

# Síntesis verde de nanotubos de carbono: Una revisión.

## Green synthesis of carbon nanotubes: A review.

Caterine Muzo S. <sup>1\*</sup>, María Fernanda Pilaquinga <sup>1</sup> & Pablo Pozo.<sup>1</sup>

**Palabras clave:** nanotubos de carbono, síntesis verde, nanotecnología verde, precursores naturales, nanomateriales de carbono

**Keywords:** carbon nanotubes, green synthesis, green nanotechnology, natural precursors, carbon nanomaterials

### RESUMEN

Para la obtención de nanotubos de carbono (NTC) se requiere principalmente de algunos componentes como una fuente de carbono sea, sólida, líquida o gaseosa, un catalizador metálico, un sustrato y control de temperatura. Entre las fuentes de carbono, se considera los aceites vegetales, que consiguen NTC con pocas impurezas y alta grafitización, aunque su utilidad se centra en la industria alimenticia; los desechos plásticos contienen contaminantes que aportan a la síntesis de NTC y aunque el proceso puede ser más complejo, sería una alternativa para el reciclaje de ellos. El componente más importante para la síntesis de NTC es el catalizador pues proporciona los sitios activos para la adsorción y descomposición del precursor de carbono, ayuda a controlar la estructura y orientación de los NTC e influye en la formación de defectos e impurezas de los NTC y controla la temperatura y velocidad del crecimiento de los NTC. Se puede optar por diseñar catalizadores con materiales naturales como rocas o minerales, solo es necesario la presencia de trazas de metales, y puede ser un recurso económico y ambientalmente benigno. Actualmente se utiliza CVD para producir NTC, se puede mejorar este método optimizando las condiciones de reacción. Otra alternativa es la técnica asistidas por microondas, permite distribución uniforme de temperatura, tiempo de procesamiento más corto, bajos costos de procesamiento. Finalmente, se sigue descubriendo nuevos métodos

---

<sup>1</sup> Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Escuela de Ciencias Químicas, Quito, Ecuador (\*correspondencia: [cmuzo622@puce.edu.ec](mailto:cmuzo622@puce.edu.ec); [mfpilaquingaf@puce.edu.ec](mailto:mfpilaquingaf@puce.edu.ec); [pepozo@puce.edu.ec](mailto:pepozo@puce.edu.ec) )

verdes para la producción en masa de NTC, cada día se superan más, aunque sigue siendo un desafío obtener NTC con estructura totalmente uniformes y homogéneas.

## **ABSTRACT**

To obtain carbon nanotubes (CNT), some components are mainly required, such as a solid, liquid, or gaseous carbon source, a metal catalyst, a substrate, and temperature control. Among the carbon sources, vegetable oils are considered, which achieve CNT with few impurities and high graphitization, although their usefulness is focused on the food industry; Plastic waste contains contaminants that contribute to the synthesis of CNT and although the process may be more complex, it would be an alternative for recycling them. The most important component for the synthesis of CNTs is the catalyst since it provides the active sites for the adsorption and decomposition of the carbon precursor, helps control the structure and orientation of the CNTs and influences the formation of defects and impurities of the CNTs and controls the temperature and speed of CNT growth. You can choose to design catalysts with natural materials such as rocks or minerals; only the presence of traces of metals is necessary, and it can be an economically and environmentally benign resource. CVD is currently used to produce CNT; this method can be improved by optimizing the reaction conditions. Another alternative is the microwave-assisted technique, which allows uniform temperature distribution, shorter processing time, and low processing costs. Finally, new green methods for the mass production of CNTs continue to be discovered, more are being improved every day, although it remains a challenge to obtain CNTs with a completely uniform and homogeneous structure.

## **1. INTRODUCCIÓN**

En el campo de la nanotecnología uno de los nanomateriales a base de carbono que ha surgido con gran expectativa son los nanotubos de carbono (NTC). Los NTC son alótopos del carbono a nivel nanométrico y presenta una estructura cilíndrica hueca (Lim *et al.*,2023). Sus propiedades incluyen una elevada superficie, extraordinarias propiedades

mecánicas, térmicas y eléctricas, además de la facilidad de ser modificados químicamente (Ferreira *et al.*,2019).

Por su estructura y propiedades los NTC se emplean en nuevas tecnologías y materiales innovadores, se pueden utilizar para remediación ambiental, como la eliminación de metales pesados en el agua (Fiyadh *et al.*, 2019). En la ciencia de materiales pueden mejorar la

resistencia y durabilidad del hormigón (Ahmad & Zhou, 2023). Se usan en sensores para detectar gases peligrosos (Liu *et al.*, 2019), biosensores para detectar glucosa en muestras de plasma (Comba *et al.*, 2018), incluso para la detección rápida y selectiva del SARS-CoV-2 (Thanihaichelvan *et al.*, 2021). En biomedicina, en administración de fármacos dirigidos, tratamiento de cáncer, antibacteriano y antifúngico, en regeneración de tejido nervioso, entre otros (Anzar *et al.*, 2020; Jain & Tiwari, 2021). También se estudia como material para supercondensadores (Luo *et al.* 2020) y baterías (Ionescu y Laforgue, 2020).

Desde su descubrimiento los nanotubos de carbono han experimentado un desarrollo vertiginoso, así lo demuestran los principales estudios que se centran en sus aplicaciones, aunque en el área de biomedicina existen criterios adversos por su toxicidad. Los estudios van enfocados sobre todo en cómo mejorar los métodos de síntesis y funcionalización para aprovechar sus propiedades. Sin embargo, prepararlos a gran escala resulta costoso y a veces ecológicamente no amigable.

En este contexto, se requiere revisar los métodos de síntesis ecológicos para minimizar el impacto negativo en el medio ambiente, además de los costos de

producción (Makgabutlane *et al.*, 2021). En el estudio de Kumar *et al.* (2016), se informa sobre el uso de varios precursores de hidrocarburos naturales como: aceite de trementina, aceite de eucalipto, aceite de palma, entre otros, que pueden ser una alternativa viable para la obtención de nanotubos de carbono. Borsodi *et al.* (2016), trabajaron en la síntesis de NTC a partir de gases producidos por desechos plásticos (polietileno, polipropileno, poliestirenos, entre otros) y su posterior utilización como refuerzo en matrices de polietileno. En el estudio de Kowthaman y Arul Mozhi Selvan (2020), se sintetizaron NTC a partir de hollín de carbono recogido en el tubo de escape de un motor, y luego se utilizó como aditivo al combustible para mejorar el rendimiento del motor y emisiones.

Por lo anterior, se enfatiza el estudio de los NTC y en este caso se propone una revisión documental, con el objetivo de mostrar y comprender las distintas estrategias ecológicas para la síntesis de nanotubos de carbono, buscando el potencial de estas estrategias y si realmente puede ser sostenibles y aprovechables a gran escala. Se tratará temas como nanotecnología y nanotecnología verde; el origen, los métodos de síntesis convencionales,

propiedades, métodos de síntesis verde de los NTC.

## 2. RESULTADOS

### 2.1. Nanotecnología y green nanotechnology

El prefijo “nano” se deriva del griego “νάνος” que significa enano o muy pequeño, el significado se ha formalizado por el Sistema Internacional de Unidades, con el multiplicador  $10^{-9}$ , así un nanómetro (1 nm) significa  $10^{-9}$  metros (m), y se define una escala nanométrica entre 10 a 100 nm. La nanotecnología se refiere entonces, a la manipulación de la materia dentro de esta nanoescala (Ramsden, 2016).

En el caso de la nanotecnología verde, tiene dos objetivos; el producir nanomateriales sin afectar el medio ambiente y la salud humana; y producir nanomateriales que ayuden a solucionar problemas ambientales (Krishnaswamy & Orsat, 2017).

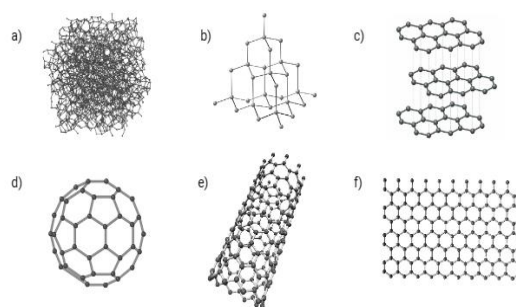
A esto se suma el impulso que ha dado la química verde para desarrollar productos y procesos más limpios, entre las actuales actividades están la síntesis limpia a base de recursos materiales renovables (extractos de plantas, frutas, etc.); la aplicación de nuevos catalizadores homogéneos y heterogéneos; nuevas condiciones de

reacción como la aplicación de microondas; uso de disolventes alternativos (agua, líquidos iónicos, dióxido de carbono); reacción de estado sólido sin disolventes; estrategias para minimizar y gestionar los desperdicios, etc. (Lenoir *et al.*, 2020).

### 2.2. Nanotubos de carbono

#### 2.2.1. Origen

Históricamente, se conoce que el carbono se clasificaba en tres formas: carbono amorfo, grafito y diamante. Una nueva era de la ciencia del carbono ha permitido reconocer otras formas alotrópicas como el fullereno, grafeno y los nanotubos de carbono, en la Figura 1 se muestran algunas formas alotrópicas del carbono.



**Figura 1. Formas alotrópicas del carbono: a) carbono amorfo, b) diamante, c) grafito, d) fullereno, e) nanotubo de carbono, f) grafeno.**

En el caso de los nanotubos de carbono, la primera mención de la posible formación de filamentos de carbono por descomposición térmica de hidrocarburos gaseosos se informó en 1889, pero apenas se obtuvieron imágenes, pues existieron limitaciones de los microscopios ópticos de la época. Sin embargo, mencionan el crecimiento catalizado de un nanotubo, y el mecanismo de deposición de carbono pirolítico sin catalizador (Monthieux & Kuznetsov, 2006).

En 1952, L.V. Radushkevich y V.M. Lukynovich, advirtieron la formación de filamentos de carbono con una cavidad interna por la descomposición térmica del monóxido de carbono sobre hierro como catalizador (Fathy *et al.*, 2020; Herlem *et al.*, 2019).

En 1958, M. Hillert y N. Lange, informaron de nanotubos de carbono con diferentes texturas y morfología particular, bambú, ramificados y enrollados. (Monthieux, & Kuznetsov, 2006; Fathy *et al.*, 2020).

En 1976, A. Oberlin demostró la producción de tubos de carbono hueco utilizando la técnica de crecimiento de vapor (Martín, 2011; Fathy *et al.*, 2020). Todos estos estudios no alcanzaron el impacto del artículo de Sumio Iijima de 1991, titulado “Helical microtubules of graphitic carbon”, donde obtuvo

nanotubos de carbono de paredes múltiples, como se muestra en la Figura 2. El proceso se dio mediante el método de evaporación por descarga de arco eléctrico, método similar al usado para la síntesis de fullerenos (Iijima, 1991).

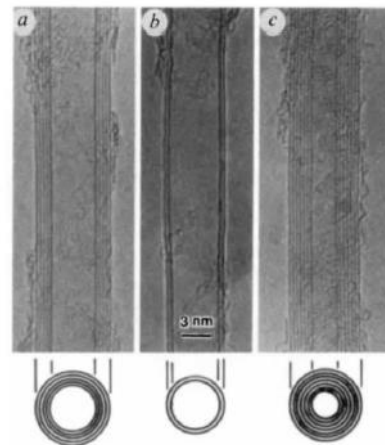


FIG. 1 Electron micrographs of microtubules of graphitic carbon. Parallel dark lines correspond to the (002) lattice images of graphite. A cross-section of each tubule is illustrated. a. Tube consisting of five graphitic sheets, diameter 6.7 nm. b. Two-sheet tube, diameter 5.5 nm. c. Seven-sheet tube, diameter 6.5 nm, which has the smallest hollow diameter (2.2 nm).

