



**EDUCACIÓN**  
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO  
NACIONAL DE MÉXICO



# Tecnológico Nacional de México Campus Querétaro

## **SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS GRAFÉNICAS OBTENIDAS MEDIANTE LAS RUTAS SOLVOTERMAL E HIDROTHERMAL: ANÁLISIS COMPARATIVO DE LA ESTRUCTURA Y LAS CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE REACCIÓN**

Que para obtener el Grado de:

**MAESTRO EN INGENIERÍA**

presenta:

**LUIS ITZKUAUTLI MONDRAGÓN HERRERA**

Dirigida por:

Director Dr. Oscar Gómez Guzmán

Co-Director Dr. Eduardo Enrique Pérez Ramírez

Asesor Dr. Carlos Velasco Santos

Mayo, 2022

Querétaro, Qro. **25/febrero/2022**

OFICIO No. DEPIN/052/2022  
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN  
DE TESIS DE MAESTRÍA

**LUIS ITZKUAUTLI MONDRAGÓN HERRERA**  
**ESTUDIANTE**  
**MAESTRÍA EN INGENIERÍA**  
**PRESENTE**

De acuerdo con el Reglamento para Exámenes Profesionales de la Dirección General de Educación Superior Tecnológica, se le autoriza la impresión de la Tesis, para obtener el Grado de MAESTRÍA EN INGENIERÍA, titulada:

**“SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS GRAFÉNICAS OBTENIDAS MEDIANTE LAS RUTAS SOLVOTERMAL E HIDROTHERMAL: ANÁLISIS COMPARATIVO DE LA ESTRUCTURA Y LAS CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE REACCIÓN”**

Para el correspondiente Examen de Grado.

**ATENTAMENTE**

*Excelencia en Educación Tecnológica*  
*"La tierra será, como sean los hombres"*



**GABRIELA PINEDA CHACÓN**  
**JEFA DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**



ccp. Coordinación de Maestría  
Archivo

Jany\*



Av. Tecnológico s/n esq. Mariano Escobedo, Col. Centro, C.P.76000, Querétaro, Querétaro.  
Plantel Centro tel. 01(442) 2274400 ext. 4421 y Plantel Norte tel. 01(442) 2435554  
e-mail: depin@queretaro.tecnm.mx



**2022** Ricardo Flores  
Año de Magón  
PROFESOR DE LA DIVISIÓN DE MAESTRÍA

Querétaro, Qro. **28/marzo/2022**  
OFICIO No. DEPIN/063/2022  
ASUNTO: CARTA DE PRESENTACIÓN

**A QUIEN CORRESPONDA:**

Por medio de la presente se hace constar que el trabajo de tesis con título: **SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS GRAFÉNICAS OBTENIDAS MEDIANTE LAS RUTAS SOLVOTERMAL E HIDROTHERMAL: ANÁLISIS COMPARATIVO DE LA ESTRUCTURA Y LAS CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE REACCIÓN** ha sido revisado por medio de la herramienta de software TURNITIN, cuyo resultado se anexa a la presente y **no se ha encontrado evidencias de plagio en su realización**. El autor de dicho trabajo, estudiante de **Maestría en Ingeniería, LUIS ITZKUAUTLI MONDRAGÓN HERRERA**, es el responsable de la autenticidad y originalidad del mismo y; manifiesta que para su desarrollo ha utilizado diversas citas para su soporte, mismas que han sido marcadas a lo largo del mismo y listadas al final como REFERENCIAS bibliográficas.

Se extiende la presente para la continuación del proceso de obtención del grado de Maestría en Ingeniería, y a petición del interesado.

Sin más por el momento, agradezco su disposición y valioso apoyo.

**ATENTAMENTE**

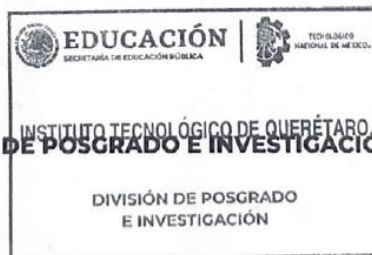
*Excelencia en Educación Tecnológica  
La tierra será, como sean los hombres*



**GABRIELA PINEDA CHACÓN**  
**JEFA DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**

ccp. Archivo

Jany\*



Av. Tecnológico s/n esq. Mariano Escobedo, Col. Centro, C.P.76000, Querétaro, Querétaro.  
Plantel Centro tel. 01(442) 2274400 ext. 4421 y Plantel Norte tel. 01(442) 2435554  
e-mail: depin@queretaro.tecnm.mx



**2022** Ricardo Flores  
Año de Magón  
PROBLEMA DE LA RESOLUCIÓN RESUMIDA

Santiago de Querétaro, Qro. 16 de mayo de 2022.

El que suscribe, egresado de MAESTRÍA EN INGENIERÍA; de manera libre y voluntaria autorizo al Centro de Información del Tecnológico Nacional de México Campus Querétaro a difundir la obra de mi autoría con el Título del trabajo **SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS GRAFÉNICAS OBTENIDAS MEDIANTE LAS RUTAS SOLVOTERMAL E HIDROTHERMAL: ANÁLISIS COMPARATIVO DE LA ESTRUCTURA Y LAS CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE REACCIÓN.** Para fines académicos, científicos y tecnológicos, mediante formato CD-ROM o digital, desde Internet, Intranet y en general cualquier formato conocido o por conocer.

Dicha obra estará disponible al estudiantado de esta Institución a partir del 20 de mayo de 2022, fecha en la cual se puede difundir la obra.

Postulante: Luis Itzkuautli Mondragón Herrera

No. de Control: M19141438

Correo electrónico: itzkuautli@hotmail.com

Título de la obra: **SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS GRAFÉNICAS OBTENIDAS MEDIANTE LAS RUTAS SOLVOTERMAL E HIDROTHERMAL: ANÁLISIS COMPARATIVO DE LA ESTRUCTURA Y LAS CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE REACCIÓN**

Área del conocimiento: Materiales compuestos y Nanotecnología

Palabras clave de la obra: Nanoestructuras Grafénicas, solvotérmico, carbonización, arriba hacia abajo, abajo hacia arriba



---

Luis Itzkuautli Mondragón Herrera

## Índice general

Índice de figuras .....	VIII
Índice de tablas .....	IX
Acrónimos .....	X
Agradecimientos.....	XI
Dedicatorias .....	XII
Resumen.....	XIII
Palabras clave.....	XV
Abstract .....	XVI
Keywords .....	XVII
CAPITULO I. INTRODUCCIÓN.....	1
1. Introducción .....	2
1.1. Objetivos .....	4
1.1.1. Objetivo General.....	4
1.1.2. Objetivos Específicos.....	4
1.2. Hipótesis.....	4
CAPITULO II. MARCO TEÓRICO .....	5
2. Marco Teórico .....	6
2.1. Nanotecnología .....	6
2.1.1. Nanomateriales.....	6
2.1.1.1. Nanomateriales de diferente dimensión .....	7
2.2. Alótropos del Carbono .....	8
2.2.1. Puntos de Carbono.....	10
2.2.1.1. Puntos Cuánticos de Grafeno .....	11
2.3. Métodos de Obtención de las Nanoestructuras Grafénicas .....	13
2.3.1. Ruta Top – Down.....	14
2.3.1.1. Método solvotermal.....	14
2.3.2. Ruta Bottom – Up .....	16
2.3.2.1. Método hidrotérmico de pirolización incompleta.....	9
2.4. Técnicas de caracterización .....	17
2.4.1. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) .....	18
2.4.2. Espectroscopia de Transformada de Fourier (FTIR) .....	18
2.4.3. Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis).....	19
2.4.4. Espectroscopia RAMAN.....	20
2.5. Estado del Arte .....	22
2.5.1. Obtención de Nanoestructuras Grafénicas por medio de la ruta Top-Down .....	22

2.5.2.	Obtención de Nanoestructuras Grafénicas por medio de la Ruta Bottom-Up .....	24
2.5.3.	Obtención de Nanoestructuras Grafénicas a partir de desechos orgánicos .....	27
CAPITULO III. METODOLOGÍA .....		30
3.	Metodología .....	31
3.1.	Obtención de las Nanoestructuras Grafénicas.....	32
3.1.1.	Ruta Top – Down .....	32
3.1.2.	Ruta Bottom – Up .....	34
3.2.	Caracterización y análisis de las Nanoestructuras Grafénicas obtenidos a partir del Grafito y de los obtenidos a partir del Ácido Cítrico.....	35
CAPITULO IV. RESULTADOS .....		39
4.	Resultados .....	40
4.1.	Caracterización de NG obtenidos a partir del Grafito obtenidos por el método solvotérmico .....	40
4.1.1.	Microscopía Electrónica de Transmisión de Nanoestructuras Grafénicas obtenidos a partir del Grafito .....	40
4.1.2.	Caracterización por espectroscopia UV–Vis de materiales precursores (GR, OGR y OGE) del método solvotermal.....	41
4.1.3.	Caracterización por espectroscopia UV-Vis de Nanoestructuras Grafénicas obtenidos a partir del Grafito.....	42
4.1.4.	Caracterización por espectroscopia FTIR de materiales precursores (GR, OGR y OGE) del método solvotermal.....	43
4.1.5.	Caracterización por espectroscopia FTIR de Nanoestructuras Grafénicas obtenidos a partir del Grafito .....	44
4.1.6.	Caracterización por espectroscopia Raman de materiales precursores (GR, OGR y OGE) del método solvotermal.....	45
4.1.7.	Caracterización por espectroscopia Raman de Nanoestructuras Grafénicas obtenidos a partir del Grafito.....	47
4.2.	Caracterización de Nanoestructuras Grafénicas obtenidos por el método hidrotérmico de carbonización incompleta .....	48
4.2.1.	pH de Nanoestructuras Grafénicas obtenidos a partir del Ácido Cítrico .....	48
4.2.2.	Diálisis de Nanoestructuras Grafénicas obtenidos a partir del Ácido Cítrico.....	49
4.2.3.	Caracterización por microscopia TEM de Nanoestructuras Grafénicas obtenidos a partir del Ácido Cítrico.....	50
4.2.4.	Caracterización por espectroscopia UV-Vis de Nanoestructuras Grafénicas obtenidos a partir del Ácido Cítrico .....	52
4.2.5.	Caracterización por espectroscopia FTIR de Nanoestructuras Grafénicas obtenidos a partir del Ácido Cítrico.....	54
4.2.6.	Caracterización por espectroscopia Raman de Nanoestructuras Grafénicas obtenidos a partir del Ácido Cítrico .....	55
4.3.	Análisis comparativo de la estructura y las características morfológicas en función del tiempo de reacción y del método de síntesis .....	56

CAPITULO V. CONCLUSIONES..... 60

5. Conclusiones..... 61

REFERENCIAS..... 64

ANEXOS ..... 71

Anexo 1. Certificado de Participación en el V Seminario Regional de Materiales Avanzados 71

Anexo 2. Certificado de Participación en el Cuarto Taller Latinoamericano de Materiales de Carbono..... 72



## Índice de figuras

Figura 1. <i>Esquema de la escala dimensional de los materiales.</i> .....	8
Figura 2. <i>Relación de a) publicaciones y b) citas por año acerca de NG.</i> .....	11
Figura 3. <i>Rutas de obtención de las NG.</i> .....	13
Figura 4. <i>a) Proceso de síntesis de NG mediante la ruta Top – Down con el método solvotermal empleando el grafito como precursor, b) Esquema de la formación de NG a partir del OGE.</i> .....	15
Figura 5. <i>Proceso de síntesis de NG por la ruta Bottom – Up con el método hidrotermal de pirolización incompleta empleando el AC como precursor.</i> .....	9
Figura 6. <i>Esquema de la deconvolución de bandas en el espectro Raman de materiales gráficos.</i> .....	21
Figura 7. <i>Diagrama de los procesos a realizar para las etapas de síntesis de NG por las rutas Bottom – Up y Top – Down.</i> .....	31
Figura 8. <i>Representación de los materiales y de la síntesis de Óxido de Grafeno.</i> .....	32
Figura 9. <i>Representación de los materiales y de la síntesis de NG obtenidos a partir del Grafito.</i> .....	33
Figura 10. <i>Representación de la síntesis y diálisis de NG obtenidos a partir del Ácido Cítrico, a) horno para la carbonización incompleta, b) solución de Hidróxido de Sodio en agitación constante, c) membrana de diálisis con la solución de NG obtenido a partir del AC con 50 minutos de síntesis y neutralizada, d) vasos de precipitado con el tiempo en que se realizó el cambio de agua.</i> .....	35
Figura 11. <i>Representación de los equipos empleados para las caracterizaciones a) TEM, b) FTIR, c) UV-Vis y d) Raman.</i> .....	37
Figura 12. <i>Micrografías de TEM de las muestras a) G8, b) G12 y c) G16, con sus respectivos gráficos porcentuales de diámetros.</i> .....	40
Figura 13. <i>Espectros UV-Vis de los precursores (GR, OGR y OGE) de las NG obtenidos a partir del Grafito.</i> .....	41
Figura 14. <i>Espectros UV-Vis de las NG obtenidos a partir del Grafito sintetizados a diferentes tiempos de reacción.</i> .....	42
Figura 15. <i>Espectros FTIR de los precursores (GR, OGR y OGE) de las NG obtenidos a partir del Grafito.</i> .....	43
Figura 16. <i>Espectros FTIR de las NG obtenidos a partir del Grafito.</i> .....	45
Figura 17. <i>Espectros Raman de los precursores (GR, OGR y OGE) de las NG obtenidos a partir del Grafito.</i> .....	46
Figura 18. <i>Espectros Raman de los de las NG obtenidos a partir del Grafito.</i> .....	47
Figura 19. <i>a) Muestras del interior (0 horas e interior) y del exterior de la membrana (10 – 72 horas) de la muestra AC50, b–d) Espectros UV-Vis del progreso de las diálisis de las muestras b)AC30, c)AC45, d)AC50.</i> .....	49
Figura 20. <i>Micrografías TEM de las muestras de NG obtenidos a partir del Ácido Cítrico sin dializar: a) AC16, b) AC20, c) AC23 y d) AC25; del exterior de la membrana a 58 horas de diálisis: e) AC30, f) AC40, g) AC45; y del interior de la membrana a 72 horas de diálisis: h) AC50.</i> .....	50



Figura 21. Espectros UV-Vis de a) <i>Ácido Cítrico</i> , b) <i>NG</i> obtenidos a partir del <i>Ácido Cítrico</i> sin dializar, c) <i>NG</i> obtenidos a partir del <i>Ácido Cítrico</i> dializado (exterior de la membrana a 58 horas).....	53
Figura 22. Espectros FTIR de las <i>NG</i> obtenidos a partir del <i>Ácido Cítrico</i> .....	54
Figura 23. a) Espectros Raman de las <i>NG</i> obtenidos a partir del <i>Ácido Cítrico</i> , b) Acercamiento en el espectro Raman a la región de las bandas D y G.....	55

## Índice de tablas

Tabla 1. <i>Alótropos del Carbono</i> y su clasificación de acuerdo a su dimensionalidad.....	9
Tabla 2. <i>Principales diferencias y semejanzas de las NG y PCC</i> . .....	10
Tabla 3. <i>Diámetro máximo de las NG</i> de acuerdo a diversos autores. ....	11
Tabla 4. <i>Literatura relacionada a la síntesis de NG por la ruta Top – Down</i> y con caracterizaciones relacionadas a la morfología y grado de grafitización.....	22
Tabla 5. <i>Literatura relacionada a la síntesis de NG por la ruta Bottom – Up</i> y con caracterizaciones relacionadas a la morfología y grado de grafitización.....	25
Tabla 6. <i>Literatura relacionada a la síntesis de NG con precursores orgánicos</i> y con caracterizaciones relacionadas a la morfología y grado de grafitización.....	28
Tabla 7. <i>Nomenclatura de las muestras para la caracterización morfológica y estructural</i> . .....	38
Tabla 8. <i>pH de las muestras de NG</i> obtenidos a partir del <i>Ácido Cítrico</i> antes de neutralizarse.....	48
Tabla 9. <i>Concentrado de las posiciones de las bandas D y G</i> , así como del grupo OH de las <i>NG</i> obtenidos a partir del <i>AC</i> . .....	56
Tabla 10. <i>Cuadro de resultados</i> obtenidos por las caracterizaciones de las <i>NG</i> obtenidos por el método solvotérmico e hidrotermal de carbonización incompleta. ....	57

## **Acrónimos**

<b>AC</b>	Ácido Cítrico
<b>FTIR</b>	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier
<b>GR</b>	Grafito
<b>OGE</b>	Óxido de Grafeno
<b>OGR</b>	Óxido de Grafito
<b>NG</b>	Nanoestructuras Grafénicas
<b>TEM</b>	Microscopia Electrónica de Transmisión
<b>UV-Vis</b>	Espectroscopia Ultravioleta Visible

## **Agradecimientos**

Al Dr. Oscar Gómez Guzmán, director de esta tesis, por su apoyo, pláticas, guía y confianza que me ha brindado durante la maestría. Al Dr. Eduardo Enrique Pérez Ramírez por su constante orientación, sugerencias y aportes para el desarrollo de este proyecto. Al Dr. Carlos Velasco Santos por sus observaciones, comentarios y asesorías que fueron esenciales para la realización de este trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por la beca otorgada para la realización de este trabajo.

Al grupo de trabajo de Materiales Avanzados y Nanotecnología, es especial a la Dra. Ana Laura Martínez Hernández por sus enseñanzas y sus palabras para tener un mejor desarrollo profesional y al Dr. Miguel de la Luz Asunción, por su apoyo en el laboratorio y su asistencia en las caracterizaciones de FTIR.

A la I. B. Q. María de Lourdes Palma Tirado del Instituto de Neurobiología de la UNAM campus Juriquilla, por su asistencia técnica en la realización de las microscopias por TEM.

Al por sus asistencia en las espectroscopias Raman.

A mi hermana Mily, por su tiempo y ayuda para superar los difíciles momentos, así como para disfrutar en los buenos momentos.

A Ramiro, mi cuñado, por confiar en mí, darme un espacio y que sin esperar nada a cambio hace todo lo que está a su alcance para apoyarme.

A mi mamá, Norma, por apoyarme en todas mis decisiones; a mi tía Lety, por compartir parte de su tiempo y espacio durante estos años; a mi primo Leo, por su apoyo para el aprendizaje del inglés; a mi abuelita, Elvia, por su motivación para seguir adelante; a mi abuelo, Filemón, por sus historias, anécdotas y sugerencias para ser mejor en la vida.

A Caro, por creer en mi potencial, por estar presente en mis momentos buenos y en los momentos que ya no podía más que pase durante esta etapa, por compartir grandes momentos, escucharme y darme palabras de aliento de acuerdo a la situación que pasaba.

A la familia Ordaz Reyes, quienes, a pesar de la distancia, me permiten conocer nuevas personas y lugares, además de darme palabras de impulso y seguir adelante.

A los discípulos del Doctor, por los momentos que pasamos durante la maestría y en especial a Nancy, con quien compartí mis alegrías y tristezas vividas en estos años y quien en poco tiempo se volvió una gran amiga.

A mis amigos, Yariz, Diego, Andréé, Rodrigo, Paquito, Mayra, quienes a pesar de ya no tener mucho contacto con ellos están dispuestos a escucharme y apoyarme, cada uno a su manera.

A mis perros Chacha, Estrella, Paloma, Canela, Choco, Vaky y Manchas que me han acompañado en la escritura de la tesis mientras me ayudan a relajarme.

## **Dedicatorias**

*A mi hermana:*

Mi compañera de vida, quien siempre ha creído en mi capacidad y ha sido parte primordial de mi desarrollo personal y académico, que a pesar de que cada quien ha tomado su propio camino sé que puedo contar con su apoyo incondicional en cualquier momento y que durante estos años de la maestría pude compartir todos los cambios que se fueron dando, tanto buenos como malos y en cada ocasión estuvo ahí para mí con las palabras o acciones adecuadas.

Muchas gracias por todo *heggmana*.

*And I told him...*

## Resumen

Este proyecto propone la obtención de Nanoestructuras Grafénicas (NG) a través de los métodos hidrotermal y solvotermal; a su vez estos procesos involucran las dos rutas de síntesis generales en nanotecnología que son de arriba hacia abajo y de abajo hacia arriba, principalmente denominadas en inglés Bottom – Up y Top – Down, respectivamente. En la primera ruta mencionada se trata de unir partículas de diminuto tamaño hasta formar una más grande, mientras que en el Top – Down se emplean materiales 3D o 2D para cortarlos de manera física o química hasta formar nanomateriales.

Dentro de cada una de estas rutas se encuentran diversos métodos con los cuales se pueden sintetizar los Puntos Cuánticos, en el método solvotermal los materiales precursores utilizados principalmente son alótropos del carbono y/o materiales que su estructura este principalmente compuesta por Carbono. Debido a su naturaleza en base Carbono, la síntesis y aplicación de las NG se ha diversificado , y nuevas alternativas se han propuestos donde los precursores que pueden ser utilizados ya no dependen únicamente de los alótropos de carbono o materiales grafénicos; sino que pueden ser utilizados para la formación de estos materiales como precursores, desechos orgánicos de frutas, verduras, plantas, entre otros; aunado a esto, las NG tienen una sinergia entre las propiedades del grafeno y de los puntos cuánticos con lo cual presentan una gran variación de propiedades como lo son una alta área superficial, conducción térmica y eléctrica, no toxicidad, biocompatible que le permiten tener un campo de aplicación muy amplio, como lo es en la biomedicina, electrónica, electroquímica, materiales compuestos y otras áreas en las que se han ido desarrollando al continuar la investigación y desarrollar nuevos métodos o modificar y mejorar los ya conocidos.

En este proyecto se empleó para la ruta Bottom – Up, específicamente el método hidrotermal de carbonización incompleta, a partir del Ácido Cítrico (AC) para sintetizar NG. Al analizar los nanomateriales obtenidos por esta ruta se pudo observar que varían su tamaño de acuerdo con el tiempo que se encuentran en carbonización, ya que esto provoca que puedan seguir uniéndose más partículas de AC y ampliar el diámetro de las NG, mientras que los grupos funcionales presentes y las bandas de absorción obtenidas a partir de la espectroscopia UV-Vis de los enlaces C=C y C=O son las mismas y no presentan desfase.

