



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



INSTITUTO DE INVESTIGACIONES QUÍMICO BIOLÓGICAS

**Síntesis y evaluación catalítica de nanoestructuras de carbono a
partir de fibra de agave**

TESIS

**Para obtener el grado de
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS**

Presenta:

M.C. Santiago José Guevara Martínez

Director de tesis:

D.C. Manuel arroyo Albiter

Codirectora:

D.C. Ma. del Carmen Chávez Parga

Morelia, Michoacán. Febrero de 2022

“La cosa más hermosa que podemos experimentar es el misterio.
Es la fuente de toda arte y toda ciencia”

Albert Einstein

Dedicatoria:**A mi esposa**

Rebeca Escutia Gutiérrez, mi mayor motivación y elemento perfecto para culminar esta tesis con éxito, y poder disfrutar una meta más a tu lado en mi vida. Te agradezco por el apoyo incondicional en los buenos y malos momentos durante estos años, eres y serás mi inspiración por siempre.

A mi padre †

Siempre fue y será un pilar fundamental en mi vida, hoy que culmino mis estudios, le dedico a usted este logro, como una meta más conquistada, sé bien que estaría orgulloso y feliz por ello, vivirá por siempre en mis memorias. Gracias padre por sus enseñanzas y ejemplo que me ayudarán a enfrentar la vida.

Agradecimientos:

D.C. **Manuel Arroyo Albiter**. Sin usted, su paciencia y constancia este trabajo no lo hubiese logrado con éxito. Usted formó parte importante de esta historia con sus aportes profesionales que lo caracterizan. Gracias por sus orientaciones y por aceptarme en el desarrollo de este proyecto.

A mi comité sinodal en especial a la D.C. **Ma. del Carmen Chávez Parga** y el D.C. **Pedro Navarro Santos** por compartir sus conocimientos rigurosos y precisos, por lo cual agradezco ese considerable aprendizaje. Gracias por su paciencia, por compartir sus sapiencias de manera profesional e invaluable, por su dedicación perseverancia y tolerancia.

A mi **Madre y mi familia**, ustedes han sido siempre el motor que impulsa mis sueños y esperanzas, quienes estuvieron siempre a mi lado en los días y noches más difíciles durante mis horas de estudio. Siempre han sido mis mejores guías de vida. Gracias por ser quienes son y por creer en mí.

A mis **compañeros y amigos** de viaje, hoy culmino esta maravillosa aventura y no puedo dejar de recordar cuantas tardes y horas de trabajo nos juntamos a lo largo de nuestra formación. En especial a (Francisco, Ángel, Cinthya, Cony, Doris †, Fredy). Hoy nos toca cerrar un capítulo maravilloso en esta historia de vida y no puedo dejar de agradecerles por su apoyo y constancia, al estar en los momentos más difíciles, por compartir horas de estudio.

A la familia **Escutia Gutiérrez**, por su apoyo incondicional y palabras de aliento, siempre serán un pilar de grandeza en mi crecimiento profesional. “Siempre firmes ante lo que venga”.

A **CONACYT**, por la beca **332711** brindada para la realización del presente proyecto.

ÍNDICE	Pág.
Índice de figuras	IV
Índice de tablas	VIII
Resumen	IX
Abstract	X
1. Introducción	1
2. Marco teórico	2
2.1. Nanomateriales	2
2.2. Estructuras de metal-orgánico	3
2.3. Desarrollo de la ciencia del carbono	3
2.4. Hibridación del carbono	4
2.5. Nanoestructuras de carbono	5
2.5.1. Propiedades físico-químicas	6
2.5.2. Propiedades electrónicas	7
2.5.3. Propiedades mecánicas	8
2.5.4. Propiedades elásticas	8
2.5.5. Propiedades térmicas	8
2.6. Importancia de la catálisis en la síntesis de alótropos del carbono	8
2.7. Métodos de Síntesis de Nanoestructuras de Carbono	9
2.7.1. Cámara de descarga de arco eléctrico	9
2.7.2. Ablación láser	10
2.7.3. CVD (Chemical Vapor Deposition)	11
2.7.4. Método de alta presión (HIPCO)	12
2.7.5. Método de spray pirolisis	12
2.8. Síntesis de soportes para catalizadores útiles en hidrotratamiento (HDT)	13
2.9. Fibras de agave	15
2.9.1. Generalidades del agave	15
2.9.2. Clasificación taxonómica	15

2.9.3. Composición química del agave	16
2.9.4. Características de las fibras de agave	17
2.10. Agave tequilana	17
2.11. Funcionalización de superficies de carbono	20
2.12. Fotocatálisis heterogénea	21
3. Justificación	23
4. Hipótesis	23
5. Objetivo general	24
5.1. Objetivos particulares	24
6. Metodología	25
6.1. Limpieza de materia prima	25
6.2. Purificación de fibra de agave por método hidrotérmico	26
6.3. Caracterización de los materiales	26
6.4. Análisis termogravimétrico (TGA)	26
6.5. Difracción de Rayos-X (DRX)	27
6.6. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂	27
6.7. Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (IR-TF)	28
6.8. Espectroscopía Raman	28
6.9. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	28
6.10. Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)	29
6.11. Evaluación de la actividad catalítica	29
6.12. Evaluación fotocatalítica de FATW	30
6.13. Modelación molecular y funcionalización de superficies de carbono	30
7. Análisis y discusión de resultados	35
7.1. Proceso de limpieza y purificación de la fibra de agave	35
7.1.1. Pre-tratamiento básico con NaOH	36
7.1.2. Proceso de separación de la fibra	36
7.1.3. Proceso de blanqueamiento	37
7.1.4. Proceso de secado	37
7.2. Pre-tratamiento ácido con HCl	37

7.2.1. Proceso de separación de la fibra	38
7.2.2. Proceso de blanqueamiento	38
7.2.3. Proceso de secado	38
7.3. Purificación de fibra y optimización del proceso por método hidrotérmico	38
7.4. Tratamiento térmico de la fibra de agave purificada	40
7.5. Optimización del método hidrotérmico para la obtención de nanoestructuras de carbono	41
7.6. Análisis TGA	42
7.7. Determinación de área superficial y diámetro de poro	43
7.8. Caracterización por calorimetría de barrido diferencial (DSC)	45
7.9. Caracterización Raman	47
7.10. Caracterización por Espectroscopia Infrarroja (FT-IR)	49
7.11. Caracterización por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	52
7.12. Caracterización por Microscopia Electrónica de Transmisión de alta resolución (HR-TEM)	57
7.13. Caracterización por XRD	58
7.14. Evaluación de la actividad fotocatalítica de la FATW	61
7.15. Modelado molecular y funcionalización de superficies de Carbono	63
7.16. Reactividad de OGNR	69
7.17. Interacción de fenol en OGNR	71
8. Conclusiones	77
9. Perspectivas	78
10. Referencias	79
11. ANEXOS	85

ÍNDICE DE FIGURAS**Pág.**

Figura 1. Alótropos de carbono: a) grafito; b) diamante; c) fullereno; d) nanotubos de carbono de pared simple; e) nanotubos de carbono de pared múltiple; f) grafeno.	5
Figura 2. Diagrama de Síntesis de Nanotubos de Carbono por el Método de Descarga de Arco Eléctrico.	10
Figura 3. Método de Ablación Láser, horno de flujo continuo bajo temperatura programada.	11
Figura 4. Sistema de Deposición Química de Vapor de atmosfera controlada.	11
Figura 5. Método de alta presión.	12
Figura 6. Diagrama del Método de spray pirolisis.	13
Figura 7. Especie de <i>Agave tequilana</i> Weber (agave azul); b) fibras características del agave. (Imágenes tomadas de Csurhes S., 2010).	18
Figura 8. Principales regiones productoras de agave en México. (Tomado de Núñez H.M., actualizado, 2015).	19
Figura 9. Mecanismo general del proceso fotocatalítico en medio acuoso en presencia de un catalizador.	22
Figura 10. A) FATW en medio básico. B) Licor de la remoción (Lignina) de la microestructura de la fibra de agave.	36
Figura 11. A) Fibra de agave después del proceso de lavado. B) Proceso de blanqueamiento.	37
Figura 12. Diseño estructural del tratamiento térmico de la fibra en horno de calcinación.	40
Figura 13. Termogramas comparativos de la FATW sin tratamiento, con tratamiento químico e hidrotérmico.	43
Figura 14. Distribución de diámetro de la FATW bajo proceso de purificación.	44
Figura 15. Área de superficie por método BET para los materiales	45

sintetizados por el proceso hidrotérmico, utilizando el producto de reacción del proceso térmico como material de partida. (a) Grafito-600 °C, (b) GO-800 °C y GO-1000 °C y la distribución del tamaño de poro de (c) Grafito-600 °C, (d) GO-800 °C y GO-1000 °C.

Figura 16. DSC de la fibra de la Fibra de Agave (FA), comparando los dos tipos de tratamiento de limpieza del material. **46**

Figura 17. Espectro Raman tratamiento hidrotérmico de material obtenido a 600 °C. **48**

Figura 18. Espectros Raman de método hidrotérmico de los materiales obtenidos a 800 °C y 1000 °C por tratamiento térmico. **49**

Figura 19. Espectros FT-IR de método hidrotérmico 1) FAST y 2) FACT **50**

Figura 20. Espectros FT-IR de método hidrotérmico del material obtenido a 1000 °C por tratamiento térmico. **51**

Figura 21. Micrografías por SEM de FATW posterior al proceso de limpieza. **53**

Figura 22. Micrografías SEM, producto de reacción del proceso hidrotérmico a 800 °C. **54**

Figura 23. Análisis de composición elemental (EDS) producto de reacción de proceso hidrotérmico a 800 °C. **55**

Figura 24. Micrografías SEM, producto de reacción de proceso hidrotérmico obtenido por proceso térmico a 600 °C (a-b), 800 °C (c-d) y 1000 °C (e-f). **56**

Figura 25. Micrografías SEM, producto de reacción del proceso hidrotérmico a 1000 °C, por electrones retrodispersados. **57**

Figura 26. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) imágenes de OG obtenidas a partir de AFTW a 1000 °C. **58**

Figura 27. Difractogramas de FA sin tratamiento, FA ácido-álcali con presión y FA proceso hidrotérmico. **59**

- Figure 28.** XRD Materiales sintetizados por el proceso hidrotérmico, utilizando como material de partida el producto de reacción del proceso térmico a 600 °C, 800 °C y 1000 °C. **61**
- Figura 29.** a) Proceso general fotocatalítico para la FATW; b) Proceso *in situ*. **62**
- Figura 30.** Actividad catalítica del perfil de degradación del 4-clorofenol (4-CF) en función del tiempo. **62**
- Figura 31.** Representación esquemática de los GNR optimizados de tamaño 13 x 3 pasivados con átomos de hidrógeno, la dirección periódica es a lo largo del eje X (a). Estructura de bandas de los GNR prístinos de 13 x 3 y su correspondiente densidad total de estados (b). **63**
- Figura 32.** Representación esquemática de los OGNR optimizados de tamaño 13x3 con el siguiente grupo funcional sustituido cerca del centro y el borde: (a) -epoxi, (b) -hidroxilo, (c) -ácido carboxílico, (d) -aldehído y (e) -cetona de tamaño 13x3. La dirección periódica es a lo largo del eje x. **65**
- Figura 33.** Estructura de bandas, densidad total de estados y LDOS de OGNR con grupo funcional oxidado sustituido cerca del borde: (a) solución no polarizada del grupo epoxi (E-OGNR_EPO), (b) solución polarizada por espín del grupo epoxi (E-OGNR_EPOSPIN), (c) grupo hidroxilo (E-OGNR_OH), (d) grupo carboxilo (E-OGNR_COOH), (e) grupo aldehído (E-OGNR_COH) y (f) grupo cetona (E-OGNR_COCH₃) de tamaño 13x3. La línea roja representa la contribución de los átomos de oxígeno de los grupos funcionales al LDOS. **68**
- Figura 34.** Potencial electrostático molecular, isovalor = 0,009 u.a. para los OGNRs (a) E-OGNR_EPO, (b) E-OGNR_EPOSPIN, (c) E-OGNR_OH, (d) E-OGNR_COOH, (e) E-OGNR_COH y (f) E-OGNR_COCH₃ de tamaño 13x3. **69**
- Figura 35.** El descriptor dual para los OGNR (a) E-GNR_EPO, (b) E-GNR_EPOSPIN, (c) E-GNR_OH, (d) E-GNR_COOH, (e) E-GNR_COH y (f) E-GNR_COCH₃ de tamaño 13x3. Los lóbulos azul claro **71**

representan regiones para ataques nucleofílicos ($f^2(r) > 0$) y los lóbulos amarillos representan regiones para ataques electrofílicos ($f^2(r) < 0$).

Figura 36. Complejos formados entre la molécula de fenol en los OGNR: (a) E-GNR_COCH₃, (c) E-GNR_OH, (e) E-GNR_COH y (f) E-GNR_COOH. Cuadrados: vista frontal de dichos complejos convergieron a configuraciones paralelas. Diferencia de densidad de carga ($\Delta\rho$) de los complejos formados entre la molécula de fenol en los OGNR: (b) E-GNR_COCH₃, (d) E-GNR_OH, (f) E-GNR_COH y (h) E-GNR_COOH respectivamente. Los lóbulos rojo y verde representan la acumulación de carga y el agotamiento de $\Delta\rho$ respectivamente.