## Figura 2. Nanotubos de carbono obtenidos por Iijima (Iijima, 1991).

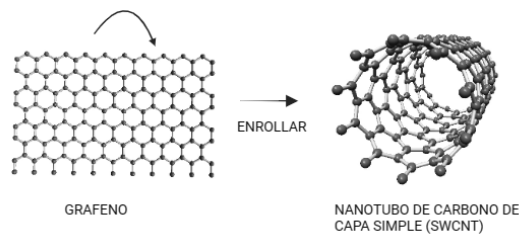
Posteriormente, la descripción formal de los nanotubos de pared simple quedó establecido, en 1993, por los grupos de investigación de S. Iijima y T. Ichihashi de NEC Corporation, y D.S. Bethune de IBM, en ambos casos la obtención se produjo por los intentos fallidos de producir nanotubos de carbono de pared múltiple (Martin, 2011; Herlem *et al.*, 2019).

Desde esta fecha, un gran número de artículos dedicados a la síntesis, estructura y aplicaciones de los

nanotubos de carbono han sido publicados.

### 2.2.2. Definición

Los nanotubos de carbono (NTC) son un alótropo del carbono de estructura tubular a escala nanométrica. Suele interpretarse también como una hoja de grafeno enrollada, formando una estructura cilíndrica con diámetro de uno hasta varios nanómetros y longitudes de tamaños micrométricos, como se muestra en la Figura 3 (Herlem *et al.*, 2019).



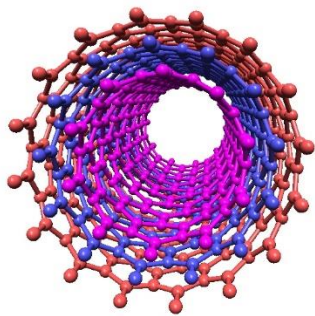
**Figura 3. Enrollamiento de una lámina de grafeno para formar un nanotubo de pared simple**

### 2.2.3. Estructura y clasificación

Los NTC están compuestos intrínsecamente de átomos de carbono, que se organizan e interactúan entre sí mediante fuertes enlaces químicos carbono-carbono que presentan hibridación  $sp^2$ . Los enlaces carbono-carbono sigma forman una estructura hexagonal en forma de panal en el esqueleto de los tubos, en cada uno de los

átomos de carbono, hay un par de electrones pi que no participan en el enlace, y forman una nube de electrones pi conjugados en todo el NTC (Makgabutlane *et al.*, 2021). La unión dentro de las paredes de NTC es covalente, mientras que la unión entre NTC ya sea en un paquete o entre NTC es Van der Waals (Naqvi *et al.*, 2020).

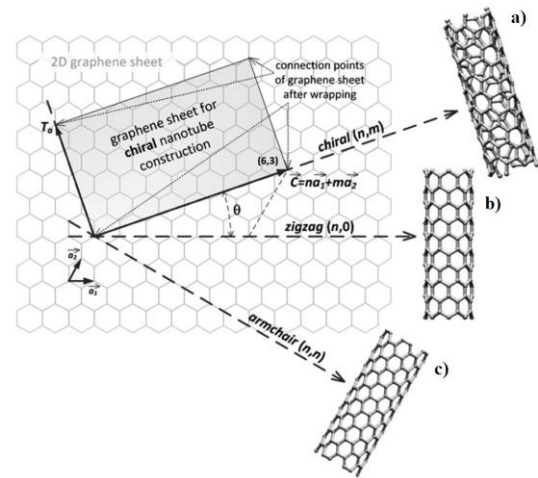
Los NTC pueden clasificarse en varios tipos, según el número de láminas de grafeno que se enrollan, se presentan dos formas básicas, están los nanotubos de carbono de pared simple (Single - Walled Carbon Nanotubes, SWCNT por sus siglas en inglés), su estructura consiste en una hoja de grafeno enrollada formando un solo tubo; y los nanotubos de carbono de paredes múltiples (Multiple - Walled Carbon Nanotube, MWCNT por sus siglas en inglés) considerados como una colección de SWCNT concéntricos que se rodean entre sí, con diferentes diámetros, se pueden observar en la Figura 4 (Ferreira *et al.*, 2019). Rara vez se presentan los nanotubos de pared doble (Double-Walled Carbon Nanotube, DWCNT por sus siglas en inglés), están formados por dos NTC que se distinguen entre sí (Rathinavel *et al.*, 2021).



**Figura 4. Vista superficial e interna de un MWCNT.**

Los SWCNT pueden tener diferentes estructuras, dependiendo de cómo se enrolla la hoja de grafeno; para una mejor comprensión se introduce teóricamente un vector quiral  $C = na_1 + ma_2$ , para determinar la estructura geométrica y quiralidad del NTC, donde  $a_1$  y  $a_2$  representan los vectores de celosía de grafeno,  $n$  y  $m$  son índices que representan la cantidad de vectores unitarios a lo largo de dos direcciones dentro de la red cristalina del grafeno. Estos parámetros muestran el grado de torsión del NTC. Si  $m=0$ , los SWCNT son llamados zigzag, si  $n=m$ , se denominan sillón, y otras condiciones se denominan quirales, en la Figura 5 se observa estas configuraciones, donde el grado más alto de simetría lo tienen el de tipo sillón y zigzag. Sobre la base de la quiralidad, los SWCNT pueden ser metálicos o semiconductores. Solo el tipo sillón es metálico, los demás son de naturaleza semiconductor (Gupta *et al.*,

2019; Prasek *et al.*, 2011; Qiu & Yang, 2017).



**Figura 5. Estructuras cristalográficas de los nanotubos de capa simple, a) quiral ( $n \neq m$ ), b) zigzag ( $m=0$ ), c) sillón ( $n=m$ ) (Prasek *et al.*, 2011).**

En el caso de los MWCNT la mayoría son metálicos (Zhang *et al.*, 2019). Además, pueden tener dos modelos estructurales, si contienen nanotubos concéntricos de diámetro variable en su interior se llama modelo de muñeca rusa. Si se envuelve una sola hoja de grafeno en forma de espiral alrededor de sí mismas se considera el modelo de pergamino (Gupta *et al.*, 2019).

El patrón multicapa de los MWCNT protege el interior de NTC de sustancias químicas e interacciones y mejora la resistencia a la tracción, esta capacidad casi no existe en los SWCNT.

Actualmente, la mayoría de las aplicaciones de NTC involucra MWCNT por su facilidad de producción a gran escala y por ser más económicos que los SWCNT. Sin embargo, la estructura de MWCNT presentan mayor complejidad y variedad frente a los bien entendidos SWCNT (Gupta *et al.*, 2019).

#### 2.2.4. Propiedades

Los NTC son un material molecular muy arraigado y adaptable por la presencia de un enlace covalente C-C y su red hexagonal (Rathinavel *et al.*, 2021), Además, esta disposición de red hexagonal donde cada átomo de carbono esta unido covalentemente a tres carbonos vecinos mediante orbitales moleculares  $sp^2$  le da a los NTC su alta resistencia y rigidez (Kaur *et al.*, 2019). Aunque también son inelásticos y está considerado como uno de los materiales más fuertes de la naturaleza (Rathinavel *et al.*, 2021). Además, existe un cuarto electrón de valencia que queda libre en cada unidad y estos electrones deslocalizados proporcionan la naturaleza eléctrica a los NTC y según su quiralidad pueden ser de tipo conductor o semiconductor. La reactividad química de un NTC, si se compara con una lámina de grafeno, mejora debido a la curvatura de la superficie del NTC pues

se provoca una mezcla de orbitales pi y sigma que conduce a la hibridación entre orbitales, el grado de hibridación aumenta a medida que se reduce el diámetro, un diámetro más pequeño da como resultado una mayor reactividad (Rathinavel *et al.*, 2021). Además, los NTC están sujetos a la modificación química covalente de las paredes laterales o las tapas de los extremos, lo que permite controlar su reactividad, solubilidad, hidrofobicidad y dispersión en diferentes solventes (Pitroda *et al.*, 2016). En la Tabla 1 se informa sobre sus principales propiedades.

**Tabla 1. Principales propiedades de los SWCNT y MWCNT (Gupta *et al.*, 2019).**

S. no.	Property	SWNT	MWNT
1	Diameter	1–2 nm	5–100 nm
2	Length	100–1000 nm	15,000 nm
3	Elastic modulus	1000–3000 GPa	300–1000 GPa
4	Thermal conductivity at 300 K	3000–6000 W/mK	2000–3000 W/mK
5	Band gap	0–0.5 eV	2.9–3.7 eV
6	Density	2600 $\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	1600 $\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )
7	Specific heat	425 $c_p$ (J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	796 $c_p$ (J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
8	Melting point	3527 °C	3527 °C
9	Tensile strength	22.2 ± 2.2 GPa	11–63 GPa

#### 2.2.5. Toxicidad

Los NTC debido a su estructura y propiedades son de los materiales más dinámicos, en algunos casos puede provocar efectos nocivos para los seres humanos y el medio ambiente; durante

su ciclo de vida (producción, aplicación y eliminación) pueden liberarse hacia el agua, atmósfera y suelo (Wan *et al.*,2017).

Aunque la mayoría de los aspectos de la toxicidad siguen siendo inciertos, se conoce que depende de su longitud, diámetro, superficie, tendencia a aglomerarse, biopersistencia y la presencia y naturaleza de los residuos de catalizador, así como la funcionalización química. Los NTC pueden ingresar a los seres vivos a través del tracto respiratorio (inhalación y faringe), tracto gastrointestinal (ingestión), absorción dérmica y ocular e inyección (circulación sanguínea) (Guseva Canu *et al.*,2020; Narei *et al.*,2018).

Con las futuras aplicaciones de los NTC, será inevitable el aumento de la toxicidad, además los NTC liberados al medio ambiente tienden a coexistir con varios contaminantes, incluidos productos químicos, así como compuestos naturales que pueden modificar el comportamiento dentro de los seres vivos, se requiere de esfuerzos para una mejor comprensión de la toxicidad de los NTC (Wan *et al.*, 2017).

### **2.3.Síntesis**

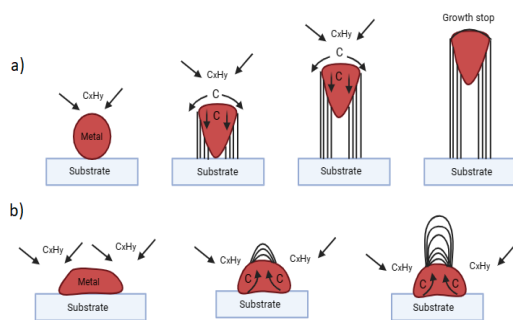
Desde el descubrimiento de los NTC se han documentado varios métodos de síntesis. Sin embargo, estos métodos no son capaces de producir totalmente SWCNT y MWCNT, uno de los problemas potenciales podría ser la falta de comprensión de su estructura y su mecanismo de crecimiento (Das & Tuhi, 2018)

#### **2.3.1. Mecanismo de crecimiento de nanotubos de carbono**

El estudio del mecanismo de crecimiento o formación de NTC permite entender la correlación de las condiciones para realizar una síntesis controlable, pero a pesar de los estudios, todavía no hay una comprensión clara y sigue siendo un tema debatible, pues un solo mecanismo no puede ser suficiente para el crecimiento de todos los NTC (Gupta *et al.*, 2019).