En el caso de la ruta Top – Down, se utilizó como precursor grafito (GR) el cual se oxida, siguiendo el método de Hummers Modificado, obteniendo así el Óxido de Grafito (OGR)

que posteriormente se exfolia mediante un baño ultrasónico para obtener las láminas de Óxido de Grafeno (OGE) y finalmente por un método solvotermal se obtuvieron las NG. Dentro del análisis de los parámetro de síntesis estos nanomateriales se pudo notar que al incrementar el tiempo de interacción con el Dimetilformamida en el método solvotérmico, las NG disminuyen su tamaño y tienden a perder su forma circular, por otro lado, a diferencia de las NG obtenidos a partir del Ácido Cítrico, las NG obtenidos a partir del Grafito presentan grupos funcionales de OH en menor cantidad y las bandas de absorción del anillo aromático (C=C) y del carbonilo (C=O) que se obtuvieron por medio de la espectroscopia UV-Vis no presentan variación entre las NG.

De esta manera se pudo observar que las principales diferencias entre los métodos analizados, solvotérmico e hidrotérmico de carbonización incompleta, es que en el caso del método de la ruta Top-Down se manejan tiempos de procesos de horas mientras que en el método de la ruta Bottom-Up se utilizan minutos para sintetizar las NG, aunque, en este último método se obtienen las NG en solución junto con residuos del solvente y material precursor, por lo que es necesario el uso de pos-procesos para poder obtener las NG de manera sólida y sin contaminantes.

En el caso de las diferencias morfológicas y estructurales obtenidas a partir de las técnicas de caracterización empleadas se tiene primero que la morfología obtenida a partir del TEM en el caso del método solvotérmico el diámetro disminuye y se pierde la forma circular con el incremento del tiempo de reacción, mientras que por el método de carbonización incompleta aumenta el diámetro de las NG, aunque no se tiene un control. Por otro lado, en el caso de la estructura, de acuerdo a los resultados obtenidos por medio del FTIR de las NG obtenidos a partir del grafito se nota que disminuye la cantidad de grupos oxigenados con el aumento del tiempo de reacción, aunque esto genera vacancias en la estructura grafitica, esto último fue observado en los espectros Raman, mientras que en las NG obtenidos a partir del Ácido Cítrico, de acuerdo al FTIR se observa una disminución de los grupos oxigenados con el aumento de tiempo de reacción, mientras aumentan los enlaces C=C, mismo efecto que se puede observar en los espectros Raman.

Por último, ambas rutas pueden ser escalables al no emplear equipos avanzados y utilizar solventes en cantidades reducidas y la elección de un método puede radicar en los materiales precursores, el tiempo de procesamiento que va en relación a la ruta, ya sea el solvotérmico o el hidrotérmico de carbonización incompleta, el tamaño de NG, los grupos

oxigenados de las NG obtenidos a partir del Ácido Cítrico y el pos-proceso que pueden requerir las NG obtenidos a partir del Ácido Cítrico.

### **Palabras clave**

Nanoestructuras Grafénicas, solvotérmico, carbonización, arriba hacia abajo, abajo hacia arriba



## Abstract

This project proposes to obtain Graphene Nanostructures (GN) through hydrothermal and solvothermal methods; in turn, these processes involve the two general synthesis routes in nanotechnology which are top-down and bottom-up, mainly called Bottom - Up and Top - Down, respectively. The first route involves joining tiny particles to form a larger one, while in the Top - Down, 3D or 2D materials are used to cut them physically or chemically to form nanomaterials.

Within each of these routes there are different methods with which Quantum Dots can be synthesized, in the solvothermal method the precursor materials used are mainly carbon allotropes and/or materials whose structure is mainly composed of Carbon. Due to its carbon-based nature, the synthesis and application of the GN has diversified, and new alternatives have been proposed where the precursors that can be used no longer depend solely on carbon allotropes or graphenic materials; but can be used for the formation of these materials as precursors, organic waste from fruits, vegetables, plants, among others; In addition to this, the GN have a synergy between the properties of graphene and quantum dots with which they present a great variation of properties such as high surface area, thermal and electrical conduction, non-toxicity, biocompatible that allow them to have a very wide field of application, as in biomedicine, electronics, electrochemistry, composite materials and other areas in which they have been developing by continuing research and developing new methods or modifying and improving those already known.

In this project we used the Bottom - Up route, specifically the hydrothermal method of incomplete carbonization, from Citric Acid (CA) to synthesize GN. When analyzing the nanomaterials obtained by this route, it could be observed that their size varies according to the time they are in carbonization, since this causes that more AC particles can continue to bind and enlarge the diameter of the GN, while the functional groups present and the absorption bands obtained from UV-Vis spectroscopy of the C=C and C=O bonds are the same and do not present a phase shift.

In the case of the Top - Down route, graphite (GR) was used as a precursor, which is oxidized, following the Modified Hummers method, thus obtaining Graphite Oxide (GRO) which is then exfoliated by an ultrasonic bath to obtain Graphene Oxide sheets (GEO) and finally by a solvothermal method the GN were obtained. Within the analysis of the synthesis parameters of these nanomaterials, it was noted that by increasing the interaction time with dimethylformamide

in the solvothermal method, the GN decrease their size and tend to lose their circular shape, on the other hand, unlike the GN obtained from Citric Acid, the GN obtained from Graphite present OH functional groups in smaller quantities and the absorption bands of the aromatic ring (C=C) and carbonyl (C=O) obtained by UV-Vis spectroscopy do not show any variation among the GN.

In this way it could be observed that the main differences between the analyzed methods, solvothermal and hydrothermal incomplete carbonization, is that in the case of the Top-Down route method process times of hours are handled while in the Bottom-Up route method minutes are used to synthesize the GN, although, in this last method the GN are obtained in solution together with residues of the solvent and precursor material, so it is necessary the use of post-processes to obtain the GN in a solid way and without contaminants.

In the case of the morphological and structural differences obtained from the characterization techniques used, the morphology obtained from the TEM in the case of the solvothermal method the diameter decreases and the circular shape is lost with the increase of the reaction time, while by the incomplete carbonization method the diameter of the GN increases, although there is no control. On the other hand, in the case of the structure, according to the results obtained by means of FTIR of the GN obtained from graphite, it is noted that the amount of oxygenated groups decreases with the increase of the reaction time, although this generates vacancies in the graphitic structure, The latter was observed in the Raman spectra, while in the GN obtained from Citric Acid, according to the FTIR, a decrease of the oxygenated groups is observed with the increase of the reaction time, while the C=C bonds increase, the same effect that can be observed in the Raman spectra.

Finally, both routes can be scalable by not employing advanced equipment and using solvents in reduced quantities and the choice of a method may lie in the precursor materials, the processing time that goes in relation to the route, either solvothermal or incomplete carbonization hydrothermal, the size of GN, the oxygenated groups of the GN obtained from Citric Acid and the post-processing that may require the GN obtained from Citric Acid.

## **Keywords**

Graphene Nanostructures, solvothermal, carbonization, Top – Down, Bottom – Up

# **CAPITULO I.**

# **INTRODUCCIÓN**

## 1. Introducción

Durante las últimas décadas se ha realizado una extensa investigación de los nanomateriales debido a sus propiedades superiores a los materiales de 3D, dentro de esta investigación se profundizó en la investigación de nanomateriales 0D obtenidos a partir de dos rutas diferentes. Dentro de los nanomateriales 0D se encuentran los puntos cuánticos que principalmente gracias a sus propiedades electrónicas y ópticas, poseen un número creciente de posibles aplicaciones. Las NG además de las propiedades mencionadas tiene baja toxicidad, biocompatibilidad, alta área superficial, entre otras propiedades; por otro lado, se han ido desarrollando diversos métodos de obtención y se ha descubierto que pueden ser obtenidos de cualquier producto orgánico, además de que al sintetizarlos no se realiza ningún cambio químico al material, por lo cual, continúa siendo carbono y puede volver a la naturaleza, esto hace que sea viable el uso de este material y sus residuos.

Las amplias propiedades y aplicaciones de las NG han llevado a la búsqueda de métodos de obtención que puedan producirlos en gran escala ya que los principales procesos con los que empezaron a generarse utilizaban reactivos que pueden afectar la salud de los implicados en la síntesis del nanomaterial, además de contaminar el material y no poder obtener grandes cantidades del material deseado; a partir de esto se han investigado y modificado estos métodos para disminuir la cantidad de sustancias tóxicas y poder reemplazarlas por otras que no afecten al material y al personal, y al mismo tiempo, hacerlo escalable y poder producir cantidades suficientes para los procesos industriales en los que se podrían utilizar, es por estos factores ambientales, química verde e ingeniería y ecología industrial que se ha hecho tendencia el desarrollo de biomateriales usando NG como refuerzo.

En este trabajo se obtiene NG a partir del grafito, utilizando el método de Hummers modificado como proceso de oxidación, siendo este un método que puede ser eficiente y escalable, al utilizar mayormente agua; un baño ultrasónico para separar las láminas del grafeno y un método solvotérmico para que finalmente se obtengan las NG, todo esto por el método de obtención Top-Down. Por otro lado, utilizando el método hidrotermal un proceso de obtención Bottom-Up, se obtienen puntos cuánticos a partir del Ácido Cítrico con una carbonización incompleta, un método en el cual se usa solventes en una muy baja cantidad y no requiere de equipos específicos y avanzados para su uso.

Los procesos utilizados en el proyecto son estudiados y elegidos como los más eficaces para producir los materiales finales, además de que se utilizan pequeñas cantidades de reactivos, hablando de g o mg y de ml en el caso de las sustancias y al ir avanzando en el conocimiento del proyecto va a ir siendo cada vez más eficiente, por lo que la cantidad de residuos no es amplia e irá disminuyendo hasta generar la menor cantidad de residuos posible. El mayor gasto que se produce es el energético debido a todos los equipos empleados en ambas rutas que conllevan los procesos desde la materia prima hasta el producto final.

De esta manera el trabajo presenta un estudio de cómo influyen los tiempos de reacción en ambos procesos de obtención de puntos cuánticos, dejando evidencia de las diferencias y similitudes morfológicas y estructurales que puedan tener estos nanomateriales.

El trabajo presenta en el capítulo 1 una introducción de la tesis, así como los objetivos incluyendo el objetivo general y los objetivos, y la hipótesis que se busca validar con la investigación realizada en este trabajo. En el capítulo 2 se presentan conceptos teóricos relacionados con el tema de estudio incluyendo la nanotecnología, nanomateriales de diferente dimensión, alótropos del carbono, puntos de carbono, puntos cuánticos de grafeno, nanoestructuras grafénicas, rutas de síntesis de las NG, métodos solvotérmico e hidrotermal de carbonización incompleta; además del estado del arte donde se incluyen antecedentes de la síntesis de las NG por las dos rutas posibles, Bottom – Up y Top – Down. En el capítulo 3 se describen las metodologías seguidas para la síntesis y caracterización de las NG obtenidos por los métodos solvotérmico e hidrotermal por pirólisis incompleta. En el capítulo 4 se exponen y describen los resultados obtenidos en las caracterizaciones de TEM, FTIR, UV-Vis y RAM de las NG obtenidos a partir del Grafito por el método solvotérmico y del Ácido Cítrico por el método hidrotermal de carbonización incompleta, así como el análisis comparativo a partir de estos resultados. En el capítulo 6 se presentan las conclusiones de este trabajo de acuerdo a los resultados conseguidos.

## 1.1. Objetivos

### 1.1.1. Objetivo General

Sintetizar Nanoestructuras Grafénicas por las rutas Top–Down (Solvothermal) y Bottom–Up (Hidrotermal de Pirolicación Incompleta) para el estudio de las diferencias estructurales y morfológicas en función del tiempo de reacción, en base a su caracterización espectroscópica y por microscopia electrónica de transmisión.

### 1.1.2. Objetivos Específicos

- ☞ Obtener Óxido de Grafeno a partir de Grafito por el método de Hummers modificado complementado por el método de exfoliación por ultrasonido, para su utilización como precursor de Nanoestructuras Grafénicas.
- ☞ Obtener Nanoestructuras Grafénicas a partir del Óxido de Grafeno por el método solvothermal a diferentes tiempos de reacción dentro de la autoclave.
- ☞ Obtener Nanoestructuras Grafénicas a partir del Ácido Cítrico por el método hidrotermal de pirolización incompleta en función de diferentes tiempos de reacción.
- ☞ Caracterizar las Nanoestructuras Grafénicas de ambas rutas Top Down y Bottom Up desde el punto de vista químico-estructural por espectroscopias UV-Vis, FTIR y Raman
- ☞ Caracterizar la morfología de las Nanoestructuras Grafénicas de ambas rutas Top–Down y Bottom–Up por medio de microscopia electrónica de transmisión (TEM).
- ☞ Analizar las diferencias y similitudes de estructura y características morfológicas de acuerdo a la ruta de síntesis y el tiempo de reacción.

## 1.2. Hipótesis

Las Nanoestructuras Grafénicas presentarán variaciones en sus propiedades estructurales y morfológicas de acuerdo con la ruta de obtención utilizada, Top–Down y Bottom–Up, y el tiempo empleado en el proceso de síntesis en cada ruta.

# **CAPITULO II. MARCO TEÓRICO**



## **2. Marco Teórico**

### **2.1. Nanotecnología**

La nanotecnología siempre ha estado presente en la naturaleza, pero es hasta hace unas décadas que se empezó a estudiar y con mayor certeza a inicios de este siglo cuando se invirtió más en la investigación y desarrollo de las nanotecnologías, ya que se ha ido descubriendo que los materiales poseen diferentes propiedades a las presentadas en tamaño macrométrico y, por lo tanto, puedan mejorar las tecnologías existentes en diferentes aspectos como mayor resistencia física, química y térmica, dureza, tiempo de uso, funciones, entre otras ventajas y a un menor costo y tamaño.

La nanotecnología fue definida por primera vez por el Dr. Richard Phillips Feynman en 1960 como “el arte de la manipulación de materiales en escala atómica o molecular, especialmente para construir dispositivos microscópicos” (Feynman, R. P., 1960, como se citó en Raghav, S. y col., 2020). Otra definición más actual sería “la disciplina centrada en el estudio, diseño, síntesis, manipulación y aplicación de materiales, aparatos y sistemas funcionales, mediante el control de la materia a nanoescala y la explotación de fenómenos y propiedades de la materia a nanoescala” de acuerdo a Calle Kantuta, G. N. (2010).

#### **2.1.1. Nanomateriales**

Los primeros nanomateriales fueron descubiertos hace 4500 años con el uso de nanofibras de asbesto en mezclas cerámicas; 500 años después se empleaban nanopartículas de sulfuro de plomo en una fórmula para teñir el cabello (Baig, N. y col., 2021).

Los nanomateriales están definidos como aquellos con un tamaño entre 1 y 100 nm en al menos una de sus tres dimensiones. Además, presentan propiedades diferentes a las que usualmente tienen en materiales macro o micrométricos, estas propiedades varían según el nanomaterial, las dimensiones nano que posea, el tamaño, la forma, las condiciones de síntesis y la funcionalización que se le agregue; entre las propiedades que podemos apreciar cambios y/o mejoras son las propiedades magnéticas, eléctricas, mecánicas, químicas, térmicas, ópticas y catalíticas.

La principal clasificación de los métodos de síntesis de nanomateriales es a partir del tamaño macro o nano del precursor (Baig, N. y col., 2021):

- Top – Down: molienda mecánica, ablación laser, grabado, pulverización catódica, electrohilado, litografía, descarga de arco y electro-explosión.
- Bottom – Up: síntesis supercrítica de fluidos, hilado, sol – gel, laser pirólisis, deposición química de vapor, condensación molecular, reducción química, solvotermal, hidrotermal, plantilla dura o suave, micela inversa y síntesis verde.

Otra forma de clasificar los métodos de síntesis de nanomateriales es a partir del tipo de método (Kolahalam, L. A. y col., 2019):

- Métodos biológicos: Con el uso de bacterias, hongos, algas, plantillas biológicas y con diferentes partes de plantas.
- Métodos físicos: evaporación laser, plasma y descomposición termal o termólisis.
- Métodos químicos: co-precipitación, sol-gel, hidrotermal, sonoquímico y microondas.

Los nanomateriales presentan algunas desventajas, las cuales se han ido disminuyendo o eliminando, lo que permite que tengan un mayor campo de aplicación, entre los retos a resolver se encuentran la presencia de defectos, impurezas, tamaños variados y desorientación (fibras, nanotubos) que afectan el rendimiento, el alto costo de algunos métodos que limita una alta producción, la aglomeración de partículas lo que genera variación en las propiedades, la estabilidad de materiales 2D ultradelgados y la producción a gran escala (Baig, N. y col., 2021).

#### **2.1.1.1. Nanomateriales de diferente dimensión**

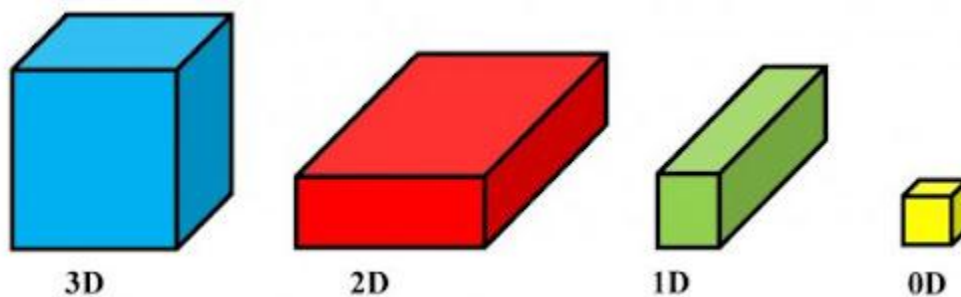
Los nanomateriales pueden ser clasificados de acuerdo a las dimensiones macrométricas que estos tengan, como se muestra en la figura 1, la clasificación sería de la siguiente manera:

- 0D, cero dimensionales: los cuales tienen todas sus dimensiones en tamaño nanométrico, por ejemplo, fullerenos, partículas coloidales, puntos cuánticos, nanoclusters y nanopartículas.

- 1D, unidimensional: poseen una dimensión en tamaño micro o macrométrico y dos dimensiones nanométricas, por ejemplo, nanocables, nanofibras, nanotubos y nanovarillas.
- 2D, bidimensional: tienen dos dimensiones micro o macrométricas y una dimensión nanométrica, por ejemplo, monocapas, nanorrecostrucciones, películas y superficies con espesor menor a 100 nm.
- 3D, tridimensional: materiales con sus tres dimensiones en tamaño micro o macrométrico, por ejemplo, nanocompositos, multianocapas, bultos de nanotubos o nanocables.

**Figura 1.**

*Esquema de la escala dimensional de los materiales.*



## 2.2. Alótropos del Carbono

El carbono es un elemento químico no metálico, con número atómico 6 y su forma amorfa es la más abundante en la naturaleza. Debido a su configuración electrónica es  $1s^2, 2s^2 2p^2$  es que puede unirse con otros elementos y consigo mismo con diversos tipos de enlace y, por lo tanto, tener variadas estructuras con propiedades diferentes.

Dentro de estos tipos de enlace se encuentran (Botas Velasco, C, 2013):

- Con hibridación  $sp^1$ , con dos electrones provenientes del orbital 2s y 2p, se forman dos niveles sp con lo cual se puede formar una cadena en donde el




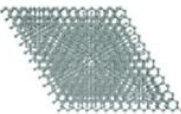



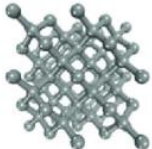
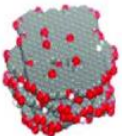

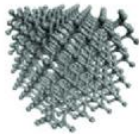

átomo de Carbono se una por un enlace triple a un elemento y un enlace sencillo a otro elemento, estas estructuras suelen ser lineales o cíclicas.

- Enlaces  $\sigma$  y  $\pi$ , hibridación  $sp^2$ , en este se ocupa el orbital 2s y dos orbitales 2p, con lo que se generan tres orbitales sp, con esta formación puede unirse a tres elementos, dos con enlace sencillo y uno con enlace doble, esta es la estructura principal del grafeno y, por lo tanto, de las estructuras gráficas de 0D, 1D y 2D; y si además se tiene fuerzas de Van der Waals entre las láminas de grafeno, estaría formado el grafito.
- Enlace  $\sigma$ , hibridación  $sp^3$ , para esta hibridación participan el orbital 2s y los tres orbitales 2p, de esta forma con 4 orbitales sp se forman estructuras tetraédricas, dando lugar a materiales tridimensionales como el diamante.
- Hibridación entre  $sp^2$  y  $sp^3$ , al tener dos tipos de hibridación es posible obtener estructuras hexagonales y pentagonales, con lo que se puede formar fullerenos y nanotubos de carbono.

Con estos tipos de enlaces se pueden formar distintos tipos de alótropos, además de los ya mencionados, como los que se muestran en la Tabla 1, los cuales se dividen en 4 categorías de acuerdo a las dimensiones macrométricas que estos tengan como se vio en el apartado anterior, 0D como las NG o los fullerenos principalmente, 1D como los nanotubos de carbono, 2D como las láminas de grafeno y 3D como el grafito y el diamante.

**Tabla 1.**

*Alótropos del Carbono y su clasificación de acuerdo a su dimensionalidad.*

Alótropos del Carbono			
0D	1D	2D	3D
 Carbono tipo cebolla	 Nanotubos de pared simple y pared múltiple	 Nanocintas de Carbono	 Grafito
 Puntos Cuánticos de Grafeno	 Nanocuernos de Carbono	 Grafeno	 Diamante
 Puntos de Carbono		 Hojas gráficas multicapa	
 Nanodiamante			
 Fullerenos			

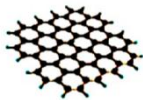

**Fuente:** Adaptado de Georgakilas, V. y col., 2015

## 2.2.1. Puntos de Carbono

Dentro de la clasificación de los alótropos del carbono de 0D se encuentran los Puntos de Carbono, los cuales de acuerdo a sus propiedades pueden dividirse en NG o Puntos Cuánticos de Carbono (PCC), como las mostradas de forma resumida en la Tabla 2; aunque poseen características y propiedades similares, que permiten que tengan aplicaciones iguales, difieren en algunos aspectos que podrían beneficiar o perjudicar en ciertos casos, es por esto que es importante saber qué clase de Punto de Carbono es el que se requiere sintetizar.

**Tabla 2.**

*Principales diferencias y semejanzas de los PCG y PCC.*

	Puntos de Carbono	
	Puntos Cuánticos de Grafeno	Puntos Cuánticos de Carbono
Forma		
Diámetro	< 100 nm	≤ 10 nm
Elementos principales	C, O, H	C, O, H, N
Año de descubrimiento	2006	2004
TEM	Variados grises	negros
Ruta de síntesis usual	Top – Down	Bottom - Up
Raman	Banda D originada por una estructura dañada	Banda D ancha originada por una gran cantidad de defectos
Similitudes	Baja toxicidad Alta solubilidad Buenas prop. electrónicas Alta área superficial	Muchos espacios de funcionalización Alta biocompatibilidad Hidrofílicos

**Fuente:** Elaborado con base en Cayuela, A., 2016.

### 2.2.1.1. Puntos Cuánticos de Grafeno (PCG)

Un Punto Cuántico es un material de tamaño nanométrico en sus 3 dimensiones, lo cual lo define como un material 0D, esto lo lleva a tener distintas propiedades de los materiales macrométricos, principalmente en las propiedades eléctricas y ópticas, donde ha tenido su mayor auge por la gran cantidad de aplicaciones que se pueden dar.