75

ÍNDICE DE TABLAS**Pág.**

Tabla 1. Características de materiales de carbono	15
Tabla 2. Optimización de proceso hidrotérmico variando tiempo y temperatura	39
Tabla 3. Optimización de proceso hidrotérmico para obtención de nano-estructuración	41
Tabla 4. Análisis composicional de la lámina de óxido de grafeno por EDS.	55
Tabla 5. Energía cohesiva por átomo [en: eV] de los OGNR y el prístino.	66
Tabla 6. Energía de interacción [en kcal / mol] del fenol sobre los OGNR en la conformación compleja más estable.	73
Tabla 7. Datos de la carga de valencia de los átomos pesados de fenol en la fase gaseosa y los valores de la diferencia de carga del fenol en cada estado adsorbido	76

Resumen

Los residuos lignocelulósicos son una fuente importante de biomasa en nuestro país, que puede considerarse como materia prima en la obtención de materiales carbonosos producidos por pirólisis de fibra de agave. Los resultados obtenidos revelaron que el proceso hidrotérmico fue favorable para la síntesis de fibras de carbono y potencializó posteriormente la producción de láminas de grafito y óxido de grafeno (OG), determinando y optimizando las condiciones de reacción. La formación de grafito y óxido de grafeno fue indicada por el estudio XRD, espectroscopía Raman y por análisis térmico TGA, que presentó el rango de oxidación del carbono. La morfología de las muestras (SEM) mostró la microestructura de la Fibra de Agave Tequilana Weber (FATW) y de los productos de reacción sintetizados Graphite-600 ° C, GO-800 ° C y GO-1000 ° C, que son alótropos de carbono, presentó tamaño y espesor variable, con características superficiales potenciales útiles en diversas aplicaciones industriales. El proceso térmico se consideró una forma económica y medioambiental de obtener materiales en condiciones inertes. Las propiedades electrónicas y de reactividad de las nanocintas de grafeno funcionalizadas con grupos oxidados (OGNR) se estudiaron en el marco de la teoría funcional de la densidad. Con respecto a la estabilidad de los OGNR, las sustituciones cerca de los bordes (E) estabilizaron energéticamente los OGNR en lugar de la sustitución cerca del centro de la nanocinta. Tras el cálculo de la reactividad de los OGNRs, se propusieron las nanoestructuras prometedoras en cuanto a reactividad como adsorbentes para analizar la interacción y la complejación con fenol, un importante contaminante eliminado principalmente por procesos de HDT, cuya fisisorción en OGNR de corrientes que contienen contaminantes podría adaptarse a nuevas aplicaciones tecnológicas para la remoción de compuestos aromáticos en condiciones operativas respetuosas con el medio ambiente.

Palabras clave: óxido de grafeno, nanocinta, biomasa, proceso hidrotérmico, pirólisis.

Abstract

Lignocellulosic residues are an important source of biomass in our country, which can be considered as raw material in obtaining carbonaceous materials, these were produced by pyrolysis of agave fiber. The results obtained revealed that the hydrothermal process was favorable for the synthesis of carbon fibers and subsequently potentiated the production of graphite and graphene oxide (OG) sheets by determining and optimizing the reaction conditions. The formation of graphite and graphene oxide was indicated by the XRD study, Raman spectroscopy and by TGA thermal analysis, which presented the oxidation range of carbon. The morphology of the samples (SEM) showed the microstructure of the Agave Tequilana Weber Fiber (AFTW) and the synthesized reaction products Graphite-600 °C, GO-800 °C and GO-1000 °C, which are allotropes of Carbon, had variable size and thickness, with potential surface characteristics useful in various industrial applications. The thermal process was considered an economical and environmental way of obtaining materials under inert conditions. The electronic and reactivity properties of oxidized and functionalized graphene nanoribbons (OGNR) were studied within the framework of density functional theory. Regarding the stability of the OGNRs, we found that the substitutions near the edges (E) energetically stabilized the OGNRs rather than the substitution near the center of the nanoribbon. After calculating the reactivity of OGNRs, promising nanostructures in terms of reactivity as adsorbents were proposed to analyze the interaction and complexation with phenol, an important pollutant removed mainly by HDT processes, whose physisorption on OGNR of streams containing pollutants could be adapted to new technological applications for the removal of aromatic compounds in environmentally friendly operating conditions.

Keywords: graphene oxide, nanoribbon, biomass, hydrothermal process, pyrolysis.

1. Introducción

La creciente demanda de materiales ecológicos y biodegradables que conducen a la satisfacción de la sociedad, requiere resultados convincentes en el avance de la ciencia, ejemplo de ello son los novedosos materiales que nos provee la naturaleza. En la rama de la nanotecnología, la ciencia del carbono provee nanoestructuras con una amplia gama de aplicaciones de gran impacto en procesos como el industrial, tecnológico, electrónico y biotecnológico, aportando herramientas para el desarrollo de nanomateriales con propiedades extraordinarias.

Actualmente existen nanomateriales como las nanoestructuras de carbono, las cuales han atraído la atención en la última década debido a sus propiedades potencialmente útiles, por ello su síntesis es un reto importante dentro de la investigación. Estos nanomateriales están constituidos por átomos de carbono dispuestos en una red hexagonal cilíndrica o de manera lineal, con diferentes diámetros, con el objetivo de obtener nanoestructuras con una gran área superficial. La utilidad de estos se relaciona con sus propiedades estructurales y texturales, lo cual favorece la actividad catalítica y la capacidad adsorptiva.

En los últimos años se han realizado importantes esfuerzos para desarrollar compuestos reforzados con materiales de origen natural, lo cual ha llevado a estudiar la estructura y las propiedades de diferentes fibras vegetales. La mayor conciencia de la necesidad de conservar y reciclar los recursos naturales ha ampliado el uso de la fibra vegetal para tales aplicaciones. Las razones para este tipo de estudios incluyen la renovabilidad y la abundante disponibilidad de fibras vegetales, así como las estrictas regulaciones ambientales. En este sentido, podrían obtenerse nanoestructuras de carbono con características químicas y estructurales excepcionales a partir de las fibras de agave, las cuales son fuente de una gran variedad de compuestos de origen natural.

En el presente proyecto se pretende obtener nanoestructuras de carbono a partir de fibras de agave, así como su estudio y caracterización, estableciendo sus potenciales aplicaciones en la catálisis de moléculas oxigenadas. De igual manera aplicar el modelado molecular de las especies reactivas que se logren sintetizar.

2. Marco teórico

2.1. Nanomateriales

La nanotecnología se construye a partir de estructuras que oscilan en una dimensión inferior a los 100 nm. La composición, formas y dimensiones de estas nanoestructuras son las que otorgan las características precisas como elementos constitutivos del sistema a construir. Por otro lado, los nanomateriales muestran propiedades tan específicas que a su vez permiten desarrollar nuevos materiales en la micro y macroescala, confiriéndoles propiedades mejoradas y específicas, propias de la dimensión nanométrica.

Los materiales de matriz polimérica con relleno apropiado, presentan una mejor interacción de relleno/matriz, al igual que los métodos o enfoques nuevos y avanzados son capaces de desarrollar materiales de compuestos poliméricos que muestran grandes aplicaciones potenciales en diversas áreas. La biodegradabilidad de las fibras naturales se considera como uno de los aspectos más importantes e interesantes de su utilización en materiales poliméricos. La naturaleza provee precursores de nanocompuestos que ofrecen grandes aplicaciones a las nuevas tecnologías, así como oportunidades de negocio para varios sectores, como el aeroespacial, el automotriz, el electrónico, el biotecnológico y el industrial; que aprovechan la sinergia entre las fibras naturales en un polímero a base de bio-nanomateriales reforzados que conducen a mejores propiedades, aunado a la preservación del medio ambiente. [1]

En la actualidad existe una amplia gama de nanomateriales que se utilizan en distintas áreas industriales, como son los nanotubos de carbono, el grafeno, óxido de grafeno (OG) y nanocintas de grafeno, estas últimas han sido preparadas por descompresión o exfoliación de los nanotubos de carbono usando un proceso basado en soluciones oxidativas, tratamiento electroquímico y grabado por plasma. Morfológicamente los nanomateriales como los nanotubos de carbono se presentan en forma unidimensional y bidimensional, y han atraído la atención por sus propiedades potencialmente útiles, como ejemplo se han logrado aplicaciones como soportes para nanopartículas metálicas, soluciones de almacenamiento de gas y energía electroquímica. De igual manera y a pesar del grosor atómico de los nanobastones

unidimensionales de carbono y las nanocintas bidimensionales de grafeno, estas ofrecen grandes áreas superficiales activas, motivo por el cual han atraído un creciente interés por sus propiedades electrónicas, derivadas de los efectos de interferencia cuántica en la escala nanométrica, la síntesis simple y escalable presenta un reto importante para aprovechar sus aplicaciones prácticas. [2, 3]

2.2. Estructuras de metal-orgánico

Las estructuras de metal-orgánico son una clase de materiales porosos y cristalinos que han atraído una gran atención debido a sus arquitecturas fascinantes, así como sus propiedades útiles. Se construyen utilizando componentes orgánicos, y han sido utilizados como punto de partida para la síntesis de materiales porosos de carbono y nanomateriales de óxido metálico, que tienen aplicaciones en el almacenamiento de gases, catálisis heterogénea, reacciones de óxido-reducción, supercondensadores, baterías de ión-litio, soportes, entre muchas otras más. Sin embargo, en general, la transformación térmica se acompaña de un colapso parcial o completo de su morfología original, la transformación de las estructuras metal-orgánicas en materiales de carbono está bien definida, pueden presentarse morfologías de tipo unidimensional o bien, de dos dimensiones. [4, 5]

2.3. Desarrollo de la ciencia del carbono

El carbono, en sus distintas formas alotrópicas, se ha utilizado en aplicaciones tecnológicas desde tiempos prehistóricos. El carboncillo, el hollín y el grafito han sido materia prima a lo largo de la historia para dibujar, escribir, o como materiales para impresión. El carbón mineral fue utilizado por siglos como combustible y juega un papel importante en una de las principales tecnologías de la humanidad: la fundición y moldeado de metales. Fue utilizado hasta finales del siglo XVIII, cuando fue reemplazado por coque, un cambio que ayudó a impulsar la Revolución Industrial. [6]

Con el desarrollo de la industria eléctrica, aumentó la demanda de grafito, la importancia del carbón activado en la purificación del aire y de suministros de agua creció rápidamente. La obtención de la fibra de carbono en 1950 brindó a los ingenieros un

nuevo material ligero y a su vez muy resistente para la construcción de novedosos materiales industriales.

A principios de la década de 1980, la ciencia del carbono era considerada una disciplina madura, sin muchas expectativas sobre algún descubrimiento mayor. La situación es diferente hoy en día debido, en gran medida, a la síntesis de la molécula de buckminsterfullereno. [7] El estudio de la estructura y la síntesis de los fullerenos condujeron a la síntesis de nanotubos de carbono basados en la misma, lo que convirtió súbitamente a la ciencia del carbono en un área de interés actual, desarrollando durante los últimos años técnicas de síntesis novedosas para fabricar estructuras que expongan cualidades interesantes a la industria.

2.4. Hibridación del carbono.

El carbono es uno de los elementos más versátiles en la tabla periódica, esto se debe al tipo, la fuerza y al número de enlaces que puede formar con varios elementos. La diversidad de sus enlaces y su geometría correspondiente permiten la existencia de isómeros estructurales, geométricos y enantioméricos; estos se encuentran en grandes estructuras complejas y muy diversas, que permiten una gran variedad de moléculas orgánicas. Las propiedades que posee el carbono son una consecuencia directa del arreglo de los electrones alrededor del núcleo de su átomo. Un átomo de carbono posee seis electrones compartidos equitativamente entre orbitales $1s$, $2s$ y $2p$. Dado que los orbitales atómicos $2p$ pueden albergar un máximo de seis electrones y a que cada enlace químico consiste en un par de electrones compartidos, el carbono puede formar hasta cuatro enlaces de valencia, sin embargo, los electrones de valencia involucrados en los enlaces ocupan tanto orbitales $2s$ como $2p$.