Se favorecen dos posibles mecanismos para el crecimiento asistido catalíticamente; cuando hay una interacción débil sustrato-catalizador, se activa un mecanismo de crecimiento de la punta como se muestra en la Figura 6a. Aquí, el hidrocarburo se descompone encima del metal y el carbono se difunde a través de él y por la débil interacción el metal se separa del sustrato y se empuja hacia arriba. Cuando existe una fuerte

interacción sustrato-catalizador, se activa un crecimiento raíz / base como se muestra en la Figura 6b. El hidrocarburo se descompone en la parte superior del metal mientras que el carbono comienza a difundirse a través del metal, pero por la fuerte interacción, la partícula del metal no se empuja hacia arriba y el NTC crece sobre el metal; la actividad catalítica finaliza con la cobertura del metal por el exceso de carbono y se da por terminado el crecimiento del NTC (Herrera *et al.*, 2019; Makgabutlane *et al.*, 2021).



**Figura 6. Mecanismo de crecimiento de SWCNT, (a) crecimiento de punta, (b) crecimiento de raíz/ base.**

Ding *et al.* (2019), explican que, en la etapa inicial, las moléculas precursoras pueden descomponerse en radicales de carbono en la superficie del catalizador, para luego difundirse o disolverse en él, cuando la cantidad de radicales de carbono aumenta a una concentración crítica, se aglomeran entre sí para formar

un enlace  $sp^2$ , formando así núcleos cristalinos en la superficie del catalizador. Finalmente, los radicales de carbono suministrados continuamente se conectan a los núcleos cristalinos formados y se convierten en NTC, reconocen que el contenedor de todo el proceso de reacción, son los diferentes catalizadores y que el proceso depende principalmente de la solubilidad del carbono con los catalizadores metálicos.

### 2.3.2. Síntesis convencional

Gupta *et al.* (2019), describen dos procedimientos de uso común: Los métodos de síntesis basados en plasma, que incluyen la descarga de arco y la ablación láser; y los procesos de síntesis térmica que incluye a la deposición química de vapor (chemical vapor deposition - CVD). Las características generales de estos métodos se mencionan en la Tabla 2.

La descarga de arco implica dos electrodos de grafito separados entre sí en una cámara de reacción. El ánodo está lleno de precursor de carbono junto con el catalizador, y el cátodo es una varilla de grafito puro. La reacción tiene lugar al aplicar corriente sobre los electrodos donde se forma un plasma de muy alta temperatura, y en una cámara se evapora el carbono de los electrodos y el hollín o

material que contiene los NTC se deposita en el electrodo catódico por condensación (Baghel *et al.*, 2022).

La ablación láser consiste en la vaporización de un blanco grafitico por

la incidencia de un rayo láser de alta energía. El calentamiento intenso expulsa o sublima átomos de carbono alrededor del punto de incidencia, luego se expande y a medida que las especies se enfrían, se condensan rápidamente,

**Tabla 2. Características generales de los métodos de síntesis convencionales**

Método de síntesis	Fuente de carbono	Catalizador	Condiciones	Producto final	Referencia
<b>Descarga de arco</b>	Varillas de grafito (electrodos)	Ánodo dopado con Co, Ni, Fe	Gas Inerte: He, Ar Presión: 50-700 Torr Corriente continua: 50 a 100 A. Impulso: 15 a 30 V Temperatura: 4000 -6000K	MWCNT: tubos cortos con diámetro interno de 1-3 nm y diámetro externo de 10 nm. SWCNT: tubos cortos con diámetros de 0,6 – 1,4 nm.	Ferreira et al., 2019 Baghel et al., 2022 Gupta et al., 2019 Wang et al., 2019
<b>Ablación láser</b>	Grafito sólido montado en tubo de cuarzo	Co, Ni, Fe, Y	Gas inerte: He, Ar, N2 Presión: 500 Torr Temperatura: 800 - 1500 °C	SWCNT: (90 % de pureza) Tubos largos con diámetro de 1 a 2 nm. MWCNT: rara vez por este método	Ferreira et al., 2019 Baghel et al., 2022 Gupta et al., 2019 Herrera et al., 2019 Wang et al., 2019
<b>Deposición química de vapor (CVD)</b>	Hidrocarburos gaseosos: etanol, acetileno, propileno, metano, etileno, CO. Hidrorcarburos líquidos: tolueno, benceno, alcoholes, ácidos orgánicos.	Fe, Co, Ni, Mo. Pt, Cu, Ag, Au.	Gas inerte: H2, Ar, NH3. Sustrato: Al2O3, MgO, SiO2. Temperatura: 600- 1000°C	SWCNT: tubos largos con diámetros de 0,6 a 4 nm. MWCNT:tubos largos con diámetro de 10 a 240 nm.	Ferreira et al., 2019 Baghel et al., 2022 Wang et al., 2019

sobre una varilla de cobre enfriada con agua helada, y se forman moléculas tubulares que crecen como NTC (Herlem *et al.*, 2019; Gupta *et al.*, 2019).

La deposición química de vapor (Chemical Vapor deposition, CVD por sus siglas en inglés) implica pasar un vapor de hidrocarburo con la ayuda de un gas portador a través de un tubo reactor en el que un catalizador metálico está presente a una alta temperatura para descomponer el hidrocarburo, los NTC crecen en el catalizador y se recolectan cuando el sistema se enfría a temperatura ambiente, a este método también se le conoce como CVD térmico (thermal CVD o TCVD) o CVD catalítico (catalytic CVD o CCVD) (Gupta *et al.*, 2019).

Se llevan a cabo diferentes actualizaciones en los métodos CVD que dependiendo de los parámetros utilizados pueden ser, CVD plasma mejorado (plasma enhanced CVD, PECVD), microondas mejorado con plasma (microwave plasma enhanced, MPECVD), CVD de lecho fluidizado (fluidized bed CVD o FBCVD), entre otros (Das & Tuhi, 2018; Baghel *et al.*, 2022).

En los tres métodos convencionales se sigue que, para la formación de NTC,

depende en gran medida de factores como el catalizador, el tipo y presión del gas, temperatura, corriente, geometría del sistema, distancia entre electrodos, energía del láser, etc. Además, para sintetizar SWCNT se requiere de metales catalizadores mientras que para la obtención de MWCNT no es necesario (Das & Das Tuhi, 2018). Por otro parte, el crecimiento de la matriz de SWCNT con quiralidad uniforme aún sigue sin resolverse (Zhang *et al.*, 2019). En la Tabla 3, se muestra algunas ventajas y desventajas de los métodos.

La CVD es actualmente el proceso más investigado para la producción en masa de CNT, permite la producción a gran escala, una buena alineación y control del crecimiento (Fathy *et al.*, 2017; Ferreira *et al.*, 2019).

A pesar de que la producción a gran escala de NTC se ha desarrollado rápidamente, todavía hay problemas para su mayor industrialización y aplicación. Se necesitan avances significativos para alcanzar niveles de producción de CNT con alta calidad y bajo costo de producción necesario para sostener su aplicación comercial (Ferreira *et al.*, 2019). La síntesis controlable aún está en una fase inmadura (Zhang *et al.*, 2019).

**Tabla 3. Ventajas y desventajas de los métodos de síntesis convencional**

<b>Método de síntesis</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>	<b>Referencia</b>
<b>Descarga de arco</b>	Procedimiento Sencillo. Bajo costo. Gran producción.	Difícil control de quiralidad. Impurezas de carbono. NTC cortos.	Ferreira <i>et al.</i> , 2019 <u>Herlem <i>et al.</i>, 2019</u>
<b>Ablación láser</b>	Buen control de parámetros. NTC con alto grado de perfección estructural. Menores impurezas metálicas.	Alto costo. <CNT en comparación a descarga de arco.	Ferreira <i>et al.</i> , 2019 <u>Herlem <i>et al.</i>, 2019</u>
<b>Deposición química de vapor</b>	Diámetro controlable. Produce NTC largos. Bajo coste. Técnica versátil.	Impurezas, deposición del catalizador sobre el sustrato. Mayor densidad de defectos.	Ferreira <i>et al.</i> , 2019 <u>Herlem <i>et al.</i>, 2019</u>

### 2.3.3. Otras síntesis

Se ha logrado la producción de SWCNT y MWCNT por medio de energía solar, la energía concentrada es capaz de vaporizar un objetivo de grafito-metal. Sin embargo, el proceso puede ser muy sensible a la presión, el gas portador y la relación carbono-metal, pero podría llegar a ser una fuente de energía barata para producir nanomateriales (Terrones, 2004).

Los NTC pueden producirse por medio de electrólisis, varias sales han tenido éxito en la producción de NTC, por ejemplo, LiCl, KCl, NaCl y LiBr. Del 20 al 40% del material carbonoso formado pueden ser MWCNT con espaciado entre capas de 0,34 nm. El método electrolítico no se utiliza ampliamente por ser difícil de controlar el rendimiento y las dimensiones de los NTC, además no se ha logrado producir SWCNT, pero pueden llegar a ser una ruta de bajo costo (Terrones, 2004; Das & Tuhi, 2018).

Según mencionan Mohamed y Mohamed (2020), se puede obtener NTC por medio de la molienda de bolas, se utiliza polvo de grafito en un recipiente al vacío con bolas de acero inoxidable en un ambiente lleno de gas inerte, se temple a 1400°C durante 6 horas. Este método es más eficaz para producir MWCNT que SWCNT.

Se puede producir NTC bajo irradiación asistida por microondas, se dice que la velocidad de calentamiento estimula y mejora las reacciones de descomposición térmica, creando puntos calientes que tiene gran influencia en la composición y distribución de productos finales, y puede servir como método de purificación con el beneficio de la eliminación de catalizadores metálicos residuales, además permiten convertir recursos renovables de biomasa a NTC, es de menor costo, rápido, y respeta al medio ambiente (Mostafavi *et al.*, 2022).

### 2.3.4. Síntesis verde

Debido a la creciente preocupación ambiental y la creciente demanda de NTC, se ha intentado desarrollar tecnología verde y aumentar su producción en masa (Fathy *et al.*, 2020). A continuación, se describen algunas alternativas que pueden allanar el camino hacia la fabricación verde de NTC.

#### 2.3.4.1. Síntesis verde utilizando desechos plásticos

La necesidad de producir NTC en base a desechos plásticos viene dada por el conjunto de sustancias químicas ricas en hidrocarburos que poseen y que podría utilizarse como fuente de carbono para la fabricación de NTC, además proporciona una alternativa para gestionar estos desechos.

En el estudio de Berkman *et al.* (2014), se obtuvo NTC con desechos de botellas de agua compuestas de tereftalato de polietileno (PET), por descarga de arco, sin catalizadores ni disolventes y en corto tiempo. El material debe ser cortado para dar paso al proceso de pirólisis. Los polvos finos obtenidos se empaquetan herméticamente en el ánodo, y se sigue el proceso de descarga de arco formándose directamente en el

hollín catódico MWCNT cortos, con menores defectos, con un alto nivel de grafitización, de 20 nm de diámetro y una distancia entre tubos de 0,35 nm. Los MWCNT formados en el ánodo, se presentan más largos, doblados y enrollados con menor grafitización.