En este caso se hablará de los PCG, los cuales son unos puntos cuánticos formados por hojas de grafeno, los cuales de acuerdo a diversos autores principalmente deben tener un tamaño de diámetro menor a 100 nm, aunque el tamaño máximo que pueden tener estos nanomateriales para considerarse PCG puede diferir de acuerdo al autor, como se observa en la Tabla 3.

**Tabla 3.**

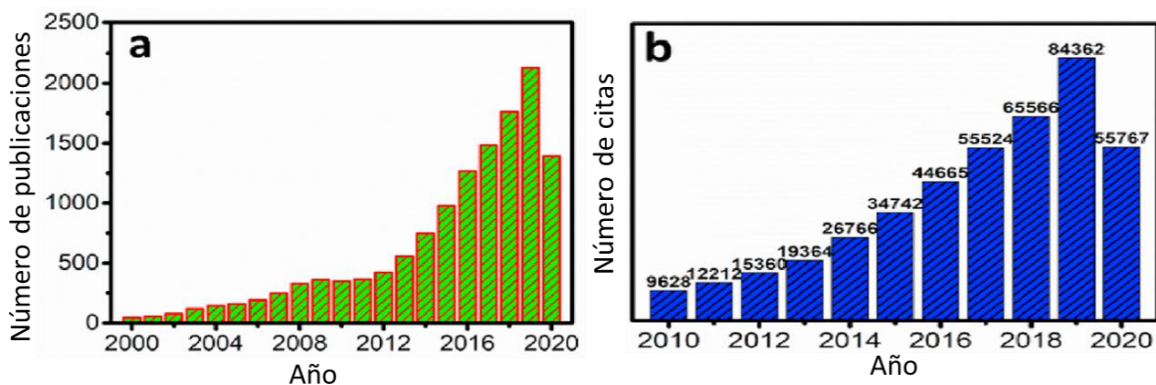
*Diámetro máximo de los PCG de acuerdo a diversos autores.*

Referencia	Diámetro del PCG (nm)
V. G. Reshma y col.	2 – 10
R. Tian y col.	< 100
S. H. Song y col.	<5, 5-10, 10-20, >20
J. Shen y col.	3-20
Y. Shin y col.	<100
D. Qu y col.	<30
A. I. Sánchez Solís	2-10

**Fuente:** Elaboración propia.

**Figura 2.**

*Relación de a) publicaciones y b) citas por año acerca de los PCG.*



**Fuente:** Adaptado de Ghosh, D. y col., 2021.

Desde el descubrimiento de este nanomaterial se han desarrollado una gran cantidad de estudios de los métodos de obtención, propiedades y aplicaciones, esto ha llevado que cada año se realicen cada vez más publicaciones, así como el empleo de estas publicaciones en temas relacionados como se muestra en la Figura 2.

Las propiedades que presenta este nanomaterial es una combinación de las propiedades del grafeno y las de los puntos cuánticos, es por esto que muestra propiedades fascinantes como son: conductividad eléctrica, alta área superficial, alta solubilidad en diversos solventes, alta luminiscencia, alta movilidad, baja impedancia química y bandgap variable, baja toxicidad, inerte, biocompatible, altamente fotoestable e impacto ambiental insignificante.

Por las propiedades que tienen los PCG y la sinergia que se crea al juntarlo con otros materiales (fibra de carbón, grafeno, nanotubos, entre otros) se han desarrollado numerosas aplicaciones, las cuales pueden clasificarse de acuerdo al área de estudio:

- Electrónica: empleado para sensores fluorescentes, dispositivos fotovoltaicos, diodos emisores de luz, celdas solares, baterías y supercapacitores
- Medicina: utilizado para bioimagen celular y óptica, biosensores fotoluminiscentes, electroquimoluminiscentes o electroquímicos, detectores colorimétricos, seguimientos moleculares: almacenamiento de medicamentos, agentes anticancerígenos, antibacteriales y antioxidantes y detector de medicamentos.
- Electroquímica: detección fluorescente y electroquímica de metales (Cr (VI), Hg (II), Fe (III), Cu (II), Cd (II), Pb (II)) y otras sustancias, desalinización de osmosis directa y en reversa, fotodegradación, fotocátalisis y electrofotocátalisis. (Facure, M. H. y col., 2020)



- Materiales avanzados: aerogel, nanofluidos, nanofibras, películas y polímeros impresos molecularmente

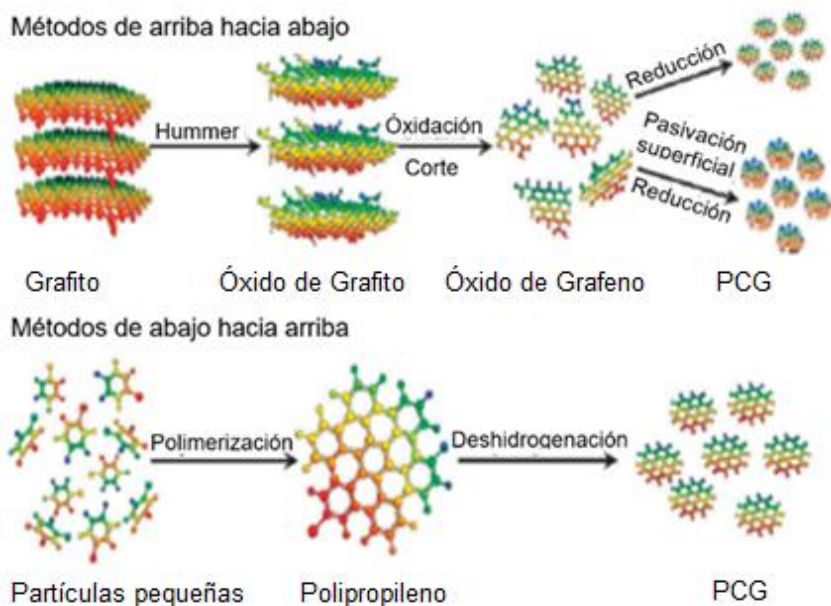
### 2.3. Métodos de Obtención de las Nanoestructuras Gráficas

Para sintetizar y estudiar nanomateriales en 0D se han determinado dos rutas posibles, de arriba hacia abajo y de abajo hacia arriba, como se muestra en la figura 3, normalmente llamadas en su forma en inglés, *Top – Down* y *Bottom – Up* respectivamente. Cada una de estas rutas de síntesis de NG tiende diferentes métodos de obtención y emplean todos los precursores posibles.

Además, debido al gran auge que han tenido los nanomateriales y en especial los puntos cuánticos se han modificado variables como precursores, solventes, parámetros y procesos de obtención para obtener métodos nuevos, más eficientes, escalables, con menor uso de sustancias perjudiciales.

**Figura 3.**

*Rutas de obtención de las NG.*



**Fuente:** Adaptado de Shen, J. y col., 2012

### 2.3.1. Ruta Top – Down

Se ha denominado Top – Down como la miniaturización de los componentes, donde un macrocomponente que se encuentran en las clasificaciones de materiales 2D y 3D, se va ir dividiendo hasta formar nanocomponentes en 0D. Los precursores empleados prioritariamente son los alótropos de carbono de 1D a 3D (grafeno, grafito, carbono, nanotubos de carbono, nanofibras, óxido de grafeno, carbón, fibras de carbono).

Se han desarrollado diversos métodos para la síntesis de puntos cuánticos entre los que se encuentran:

- Corte electroquímico
- Corte hidrotermal
- Corte solvotérmico
- Oxidación molecular
- Oxidación libre de solventes
- Baño ultrasónico
- Grabado químico
- Molienda de bolas
- Irradiación de haz de electrones
- Irradiación de microondas
- Pirólisis o carbonización
- Reacción de foto-fenton
- Intercalación K
- Plasma termal

Además, existen variables que pueden modificar la forma, el tamaño, la morfología y los elementos presentes en la superficie de los puntos cuánticos; las principales variables son: el material precursor, la temperatura, el tiempo de reacción y la tasa de calentamiento. (Abbas, A. y col., 2018)

#### 2.3.1.1. Método solvotermal

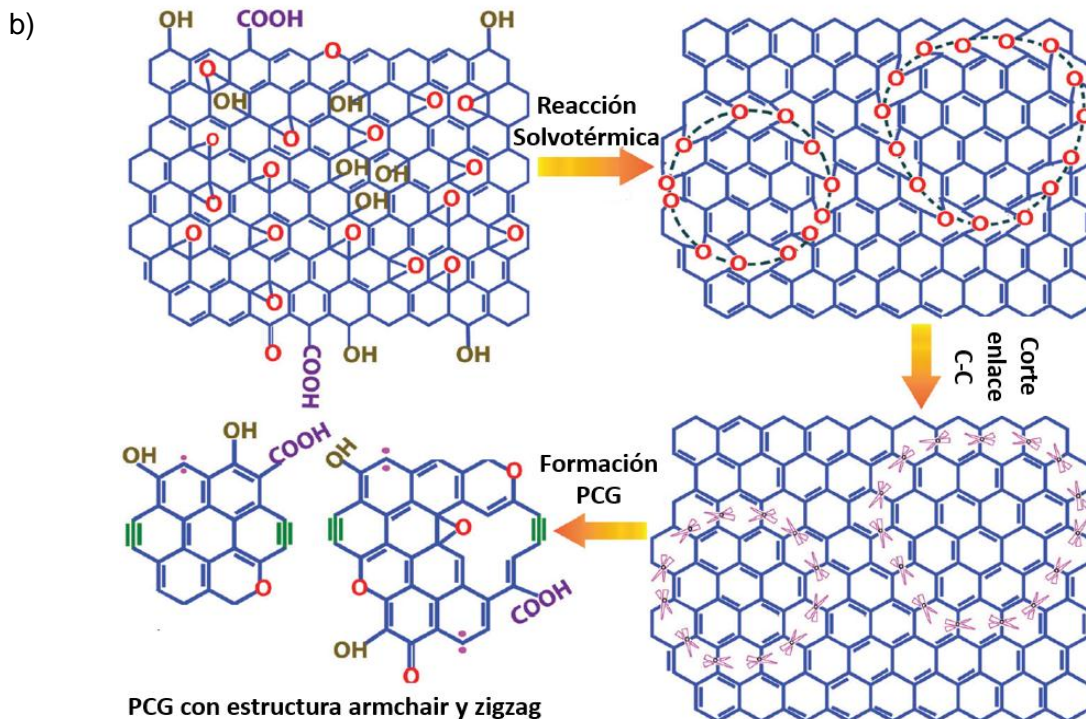
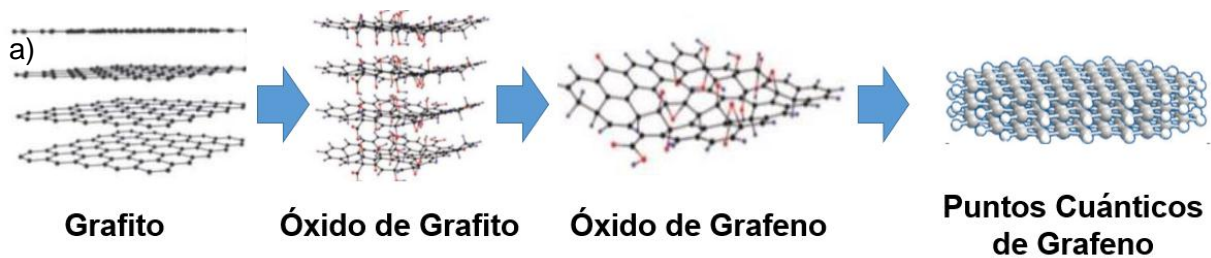
Desde el 2006 que se empezaron a sintetizar las NG se han descubierto diversos métodos solvotérmicos, los cuales tenían como deficiencia el uso de grandes cantidades de ácido sulfúrico y ácido nítrico, y que, por lo mismo, introducía impurezas en las NG; es por esto que, en 2016, Renbing Tian y col. desarrollaron un método para sintetizar NG a partir de grafito expandido, en el cual se remplazaban estos ácidos por dimetilformamida y peróxido de hidrógeno, con lo que logro mejorar la pureza. En 2017, Gone Rajender y col. desarrollaron un método en el cual sintetizan las NG a partir del Óxido de Grafeno, utilizando dimetilformamida,

sin requerir un proceso extra con peróxido de hidrógeno y manteniendo buenas propiedades estructurales y morfológicas.

En este estudio se utilizaron tres procesos para llegar del GR a las NG, como se muestra en la figura 4a, empezando con una oxidación molecular por el método de Hummers modificado obteniendo OGR, posterior a esto, un sonicado en un baño ultrasónico para separar las capas gráficas para obtener el OGE y finalmente con el corte solvotérmico se obtienen las NG (Rajender, G. y col., 2017), el proceso del método solvotérmico se puede observar en la figura 4b, donde se muestra primeramente la reacción solvotérmica, donde la formación de los grupo epoxy favorece al corte de las láminas, después se realiza el corte principalmente en los enlaces simples C-C y finalmente se forman las NG con estructura tipo armchair y zigzag (Rajender, G. & Giri, P. K., 2016).

**Figura 4.**

*a) Proceso de síntesis de NG mediante la ruta Top – Down con el método solvotermal empleando el grafito como precursor, b) Esquema de la formación de NG a partir del OGE.*



Fuente: Adaptado de Rajender, G. & Giri, P. K., 2016.

### 2.3.2. Ruta Bottom – Up

Se ha denominado Bottom – Up como el autoensamble de componentes moleculares, en la que nanocomponentes se unen entre sí para formar partículas más grandes. Los principales precursores empleados para la obtención de NG por medio de esta ruta son el AC, glucosa, fullerenos y desechos orgánicos.

Esta ruta al igual que el Top – Down consiste de varios métodos posibles, los cuales pueden ser los mismos, pero con la diferencia del precursor y de algunos parámetros y variables, entre estos procesos se encuentran:

- Hidrotermal
- Hidrotermal asistido por microondas
- Plantilla suave
- Catalizador metálico
- Solvotérmico
- Apertura de fullerenos
- Pirólisis o carbonización
- Síntesis orgánica
- Síntesis química paso a paso
- Síntesis controlable

### 2.3.2.1. Método hidrotermal de pirolización incompleta

Existen diversos métodos desarrollados por diferentes autores para la síntesis de NG por pirolización como el de Yan, X. y col., 2010 y el de Liu, R. y col., 2011 en los cuales sintetizan las NG a partir del bromo benzoico y del hexa-peri-benzocoroneno, respectivamente, pero estos métodos eran complicados y costosos, por lo cual, actualmente el método más utilizado es el de pirolización incompleta a partir del ácido que fue creado en 2012 por Yongqiang Dong y col., en el cual lograron descubrir un método más simple y de menor costo que los mencionados anteriormente.

Por medio de este método hidrotermal de pirolización incompleta se pueden emplear diferentes materiales precursores para la obtención de NG, entre los que se encuentran el AC, glucosa o sacarosa, urea, sales orgánicas etanolamina, actilacetona, aminoácidos, ácido ascórbico, ácido húmico y productos o desechos orgánicos de plantas, flores, fruto y granos. La elección del precursor es importante ya que, tanto el precursor como el tiempo de reacción son variables principales para la variación de la morfología y estructura de las NG, además de la adhesión de grupos oxigenados, nitrogenados (Tang, X. y col., 2014), de sulfuro (Zhang, R. y col., 2018) o de algún otro elemento.

Este estudio se basó en el método hidrotermal de pirolización incompleta de Dong, Y. y col., 2012, utilizando como material precursor el AC, como se muestra en la figura 5, y como proceso la carbonización. Este proceso es utilizado para la síntesis de OGE, pero al acortar el tiempo en el calentamiento es posible utilizarlo para la producción de NG ya que el incremento de tamaño es proporcional al tiempo de carbonización, se podría decir que se habla de una carbonización incompleta.

**Figura 5.**

Proceso de síntesis de NG por la ruta Bottom – Up con el método hidrotérmal de pirolización incompleta empleando el AC como precursor.



De acuerdo con Ghaffarkhah, A. y col., 2021 las principales ventajas de este método es que es un método sencillo y que favorece al dopaje y pasivación, mientras que sus desventajas es el tiempo y costo que tiene debido a la purificación que se requiere después de la síntesis, además del pequeño tamaño de partícula y un tamaño no uniforme de las NG.

## 2.4. Técnicas de caracterización

Al sintetizar un nanomaterial es necesario realizar una caracterización para comprender su estructura con variables como la ruta de síntesis, grupos funcionales y dopantes presentes, geometría de los bordes y concentración de defectos en la superficie y en los bordes (Ghaffarkhah, A. y col., 2021), también la morfología y composición en relación con su tamaño y forma, ya que las NG poseen propiedades ópticas, físicas y químicas únicas se requiere utilizar y correlacionar diferentes técnicas de caracterización (Kundu, S. & Pillai, V. K., 2019).

Las técnicas mencionadas a continuación permiten identificar las características físicas y químicas de las NG, en el caso de las espectroscopias UV-Vis, FTIR y Raman se pueden conocer las características químico-estructurales y las características morfológicas de las NG se obtienen por la microscopía TEM.

### **2.4.1. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)**

Esta técnica se basa en hacer incidir un haz de electrones sobre una muestra que es transmitida para poder ser observada en imágenes bidimensionales con un microscopio electrónico de transmisión, es utilizada para obtener información sobre su morfología. En esta técnica, la muestra es depositada sobre una rejilla de cobre y ésta se coloca en el eje óptico del microscopio, donde hace pasar el haz de electrones que pasa a través de varios lentes y se ilumina la parte observada. Para poder observar una muestra en esta técnica es necesario que el material tenga un espesor menor a 500 nm para que pueda atravesar el haz. (Garrido, E., 2017)

La formación de la imagen por TEM se realiza en dos etapas, primero penetran electrones entrantes o incidentes en la muestra, generando procesos de dispersión elásticos e inelásticos, por la desviación de los electrones por los campos eléctricos o magnéticos y después la onda de los electrones que proviene de la muestra se transmite a través de los lentes de objetivo y aumento, generando finalmente la imagen resultante (Egerton, R. F., 2005, como se citó en González Velázquez, V. J., 2015).

La microscopía por TEM es utilizada primeramente para verificar la formación de las NG y posterior a eso, analizar la distribución del tamaño lateral de las NG y conocer la dispersión y forma de las NG, ya sea circular (Rajender, G. & Giri, P. K., 2016), hexagonal (Lee, S. H. y col., 2019) o triangular (Li, Q. y col., 2015).

### **2.4.2. Espectroscopia de Transformada de Fourier (FTIR)**

La espectroscopia infrarroja (FTIR, Fourier Transform Infrared Spectroscopy) permite a partir de las vibraciones moleculares relacionadas a cada banda obtener información de los compuestos químicos y de la estructura de las muestras analizadas. Esta espectroscopia se basa en la absorción o reflexión de la luz infrarroja en las sustancias, a partir de este análisis se pueden determinar los grupos funcionales de los materiales. Esto se debe a la vibración o rotación que presentan los enlaces de átomos cuando reciben un haz de radiación infrarroja, ya que cada enlace de moléculas absorbe la radiación en una onda específica. (Garrido, E., 2017)

La región del infrarrojo mayormente empleada es la que abarca de los 400 a los 4000  $\text{cm}^{-1}$ , en esta área se muestran las vibraciones características de los grupos funcionales con sus respectivas bandas de absorción en regiones específicas del espectro, además, estas vibraciones pueden ser de diferente tipo y, por lo tanto, aparecer en diferentes longitudes de onda.

Esta espectroscopia es empleada para analizar los grupos funcionales presentes en las NG, así como los grupos que fueron agregados o retirados en las reacciones de síntesis y en las funcionalizaciones, además de la variación que se presenta en los grupos funcionales de acuerdo con la variación en las condiciones de operación de los métodos de síntesis, como el tiempo de reacción, solventes empleados, precursores, dopantes, entre otros.

### **2.4.3. Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis)**

La espectroscopia UV-visible se emplea para la identificación de grupos funcionales de moléculas, así como la determinación cuantitativa de los componentes de soluciones de metales de transición y compuestos orgánicos. La técnica de UV-Vis se basa en la absorción a una determina longitud de onda que tienen los materiales en la región ultravioleta y visible (190-800nm) y se compara con otras soluciones de concentración conocida.

EL principio de esta técnica es la absorción de la radiación ultravioleta – visible por una molécula, lo cual provoca el movimiento de un electrón de un estado basal a un estado excitado, con lo que se libera energía en forma de calor.

Las distintas transiciones pueden observarse en diferentes longitudes de absorción UV-Visible (Pratiwi, R. A. & Nandiyanto, A. B. D., 2021):

- Transición  $\sigma - \sigma^*$ : con longitud de onda menor a 150 nm, se requiere una energía grande, presente en la región denominada ultravioleta de vacío.
- Transición  $n - \sigma^*$ : longitud de onda entre 150 – 200 nm, se requiere mucha energía, aunque menos que en la transición  $\sigma - \sigma^*$ , pertenece a la región UV lejano.
- Transición  $n - \pi^*$  y  $\pi - \pi^*$ : longitud de onda entre 200 – 700 nm, se requiere de energía medianamente alta y pertenece a la región UV lejano y próximo ( $\pi -$



$\pi^*$ ) y, por otro lado, se requiere menos energía, corresponde a la región visible ( $n - \pi^*$ ).

La espectroscopia UV-Vis es empleada para analizar la composición de la muestra, con lo que se puede conocer los principales cromóforos presentes en la estructura de las moléculas analizadas, así como la concentración de estas.

#### **2.4.4. Espectroscopia RAMAN**

La espectroscopia Raman proporciona información química y estructural a través del estudio de los modos vibracionales y rotacionales. Es una técnica basada en la dispersión de la luz en las vibraciones de la red cristalina u oscilaciones de las moléculas, es posible su uso en sólidos, líquidos y gases. Esta técnica es utilizada para conocer las sustancias, en qué cantidad conforman el material y la estructura química. (Szybowicz, M. y col., 2018)

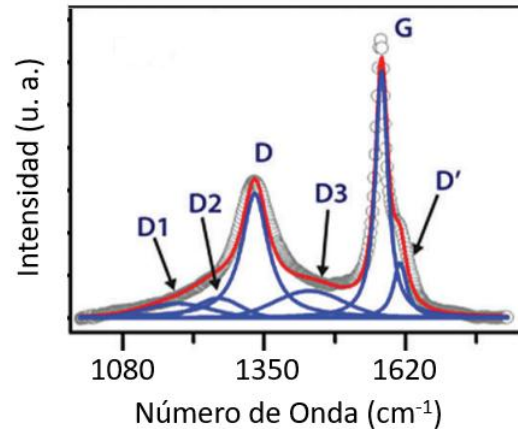
El cromador del espectrofotómetro recoge la energía resultante de las excitaciones de las muestras generadas por el haz del láser; para generar el efecto Raman es necesario que se genere un desplazamiento en la polarizabilidad molecular o cantidad de deformación de la nube de electrones con respecto a la coordenada Vibracional. (Pérez Mas, A. M., 2017)

La relación  $I_D/I_G$  permite la comparación del orden estructural entre las muestras, un grafito perfecto tendría un valor cercano a 0 y un OGE presenta un valor cercano a 1 debido a los defectos generados por la oxidación, lo que genera un crecimiento de la banda D.