Los enlaces covalentes están formados por los electrones de los orbitales $2s$ y uno o más orbitales $2p$, los orbitales híbridos resultantes son la combinación de los orbitales originales. Dependiendo del número de orbitales p que estén involucrados en esta unión, la hibridación puede presentarse en tres formas: El primer tipo de hibridación, el orbital $2s$ se combina con uno de los dos orbitales $2p$, formando dos orbitales sp^1 , con una geometría lineal, separados por un ángulo de 180° ; el segundo tipo de hibridación, involucra la unión del orbital $2s$ con dos orbitales $2p$, dando como resultado la formación

de tres orbitales híbridos sp^2 , los cuales se encuentran en el mismo plano separados por un ángulo de 120° , y en el tercer tipo de hibridación, uno de los orbitales $2s$ se combina con los tres orbitales $2p$, lo cual conduce a la formación de cuatro orbitales sp^3 separados por un ángulo de 109.5° . La hibridación sp^3 origina arreglos tetraédricos en la molécula. [8]

2.5. Nanoestructuras de carbono

El carbono puede adoptar una enorme variedad de formas. Algunas son conocidas desde la antigüedad, como el grafito o el diamante; sin embargo, se han reportado y estudiado varias formas del carbono durante las últimas décadas, las cuales presentan un gran potencial para diversas aplicaciones industriales y nanotecnológicas. Algunas nanoestructuras a base de carbono (Figura 1), como los nanotubos de carbono (CNTs-Carbon Nanotubes), fullerenos, grafeno y algunos derivados de estos como el óxido de grafeno (OG), pertenecen a esta familia de nuevos materiales basados en carbono.

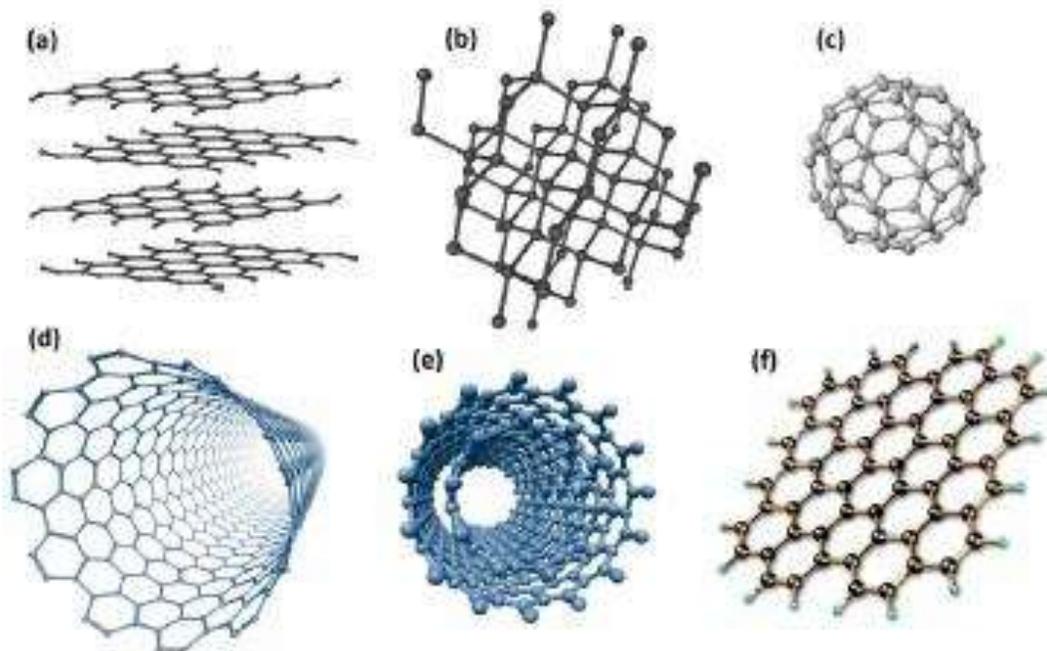


Figura 1. Alótropos de carbono: a) grafito; b) diamante; c) fullereno; d) nanotubos de carbono de pared simple; e) nanotubos de carbono de pared múltiple; f) grafeno.

2.5.1. Propiedades físico-químicas.

En general, las propiedades de las nanoestructuras de carbono dependen principalmente de los siguientes factores: el tipo de síntesis de obtención, el número de capas concéntricas que posee, la forma en que se han enrollado o acomodo estructural, los grupos funcionales que mantienen en su estructura y su actividad electrónica. Con base en lo mencionado, las nanofibras de carbono y derivados de las mismas son las nanoestructuras más duras y rígidas que se conocen, entre ellas se clasifica al grafeno y OG, con propiedades electrónicas notables. Para poder hablar de la importancia y peculiaridades de este tipo de materiales, describiremos de manera concreta algunos de ellos. Hasta antes de 1985, se pensaba que solo existían dos formas alotrópicas ordenadas de carbono elemental, el grafito y el diamante, para este mismo año, los químicos de la Universidad de Sussex (Reino Unido), James Heath, Sean O'Brien, Robert Curl y Richard Smalley, demostraron la existencia de una nueva forma elemental del carbono, denominada fullereno. Sintetizada mediante la vaporización láser de grafito. Los fullerenos son moléculas huecas de carbono que poseen anillos pentagonales y hexagonales. El análisis por espectroscopía de masas demostró que contenían 60 átomos de carbono (C_{60}) en su molécula. Posteriormente se descubrió que poseen una estructura de estabilidad y simetría únicas, con un fascinante modelo estructural. [7]

En 1991, después del descubrimiento de los fullerenos, Sumio Iijima del laboratorio de investigaciones de NEC, caracterizó por Microscopía Electrónica de Alta Resolución una nueva forma alotrópica del carbono que denominó nanotubo de carbono, que consistía en láminas de grafeno enrolladas de forma concéntrica. Iijima inicialmente observó solamente nanotubos de pared múltiple (MWNT), es decir, estructuras formadas por varias láminas de grafeno. En 1992, los físicos Noriaki Hamada, Shin-ichi Sawada y Atsushi Oshiyama predijeron propiedades interesantes para los nanotubos de pared única, los cuales aún no se lograban sintetizar en el laboratorio. [7]

Dos años después de su descubrimiento, el propio Iijima y de forma independiente Donald Bethune y colaboradores de IBM descubrieron los nanotubos de carbono de pared única. En esta nueva forma alotrópica la morfología del material se deriva del

plegamiento de una única lamina de grafito formando un cilindro que puede estar cerrado en las puntas. [9]

Los CNTs, tienen una nanoestructura bien definida y exhiben una alta conductividad eléctrica y estabilidad química, se han utilizado como un material avanzado para hacer electrodos de super-condensadores. Las nanocintas de grafeno base en la síntesis de nanotubos de carbono, tienen propiedades eléctricas ajustables más flexibles que los nanotubos de carbono, y son consideradas como un material aún más prometedor para los electrodos de súper-capacitores. Las nanocintas de grafeno se preparan por tratamiento químico de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT- Multiwall Carbon Nanotubes); descomprimiendo MWCNT longitudinalmente. La caracterización micro y nano-estructural de estos materiales se realiza utilizando la microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión, difracción de rayos X y espectroscopia Raman. [10]

Los nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT - Single Walled Carbon Nanotubes) están constituidos por átomos de carbono dispuestos en una red hexagonal cilíndrica, de forma que su estructura es la misma que se obtendría si se enrollara sobre sí misma una lámina de grafito. Sus extremos pueden estar cerrados por media esfera de fullereno o pueden estar abiertos. Los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) tienen una estructura similar a varios SWCNT concéntricos con diferentes diámetros. En ambos casos una de sus principales características es una muy elevada relación longitud/diámetro, que dará lugar a un buen número de propiedades excepcionales. [10]

2.5.2. Propiedades electrónicas.

Son buenos conductores de la corriente eléctrica, pueden actuar con característica metálica, semiconductor o superconductor, lo que los hace ideales para su aplicación en circuitos electrónicos, detectores y sensores [4].

2.5.3. Propiedades mecánicas.

Son uno de los materiales conocidos más duros (con dureza similar al diamante). Presentan una altísima resistencia mecánica. Presentan alta flexibilidad. Pueden ser usados en materiales compuestos para aumentar su dureza. [11]

2.5.4. Propiedades elásticas.

Por su geometría, podría esperarse que los nanotubos sean extremadamente duros en la dirección del eje, por el contrario, son flexibles a deformaciones perpendiculares al eje. La curvatura causa aumento de energía, los nanotubos son menos estables que el grafito y cuanto menor es el diámetro, menor es su estabilidad. Para grandes deformaciones radiales, los nanotubos pueden ser inestables (colapso). Esto ocurre principalmente en los nanotubos de gran diámetro. [11]

2.5.5. Propiedades térmicas.

Presentan una conductividad térmica extremadamente alta en la dirección del eje del nanotubo o bien dependiendo de la nanoestructura diseñada, así como de las condiciones de síntesis y variables del proceso, normalmente son muestras conductoras. [2]

2.6. Importancia de la catálisis en la síntesis de alótropos del carbono

La catálisis es un proceso por el cual cambia la velocidad de una reacción química a causa de una sustancia llamada catalizador. Actualmente, la gran mayoría de los catalizadores se encuentran soportados, por diversos motivos: para inmovilizar la fase activa, para aumentar la superficie de contacto con las sustancias reactivas, para estabilizar y prevenir aglomeraciones, y para no tener que separar el catalizador de los productos cuando concluye la reacción.

La catálisis, dependiendo del número de fases presentes en la reacción, así como de la química implicada, se divide en catálisis homogénea (donde el catalizador se encuentra en solución por lo menos con uno de los reactantes) y catálisis heterogénea (donde el catalizador se encuentra por lo general en forma sólida y los productos y reactivos en forma líquida o gaseosa, ocurriendo la reacción en la interface fluido-sólido). Dado que los soportes de catalizadores suelen ser materiales porosos para que la

catálisis se realice en su interior, un ejemplo de ello son los nanotubos de carbono; adicional a ello, presentan otras ventajas, como disminuir el costo de los mismos, sus propiedades únicas, destacando su resistencia y estabilidad incluso a elevadas temperaturas, y la facilidad con que se pueden funcionalizar. Con base en lo mencionado la amplia diversidad de nanoestructuras a base de carbono, es importante mencionar y analizar cómo se sintetizan estos nanomateriales novedosos y como afectan sus propiedades químicas. [8]

2.7. Métodos de Síntesis de Nanoestructuras de Carbono

Es importante discutir la obtención actual a nivel industrial de las variantes alotrópicas del carbono, las cuales, toman como materia prima de partida al grafito, el cual es un material carbonoso de bajo costo, actualmente una de las nanoestructuras más significativas son los nanotubos de carbono de pared simple o bien de pared múltiple, de los cuales, se encuentran una gran cantidad de procesos de síntesis utilizando diferentes tecnologías, en el presente proyecto es de gran interés determinar las variables de proceso más importantes durante su síntesis, por lo cual hablaremos de algunas de estas técnicas.

2.7.1. Cámara de descarga de arco eléctrico

En este método el equipamiento está basado en dos electrodos de grafito, como materia prima de partida, con diámetros de 0.5 a 40 mm de diámetro conectados a una fuente de alimentación de 20 - 50 V y separados unos milímetros. Los electrodos están sumergidos en una atmósfera de helio o argón a baja presión, de manera que cuando se hace circular una corriente de 50 - 120 Amperios, salta una chispa que crea un plasma. El carbono del ánodo se evapora en el plasma, debido a su alta temperatura alcanzada, pero se deposita a su vez en el ánodo (Figura 2). El material depositado está compuesto por nanotubos y otras nanopartículas de carbono. [4, 9] (Figura 2).

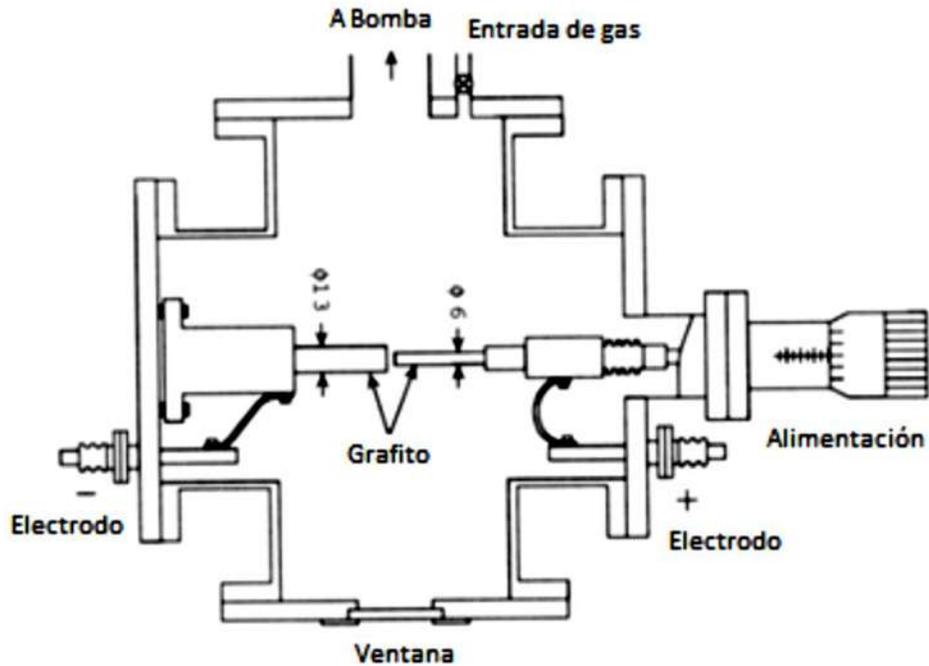


Figura 2. Diagrama de Síntesis de Nanotubos de Carbono por el Método de Descarga de Arco Eléctrico.

