

Progresos en la síntesis de nanoestructuras de carbono por descarga de arco sumergida

 Luis Felipe Desdín García,  Frank Justo Chao Mujica,  Lorenzo Hernández Tabares,
 Liudy García Hernández,  Juan Gualberto Darias González,  Luis Miguel Ledo Pereda,
 Ángel Luis Corcho Valdés,  Manuel Antuch Cubillas

Grupo de Nanociencias. Centro de Aplicaciones Tecnológicas y Desarrollo Nuclear (CEADEN). Calle 30 esq. 5ta Ave. Miramar, Playa, La Habana.

desdin@ceaden.edu.cu, luisfelipedesdingarcia@gmail.com

Resumen

Los nanomateriales de carbono constituyen el área de mayor y más rápido crecimiento de la Nanotecnología. Sus propiedades excepcionales encuentran aplicación en numerosos sectores de la economía. Sin embargo, su producción a gran escala con la calidad adecuada sigue siendo un problema abierto. En el presente trabajo se presentan los avances obtenidos en el desarrollo de la tecnología de descarga de arco sumergido para la producción de nanoestructuras de carbono en el Grupo de Nanociencias del CEADEN. Así mismo se reporta la implementación de métodos para la evaluación de la seguridad en el uso *in vitro* de nanoestructuras de carbono sintetizadas usando dicho método.

Palabras clave: nanomateriales; carbono; arcos eléctricos; descarga; seguridad; *in vitro*.

Progress in the synthesis of carbon nanostructures by submerged arc discharge

Abstract

Carbon nanomaterials are the major and fastest growing area of nanotechnology. Their exceptional properties find application in numerous sectors of the economy. However, their large-scale production with adequate quality is still an open problem. In the present work, the advances obtained in the development of the submerged arc discharge technology for the production of carbon nanostructures in the Nanosciences Group of CEADEN are presented. We also report the implementation of methods for the safety evaluation of the *in vitro* use of carbon nanostructures synthesized using this method.

Key words: nanomaterials; carbon; electric arcs; flashover; safety; *in vitro*.

Introducción

A finales del siglo XX y principios de XXI se han sintetizados nuevos alótropos del carbono con propiedades excepcionales. Constituyen un conjunto de nanoestructuras que son paradigma de como la reducción de tamaño hasta el nivel nano determina el confinamiento cuántico generando propiedades radicalmente nuevas. Dichas propiedades han encontrado múltiples aplicaciones en los más diversos sectores, incluyendo la Ciencia y la Tecnología Nuclear.

Sin embargo, la elaboración de nanoestructuras de carbono en grandes volúmenes, con calidad adecuada y costos razonables aún no está solventada. Por ello se han explorado diferentes métodos de manufactura. Uno de los más promisorios resulta la descarga de arco entre electrodos de grafito en gases, que produce nanoestructuras de alta cristalinidad, pero con contami-

nantes y subproductos indeseables. Recientemente se instrumentó en fase líquida para soslayar el empleo de sistemas de vacío y gases que encarecen la tecnología y dificultan su escalado. El grupo de Nanociencia del Centro de Aplicaciones Tecnológicas y Desarrollo Nuclear ha desarrollado en la última década una línea de investigación orientada a descubrir los mecanismos de formación de las nanoestructuras en la descarga de arco sumergida (DAS) para aminorar la generación de contaminantes y optimizar las propiedades de las nanoestructuras sintetizadas.

La relación calidad / escala de producción hace de las nanoestructuras de carbono sintetizadas por DAS candidatos promisorios para las aplicaciones biomédicas.

En el presente trabajo se brinda una panorámica de los progresos obtenidos en el desarrollo la tecnología DAS y la implementación de métodos para la evaluación

de la seguridad en el uso in vitro de nanoestructuras sintetizadas por este método.

Materiales y métodos

Se estudiaron los factores que incidían en la formación de contaminantes, prestándosele especial atención a la estabilidad de la descarga. Dichos estudios permitieron esclarecer las ventajas e inconvenientes de los métodos de estabilización reportados en la literatura [1]. Sobre la base de este conocimiento se diseñó y construyó una instalación de Descarga de Arco Sumergida (DAS) que combina un sistema de micro posicionamiento de los electrodos controlado por retroalimentación de la corriente de la descarga, con un sistema de estabilización eléctrica y un sistema multiparamétrico que permite registrar de manera correlacionada 5 parámetros [2-4]. Este último sistema permitió implementar métodos de diagnóstico del proceso de síntesis basados en la espectroscopia óptica [5] y la acústica [6].