También puede utilizarse residuos de botellas de polipropileno (PP) para la obtención de NTC, mediante técnica de combustión, utilizando un catalizador de Ni/Mo/MgO. El producto que se obtiene son MWCNT con diámetro interno de 2 a 3 nm y tienen 25 a 35 paredes de grafeno. Además, este estudio ayuda a comprender la dependencia del diámetro de NTC con el tamaño de la partícula del catalizador. La relación Ni/Mo tiene efecto sobre el rendimiento y tamaño de los NTC. Si aumenta la relación Ni/Mo disminuye el diámetro. El aumento de Mo da NTC de gran diámetro y menor contenido de Mo da mayor rendimiento de NTC, pero de menor diámetro (Bajad *et al.*, 2015).

En el trabajo de Borsodi *et al.* (2016), se utilizó los gases producidos por desechos plásticos para generar NTC, los desechos plásticos contenían polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), poliamida (PA), cloruro de polivinilo (PVC); el material fue triturado y luego

pasó al proceso de pirólisis produciendo gases de hidrocarburos por debajo de  $C_6$ . Los gases resultantes se llevaron a un reactor de CCVD en presencia de catalizador a base de hierro (Fe) y cobalto (Co). Los NTC producidos fueron haces filamentosos de 20 nm de diámetro. Se presentan muchos defectos en términos de quiralidad y número de paredes.

El estudio encuentra que, aunque los gases producidos por pirólisis contenían contaminantes como Cl, S y  $N_2$ , esto aumenta su rendimiento, porque inician las reacciones de descomposición de la cadena principal de polímero, promoviendo el craqueo. La presencia de PA tiene un efecto ventajoso por el  $O_2$  que promueve la actividad para la producción de NTC, en cambio la presencia de PVC tiene desventajas, el Cl afecta negativamente a la morfología de la superficie de NTC. Los NTC obtenidos se agregaron en una matriz comercial de polietileno de baja densidad encontrándose que la propiedad más ventajosa es la disminución de la densidad, así como el aumento de la resistencia a la tracción (Borsodi *et al.*, 2016).

Los NTC se pueden producir por medio de plásticos de desecho de calzado que

contiene poliuretano (PU) y etil vinil acetato (EVA), que son los componentes de suelas y entre suelas, mediante pirólisis; los gases que produce fueron principalmente metano, etileno, acetileno, CO y  $CO_2$ , luego se pasa al proceso CVD sobre un catalizador de Fe/MgO. Los NTC producidos por EVA son de múltiples capas ( $>10$ ) con diámetros de 53,4 nm y los producidos por PU son de pocas paredes ( $<5$ ) con diámetros exterior pequeño de 1,6 nm, atribuido a la mayor concentración de  $CO_2$  y acetileno, además se considera adecuado el PU solo o mezclado con EVA para producir NTC con menor densidad de defectos en comparación con los demás plásticos (PP, PE, PS, PE, EVA) (Chen *et al.*, 2022).

En el estudio de Yu *et al.* (2021) reciclan mascarillas de desecho utilizadas durante la pandemia mundial del Covid-19 compuestas principalmente por polipropileno (PP), y las convierten en NTC híbridos a través de la carbonización catalítica. Se utilizó una solución de  $NiCl_2$  para crear nanopartículas de  $Ni(OH)_2$  en las superficies de los tejidos del PP que actuará como catalizador para luego carbonizar directamente a través de una lámpara de combustión. Se obtuvo MWCNT, la mayoría tenían tamaño

uniforme con diámetros exterior e interior de aproximadamente 43 y 21 nm, respectivamente. Se encontró nano esferas de Ni con un diámetro promedio de 17 nm en las puntas de los MWCNT. Además, los híbridos NTC (carbono/metal) se aplicaron para la absorción de microondas. También mencionan que se puede expandir el proceso, lo que daría como resultado la producción en kilogramos o toneladas (Yu *et al.*, 2021).

En general, cuando los plásticos son pirolizados, los polímeros se degradarán para generar hidrocarburos gaseosos, estos reaccionarán aún más para formar NTC en la superficie del catalizador, Por esto es factible producir NTC mediante plásticos de desecho como materia prima, lo que es beneficios para la conservación de recursos y protección del medio ambiente (Ma. *et al.*, 2023).

#### **2.3.4.2. Síntesis verde utilizando hidrocarburos naturales**

Se reporta la obtención de SWCNT y MWCNT mediante la descomposición térmica de hidrocarburos naturales sólidos y diferentes aceites vegetales. La motivación de utilizar este tipo de fuentes es proporcionar alternativas de planta verde que resultan ser una fuente ecológica, renovable y barata para la

producción de NTC a volumen industrial (Kumar *et al.*, 2016).

El alcanfor es un hidrocarburo natural sólido, se obtiene del látex del árbol *cinnamomum camphora*, es barato y fácil de obtener. En el estudio de Kumar y Ando (2003), se utilizó como fuente de síntesis para SWCNT y MWCNT. El proceso consiste en vaporizar alcanfor con ferroceno, que actuará como catalizador, para luego pasar al proceso de pirólisis en un tiempo de 10 a 60 minutos (Kumar y Ando, 2003; Kumar *et al.*, 2016)

Los resultados muestran que la cristalinidad de estos NTC es buena, la presencia de carbono amorfo es extremadamente baja, las partículas de catalizador son insignificantes. Los MWCNT obtenidos son de diámetro bastante uniforme de 30- 40 nm, una distribución de diámetro de 10 a 50 nm y capas bien grafitadas (Kumar y Ando, 2003).

El alcanfor tiene una estructura molecular de diez átomos de carbono, siete de ellos forman una estructura tridimensional que consiste en anillos hexagonales y pentagonales que son componentes esenciales para las estructuras de los NTC, y los tres restantes son los metilos. Durante la

pirólisis los carbonos de metilo son separados fácilmente de la molécula, mientras que las estructuras tridimensionales se suman para formar un multicapa de grafito curva, que a medida que crecen se forman NTC no rectos, pero si huecos (Kumar y Ando, 2003).

Se obtiene menos carbono amorfo en los NTC porque el alcanfor contiene un átomo de oxígeno por molécula que durante la pirólisis ayuda a oxidar carbono amorfo en CO gas, el cual se agota. Lo más importante de los NTC alcanforados, es que en la mejor condición optimizada son casi libres de partículas metálicas, pues una vez formada una capa tubular de anillos hexagonales alrededor de la partícula de catalizador, el papel del catalizador termina, y el resto de radicales altamente reactivos se continuarán sumando a lo largo del eje del tubo (Kumar y Ando, 2003).

En el estudio de Awasthi *et al.* (2010), se ha preparado NTC alineados utilizando aceite de trementina, un derivado de la resina de los pinos, como precursor. El método utilizado fue CVD asistido por pirólisis por aspersión, junto con ferroceno como catalizador a 800°C, el

tiempo de reacción fue 15 minutos. Este método ocurre en un solo paso.

Los resultados muestran la formación de una alta densidad de paquetes de MWCNT alineados y a medida que crecen están libres de otros materiales carbonosos, las partículas de carbón amorfo y metal están casi ausentes, tienen un núcleo central vacío y uniforme, el diámetro interior es de 15 a 40 nm, la longitud es de 70 – 130  $\mu\text{m}$  y la grafitización es bastante buena y la presencia de catalizador es insignificante (Awasthi *et al.*, 2010).

Los SWCNT se han logrado sintetizar a partir de aceite de eucalipto mediante el método de pirólisis por aspersión a 850 °C, sobre un soporte con alto contenido de sílice-zeolita impregnado con catalizador de Fe/Co, el tiempo de reacción fue de 25 minutos (Ghosh *et al.*, 2007).

Los SWNTC presentan diámetros de aproximadamente 0,79 a 1,71 nm. Con poco carbono amorfo, la razón para obtener menos carbono amorfo se debe a la presencia de oxígeno que ayuda a oxidar el carbono, otro factor importante es el caudal del aceite para el crecimiento selectivo de SWCNT, se menciona que a mayor tasa de flujo se produce gran cantidad de carbono amorfo y a menor

caudal se produce MWCNT (Ghosh *et al.*, 2007; Kumar *et al.*, 2016).

Suriani *et al.* (2009), informaron de la síntesis de NTC alineados verticalmente (VACNT por sus siglas en inglés), utilizando aceite de palma como fuente de carbono y ferroceno como catalizador, utilizando la técnica CVD la temperatura de deposición fue de 750 °C, el proceso de síntesis duró 30 minutos. El producto formado son una mezcla de VACNT densamente empaquetadas, los SWCNT tienen diámetros entre 0,6 -1,2 nm, y una longitud de alrededor de 110 µm, con 90 % de pureza utilizando 4 % en peso de catalizador. El estudio demuestra que el aceite de palma natural es una fuente eficiente para la producción de NTC de alta pureza (Suriani *et al.*, 2009).

En el estudio de Hamid *et al.* (2017), compararon aceite de oliva y de coco para producir NTC mediante pirólisis por aspersión operado a 900 °C, con cloruro de níquel como catalizador. El producto obtenido indica que con aceite de coco se forman tubos de mala calidad y de mayor diámetro, a diferencia del aceite de oliva, que se obtiene un producto parecido a SWCNT menos deformados, menos material carbonoso, diámetros más pequeños (27-31 nm) y

uniformes lo que indica una mayor calidad.

Las diferencias de morfología superficial y diámetro de los NTC obtenidos se pueden relacionar con la densidad, estructura y capacidad del aceite. El aceite de coco tiene una densidad de 0,925 g/cm<sup>3</sup> mientras que la densidad del aceite de oliva es de 0,918 g/cm<sup>3</sup>; entonces el aceite con alta densidad requiere una temperatura de síntesis más alta para un mejor proceso de síntesis. Probablemente la pirólisis no se completó con el precursor de mayor densidad y la descomposición no funcionó bien (Hamid *et al.*, 2017)

Además, se conoce que los hidrocarburos insaturados tienen reactividad significativamente mayor para la formación de NTC que los hidrocarburos saturados, el aceite de coco tiene altos niveles de grasas saturadas llegando a 91 %, mientras que el aceite de oliva tiene un 14 %, por lo que se consigue el mejor rendimiento con aceite de oliva (Hamid *et al.*, 2017; Titirici *et al.*, 2015).

#### **2.3.4.3. Síntesis verde utilizando desechos de aceites**

Se ha informado del uso de residuos de aceite de palma de cocción como fuente

de carbono para obtener VACNT mediante deposición térmica catalítica. El aceite utilizado fue producto de tres ciclos de fritura, y se utilizó ferroceno como catalizador, se recoció a 750 °C por 30 minutos (Suriani *et al.*, 2010).

El producto formado fue una mezcla de SWCNT y MWCNT de aproximadamente 120 µm de longitud, se encuentran torcidos según la evidencia en paquetes. Los MWCNT son de 15 capas y de diámetro de 22 nm. Los SWCNT de diámetros estimados de 0,65 nm – 1,16 nm. La pureza de los VACNT producidos fue de alrededor del 85% por lo que se considera de alta calidad, estos NTC pueden ser adecuados para aplicaciones de pantallas y lámparas planas (Suriani *et al.*, 2010).