2.7.2. Ablación láser

Este método consiste en el bombardeo de una barra de grafito, como materia prima de partida, el cual, mediante pulsos intensos de un haz láser, en un reactor a alta temperatura y en presencia de un gas inerte (Ar, He, N₂), genera el gas caliente de carbono a partir del cual se forman los nanotubos al condensarse en las paredes frías del reactor como se muestra en la figura 3. Se han utilizado varios catalizadores de Fe, Co y Ni para producir cantidades de nanotubos de carbono óptimas, de pared única con una gama de diámetros que se puede controlar, variando la temperatura de reacción y el flujo de gas. Presenta la gran desventaja de ser muy costoso debido a requiere un láser de alta potencia para el bombardeo del material [12]. (Figura 3)

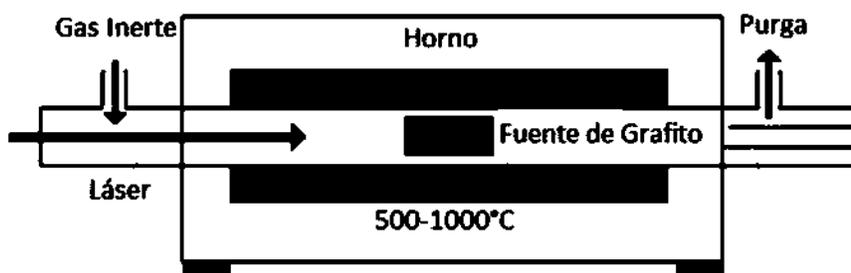


Figura 3. Método de Ablación Láser, horno de flujo continuo bajo temperatura programada.

2.7.3. CVD (Chemical Vapor Deposition)

Morinubo E., de la Universidad de Nagano, introdujo en la fabricación de nanotubos de carbono, el método de deposición en fase vapor (CVD) [12]. Consiste en colocar, en una cámara, un sustrato con una capa de partículas de un metal catalítico, que se calienta hasta aproximadamente 700-800 °C.

Posteriormente se introduce en la cámara un gas de un hidrocarburo como el metano, acetileno o benceno. Al descomponerse el gas, libera átomos de carbono que se depositan sobre las partículas catalíticas del sustrato para dar lugar a los nanotubos (Figura 4).

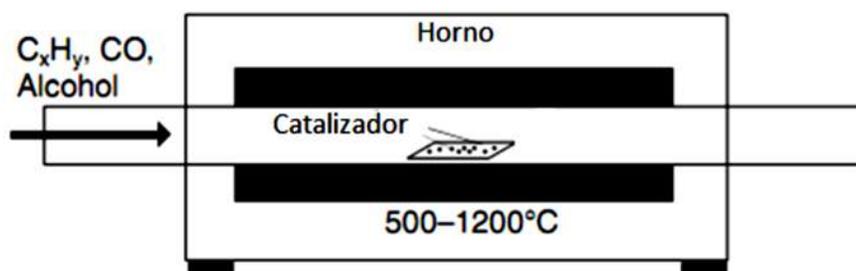


Figura 4. Sistema de Deposición Química de Vapor de atmosfera controlada.

La técnica de CVD es el método más sencillo para su aplicación a escala industrial. Los diámetros de los nanotubos que se forman están relacionados con el

tamaño de las partículas de metal. Este tamaño se puede controlar por deposición del metal en arreglos definidos. Sin embargo los nanotubos fabricados así suelen ser de pared múltiple y presentan gran cantidad de defectos [9].

2.7.4. Método de alta presión (HIPCO)

Mediante este procedimiento se producen nanotubos de pared simple en fase gaseosa (1200°C , 10 atm): Se hace pasar monóxido de carbono a presión alta junto a pequeñas cantidades de catalizador a través de un reactor calentado a temperatura alta de $800\text{-}1200^{\circ}\text{C}$ (Figura 5). Permite producir grandes cantidades de SWNT [13, 14].

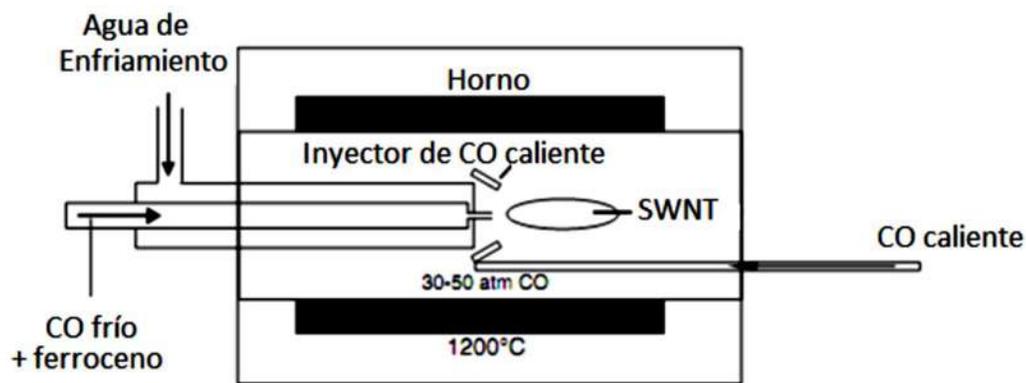


Figura 5. Método de alta presión.

2.7.5. Método de spray pirolisis

Consiste en inyectar una mezcla metaloceno-solución a través de un vaporizador en un horno de reacción (Figura 6). El metaloceno es un compuesto que tiene la función de formar una capa fina de nanopartículas metálicas que actúan formando núcleos para el crecimiento de nanoestructuras de carbono. Debido a las altas temperaturas, el metaloceno se aglutina en nanopartículas separadas que sirven como centros de crecimiento que formarán la base de los nanotubos [13].

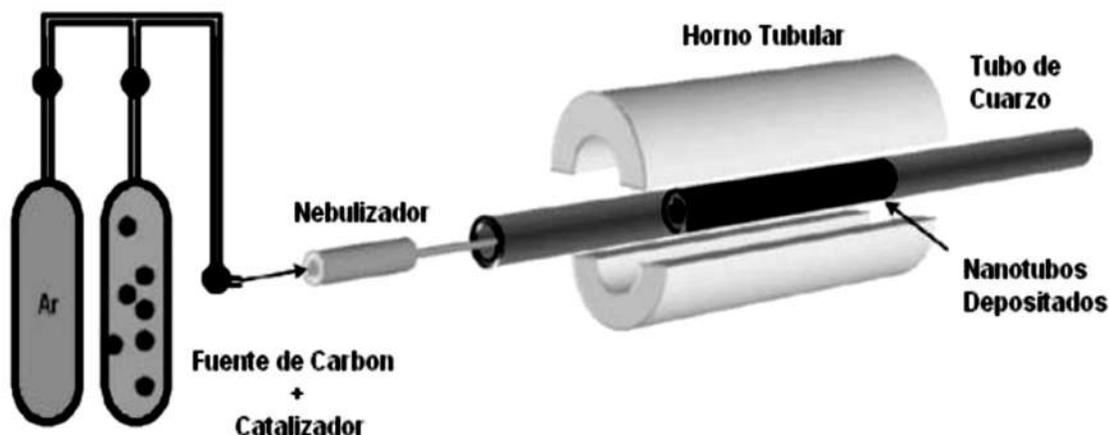


Figura 6. Diagrama del Método de spray pirolisis.

Se han utilizado materiales celulósicos como hojas de alcanfor [33] y pétalos de flores de hibisco [34]; estos dos materiales se destacan por poseer en sus estructuras celulosa, hemicelulosa y lignina, estos tres constituyen los tres principales componentes de la biomasa 20–40, 40–60, y 10–25 % en peso, respectivamente; cada uno de estos presenta distintas temperaturas de descomposición.

La pirolisis se lleva a cabo en cuatro pasos: eliminación de humedad, descomposición hemicelulosa, descomposición de celulosa y descomposición de lignina; la degradación de celulosa se presenta en el rango de 315-400 °C, la hemicelulosa es de 220 a 315 °C, la lignina es de 150-900 °C [35]; debido a que estos tres materiales presentan distintas temperaturas de degradación los trabajos de S. Shams y compañía con hojas de alcanfor y A. Ray y compañía con pétalos de flores de hibisco, obtuvieron nanomateriales como el grafeno; considerando que la lignina presenta una insignificante importancia para la obtención de compuestos orgánicos en comparación con la hemicelulosa y celulosa. [35]

2.8. Síntesis de soportes para catalizadores útiles en hidrotratamiento (HDT).

Los procesos de HDT, son comúnmente empleados en refinerías para hidrogenar moléculas azufradas como el dibenzotiofeno (DBT) en procesos de hidrodeshulfuración (HDS), de igual forma moléculas oxigenadas como el guayacol y el fenol en procesos de hidrodeshoxigenación (HDO), entre otros como la hidrodeshnitrogenación (HDN) y la

hidrodesmetalización (HDM); tales procesos utilizan catalizadores mono-, bi- y trimetálicos sintetizados con promotores como el Co, Ni, y Mo, para llevar a cabo dicha función.

Aunado a lo anterior el soporte de un catalizador cumple con el funcionamiento de estabilización, puesto que permite la dispersión de la fase activa y muchas veces retarda la sinterización de los metales; su papel es tan importante por lo que una modificación de la superficie del soporte afecta las propiedades catalíticas del catalizador; por ejemplo el soporte más utilizado para procesos de HDS es γ -alúmina [37] debido a su excepcional textura y propiedades mecánicas y costo relativamente bajo; sin embargo, presenta dos grandes inconvenientes: la distribución de tamaños de poro es demasiado grande lo cual conduce a un pequeño diámetro de poro principal (alrededor de 5 nm) y una fuerte interacción con el óxido metálico, es decir entre la fase activa y soporte, lo que ha conllevado al desarrollo de soportes con nuevos materiales, tales como zeolitas, sílice-alúminas amorfas, sílice mesoporosa, óxidos metálicos (ZrO_2 , TiO_2), óxidos mixtos y nanomateriales de carbón. [36-39]. La amplia variedad de estructuras del carbono, permiten tener un comportamiento distinto como catalizadores, ejemplo de ello es el área superficial, densidad, conductividad, volumen de poro y tipo de porosidad. Estas diferencias se presentan en la Tabla 1.

Los soportes de nanomateriales de carbono han tomado gran importancia en la actualidad debido a que presentan varias ventajas como:

- Resistencia a medios ácidos o básicos.
- Distribución de tamaño de poro adecuado para reacciones específicas.
- Carácter anfótero debido a la presencia de diversos grupos funcionales oxigenados que mejoran la adsorción de metal y su dispersión en el catalizador.
- La estructura es estable a altas temperaturas (incluso por encima de 900 °C) excepto en la presencia de oxígeno <330 °C y para hidrogenaciones >450 °C.
- Menor costo en comparación a γ -alúmina y sílice; carbonos porosos se pueden preparar en diferentes formas físicas (gránulos, extruidos, fibras, telas, etc.).
- Fase activa puede ser recuperada por medio de un tratamiento térmico del soporte.

[40]

Tabla 1. Características de materiales de carbono [40].

Materiales de Carbono	Superficie de área específica (m ² g ⁻¹)	Volumen de Poros (cm ³ g ⁻¹)	Densidad (g cm ⁻³)	Conductividad eléctrica (S cm ⁻¹)
Grafito	10–100	0.01–0.1	2.26	104
Carbón Activado	1000–3500	0.6–2	0.4–0.7	0,1–1
Carbón poroso templado	500–3000	0.7–2	0.5–1	0,3–10
Fibras de Carbono	1000–3000	0.3–0.7	0.3–0.8	5–10
Aerógeles de Carbono	400–1000	2–6	0.5–0.7	1–10
CNTs	120–500	2.5	0.6	104–105
Grafeno	1500–2500	2–3.5	>1	106

2.9. Fibras de agave

2.9.1. Generalidades del agave

El agave es una fuente de nutrientes, tanto para humanos como para animales. Estas plantas crecen en diferentes regiones del país y tienen la capacidad de adaptación a diversas condiciones ambientales. [15] En México, el agave tiene una gran importancia económica debido a sus amplias aplicaciones industriales, para la obtención de productos como bebidas, alimentos, biocombustibles, fructanos, construcción, farmacia, electrónica, el textil y fibras naturales.

La especie de agave con mayor importancia económica en el país es el agave tequilana, variedad azul, comúnmente conocida como agave azul. [16] Aunque, hay más de 200 especies de la planta de agave, el tipo de planta económicamente más importante de este género se nombra “maguey”.

2.9.2. Clasificación taxonómica

El agave pertenece al orden Asparagales, de la familia *Agavaceae*, con más de 200 especies y 47 categorías intraespecíficas. Se ha reportado que México cuenta con el 75% de las especies de agave, al menos 135 especies de agave son endémicas de

México. Hay otros reportes que clasifican el agave en 12 secciones con 82 especies, 21 subespecies y 23 variedades. [17]

Las plantas de agave son de tipo herbáceo suculentas, en algunos casos son arborescentes. Se componen de dos partes principales, hojas grandes con espinas, donde es posible extraer las fibras tipo de sisal; y la segunda parte llamada “piña”, que se cocina para obtener jugos y producir muchas bebidas. [18] Sus hojas se encuentran dispuestas en forma de roseta, generalmente con espinas en los márgenes o “dientes” y una espina terminal. Son plantas perennes o monocárpicas. Su inflorescencia emerge del centro de la roseta y puede ser en forma de espiga o ramificada, con las flores creciendo en umbelas sobre los pedúnculos laterales.

