se ilustran en la *Figura 64*.

En las micrografías se puede apreciar que la muestra presenta distinta morfología, desde estructuras amorfas (*Figura 64A*, *Figura 64B*, *Figura 64C* y *Figura 64D*), cilíndricas (*Figura 64B*, *Figura 64C* y *Figura 64D*) y cúbicas (*Figura 64D*).

En todas las micrografías se muestra la presencia de conglomerados de apariencia esponjosa y porosa (*Figura 64A*). El pequeño tamaño de partícula, las atracciones magnéticas de los óxidos y el tratamiento hidrotérmico favorecen la formación de los conglomerados [10].

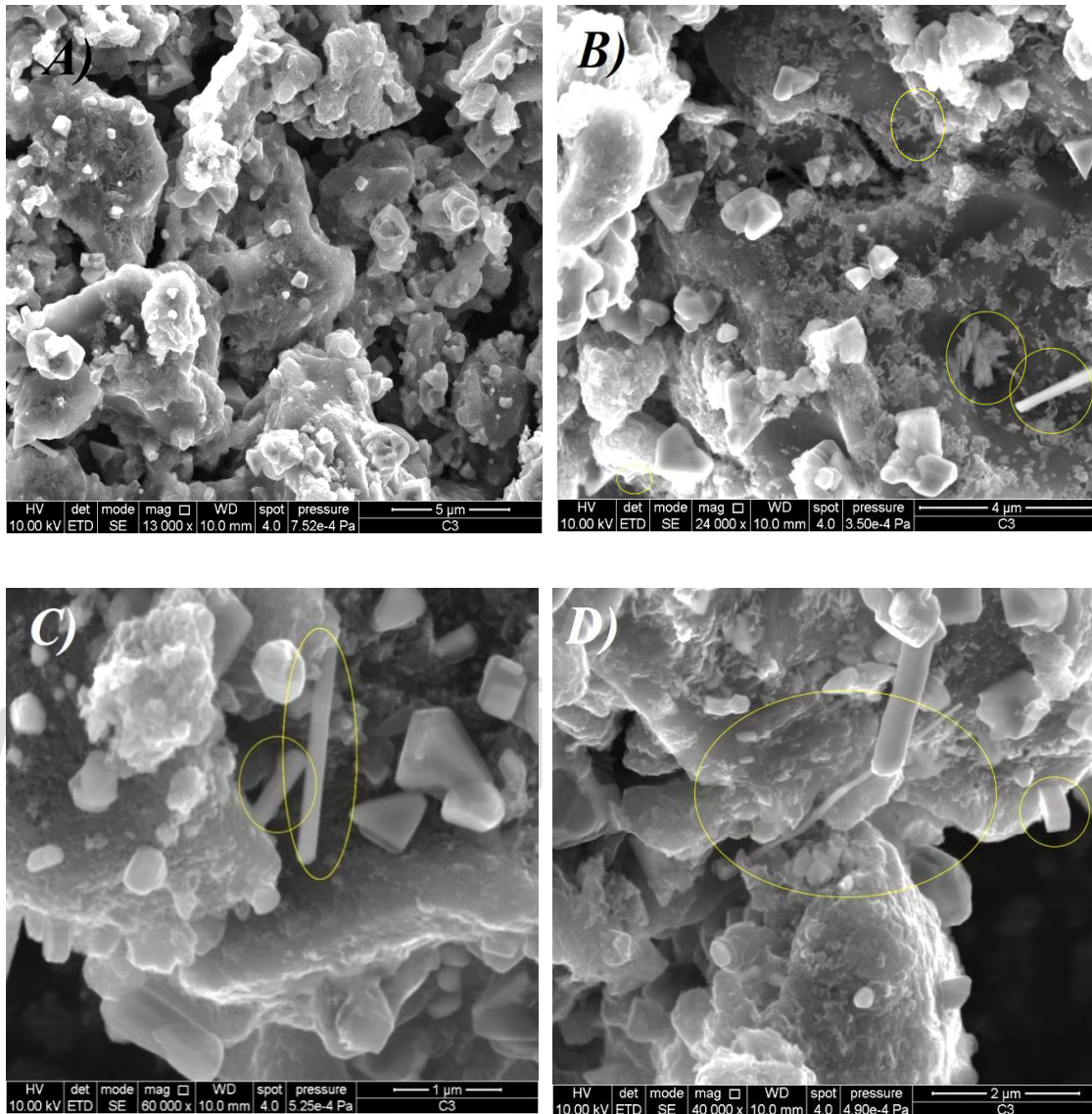


Figura 64. Micrografías SEM “Tratamiento térmico”, a 13000 magnificaciones (Figura 64A), a 24000 magnificaciones (Figura 64B), a 60000 magnificaciones (Figura 64C) y a 40000 magnificaciones (Figura 64D)

La apariencia esponjosa y porosa es consecuencia de la rápida formación de gases de combustión durante el tratamiento térmico, confirmando la disminución en peso del

carbono (C) registrado en el espectro (EDX) del tratamiento térmico *Figura 63* [10]

Sólo las micrografías de magnificación 24.000 x (*Figura 64B*), 40.000 x (*Figura 64D*), y 60.000 x (*Figura 64C*) presentan algunas estructuras de forma cilíndrica. La *Figura 64D* se aprecia un cilindro de unos 4 μm de longitud medido con *ImageJ* [58]

6.3.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La micrografía (TEM) de la muestra C1B (contiene catalizador A1) se observa en la imagen A de la *Figura 65*. Se observan distintas morfologías, pero no se aprecia la formación de estructuras gráficas. La imagen B corresponde a la micrografía TEM de la muestra C2B (contiene catalizador A2), por el contrario, presenta algunas estructuras tubulares amorfas, no se observa una estructura gráfica a consecuencia de que la temperatura de reacción no es lo suficientemente alta para favorecer el equilibrio Boudouard o la pirólisis del CO [83].

Las imágenes (TEM) de la muestra C3B (contiene catalizador A3) se ilustran en la *Figura 66*. Todas las imágenes representadas en esta *Figura 66* corresponden al crecimiento de nanofilamentos de carbono a partir de una nanopartícula del catalizador.

Las imágenes A, B y D de la *Figura 66* presentan crecimiento de nanofilamentos con cierto grado de desorden estructural producto de su formación a temperaturas inferiores a los 960 °C y superiores a los 750 °C. La imagen B se aprecia el crecimiento bidireccional de estas nanopartículas.

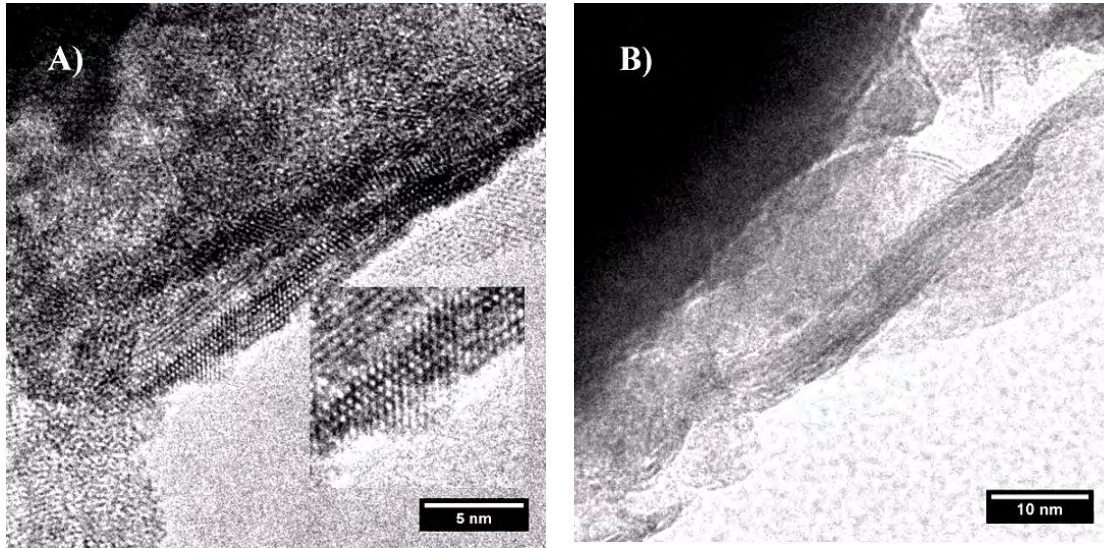


Figura 65. Micrografías *TEM* de la muestra C1B expuesta a 600 °C (imagen A) y la muestra C2B expuesta a 750 °C (imagen B)

La imagen C (Figura 66) presenta el crecimiento de varios nanofilamentos a partir de una misma nanopartícula. El diámetro externo que presenta los nanofilamentos es de unos 5 nm, lo que indica que la partícula catalítica presenta mencionado diámetro. Este resultado concuerda con los diámetros obtenidos por *TEM* para la muestra A3, el cual presenta partículas con mencionado tamaño. La imagen C presenta un zoom de la estructura cilíndrica, en ella se observa un conjunto de planos gráficos concéntricos con una distancia promedio entre planos de unos 0,34 nm medidos con el software *imagenJ* [58]. Esta distancia es típica de los *MWCNTs* [3, 22] pero el diámetro en el centro de la disposición es muy pequeño de unos 0,34 nm. Por este motivo, es posible que se trate de otro tipo de filamento nanocarbonoso como, por ejemplo, las nanofibras de carbono (*CNF*) [5, 34, 84].