También se puede sintetizar VACNT con desperdicios de la grasa de pollo, para esto, se sometió a la grasa de pollo a un proceso para convertirla en líquido aceitoso. Luego, el aceite de la grasa de pollo se mezcló con ferroceno como catalizador y se procedió a la TCVD a una temperatura fija de 750 °C, por 60 minutos. Los VACNT obtenidos fueron una mezcla de SWCNT y MWCNT, son arreglos bastante limpios que presentaron diámetros entre 18 y 78 nm, incluyendo una capa interna de 4 nm que

tiene 18 capas con una longitud de 35 µm, con una pureza del 88,2 % y buena cristalinidad (Suriani *et al.*, 2013).

Suriani *et al.* (2015), obtuvieron NTC cuasi-alineados utilizando desecho de aceite de motor (waste engine oil-WEO) como fuente de carbono, este tipo de aceite tiene altas concentraciones de compuestos aromáticos, aditivos y contaminantes, por ende, más alto contenido de carbono entre los aceites vegetales o fuentes de petróleo, además, es fácilmente disponible en grandes cantidades. La síntesis se llevó a cabo a 750 °C usando ferroceno como catalizador por medio de proceso TCVD.

Se obtuvo una mezcla de SWCNT y MWCNT de cristalinidad moderada, con diámetros de 18 a 29,8 nm y longitudes entre 11,8 a 17,1 µm. Los MWCNT consta de 8 capas dentro y diámetros exteriores de 10,0 y 18,0 nm, respectivamente, la distancia entre las capas se midió en 0,34 nm; se tiene también hierro encapsulado con un espaciado atómico de 0,26 nm. Los SWCNT tienen diámetros entre 0,6 y 1,1 nm. Así se demuestra que la compleja composición de WEO es despreciable en la producción de NTC. Finalmente, estos NTC cuasi alineados tienen potencial

para ser utilizados como dispositivos de emisión de campo (Suriani *et al.*, 2015).

#### **2.3.4.4. Síntesis verde utilizando desechos agroindustriales**

Los residuos agrícolas están compuestos por hemicelulosa y lignina con alto contenido de carbono y se pueden utilizar como precursores de carbono para la obtención de NTC por ser fuentes alternativas disponibles y ecológicas, además puede optimizar los costos de producción (Fathy *et al.*, 2020).

Un desecho abundante generado en los procesos de producción de muebles es el aserrín de madera, que contiene celulosa y por tanto tiene potencial para la producción de NTC. El proceso de síntesis se realiza por descomposición química, con zinc comercial y calcita como agente reductor y ferroceno o Fe / Mo / MgO como catalizador a 750 ° C durante 3 h. El proceso no utiliza gases sintéticos y en condiciones adecuadas también genera hidrógeno, un combustible limpio. El producto obtenido fue nanofibras y NTC (SWCNT, DWCNT y MWCNT) con alta relación de aspecto, con espesor inferior a 50 nm, y finos diámetros. Sin embargo, presentan una cantidad considerable de defectos, impurezas y una variación

notable en tamaño y espesor, pero señalan que la calidad es suficiente para utilizarse en hormigón de construcción como material reforzado, se espera que actúen como tapones de grietas mejorando la tenacidad del hormigón (Bernd *et al.*, 2017; Fathy *et al.*, 2020).

El biocarbón es un material poroso, con alta superficie de área, rico en carbón que puede usarse como material precursor para el crecimiento de NTC. Lo primero es producir el biocarbón a partir de biomasa residual agroindustrial que incluye la paja de trigo, cáscaras de avena, tortas de colza y cáscaras de avellana. La biomasa se convirtió en biocarbón utilizando pirólisis entre 400 °C y 600°C, durante 3 horas. Para la síntesis de NTC se mezcló el biocarbón con ferroceno como catalizador dentro de un reactor de microondas operando a 80°C, el tiempo de síntesis fue de 5 minutos (Hidalgo *et al.*, 2019).

Se obtuvo concentraciones altas de NTC a partir del biocarbón pirolizado a 600°C, siendo el derivado de cáscara de avellana el de mayor concentración. Los NTC sintetizados a partir de cáscara de avellana y paja de trigo tienen una buena calidad con diámetros entre 17 – 31 nm y 20 – 58 nm, respectivamente. Además, presentan partículas de catalizador

encapsulados y longitudes irregulares. Este estudio muestra la producción factible NTC utilizando biocarbón con ayuda de calefacción por microondas en corto tiempo y a baja temperatura y donde las propiedades fisicoquímicas de los NTC se vieron influenciadas por la temperatura de la pirólisis de la biomasa (Hidalgo *et al.*, 2019).

Los desechos de la paja de arroz representan un problema ambiental, se busca mejorar su utilización pues el material se caracteriza por sus constituyentes químicos (alfa celulosa, pentosano y lignina), su rigidez, bajo costo y disponibilidad, y como lo mencionan Lotfy *et al.* (2018), pueden utilizarse para la producción de NTC.

La paja de arroz debe someterse a un pretratamiento para posteriormente preparar cuatro muestras de paja de arroz, una sin despulpar y otras tres modificadas por diferentes procesos de despulpado, alcalina, al sulfito y neutra. Para la síntesis de nanoestructuras de carbono las diferentes muestras se sometieron a un tratamiento hidrotermal, seguido de pirólisis (Lotfy *et al.*, 2018).

El proceso hidrotermal se usó para cargar las muestras con catalizadores, se añadieron soluciones que contenían nitratos de hierro, níquel y cobalto

disueltos en una cantidad mínima de agua y bajo agitación. Estos catalizadores se emplean para controlar la morfología, superficie química y funcionalidad del hidrocarbón y para mejorar el posterior proceso de grafitización mediante pirólisis. (Lotfy *et al.*, 2018).

Finalmente, el material es sometido a pirólisis junto con catalizador de óxidos de hierro-níquel a 300°C, durante 10 minutos, luego la temperatura se elevó a 830°C durante 60 minutos sin ningún gas. La degradación completa de los precursores se logra a los 500 °C pero la aplicación de los 830 °C sirve para mejorar el proceso de grafitización. (Lotfy *et al.*, 2018).

Los resultados del pretratamiento de la paja de arroz con agentes de pulpa básico, ácido y neutro producen pulpas con diferentes componentes químicos que afectan la descomposición de hidrocarburos y dan lugar al crecimiento de diferentes formas de NTC (Lotfy *et al.*, 2018).

Lo que se obtuvo son haces de MWCNT que contienen impurezas de carbono amorfo y metales. La paja de arroz sin pulpa (RS) exhibió la mejor estructura y el rendimiento más alto (~ 80%) en comparación con las otras. Los paquetes

de MWCNT producidos a partir de pulpa cruda (RS) y pulpa cruda neutra (RS-NP) con diámetro entre 15-40 nm y 14,6-47,9 nm respectivamente, mientras que con pulpa alcalina (RS-AP) y de sulfito (RS-SP) dio como resultado NTC con formas de agujas de diámetro que variaron de 2,5 a 6,8 nm y de 4 – 8 nm respectivamente (Lotfy *et al.*, 2018).

Este estudio muestra que los NTC sintetizados RS y RS-SP exhiben una alta área superficial y una mayor capacidad de adsorción para la eliminación de colorante azul de metileno, el mecanismo de adsorción puede atribuirse a la atracción electrostática y las interacciones de apilamiento pi-pi entre las paredes de NTC y el anillo de benceno en el tinte, así como efecto de distribución de tamaño de mesoporo. Se demuestra así un camino para producir adsorbentes de NTC derivados de biomasa para eliminación de colorantes en aguas residuales. (Fathy *et al.*, 2020; Lotfy *et al.*, 2018).

Omoriyekomwan *et al.* (2019), presentan un estudio sobre la producción directa de NTC mediante pirólisis inducida por microonda. Utilizaron biomasa proveniente de la cáscara de palma (celulosa y lignina), dado que la biomasa no es un absorbente eficiente de

microondas, se mezclaron las muestras de lignina y celulosa con carburo de silicio para lograr las temperaturas de pirólisis deseadas de 600 °C, se llevaron a cabo durante 60 minutos. Lo que resulta es la formación de MWCNT en muestras de celulosa, con diámetros de 50 a 100 nm y longitud de 600 a 1800 nm, esto quiere decir que el componente que actuó como precursor de crecimiento fue la celulosa. Sin embargo, las estructuras gráficas son irregulares, existe presencia de pentágonos en lugar de hexágonos, lo que evidentemente está relacionado con la baja temperatura a la que se pirolizan las muestras de celulosa.

#### **2.3.4.5. Síntesis verde utilizando catalizadores naturales y desechos.**

Durante la síntesis de NTC, el catalizador es el factor más importante que afecta la quiralidad, el diámetro, número de capas y el largo del NTC (Zhang *et al.*, 2019).

En el estudio de Dunens *et al.* (2010), se menciona la opción de uso de los lodos rojos como catalizador para la síntesis de NTC, mediante FBCVD usando etileno como precursor a 650 °C.

Los lodos rojos son producto de desecho de la producción de alúmina ( $Al_2O_3$ )

mediante el proceso Bayer. Normalmente contienen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  y  $\text{TiO}_2$  y son muy radioactivos. En consecuencia, la eliminación y el almacenamiento de lodos rojos es un proceso costoso y un desafío industrial (Dunens *et al.*, 2010)

Los productos obtenidos fueron aproximadamente 75 % MWCNT para el producto purificado. Se ofrece esta opción propicia para la producción de NTC a gran escala, ofreciendo un uso comercial para el lodo rojo (Dunens *et al.*, 2010)

Por otro lado, los catalizadores metálicos utilizados para el crecimiento de NTC pueden ser una seria amenaza para los organismos vivos, pues permanecen en los NTC y pueden ingresar al ser humano. En el estudio de Tripathi *et al.* (2017), proponen utilizar como catalizador extractos de plantas verde, al ser un catalizador no metálico, se espera un bajo impacto en humanos y otros organismos vivos, en la fabricación, sitios de disposición y aplicación.

Para la síntesis se utilizó el césped de jardín (*Cynodon dactylon*), rosa (Rosa), neem (*Azadirachta indica*) y extractos de plantas de nuez de pared (*Junglans regia*). De las hojas se debe obtener su extracto, luego secarse y cargarlo en un

CVD térmico a 575 °C, con acetileno y argón durante 10 minutos (Tripathi *et al.*, 2017).

Se obtuvieron MWCNT con todos los extractos, los diámetros fueron de 8-15 nm, longitud ultralarga de 3600  $\mu\text{m}$  y alta densidad. Los NTC están verticalmente alineados mientras que en otros puntos la alineación es horizontal. El rendimiento del proceso fue de 0,0113 g y es mucho más alto que otros reportados por cualquier otro catalizador. Se admite NTC de buena calidad estructural (Tripathi *et al.*, 2017).

Para comprender la razón del crecimiento de NTC sobre este tipo de catalizadores, es necesario conocer la condición física del catalizador. El extracto de planta durante el proceso es convertido en carbono poroso o activado, estos poros son lo que proporcionan sitios de nucleación para el crecimiento de NTC, además, en comparación con los metales de transición utilizados habitualmente, tiene una gran superficie y por lo tanto los sitios de crecimiento son más numerosos, de igual manera, el carbono activado tiene potencial de descomponer el hidrocarburo a menor temperatura (Tripathi *et al.*, 2017).