De acuerdo a Rajender, G. & Giri, P. K., 2016, en espectros Raman de materiales grafíticos, específicamente en la sección cercana a la banda D y G se puede deconvolucionar en seis bandas, como se muestra en la figura 6, y cada una corresponde a una característica de la estructura gráfica: G a la hibridación  $sp^2$ , D a defectos y vacancias, D' a las vacancias y/o defectos pentagonales u octagonales, D1 a la hibridación  $sp^2-sp^3$ , D2 a los grupos funcionales en bordes COOH / C-OH y D3 a los grupos funcionales en bordes C=O / C-O.

**Figura 6.**

*Esquema de la deconvolución de bandas en el espectro Raman de materiales gráficos.*



**Fuente:** Adaptado de Rajender, G. & Giri, P. K., 2016

Por otro lado, de acuerdo con Tang, Bo y col., 2010 la banda G tiende a presentar un corrimiento hacia una frecuencia menor de acuerdo a una mayor cantidad de láminas de grafeno, aunado a esto, de acuerdo con Ferrari, A. C. y col., 2006, la banda 2D es dependiente del tamaño de los materiales gráficos, por lo que se presenta un corrimiento hacia una frecuencia mayor y un ensanchamiento de la banda al tener un mayor número de láminas de grafeno. Con estas dos referencias se puede decir, que al tener una muestra con una mayor cantidad de láminas gráficas las bandas G y 2D tienden a acercarse, mientras que si se poseen menos capas estas bandas tienden a alejarse.

La espectroscopia Raman es empleada en el estudio de las NG para conocer las variaciones en la estructura gráfica que se presentan de acuerdo a las diferentes condiciones de operación, estas variaciones pueden ser de cantidad de láminas gráficas, grupos funcionales presentes, tipo de estructura armchair o zigzag, defectos o vacancias es la estructura.

## 2.5. Estado del Arte

Como estudio previo, en el Estado del Arte se tomaron tres divisiones, las cuales se enfocan a las dos rutas de obtención de las NG, Top – Down y Bottom – Up, y una tercera tabla, la cual trata la síntesis de NG a partir de distintos precursores orgánicos, principalmente de desecho; las tres secciones hacen énfasis al material precursor, características de los métodos de síntesis (proceso, temperatura y tiempo) y propiedades que permiten conocer el grado de grafitización de las NG, como son la relación  $I_D/I_G$  y el pico  $2\theta$  del plano (002) obtenidos a partir de las espectroscopias Raman y Difracción de Rayos X (DRX), respectivamente.

### 2.5.1. Obtención de Nanoestructuras Grafénicas por medio de la ruta Top-Down

En el estado del arte relacionado a la ruta de Top – Down se hizo el análisis de artículos tomando el enfoque de alótropos del carbono de distinta dimensión y la relación que tiene el material precursor, el método y las propiedades finales de las NG.

Como se mostró en el capítulo anterior existen diversos métodos en la ruta Top – Down, los cuales varían de acuerdo al precursor utilizado, como se muestra en la tabla 4. En estos métodos las condiciones de operación principales es una temperatura entre 160 °C y 250 °C durante tiempos de síntesis de 5 a 24 h; con todo esto se pueden obtener resultados, obteniendo un diámetro promedio menor a 5 nm, un valor de 0.8 a 1 para la relación  $I_D/I_G$  y un valor de  $2\theta$  de 25 a 27. Cabe mencionar que hace falta un mayor estudio de los grados de grafitización de las NG sintetizados, ya que la mayoría de los artículos no realizan caracterizaciones que permitan conocer este valor.

Tabla 4.

*Literatura relacionada a la síntesis de NG por la ruta Top – Down y con caracterizaciones relacionadas a la morfología y grado de grafitización.*

Precursor	Referencia	Método	Temp. / Tiempo	Diámetro (nm)	$\frac{I_D}{I_G}$	$2\theta$ (002)
-----------	------------	--------	-------------------	------------------	-------------------	--------------------

<b>Carbón activado</b>	Sedaghat, F. & Yousefi, F. (2019). J. of Molecular Liquids	deposición de vapor químico	200 °C / 12 h	–	–	25
<b>hojas de grafeno</b>	Huang, H. y col. (2018). Langmuir	exfoliación electroquímica	–	4.7	0.81	–
<b>fibra de carbono</b>	Kalluri, A. y col. (2018), Methods in Enzymology	sonicado, manta térmica	–	1 – 4	0.85	–
<b>Grafito</b>	Martínez Izquierdo, L. (2015). Trabajo fin de grado	Vía química / hidrotermal	160 °C / 6, 24 h	5	0.96	25
<b>Grafito</b>	Song, S. H., y col. (2014). Adv. Opt. Mat.	Solvotérmico	250 °C / 24 h	1 – 5	0.87	26.4
<b>Grafito expandido</b>	Tian, R. y col. (2016). Optical Materials	Solvotérmico	170 °C / 5 h	1 - 5	1.01	–
<b>Óxido de Grafeno</b>	Du, F. P. y col. (2018). Sci. Rep.	Corte químico	90 °C / 24 h	5 – 10	1.03	26.2
<b>Grafito</b>	Rajender, G. & Giri, P. K. (2016). J. of Mat. Chem. C	Hidrotermal	200 °C / 12, 24 h	5	0.7, 1.07	–
<b>Grafito</b>	Das, R., Rajender, G., Giri, P. K. (2018). Phys. Chem. Chem. Phys.	Hidrotermal	200 °C / 24 h	3.6	0.39	26.1
<b>Grafeno</b>	Abdolmohammad Zadeh, H. & Ahmadian, F. (2021). Microchem, J.	Hidrotermal	200 °C / 10 h	10	0.96	18

Dentro de los precursores empleados el principal es el GR, siendo posible la síntesis del NG de manera directa del GR al NG (Martínez Izquierdo, L., 2015) o pasando del GR, al OGR, OGE y finalmente NG (Song, S. H. y col., 2014); a partir de estas dos formas, con los resultados de la relación  $I_D/I_G$  y el valor de  $2\theta$  se puede notar que la manera directa genera una mayor cantidad de defectos y por ende menor grado de grafitización.

De acuerdo al estudio realizado por Rajender, G. & Giri, P. K. en 2016 donde empleó Óxido de Grafeno oxidado para la síntesis de NG, además de funcionalizarlos con Oxígeno e

Hidrógeno, demostró que los grupos epoxi presenten en el plano de la estructura gráfica del OGE son un punto de corte de las láminas gráficas y la formación de NG.

Martínez Izquierdo, L. en 2015 realizó una síntesis de NG a partir del Grafito haciendo unas modificaciones y extendiendo la duración de reacción del método de Hummers modificado, además neutraliza la solución hidróxido de sodio y posteriormente la dializa eliminar los residuos; a partir de esto estudia la influencia de la neutralización donde señala que la muestra sin neutralizar tiene un rendimiento cuántico 0.017% menor, pero un rendimiento másico 35% mayor, es por esto que la muestra óptima es la de las NG sin dializar ya que además de lo mencionado se reduce el tiempo de síntesis y reactivos empleados. Por otro lado, señala que el tener únicamente grupos carboxílicos en la superficie de las NG provoca un rendimiento cuántico mucho menor a tener otras funcionalizaciones como de grupos nitrogenados; aunque, por el contrario, el tener un mayor número de grupos funcionales, en especial grupos carboxílicos permite una mayor funcionalización posterior de las NG y adhesión con otras sustancias, lo que podría tener una de sus aplicaciones el suministro de medicamentos

### **2.5.2. Obtención de Nanoestructuras Gráficas por medio de la Ruta Bottom-Up**

En el caso de la investigación del estado del arte de la ruta Bottom – Up se tomó como referencia el ácido cítrico como precursor, teniendo como variantes algún material con el que se haya mezclado, el método y equipo, para finalmente ver esta relación en sus propiedades finales.

Dentro de los precursores utilizados para la síntesis de NG por la ruta Bottom – Up se encuentran principalmente el AC, la glucosa y la urea. Además, en estos métodos no se emplean solventes durante la síntesis del NG obtenidos a partir del Ácido Cítrico

Para este estudio se va a hacer énfasis en el AC, el cual de acuerdo a la literatura mostrada en la tabla 5 se pueden emplear diversos métodos de síntesis, siendo la pirólisis el más utilizado, a su vez en este método se puede realizar en mantilla o en horno y los tiempos pueden variar de 5 a 40 minutos y con una temperatura promedio de 200 °C.

Por otro lado, se observa que al emplear el método de pirólisis se obtiene un diámetro promedio es menor a 10 nm, pero puede variar de acuerdo al equipo empleado; de igual forma la relación  $I_D/I_G$  y el valor de  $2\theta$  puede variar, aunque se tienen valores entre 0.7 – 0.9 y 25 – 33, respectivamente; estos valores son parecidos al de la ruta Top – Down, por lo cual el grado de grafitización de las NG obtenidos por ambas rutas es similar.

De acuerdo a un análisis elemental realizado por Dong, Y. y col., 2012, las NG sintetizados a partir del AC, por medio del método hidrotermal de pirólisis incompleta tienen un 46% de Carbono, 3% de Hidrógeno y 49% de Oxígeno en relación de peso, lo cual representa un 12% más de Carbono y 11% menos de Oxígeno en relación con el AC.

**Tabla 5.**

*Literatura relacionada a la síntesis de NG por la ruta Bottom – Up y con caracterizaciones relacionadas a la morfología y grado de grafitización.*

<b>Precursor</b>	<b>Referencia</b>	<b>Método</b>	<b>Temp. / Tiempo</b>	<b>Diámetro (nm)</b>	$\frac{I_D}{I_G}$	<b><math>2\theta</math> (002)</b>
<b>Ácido Cítrico</b>	Dong, Y. y col. (2012), Carbon. 50.	pirólisis / horno	200°C / 30 min	0.5-2	–	28
<b>Ácido Cítrico</b>	More, M. P. y col. (2018), Mat. Chem and Physics.	irradiación, microondas	–	–	0.85	–
<b>Ácido Cítrico</b>	Zhu, R. y col. (2020). SAA	pirólisis / mantilla	200°C / 30 min	4.4-5.6	–	26.5
<b>Ácido Cítrico</b>	Davardoostmanesh, M. y col. (2020). Microchem J.	pirólisis / mantilla	200°C / 5 min	60	–	32.4
<b>Ácido Cítrico</b>	Goharshadi, E. K. y col. (2017). J. of Mol. Liquids	pirólisis / mantilla	200°C / 5 min	20	0.73	32
<b>Ácido Cítrico</b>	Alizadeh, T. & Shokri, M. (2015). Sensors and Actuators B: Chem., 222	pirólisis / horno	200°C / 35 min	0.5-3	–	27
<b>Ácido Cítrico, levodopa</b>	Shi, B. y col. (2015). Talanta, 142	pirólisis / horno	230°C / 40 min	4-25	0.77	25
<b>Ácido Cítrico, urea</b>	Qu, D. y col. (2013). Nanoscale, 5.	hidrotermal	160°C / 4 h	2.69 ± 0.42, 3.1±0.54	0.88 / 0.77	–

<b>Ácido Cítrico, urea</b>	Ettefaghi, E. y col. (2017). Energy Conversion and Management, 153	hidrotermal	160°C / 4 h	1-3	–	27
<b>Ácido Cítrico, DETA</b>	Fasbender, S. y col. (2019). Sci. Rep.	Pirólisis con microondas	180 °C / 2 min	3.3	–	26.2
<b>Ácido Cítrico, C. Sódico</b>	De Menezes, F. D. y col. (2019). Mat. Sci. And Eng. C	Electroquímico	-	2.068	1.2	25

En el estudio de Ganganboina, A. B. & Doong, R. A., 2019 reforzaron nanocables de Oro y Polianilina con NG dopados de Nitrógeno y Azufre y al comparar la efectividad de reforzamiento con NG sin dopaje descubrieron que la atracción disminuye aproximadamente un 50% por la ausencia de la interacción Au-S.

El método de pirólisis es un método simple, de bajo costo, de un solo paso, que no requiere equipo especial y que es amigable con el medio ambiente, en el cual se pueden sintetizar NG a partir de AC y que se puede agregar otro precursor con el que se dopen las NG y que al tener grupos oxigenados y nitrogenados permite una mayor interacción con metales pesados (Shi, B. col., 2015). Aunado a esto, en el trabajo de Sinduja, B & John, S. A en 2016 agregaron ácido tánico a las NG sintetizados a partir de AC, con lo cual presentan una mayor cantidad de grupos oxigenados y con la finalidad de remover de metales pesados, principalmente Fe<sup>3+</sup>.

De acuerdo con el estudio hecho por Babazadeh, S. y col. en 2020 donde sintetiza NG/Au (III) para usarlo como sensor químico, emplea a las NG como un compuesto con una gran cantidad de electrones  $\pi$  que acelera la interacción entre el Au y el imidacloprid, además menciona que los grupos hidroxilo presentes en las NG funcionan como agentes reductores en síntesis químicas de nanoestructuras como nanopartículas metálicas en la aplicación de sensores.

En 2018, More, M. P. y col. realizaron un estudio en el cual comparó la carbonización de AC en diferentes equipos, horno de aire, microondas convencional y microondas científico, a diferentes tiempos, de 4 a 16 minutos, diversas concentraciones, de 1 a 2.5 g de AC, dispersos en diferentes agentes, agua destilada, fosfato, borato e hidróxido de sodio, a varias temperaturas, 40, 60 y 80 °C y a diferentes pH. A partir de estas variables se obtuvo que el mejor método es el microondas científico a 40 °C durante 8 minutos, con 2 g de AC y posterior

dispersión en NaOH con un pH neutro. Por otro lado, señala que las NG obtenidos a partir del AC tiene una capacidad vinculante en la superficie con nanopartículas metálicas, además de que son dispersables en ambientes acuosos, estables a temperatura ambiente y a diferentes valores de pH.

### **2.5.3. Obtención de Nanoestructuras Grafénicas a partir de desechos orgánicos**

En las últimas décadas las investigaciones y las tecnologías se han dirigido mayormente al uso de recursos renovables, disminución de desechos, y desarrollo de procesos y productos amigables con el medio ambiente, además de la disminución de recursos fósiles, junto con la crisis energética (Bressi, V. y col., 2021), es por estas y más razones que el estudio de la síntesis y aplicaciones de NG a partir de desechos orgánicos, biomasa y materias primas, empleando métodos de síntesis verdes, fáciles, de bajo costo y escalables ha ido en aumento.

Este apartado del estado del arte se enfoca hacia desechos orgánicos con los cuales se pueden sintetizar NG por cualquiera de las dos rutas antes mencionadas, se puede observar que estos precursores pueden provenir de frutas, verduras, plantas, flores, granos, es decir, cualquier elemento que este compuesto principalmente de Carbono.

En la tabla 6 se pueden observar la variedad de precursores con los que es posible la síntesis de NG y que realizaron alguna caracterización con la que sea posible conocer el grado de grafitización, por lo que, existen más precursores posibles, pero falta su análisis del nivel de grafitización.

Los métodos principalmente empleados para la síntesis de NG por medio de precursores orgánicos son el hidrotérmico y el solvotérmico, métodos que pueden ser empleados tanto en la ruta Top – Down como en la Bottom – Up, con la variante del tamaño macro o nano que posea el precursor al momento de realizar la síntesis. Dentro de las condiciones de proceso empleadas se tienen una temperatura de 180 a 200 °C y un tiempo de 4 a 12 h; obteniendo unos resultados de diámetro promedio menor a 10 nm, una relación  $I_D/I_G$  entre 0.7 y 1.1 y un valor de  $2\theta$  de 21 a 28.



Por los resultados mostrados en la tabla 6 de la relación  $I_D/I_G$  y del valor de  $2\theta$  y comparándolos con los valores de NG obtenidos de otros precursores como los alótropos del carbono y el AC, se puede observar que se obtienen menores niveles de grafitización con los precursores orgánicos, pero que en documentos más actuales esta diferencia va disminuyendo, por lo cual, es factible que por el amplio estudio que se sigue realizando a la síntesis de NG con desechos orgánicos este valor de grafitización pueda ser igualado e incluso superado en unos años.

**Tabla 6.**

*Literatura relacionada a la síntesis de NG con precursores orgánicos y con caracterizaciones relacionadas a la morfología y grado de grafitización.*

<b>Precursor</b>	<b>Referencia</b>	<b>Método</b>	<b>Temp. / Tiempo</b>	<b>Diámetro (nm)</b>	$\frac{I_D}{I_G}$	<b><math>2\theta</math> (002)</b>
<b>Polvo de elote</b>	Teymourinia, H. y col. (2017), J. of Molecular Liquids	Solvotérmico	180°C / 8 h	20-40	-	24
<b>Café molido</b>	Wang, L., y col. (2016). Chem. Eng. J.	Hidrotermal	200°C / 10 h	1.88 ± 0.72	1.09	21
<b>Lila</b>	Diao, H. y col. (2018). SAA 200	Hidrotermal	200°C / 4 h	1-5 / 2-8	-	21 / 28
<b>Algas</b>	Zhang, C. y col. (2017). Photochem. and Photobiol., B: Biol.	Microondas	-	2.5-6	-	23.7
<b>Melocotón verde</b>	Atchudan, R. y col. (2016). J. of Colloid and Interface Science	Hidrotermal	180°C / 5 h	5-10	0.75	24.5
<b>Manzano</b>	Atchudan, R. y col. (2019). Mat. Letters	Hidrotermal	200°C / 12 h	3-5	0.81	25.1
<b>Bamboo</b>	Tade, R. S. & Patil, P.O. (2020). Current Applied Physics, 20.	Hidrotermal	100°C / 24 h	2-8	0.78	22.49-25.4
<b>Miel</b>	Mahesh, S. y col. (2016). Part. Part. Syst. Charact.	Carbonización	160 °C	2.4	0.93	20

En el estudio realizado por Diao, H. y col. en 2018, en el cual se sintetizaron NG a partir de la flor syringa obtata, más conocida como lila, muestran que las NG de funcionar como

sensor fluorescente de metales e hidrógeno por sus grupos oxigenados y aunado a esto, pueden tener esta aplicación con diferentes pH, lo cual le brinda un mayor margen de aplicación en el ámbito biomédico.

Los resultados de los artículos mostrados en la tabla 6, además de las aplicaciones señaladas son indicios de poder emplear desechos orgánicos para la síntesis de NG con buena morfología y grado de grafitización, además de poder hacerlo de manera escalable por el uso de método hidrotermal, equipos no avanzados y una gran variedad de precursores verdes que son posibles encontrar en cualquier lugar.

# **CAPITULO III.**

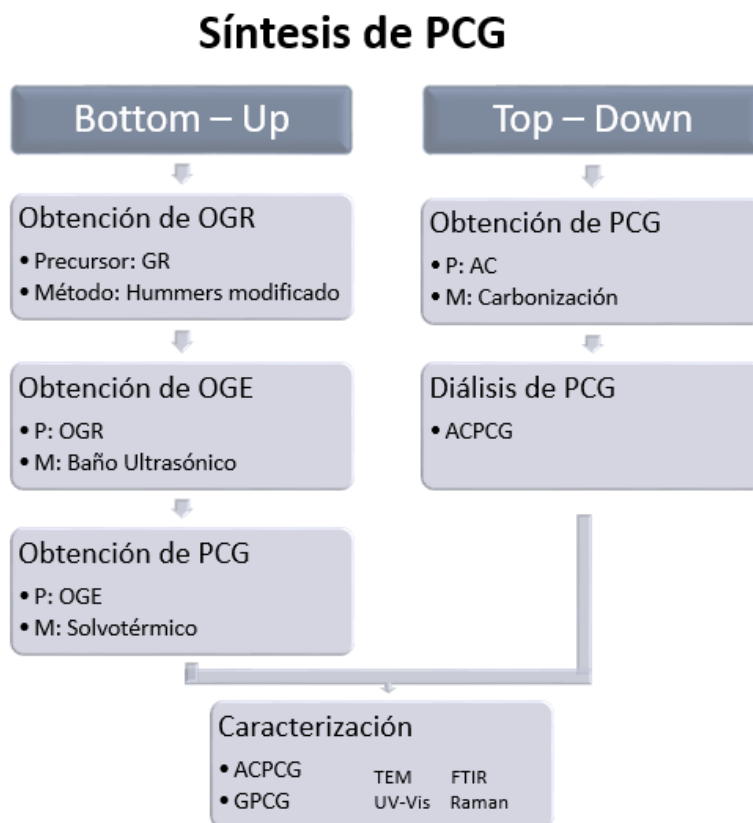
# **METODOLOGÍA**

### 3. Metodología

En este capítulo se presentan las metodologías empleadas para la síntesis de las NG en ambas rutas, Top – Down y Bottom – Up, como se muestra en la figura 7. Además, se muestran los materiales y condiciones de operación de cada uno de los métodos de síntesis, solvotérmico (Top – Down) e hidrotérmal de pirolización incompleta (Bottom – Up) y también, la preparación de muestras y condiciones de operación de las técnicas de caracterización TEM, UV-Vis, FTIR y Raman realizadas de las NG obtenidos por los métodos solvotérmico e hidrotérmal de carbonización incompleta.

**Figura 7.**

*Diagrama de los procesos a realizar para las etapas de síntesis de NG por las rutas Bottom – Up y Top – Down.*



### 3.1. Obtención de las Nanoestructuras Grafénicas

#### 3.1.1. Ruta Top – Down

- 1) Síntesis de OGR a partir del GR de alta orientación.