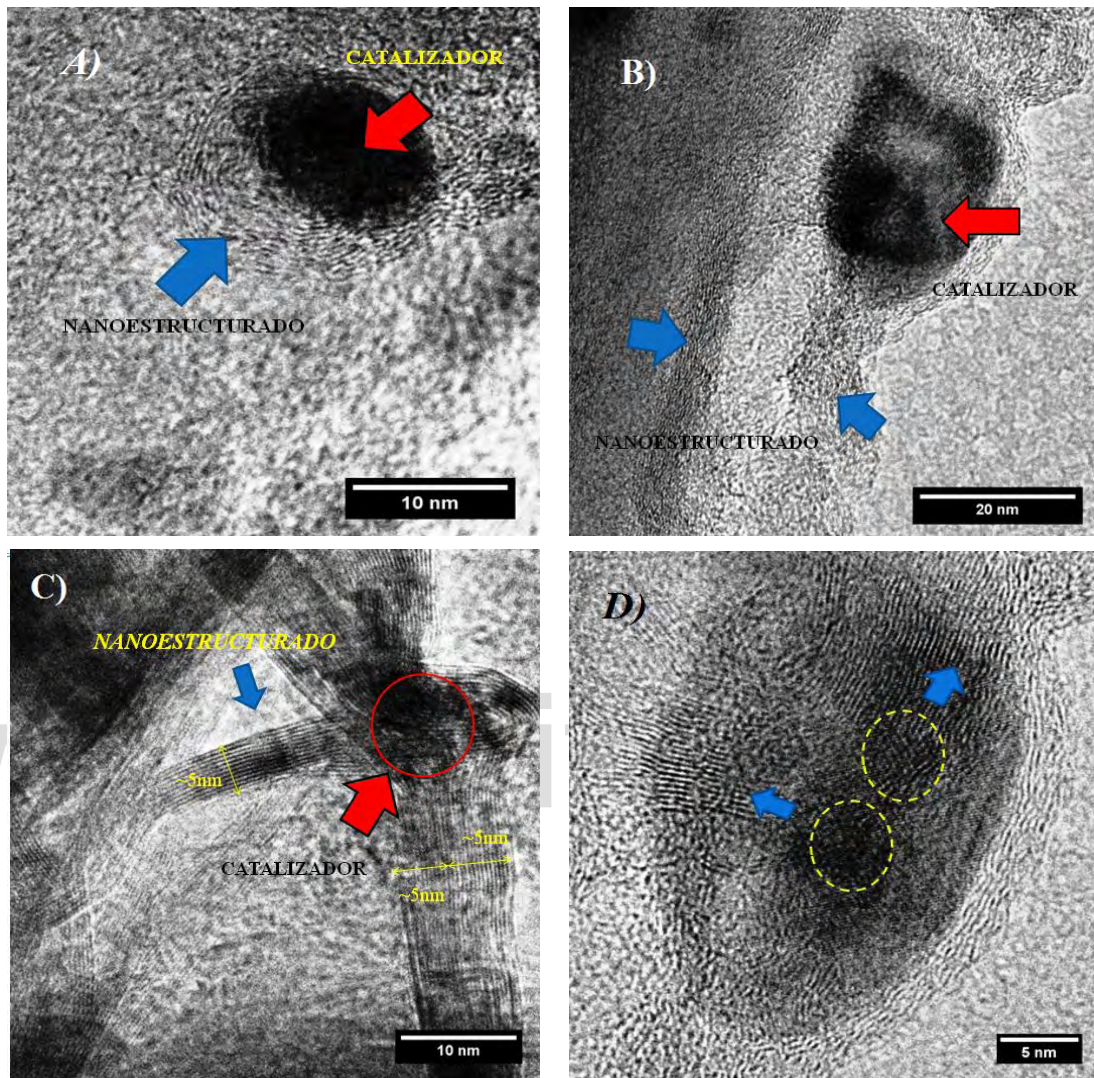


Figura 66. Crecimiento de nanofilamentos a partir de nanopartículas en la muestra C3B sometida a temperatura de 960 °C.

La Figura 67 presenta varias micrografías donde se aprecian estructuras gráficas más ordenadas. La imagen A de la Figura 67 presenta una partícula amorfa, opaca y de apariencia casi esférica, posiblemente se trate de carbón activado o coque sin reaccionar. En su periferia se observa una estructura de cilíndrica adoptando la forma de un anillo. La imagen B y C de la Figura 67 también presentan el crecimiento de

nanofilamentos en la periferia de lo que puede ser coque o carbón activado. Lo que indica que su formación se produce a partir de un gas como el monóxido de carbono [36]. La imagen D presenta un zoom de la estructura grafítica donde se aprecia los planos con una distancia promedio de 0,34 nm. La partícula catalítica presenta un diámetro de 12 nm.

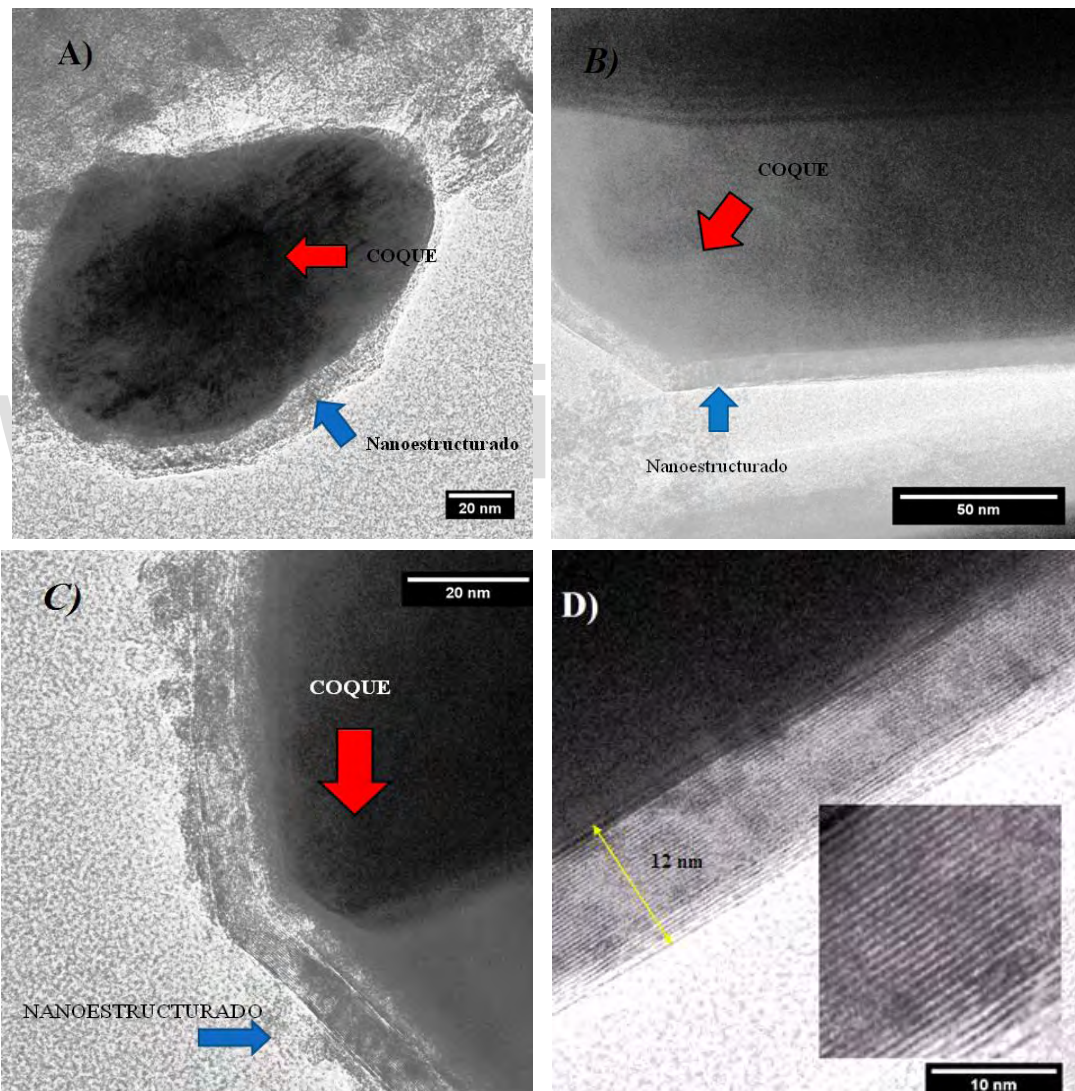


Figura 67. Micrografías TEM de C3B con nanoestructurados más ordenados

El crecimiento de *CNF* ocurre de forma similar al de los *CNTs* [5, 25] se produce por la pirólisis de hidrocarburos en presencia de metales de transición [5,25]. Para asegurar la formación de *CNF* se adiciona al reactor pequeñas cantidades de azufre (S), el papel de este elemento en la formación del *CNF* es complejo [5,25], además el catalizador se adiciona al reactor sin soporte [5, 25]. En el apartado 5.3.3 se indica que las nanopartículas de Al se adicionan directamente a la mezcla, sin soporte alguno. Por lo tanto, es posible que las estructuras observadas en las *Figura 66* y *Figura 67* sean de *CNF*.

Las *CNF* se encuentran orientadas de forma paralela a la dirección de crecimiento. Este tipo de disposición se conoce como *Parallel* [5, 34], donde la partícula catalítica se encuentra en el centro de la nanofibra [25, 84] como se ilustra en la imagen C (*Figura 66*). La *Figura 68* presenta las distintas disposiciones de las nanofibras de carbono [25], la figura central de cada gráfico corresponde al catalizador.