Su reproducción puede ser sexual o asexual mediante los vástagos que emergen de rizomas de la planta madre. Su metabolismo, les permiten sobrevivir en condiciones extremas. Se encuentran en los valles, llanuras, colinas y laderas pedregosas, incluidos los lugares de montaña con gran altura. Las plantas de agave crecen en suelos con pH neutro o ligeramente alcalino.

El género agave tiene el metabolismo ácido de las crasuláceas. Estas plantas pueden disminuir el consumo total de agua y la transpiración, debido a la absorción de CO₂ durante la noche y sus estomas sirven para liberar en menor cantidad el agua durante el transcurso del día. De esta manera, las especies de agave tienen una baja demanda de nutrientes y un uso muy eficiente del agua. [19]

2.9.3. Composición química del agave

Dentro de los metabolitos secundarios de la planta del agave, se encontraron diversos compuestos tales como: triterpenos, esteroides, taninos, cumarinas, flavonoides, alcaloides, derivados antracénicos libres, cardiotónicos y azúcares reductores de los cuales ya se ha realizado su estudio y se tienen reportes completos de la planta.

Los taninos y flavonoides tienen la atribución de poseer actividad antioxidante, antitumoral y antimicrobiana. Las saponinas son compuestos que se pueden encontrar en diferentes especies de plantas, la característica principal es su esqueleto descende del oxidoescualeno precursor de treinta carbonos, los cuales se conocen como compuestos de tipo glicosil [20]. Las saponinas son terpenoides glicosilados, esteroides o alcaloides que tienen aplicaciones como antifúngico, antibacteriano, anticancerígeno,

antihemolítico, entre otras propiedades. La familia *Agavaceae* es reconocida como una importante fuente de sapogeninas esteroideas [21].

2.9.4. Características de las fibras de agave

Las fibras naturales se han aplicado para reforzar una gama inmensa de materiales. [22] Sisal (*A. sisalana*) y henequén (*A. fourcroydes*) son fibras que se obtuvieron a partir de agave, principalmente como material de construcción estructural de peso ligero. [18]

Las fibras de agave tienen ciertas ventajas en comparación con las fibras sintéticas, por ejemplo, una menor densidad y costo, además de que son biodegradables y pueden ser recicladas. [23] Todas las partes de la planta de agave tienen aplicaciones comerciales. Por ejemplo, el desecho de hojas de los tallos se utiliza para la extracción de una resina, que mejora la calidad de la fibra y se usan para muebles. Además, se utiliza para algunos artículos industriales tales como bloques de construcción y papel. [18]

2.10. Agave tequilana

Entre las especies más cultivadas de agave se incluyen agave americana, agave *angustifolia*, agave *tequilana* (agave azul), y agave *attenuata*. Siendo de mayor interés en el presente proyecto la especie de agave *tequilana* [24]. También se conoce que una vez que se obtiene el jugo de agave, después de la cocción de la cabeza se tiene un residuo formado de fibras, sin una utilidad actual donde se aproveche al máximo dicho material.

El agave *tequilana*, se encuentra principalmente en los estados de Jalisco, Oaxaca y Yucatán (Figura 8), y gran parte en el estado de Michoacán donde es utilizado para la fabricación de mezcal; es una planta suculenta que se extiende radialmente y mide aproximadamente entre 1.2 a 1.8 m de altura en la madurez. Se utiliza principalmente para producir el tequila, bebida destilada, la parte importante de agave tequilana para la producción de tequila es el tallo, comúnmente se denomina “cabeza” o “piña”, (Figura 7-a).

A partir de las fibras (llamadas 'bagazo', compuesto de fibra y médula, figura 7-b) se obtienen después de la trituración, molienda y extracción del jugo contenido en la cabeza de agave. [25]

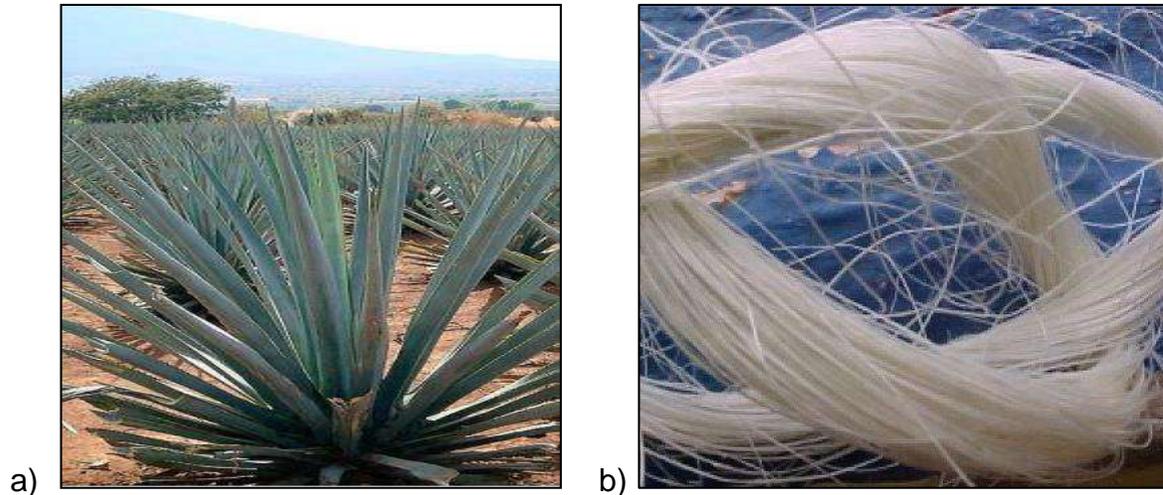


Figura 7. Especie de *Agave tequilana* Weber (agave azul); b) fibras características del agave. (Imágenes tomadas de Csurhes S., 2010).

Estudios limitados han reportado sobre las propiedades de tracción de estas fibras (Figura 7-b), incluyendo el efecto de los tratamientos de superficie sobre estas propiedades. [26, 27] Otro estudio ha informado sobre la preparación y caracterización de material compuesto de esta fibra en polietileno de alta densidad con y sin esterificación como refuerzo. [28] Mientras que muchas patentes están disponibles y estas describen la utilización de los subproductos de las hojas de agave azul, también se reportaron otros usos de las fibras [29-31], que incluyen la posible producción de fibra de buena calidad a partir de hojas comúnmente desechadas después de la obtención de la piña y como refuerzos en las resinas termoestables.

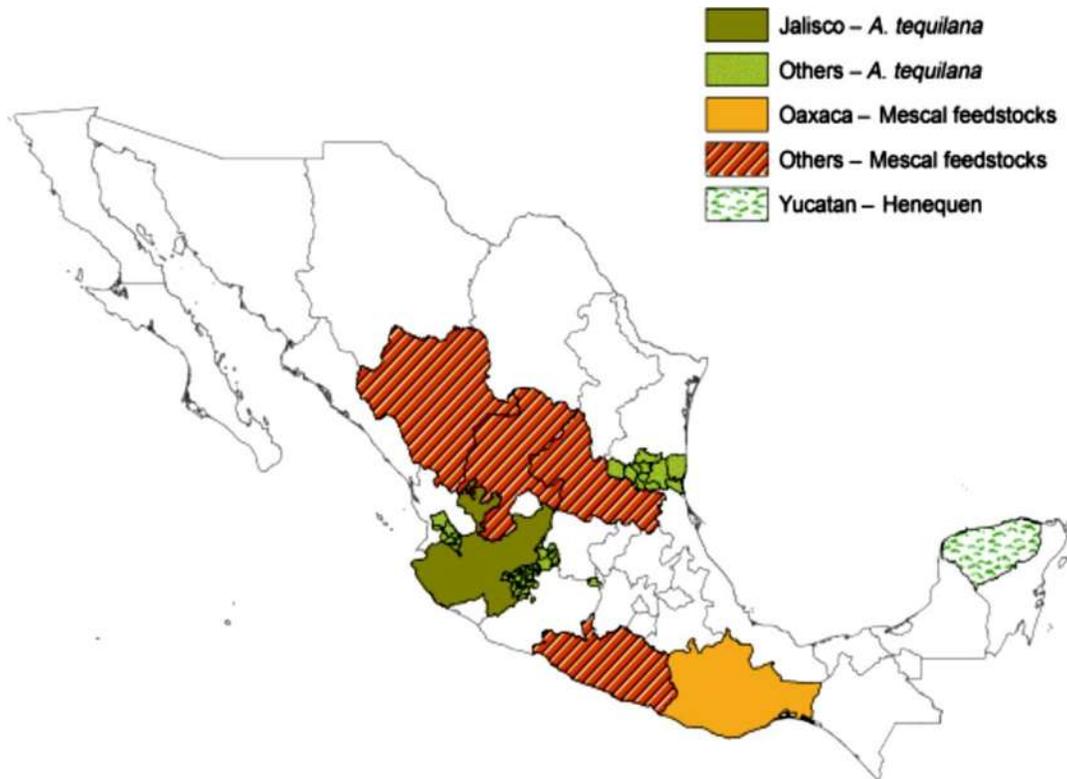


Figura 8. Principales regiones productoras de agave en México. (Tomado de Núñez H.M., actualizado, 2015).

Mientras que muchos de estos intentos están en fase de laboratorio y sin suficiente información para evaluar su viabilidad, hay una investigación continua para encontrar usos alternativos para esta fibra. Este ha sido el tema de algunas investigaciones, debido a que el 40% (peso húmedo) corresponde al bagazo, cuya mayor parte se trata como residuos. [26, 32] Además, también se sabe [28] que estas plantas proporcionarían estatus económico importante en el futuro con grandes posibilidades de desarrollo, en la posible incorporación de materiales reforzados en la industria de los polímeros.

A partir de lo anterior, los siguientes elementos son evidentes:

- a) Las fibras de agave azul se producen en México como un subproducto de la industria tequilera en gran masa;
- b) Se tienen datos escasos y dispersos sobre sus propiedades y potencial beneficioso.

2.11. Funcionalización de superficies de carbono.

Es bien conocido y respaldado en la literatura que el carbono grafito y el carbono diamante son especies químicas que debido a su conformación son muy difíciles que interaccionen o formen enlaces químicos con otro tipo de moléculas. De igual forma alótopos del carbono como son los nanotubos de pared múltiple o pared simple, presentan la misma problemática. Si se desea explotar las propiedades que presentan estas nanoestructuras en diversas áreas de aplicación donde se ha contemplado su uso potencial, se requiere funcionalizar sus estructuras nanométricas más reactivas. [47]

La funcionalización de nanotubos de carbono, así como de especies reactivas como laminillas de grafeno, se lleva a cabo mediante procesos químicos que permiten la incorporación de diversos grupos funcionales en la estructura externa o interna del material, ejemplo de ello es la incorporación de grupos carboxilo en las paredes externas de nanotubos de carbono mediante un proceso oxidativo. [48] Otro reporte inicial en la funcionalización de nanotubos fue desarrollada en 1994 por Dujardin y col., donde reportan que los nanotubos de carbono pueden ser mojados y llenados por sustancias como Si, Se y Ce los cuales presentan tensiones superficiales menores a $200 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ lo cual implica que la mayoría de los metales de la tabla periódica no podrían mojar la superficie de los nanotubos de carbono [48, 49]. También han sido sintetizado nanotubos de carbono dopados con nitrógeno utilizando el método de pirólisis, donde inicialmente se realiza un tratamiento a los nanotubos con ácido nítrico y ácido sulfúrico para generar grupos funcionales hidroxilo, carbonilo, carboxilo y sulfuro: posterior a ello se realiza un tratamiento con un polielectrolito catiónico (PDADMAC) el cual interactúa electrostáticamente con los grupos carboxilo, finalizando con el anclaje de nanopartículas de oro cargadas negativamente (10 nm) de una suspensión coloidal a la superficie de los nanotubos. De igual forma se tienen de diversos trabajos donde el uso de nanopartículas de Ag, Pt y Pd, son depositados o ensamblados en las superficies de diversos los diversos alótopos de carbono. [50-52]

En la funcionalización de nanotubos de carbono de pared múltiple, se han reportado trabajos donde han producido entre uno y tres grupos funcionales por cada 100 átomos de carbono superficiales exteriores, lo cual se ha estado mejorando en la última década. Un método promisorio para incrementar el grado de funcionalización de nanotubos de carbono, es a través de procesos mecano-químicos. Se encuentran algunos reportes de evidencia experimental y teórica de que los átomos de carbono que se encuentran en el doblez de un nanotubo de carbono sujeto a las fuerzas externas que lo deforman mecánicamente, son más reactivos que los carbonos alejados del doblez

[52]. Experimentalmente la fuerza de deformación puede aplicarse mediante la adsorción del nanotubo en superficies no planas que lo atraen fuertemente. El Proceso de sonicación produce fuerzas de choque de considerable magnitud durante periodos cortos de tiempo, pero de forma periódica, esto ya se ha estado realizando logrando incrementar el grado de funcionalización de nanotubos de carbono con grupos carboxílicos, lo cual puede ser corroborado y observado mediante TEM e IR-FT. [53]