Se coloca un matraz de 3 bocas en un baño maría a 32 °C, se le agrega 2 g de GR, 46 ml de Ácido Sulfúrico y 6 g de Permanganato de Potasio mientras se mantiene agitación magnética constante. Cuando la temperatura alcanza los 35 °C se deja reaccionar por 2 horas mientras continua la agitación constante. Al cumplir el tiempo requerido se retira el matraz del baño maría y se agregan 92ml de agua destilada continuando con la agitación por 15 minutos. Al terminar el tiempo se vacía la solución en un vaso de precipitado de 1 L, adicionando una solución de 270 ml de agua destilada con 10 ml de Peróxido de Hidrógeno y otra solución de 270 ml de agua destilada con 10 ml de Ácido Clorhídrico. Se deja reposar y cada 3 – 5 horas se decanta el agua que resta de la solución sólida que queda asentada al fondo del vaso, se repite este proceso hasta alcanzar un pH de 3. Al alcanzar este pH se centrifuga la solución para subir el pH a 5. Posterior a esto, se filtra la solución agregando agua destilada con un embudo de poro fino, un matraz kitasato y una bomba de vacío, hasta obtener un pH neutro. Por último, se lleva al secado por 24 horas a 65 °C y se tritura (ver figura 8).

**Figura 8.**

*Representación de los materiales y de la síntesis de Óxido de Grafeno*



2) Síntesis de OGE a partir del OGR.

En un vial de 40 ml se agregan 100 mg de OGR con 10 ml de agua destilada y se sonica en un baño ultrasónico por 3 h. Al finalizar el tiempo se deja secar en un vaso de precipitado en un horno a 60 °C por 12 horas y se tritura.

3) Síntesis de NG a partir del OGE.

Se coloca en un baño ultrasónico por 15 minutos un vial con 100 mg de OGE y 10 ml de dimetilformamida. Al término de este tiempo se pasa la solución a una autoclave mientras se enjuaga el vial con 2 ml de dimetilformamida y se introduce a un horno por tiempos de 8, 12 y 16 horas a 200 °C. Cuando el tiempo termine se deja enfriar en el horno, después se filtra hasta obtener un pH neutro. Finalmente se deja secar en el horno por 4 horas a 60 °C (ver figura 9).

**Figura 9.**

*Representación de los materiales y de la síntesis de NG obtenidos a partir del Grafito.*



#### 4) Caracterización de las NG obtenidos a partir del Grafito.

En el apartado 3.2 se presentan las diferentes caracterizaciones que se realizaron a las NG obtenidos a partir del Grafito, incluyendo la preparación de muestras, los equipos empleados y sus respectivas condiciones de operación.

### 3.1.2. Ruta Bottom – Up

#### 1) Síntesis de NG a partir del AC.

En un horno, como el mostrado en la figura 10a, a 200 °C se coloca un vial con 2 g de AC y se deja calentar por un tiempo variable de 16 a 50 min. Después se vacía la solución gota a gota en un vaso de precipitado donde previamente se vertieron 100ml de Hidróxido de Sodio al 25% de concentración, como se muestra en la figura 10b, mientras se mantiene con agitación magnética constante. Finalmente se agrega ácido nítrico hasta obtener un pH neutro y se guarda la solución en un frasco ámbar en refrigeración.

#### 2) Diálisis de NG obtenidos a partir del Ácido Cítrico

Dentro de un vaso de precipitado con 50 ml de agua destilada se colocó una membrana de diálisis de 12 kDa con 30 ml de la solución de NG obtenidos a partir del Ácido Cítrico en su interior, como se puede observar en la figura 10c, y se realizó la diálisis durante 3 días haciendo un cambio de agua cada 10 y 14 horas por cuestiones del horario del laboratorio, como se puede apreciar en la figura 10d, y almacenando cada uno de estos cambios de agua para su posterior análisis por UV-Vis. Este proceso se realizó para las soluciones de NG con 30, 40, 45 y 50 minutos de carbonización incompleta.

#### 3) Caracterización de las NG obtenidos a partir del Ácido Cítrico.

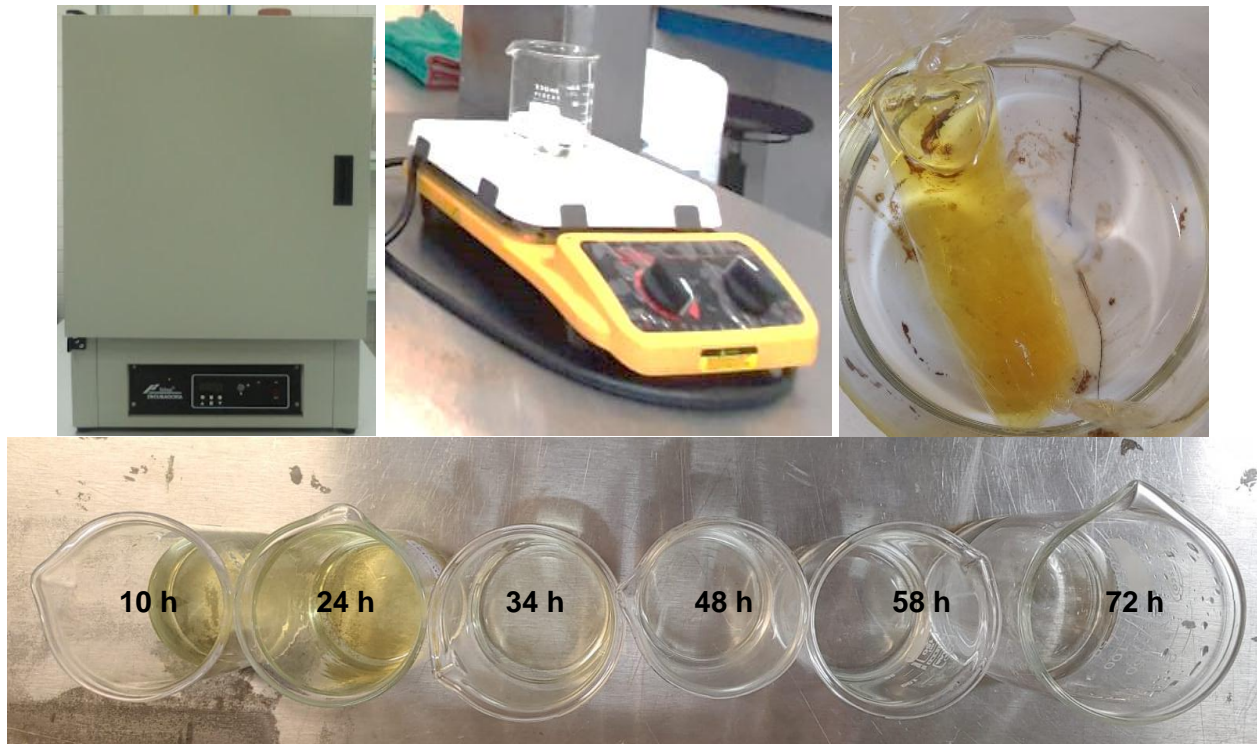
En el siguiente apartado se presentan las diferentes caracterizaciones que se realizaron a las NG obtenidos a partir del Ácido Cítrico, incluyendo la preparación de muestras, los equipos empleados y sus respectivas condiciones de operación.

En el caso de las caracterizaciones por UV-Vis de los cambios de agua de la diálisis, se tomaron ocho muestras de las soluciones de NG mencionadas en el paso anterior (30 – 50 minutos de síntesis), las cuales son: antes de la diálisis (0 horas), cada cambio de agua durante

la diálisis (10, 24, 34, 48, 58 y 72 horas) y del interior de la membrana al terminar las 72 horas de diálisis.

**Figura 10.**

*Representación de la síntesis y diálisis de NG obtenidos a partir del Ácido Cítrico, a) horno para la carbonización incompleta, b) solución de Hidróxido de Sodio en agitación constante, c) membrana de diálisis con la solución de NG obtenido a partir del AC con 50 minutos de síntesis y neutralizada, d) vasos de precipitado con el tiempo en que se realizó el cambio de agua.*



### **3.2. Caracterización y análisis de las Nanoestructuras Grafénicas obtenidos a partir del Grafito y de los obtenidos a partir del Ácido Cítrico**

Para observar y hacer análisis de las propiedades morfológicas y estructurales del GR, OGR, OGE y de las NG obtenidos por los métodos solvotérmico e hidrotérmico de carbonización incompleta se emplearon cuatro técnicas de caracterización:



- Los espectros de FTIR fueron obtenidos por medio de un espectrofotómetro de transformada de Fourier Marca Bruker Tensor 37 como el mostrado en la figura 11a, con 32 escaneos en un rango de  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  y una resolución de  $1 \text{ cm}^{-1}$ .
- En el caso de los espectros del UV-Vis, se empleó el método de reflectancia total atenuada (ATR) en un espectrofotómetro Ultravioleta-Visible marca HACH modelo DR500 como el de la figura 11b, con un rango de longitud de onda de  $190 - 1100 \text{ nm}$  y una resolución de  $0.1 \text{ nm}$ .

Las muestras se prepararon colocando en un baño ultrasónico durante 15 minutos un vial con 1 mg (muestras sólidas, NG obtenidos por el método solvotérmico y sus precursores, GR, OGR y OGE) o 1 ml (muestras en solución, NG obtenidos por el método hidrotermal de carbonización incompleta) de la muestra y 10 ml de agua, después se agregó 3 ml de la solución en una celda de cuarzo y este se colocó en el espectrofotómetro UV.

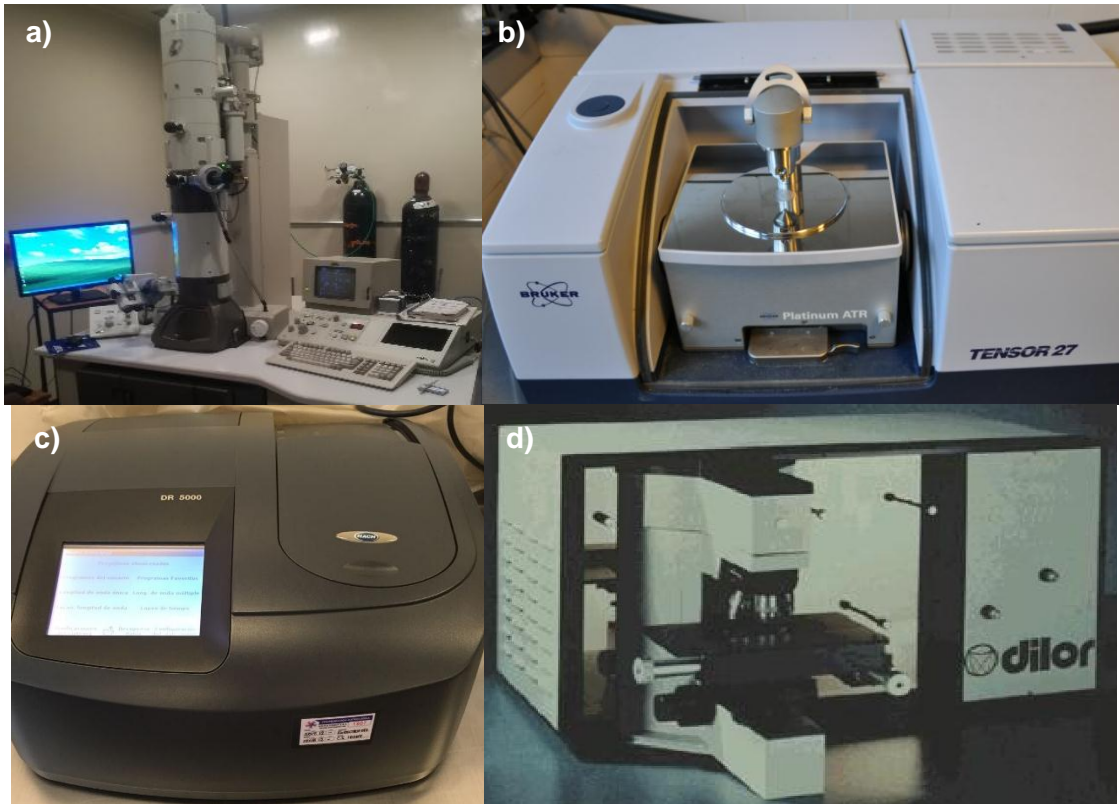
- Para la caracterización por TEM se utilizó un microscopio electrónico de transmisión marca JEOL modelo JEM-1010 el cual se muestra en la figura 11c, trabaja con un voltaje de aceleración de 80 Kv, con resolución de  $0.25 \text{ nm}$  y a diferentes magnificaciones. El microscopio electrónico está acoplado a una cámara Gatan Bioscan de  $1\text{K} \times 1\text{K}$  que utiliza el programa Digital Micrograph 3.1 para la obtención de las imágenes.

La preparación de las muestras se hizo diluyendo 1 mg de cada muestra de NG obtenido a partir del Grafito y 1 ml de cada muestra de NG a partir del Ácido Cítrico en un vial con 10 ml de alcohol etílico, que posteriormente fue sonificado en un baño ultrasónico durante 15 minutos y al terminar el tiempo, con un tubo capilar fue colocada una gota sobre una rejilla de cobre de malla 300 recubierta con una membrana Formvar y una vez que el alcohol etílico fue volatilizado la rejilla fue guardada para su posterior análisis con el microscopio electrónico de transmisión.

- La caracterización de Raman fue realizada en un micro espectrómetro Raman marca Dilor Labram II, como el que se puede observar en la figura 11d, con un láser de He-NE ( $632.8 \text{ nm}$ ) como fuente de excitación a temperatura ambiente y una resolución de  $1 \text{ cm}^{-1}$ .

**Figura 11.**

*Representación de los equipos empleados para las caracterizaciones a) TEM, b) FTIR, c) UV-Vis y d) Raman.*



Para la caracterización por medio de FTIR, UV-Vis, TEM y Raman de las Nanoestructuras Gráficas obtenidos a partir del Grafito y de los obtenidos a partir del Ácido Cítrico, así como el posterior análisis de resultados, se empleó la nomenclatura mencionada en la Tabla 4, en la cual se relaciona el material precursor y el tiempo de síntesis de acuerdo a cada ruta, que para el caso de Bottom – Up (método hidrotérmal de carbonización incompleta), corresponde al tiempo en minutos de la carbonización en el horno, mientras que en el caso de Top – Down (solvotérmal), la cantidad de horas en la mufla para el método solvotérmico; además, en algunos casos de la ruta Bottom – Up (AC30, AC40, AC45, AC50) se analizaron muestras anteriores y posteriores a la diálisis.

**Tabla 7.**

*Nomenclatura de las muestras para la caracterización morfológica y estructural.*

Precursor	Tiempo		Código
	Horno (min)	Mufla (horas)	
Ácido Cítrico (AC) Bottom – Up Hidrotermal por carbonización incompleta	16	-	AC16
	20	-	AC20
	23	-	AC23
	25	-	AC25
	30	-	AC30
	40	-	AC40
	45	-	AC45
	50	-	AC50
Grafito (G) Top – Down Solvotermal	-	8	G8
	-	12	G12
	-	16	G16
	-	20	G20

# **CAPITULO IV.**

# **RESULTADOS**

## 4. Resultados

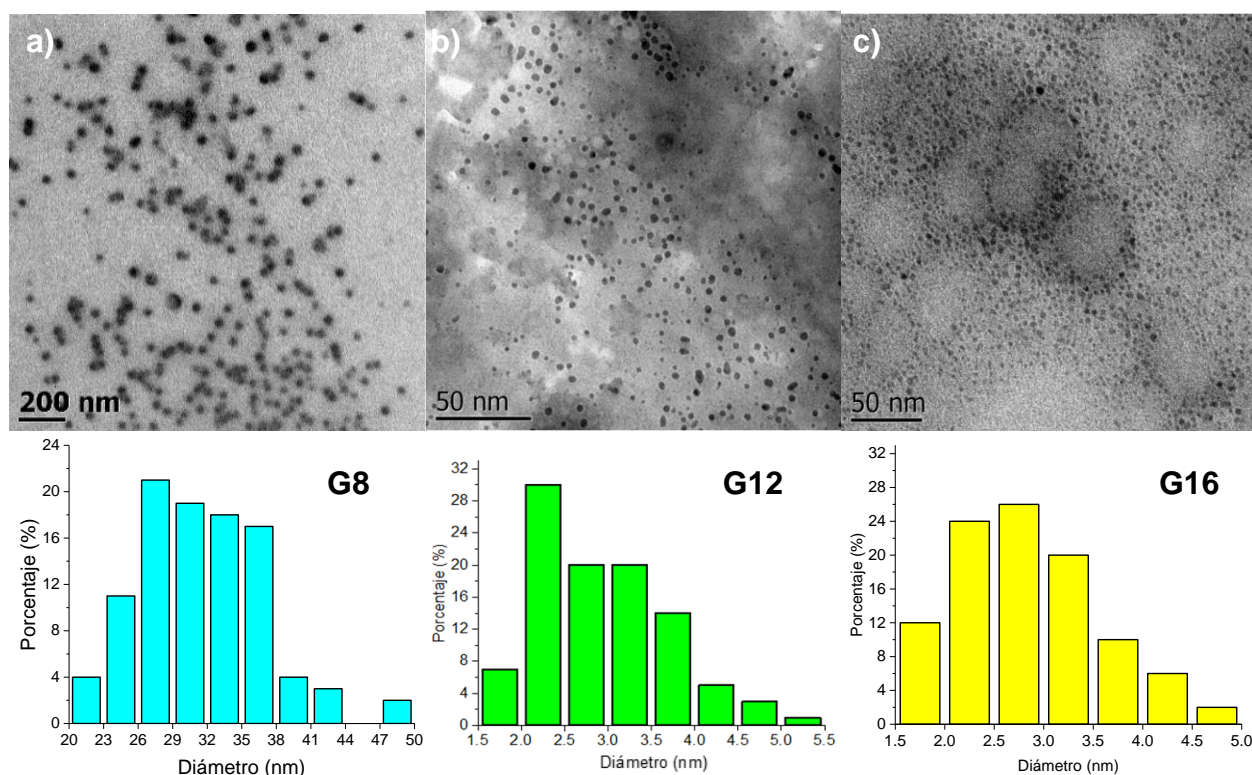
### 4.1. Caracterización de NG obtenidos a partir del Grafito obtenidos por el método solvotérmico

#### 4.1.1. Microscopía Electrónica de Transmisión de Nanoestructuras Grafénicas obtenidos a partir del Grafito

En la figura 12 se muestran las micrografías de TEM de las muestras NG obtenidos a partir del Grafito, en la figura 12a, donde se muestran las NG sintetizados por 8 horas, se puede observar una forma circular en la mayoría de las NG, mientras que en las figuras 12b y 12c, NG sintetizados por 12 y 16 horas, respectivamente, tienden a ir perdiendo esa uniformidad mientras aumenta el tiempo de interacción con el dimetilformamida.

**Figura 12.**

*Micrografías de TEM de las muestras a) G8, b) G12 y c) G16, con sus respectivos gráficos porcentuales de diámetros.*



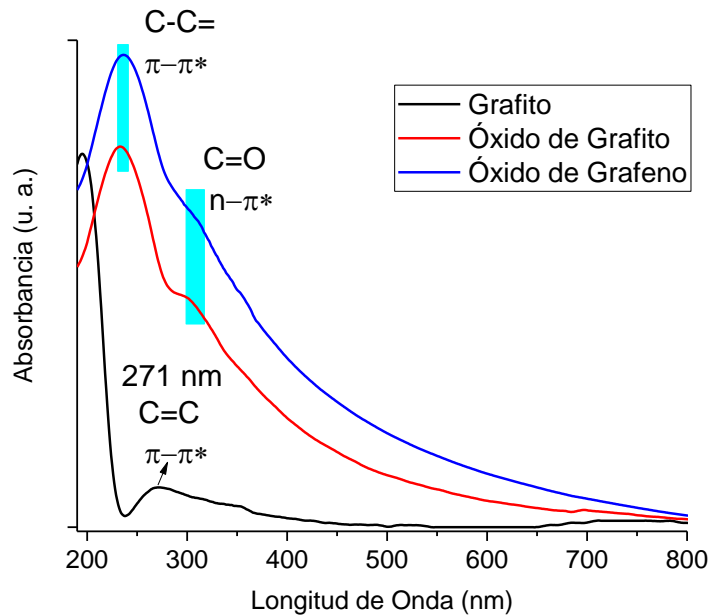
Además, se muestra un análisis estadístico de los diámetros de NG de cada una de las muestras, con la medición de 100 NG de cada muestra por medio del software ImageJ. A partir de la medición de los diámetros de las NG obtenidos a partir del Grafito se pudo estimar que la longitud promedio de los diámetros de las NG de la muestra G8 (figura 12a) es de  $31.64 \pm 5.89$  nm y de las muestras G12 (figura 12b) y G16 (figura 12c) es de  $2.86 \pm 0.73$  nm.

#### **4.1.2. Caracterización por espectroscopia UV–Vis de materiales precursores (GR, OGR y OGE) del método solvotermal**

En la figura 13 se muestran los espectros UV–Vis de los precursores (GR, OGR y OGE) de las NG obtenidos a partir del Grafito, en donde se observan las transiciones características de los materiales grafénicos. En el GR, la banda a 271 nm es asignada a la transición  $\pi$ - $\pi^*$  del C=C. Por otro lado, tanto en el OGR como en el OGE se denotan las bandas de las transiciones  $\pi$ - $\pi^*$  (C-C) a 233 nm y a 237 nm, y  $n$ - $\pi^*$  (C=O) a 299 nm y a 301 nm (Sunderrajan, S. y col., 2018, Loryuenyong, V. y col., 2013), respectivamente, haciendo notar la aparición de los grupos oxigenados en la estructura grafítica debido al proceso de oxidación al que fue sometido y el cambio en la banda del enlace C=C en el GR al enlace del C-C en el OGR y en el OGE, ya que en estos compuestos con grupos oxigenados sobresale el conjugado del doble enlace.

#### **Figura 13.**

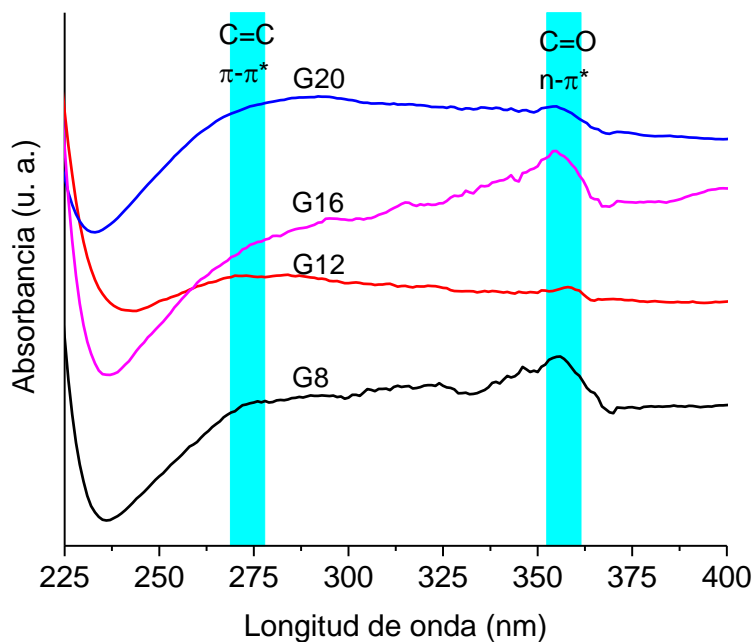
*Espectros UV-Vis de los precursores (GR, OGR y OGE) de las NG obtenidos a partir del Grafito.*



#### 4.1.3. Caracterización por espectroscopia UV-Vis de Nanoestructuras Grafénicas obtenidos a partir del Grafito

Figura 14.