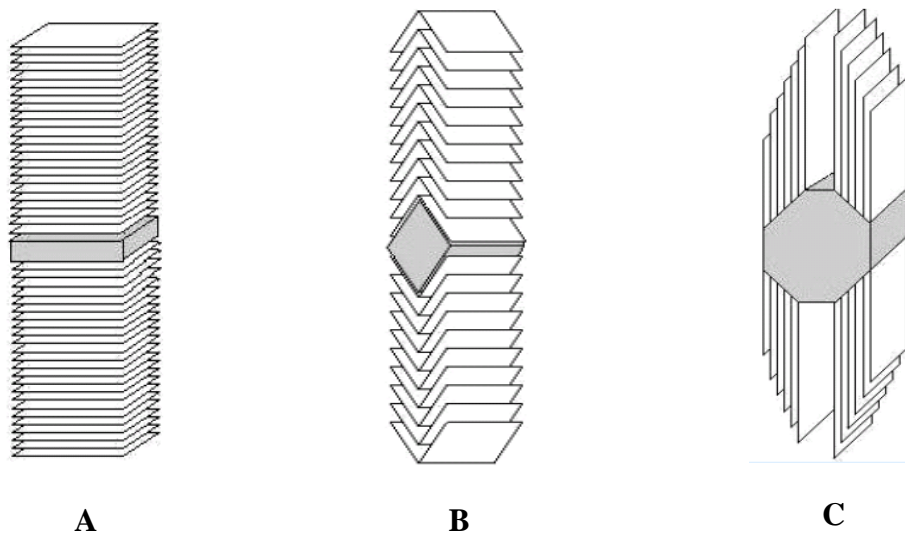


Figura 68. Disposición de las distintas fibras de carbono.

A) *Platelet*, B) *Fishbone* y C) *Parallel*

La micrografía C de la *Figura 66* ilustra el crecimiento de varias nanofibras de carbono a partir de una única nanopartícula de 5 nm de diámetro, esta disposición fue descrita en el apartado 6.3.3 y se conoce como *nano-octopus* [34]

6.3.4. Difracción de rayos X de muestras policristalinas (DRX)

En este apartado se identifica las fases cristalinas presentes en las muestras calcinadas a distintas temperaturas de tratamiento. La *Figura 69* ilustra en conjunto los patrones de difracción de las muestras C1B, C2B, C3B y B1. En primer lugar se evidencia una clara diferencia en las posiciones 2θ entre la muestra antes de ser calcinada (B1) y las muestras sometidas a tratamiento térmico.

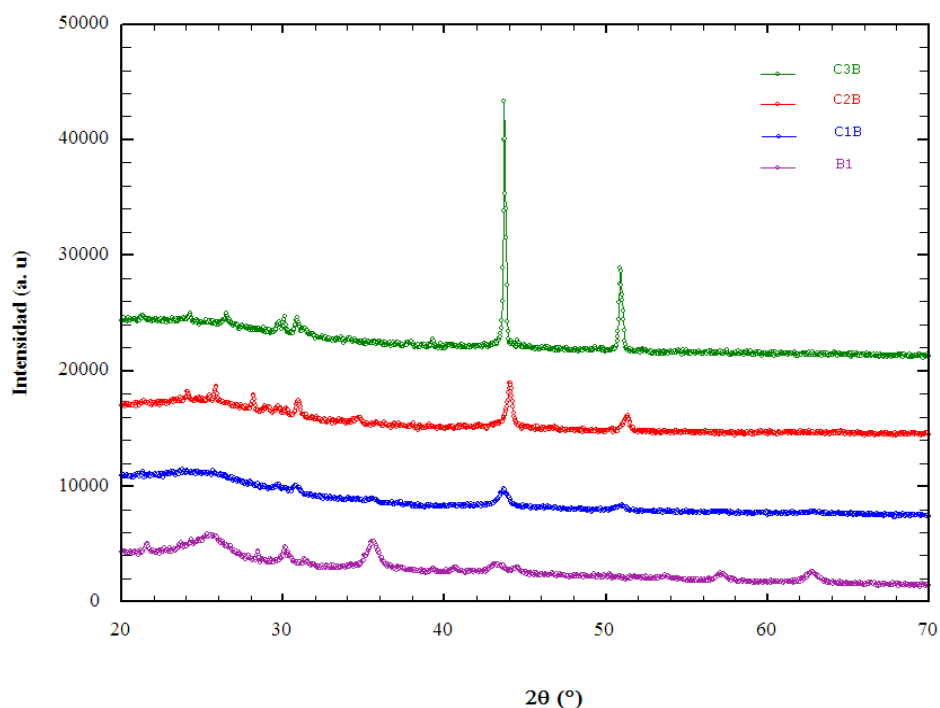


Figura 69. Comparación entre los patrones de difracción de las muestras C1B, C2B, C3B y B1

En la *Figura 69* se aprecia que a medida que aumenta la temperatura de calcinación, aumenta la intensidad de los máximos ubicados en posiciones $43,7^\circ$ y $50,1^\circ$ en las muestras C1B, C2B y C3B, lo que indica un aumento en la cristalinidad de las muestras. Estos máximos mencionados se encuentran ausentes en el patrón de la muestra B1. La estructura cristalina del óxido de hierro presente en B1, desaparece a una temperatura mínima de 600°C (C1B).

El patrón de la muestra C1B se compara con los patrones registrados en la base de datos *PDF- 4+* [46] encontrando coincidencia con el reporte *PDF-04-002-8938* [85]. La coincidencia entre los patrones se ilustra en la *Figura 70*.

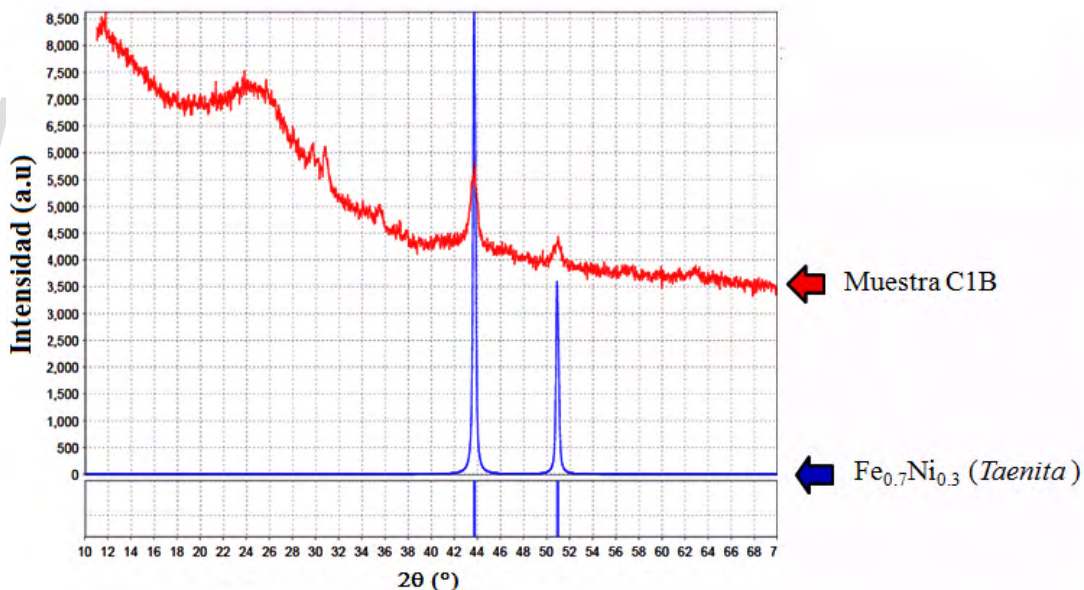


Figura 70. Comparación del patrón de difracción de la muestra C1B (rojo) y la aleación *Taenita* $\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}$ *PDF-04-002-8938* (azul) [85]

El reporte *PDF-04-002-8938* [85] corresponde a la aleación *Taenita* de fórmula molecular $\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}$. El material cristaliza en una celda cúbica, grupo espacial $Fm\bar{3}m$ con parámetro de celda $a = 3,586 \text{ \AA}$.

La *Tabla 34* indica los datos cristalográficos reportados para la aleación $\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}$ *PDF-04-008-8939* [85] para los dos máximos de difracción con mayor intensidad.

Tabla 34. Data cristalográfica la aleación $\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}$ con *PDF-04-002-8938* [85]

2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l
43,6839	2,0704	999	1	1	1
50,8849	1,7930	430	2	0	0

El difractograma de la muestra C2B se compara con los patrones registrados en la base de datos *PDF- 4+* [46] encontrando coincidencia con los reportes *PDF- 04-004-8417* [86] y *PDF-00-006-0675* [87]. La similitud de las fases cristalinas se aprecia en la *Figura 71*.