Se desarrollaron métodos de purificación de nanoestructuras basados en la oxidación y la extracción líquido – líquido [7]. Las nanoestructuras obtenidas fueron caracterizadas empleando las siguientes técnicas: TEM, SEM, AFM, EDX, microscopia fluorescente, isothermas de adsorción de N₂ (BET), DRX, XPS, DLS, TGA, espectroscopias Raman y UV – Visible, magnetometría, mediciones de conductividad y fluorimetría.

La demostración de la seguridad del uso in vitro de Nanocebollas de Carbono con vistas a sus posibles aplicaciones biomédicas fue realizada empleando el ensayo con azul de tripano, TEM y la Cromatografía Líquida/Espectrometría de Masas en tándem [8].

Fueron diseñados e implementados procedimientos de Nanoseguridad para la síntesis y purificación de las nanoestructuras producidas [9,10].

Resultados y discusión

Se investigaron experimentalmente los métodos de control de la estabilidad de la DAS revelando sus limitaciones [1]. Estas explican las discrepancias en los valores reportados de consumo de precursores y pureza de los productos. Sin embargo, las características de los electrodos y el esquema electromecánico implementado también aportan en determinada medida a estas divergencias. No obstante, el factor determinante es el método de estabilización adoptado.

La instalación construida permitió sintetizar nanotubos de pared múltiple (MWCNTs) y nanocebollas de carbono (CNOs) [11-14]. Como los MWCNTs son el producto que se obtiene con el mayor rendimiento en la DAS se estudiaron detalladamente sus posibles aplicaciones, enfatizándose en la catálisis de compuestos orgánicos [15]. Se reporta por primera vez la síntesis de GO y CQDs por DAS y se demostró que estos últimos constituyen un prometedor fluoróforo para investigaciones biomédicas [6, 16].

Se demostró que la DAS transcurre en una sucesión de periodos de estabilidad e inestabilidad como con-

secuencia del efecto z – pinch [17]. En los periodos de estabilidad se forman los MWCNTs y los CNOs, mientras que en los periodos de inestabilidad se manifiesta un proceso de estrés térmico que conduce a la exfoliación de plaquetas de grafeno que en presencia de altas temperaturas y radicales muy reactivos da lugar a la formación de GO y CQDs. Como resultado de los estudios realizados se elaboró un modelo que explica los mecanismos de formación de las nanoestructuras y los contaminantes. El modelo considera la existencia de tres zonas que se diferencian por sus temperaturas, homogeneidad del campo eléctrico y entorno químico en las cuales se desarrolla el proceso de formación de las nanoestructuras. La primera zona de la descarga, la más interna, en ella la temperatura es tan alta que no se produce ningún proceso de nucleación. Mientras que en la segunda se forman los MWCNTs en la zona de mayor homogeneidad del campo eléctrico y en su parte periférica se originan estructuras cuasi-esféricas (CNOs). La formación de GO y CQDs se produce en la zona más externa, en la frontera con la superficie del agua, en esa región está presente una capa de vapor de agua a altas temperaturas en la cual se produce la funcionalización de los grafenos exfoliados en los periodos de inestabilidad.

A la comprensión de estos mecanismos contribuyó significativamente el desarrollo de métodos optoelectrónicos y acústicos de diagnóstico, así como la simulación del funcionamiento de la instalación [5, 17], lo que permitió identificar y comprender la influencia del diseño electro-mecánico de la instalación en la generación de contaminantes y otros procesos como la emisión de chorros de vapores de carbono emitidos en los procesos de constricción del canal de la descarga. En las mediciones de espectroscopia óptica se observaron las bandas de Swann comprobándose que la mayor emisión corresponde a los clústeres tipo C2. La frecuencia de emisión de los chorros fueron descritos empleando un modelo de resonador sin cuello tipo Helmholtz y se identificaron los procesos de vibraciones y su papel en la erosión del ánodo [17].