2.12. Fotocatálisis heterogénea.

En la actualidad la fotocatalisis es uno de los procesos más utilizados en procesos de degradación para compuestos químicos como el 4-clorofenol, molécula que mantiene una resistencia a la eliminación del cloro dentro de su retrosíntesis. Se ha buscado mejorar el proceso de tratamiento y purificación de aguas residuales mediante fotocatalisis heterogénea, donde se han empleado materiales o catalizadores como TiO_2 , CdS, ZnS y carbón activado. [54] Por otro lado, debido a las estrictas regulaciones ambientales la síntesis de compuestos obtenidos a partir de productos naturales es una de las alternativas con mayor auge en la actualidad, por ello el empleo de fibras vegetales químicamente compuestas por aproximadamente un 70 % de celulosa nos permitirá proveer un material atractivo en la fotocatalisis de compuestos presentes en la producción excesiva de aguas residuales. [55]

Reportes recientes nos hablan como la fotocatalisis heterogénea ha experimentado una creciente atención como una alternativa interesante a las tecnologías convencionalmente empleadas para el tratamiento de aguas contaminadas. Los clorofenoles representan una importante clase de contaminantes ambientales del agua, muchos de los compuestos de tipo clorofenol provienen principalmente de intermediarios o subproductos químicos de las industrias petroquímicas, de plásticos, de pesticidas, insecticidas, herbicidas, pinturas, agentes antimicrobianos y algunos compuestos que se usan comúnmente para la preservación de la madera. La degradación fotocatalítica de los compuestos tóxicos diluidos en el agua usando la radiación UV y materiales lignocelulosos (las fibras del agave) como alternativa de catalizador. [31, 24-26]

Desde que se descubrió la reacción fotocatalítica en 1972 por Honda y Fujishima, se han tratado de encontrar las mejores condiciones de degradación de contaminantes en agua y aire, así como recientemente la producción de hidrógeno, considerando esta alternativa como la respuesta a los problemas energéticos que enfrentamos en nuestros días. Estas modificaciones al proceso fotocatalítico se han concentrado en disminuir la

recombinación de cargas, disminuir la banda de energía prohibida y disminuir los costos de operación para hacer competitivo industrialmente este proceso. [54-55]

La fotocatalisis puede ser definida como la “aceleración de una fotorreacción mediante la presencia de un catalizador”. [56] El catalizador activado por la luz acelera el proceso, interaccionando con el reactivo a través de la incidencia de un fotón con suficiente energía para promover un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción generando pares electrón/hueco si el catalizador es un semiconductor (e^- y h^+). En este caso los electrones excitados son transferidos hacia la especie reducible; a su vez, el catalizador acepta electrones de la especie oxidable que ocupará los huecos; de esta forma el flujo neto de electrones será nulo y el catalizador permanecerá inalterado (Figura 9). [57]

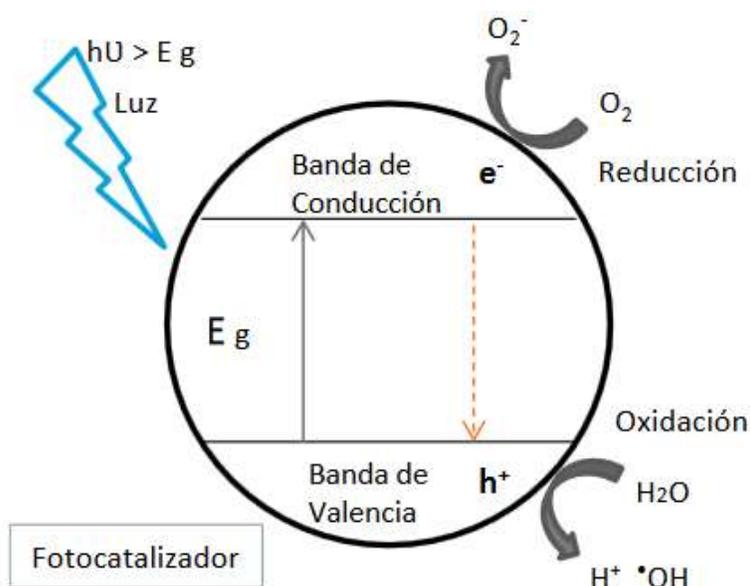


Figura 9. Mecanismo general del proceso fotocatalítico en medio acuoso en presencia de un catalizador.

La reacción se lleva a cabo a temperatura y presión ambiental. No se requiere la calcinación de combustibles puesto que la energía necesaria es suministrada en su totalidad por los fotones incidentes provenientes de una fuente luminosa, ejemplo de ello es la lámpara ultravioleta o inclusive la luz solar. El sol irradia una significativa cantidad de energía hacia la tierra en forma de luz infrarroja, luz visible y luz ultravioleta, de tal forma que esta energía solar se podría utilizar para abastecer los requerimientos del proceso de fotocatalisis en la producción de hidrógeno, por mencionar una de las aplicaciones más estudiadas en la última década. [58]

3. Justificación

El desarrollo de la nanotecnología y la necesidad de conservar y reciclar los recursos naturales ha llevado a la ciencia a diseñar compuestos reforzados con materiales de origen natural, estudiando la estructura y propiedades de diferentes fibras vegetales, permitiendo así la construcción de nanoestructuras capaces de proveer propiedades texturales excepcionales, en novedosos nanomateriales sintetizados con diversas aplicaciones adsorptivas y catalíticas. Por lo que resulta de gran interés la investigación sobre la obtención de nanoestructuras de carbono a partir de agave, lo cual tendrá un gran impacto debido a que se puede implementar un método de obtención de nanomateriales novedosos a partir de los precursores que nos ofrece la naturaleza, y así proveer aplicaciones industriales potenciales.

La lista de nanomateriales es muy amplia y continuamente se está actualizando, por tanto, se limitará en el estudio y obtención de diferentes alótropos de carbono, debido a que estos son de los nanomateriales relevantes y de gran interés en el área de materiales, caracterizando y proporcionando sus características y propiedades más importantes.

4. Hipótesis.

Se espera que las fibras naturales de agave pueden ser una fuente atractiva para sintetizar nanoestructuras de carbono, presentando potenciales propiedades texturales y superficiales favorables para la adsorción y actividad catalítica, amigables con el medio ambiente.

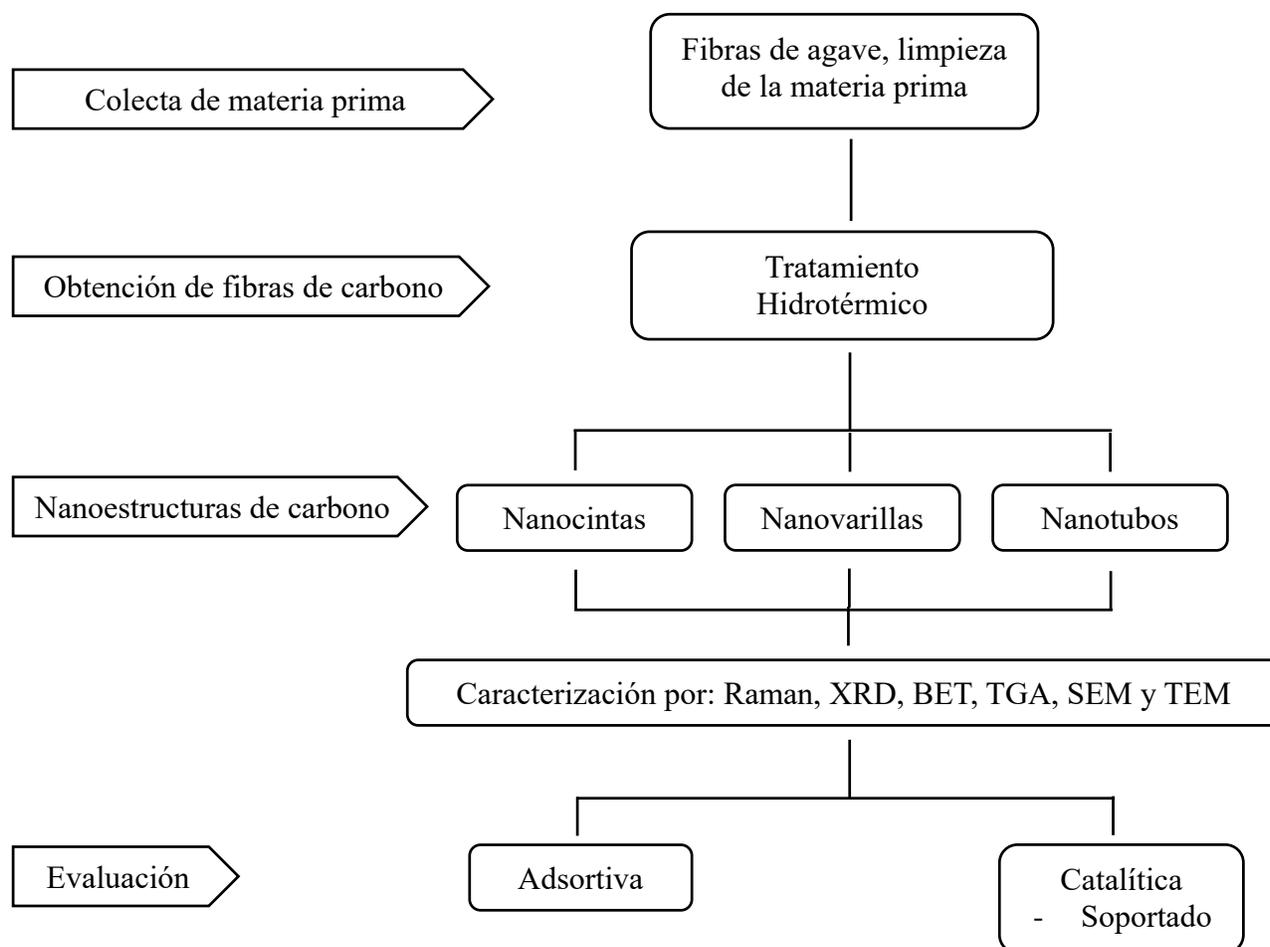
5. Objetivo general

Sintetizar nanoestructuras de carbono a partir de fibra de agave *tequilana* para su caracterización y evaluación adsortiva y catalítica.

5.1 Objetivos particulares

- Purificar fibras de agave tequilana (materia prima).
- Sintetizar nanoestructuras de carbono utilizando el método hidrotérmico.
- Caracterizar las propiedades de los materiales por las técnicas de XRD, TGA, Raman, BET, SEM y TEM.
- Analizar nuevos catalizadores para el área de fotocatalisis.
- Evaluar mediante análisis teórico y experimental de la capacidad adsortiva de moléculas oxigenadas y azufradas sobre los nanomateriales obtenidos en el proyecto.

6. Metodología.



6.1. Limpieza de materia prima.

La limpieza y blancura de nuestra materia prima, se sometió a un proceso de molienda para tener un mejor tratamiento de la fibra, utilizando un molino eléctrico y así disminuir el tamaño, para posteriormente llevar a cabo una limpieza homogénea y adecuada. Se realizó un proceso de purificación y limpieza antes de realizar los procesos de tratamiento térmico, así como el proceso de pirólisis del material, para esto se utilizaron diluciones ácidas y básicas dependiendo del pre-tratamiento que se le esté realizando.

6.2. Purificación de fibra de agave por método hidrotérmico.

Para la purificación de la fibra como método primordial para obtener nuestros nanomateriales, se llevó a cabo bajo un proceso hidrotérmico, debido a las altas presiones que se pueden llegar a alcanzar (5-8 MPa) dentro de la autoclave, nos ofrece las condiciones adecuadas para transformar componentes como la celulosa y hemicelulosa y eliminar la lignina de la estructura porosa que poseen las fibras.

6.3. Caracterización de los materiales.

A continuación, se describen brevemente las técnicas de caracterización utilizadas para el estudio de las propiedades estructurales, texturales y superficiales de las nanoestructuras de carbono y catalizadores preparados.

6.4. Análisis termogravimétrico (TGA).

El análisis termogravimétrico (TGA) se realizó utilizando un analizador TGA / DSC (Perkin Elmer STA 6000, EE. UU.) Bajo un flujo constante de nitrógeno (20 mL/min) con un rango de temperatura de 25 a 400 °C. El TGA / DSC se calentó de 25 a 400 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C / min; luego, la temperatura se mantuvo a 400 °C, una isoterma de 400 °C durante 5 min y se enfrió de 400 a 25 °C a 10 °C / min. El análisis se realizó con un flujo de nitrógeno de 20 mL/min. Se utilizaron aproximadamente 30 mg de muestra de fibra de agave tequilana.