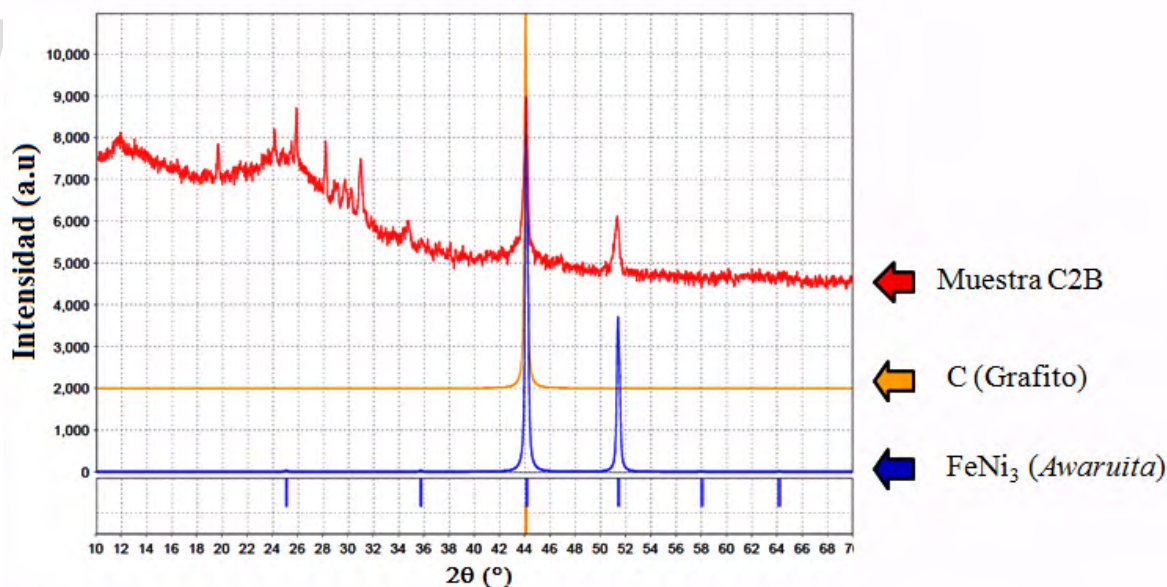


Figura 71. Comparación del patrón de difracción de la muestra C2B (**rojo**) con la aleación *Awaruita* FeNi_3 *PDF- 04-004-8417* (**azul**) y *PDF-00-006-0675* (**naranja**)

El reporte *PDF- 04-004-8417* [86] corresponde a la aleación *Awaruita* de fórmula molecular FeNi_3 . El material cristaliza en una celda cúbica, grupo espacial $Pm\bar{3}m$ con parámetro de celda $a= 3,55 \text{ \AA}$.

La *Tabla 35* indica los datos cristalográficos reportados para la aleación FeNi_3 con *PDF-04-004-8417* [86] para los dos máximos de difracción con mayor intensidad.

Tabla 35. Data cristalográfica la aleación FeNi_3 con *PDF-04-004-8417* [86]

2θ (°)	d (Å)	I	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
44,0848	2,0525	100	1	1	1
51,3607	1,7775	43	2	0	0

El reporte *PDF-00-006-0675* [87] corresponde a carbón (C) grafito. El material cristaliza en una celda cúbica, grupo espacial $Fd\bar{3}m$ con parámetro de celda $a= 3,5676 \text{ \AA}$.

La *Tabla 36* indica los datos cristalográficos reportados para el carbón (C) con *PDF-00-006-0675* [87].

Tabla 36. Data cristalográfica del carbón (C) con *PDF-00-006-0675* [87].

2θ (°)	d (Å)	I	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
43,9154	2,0600	100	1	1	1

Por último, el patrón C3B se compara con los patrones registrados en la base de datos *PDF- 4+* [46] encontrando una coincidencia tanto en las posiciones 2θ así como en la intensidades de los máximos de difracción con los reportes *PDF-04-002-8935* [85] y *PDF- 00-056-0159* [88]

La *Figura 72* ilustra la comparación entre los máximos de difracción de la muestra

C3B y los reportes *PDF-04-002-8935* [85] y *PDF- 00-056-0159* [88]

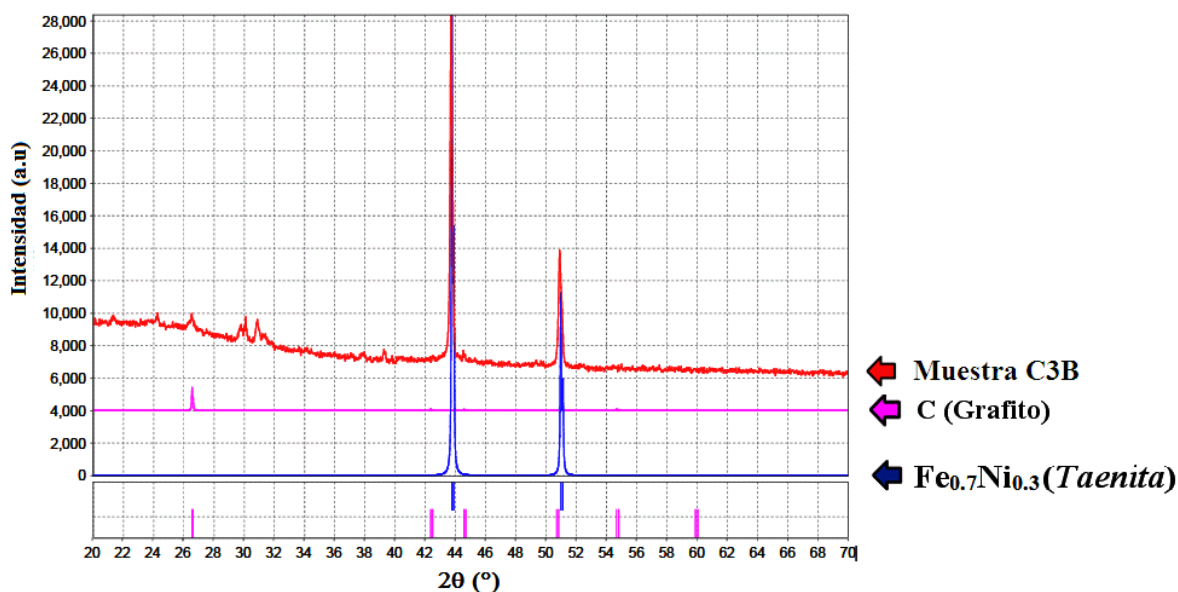


Figura 72. Comparación del patrón de la muestra C3B (Rojo) con la fase Taenita *PDF-04-002-8935* (Azul) y Grafito *PDF- 00-056-0159* (Fucsia)

El reporte *PDF-04-008-8935* [85] corresponde a la aleación Taenita de fórmula molecular $\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}$. El material cristaliza en una celda cúbica, grupo espacial $Fm\bar{3}m$ con parámetro de celda $a = 3,58 \text{ \AA}$.

La Tabla 37 indica los datos cristalográficos reportados para la aleación $\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}$ con *PDF-04-008-8935* [85] para los dos máximos de difracción con mayor intensidad.

El reporte *PDF- 00-056-0159* [88] corresponde al Grafito. El material cristaliza en una celda hexagonal, grupo espacial $P6_3/mmc$, con parámetros de celda $a = 2,4617(2) \text{ \AA}$ y $c = 6,7106 (4) \text{ \AA}$.

Tabla 37. Data cristalográfica la aleación Fe_{0,7}Ni_{0,3} con PDF-04-002-8935 [85]

2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l
44,0848	2,0524	100	1	1	1
51,3607	1,7775	43	2	0	0

La Tabla 39 indica los datos cristalográficos reportados para el Grafito con PDF- 00-056-0159 [88]

Tabla 38. Data cristalográfica del carbono (Grafito) con PDF- 00-056-0159 [88]

2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l
43,9154	2,0600	100	1	1	1

En la Figura 72 también se aprecian algunos máximos de difracción de baja intensidad en la región 2θ comprendida entre 30° a 35°. Se intentó identificar estas fases con el uso de la base de datos PDF-4+ [46], empleando como criterio de búsqueda aleaciones o compuestos que contengan Vanadio, pero no se logró obtener una fase cristalina en particular, porque los máximos en esa región no se encuentran bien definidos. Para mejorar la búsqueda es necesario registrar un patrón de C3B a bajo ángulo con un mayor tiempo de corrida, por ejemplo, 4 o 5 días.

6.3.5. Magnetometría de Muestra Vibrante (VSM)

Los datos suministrados en la Tabla 39 son los resultados del experimento de magnetización y son procesados en Origin8 [59] de manera de obtener una representación gráfica de la variación de la magnetización (M) en función de un campo variable de 0,5 T.