Como las nanoestructuras sintetizadas son promisorias para las aplicaciones biomédicas en paralelo a las investigaciones físico - químicas se efectuó el análisis de las visiones y normativas sobre los aspectos regulatorios en la nanomedicina, la nanotoxicología y las herramientas empleadas para evaluar la seguridad de su uso in vitro como primer paso [18]. Entre los elementos claves en esas visiones y pautas se destacan la importancia que le conceden al esclarecimiento de la biocompatibilidad, la evaluación de la nanotoxicidad y a la determinación de la capacidad de estas nanoestructuras para penetrar en las células.

Dado que las CNOs obtenidos a partir del método DAS han sido propuestos para una nueva terapia antitumoral se estudió su seguridad in vitro. El análisis de proteómica reveló que las CNOs no causan respuesta inflamatoria (proteínas pro -inflamatorias) a las concentraciones estudiadas (de interés biomédico) [8,19] y que reprimen la expresión de determinados genes asocia-

dos a enfermedades malignas. El ensayo de Rojo Neutro es un método estándar para el estudio de la toxicología de sustancias en estado micro y macroscópico. Sin embargo, los resultados obtenidos indicaron que el ensayo de rojo neutro brinda información errónea al evaluar la toxicidad de las CNOs. Ello motivó un estudio complementario que demostró que las CNOs resultan muy prometedoras en aquellas aplicaciones en que se requieran nanoestructuras que interactúen fuertemente con compuestos que contengan grupos aromáticos [20]. Una de tales aplicaciones, por ejemplo, pudiera ser la purificación de aguas residuales de la industria farmacéutica.

Conclusiones

Los métodos de estabilización de la DAS fueron analizados y se determinó la estrategia más efectiva para este propósito. Sobre la base de este enfoque se construyó una instalación avanzada para la síntesis de nanoestructuras de carbono que permite la obtención de MWCNTs, CNOs, GO y CQDs a una escala y con la calidad necesaria para abordar investigaciones biomédicas. La composición química, la estructura y la morfología de las estructuras sintetizadas fueron determinadas de forma exhaustiva. Se implementaron métodos de diagnóstico óptico - electrónico y acústicos que permitieron explorar los mecanismos de formación de las nanoestructuras y los contaminantes. Estos permiten un mejor diseño de las instalaciones de síntesis y constituyen herramientas para controlar el funcionamiento de estas. Se asimilaron e implementaron métodos para la evaluación de la seguridad en el uso *in vitro* de nanoestructuras de carbono. Todos los trabajos con las nanoestructuras se efectuaron acorde a procedimientos de nanoseguridad desarrollados en el grupo para nanomateriales de carbono.