La brecha silícea es una roca compuesta principalmente por cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) y

óxidos e hidróxidos de hierro (Fe). Se ha propuesto utilizarlo como catalizador para disociar los precursores de hidrocarburos (etileno), para la síntesis de NTC por medio de CVD catalítico a 750 °C con flujo de gas argón e H<sub>2</sub> (Kumar *et al.*, 2019).

Los resultados muestran la presencia de MWCNT, algunas regiones contienen densas aglomeraciones mientras que otras no, esto puede ser por la falta de uniformidad en la distribución de partículas de óxido-hidróxido de hierro en la superficie de la brecha silíceo. Los diámetros son de 25 a 35 nm con unas 15 a 20 paredes, las paredes indican un alto nivel de cristalinidad, sin embargo, existen áreas con carbono amorfo y aglomeración del catalizador. Se menciona también, que la adición de H<sub>2</sub> afecta el crecimiento de NTC, resulta un crecimiento mejorado en longitud y diámetro con extremos abiertos, además el H<sub>2</sub> remueve efectivamente el carbono amorfo (Kumar *et al.*, 2019). Este estudio muestra el uso de una nueva fuente de catalizador natural de fácil disponibilidad, bajo costo, ruta simple de fabricación (Kumar *et al.*, 2019).

#### **2.3.4.6. Síntesis verde utilizando otros materiales y desechos**

Como mencionan Goswami *et al.* (2021), no es necesario utilizar precursores de origen orgánico para que el proceso sea ecológico.

En el estudio de Bajpai y Wagner (2015), proponen obtener NTC en 5 segundos mediante calentamiento asistido por microondas (MW) en condiciones ambientales. El proceso usa como precursores de carbono, polvo de grafito, extraído de barras de lápiz común grado HB, un paquete de fibra de carbono comercial, y como catalizador ferroceno. Se mezclaron en diferentes proporciones en un vial de cuarzo; el vial se calentó durante 5 segundos en un horno comercial de microondas y se probó varias potencias de funcionamiento (Bajpai y Wagner, 2015).

Los resultados confirman el crecimiento de grandes cantidades NTC en un intervalo muy corto de tiempo. Las estructuras obtenidas son MWCNT, bien desarrolladas, con buena cristalinidad y contienen restos de catalizador encapsulados. Las longitudes y el diámetro promedio de los NTC sintetizados con potencia de 100% fueron de 1,4 μm y 17 nm, respectivamente. La morfología, la

longitud y el diámetro promedio de los NTC sintetizados bajo diferentes potencias y otras proporciones de grafito y ferroceno no cambiaron apreciablemente (Bajpai & Wagner, 2015). Este proceso de crecimiento de NTC es susceptible de ampliación a la producción industrial, es un enfoque muy simple y directo de cultivar NTC sin involucrar equipos costosos, sofisticados y procesos de pretratamiento de materia prima.

Se presenta una estrategia utilizando alambres de dióxido de manganeso ( $MnO_2$ ) como oxidante para iniciar la polimerización de pirrol y anilina, luego, mediante tratamiento de carbonización simple a  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , durante 10 horas, se convierten en NTC porosos. Los NTC obtenidos presentan una superficie específica alta de  $1419\text{ m}^2/\text{g}$  y poros multiescala, el grosor de la pared es de  $50\text{ nm}$ , y existe la presencia de numerosos defectos; por su arquitectura porosa se los puede utilizar como materiales de electrodo en supercondensadores de alto rendimiento y baterías. El proceso se destaca porque existe mínima generación de residuos, no utiliza solventes orgánicos ni procedimientos de activación, lo que lo hace una opción ecológica, versátil y escalable (Wang *et al.*, 2018)

Se investigó la síntesis de NTC a partir del hollín de carbón recolectada del tubo de escape de un motor. El hollín de carbón al contener fracciones orgánicas solubles y sulfatos debe pasar por varios procesos de separación antes de convertirse en NTC, luego de los procesos las partículas de hollín recogidas se colocaron en una mezcla de etanol y agua para ser sometidas a la técnica de ablación láser durante 90 minutos bajo agitación para obtener finalmente NTC (Kowthaman & Selvan, 2020).

Los NTC formados se distribuyen con un mínimo de aglomeración, están bien separados y presentan un tamaño de  $33\text{ nm}$  y una superficie lisa, el diámetro fue de  $0,3\text{ mm}$ . Además, los NTC obtenidos fueron agregados a un combustible combinado de éster metílico y diésel de *Schizochytrium*, encontrándose una mejora del rendimiento en la combustión del motor diésel pues la estructura larga, recta, similar a una aguja y con alta área superficial actúa como catalizador que suprime la combustión, reduce la formación de humo, mejorando la calidad del biodiésel y reduce el consumo de combustible porque la quema de NTC produce alta temperatura y presión en la cámara de combustión (Kowthaman & Selvan, 2020).

Se logró sintetizar MWCNT con diámetros de 20-25 nm, a una temperatura baja de 175 °C a través de la descomposición de tetracloruro de carbono (CCl<sub>4</sub>) en dióxido de carbono supercrítico, se utilizó dendrímeros encapsulados en hierro como catalizador bajo calentamiento a alta presión, con este método el CCl<sub>4</sub> se descompuso en intermedio de diclorocarbano, y luego el diclorocarbano se entregó a la superficie de hierro encapsulado para la nucleación y crecimiento (Ding *et al.*, 2019).

Se utilizó como precursor de carbono al CCl<sub>4</sub> porque posee baja energía de descomposición; los haluros de carbono pueden ser una opción por su baja energía de enlace. La energía de enlace del C – X es de 285-340 kJ/mol, en comparación al enlace C - H que tiene una energía de enlace de 414 kJ/mol, lo que hace que el enlace C-X sea más fácil de descomponer que el enlace C-H para formar NTC. Sin embargo, el átomo de halógeno podría incorporarse en grupos de carbono produciendo defectos en el producto final (Ding *et al.*, 2019; Vohs *et al.*, 2004).

Okada *et al.* (2019), demostró la síntesis de NTC a baja temperatura, donde utilizan catalizadores de Co en sustratos

de AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si, el crecimiento se realizó en una cámara de ultra alto vacío mediante un flujo controlado de etanol durante una hora y en configuración de CVD, la temperatura de crecimiento y presión del etanol variaron entre 210°C y 370°C. El producto obtenido son SWCNT con diámetros que van de 1 nm hasta 1,75 nm, además, se hace notar que la calidad se deteriora a medida que se reduce la temperatura de crecimiento porque existe una actividad catalítica disminuida. Así queda demostrado que el Co es un catalizador adecuado para el crecimiento a baja temperatura, además es de bajo costo y puede ser beneficioso para aplicación a dispositivos electrónicos.

En el estudio de Dai *et al.*, (2021), desarrollan una estrategia fácil y ambientalmente benigna para sintetizar casi todas las nanoestructuras de carbono, incluido los NTC, a temperatura ambiente y presión atmosférica. Para esto se utilizó una solución de 210 mg/mL de hidróxido de sodio en etanol, la solución fue ultrasonada durante 1 hora y luego almacenado en aire a temperatura ambiente (25°C) durante 5 días. La solución final contiene una pequeña proporción de MWCNT defectuosos.

Aquí el etanol actúa como solvente y material fuente de carbono, se convierten en nanoestructuras de carbono con asistencia de KOH, además se indica que el choque ultrasónico mejora el crecimiento de las nanoestructuras de carbono con estructura  $sp^2$ . Los MWCNT obtenidos tienen diámetros interior y exterior entre 3,5 – 4,6 nm y 8,4 – 9,3 nm, respectivamente y esto corresponde a 7 u 8 capas de la pared del tubo, todos los tubos son rectos y cerrados, se sugiere buena cristalinidad (Dai *et al.*, 2021). Sin embargo, el producto contiene tanto NTC defectuosos como poliedros de grafeno y se hace difícil discriminar entre ellos (Dai *et al.*, 2021).

#### **2.4.Comparación entre síntesis convencional y verde**

Los métodos de descarga de arco, la ablación láser y sobre todo la deposición química de vapor se utilizan principalmente para síntesis de NTC. Generalmente, se necesita una fuente de carbono, un catalizador y un sustrato para apoyar el crecimiento del nanomaterial. Sin embargo, las condiciones de síntesis están asociados a algunos inconvenientes como la

producción de subproductos ambientalmente peligrosos o a condiciones experimentales muy duras y el alto costo de equipos.

Las técnicas de síntesis verde buscan abordar estos problemas. Se ha identificado varios métodos, como la síntesis asistido por microondas, o modificaciones de las ya existentes, además es económica debido al uso de catalizadores naturales, extractos de plantas, considerados materia prima abundante (Wani *et al.*, 2021). En la Tabla 4 se informa de las ventajas de la síntesis verde sobre la convencional.

**Tabla 4. Tabla comparativa de la síntesis verde con la síntesis convencional de NTC (Wani *et al.*, 2021)**

Propiedad	Síntesis verde	Síntesis convencional
<b>Materia Prima</b>	Recursos naturales y desechos como fuentes de carbono y catalizadores.	Sustancias tóxicas como fuentes de carbono y catalizadores (metano, benceno, tolueno, etc.)
<b>Subproductos</b>	No tóxicos	Subproductos gaseosos tóxicos
<b>Condiciones</b>	Baja temperatura	Temperatura extremadamente alta
<b>Equipos</b>	Simple y de bajo costo	Equipos costosos para pulverización catódica, láser, recubrimiento por inmersión.
<b>Tiempo de síntesis</b>	Corto	Prolongado
<b>Producto final</b>	No contiene sustancias tóxicas	Requiere de procesos adicionales de purificación
<b>Aspecto económico</b>	Altamente económico	Alto costo

### **2.5. Aplicaciones de NTC obtenidos por síntesis verde**

El crecimiento controlado de los NTC no sólo implica conseguir estructura y propiedades específicas, sino también productos y aplicaciones correspondientes. Para conseguir NTC se utilizan diferentes métodos lo que conduce a un rendimiento diferente. Por lo tanto, la selección del material para la aplicación merece un estándar aceptado para estimar los resultados. Se hace necesario establecer los estándares de industria para los NTC, como método de crecimiento, distribución de longitud y diámetro, y la concentración de

impurezas, de lo contrario, la mayoría de ellos no pueden convertirse en productos comerciales, porque suelen mostrar excelente desempeño en una sola propiedad y no cumplen con los estrictos requisitos del mercado (Zhang *et al.*, 2019). En la Tabla 5 se muestra algunas aplicaciones de los NTC producidos por métodos verdes.