Tabla 39. Magnetización de C3B ante un campo magnético de 0,5 T

H ± ΔH K(Oe)	M (emu/g)	H ± ΔH K(Oe)	M (emu/g)	H ± ΔH K(Oe)	M (emu/g)
4,08 ± 0,01	11,04 ± 0,01	-1,66 ± 0,01	-9,03 ± 0,01	-1,44 ± 0,01	-8,38 ± 0,01
3,84 ± 0,01	11,17 ± 0,01	-1,87 ± 0,01	-9,31 ± 0,01	-1,22 ± 0,01	-7,89 ± 0,01
3,65 ± 0,01	11,22 ± 0,01	-2,07 ± 0,01	-9,62 ± 0,01	-1,00 ± 0,01	-7,04 ± 0,01
3,41 ± 0,01	11,12 ± 0,01	-2,32 ± 0,01	-9,86 ± 0,01	-0,78 ± 0,01	-6,03 ± 0,01
3,20 ± 0,01	11,01 ± 0,01	-2,54 ± 0,01	-10,04 ± 0,01	-0,54 ± 0,01	-4,58 ± 0,01
2,96 ± 0,01	10,79 ± 0,01	-2,77 ± 0,01	-10,06 ± 0,01	-0,34 ± 0,01	-3,17 ± 0,01
2,75 ± 0,01	10,74 ± 0,01	-2,96 ± 0,01	-10,13 ± 0,01	-0,10 ± 0,01	-1,01 ± 0,01
2,51 ± 0,01	10,46 ± 0,01	-3,19 ± 0,01	-10,20 ± 0,01	0,11 ± 0,01	1,32 ± 0,01
2,32 ± 0,01	10,44 ± 0,01	-3,41 ± 0,01	-10,40 ± 0,01	0,33 ± 0,01	3,33 ± 0,01
2,09 ± 0,01	10,08 ± 0,01	-3,63 ± 0,01	-10,52 ± 0,01	0,55 ± 0,01	5,02 ± 0,01
1,87 ± 0,01	9,74 ± 0,01	-3,83 ± 0,01	-10,49 ± 0,01	0,77 ± 0,01	6,43 ± 0,01
1,64 ± 0,01	9,49 ± 0,01	-4,06 ± 0,01	-10,55 ± 0,01	0,99 ± 0,01	7,50 ± 0,01
1,44 ± 0,01	8,93 ± 0,01	-4,23 ± 0,01	-10,67 ± 0,01	1,20 ± 0,01	8,34 ± 0,01
1,21 ± 0,01	8,26 ± 0,01	-4,25 ± 0,01	-10,74 ± 0,01	1,42 ± 0,01	9,02 ± 0,01
0,99 ± 0,01	7,36 ± 0,01	-4,07 ± 0,01	-10,53 ± 0,01	1,66 ± 0,01	9,63 ± 0,01
0,77 ± 0,01	6,18 ± 0,01	-3,85 ± 0,01	-10,45 ± 0,01	1,88 ± 0,01	10,01 ± 0,01
0,56 ± 0,01	4,90 ± 0,01	-3,62 ± 0,01	-10,49 ± 0,01	2,09 ± 0,01	10,22 ± 0,01
0,34 ± 0,01	3,21 ± 0,01	-3,40 ± 0,01	-10,35 ± 0,01	2,31 ± 0,01	10,53 ± 0,01
0,12 ± 0,01	1,11 ± 0,01	-3,18 ± 0,01	-10,20 ± 0,01	2,54 ± 0,01	10,69 ± 0,01
-0,12 ± 0,01	-1,37 ± 0,01	-2,97 ± 0,01	-10,05 ± 0,01	2,74 ± 0,01	10,73 ± 0,01
-0,33 ± 0,01	-3,20 ± 0,01	-2,75 ± 0,01	-9,90 ± 0,01	2,98 ± 0,01	10,74 ± 0,01
-0,55 ± 0,01	-4,73 ± 0,01	-2,53 ± 0,01	-9,72 ± 0,01	3,20 ± 0,01	10,93 ± 0,01
-0,76 ± 0,01	-5,97 ± 0,01	-2,32 ± 0,01	-9,53 ± 0,01	3,41 ± 0,01	11,01 ± 0,01
-0,98 ± 0,01	-6,98 ± 0,01	-2,09 ± 0,01	-9,39 ± 0,01	3,63 ± 0,01	11,14 ± 0,01
-1,20 ± 0,01	-8,84 ± 0,01	-1,87 ± 0,01	-9,20 ± 0,01	3,84 ± 0,01	11,09 ± 0,01
-1,44 ± 0,01	-8,45 ± 0,01	-1,65 ± 0,01	-8,96 ± 0,01	4,04 ± 0,01	10,46 ± 0,01

La muestra C3B presenta una magnetización de saturación promedio de unos 10,98 emu/g para un campo magnético de unos 3950 Oe ver *Figura 73*. La magnetización del material tiende a ser constante a partir de los 2500 Oe. La curva de histéresis de la muestra C3B exhibe una magnetización de remanencia (M_r) y un campo coercitivo

(Hc) nulos, por lo tanto, la muestra C3B al igual que A1 presenta un comportamiento superparamagnético [1]. Es de importancia destacar que la muestra C3B no fue purificada, por lo tanto, todo el material obtenido presenta el mismo comportamiento magnético.

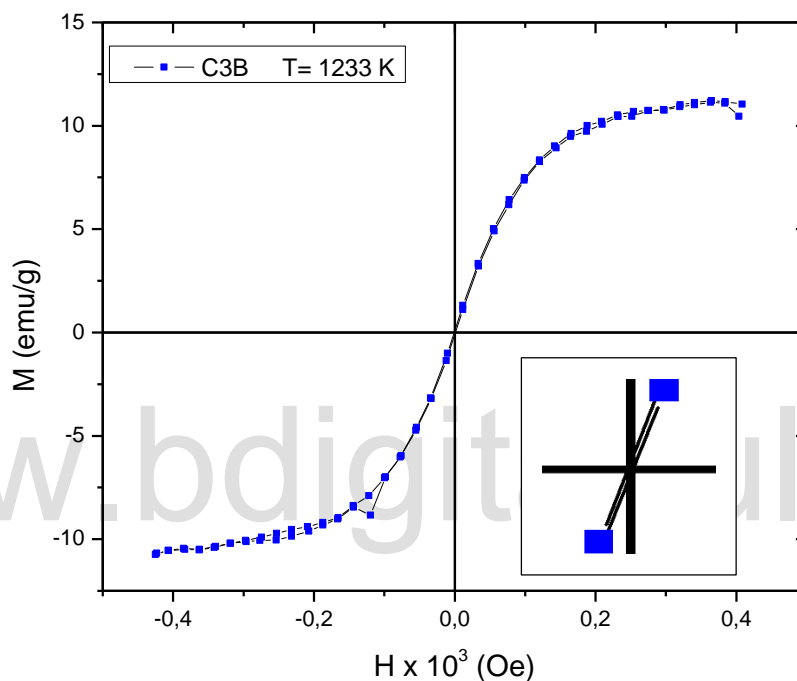


Figura 73. Curva de magnetización de la muestra C3B ante un campo magnético de 0,5 T

6.3.6. Espectroscopía Raman

El espectro Raman obtenido en este apartado fue tomado en un rango desde 500 cm^{-1} hasta los 2000 cm^{-1} para las muestras sometidas a pirólisis a distintas temperaturas. (C1B, C2B y C3B). El registro del espectro se realiza en un espectrómetro Dilor XY-800, trabajando a una longitud de onda de $632,8 \text{ nm}$ y una intensidad de $120 \mu\text{W}$.

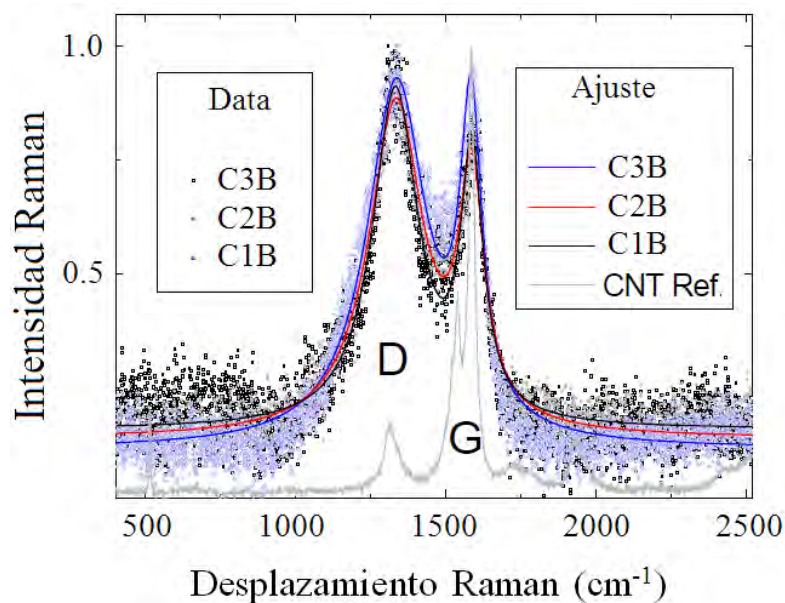


Figura 74. Espectro Raman de las muestras C1B, C2B y C3B

La Figura 74 presenta una distribución bimodal o dos bandas. Una alrededor de 1330 cm^{-1} conocida como pico D y otra cercana a 1580 cm^{-1} conocida como banda G ambas son características de los materiales con estructura carbonosa [20].

Los resultados del ajuste, la posición de los picos G y D, así como el ancho de pico se ilustra en la Tabla 40.

Tabla 40. Parámetros de los picos G y D. Ancho, posición y tamaño de los cristales

Muestra	C1B	C2B	C3B
Temperatura de pirólisis (°C)	600,0	750,0	960,0
Posición pico D (cm^{-1})	1336,0	1334,0	1332,0
Ancho de pico D (cm^{-1})	240,0	219,5	184,2
Posición pico G (cm^{-1})	1584,0	1586,0	1587,0
Ancho de pico G (cm^{-1})	128,1	101,0	91,1
$R = I_D/I_G$	1,58	1,40	1,31

Se puede observar en la *Figura 74* que no existe una variación significativa tanto de la intensidad de los picos, así como de la posición de los mismos, por lo tanto, los picos G y D no son sensibles a la temperatura de pirólisis y se mantienen constantes a las diferentes temperaturas de tratamiento.

A medida que aumenta la temperatura de pirólisis, el ancho de las bandas D y G disminuyen respectivamente, presentando una tendencia hacia una mejor distribución de las fracciones de carbono gráfico [50, 89].

Una de las expresiones más comunes para caracterizar materiales parcialmente gráficos a partir de un espectro Raman es la relación de intensidad de picos (R) [49]. Donde R es el cociente entre la intensidad del pico D (grado de desorden estructural) y el pico G (orden gráfico).

En la *Tabla 40* se observa una ligera disminución del parámetro *R* a medida que aumenta la temperatura de reacción, lo cual indica a una tendencia a la formación de estructuras más ordenadas [49]. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por difracción de rayos X de muestras policristalinas (DRX) del apartado 6.3.4, donde a medida que se aumenta la temperatura de reacción se observa un aumento de la intensidad de los máximos de difracción, relacionando este aumento con la cristalinidad de la muestra [44].