Espectros UV-Vis de las NG obtenidos a partir del Grafito sintetizados a diferentes tiempos de reacción.



En los espectros UV-Vis de las muestras de NG obtenidos a partir del Grafito de la figura 14 se observa en primer lugar la banda del C=C correspondiente a la transición  $\pi-\pi^*$  a  $\sim 275$  nm, la cual presenta un desplazamiento en relación a los precursores (GR, OGR y OGE), debido a que la longitud de onda aumento, la transición se disminuyó; además a  $\sim 355$  nm de longitud de onda se encuentra la banda de la transición  $n-\pi^*$  correspondiente al enlace C=O. En este caso, la intensidad de la transición debido a los grupos oxigenados es menor a la mostrada en los precursores (GR, OGR y OGE), lo que se debe al método solvotérmico, en el cual se pierden grupos oxigenados (Zhu, C. y col, 2015, como se citó en Hernández Herrera, W. B., 2019).

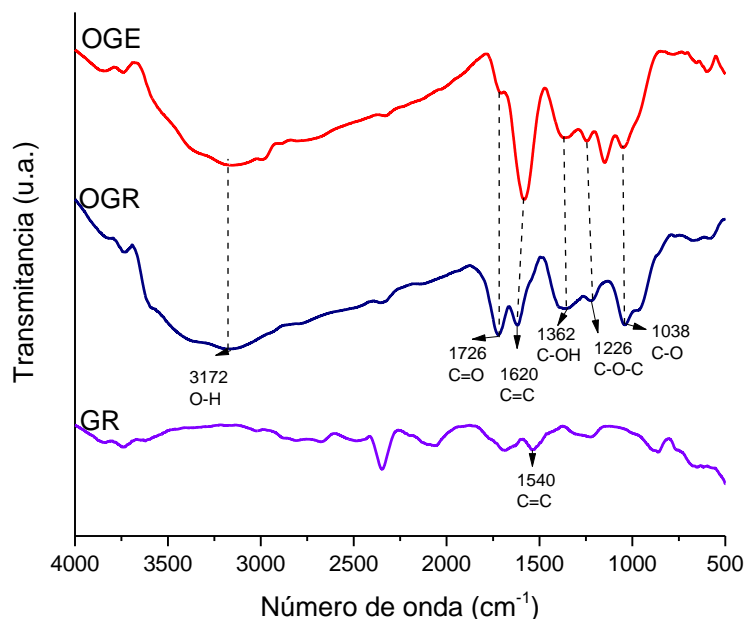
#### **4.1.4. Caracterización por espectroscopia FTIR de materiales precursores (GR, OGR y OGE) del método solvotermal**

A partir del estudio de los precursores (GR, OGR y OGE) en el FTIR se puede observar las modificaciones en la estructura gráfica que las NG van teniendo, como en el caso del OGR y del OGE ( ver figura 15), ya que al momento que se oxida el GR, se forman los grupos de OH, C=O, C-OH, C-O-C y C-O, los cuales aparecen a los números de onda de 3172, 1726, 1362, 1226 y 1038  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, mientras que se mantiene la red gráfica y permanece la banda de C=C con un desfase respecto al GR a 1540  $\text{cm}^{-1}$ , en el OGR a 1620  $\text{cm}^{-1}$  y en el OGE a 1605  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **Figura 15.**

*Espectros FTIR de los precursores (GR, OGR y OGE) de las NG obtenidos a partir del Grafito.*





#### 4.1.5. Caracterización por espectroscopia FTIR de Nanoestructuras Grafénicas obtenidos a partir del Grafito

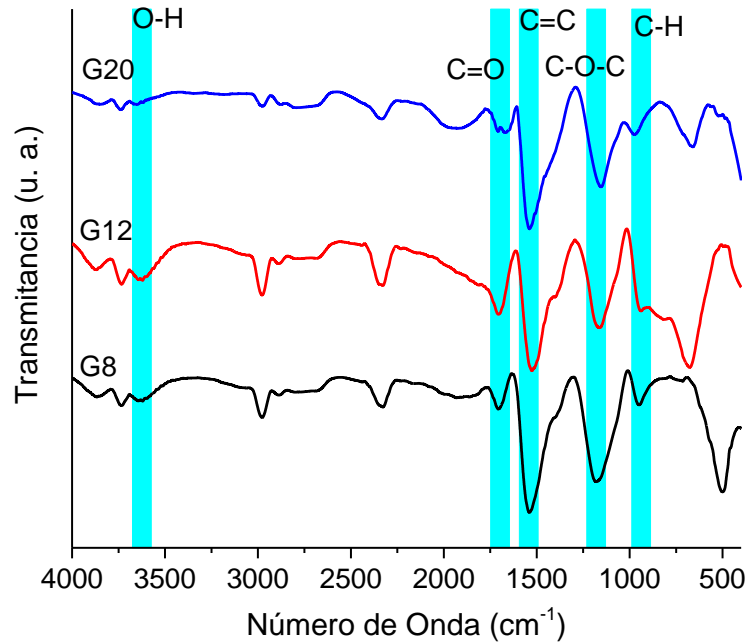
Los espectros FTIR de las NG obtenidos a partir del Grafito, G8, G12 y G20, se muestran en la figura 16, donde se logran observar bandas características de los materiales gráfenicos. A  $\sim 3630\text{ cm}^{-1}$  se observa la banda de vibración de estiramiento simétrico del grupo OH, la cual presenta una intensidad menor en comparación con las muestras de OGR y OGE, con lo que se puede denotar la pérdida de grupos oxigenados (Kim, S. y col., 2016), principalmente de grupos OH, los cuales en la reacción del método solvotérmico entre el OGE y el dimetilformamida se adhirieron a las moléculas de dimetilformamida y se liberaron en forma de agua (Bunkan, A. J. C. y col., 2015), debido a lo anterior, se observa que en las muestra G20 que fue sometida a tiempos más prolongados de reacción, el pico de los grupos OH se disminuye con claridad, como se observa en la diferencia de intensidad entre las bandas G8, G12 y G20.

En los espectros FTIR de la figura 16 se muestran las bandas características de las NG, entre  $1670 - 1710\text{ cm}^{-1}$  se muestra la banda asociada a la vibración de estiramiento del carbonilo (Lei, L., 2020); en el rango entre  $1520 - 1540\text{ cm}^{-1}$  aparece la banda de la vibración de estiramiento en el plano de átomos de carbono con hibridación  $sp^2$  (Rajender, G. & Giri, P. K., 2016); entre  $1160 - 1180\text{ cm}^{-1}$  está presente la banda de la vibración de estiramiento

asimétrico de los grupos epoxi (Lei, L., 2020) y la banda mostrada entre 946 – 976  $\text{cm}^{-1}$  señala la vibración de flexión del trans-C-H fuera del plano (Habiba, K. y col., 2013).

**Figura 16.**

*Espectros FTIR de las NG obtenidos a partir del Grafito.*



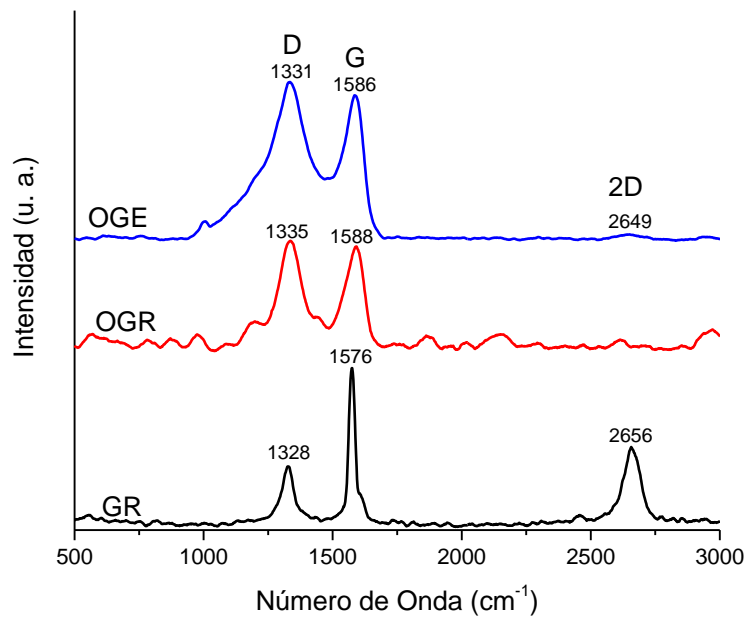
#### 4.1.6. Caracterización por espectroscopia Raman de materiales precursores (GR, OGR y OGE) del método solvotermal

Los resultados de los espectros Raman de los materiales precursores (GR, OGR y OGE) de la ruta Top – Down se observan en la figura 17. En la parte inferior se encuentra el espectro del GR presentando la banda G a 1576  $\text{cm}^{-1}$ , la cual es atribuida a la cristalinidad del material, es decir, al ordenamiento del carbón grafitico (Moghaddam, H. R., 2013, como se citó en Hernández Herrera, W. B., 2019). La banda D se observa a 1328  $\text{cm}^{-1}$  y es relacionada a los defectos en la estructura grafitica, así como el desorden en los bordes de las láminas de grafito y grafeno; las bandas G y D son de primer orden, mientras que la banda 2D, la cual es de segundo orden se encuentra localizada en 2656  $\text{cm}^{-1}$ .

En el caso del OGR las bandas D y G se localizan a 1335 y 1588  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente; respecto al OGE, las bandas se encuentran a 1331  $\text{cm}^{-1}$  (banda D) y a 1586  $\text{cm}^{-1}$  (banda G). Los corrimientos hacia una frecuencia mayor presentados en la banda D en los espectros OGR y OGE en comparación con la banda D del GR es debido a una disminución de las láminas gráficas, también se puede ver este efecto en las bandas 2D, donde la banda del OGE es menor al GR señalando una menor cantidad de capas gráficas.

**Figura 17.**

*Espectros Raman de los precursores (GR, OGR y OGE) de las NG obtenidos a partir del Grafito.*



En el caso de las bandas D y G se presentan un ensanchamiento del GR al OGR y de nuevo al OGE debido a la creación de defectos y vacancias por la reacción de oxidación (Perumbilavil, S. y col., 2015). Por otro lado, la ausencia de la banda 2D en el espectro Raman del OGR representa que todas las láminas gráficas fueron oxidadas (Dikio, E. D. y col., 2013).

Por último, el GR, OGR y OGE presentan relaciones  $I_D/I_G$  de 0.38, 1.08 y 1.1, respectivamente, con lo cual se observa el incremento del GR al OGR y OGE debido a la incorporación de grupos funcionales oxigenados a la estructura gráfica y, por ende, el desorden de esta.

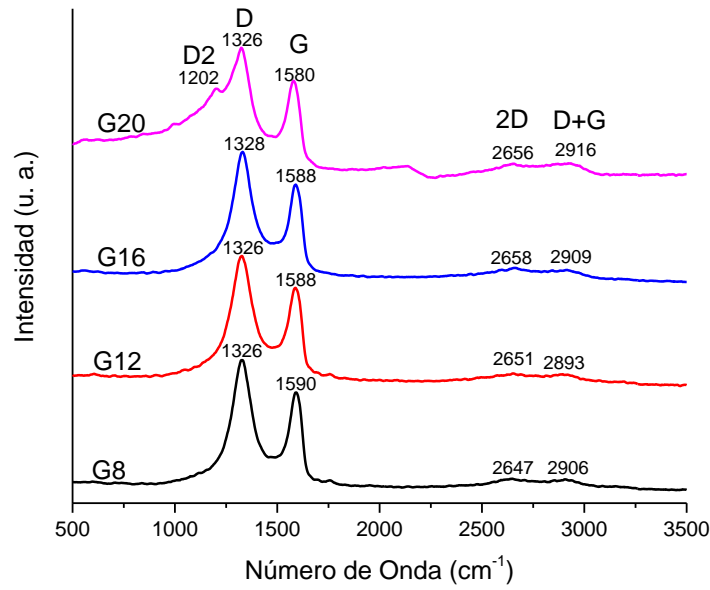
#### 4.1.7. Caracterización por espectroscopia Raman de Nanoestructuras Grafénicas obtenidos a partir del Grafito

La espectroscopia Raman de las NG obtenidos a partir del Grafito se muestra en la figura 18, donde la banda D se encuentra a  $1326\text{ cm}^{-1}$  para G8, G12 y G20 y a  $1328\text{ cm}^{-1}$  para G16; la banda G está presente a  $1590\text{ cm}^{-1}$  para el G8, a  $1588\text{ cm}^{-1}$  en las muestras G12 y G16, y a  $1580\text{ cm}^{-1}$  la de G20; por otro lado, las bandas de segundo orden 2D y D+G se localizan a  $2647$  y  $2903\text{ cm}^{-1}$  en la muestra G8,  $2651$  y a  $2893\text{ cm}^{-1}$  en G12, a  $2662$  y  $2906$   $2893\text{ cm}^{-1}$  en G16 y  $2650$  y a  $2921\text{ cm}^{-1}$  en G20. Además, la muestra G20 presenta una banda denominada D2 que está relacionada con los grupos funcionales COOH / C-OH (Rajender, G. & Giri, P. K., 2016). Por otro lado, los corrimientos en las bandas G y 2D conforme aumenta el tiempo de reacción están relacionados con el aumento de capas en las NG (Tang, B. O. y col., 2010; Ferrari, A. C. y col., 2007).

Tanto el grosor como la intensidad de las bandas de primero orden son iguales en las cuatro muestras y, por ende, presentan la misma relación  $I_D/I_G$  de 1.35. Comparando el valor de relación  $I_D/I_G$  de las NG obtenidos a partir del Grafito con el de GR, OGR y OGE se aprecia el incremento de vacancias y/o defectos generados por el Dimetilformamida (Rajender, G. y col., 2019). El incremento en la banda D es debido a que en la reacción solvotérmica, al hacerse los cortes en las láminas grafénicas, en zonas donde se tienen enlaces simples de Carbono y epoxy, se generan conversiones de una estructura tipo zigzag a una estructura mayormente tipo armchair, lo cual provoca vacancias entre en la estructura grafénica, como se mostró en la figura 4b.

#### Figura 18.

*Espectros Raman de los de las NG obtenidos a partir del Grafito.*



## 4.2. Caracterización de Nanoestructuras Gráficas obtenidos por el método hidrotérmal de carbonización incompleta

### 4.2.1. pH de Nanoestructuras Gráficas obtenidos a partir del Ácido Cítrico

Como se mencionó en la metodología de la ruta Bottom – Up, al terminar el proceso de carbonización, se depositan las NG en una solución de NaOH y antes de neutralizarla con Ácido Nítrico se midió el pH, las mediciones obtenidas son mostradas en la tabla 8. El pH varía de acuerdo al tiempo que se tiene el AC en carbonización, este efecto está relacionado a la unión de las partículas del AC y la formación de las NG, de esta manera al entrar en contacto con NaOH al tener cada vez menos AC se neutraliza menos la solución y aumenta el pH, este valor tiende al pH del NaOH de 13.

**Tabla 8.**

*pH de las muestras de NG obtenidos a partir del Ácido Cítrico antes de neutralizarse.*

Muestra	AC16	AC20	AC23	AC25	AC30	AC40	AC45	AC50
<b>pH</b>	6	7.7	11.8	12.5	12.6	12.7	12.7	12.8

#### **4.2.2. Diálisis de Nanoestructuras Grafénicas obtenidos a partir del Ácido Cítrico**

El objetivo de realizar la diálisis después de sintetizar las NG por la ruta Bottom – Up es con el fin de disminuir o retirar por completo los restos de AC y Nitrato de Sodio que quedan tras la síntesis y neutralización, pudiendo tener caracterizaciones más exactas de las NG.

Se realizaron diálisis a las muestras de NG obtenidos a partir del Ácido Cítrico con mayor tiempo de carbonización. A partir de este proceso se obtuvieron los espectros mostrados en la figura 18, donde en cada uno de estos se observa el espectro UV del interior de la membrana de diálisis al inicio y término del proceso, así como los seis espectros UV de las partes dializadas en cada cambio de agua durante 72 horas.

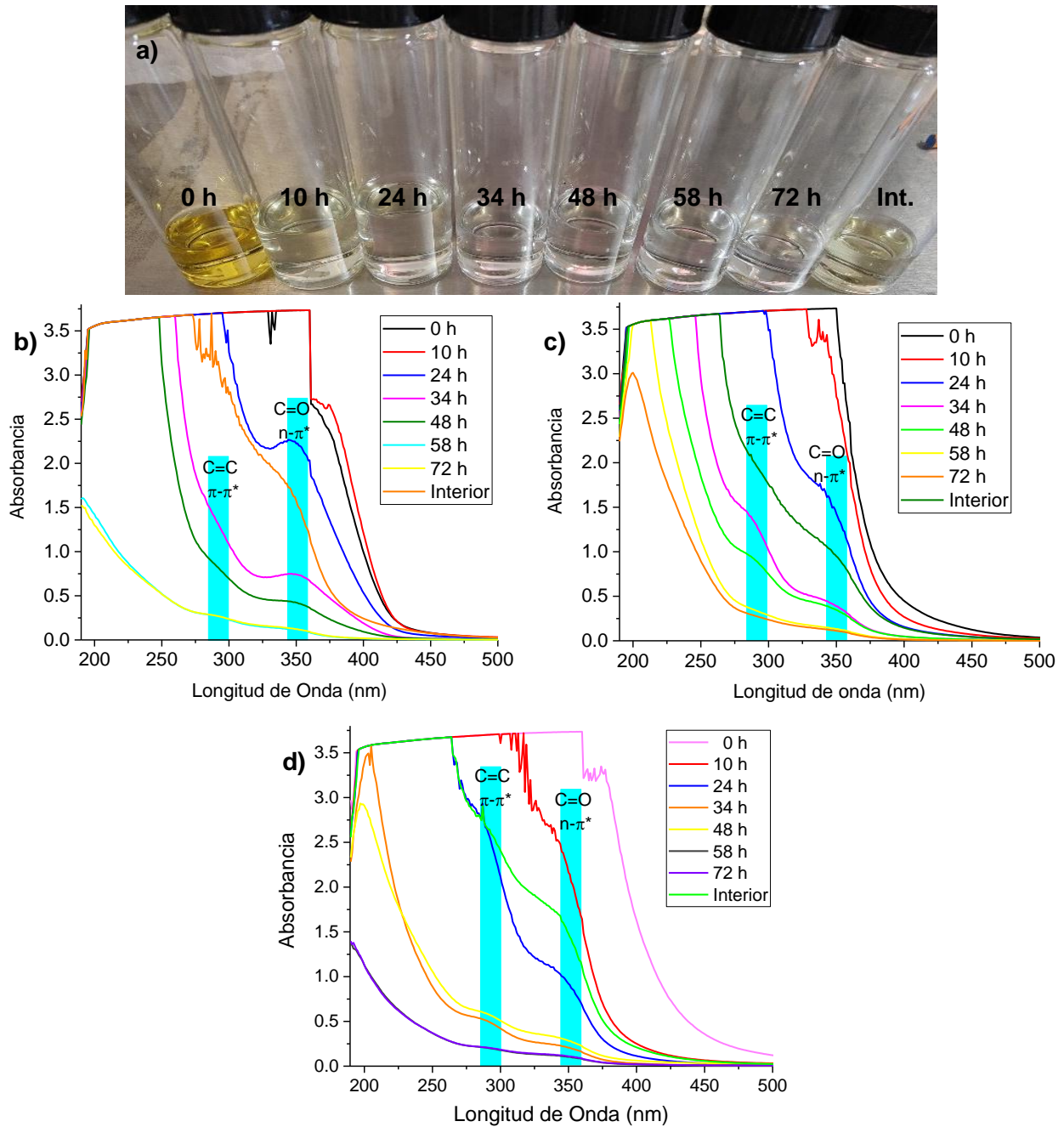
En la figura 19a se observan muestras obtenidas de cada cambio de agua con sus respectivos tiempos, además de una muestra antes de la diálisis y lo obtenido dentro de la membrana al término de las 72 h.

En las figura19 b – d se observa como disminuye la cantidad de contaminantes de la solución, a las 58 – 72 horas se restó la mayor parte de Nitrato de Sodio al no aparecer las bandas que sobresalen de los espectros y siendo en estos últimos cambios de agua donde se retira AC y NG obtenidos a partir del Ácido Cítrico más pequeños. En los espectros de 10 horas en adelante empieza a aparecer la banda del carbonilo (C=O) a 352 nm y en las muestras de 34 horas en adelante aparece la banda del anillo aromático (C=C) a 290 nm.

Cabe mencionar que en todas las muestras de cambio de agua poseen una parte de NG obtenidos a partir del Ácido Cítrico que se van retirando de acuerdo al tamaño de membrana, por lo que depende del tamaño de NG que se requiera el tamaño de membrana que se debe usar y emplear dos membranas, para poder retirar partículas más grandes y más pequeñas, ya que como se observa en el espectro del interior de la membrana aún resta contaminantes, de acuerdo a esto se podría decir que las muestras con menor cantidad de contaminantes son las muestras de 72 horas, aunque de igual forma poseen menos NG.