Para las nanoestructuras de carbono obtenidas, se trabajó bajo un flujo constante de nitrógeno (20 mL/min) con un rango de temperatura de 25 a 950 °C. El TGA / DSC se calentó de 25 a 950 °C usando una velocidad de calentamiento de 10 °C / min; luego, la temperatura se mantuvo a 950 °C durante 5 min y se enfrió de 950 a 25 °C a 10 °C / min. El análisis se realizó con un flujo de nitrógeno de 20 mL/min. Se utilizaron aproximadamente 30 mg de muestra (Graphite-600 °C, GO-800 °C y GO-1000 °C). El procesamiento de datos y las curvas DTG (primeras derivadas de las curvas TGA, mg / min de pérdida de peso) se realizaron utilizando el software Pyris (Perkin Elmer STA 6000, EE. UU.) De manera similar a la técnica DSC se utilizó para determinar las transiciones de las fases de la fibra.

6.5. Difracción de Rayos-X (DRX).

Las muestras de UAF y AF con tratamientos se analizaron mediante un difractor de rayos X Rigaku SmartLab, con monocromador de grafito con radiación Cu-K α 1 ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$), un filtro de Ni y un contador de centelleo como detector de 35 kV y 30 mA en rotación. de 10 a 85 ° en una escala de 2θ según la técnica descrita por Singha y Rana (2010). Las muestras se extendieron y homogeneizaron antes de someterlas a la exposición a rayos X. El índice de cristalinidad (C.I.) se determinó usando recuentos de difracción en un ángulo 2θ cercano a 15 y 22 °, que se calculó en base a la siguiente ecuación:

$$C.I = \frac{I_c - I_a}{I_c} \quad \text{Ecuación (1)}$$

Dónde: I_c e I_a son las intensidades cristalina y amorfa en una escala de 2θ cercana a 15 y 22 °.

6.6. Isotermas de adsorción-desorción de N₂

Esta técnica permite la determinación de las siguientes propiedades texturales: el área superficial, la distribución de diámetro promedio de poro y el volumen total de poro. Las propiedades texturales de los materiales (Grafito-600 °C, GO-800 °C y GO-1000 °C), se determinaron a partir de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a -196 °C, registradas con un aparato Micrometrics TriStar 3000. Las muestras se desgasificaron a 270 °C al vacío durante 5 h. El volumen del N₂ adsorbido se normalizó a temperatura y presión estándar. Las áreas específicas de las muestras se calcularon aplicando el método BET a la rama de adsorción de la isoterma de nitrógeno dentro del rango de $0,005 < P / P_0 < 0,25$. La distribución del tamaño de los poros y el volumen de poros acumulado se obtuvieron mediante el método de Barret-Joyner-Halenda (BJH) y a partir de isotermas a $P / P_0 = 0,99$, respectivamente. El parámetro de celda unitaria (a_0) se calculó usando la ecuación (2):

$$a_0 = d_{110}\sqrt{2} \quad \text{Ecuación (2)}$$

Donde d_{110} es la posición de la reflexión de Bragg (110) (de XRD de ángulo bajo). El espesor de la pared de los poros (w_t), que corresponde a la distancia entre los centros de los mesoporos adyacentes, se calculó a partir de la diferencia entre el parámetro de celda unitaria (a_0) y el diámetro de los poros utilizando la ecuación (3) derivada de la estructura cúbica $Im3m$ [30]:

$$\text{peso} = (a_0\sqrt{3} / 2 - d_p) \quad \text{Ecuación (3)}$$

6.7. Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (IR-TF).

Esta técnica permite la detección de grupos funcionales presentes en la muestra. Los espectros de IR-TF de los nanomateriales se obtendrán con un Espectrómetro de Infrarrojo Shimadzu IRTrace-100 utilizando Reflectancia Total Atenuada (ATR). Lo cual se realizará a temperatura ambiente, con 8 escaneos y una resolución de 4 cm^{-1} . Los análisis para la Fibra de Agave Tequilana Weber sin Tratar, por sus siglas en inglés (UT-AFTW) y AF fueron previamente secados a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h, para eliminar la humedad del material; se analizaron usando un espectrómetro IR con transformada de Fourier Shimadzu IRTrace-100, Japón, y usando reflectancia total atenuada (ATR). Esto se realiza a temperatura ambiente de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, con 12 escaneos, una resolución de 4 cm^{-1} y un rango de número de onda de $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$.

6.8. Espectroscopía Raman

Se utilizó espectroscopia Raman de las muestras para estudiar el tipo de nanoestructuras de carbono. Los espectros se obtuvieron en un microespectrómetro Raman utilizando un láser de Argón de 514.5 nm y una potencia de 20 mW , el tiempo de integración fue de 15 sa $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

6.9. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

La técnica de microscopia electrónica de barrido nos ayudara a realizar un examen y análisis de características microestructurales de sólidos; proporciona información morfológica y topográfica de la superficie de los mismos. La morfología de las fibras de las muestras, por sus siglas en inglés (Agave Tequilana Weber fiber untreated - UT-AFTW) y (Agave Tequilana Weber fiber treatment- T-AFTW), se analizó

utilizando un microscopio electrónico de barrido electrónico (XL 30 Philips, Inglaterra) con filamento de tungsteno, a una presión de 0,94 torr, a temperatura ambiente y una resolución de 3,5 nm. La composición química del material, fue corroborada por EDS utilizando una muestra que fue metalizada con cobre durante 15 segundos. La composición química de la fibra de agave sin tratar, por sus siglas en inglés (Untreated Avage Fiber - UAF) y la fibra de agave (Agave Fiber – AF) con tratamientos se determinó mediante un detector de espectro de rayos X de energía dispersiva (EDAX, EE. UU.) Acoplado al microscopio electrónico ambiental, utilizando el "Microanalysis System Software" versión 3.31XL.

6.10. Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

La técnica de microscopia electrónica de transmisión ayudará a determinar qué tipo de alótropo de carbono se obtiene y poder calcular características como: distancia interplanar y el tamaño de celda de los nanomateriales, para clasificar las nanoestructuras obtenidas. Se realizó Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución, por sus siglas en inglés (HRTEM- High resolution transmission electron microscopy) utilizando un JEOL JEM-1010 que operaba a 100 kV para estudiar la microestructura de las estructuras GO.

6.11. Evaluación de la actividad catalítica.

Las pruebas catalíticas se llevarán a cabo en un reactor por lotes (batch) de alta presión de 500 mL, modelo 4842, marca PARR, bajo las siguientes condiciones: 0.5 g de catalizador en 75 mL de una solución de n-heptano al 5% en peso de la molécula modelo la cual puede ser dibenzotiofeno (DBT) para el caso de la hidrodeshulfuración (HDS) o bien la molécula del fenol en el proceso de hidrodeshoxigenación (HDO). El sistema será presurizado con hidrógeno a una presión inicial de 160 psi, la reacción es llevada a cabo con agitación mecánica constante de 400 rpm a una temperatura de 350°C, temperatura a la cual la presión alcanza valores aproximado de entre 650 - 850 psi.

Una vez que se tiene la mezcla de reacción a 350°C se toman muestras cada 30 min durante 5 h, posteriormente dichas muestras se analizarán en un cromatógrafo de

gases marca Hewlett Packard modelo 4890 (figura 19) equipado con un detector FID y una columna capilar HP-Ultra 2 (30 m de longitud y 0.32 mm d.i.).

Todos los catalizadores que se obtengan serán recuperados, filtrados y posteriormente se les realizarán lavados con 2-propanol para eliminar hidrocarburos residuales o bien materia orgánica residual y finalmente caracterizados para determinar la vida útil y envenenamiento del mismo.

6.12. Evaluación fotocatalítica de FATW.

La FATW, se extrajo del residuo del bagazo de la agave tequilana a la cual se le realiza un tratamiento previo para limpiarla, y así determinar si será factible como catalizador, teniendo presente que la estructura de celulosa que conforma dicho material es semi-cristalina, por lo que puede ser prometedor en dicho proceso fotocatalítico para someterla a reacción, se pesó la fibra, se sacó una relación entre cantidad de compuesto a degradar contra gramos de la fibra, debido a que si hay mucha fibra como catalizador este puede reducir el paso de la luz UV limitando la activación de la superficie del catalizador por los rayos UV, se preparó una solución de 4-clorofenol de 30 ppm bajo un pH de 4 debido a que este tiene un gran efecto en la eficiencia de la fotodegradación de los clorofenoles, se utilizó un reactor fotocatalítico de 150 mL de capacidad, con agitación magnética, con una entrada de aire comprimido, utilizando un refrigerante para controlar la temperatura y una lámpara de 8W para proporcionar la fotones en el sistema.

6.13. Modelación molecular y funcionalización de superficies de carbono

Se realizará el modelamiento molecular de las superficies de nanoestructuras de carbono obtenidas en el proceso del proyecto, las cuales una vez diseñadas y optimizadas se doparán con algunos grupos funcionales y elementos químicos con el fin de estudiar la distribución de grupos funcionales dentro de cada estructura. Se realizarán cálculos electrónicos de las superficies absorbentes para estudiar la influencia de las sustituciones realizadas y de esta forma validar el uso de la metodología empleada. Analizaremos por medio de simulación molecular la selectividad en la adsorción de compuestos azufrados como el DBT y oxigenados como el fenol y guayacol, todas las estructuras que se propongan estudiar se compararán con la superficie base de las

nanoestructuras de carbono iniciales que se logren sintetizar. Las propiedades electrónicas, electrostáticas, estructurales y de reactividad de las superficies propuestas mediante metodologías basadas en la DFT, empleando códigos como VASP y Gaussian, así como algoritmos propios para extraer y analizar las propiedades obtenidas de cada una de las especies reactivas que se tengan.

Una vez modeladas las estructuras, las geometrías y energías de las superceldas de las superficies propuestas en este trabajo se obtendrán mediante cálculos de primeros principios en el marco de la Teoría del Funcional de la Densidad empleando el paquete VASP.

La interacción entre los electrones de valencia y los núcleos iónicos serán tomadas en cuenta con el método del proyector de onda aumentado, mientras que la correlación e intercambio electrónico es considerada mediante la aproximación del gradiente generalizado (GGA) en la forma propuesta por Perdew-Becke Ernzerhof (PBE). Puesto que VASP utiliza aproximaciones periódicas para la simulación de estructura electrónica repitiendo imágenes de los sistemas en el espacio real, las nanoestructuras de carbono que se logren sintetizar, serán colocadas en superceldas con vectores recíprocos (\mathbf{x} , \mathbf{y} , \mathbf{z}) cuyas magnitudes son escogidas de tal forma que las interacciones entre los vecinos de las direcciones no periódicas a x , y , z son despreciables. En la práctica, esto sucede cuando hay por lo menos 10 Å de separación de vacío entre las imágenes y 5 Å entre los átomos de hidrógeno a través de los vectores x , y , z respectivamente. La relajación electrónica y estructural se realizará consistentemente empleando el algoritmo del gradiente conjugado para encontrar el mínimo en energía y fuerzas interatómicas con un factor de convergencia de 1×10^{-4} eV para la energía y 1×10^{-2} eV/Å para las fuerzas.

La obtención de propiedades electrónicas se tomará de las funciones de onda obtenidas de las simulaciones hechas en VASP empleando algoritmos escritos por el grupo de trabajo de Súper-Computo del Instituto de Investigaciones Químico Biológicas de la UMSNH. El cálculo de la energía conformacional o binding nos brinda la energía que se requiere para desensamblar un sistema en partes individuales, y se calculará con la siguiente expresión:

$$E(X) = \frac{E_{T_{nanoestructura}} - (N_H E_{TH} + N_C E_{TC} + N_O E_{TO})}{N_{TCelda}} \quad \text{Ecuación 4}$$

Dónde:

N_x = Número total de átomos dentro de la nanoestructura de carbono en estudio.

$E_{T_{nanoestructura}}$ = Energía total de la nanoestructura de carbono en estudio.

E_{Tx} = Energía total del átomo.

La estabilidad se calculó con la energía libre de Gibbs, la cual indica si puede ser llevado a cabo el ensamble de estos sistemas, para lo cual se hace uso de la siguiente ecuación:

$$\Delta G = E - \left(\frac{N_H}{N_{TCelda}} \cdot E_{H bin} + \frac{N_C}{N_{TCelda}} \cdot E_{C bin} + \frac{N_O}{N_{TCelda}} \cdot E_{O bin} \right) \quad \text{Ecuación 5}$$

Dónde:

N_x = Número total de átomos de la especie dentro de la nanoestructura de carbono o en la molécula modelo (DBT o Fenol).

N_{TCelda} = Número total de átomos de la nanoestructura de carbono o en la molécula modelo (DBT o Fenol).

$E_{X bin}$ = Binding energy de átomos.

$E(X)$ = Binding energy de complejos.

Para el cálculo de los descriptores de reactividad se realizó la prueba del potencial electrostático molecular (MEP), el cual permitirá describir la interacción de alguna molécula o superficie frente a un protón, esta interacción puede ser mapeada a un isovalor de la densidad electrónica de una molécula. El mapeo se calcula con ayuda de la siguiente expresión:

$$V(r) = \sum_A \frac{Z_A}{|R_A - r|} - \int \frac{\rho(r') dr'}{|r' - r|} \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde:

Z_A = el número atómico del núcleo A

R_A = la posición en el espacio del núcleo A

$|R_A - r|$ = la distancia desde el punto r

$(r')dr'$ = densidad de la carga electrónica, medida como un volumen para cada elemento

$|r' - r|$ = la distancia al punto r

Cualquier distribución de cargas eléctricas, como los electrones y núcleos de una molécula, crean un potencial eléctrico $V(r)$ en el espacio, este puede considerarse como el potencial de la molécula para interactuar con una carga localizada en el punto r. Entonces, un punto positivamente cargado es atraído hacia regiones donde $V(r)$ es negativo, color rojo, dado que tiende a estabilizar su energía de interacción y es repelido de las regiones positivas del potencial, color azul, en las cuales la energía de interacción es positiva y desestabilizante.