Una mejora en el perfil o ajuste del background de la *Figura 74* para la muestra C3B permite obtener la imagen de la *Figura 75*, concluyendo en primer lugar que la forma e intensidad de los picos no corresponden a un nanotubo de pared simple *SWCNTs* [49]. La forma de los picos presenta mayor similitud a los obtenidos para *MWCNTs* [49] o para *CNFs* [50].

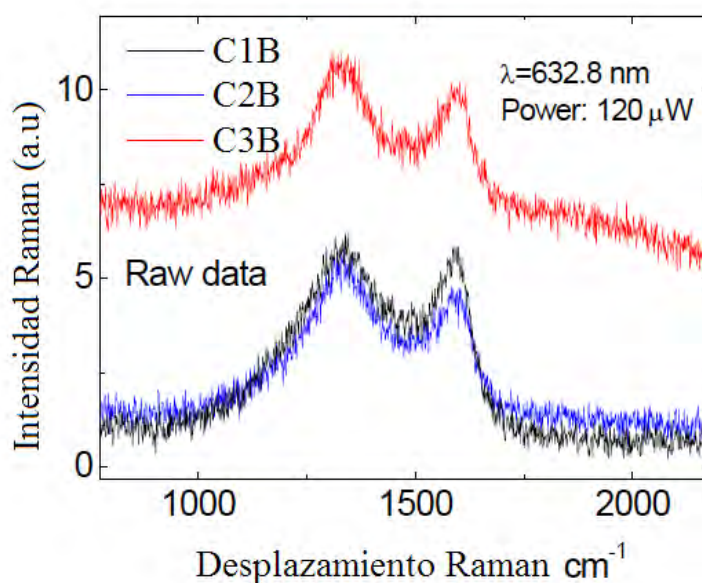


Figura 75. Ajuste de background en el espectro Raman para C3B

La reducción del carbono amorfo se evidencia al comparar el espectro Raman de C1B (puntos negros) con los de la muestra C3B (puntos azules) en la región de los 500 cm⁻¹. Esta región presenta la señal de carbono amorfo como lo sugiere *Hodkiewicz* [49] en el estudio de nanocristales de diamante como lo ilustra la *Figura 28*.

CAPÍTULO 7

CONCLUSIONES

El análisis mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (*TEM*) para las muestras A2 y A3, indica que el material es monodisperso, con geometría tanto cúbica, como esférica. El tamaño de partícula de A2 es de unos 9,8 nm obtenido a partir del conteo de 510 partículas. El tamaño de partícula de A3 es de unos 4,7 nm y se obtuvo para un total de 557 partículas. Estos resultados revelan en primera instancia que se obtuvieron nanopartículas de los materiales A2 y A3. El método de síntesis empleado no reproduce el mismo tamaño de partícula confirmando los resultados del trabajo realizado por *Roca* [1].

El estudio mediante Difracción de Rayos X de Muestras Policristalinas (DRX) de las muestras A1 y A2, revela que ambas muestras están constituidas por diferentes fases cristalinas. La muestra A1 está constituida por dos fases, una de NiFe_2O_4 la cual cristaliza en el sistema cúbico bajo el grupo espacial $Pd\bar{3}m$, con parámetro de celda $a= 8,339 \text{ \AA}$, y por níquel, el cual cristaliza en el sistema cúbico, bajo el grupo espacial $Fm\bar{3}m$ con parámetro de celda $a= 3,53 \text{ \AA}$.

La muestra A2 presenta tres fases cristalinas. En primer lugar, la fase $\text{Ni}_{0,6}\text{Fe}_{2,4}\text{O}_4$ cristaliza en el sistema cúbico, bajo el grupo espacial $Fd\bar{3}m$ con parámetro $a= 8,339 \text{ \AA}$. En segundo lugar, por la aleación *awaruita* (FeNi_3) la cual cristaliza en el sistema cúbico, bajo el grupo espacial $Pm\bar{3}m$ con parámetro de celda $a= 3,545 \text{ \AA}$. Por último, un carburo de níquel (CNi_3) que cristaliza en el sistema Hexagonal con grupo espacial $R\bar{3}c$, con parámetro de celda $a=4,583 \text{ \AA}$ y $c= 12,992 \text{ \AA}$. Los parámetros de celda se ajustaron con *GSAS-II* y *NBS-AIDS*83* obteniendo como resultado que la fase $\text{Ni}_{0,6}\text{Fe}_{2,4}\text{O}_4$ presenta un valor de $a= 8,3642 \text{ \AA}$ con figuras de mérito de $M_{20}= 80,8$ y $F_9= 23,6$.

La fase FeNi_3 presenta un valor de $a= 3,5371 \text{ \AA}$ con figuras de mérito de $M_{20}= 256,4$ y $F_3= 27,1$. La fase CNi_3 presenta un valor de $a= 4,5842 \text{ \AA}$ y $c= 12,9920 \text{ \AA}$ con

figuras de mérito de $M_{20} = 98,3$ y $F_6 = 19$.

El estudio mediante Difracción de Rayos X de Muestras Policristalinas (DRX) de las muestras A1 y A2, indica que el ancho de los máximos de difracción son consecuencia del tamaño del dominio cristalino (tamaño nanométrico). El tamaño de dominio cristalino se estimó mediante aproximación con el *PDF-4+*, indicando que A2 presenta un tamaño de unos 10 nm aproximadamente para la fase mayoritaria, la cual está constituida por la aleación *awaruita* (FeNi_3) y, en segundo lugar, por la ferrita de níquel ($\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$) con un tamaño de dominio cristalino de 9 nm. La muestra A1 presenta un tamaño de dominio de unos 22 nm para la fase NiFe_2O_4 .

El análisis de los patrones de difracción de las muestras sometidas a altas temperaturas (C1B, C2B y C3B) revela que los productos mayoritarios corresponden a aleaciones de hierro-níquel. En la muestra C2B, el níquel presenta una relación 3:1 con respecto al hierro bajo la fórmula molecular (FeNi_3). Seguidamente en las muestras C1B y C3B el hierro se encuentra en proporción 2:1 con respecto al níquel, bajo la fórmula molecular $\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}$. Las muestras C2B y C3B también presentan carbono en la forma de grafito, lo que sugiere un aumento en el orden grafitico de las muestras calcinadas a altas temperaturas con respecto al material de partida (coque de petróleo). Los difractogramas de las muestras mencionadas permiten establecer una relación proporcional entre la cristalinidad y la temperatura de tratamiento. Esto se evidencia al observar la intensidad de los máximos correspondientes a las fases hierro-níquel en las tres muestras sometidas a altas temperaturas.

El estudio por DRX para la muestra C3B no permite indicar la formación de alguna nanoestructura, como nanotubos o nanofibras, consecuencia de la falta de purificación de la muestra, y a la baja intensidad de los máximos de difracción a bajo ángulo (25-30°).

Las micrografías *SEM* obtenidas del tratamiento térmico permiten observar algunas estructuras cilíndricas y cúbicas, pero no cumplen como criterio para asegurar la formación de las nanoestructuras de carbono debido a la dificultad en la observación.

Las micrografías *TEM*, por el contrario, indican que la formación aparente de nanoestructuras de carbono ocurre a temperaturas superiores a los 960 °C. Es difícil distinguir si los nanofilamentos crecidos son nanofibras de carbono (*CNFs*) o nanotubos de carbono de pared múltiple (*MWCNTs*), porque las imágenes presentan la misma distancia entre planos concéntricos característica de los *MWCNTs*. El crecimiento bidireccional de los nanofilamentos observados en algunas micrografías sugiere la obtención de *CNFs*. Además se aprecia la formación de nanofibras de tipo *Octopus*.

La espectroscopía Raman indica la formación de estructuras gráficas más ordenadas a medida que aumenta la temperatura del tratamiento térmico, con una disminución del parámetro R desde 1,58 a 1,31.

El estudio realizado mediante Energía de Dispersión de Rayos X (*EDX*) a la muestra C3B, después de tratamiento térmico, indica la ausencia de la señal característica del azufre (S) con $K\alpha$ ubicado a 2,307 KeV, lo que sugiere su gasificación con KOH interfiriendo en el rendimiento de la reacción de interés en este TEG. La gasificación del carbono presente en el coque aumenta considerablemente a 960 °C cuando se adiciona las nanopartículas del catalizador A3 en la reacción de gasificación.

El vanadio (V) con $K\alpha$ ubicado a 4,949 KeV tampoco se registra en el espectro *EDX* de C3B. Se realizó una búsqueda de posibles vanadatos o aleaciones de vanadio en el difractograma de C3B, pero la búsqueda no fue satisfactoria. Como se indicó con anterioridad, es necesario obtener un mejor patrón de difracción de C3B a bajo

ángulo (20-35°) para descartar la presencia de compuestos de vanadio. Además, la baja concentración de este metal en el coque, produce máximos de difracción poco intensos. Por lo tanto, podrían solaparse con otros máximos más intensos pertenecientes a otras fases cristalinas.