Referencias bibliográficas

- [1]. HERNANDEZ TABARES L, DARIAS GONZÁLEZ JG, CHAO MUJICA FJ, DESDÍN GARCÍA LF, et. al. Stabilization methods in the submerged arc discharge synthesis of carbon nanostructures. *Journal of Nanomaterials*. 2021; (9-10): 1-12.
- [2]. HERNÁNDEZ TABARES L, CARRILLO BARROSO E, DARIAS GONZÁLEZ JG, DESDÍN GARCÍA LF, et. al. Arc current control for a carbon nanoparticle. *Revista Cubana de Física*. 2011; 28 (1): 1E76-1E79. E/RCF-28-1E.
- [3]. DARIAS GONZALEZ JG, CARRILLO BARROSO E, HERNÁNDEZ TABARES L., DESDÍN GARCÍA LF, et. al. Sistema de descarga de arco sumergida para la síntesis de nanoonions de carbono multicapas. *Revista Cubana de Física*. 2011; 28(1): 1E80-1E84.
- [4]. HERNÁNDEZ TABARES L, DARIAS GONZÁLEZ JG, DESDÍN GARCÍA L.F, et. al. Automated system for the synthesis of nanostructures via arc-discharge in liquids. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*. 2018; 9(3): 035002.
- [5]. DARIAS GONZÁLEZ JG, HERNÁNDEZ TABARES L, LEDO PEREDA LM, DESDÍN GARCÍA LF, et. al. Note: Limitations of the optoelectronic control for carbon nanoparticles synthesis via arc-discharge in solution. *Review of Scientific Instruments*. 2014; 85(3): 036107-036107-3.
- [6]. CHAO MUJICA FJ, GARCIA HERNÁNDEZ L, DARIAS GONZÁLEZ JG, DESDÍN GARCÍA LF, et. al. Carbon quantum dots by submerged arc discharge in water: synthesis, characterization, and mechanism of formation. *Journal of Applied Physics*. 2021; 129(16): 163301.
- [7]. CHAO MUJICA FJ, DARIAS GONZÁLEZ JG, GARCÍA HERNÁNDEZ L, DESDÍN GARCÍA LF, et. al. Arc discharge carbon nanoonions purification by liquid-liquid extraction. *Anales de la Academia de Ciencias de Cuba*. 2019; 9(2): 1-10.
- [8]. GARCÍA HERNÁNDEZ L, CHAO MUJICA FJ, MUSACCHIO JA, DESDIN GARCÍA LF, et. al. Proteomic analysis in cells treated with pristine carbon nano-onions and its subcellular localization. *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 2019; 10 (3): 035011.
- [9]. SOGUERO GONZÁLEZ D, CASTILLO ÁLVAREZ J, DESDÍN GARCÍA LF. Sistema de seguridad para elaborar nanopartículas de carbono a escala de laboratorio. *Revista de Salud Ambiental*. 2012; 12 (1): 46-51.
- [10]. DESDÍN GARCÍA LF, GARCÍA HERNÁNDEZ L, DÍAZ CURBELO A, DARIAS GONZALEZ JG, et. al. *Nanoseguridad*. La Habana: Editorial Científico-Técnica, 2014. ISBN 978-959-05-0711-3.
- [11]. DARIAS GONZÁLEZ JG, HERNÁNDEZ TABARES L, CODORNIU PUJALS D, DESDÍN GARCÍA L, et. al. Carbon nanostructures obtained by underwater arc discharge of graphite electrodes: synthesis and characterization. *Proceedings of the XV Workshop on Nuclear Physics and IX International Symposium on Nuclear and Related Techniques WONP-NURT'2015*. CEADEN. February 9-13, 2015. Havana, Cuba. ISBN 978-959-300-069-7. ArXiv preprint, arXiv: 1502.04062 Cornell University.
- [12]. CODORNIU PUJALS D, RODRÍGUEZ GARCÉS D, ARIAS DE FUENTES O, DESDÍN GARCÍA LF. XPS of carbon nanostructures obtained by underwater arc discharge of graphite electrodes. *Nucleus*. 2018; (64): 15-18.
- [13]. CODORNIU PUJALS D, ARIAS DE FUENTES O, DESDIN GARCÍA LF, CAZZANELLI E, CAPUTI LS. Raman spectroscopy of polyhedral carbon nano-onions. *Applied Physics A*. 2015; 120: 1339-1345.
- [14]. BARRIOS COSSIO JJ, ACEVEDO PEÑA P, HERNÁNDEZ GORDILLO A, et. al. In Situ Aniline-Polymerized Interfaces on GO-PVA Nanoplatfoms as Bifunctional Supercapacitors and pH-Universal ORR Electrodes. *ACS Appl. Energy Mater*. 2020; 3(5): 4727-4737.
- [15]. CORCHO VALDÉS AL, CALZADILLA MAYA J, DESDÍN GARCÍA LF, ANTUCH CUBILLAS M. Carbon nanotubes in organic catalysis. In: *Carbon composite catalysts. Preparation, structural and morphological property and applications*. Springer Singapore, 2022. p. 223-266.
- [16]. DESDÍN GARCÍA LF, CHAO MUJICA FJ, DARIAS GONZÁLEZ JG, HERNÁNDEZ TABARES L, et. al. Método de producción de puntos cuánticos de carbono y óxido de grafeno por descarga de arco sumergida. Certificado No. 24548. Oficina Cubana de la Propiedad Industrial. Boletín Oficial. 2021; (396): 5. Resolución 1831/2021.