**Tabla 5. Aplicaciones de NTC obtenidos por síntesis verde**

<b>Fuente de carbono</b>	<b>Método de síntesis</b>	<b>NTC</b>	<b>Aplicación</b>	<b>Referencia</b>
<b>Gases de desechos plásticos</b>	Pirólisis- CVD	MWCNT d: 20 nm	Refuerzo polimérico	Borsodi et al.,2016
<b>Desecho de calzado</b>	Pirólisis-CVD	MWCNT (>10) EVA: d: 53,4 nm (<5) PU: d: 1,6 nm	Electrocatalizador	Chen et al., 2022
<b>Mascarillas de desecho</b>	Lámpara de combustión	MWCNT d int: 43 nm d ext: 21 nm	Absorción de microondas	Yu et al., 2021
<b>Aceite de palma de cocción</b>	Deposición térmica catalítica	MWCNT 15 capas L: 120 µm d : 22nm SWCNT d : 0,65 – 1,16 nm	Aplicaciones de pantallas y lámparas planas	Suriani et al., 2010
<b>Desecho de aceite de motor (WEO)</b>	TCVD	MWCNT 8 capas d ext: 10 y 18 nm entre capas: 0,34 nm SWCNT0,6 – 1,1 nm	Emisores en dispositivos de emisión de electrones	Suriani et al., 2015
<b>Desecho de muebles</b>	Descomposición química	SWCNT DWCNT MWCNT	Material de refuerzo en hormigón de construcción	Bernd et al., 2017
<b>Paja de arroz</b>	Proceso hidrotermal-pirólisis	MWCNT	Adsorbentes (eliminación de colorantes)	Fathy et al., 2020 Lotfy et al., 2018
<b>Etanol</b>	CVD	SWCNT d: 1nm-1,75 nm	Dispositivos electrónicos	Okada et al., 2019
<b>Pirrol-MgO2</b>	Carbonización simple	NTC porosos Superficie específica: 1419 m2/g	Materiales de electrodos en supercondensadores y baterías.	Wang et al., 2018

		Grosor de la pared es de 50 nm		
<b>Hollín de tubo de escape</b>	Ablación láser	NTC Tamaño: 33 nm d : 0,33 mm	Aditivo de combustible	Kowthaman & Selvan, 2020

### 3. CONCLUSIÓN

Los nanotubos de carbono son estructuras cilíndricas formadas por átomos de carbono dispuestos en una red hexagonal, sus propiedades como la alta resistencia mecánica, conductividad eléctrica y térmica, y su tamaño nanométrico los hace interesantes para la investigación científica y el desarrollo tecnológico. Gracias a esto están experimentando un rápido desarrollo y con ello cierta preocupación pues tanto su producción, aplicación y eliminación puede provocar efectos nocivos sobre el ser humano y el medio ambiente. Este estudio presenta una revisión sobre los métodos de síntesis verde para la producción de nanotubos de carbono, se comparará con los métodos convencionales a fin de encontrar las ventajas y mejores posibilidades de producción verde a fin de cumplir con los objetivos de la química y nanotecnología verde. Los resultados muestran la versatilidad de los nanotubos de carbono pues pueden obtenerse gran cantidad de diferentes estructuras

teniendo como fuente precursora desechos plásticos, desechos agroindustriales, hidrocarburos naturales, entre otros. También se considera usar catalizadores a base de desechos industriales, fuentes de hoja verde, rocas volcánicas, entre otros. Se hace notar que no es necesario utilizar precursores de origen orgánico para que el proceso sea ecológico, es posible obtener nanotubos de carbono modificando condiciones, a menor temperatura que los métodos convencionales y en poco tiempo. Algunos de estos procesos se pueden llevar a gran escala y a nivel industrial, y sobre todo tienen potenciales aplicaciones.

### 4. AGRADECIMIENTO

Este estudio fue realizado como proyecto final de la Licenciatura en Ciencias Químicas con mención en Química Analítica de la Pontificia Universidad Católica del Ecuador, a cargo del Msc. Pablo Pozo y con la colaboración de la Dra. Maria Fernanda Pilaquinga.

## 5. LISTA DE REFERENCIAS

- Ahmad, J., & Zhou, Z. (2023). Properties of concrete with addition carbon nanotubes: A review. *Construction and Building Materials*, 393, 132066. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.132066>
- Anzar, N., Hasan, R., Tyagi, M., Yadav, N., & Narang, J. (2020). Carbon Nanotube - a review on synthesis, properties and plethora of applications in the field of biomedical science. *Sensors International*, 1, 100003. <https://doi.org/10.1016/j.sintl.2020.100003>
- Awasthi, K., Kumar, R., Tiwari, R., & Srivastava, O. (2010). Large scale synthesis of bundles of aligned carbon nanotubes using a natural precursor: turpentine oil. *Journal of Experimental Nanoscience*, 5(6), 498–508. <https://doi.org/10.1080/17458081003664159>
- Backx, B. P. (2020). Green nanotechnology: only the final product that matters? *Natural Product Research*, 1–3. <https://doi.org/10.1080/14786419.2020.1855168>
- Baghel, P., Sakhiya, A. K., & Kaushal, P. (2022). Ultrafast growth of carbon nanotubes using microwave irradiation: Characterization and its Potential applications. *Heliyon*, 8(10), e10943. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e10943>
- Bajad, G. S., Tiwari, S. K., & Vijayakumar, R. (2015). Synthesis and characterization of CNTs using polypropylene waste as precursor. *Materials Science and Engineering: B*, 194, 68–77. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2015.01.004>
- Bajpai, R., & Wagner, H. D. (2015). Fast growth of carbon nanotubes using a microwave oven. *Carbon*, 82, 327–336. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.10.077>
- Berkmans, A. J., Jagannatham, M., Priyanka, S., & Haridoss, P. (2014). Synthesis of branched, nano channeled, ultrafine and nano carbon tubes from PET wastes using the Arc discharge method. *Waste Management*, 34(11), 2139-2145. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.07.004>
- Bernd, M., Bragança, S., Heck, N., & Filho, L. (2017). Synthesis of carbon nanostructures by the pyrolysis of wood sawdust in a tubular reactor. *Journal of Materials Research and Technology*, 6(2), 171–177. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2016.11.003>
- Borsodi, N., Szentes, A., Miskolczi, N., Wu, C., & Liu, X. (2016). Carbon nanotubes synthesized from gaseous products of waste polymer pyrolysis and their

- application. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 120, 304–313. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.05.018>
- Chen, W. Q., Fu, X., Veksha, A., Lipik, V., & Lisak, G. (2022b). Few-walled carbon nanotubes derived from shoe waste plastics: Effect of feedstock composition on synthesis, properties and application as CO<sub>2</sub> reduction electrodes. *Journal of Cleaner Production*, 356, 131868. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131868>
- Ciambelli, P., La Guardia, G., & Vitale, L. (2020). Nanotechnology for green materials and processes. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 97–116. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-64337-7.00007-0>
- Comba, F. N., Romero, M. R., Garay, F. S., & Baruzzi, A. M. (2018). Mucin and carbon nanotube-based biosensor for detection of glucose in human plasma. *Analytical Biochemistry*, 550, 34–40. <https://doi.org/10.1016/j.ab.2018.04.006>
- Das, R., & Tuhi, S. D. (2018). Carbon Nanotubes synthesis. *Carbon nanostructures* (pp. 27-84). [https://doi.org/10.1007/978-3-319-95603-9\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-319-95603-9_3)
- Dai, D., Li, Y., & Fan, J. (2021). Room-temperature synthesis of various allotropes of carbon nanostructures (graphene, graphene polyhedra, carbon nanotubes and nano-onions, n-diamond nanocrystals) with aid of ultrasonic shock using ethanol and potassium hydroxide. *Carbon*, 179, 133-141. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.04.038>
- Ding, Y., Zeng, M., & Fu, L. (2019). Low-temperature synthesis of sp<sup>2</sup> carbon nanomaterials. *Science Bulletin*, 64(24), 1817–1829. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2019.10.009>
- Dunens O., MacKenzie K., Harris A. (2010). Synthesis of multi-walled carbon nanotubes on ‘red mud’ catalysts. *Carbon*, 48 (8), 2375-2377. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.02.039>
- Fathy, N. A. (2017). Carbon nanotubes synthesis using carbonization of pretreated rice straw through chemical vapor deposition of camphor. *RSC Advances*, 7(45), 28535-28541. <https://doi.org/10.1039/c7ra04882c>
- Fathy, N. A., Basta, A. H., & Lotfy, V. F. (2020). Novel trends for synthesis of carbon nanostructures from agricultural wastes. *In Micro and Nano Technologies*,

*Carbon Nanomaterials for Agri-Food and Environmental Applications*, (pp. 59-74). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-819786-8.00004-9>

- Ferreira, F. V., Franceschi, W., Menezes, B. R., Biagioni, A. F., Coutinho, A. R., y Cividanes, L. S. (2019). Synthesis, Characterization, and Applications of Carbon Nanotubes. Y. Srinivasarao, M. Raghvendra, T. Sabu, K. Nandakumar y M. J. Hanna, *Carbon-Based Nanofillers and Their Rubber Nanocomposites*, 1–45. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-813248-7.00001-8>
- Fiyadh, S. S., AlSaadi, M. A., Jaafar, W. Z. B., AlOmar, M. K., Fayaed, S. S., Mohd, N. S., Hin, L. S., & El-Shafie, A. (2019). Review on Heavy metal adsorption Processes by Carbon Nanotubes. *Journal of Cleaner Production*, 230, 783-793. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.154>
- Ghosh, P., Afre, R. A., Soga, T., & Jimbo, T. (2007). A simple method of producing single-walled carbon nanotubes from a natural precursor: Eucalyptus oil. *Materials Letters*, 61(17), 3768–3770. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.12.030>
- Goswami, A. D., Trivedi, D. H., Jadhav, N. L., & Pinjari, D. V. (2021). Sustainable and Green Synthesis of Carbon Nanomaterials: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5), 106118. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106118>
- Gupta, N., Gupta, S. M., & Sharma, S. K. (2019). Carbon nanotubes: synthesis, properties and engineering applications. *Carbon Letters*, 29(5), 419–447. <https://doi.org/10.1007/s42823-019-00068-2>
- Guseva Canu, I., Batsungnoen, K., Maynard, A., & Hopf, N. (2020). State of knowledge on the occupational exposure to carbon nanotubes. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 225, 113472. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2020.113472>
- Hamid, Z., Azim, A., Mouez, F. A., & Rehim, S. (2017). Challenges on synthesis of carbon nanotubes from environmentally friendly green oil using pyrolysis technique. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 126, 218–229. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.06.005>
- Herlem, G., Picaud, F., Girardet, C., & Micheau, O. (2019). Carbon nanotubes. En In Micro and Nano Technologies, *Nanocarriers for Drug Delivery* (pp. 469-529). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-814033-8.00016-3>

- Herrera Ramírez, J. M., Pérez Bustamante, R., & Aguilar Elguézabal, A. (2019). An overview of the synthesis, characterization, and applications of carbon nanotubes. *Carbon-Based Nanofillers and Their Rubber Nanocomposites* (pp. 47-75). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-813248-7.00002-x>
- Hidalgo, P., Navia, R., Hunter, R., Coronado, G., & Gonzalez, M. (2019). Synthesis of carbon nanotubes using biochar as precursor material under microwave irradiation. *Journal of Environmental Management*, 244, 83–91. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.03.082>
- Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* 354, 56–58. <https://doi.org/10.1038/354056a0>
- Ionescu, M., & Laforgue, A. (2020). Synthesis of nitrogen-doped carbon nanotubes directly on metallic foams as cathode material with high mass load for lithium-air batteries. *Thin Solid Films*, 709, 138211. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.138211>
- Jain, N., & Tiwari, S. (2021). Biomedical application of carbon nanotubes (CNTs) in vulnerable parts of the body and its toxicity study: A State-of-the-art-review. *Materials Today: Proceedings*, 46, 7608-7617. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.01.895>
- Kaur, J., Gill, G. S., & Jeet, K. (2019). Applications of carbon nanotubes in drug delivery. *Characterization and Biology of Nanomaterials for Drug Delivery* (pp. 113-135). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-814031-4.00005-2>
- Kowthaman, C. N., y Arul Mozhi Selvan, V. (2020). Synthesis and characterization of carbon nanotubes from engine soot and its application as an additive in Schizochytrium biodiesel fuelled DIC I engine. *Energy Reports*, 6, 2126–2139. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2020.08.003>
- Krishnaswamy, K., & Orsat, V. (2017). Sustainable Delivery Systems Through Green Nanotechnology. *Nano- and Microscale Drug Delivery Systems*, 17–32. <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-52727-9.00002-9>
- Kumar, M., & Ando, Y. (2003). Single-wall and multi-wall carbon nanotubes from camphor—a botanical hydrocarbon. *Diamond and Related Materials*, 12(10–11), 1845–1850. [https://doi.org/10.1016/s0925-9635\(03\)00217-6](https://doi.org/10.1016/s0925-9635(03)00217-6)
- Kumar, R., Singh, R. K., & Singh, D. P. (2016). Natural and waste hydrocarbon precursors for the synthesis of carbon-based nanomaterials: Graphene and CNTs.

- Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58, 976–1006.  
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.120>
- Kumar, A., Kostikov, Y., Zanatta, M., Sorarù, G. D., Orberger, B., Nessim, G. D., & Mariotto, G. (2019). Carbon nanotubes synthesis using siliceous breccia as a catalyst source. *Diamond and Related Materials*, 97, 107433.  
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2019.05.018>
- Lenoir, D., Schramm, K. W., & Lalah, J. O. (2020). Green Chemistry: Some important forerunners and current issues. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 18, 100313–100324. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2020.100313>
- Lim, X., Low, S. C., & Oh, W. (2023). A Critical Review of Heterogeneous catalyst Design for carbon Nanotubes Synthesis: Functionalities, Performances, and Prospects. *Fuel Processing Technology*, 241, 107624.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107624>
- Liu, H. Y., Wen, J. J., Huang, Z. H., Ma, H., Xu, H. X., Qiu, Y. B., Zhao, W. J., & Gu, C. C. (2019). Prussian Blue Analogue of Copper-Cobalt Decorated with Multi-Walled Carbon Nanotubes Based Electrochemical Sensor for Sensitive Determination of Nitrite in Food Samples. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 47(6), e19066-e19072. [https://doi.org/10.1016/s1872-2040\(19\)61168-0](https://doi.org/10.1016/s1872-2040(19)61168-0)
- Lotfy, V., Fathy, N., y Basta, A. (2018). Novel approach for synthesizing different shapes of carbon nanotubes from rice straw residue. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(5), 6263–6274. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.09.055>
- Luo, X., Liang, Y., Weng, W., Hu, Z., Zhang, Y., Yang, J., Yang, L., & Zhu, M. (2020). Polypyrrole-coated carbon nanotube/cotton hybrid fabric with high areal capacitance for flexible quasi-solid-state supercapacitors. *Energy Storage Materials*, 33, 11–17. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.07.036>
- Makgabutlane, B., Nthunya, L. N., Maubane-Nkadimeng, M. S., y Mhlanga, S. D. (2021). Green synthesis of carbon nanotubes to address the water-energy-food nexus: A critical review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1), 104736. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104736>

- Ma, W., Zhu, Y., Cai, N., Wang, X., Chen, Y., Yang, H., & Chen, H. (2023). Preparation of carbon nanotubes by catalytic pyrolysis of dechlorinated PVC. *Waste Management*, 169, 62-69. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2023.06.034>
- Martín, N. (2011). Sobre Fullerenos, Nanotubos de Carbono y Grafenos. *Arbor*, 187(Extra\_1), 115–131. <https://doi.org/10.3989/arbor.2011.extran1117>
- Mohamed, A. E. A., & Mohamed, M. A. (2020). Carbon nanotubes: synthesis, characterization, and applications. En *In Micro and Nano Technologies, Carbon Nanomaterials for Agri-Food and Environmental Applications* (pp. 21-32). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-819786-8.00002-5>
- Monthioux, M., & Kuznetsov, V. L. (2006). Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes? *Carbon*, 44(9), 1621–1623. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.03.019>
- Mostafavi, E., Iravani, S., Varma, R. S., Khatami, M., & Rahbarizadeh, F. (2022). Eco-friendly synthesis of carbon nanotubes and their cancer theranostic applications. *Materials advances*, 3(12), 4765-4782. <https://doi.org/10.1039/d2ma00341d>
- Naqvi, S. T. R., Rasheed, T., Hussain, D., Najam Ul Haq, M., Majeed, S., Shafi, S., Ahmed, N., & Nawaz, R. (2020). Modification strategies for improving the solubility/dispersion of carbon nanotubes. *Journal of Molecular Liquids*, 297, 111919. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111919>
- Narei, H., Ghasempour, R., y Akhavan, O. (2018). Toxicity and safety issues of carbon nanotubes. R. Roham. *Carbon Nanotube-Reinforced Polymers: From Nanoscale to Macroscale*. 145–171.Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-48221-9.00007-8>
- Omoriyekomwan, J. E., Tahmasebi, A., Zhang, J., & Yu, J. (2019). Mechanistic study on direct synthesis of carbon nanotubes from cellulose by means of microwave pyrolysis. *Energy Conversion and Management*, 192, 88–99. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.04.042>
- Okada, T., Saida, T., Naritsuka, S., & Maruyama, T. (2019). Low-temperature synthesis of single-walled carbon nanotubes with co catalysts via alcohol catalytic

- chemical vapor deposition under high vacuum. *Materials Today Communications*, 19, 51-55. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2018.12.018>
- Prasek, J., Drbohlavova, J., Chomoucka, J., Hubalek, J., Jasek, O., Adam, V., & Kizek, R. (2011). Methods for carbon nanotubes synthesis: review. *Journal of Materials Chemistry*, 21(40), 15872. <https://doi.org/10.1039/c1jm12254a>
- Pitroda, J., Dave, S. K., & Jethwa, B. (2016). A Critical Review on Carbon Nanotubes. *International Journal of Constructive Research in Civil Engineering*, 2(5), 36–42. <https://doi.org/10.20431/2454-8693.0205007>
- Qiu H. y Yang J. (2017). Structure and Properties of Carbon Nanotubes. H. Peng, Q. Li, T. Chen. *Industrial Applications of Carbon Nanotubes. In Micro and Nano Technologies*, 47-69. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-41481-4.00002-2>
- Ramsden, J. (2016). *Nanotechnology: An Introduction* (2nd ed.). William Andrew Publishing. <https://doi.org/10.1016/C2014-0-03912-3>
- Rathinavel, S., Priyadarshini, K., & Panda, D. (2021). A review on carbon Nanotube: An overview of synthesis, properties, functionalization, characterization, and the application. *Materials Science And Engineering: B*, 268, 115095. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115095>
- Suriani, A., Azira, A., Nik, S., Md Nor, R., & Rusop, M. (2009). Synthesis of vertically aligned carbon nanotubes using natural palm oil as carbon precursor. *Materials Letters*, 63(30), 2704–2706. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2009.09.048>
- Suriani, A. B., Md Nor, R., & Rusop, M. (2010). Vertically aligned carbon nanotubes synthesized from waste cooking palm oil. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 118(1382), 963–968. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.118.963>
- Suriani, A., Dalila, A., Mohamed, A., Mamat, M., Salina, M., Rosmi, M., Rosly, J., Md Nor, R., & Rusop, M. (2013). Vertically aligned carbon nanotubes synthesized from waste chicken fat. *Materials Letters*, 101, 61–64. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.03.075>
- Suriani, A., Alfarisa, S., Mohamed, A., Isa, I., Kamari, A., Hashim, N., Mamat, M., Mohamed, A., & Rusop, M. (2015). Quasi-aligned carbon nanotubes synthesised from waste engine oil. *Materials Letters*, 139, 220–223. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.10.046>

- Terrones, M. (2004). Carbon nanotubes: synthesis and properties, electronic devices and other emerging applications. *International Materials Reviews*, 49(6), 325-377.  
<https://doi.org/10.1179/174328004x5655>
- Thanihaichelvan, M., Surendran, S., Kumanan, T., Sutharsini, U., Ravirajan, P., Valluvan, R., & Tharsika, T. (2022). Selective and electronic detection of COVID-19 (Coronavirus) using carbon nanotube field effect transistor-based biosensor: A proof-of-concept study. *Materials Today: Proceedings*, 49, 2546–2549.
- Titirici, M. M., White, R. J., Brun, N., Budarin, V. L., Su, D. S., del Monte, F., Clark, J. H., & MacLachlan, M. J. (2015). Sustainable carbon materials. *Chemical Society Reviews*, 44(1), 250–290. <https://doi.org/10.1039/c4cs00232f>
- Tripathi, N., Pavelyev, V., & Islam, S. S. (2017). Synthesis of carbon nanotubes using green plant extract as catalyst: unconventional concept and its realization. *Applied Nanoscience*, 7(8), 557–566. <https://doi.org/10.1007/s13204-017-0598-3>
- Vohs, J. K., Brege, J. J., Raymond, J. E., Brown, A. E., Williams, G. L., & Fahlman, B. D. (2004b). Low-Temperature Growth of Carbon Nanotubes from the Catalytic Decomposition of Carbon Tetrachloride. *Journal of the American Chemical Society*, 126(32), 9936–9937. <https://doi.org/10.1021/ja0478227>
- Wan, B., Hou, J., & Guo, L. H. (2017). Safety of Carbon Nanotubes. *Industrial Applications of Carbon Nanotubes*, 405–431. <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-41481-4.00014-9>
- Wang, J., Liu, H., Zhang, X., Xu, L., Liu, X., & Kang, F. (2018). Green synthesis of hierarchically porous carbon nanotubes as advanced materials for High-Efficient Energy Storage. *Small*, 14(13). <https://doi.org/10.1002/sml.201703950>
- Wang, X. D., Vinodgopal, K., & Dai, G. P. (2019). Synthesis of carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition. *Perspective of carbon nanotubes*, 1-19.
- Wani, T. U., Mohi-Ud-Din, R., Wani, T. A., Mir, R. H., Itoo, A. M., Sheikh, F. A., Khan, N. A., & Pottoo, F. H. (2021). Green synthesis, spectroscopic characterization and biomedical applications of carbon nanotubes. *Current Pharmaceutical Biotechnology*, 22(6), 793-807.  
<https://doi.org/10.2174/1389201021999201110205615>

Yu, R., Wen, X., Liu, J., Wang, Y., Chen, X., Wenelska, K., Mijowska, E., & Tang, T. (2021). A green and high-yield route to recycle waste masks into CNTs/Ni hybrids via catalytic carbonization and their application for superior microwave absorption. *Applied Catalysis B: Environmental*, 298, 120544. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120544>

Zhang, S., Liu, Q., Zhao, Q., Wang, Z., Lin, D., Liu, W., Chen, Y., & Zhang, J. (2019). Carbon Nanotube: Controlled synthesis determines its future. *Science China Materials*, 63(1), 16-34. <https://doi.org/10.1007/s40843-019-9581-4>