Las propiedades magnéticas de los materiales sintetizados se ven fuertemente influenciadas por el tamaño de partícula. La muestra A3 presenta carácter superparamagnético y es común encontrar este tipo de magnetismo en ferritas de tamaño nanométrico. La muestra C3B (nanocompuesto *FeNi/CNFs*) adquiere las mismas propiedades magnéticas que su precursor A3, es decir un comportamiento superparamagnético con una reducción de la magnetización de saturación (M_s) del 13%.

www.bdigital.ula.ve

CAPÍTULO 8

RECOMENDACIONES

En vista de los problemas antes mencionados en los análisis DRX y Microscopía *SEM* para la muestra C3B, se sugiere una modificación en la metodología experimental. Se sugiere separar el coque de petróleo y el hidróxido de potasio (KOH) del catalizador. Es decir, disponer la fuente de carbono y el catalizador en sitios diferentes dentro del reactor. El catalizador puede ubicarse sobre una cápsula de cuarzo o sobre un soporte, como el SiO₂ o Alúmina, facilitando la visualización del producto mediante Microscopía *SEM*. Por último, facilita la purificación de la muestra reduciendo la cantidad de material amorfo, esto contribuiría a una mejor identificación de las fases cristalinas a bajo ángulo mediante DRX de muestras policristalinas.

www.bdigital.ula.ve

CAPÍTULO 9

BIBLIOGRAFÍA

[1] A. Roca, Tesis: *Preparación de Nanopartículas magnéticas uniformes y de alta cristalinidad para biomedicina*, Universidad Complutense de Madrid, Departamento de Química Física I, Madrid (2009)

[2] A. Mamalis, L. Vogtländer, A. Markopoulos, *Nanotechnology and nanostructured materials: trends in carbon nanotubes*, Precision Engineering 28 (2004), 16–30

[3] H. Dai, *Carbon Nanotubes: Opportunities and Challenges*, Surface Science 500 (2002), 218-241

[4] Y. Kim, T. Hayashi, M. Endo, M. Dresselhaus, *Carbon Nanofibers*, Editado por R. Vajtai, Springer Handbook of Nanomaterials (2011), 233-263

[5] C. Sanchez, *Producción industrial y aplicaciones de nanofibras de carbon*, Grupo Antolín Ingeniería, Madrid, España (2002). Disponible en: <http://dit.upc.es/lpdntt/biblio/BREUS/MER04a.pdf>

[6] J. Da Silva, A. Ferreira, A. Neira, G. Matas, M. Brandt, *Alternativas de generación termoeléctrica utilizando el coque de petróleo como fuente de energía*, Revista de la Facultad de Ingeniería (UCV) 23 (4) (2008). Disponible en: http://www.scielo.org.ve/scielo.php?pid=S079840652008000400008&script=sci_arttext Última visita 12/06/2016

[7] A. Linares, Tesis: *Estudio de la naturaleza química de la carga al coquificador retardado y su relación con el lecho de coque formado en el tambor*, Universidad Central de Venezuela, Ingeniería Química (2003)

[8] *Coque Venezolano y sus distintas opciones*, III Congreso Venezolano de Redes y Energía Eléctrica, Caracas, Venezuela (2012). Disponible en: http://www.cnv-cigre.org.ve/congreso_2012/conferencias/conf_4.html Última visita: 16/06/2016

[9] G. Díaz, *500 millones de toneladas de coque se acumulan en Jose*. El mundo digital. Disponible en <http://www.elmundo.com.ve/noticias/petroleo/industria/500-millones-de-toneladas-de-coque-se-acumulan-en-.aspx> Última visita: 16/06/2016

[10] S. Briceño, W. Bramer-Escamilla, P. Silva, J. García, H. del Castillo, M. Villarroel, J. Rodríguez, M.A. Ramos, R. Morales, Y. Díaz, *NiFe₂O₄/activated carbón nanocomposite as magnetic material from petcoke*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 360 (2014), 67-62

[11] *Petroleum Coke*, American Fuel & Petrochemical Manufacturers (AFPM). Disponible en: <http://education.afpm.org/refining/petroleum-coke/> Última visita 16/06/2016

[12] M. Specht, C. Seaton, A. Morales, *Self Reduced Iron Ore Pellets Using Flexicoke as Reductant*, INTEVEP, Caracas, Venezuela (2006) Disponible en: https://web.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/37_2_SAN%20FRANCIS%20CO_04-92_0608.pdf Última visita 11/06/2016

[13] S. Briceño, V. Sagredo, H. Del Castillo, *Síntesis y caracterización de nanopartículas de ferrita Cu₁-XCoXFe₂O₄ para la reducción catalítica (RCS) del NO_x*, Revista Ciencia e Ingeniería 32 (2011), 11-16

[14] D. Shriver, P. Atkins, C. Langford, *Química Inorgánica II*, Editorial Reverté,

Primera Edición, Vol. 2, España (1998)

[15] J. Silva, C. Diniz, R. Lago, N. Mohallem, *Catalytic properties of nanocomposites based of cobalto ferrites dispersed in sol-gel silica*. Journal of Non-Crystalline Solids 348 (2004), 201-204.

[16] S. Sun, H. Zeng, D. Robinson, S. Raoux, P. Rice, S. Wang, G. Li, *Monodisperse MFe_2O_4 ($M = Fe, Co, Mn$) Nanoparticles*, Journal of the American Chemical Society 124 (2002), 8204

[17] S. Yáñez, M. Sánchez, C. Gómez, J. Mira, M. Señarís, S. Castro, *A simple solvothermal synthesis of MFe_2O_4 ($M= Mn, Co$ and Ni) nanoparticles*. Journal of Solid State Chemistry 182 (2009), 2685–2690

[18] B. Baruwati, S. Manorama, *Monodispersed $NiFe_2O_4$ nanoparticles: Nonaqueous synthesis and characterization*, Materials Chemistry and Physics 112 (2008), 631–636

[19] M. Nazario, *Sobre Fullerenos, Nanotubos de carbono y Grafeno*, Arbor CLXXXVII (2011), 115-131

[20] J. Tascón, *Materiales de carbono: estructuras y formas*, Óptica pura y aplicada 40 (2007), 149-159

[21] E. Belandria, Tesis: *Propiedades vibracionales de los nanotubos de carbono de doble pared vacíos y rellenos con Se, Te, Fe, HgTe, PbTe, CdSe y PbI_2* , Universidad de los Andes, Facultad de Ciencias, Venezuela (2008)

[22] V. Popov, *Carbon nanotubes: properties and application*, Materials Science and Engineering 43 (2004), 61–102

[23] S. Berber, Y. Kwon, D. Tománek, *Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes*, *Physical Review Letters* 84 (2000), 4613-4616

[24] M. De Volder, S. Tawfick, R. Baughman y A. Hart, *Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications*, *Science* 339 (2013), 535-539

[25] V. Khanna, B. Bakshi y J. Lee, *Carbon nanofiber production. Life cycle energy consumption and environmental impact*, *Journal of Industry Ecology* 12 (2008), 394-410.

[26] Libro: R. Poveda, N. Gupta, *Carbon Nanofiber Reinforced Polymer Composites*, Capítulo 2, *Carbon Nanofibers: Structure and Fabrication*, SpringerBriefs in Materials (2016)

[27] C. Sanchez, *Producción industrial y aplicaciones de nanofibras de carbono*, Grupo Antolín Ingeniería, Madrid (2002) Disponible en: <http://dit.upc.es/lpdntt/biblio/BREUS/MER04a.pdf>

[28] Foro sobre Nuevos Materiales y Nanotecnología, Iniciativa, Innovación e Integración: *Nanofibras de Carbono de Grupo Antolin (GANF)*, Madrid (2008)

[29] K. Kidena, Y. Kamiyama, M. Nomura, *A possibility of the production of carbon nanotubes from heavy hydrocarbons*, *Fuel* 89 (2008), 449-454

-
- [30] L. Feng, N. Xie, J. Zhong, *Carbon Nanofibers and Their Composites: A Review of Synthesizing, Properties and Applications*, *Materials* 7 (2014), 3919-3945
- [31] K. De Jong, J. Geus, *Carbon Nanofibers: Catalytic Synthesis and Applications*, *Catalysis Reviews: Science and Engineering* 42 (2000), 481-510
- [32] R. Akbarnejad, V. Daadmehr, A. Rezakhani, F. Tehrani, F. Aghakhani, S. Gholipour, *Catalytic Activity of the Spinel Ferrite Nanocrystals on the Growth of Carbon Nanotubes*, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 26 (2013), 429-435
- [33] Q. Li, H. Yan, J. Zhang, Z. Liu, *Effect of hydrocarbons precursors on the formation of carbon nanotubes in chemical vapor deposition*, *Carbon* 42 (2004), 829-835
- [34] D. Pradhan, M Sharon, M. Kumar, Y. Ando, *Nanooctopus: A new form of Branching Carbon Nanofiber*, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 3 (2003), 1-3
- [35] I. Mochida, S.H. Yoon y W. Qiao, *Catalysts in Syntheses of Carbon and Carbon Precursors*, *Journal Brazilian Chemical Society* 17 (2006), 1059-1073
- [36] Q.Yu Li, Z.Sheng Li, L. Lin, X.Y. Wang, Y. Wang, C. Zhang, H. Wang, *Facile synthesis of activated carbon/carbon nanotubes compound for supercapacitor application*, *Chemical Engineering Journal* 156 (2010), 500-504
- [37] P. Nikolaev, M. Bronikowski, R. Bradley, F. Rohmund, D. Colbert, K. Smith, R.

Smalley, *Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide*, Chemical Physics Letters 313 (1999), 91-97

[38] F. Sanchez, K. Sobolev, *Nanotechnology in concrete*, Construction and Building Materials 24 (2010), 2060–2071

[39] C. Poole Jr, F. Owens, *Introducción a la nanotecnología*, Editorial Reverté S.A, Primera Edición, España (2007).

[40] J. Renau, M. Faura, *Principios básicos del microscopio electrónico de barrido*, Centro de Investigación Hospital “La Fe”, España (1994)

[41] F. Alcca, Tesis: *Estructura y síntesis de nanotubos de carbono*, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Perú (2005).