**Figura 19.**

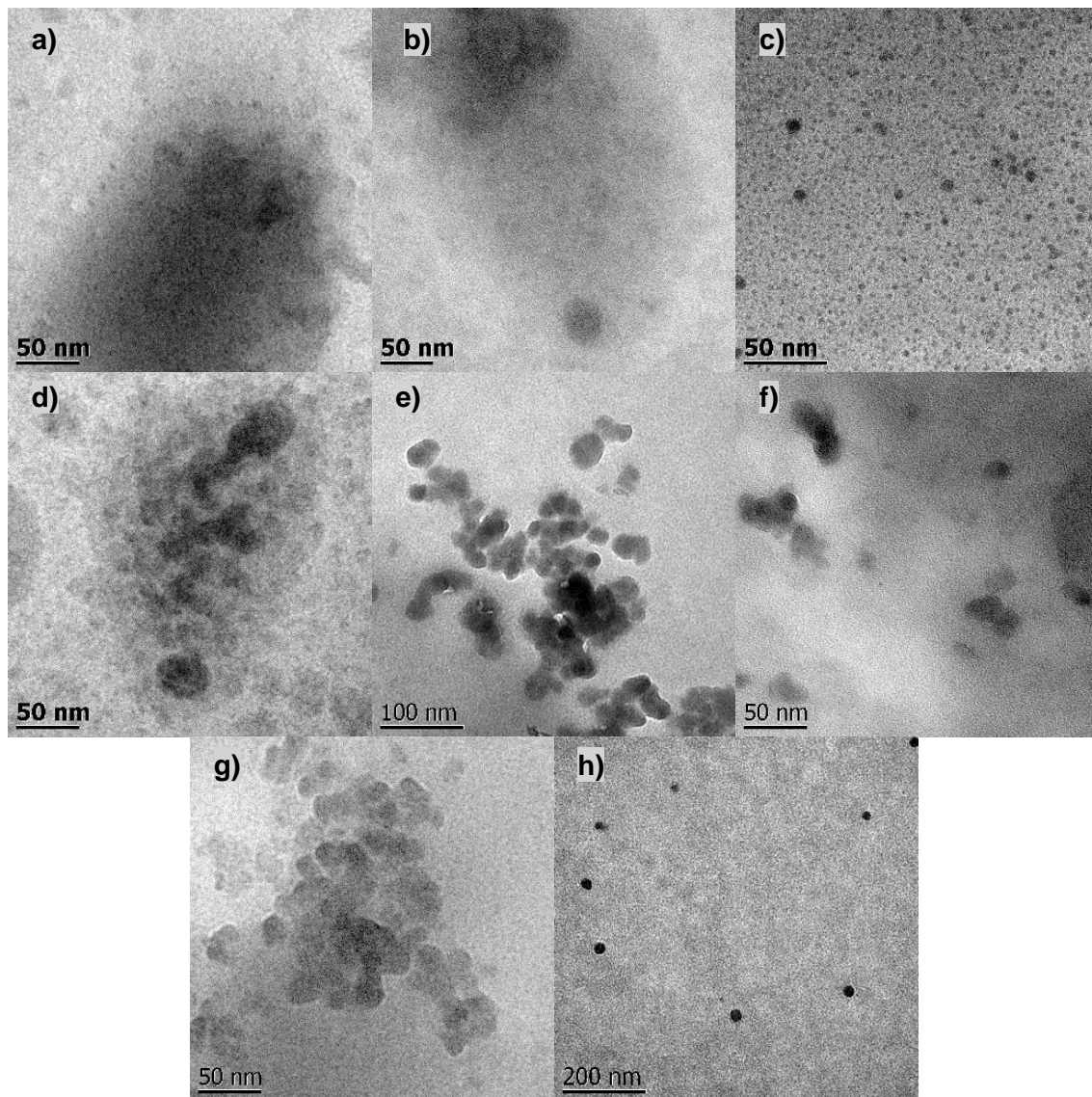
a) Muestras del interior (0 horas e interior) y del exterior de la membrana (10 – 72 horas) de la muestra AC50, b–d) Espectros UV-Vis del progreso de las diálisis de las muestras b)AC30, c)AC45, d)AC50.



#### 4.2.3. Caracterización por microscopía TEM de Nanoestructuras Gráficas obtenidos a partir del Ácido Cítrico

Figura 20.

Micrografías TEM de las muestras de NG obtenidos a partir del Ácido Cítrico sin dializar: a) AC16, b) AC20, c) AC23 y d) AC25; del exterior de la membrana a 58 horas de diálisis: e) AC30, f) AC40, g) AC45; y del interior de la membrana a 72 horas de diálisis: h) AC50.



En las micrografías obtenidas por medio del TEM mostradas en las figuras 19 a - d se puede apreciar la formación de las NG después de la síntesis por el método hidrotérmal de carbonización incompleta, de las muestras AC16 (figura 20a), AC20 (figura 20b), AC23 (figura 20c) y AC25 (figura 20d), pero debido a que están en solución, estos tienden a aglomerarse y no es posible conocer el diámetro que tiene cada uno de estos NG de manera certera.

De acuerdo con la morfología mostrada por la microscopia TEM, a partir de la figura 20 c se puede apreciar la formación de las NG, en el caso de las muestras AC16 y AC20 se



requiere de las otras técnicas de caracterización para confirmar la síntesis de NG. Con un análisis aproximado de los diámetros de las figuras 20 c y e – h donde es posible observar con mayor notoriedad las NG se puede obtener un valor aproximado de los diámetros promedios de cada muestra: 4 – 9 nm para la muestra AC23, 20 – 30 nm para el AC30, 15 – 30 nm para el AC40, 20 – 30 nm para el AC45 y 25 – 35 nm para el AC50. Como se observa en la figura 20 así como en los valores anteriormente mencionados, el tamaño de las NG es variable ya que el proceso de carbonización no controla el cambio del tamaño ya que durante la reacción las partículas de AC se siguen uniéndose entre ellas y con las NG, lo que genera una amplia variedad de tamaños de NG.

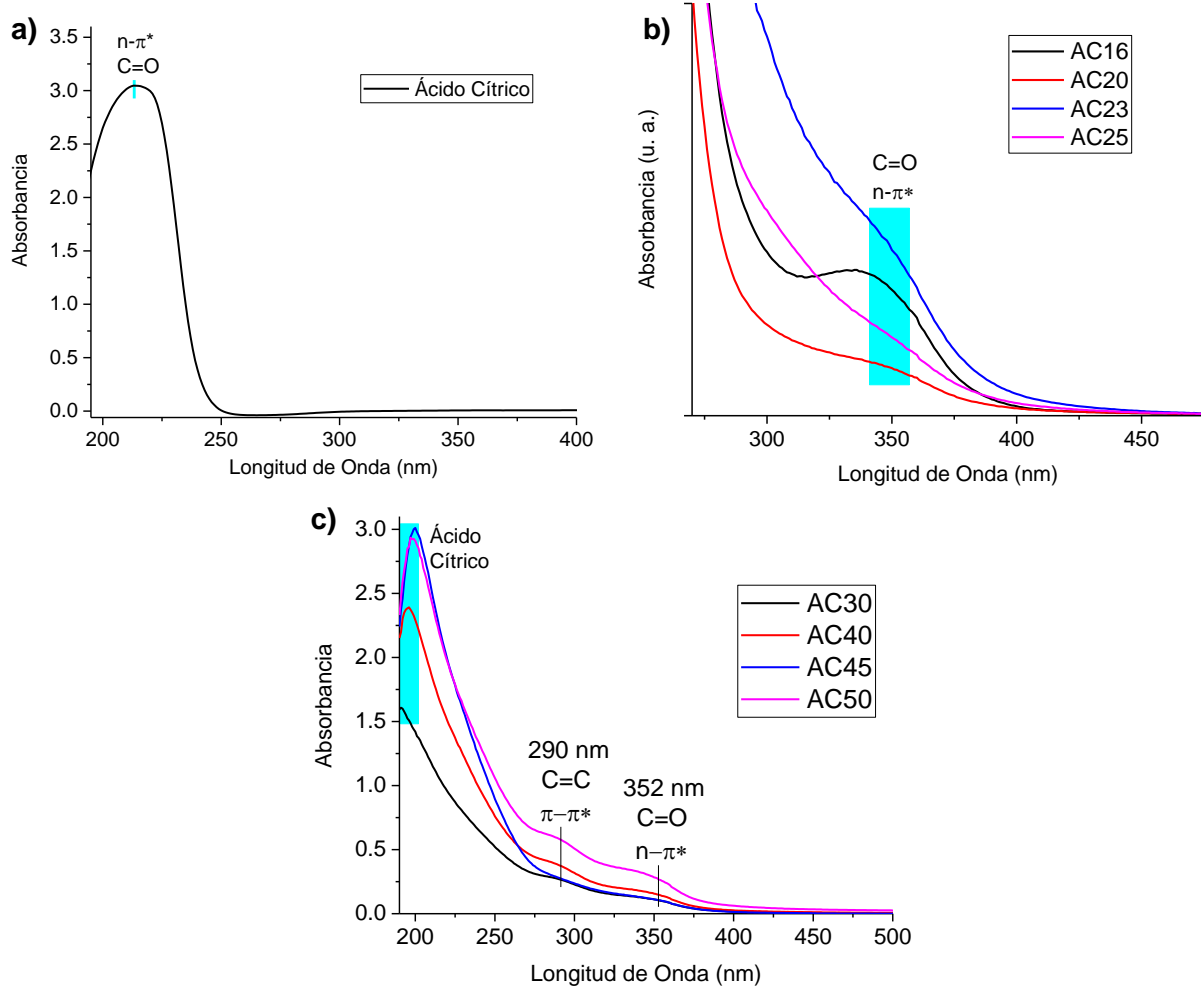
Por otro lado, en las figuras 20 e-g se puede apreciar las micrografías con un fondo más uniforme, esto puede ser debido a que estas son las muestras de los cambios de agua después de estar 58 horas en la diálisis, por lo que esas marcas provienen de los restos de solventes que queda después del proceso de síntesis; y en la figura 19h se observan las NG de la solución que quedó en el interior de membrana después de las 72 horas de diálisis de la muestra AC50, donde se muestra una menor cantidad de NG sin aglomeración y el fondo con diferentes tonalidades como en las figuras 19 a – d.

#### **4.2.4. Caracterización por espectroscopia UV-Vis de Nanoestructuras Grafénicas obtenidos a partir del Ácido Cítrico**

En la figura 21 se muestran las espectroscopias UV-Vis de los nanomateriales involucrados en la ruta de Bottom – Up, el precursor (AC), de las muestras sin diálisis (AC16, AC20, AC23 y AC25) y de las muestras AC30, AC40, AC45 y AC50 obtenidas del cambio de agua tras 58 horas de diálisis. En la figura 21a se muestra el espectro del material precursor de las NG obtenidos a partir del Ácido Cítrico, el AC, en donde se puede observar la banda característica de este material, debida a la transición  $n-\pi^*$  del grupo carbonilo del ácido carboxílico a 214 nm; en la figura 21b se aprecian los espectros de las muestras de NG obtenidos a partir del Ácido Cítrico que no se dializaron (AC16, AC20, AC23 y AC25), en los cuales se denota la transición  $n-\pi^*$  debido al enlace C=O, con valores de longitud de onda cercanos a los 350 nm; y en la figura 21c se muestran las de NG obtenidos a partir del Ácido Cítrico con diálisis (AC30, AC40, AC45, AC50), de los cuales fue tomado como muestra el agua donde se encontraba la membrana de diálisis a las 58 horas del proceso.

**Figura 21.**

*Espectros UV-Vis de a) Ácido Cítrico, b) NG obtenidos a partir del Ácido Cítrico sin dializar, c) NG obtenidos a partir del Ácido Cítrico dializado (exterior de la membrana a 58 horas).*



La diferencia de los espectros de la figura 21c con respecto a los de la figura 21b es que en estos espectros de UV-Vis se puede observar la banda mencionada en el párrafo anterior, además de la banda a 290 nm de C=C, la cual representa la transición  $\pi-\pi^*$  de las NG. A partir de esto se puede notar que al reducir la cantidad de contaminantes que tienen las soluciones de NG obtenidos a partir del Ácido Cítrico se puede apreciar la banda de C=C que aparece posterior a la diálisis del nanomaterial, que junto con la banda del carbonilo nos sirve para comprobar la formación de las NG.

Por otro lado, la variación que se presenta entre los tamaños de absorción se debe a dos aspectos, el primero es la formación de más enlaces C=C y C=O con respecto al aumento

del tiempo de reacción y también, debido a las concentraciones de las sustancias presentes en las soluciones, especialmente de las NG, ya que tienden a aglomerarse.

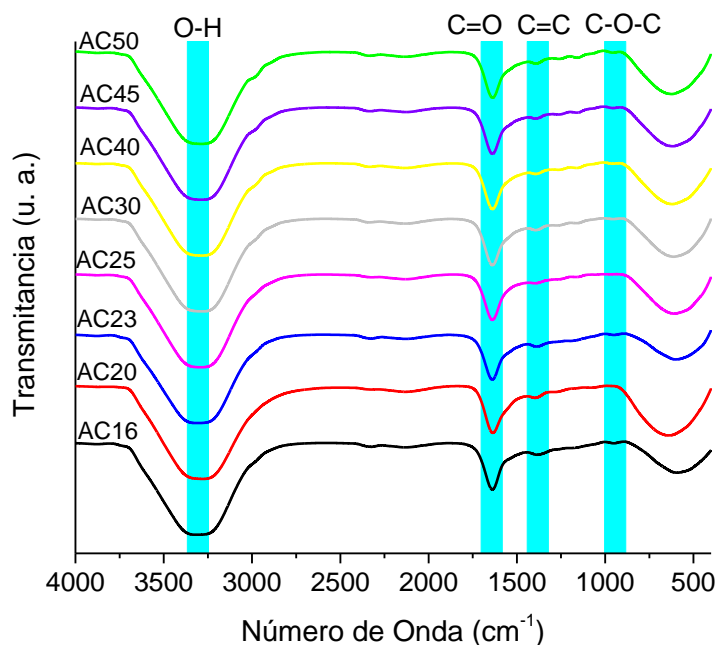
#### **4.2.5. Caracterización por espectroscopia FTIR de Nanoestructuras Grafénicas obtenidos a partir del Ácido Cítrico**

Los espectros FTIR de las NG obtenidos a partir del Ácido Cítrico se muestran en la figura 22. La banda correspondiente a la vibración del estiramiento del grupo epoxi está presente a  $\sim 950\text{ cm}^{-1}$ , así mismo, entre  $1380 - 1395\text{ cm}^{-1}$  se encuentra la banda de la vibración del anillo aromático, el estiramiento del carbonilo se muestra a  $\sim 1637\text{ cm}^{-1}$  y en  $3315\text{ cm}^{-1}$  está la banda de la vibración del grupo OH; considerando esta última banda mencionada, se puede apreciar en la figura 21 que el ancho de la señal disminuye conforme se incrementa el tiempo de reacción del método hidrotermal de carbonización incompleta.

En los espectros FTIR de las NG obtenidos a partir del Ácido Cítrico sobresale más la banda de vibración del grupo OH y del carbonilo en comparación con la banda mencionada mostrada en los espectros FTIR de las NG obtenidos a partir del Grafito, esto debido al método de síntesis de la ruta Bottom – Up (hidrotermal de carbonización incompleta), con el cual se mantienen los grupos oxigenados del AC carbonizado de modo incompleto (More, M. P. y col., 2018) y que en la solución están mezclados con dos compuestos que poseen grupos OH, el AC (Xu, D. y col., 2019) y el Nitrato de Sodio (Trivedi, M. K., 2015). Aunado a esto se presenta una ligera variación en el estiramiento del carbonilo, esto debido a que al incrementar el tiempo de reacción se reducen los grupos carboxilo y aumenta la cantidad de grupos carbonilo (Wang, S. y col., 2014).

#### **Figura 22.**

*Espectros FTIR de las NG obtenidos a partir del Ácido Cítrico.*



#### 4.2.6. Caracterización por espectroscopia Raman de Nanoestructuras Grafénicas obtenidos a partir del Ácido Cítrico

En la figura 23a se pueden observar los espectros Raman de las NG obtenidos a partir del Ácido Cítrico de las muestras AC23, AC30, AC40, AC45 y AC50, en la figura 23a se muestra un acercamiento al espectro Raman en la región entre 1130 – 1820  $\text{cm}^{-1}$  donde se pueden observar más claramente las bandas D y G; y en la tabla 9 se muestran las bandas D, G y del grupo OH de cada una de las muestras (AC23, AC30, AC40, AC45 y AC50) de las NG obtenidos a partir del Ácido Cítrico.

En la banda G se puede observar que al incrementar el tiempo aumenta la intensidad de la banda lo cual está relacionado con el incremento de enlaces C=C (Wang, S. y col., 2015). En la banda G se presentan muchas variaciones que están relacionadas a los compuestos presentes en la solución. Los espectros Raman de las NG obtenidos a partir del Ácido Cítrico presentan alteraciones al estar en solución junto con los restos del AC y el Nitrato de Sodio, principalmente se puede observar en las bandas características de primer orden, pero un cálculo de la relación  $I_D/I_G$  no podría ser certero, además, no se aprecian las bandas de segundo orden ni la banda D del espectro Raman de la muestra AC30.

**Figura 23.**

a) Espectros Raman de las NG obtenidos a partir del Ácido Cítrico, b) Acercamiento en el espectro Raman a la región de las bandas D y G

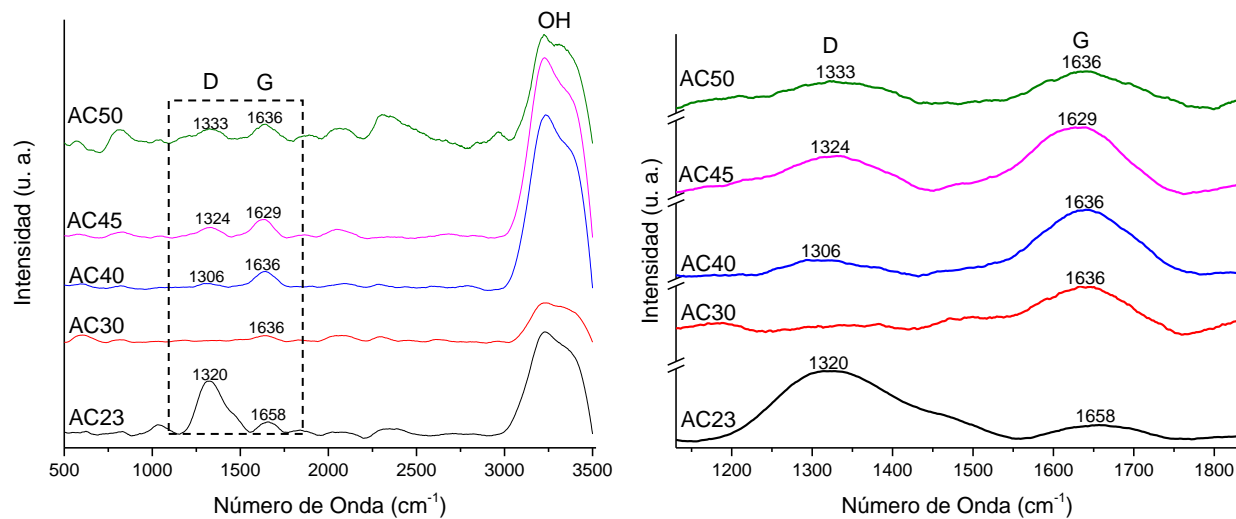


Tabla 9.

Concentrado de las posiciones de las bandas D y G, así como del grupo OH de las NG obtenidos a partir del AC.

Muestra	Posición banda D (cm <sup>-1</sup> )	Posición banda G (cm <sup>-1</sup> )	Posición grupo OH (cm <sup>-1</sup> )
AC23	1320	1658	3229
AC30	–	1636	3229
AC40	1306	1636	3233
AC45	1324	1629	3228
AC50	1333	1636	3225

### 4.3. Análisis comparativo de la estructura y las características morfológicas en función del tiempo de reacción y del método de síntesis

Los resultados obtenidos en las caracterizaciones realizadas se concentraron en la tabla 10, donde se muestran los diámetros promedio de las NG obtenidos a partir de la microscopia de TEM, las bandas de absorción producidas a través de la espectroscopia UV-Vis,

la posición e intensidad de los grupos funcionales obtenidos por la espectroscopia FTIR y las posiciones de las bandas D y G que se consiguieron en la espectroscopia Raman.

**Tabla 10.**

*Cuadro de resultados obtenidos por las caracterizaciones de las NG obtenidos por el método solvotérmico e hidrotermal de carbonización incompleta.*

Muestra	Diámetro NG (nm)	Bandas absorción (nm)	Posición (cm <sup>-1</sup> ) e intensidad grupos funcionales				Posición banda D (cm <sup>-1</sup> )	Posición banda G (cm <sup>-1</sup> )
			C-O-C	C=C	C=O	OH		
<b>G8</b>	31.64 ± 5.89	C=C 275 C=O 355	1178 alta	1539 muy alta	1706 baja	3643 muy baja	1326	1580
<b>G12</b>	2.86 + 0.73		1162 alta	1526 muy alta	1706 baja	3641 muy baja	1328	1588
<b>G16</b>	2.86 + 0.73		–	–	–	–	1326	1588
<b>G20</b>	–		1154 alta	1539 muy alta	1706 baja	3656 muy baja	1326	1590
<b>AC16</b>	–	C=C 290 C=O 352	951 muy baja	1385 muy baja	1639 media	3316 alta	–	–
<b>AC20</b>	–		958 muy baja	1396 muy baja	1636 media	3291 alta	–	–
<b>AC23</b>	2 – 8		950 muy baja	1389 muy baja	1639 media	3302 alta	1320	1658
<b>AC25</b>	–		963 muy baja	1398 muy baja	1638 media	3291 alta	–	–
<b>AC30</b>	20 – 30		955 muy baja	1393 muy baja	1638 media	3291 alta	–	1636
<b>AC40</b>	15 – 30		955 muy baja	1394 muy baja	1638 media	3294 alta	1306	1636
<b>AC45</b>	20 – 30		954 muy baja	1394 muy baja	1638 media	3291 alta	1324	1629

<b>AC50</b>	25 – 35		954 muy baja	1393 muy baja	1637 media	3292 alta	1333	1636
-------------	---------	--	--------------------	---------------------	---------------	--------------	------	------

De acuerdo con los resultados recabados se puede decir que los pros y contras de las NG obtenidos a partir del Grafito por el método solvotérmico son:

Pros:

- Con el aumento del tiempo de reacción de 8 a 12 horas disminuye el tamaño de las NG aproximadamente en un 90%.
- En la estructura de las NG disminuyen la cantidad de grupos oxigenados disminuye, lo cual provoca que la distancia en los enlaces C-C sea más corta, lo que beneficia al movimiento de electrones y baja la resistencia (Li, Y. y col., 2017), esto puede ser útil en aplicaciones como dispositivos electrónicos y de almacenamiento de energía.
- No requiere procesos extras para la obtención de las NG.
- El aumento del tiempo de reacción no afecta en los grupos principales presentes en la estructura de las NG, los cuales son C=C y C=O, los enlaces del anillo aromático y el carbonilo, respectivamente; además de que se presenta un ligero cambio en la cantidad de láminas de las NG.

Contras:

- Los tiempos de reacción de la síntesis son extensos.
- El método de síntesis genera vacancias en la estructura gráfica por presentar los dos tipos de estructura, armchair y zigzag.
- Las NG tienden a perder su forma circular con el aumento del tiempo de reacción.
- Este tipo de NG tiende a dispersar en una solución durante cortos tiempos y posterior a eso se asientan en el fondo.