- [17]. HERNÁNDEZ TABARES L, CHAO MUJICA FJ, DARIAS GONZÁLEZ J. G., DESDÍN GARCÍA LF, et. al. Multiparametric diagnostic in the synthesis of carbon nanostructures via submerged arc discharge: Stability, nucleation and yield. *Journal of Applied Physics*. 2019; 126(18): 183301.
- [18]. PÉREZ GUEVARA OL, DESDÍN GARCÍA LF, GARCÍA HERNÁNDEZ L. Una aproximación a los aspectos regulatorios en las nanotecnologías. *Anuario Científico CECMED*. 2021; 19: 101-114.
- [19]. GARCÍA HERNÁNDEZ L, SALMEN ESPINDOLA F, DESDÍN GARCÍA LF. "Omics" studies on carbon nanoparticles effects. *Biosci. J.* 2015; 31(4): 1260-1269.
- [20]. LÓPEZ YC, CHAO MUJICA FJ, DESDÍN GARCÍA LF, GARCÍA HERNÁNDEZ L, et. al. Neutral red dye adsorption on carbon nanonions: viability assay interference and adduct characterisation *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 2022; 13(4): 045001.

Recibido: 23 de enero de 2023

Aceptado: 17 de febrero de 2023

Los autores declaran que no existen conflictos de intereses en la realización, ni la comunicación del presente trabajo.

Credit / Conceptualización: Luis Felipe Desdín García, Lorenzo Hernández Tabares, Frank Justo Chao Mujica, Juan Gualberto Darias González, Liudy García Hernández, Manuel Antuch Cubillas. **Curación de datos:** Lorenzo Hernández Tabares, Frank Justo Chao Mujica, Juan Gualberto Darias González, Liudy García Hernández. **Software:** Lorenzo Hernández Tabares, Frank Justo Chao Mujica, Juan Gualberto Darias González, Luis Miguel Ledo Pereda. **Análisis formal:** Luis Felipe Desdín García, Lorenzo Hernández Tabares, Frank Justo Chao Mujica, Juan Gualberto Darias González. **Adquisición de fondos:** Luis Felipe Desdín García, Juan Gualberto Darias González. **Recursos:** Juan Gualberto Darias González. **Investigación:** Luis Felipe Desdín García, Lorenzo Hernández Tabares, Frank Justo Chao Mujica, Juan Gualberto Darias González, Liudy García Hernández, Luis Miguel Ledo Pereda, Manuel Antuch Cubillas, Ángel Luis Corcho Valdés. **Visualización:** Lorenzo Hernández Tabares, Frank Justo Chao Mujica, Juan Gualberto Darias González, Luis Miguel Ledo Pereda, Liudy García Hernández, Ángel Luis Corcho Valdés. **Metodología:** Luis Felipe Desdín García, Lorenzo Hernández Tabares, Frank Justo Chao Mujica, Juan Gualberto Darias González, Luis Miguel Ledo Pereda, Liudy García Hernández, Manuel Antuch Cubillas. **Administración de proyecto:** Luis Felipe Desdín García, Juan Gualberto Darias González. **Supervisión:** Luis Felipe Desdín García, Juan Gualberto Darias González. **Validación:** Luis Felipe Desdín García, Lorenzo Hernández Tabares, Frank Justo Chao Mujica, Juan Gualberto Darias González, Liudy García Hernández, Luis Miguel Ledo Pereda, Ángel Luis Corcho Valdés. **Redacción – borrador original:** Luis Felipe Desdín García, Lorenzo Hernández Tabares, Frank Justo Chao Mujica, Juan Gualberto Darias González. **Redacción – revisión y edición:** Luis Felipe Desdín García, Lorenzo Hernández Tabares, Frank Justo Chao Mujica, Juan Gualberto Darias González, Manuel Antuch Cubillas.

Declaración de financiamientos: El financiamiento de este trabajo fue efectuado a través de los proyectos "Investigación del proceso de síntesis de nano-onions de carbono por descarga de arco sumergida (N@NO, 2011-2014)" e "Investigación de métodos para la destrucción y/o reducción de la proliferación de células cancerígenas basados en las Nanociencias (N@NONCO, 2015-2018)" de la Agencia de Energía Nuclear y Tecnologías de Avanzada. Además fue financiado a través del proyecto "Estudio teórico – experimental de nanoestructuras de carbono (N@NO – C, 2015-2018) del Programa Nacional de Ciencias Básicas.