[42] A. Martínez. Microanálisis por Dispersión de Energía de Rayos X. Conceptos Básicos. Servicio de Microscopía Electrónica, Universidad de Málaga. Disponible en: <http://www.uma.es/sme/nueva/Documentos/EDXS.pdf> Última visita: 08/06/2016

[43] J. Delgado y G. Díaz. “*Simetría y Difracción de cristales*”. Universidad de los Andes, Laboratorio de Cristalografía LNDRX, Mérida (2014).

[44] J. Delgado, G. Díaz. “*Caracterización de Materiales Cristalinos mediante Técnicas de Difracción de rayos X. Una Introducción General*”. Laboratorio Nacional de Difracción de Rayos X LNDRX, FONACIT (2014).

[45] ICDD. “*PDF-4/Organics 2013 (Database)*”, edited by S. Kabekkodu.

International Centre for Diffraction Data. Newtown Square, USA (2013).

[46] ICDD, “*PDF-4+ 2015 (Database)*”, edited by S. Kabekkodu. International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, USA (2015).

[47] J. Delgado, *Caracterización de Nanomateriales mediante difracción de rayos X*, Jornadas de Postgrado de Física de la Materia Condensada, Universidad de los Andes, Facultad de Ciencias, Departamento de Física, Mérida (2015)

[48] J. Hernández, *Evaluación de cristalinidad y grado de grafitización de los mantos de grafito en Sonora central, utilizando espectroscopía MicroRAMAN*, Universidad de Sonora, División de Ciencias Exactas y Naturales, México (2012).

[49] J. Hodkiewicz, *Characterizing Carbon Materials with Raman Spectroscopy*, Thermo Fisher Scientific, Madison, WI, USA (2010)

[50] Y. Wang, S. Serrano, J. Avilés, *Raman characterization of carbon nanofibers prepared using electrospinning*, *Synthetic Metals* 138 (2003), 423–427

[51] O. Beyssac , B. Goffé , C. Chopin y J. Rouzaud, *Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: a new geothermometer*, *Journal of Metamorphic Geology* 20 (9) (2002), 859-871.

[52] R. Ruiz, Tesis: *Caracterización de Crotonatos metálicos sintetizados en solución por Vía Hidrotérmica y por Vía Mecanoquímica*, Universidad de los Andes, Laboratorio de Cristalografía, (2008)

[53] J. Da Silva, A. Ferreira, A. Neira, G. Matas, M. Brandt, *Alternativas de generación termoeléctrica utilizando el coque de petróleo como fuente de energía*, Revista de la Facultad de Ingeniería (UCV) 23 (4) (2008). Disponible en: http://www.scielo.org.ve/scielo.php?pid=S079840652008000400008&script=sci_arttext Última visita 12/04/2016

[54] H. Al-Haj-Ibrahim, B. Morsi, *Desulfurization of petroleum coke: a review*, Industrial and Engineering Chemistry Research 31 (1992), 1835-1840

[55] K. Severin, *Energy Dispersive Spectrometry of Common Rock Forming Minerals*, Springer Netherlands, Primer Edition, USA (2004)

[56] Ficha técnica: Ortovandato de potasio K_3VO_4 , CAS#14293-78-8, Referencia web: <http://easychem.org/en/subst-ref/?id=2818> Última visita 11/04/2016

[57] Servicio de Microscopía Electrónica, Universidad de Namur, Bruselas (Bélgica) Tabla de Energías para Análisis EDS, Referencia Web: <http://www.unamur.be/services/microscopie/sme-documents/Energy-20table-20for-20EDS-20analysis-1.pdf>, Última visita: 11/04/2016

[58] T. Collins, *ImageJ for microscopy*, BioTechniques 43 (2007), 25-30

[59] T.S Beth, *Software Review of Origin 8*, Journal of Chemical Information and Modeling 49 (2009), 2010-2010

[60] T. Roisnel, J. Rodríguez-Carvajal. “*WinPLOTR: A Windows tool for powder diffraction patterns analysis*”. Materials Sciences Forum. Proceedings of the

European Powder Diffraction Conference (EPDIC7) (2001), 378-381

[61] L. Salager, *Granulometría teoría*, cuaderno FIRP S554-A, Laboratorio de formulación, interfases, reología y procesos, Universidad de los Andes (2007).

[62] H. Solano, C. Rojas, *Estadística descriptiva y distribuciones de probabilidad*, primera edición, Ediciones Uninorte, Barranquilla (2006)

[63] J. L. Salager, *Análisis práctico de datos granulométricos*, cuaderno FIRP S555-A, Laboratorio de Formulación, Interfaces, Reología y Procesos, Universidad de los Andes (2007).

[64] F. Burguillo, *Ajuste de ecuaciones a curvas :introducción a la regresión lineal y no lineal*, Universidad de Salamanca, Facultad de Farmacia (2004)

[65] OriginLab, Ajuste de Curvas ¿Cómo saber si el ajuste es bueno? Disponible en: http://wiki.originlab.com/~originla/howto/index.php?title=QuickHelp:How_do_I_know_if_my_fit_result_is_good Última Visita: 17/05/2016

[66] Microficha: Trevorite (NiFe₂O₄), National Bureau of Standards Publications (NBS), Circular 537 (10) (1960), 94-94.

[67] J. Cable, Y. Tsunoda, "*Magnetic moments and short-range order in CoMn and NiMn alloys*", Journal of Magnetism and Magnetic Materials 140 (1995), 93-94

[68] S. Briceño, W. Bramer-Escamilla, P. Silva, G. Delgado, Y. Diaz, E. Plaza, E. Cañizales. *Síntesis y caracterización y propiedades magnéticas de las Nanopartículas de CoFe₂O₄ usando PEG como surfactante*, Revista Latinoamericana de Metalurgia

y Materiales 33 (2013), 156-162

[69] K. Tsukimura, S. Sasaki, N. Kimizuka, "Cation distributions in nickel ferrites". Japanese Journal of Applied Physics 36 (1997), 3609-3612

[70] K. Williams, *An association of awaruite with heazlewoodite*, American Mineralogist 45 (1960), 450-453

[71] L. Hofer, E. Cohn, W. Peebles, *The Isothermal Decomposition of Nickel Carbide*, The Journal of Physical Chemistry 54 (1950), 1161–1169.

[72] B. Toby, R. Von Dreele. "GSAS-II: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package". Journal of Applied Crystallography 46 (2013), 544-549

[73] A. Mighell, C. Hubbard, J. Stalick. "NBS-AIDS*83: A FORTRAN program for crystallographic data evaluation". National Bureau of Standards. Technical Note (1981), 1141-1141

[74] P. de Wolff. "A simplified criterion for the reliability of a powder pattern indexing" Journal of Applied Crystallography 1 (2) (1968), 108-113

[75] G. Smith, R. Snyder. " F_N : A criterion for rating powder diffraction patterns and evaluating the reliability of powder-pattern indexing" Journal of Applied Crystallography 12 (1) (1979), 60-65

[76] P. Scardi, M. Leoni, ICDD PDF-4+/DDView+2008; *Aplicaciones to*

Nanomaterials, conference en EPDIC Workshop 3, Universidad de Trento, Italia (2008).

[77] G. Nabiyouni, M. Jafari Fesharaki, M. Mozafari, J. Amighian, *Characterization and Magnetic Properties of Nickel Ferrite Nanoparticles Prepared by Ball Milling Technique*, Chinese Physics Letters 27 (12) (2010), 126401-126405

[78] Servicio de Microscopía Electrónica, Universidad de Namur, Bruselas (Bélgica) Tabla de Energías para Análisis EDS, Referencia Web: <http://www.unamur.be/services/microscopie/sme-documents/Energy-20table-20for-20EDS-20analysis-1.pdf>, Última visita: 11/04/2016

[79] J. Arellano, B. Winkler, S. Vogel, A. Senyshyn, D.R. Kammler, A. Borja, *"In situ observation of the reaction of scandium and carbon by neutron diffraction"*, Journal of Alloys and Compounds 509 (2011), 1-5.

[80] Report National Institute for Metallurgy 291, Johannesburg (1968).

[81] I. Nitta, Y. Tomiie, C. Koo, *The crystal structure of potassium bicarbonate, KHCO₃*, Acta Crystallographica 5 (1952), 292-292.

[82] J. Harcourt. *Structure Graphite*, American Mineralogist 27 (1942), 84-84

[83] Z. Morita, T. Emi, *An Introduction to Iron and Steel Processing*, Kawasaki Steel 21st Century Foundation, Japan (2001)

[84] D. del Río, Tesis doctoral: *Estructura y propiedades de la nanofibras de carbon. Aplicación como soporte de electrocatalizadores*, Universidad de Zaragoza, España (2011)

[85] G. Oomi, N. Mori, "Pressure Effect on the Spontaneous Volume Magnetostriction of Fe-Ni and Fe-Pt Invar Alloys", *Journal of Physical Society of Japon* 50 (1981), 2929-2929.

[86] A. Lutts, P. Glelen, "The Order-Disorder Transformation in FeNi₃", *Physica Status Solidi* 41 (1970), K81-K84

[87] Microficha: Carbon (C), National Bureau of Standards (U.S), Circular 539 (2) (1953), 5-5

[88] J. Howe, C. Rawn, L. Jones, H. Ow, "Improved crystallographic data for graphite." *Powder Diffraction* 18 (2003), 159-159.

[89] F. Jiménez, F. Mondragón, D. López, *Raman characterization of coal chars obtained in apressurized bed reactor*, *Ingeniería y Competitividad* 14 (2) (2012), 111-118