Mientras que los pros y contras de las NG obtenidos a partir del Ácido Cítrico por el método hidrotermal de carbonización incompleta son:

Pros:

- En el método de síntesis se emplean tiempos cortos de reacción y no se utilizan solventes en la reacción.
- La presencia de una mayor cantidad de grupos oxigenados le permite una mayor interacción con otros compuestos, lo que resulta beneficioso para dopar a las NG, lo cual aumenta sus aplicaciones relacionadas de fotoluminiscencia, adsorción y de atracción con metales pesados.
- A partir del método de purificación se pueden separar las NG de un tamaño determinado.
- El aumento en el tiempo de reacción mejora la estructura grafénica, ya que aumenta la cantidad de enlaces C=C.

Contras:

- Para separar las NG de los contaminantes se requieren métodos de purificación como membranas de diálisis, rotavapor y/o liofilización.
- El tener más grupos oxigenados provoca aglomeraciones en las soluciones.
- No hay control del tamaño de NG de acuerdo a la variación del tiempo de reacción de síntesis.



# **CAPITULO V.**

# **CONCLUSIONES**

## 5. Conclusiones

En este trabajo fueron sintetizados NG por medio de las dos rutas posibles, por un lado, en la ruta Top – Down empezando con el GR como precursor, pasando por el OGR con el método Hummers modificado, después OGE con un baño ultrasónico y finalmente NG obtenidos a partir del Grafito con el método solvotérmico y el Dimetilformamida como solvente; por otro lado, en la ruta Bottom – Up utilizando el AC como precursor, empleando el método de carbonización incompleta para la síntesis de NG obtenidos a partir del Ácido Cítrico y al final se usaron membranas de diálisis para la disminución del AC y Nitrato de Sodio de las muestras.

De los resultados del TEM se puede deducir que el tiempo de síntesis en ambas rutas influye en la morfología de las NG, en el caso del método solvotérmico de la ruta Top – Down al incrementar el tiempo de 8 a 16 horas en el horno a 200 °C y en interacción con el Dimetilformamida disminuye el diámetro, tiende a perder la forma circular y aumenta su área superficial, mientras que en el método de carbonización incompleta de la ruta Bottom – Up al incrementar el tiempo de 16 a 50 minutos en el horno a 200 °C aumenta el diámetro y la cantidad de capas, aunque al continuar con la reacción de unión de partículas de AC se genera un rango mayor de diámetros y de cantidad de capas en las NG.

De acuerdo con los resultados de la espectroscopia UV-Vis de las NG obtenidos a partir del Grafito se hace notar que aparecen las mismas bandas que en el OGE y OGR con la diferencia de que tienen un aumento en la longitud de onda, lo que viene relacionado a la disminución de las transiciones. En relación a los espectros UV de las NG obtenidos a partir del Ácido Cítrico tienen valores similares en las bandas del C=C y C=O a los del NG obtenidos a partir del Grafito, aunque en este caso, tiene una banda extra en ~210 nm proveniente del precursor AC, todo esto en las muestras dializadas; en las muestras sin diálisis solo se permite observar la banda del carbonilo ya que las bandas del Nitrato de Sodio son más intensas y no permiten apreciar la otra banda.

Se puede observar la diferencia en la espectroscopia FTIR entre las muestras de OGE y de NG obtenidos a partir del Grafito que disminuye la banda de los OH, lo cual es atribuido a la pérdida de grupos oxigenados en la reacción del método solvotérmico y a su vez esto también se ve reflejado en la pérdida de masa de aproximadamente 40 – 45% que se observó al pesar las NG obtenidos a partir del Grafito en relación a la masa que se obtuvo al pesar la muestra del OGE antes de la reacción solvotérmico. Por otro lado, en los espectros FTIR del

NG obtenidos a partir del Ácido Cítrico se encuentra presente con alta intensidad la banda OH, que mantuvo de la reacción entre las moléculas de AC, además de los restos que mantiene en la solución del precursor AC y del Nitrato de Sodio, aunque esta banda disminuye con el aumento de tiempo de síntesis y se incrementa ligeramente la banda del C=O.

El espectro Raman de las NG obtenidos a partir del Grafito muestra las bandas características de las NG, la banda D en  $\sim 1326\text{ cm}^{-1}$ , representativa del desorden en las láminas grafénicas, que en el caso del método solvotérmico se nota pronuncia por el cambio en la estructura gráfica de zigzag a armchair y en la muestra de mayor tiempo de reacción se denota un hombro en la banda D, atribuido a los grupos carboxilo presente en los bordes; la banda G en  $\sim 1588\text{ cm}^{-1}$  atribuida a las estructuras gráficas; la banda 2D, también denominada G' en  $\sim 2650\text{ cm}^{-1}$  presente en los espectros de materiales de carbono con hibridación  $sp^2$ . Además, se puede notar que las variaciones en el tiempo de reacción del método solvotérmico no genera variaciones en la relación  $I_D/I_G$  de 1.35.

En el espectro Raman de las NG obtenidos a partir del Ácido Cítrico se muestran las bandas características D y G en  $\sim 1320\text{ cm}^{-1}$  y  $\sim 1636\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, en el caso de esta última banda mencionada se nota un aumento en la intensidad por el incremento de los enlaces C=C; además se muestra una banda en  $\sim 3230\text{ cm}^{-1}$ , relacionada con el OH que proviene del Nitrato de Sodio presente en la solución. En las muestras de NG obtenidos a partir del Ácido Cítrico no se calculó la relación  $I_D/I_G$  debido a la presencia de los contaminantes en la solución que pudieron haber causado alteraciones en las intensidades, así como desfases en las bandas mostradas.

Es a partir de los resultados obtenidos en las pruebas de caracterización realizadas, así como la comparación con los datos de la literatura, que se infiere que las NG sintetizadas pueden ser PCG, siendo únicamente falta la caracterización por Luminiscencia para confirmar esta afirmación, aunque debido al tamaño del diámetro mayor a 10 nm es posible que no se pueda observar este efecto.

Por los resultados experimentales mostrados de las NG obtenidos a partir del Ácido Cítrico es recomendable el uso de dos membranas de diálisis para poder separar primero el Nitrato de Sodio con una membrana de 8-12 kDa y después una menor a 3 kDa para separar el AC de las NG, el tamaño de las membranas de diálisis es variable de acuerdo al tamaño de NG que se requiera; o el uso de algún otro método de purificación.

En general las ventajas de las NG obtenidos a partir del Grafito son la obtención del nanomaterial en forma sólida, se puede disminuir el tamaño de manera controlada; como desventaja se tiene la duración de más de una semana para sintetizar las NG obtenidos a partir del Grafito desde el GR y el empleo de algunas horas para el método solvotérmico, la reacción solvotérmica genera vacancias en la estructura grafénica y de acuerdo a la aplicación que se le quiera dar las NG sintetizados por esta ruta presentan pocos grupos oxigenados.

En el caso de las NG obtenidos a partir del Ácido Cítrico las ventajas son la síntesis del material en minutos, al utilizar la carbonización incompleta, no modifica la estructura de las NG mientras aumenta el tamaño y la cantidad de capas, de acuerdo a la aplicación puede ser beneficioso para la unión con otros elementos o compuestos el tener mayor cantidad de grupos oxigenados en comparación con las NG obtenidos a partir del Grafito; como desventaja se tiene que el incremento del tamaño y de la cantidad de capas no es controlado, las NG se obtienen en solución ,y por lo tanto, que se requiere el uso de algún método de purificación, como el uso de membranas de diálisis para la separación de los contaminantes y a su vez, poder obtener las NG de forma sólida, la cantidad obtenida de NG obtenidos a partir del Ácido Cítrico varía de acuerdo al tamaño de membrana seleccionado.

## REFERENCIAS

- Abbas, A., Mariana, L. T., Phan, A. N. (2018). Biomass-waste derived graphene quantum dots and their applications. *Carbon*. 140, 77-99.
- Babazadeh, S., Moghaddam, P. A., Keshipour, S., Mollazade, K. (2020). Colorimetric sensing of imidacloprid in cucumber fruits using a graphene quantum dot/Au (III) chemosensor. *Scientific Reports*. 10
- Baig, N., Kammakakam, I., Falath, W. (2021). Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress and challenges. *Materials Advances*. 2. 1821-1871.
- Botas Velasco, C. (2013). Síntesis y Caracterización de Materiales Grafénicos. Tesis Doctoral. España
- Bressi, V., Ferlazzo, A., Iannazzo, D., Espro, C. (2021). Graphene Quantum Dots by Eco-Friendly Green Synthesis for Electrochemical Sensing: Recent Advances and Future Perspectives. *Nanomaterials*. 11(5).
- Bunkan, A. J. C., Hetzler, J., Mikoviny, T., Wisthaler, A., Nielsen, C. J., Olzmann, M. (2015). The reactions of N-methylformamide and N,N-dimethylformamide with OH and their photo-oxidation under atmospheric conditions: experimental and theoretical studies. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 17 (10). 7046-7059.
- Calle Kantuta, G. N. (2010). Nanotecnología Conceptos Generales. 7-9
- Cayuela, A., Soriano, M. L., Carrillo Carrión, C., Valcárcel, M. (2016). Semiconductor and carbon-based fluorescent nanodots: the need for consistency. *Chemical Communication*. 52. 1311-1326.
- Dikio, E. D., Thema, F. T., Farah, A. M., Shooto, N. D. (2013). One-step reduction, characterization and magnetic behaviour of exfoliated graphene oxide. *Materials Science-Poland*. 31(1). 59-64.
- Dong, Y., Shao, J., Chen, C., Li, H., Wang, R., Chi, Y., Lin, X., Chen, G. (2012). Blue luminescent graphene quantum dots and graphene oxide prepared by tuning the carbonization degree of citric acid. *Carbon*. 50. 4738-4743

- Facure, M. H. M., Schneider, R., Mercante, L. A., & Correa, D. S. (2020). A review on graphene quantum dots and their nanocomposites: from laboratory synthesis towards agricultural and environmental applications. *Environmental Science: Nano*, 7(12), 3710–3734.
- Ferrari, A.C., Meyer, J. C., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., Piscanec, S., Jiang, D., Novoselov, K. S., Roth, S., Geim, A. K. (2006). Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Physical Review Letters*. 97.
- Fontana, M. D., Mabrouk, K. B., Kauffman, T. H. (2013). Raman probe of pollutants in water: measurements process. 4<sup>th</sup> Imeko TC19 Symposium on Environmental Instrumentation and Measurements Protecting Environment, Climate Changes and Pollution Control.
- Ganganboina, A. B. & Doong, R. A. (2019). Graphene Quantum Dots Decorate Gold-Polyaniline Nanowire for Impedimetric Detection of Carcinoembryonic Antigen. *Scientific Reports*. 9.
- Garrido Martínez, E. (2017). Preparación de nuevos nanocomposites multifuncionales de matriz epoxy basados en el empleo de materiales grafénicos. Tesis Doctoral. España.
- Georgakilas, V., Perman, J. A., Tucek, J., Zboril, R. (2015). Broad Family of Carbon Nanoallotropes: Classification, Chemistry, and Applications of Fullerenes, Carbon Dots, Nanotubes, Graphene, Nanodiamonds, and Combined Superstructures. *Chemical Reviews*, 115(11). 4744-4822.
- Ghaffarkhah, A., Hoseeini, E., Kamkar, M., Sehat, A. A., Dordanihaghighi, S., Allahbakhsh, A., van der Kuur, C., Arjmand, M. (2021). Synthesis, Applications, and Prospects of Graphene Quantum Dots: A Comprehensive Review. *Small*.
- Ghosh, D., Sarkar, K., Devi, P., Kim, K. H., Kumar P. (2021). Current and future perspectives of carbon and graphene quantum dots: From synthesis to strategy for building optoelectronic and energy devices. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 135.

- González Velázquez, V. J. (2015). *Nanomateriales de Carbono, síntesis, funcionalización y aplicaciones (tesis doctoral)*. España.
- Habiba, K., Makarov, V. I., Avalos, J., Guinel, M. J. F., Weiner, B. R., Morell, G. (2013). Luminiscent graphene quantum dots fabricated by pulsed laser synthesis. *Carbon*. 64. 341-350
- Hernández Gervacio, C. & Quiroz Ceballos, D.M. (2015). "Grafeno: Estado del Arte" (tesis de maestría). Centro de Investigación de Materiales Avanzados, S.C. México.
- Hernández Herrera, W. B. (2019). *Síntesis y caracterización de propiedades térmicas, ópticas y reológicas de nanofluidos base agua/etilenglicol conteniendo óxido de grafeno y puntos cuánticos de grafeno (tesis de maestria)*. Tecnológico Nacional de México / I. T. Querétaro. México.
- Kim, S., Choi, K., Park, S. (2016). Solvothermal reduction of graphene oxide in dimethylformamide. *Solid State Sciences*. 61. 40-43.
- Kolahalam, L A., Kasi Viswanath, I.V., Diwakar, B. S., Govindh, B., Reddy, V., Murthy, Y.L.N. (2019). Review on nanomaterials: Synthesis and applications. *Materials Today: Proceedings*. 18. 2182-2190.
- Kundu, S. & Pillai, V. K. (2019). Synthesis and characterization of graphene quantum dots. *Physical Sciences Reviews*. 5(4).
- Lee, S. H., Kim, D. Y., Lee, J., Lee, S. B., Han, H., Kim, Y. Y., Park, O. O. (2019). Synthesis of single-crystalline hexagonal graphene quantum dots from solution chemistry. *Nano Letters*. 19. 5437-5442.
- Li L. (2020). Graphene Oxide: Graphene Quantum Dot Nanocomposite for Better Memristic Switching Behaviors. *Nanomaterials*. 10(8).
- Li, Q., Noffke, B., Liu, Y., Li, L. (2015). Understanding fundamental processes in carbon materials with well-defined colloidal graphene quantum dots. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 20. 346-353

- Li, Q., Long, S., Liu, Q., Lv, H., Liu, M. (2017). Resistive Switching Performance Improvement via Modulating Nanoscale Conductive Filament, Involving the Application of Two-Dimensional Layered Materials. *Small*. 13.
- Loryuenyong, V., Totepvimarn, K., Eimburanapratat, P., Boonchompoo, W., Buasri, A. (2013). Preparation and Characterization of Reduced Graphene Oxide Sheets via Water-Based Exfoliation and Reduction Methods. *Advances in Materials Science and Engineering*.
- More, M. P., Lohar, P. H., Patil, A. G., Patil, P. O., Deshmukh, P. K. (2018). Controlled synthesis of blue luminescent graphene quantum dots from carbonized citric acid: Assessment of methodology, stability, and fluorescence in an aqueous environment. *Materials Chemistry and Physics*. 220. 11-22.
- Pérez Mas, A. M. (2017). Diseño y optimización de la estructura y propiedades de materiales grafénicos (tesis doctoral). España
- Perumbilavil, S., Sankar, P., Rose, T. P., Philip, R. (2015). White light Z-scan measurements of ultrafast optical nonlinearity in reduced graphene oxide nanosheets in the 400–700 nm region. *Applied Physics Letters*. 107
- Pratiwi, R. A. & Nandiyanto, A. B. P. (2021). How to Read and Interpret UV-VIS Spectrophotometric Results in Determining the Structure of Chemical Compounds. *Indonesian Journal of Educational Research and Technology*. 2(1).
- Qu, D., Zheng, M., Du, P., Zhou, Y., Zhang, L., Li, D., Tan, H., Zhao, Z., Xied, Z., Sun, Z. (2013). Highly luminescent S, N co-doped graphene quantum dots with broad visible absorption bands for visible light photocatalysts. *Nanoscale*. 5. 12272-12277
- Raghav, S., Kumar Yadav, P., Kumar, D. (2020). Nanotechnology for a sustainable future. En Hussain, C. M. (Ed.), *Handbook of Nanomaterials for Manufacturing Applications*. 465–492. Elsevier.
- Rajender, G., Choudhury, B., Giri, P. K. (2017). In situ decoration of plasmonic Au nanoparticles on graphene quantum dots-graphitic carbon nitride hybrid and evaluation of its visible light photocatalytic performance. *Nanotechnology*. 28(39)



- Rajender, G. & Giri, P. (2016). Formation mechanism of graphene quantum dots and their edge state conversion probed by photoluminescence and Raman spectroscopy. *Journal of Materials Chemistry C*. 4. 10852-10865.
- Rajender, G., Goswami, U., Giri, P. K. (2019). Solvent dependent synthesis of edge-controlled graphene quantum dots with high photoluminescence quantum yield and their application in confocal imaging of cancer cells. *Journal of Colloid and Interface Science*. 541. 387-398
- Reshma, V. G., Mohanan, P. V. (2019). Quantum dots: Applications and safety consequences. *Journal of Luminescence*. 205. 287-298.
- Rodríguez González, C., Vasilievna Kharissova, O. (2008). Propiedades y aplicaciones del grafeno. *Ingenierías*. 11(38). 17 – 23
- Sánchez Solís, A. I. (2016). Síntesis y Caracterización de Puntos Cuánticos de PbSe con Aplicaciones en celdas Fotovoltaicas con configuración FTO/TiO<sub>2</sub>/CdS/PbSe/ZnS (Tesis de Maestría). México
- Shaari, N., Kamarudin, S. K., Bahru, R. (2020). Carbon and graphene quantum dots in fuel cell application: An overview. *International Journal of Energy Research*. 1-29
- Shen, J., Zhu, Y., Yang, X., Li, C. (2012). Graphene quantum dots: emergent nanolights for bioimaging, sensors, catalysis and photovoltaic devices. *Chemistry Community*. 48. 3686-3699.
- Shi, B., Zhang, L., Lan, C., Zhao, J., Su, Y, Zhao, S. (2015). One-pot Green synthesis of oxygen-rich nitrogen-doped graphene quantum dots and their potential application in pH-sensitive photoluminescence and detection of mercury (II) ions. *Talanta*. 142. 131-139.
- Shin, Y., Park, J., Hyun, D., Yang, J., Lee, J. H., Kim, J. H., Lee, H. (2013). Acid-free and Oxone Oxidant-assisted Solvothermal Synthesis of Graphene Quantum Dots using Various Natural Carbon Materials as Resources. 1(3). 1-5
- Song, S. H., Jang, M. H., Chung, J., Jin, S. H., Kim, B. H., Hur, S. H., Yoo, S., Cho, Y. H., Jeon, S. (2014). Highly Efficient Light-Emitting Diode of Graphene Quantum Dots

Fabricated from Graphite Intercalation Compounds. *Advanced Optical Materials*. 1-11.

Sunderrajan, S., Rose Miranda, L., Pennathur, G. (2018). Improved stability and catalytic activity of graphene oxide/chitosan hybrid beads loaded with porcine liver esterase. *Preparative Biochemistry and Biotechnology*.

Szybowicz, M., Nowicka, A. B., Dychalska, A. (2018). Characterization of Carbon Nanomaterials by Raman Spectroscopy. *Characterization of Nanomaterials*.

Tang, B., Guoxin, H., Gao, H. (2010). Raman Spectroscopic Characterization of Graphene. *Applied Spectroscopy Reviews*. 45(5). 369–407.

Tang, L., Ji, R., Cao, X., Lin, J., Jiang, H., Li, X., Teng, K, S., Luk, C. M., Zeng, S., Hao, J., Lau, S. P. (2012). Deep Ultraviolet Photoluminescence of Water-Soluble Self-Passivated Graphene Quantum Dots. *ACS Nano*. 6(6). 5102-5110.

Tang, L., Ji, R., Li, X., Bai, G., Liu, C. P., Hao, J., et al. (2014). Deep ultraviolet to near-infrared emission and photoresponse in layered N-doped graphene quantum dots. *ACS Nano* 8, 6312–6320.

Tian, R., Shong, S., Wu, J., Jiang, W., Shen, J., Jiang, W., Wang, T. (2016). Solvothermal method to prepare graphene quantum dots by hydrogen peroxide. *Optical Materials*. 60. 204-208.

Trivedi, M. K., Branton, A., Trivedi, D., Nayak, G., Bairwa, K., Jana, S. (2015). Spectroscopic Characterization of Disodium Hydrogen Orthophosphate and Sodium Nitrate after Biofield Treatment. *Journal of Chromatography & Separation Techniques*. 6(5).

Valappil, M. O., Pillai, V. K., Alwarappan, S. (2017). Spotlighting graphene quantum dots and beyond: Synthesis, properties and sensing applications. *Applied Materials Today*. 9, 350-371.

Wang, S., Chen, Z., Cole, I., Li, Q. (2014). Structural evolution of graphene quantum dots during thermal decomposition of citric acid and the corresponding photoluminescence. 82. 304-313.

Xu, D., Lei, F., Chen, H., Yin, L., Shi, Y., Xie, J. (2019). One-step hydrothermal synthesis and optical properties of self-quenching-resistant carbon dots towards fluorescent ink and as nanosensors for Fe<sup>3+</sup> detection. *Royal Society of Chemistry Advances*. 9. 8290-8299.

Zhang, R., Adsetts, J. R., Nie, Y., Sun, X., Ding, Z. (2018). Electrochemiluminescence of nitrogen- and sulfur-doped graphene quantum dots. *Carbon*. 129. 45-53.

## ANEXOS

### Anexo 1. Certificado de Participación en el V Seminario Regional de Materiales Avanzados



Otorgan el presente

## RECONOCIMIENTO

a

**Luis Itzkuautli Mondragón Herrera**

Por la presentación del trabajo "Síntesis y caracterización mecánica y térmica de compósitos de PLA reforzado con puntos cuánticos de grafeno", cuya autoría se comparte con: *O. Gómez Guzmán, E. E. Pérez Ramírez, J. M. Yañez Limón, A. L. Martínez Hernández, C. Velasco Santos*, misma que se efectuó de manera virtual, durante el **V Seminario Regional de Materiales Avanzados**, organizado por el Cuerpo Académico de Materiales Avanzados perteneciente al Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales del 6 al 8 de octubre de 2021.

Mineral de la Reforma, Hgo., 7 de octubre de 2021.

Atentamente

"Amor, Orden y Progreso"

Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval  
Director del ICBI

Dr. Ventura Rodríguez Lugo  
Líder del Cuerpo Académico de  
Materiales Avanzados

Dr. Félix Sánchez De Jesús  
Jefe de AACTyM

ICBI Número de control: ICBI-AACTyM/2000

## Anexo 2. Certificado de Participación en el Cuarto Taller Latinoamericano de Materiales de Carbono



El Comité Organizador del Cuarto Taller Latinoamericano de Materiales de Carbono otorga el presente

# RECONOCIMIENTO

A:

**L.I. Mondragón Herrera, O. Gómez Guzmán, E.E. Pérez Ramírez, J.M. Yañez Limón, A.L. Martínez Hernández, C. Velasco Santos**

Por su participación con el **Póster**  
*“Síntesis y caracterización mecánica y térmica de composites de PLA reforzado con puntos cuánticos de grafeno”*



Dr. René Rangel Méndez  
Presidente AMEXCarb



conacyt.gob.mx