Una manera complementaria de estudiar la reactividad relativa entre sitios de una molécula o superficie es mediante la teoría de la orbital molecular frontera. Las funciones de Fukui han sido empleadas en estudios de sistemas con cargas deslocalizadas para ello se estudian tres posibles casos de ataques hacia la molécula o superficie en estudio, los cuales son:

$$\text{Ataque nucleófilico: } f_i^+ = -[q_i(N + 1) - q_i(N)]$$

$$\text{Ataque electrófilico: } f_i^- = -[q_i(N) - q_i(N - 1)]$$

$$\text{Ataque por radicales libres: } f_i^0 = -\frac{1}{2}[q_i(N + 1) - q_i(N - 1)]$$

Si bien se estudiaron ambos casos donde aceptaría electrones el sistema proveniente de un nucleófilo (f_i^+), y donde el sistema sea el que brinda la carga hacia un electrófilo (f_i^-), también se realizó el cálculo del descriptor dual para estos sistemas el cual es la diferencia que existe entre la función de Fukui electrófilica y nucleófilica:

$$f^{(2)}(r) \approx f^+(r) - f^-(r)$$

Lo cual mediante un esquema de dos colores indica la zona propensa para ataques nucleófilos y para ataques electrófilos. Una vez completado el análisis energético de los sistemas estudiados, se procede a calcular la energía de interacción de esos sistemas con lo cual la energía de adsorción es calculada de la siguiente forma:

$$E(A) = E\left(\frac{X}{C} - FenolNanC\right) - E(X) - E(C - FenolNanC) \quad \textbf{Ecuación 7}$$

Donde:

$E(A)$ = Energía de adsorción.

$E\left(\frac{X}{C} - FenolNanC\right)$ = Energía conformacional del complejo molécula/ribbon.

$E(X)$ = Energía conformacional de una molécula modelo Fenol/DBT

$E(C-FenolNanC)$ = Energía conformacional del ribbon = nanoestructura de carbono en estudio dopado con los diferentes grupos funcionales.

Una vez completado el análisis energético de los sistemas estudiados, se procede a calcular la energía de interacción de esos sistemas con lo cual la energía de adsorción es calculada de la siguiente forma:

$$E(A) = E\left(\frac{X}{C - FenolNanC}\right) - E(X) - E(C - FenolNanC) \quad \textbf{Ecuación 8}$$

Dónde:

$E(A)$ = Energía de adsorción.

$E(X/C-FenolNanC)$ = Energía conformacional, complejo molécula/Nanoestructura.

$E(X)$ = Energía conformacional de una molécula modelo (Fenol/DBT).

$E(F-Nano)$ = Energía conformacional de la nanoestructura de carbono en estudio con diferentes grupos funcionales.

7. Análisis y discusión de resultados

El diseño experimental del presente proyecto se desarrolló en tres partes; purificación y optimización del proceso de limpieza del BATW; síntesis y caracterización de nanoestructuras de carbono por método hidrotérmico a partir de FATW; y propiedades electrónicas y de reactividad de las nanocintas de grafeno funcionalizadas con grupos funcionales oxidados OGNR (Oxidized Graphene Nanoribbons) por sus siglas en inglés.

El procesamiento de la materia prima del BATW es una serie de tratamientos para su purificación y blanqueamiento, de esta manera es posible extraer componentes como glucosa, hemicelulosa y lignina, residuos contenidos en la microestructura de las fibras del agave. La utilidad del BATW es posterior a la extracción del néctar o jugo de la piña, una vez que ha sido cocido y tratado para la obtención de tequila, por ello se debe purificar para retirar los residuos de los diferentes azúcares y compuestos lignocelulósicos del material fibroso, para esto se proponen dos métodos de limpieza y purificación; tratamientos con soluciones ácidas o básicas y un tratamiento mediante un proceso hidrotérmico, el cual se basa en la digestión de la fibra en altas presiones del proceso, bajo condiciones de control de temperatura, concentración y tiempo en el sistema.

7.1. Proceso de limpieza y purificación de la fibra de agave.

El BATW fue recolectado en la destilería (Ex-Hacienda Zacapendo S.P.R. de R.L. Carretera Indaparapeo - Álvaro Obregón, Km 4.2, Municipio de Indaparapeo, Michoacán de Ocampo, México). Se utilizó bagazo de agave de una edad entre 7 y 8 años, para purificar el residuo lignocelulósico el cual puede tener un alto nivel potencial de valor agregado, por lo que debe ser tratado y aprovechar su estructura microfibrosa, para diversas aplicaciones industriales.

Se aplica una serie de lavados a las fibras de agave con agua destilada, con el fin de remover los excesos o restos de azúcares provenientes del proceso de manufacturación, posterior a, se cortan las fibras (3-5 mm longitud), para tener un mejor manejo de la fibra, y poder llevar a cabo una limpieza homogénea y adecuada. Realizamos un proceso de purificación y limpieza antes de realizar el proceso de pirolisis

del material, para esto se utilizaron diluciones acidas y básicas, dependiendo el tratamiento que se le esté realizando.

7.1.1. Pre-tratamiento básico con NaOH.

Se preparó una solución de NaOH, 5 M, colocamos 30 g de FATW previamente lavada, medimos el pH de la solución, se deja en agitación constante por 12 h a una temperatura de 90 °C (Figura 10-A). Una vez terminado el tiempo de agitación se obtuvo un licor negro (Figura 10-B), el cual es evidencia de la remoción de lignina de nuestro material. Esta solución se lava con agua desionizada para eliminar el disolvente del sistema y llevar a cabo el proceso de separación de fibra.

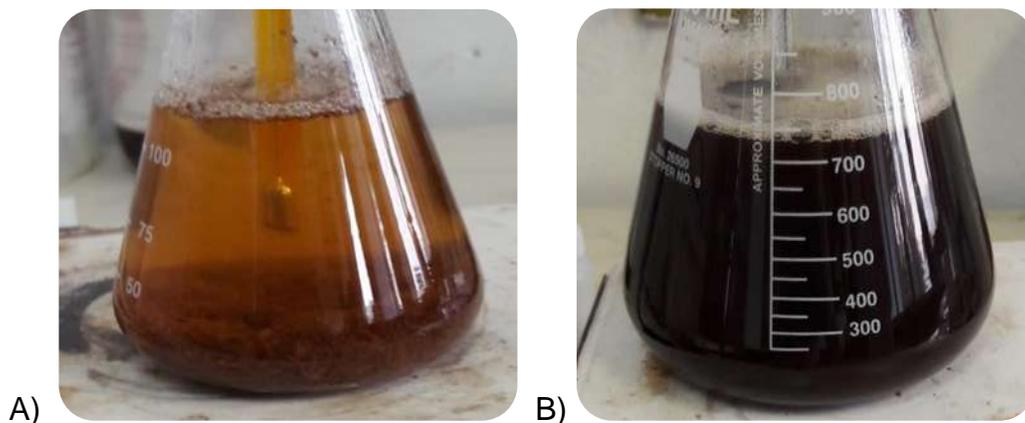


Figura 10. A) FATW en medio básico. B) Licor de la remoción (Lignina) de la microestructura de la fibra de agave.

7.1.2. Proceso de separación de la fibra.

Posterior al pretratamiento se preparó una solución 4 % v/v de H_2SO_4 y agua destilada. Se colocó en agitación constante por 2 h, a una temperatura de 70 °C con el fin de llevar a cabo la separación de la fibra. Finalmente se regula el pH = 7 para poder llevar a cabo un proceso de blanqueamiento del material (Figura 11-A).

7.1.3. Proceso de blanqueamiento.

Se preparó una solución 10 % v/v de hipoclorito de sodio, colocando la fibra en agitación constante por 2 h, a temperatura ambiente. Al culminar el proceso se neutraliza el pH de la solución y se transfiere el material a cápsulas de porcelana para el proceso de evaporación y secado (Figura 11-B).

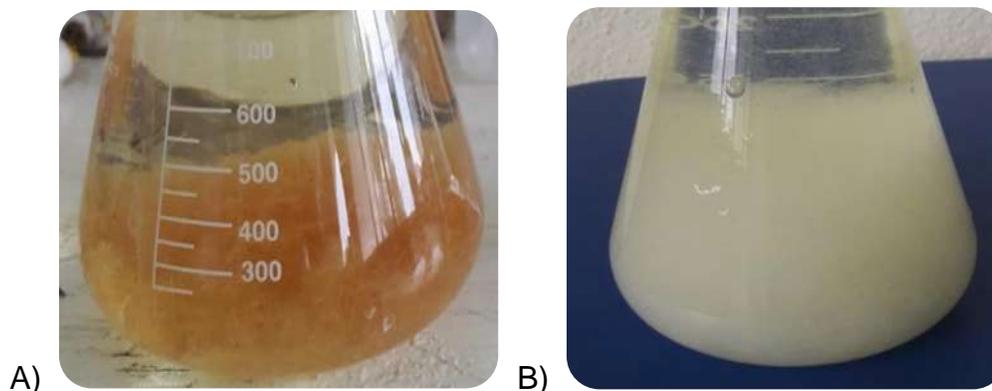


Figura 11. A) Fibra de agave después del proceso de lavado. B) Proceso de blanqueamiento.

7.1.4. Proceso de secado.

Una vez que el pH se neutralizó se secaron las fibras a 120 °C para eliminar el exceso de humedad adquirida durante la limpieza de la misma y se comparan pesos para corroborar que no haya pérdida significativa, se tiene una pérdida en peso total del 20-23% atribuido a la eliminación de los compuestos de lignina y azúcares presentes en la fibra pre-tratada.

7.2. Pre-tratamiento ácido con HCl

Se preparó una solución 2% v/v de HCl/H₂O destilada, colocamos 30 g de FATW previamente lavada, medimos el pH de la solución, se deja en agitación constante por 24 h a temperatura ambiente. Una vez terminado el tiempo de agitación se obtuvo un licor café oscuro, el cual es evidencia de la remoción de lignina de nuestro material y de la suciedad arrastrada por el proceso de molienda. Se realizaron una serie de lavados hasta neutralizar el pH de la solución, enseguida se trató con agentes oxidantes para la

limpieza profunda de la fibra (KOH/NaClO₂) en una relación de 5% w/v respectivamente. Se dejó en agitación constante durante 14 h a temperatura ambiente.

Finalmente se realizaron una serie de lavados con agua desionizada para regular el pH y llevar a cabo el proceso de separación de fibra.

7.2.1. Proceso de separación de la fibra.

Posterior al pre-tratamiento se preparó una solución 4% v/v de H₂SO₄ y agua destilada. Se colocó en agitación constante por 2 h, a una temperatura de 70 °C con el fin de llevar a cabo la separación de la fibra. Se realiza el proceso de neutralización del material haciendo lavados con agua destilada hasta regular el pH, para finalmente poder llevar a cabo un proceso de blanqueamiento del material utilizando el mismo método que en el tratamiento con NaOH.

7.2.2. Proceso de blanqueamiento.

Se preparó una solución 10% v/v de NaClO₂, colocando la fibra en agitación constante por 2 h, a temperatura ambiente (25 °C). Al culminar el proceso se neutraliza el pH de la solución y se transfiere el material a cápsulas de porcelana para el proceso de evaporación y secado, de esta manera eliminamos el resto de humedad que mantenga la fibra.

7.2.3. Proceso de secado.

Una vez que el pH se neutralizó se colocaron las fibras de manera homogénea en capsula de porcelana a secar en la estufa a temperatura de 120 °C para eliminar el exceso de humedad adquirido durante la limpieza de la misma y comparar pesos absolutos.

7.3. Purificación de fibra y optimización del proceso por método hidrotérmico.

Se utilizó una autoclave de alta presión para remover de la estructura fibrosa el material indeseable, para esto se realizaron una serie de baterías de prueba donde se empleó como disolvente una solución de agua destilada y ácido nítrico con una relación 95:5 v/v respectivamente, se colocó 3.5 g de FATW y se le adicionaron 30 ml del disolvente agua destilada en el cilindro de teflón, se ensambla la autoclave y colocamos

en la estufa a una temperatura de 120-180 °C por un tiempo de 4 h dentro del sistema se alcanzan presiones de hasta 8 MPa (1160 psi) lo cual provoca que el material libere los residuos orgánicos como hemicelulosa y lignina de su estructura interna, los cuales son responsables del color café característico de la fibra, de esta manera se obtienen en condiciones suaves, fibras limpias y sin degradar, al final del proceso se retira el disolvente. Posterior a ello se repite la prueba utilizando agua destilada para eliminar la solución ácida y de esta manera neutralizar la solución final.

En la optimización del proceso de purificación de la FATW, se buscaron las condiciones adecuadas y se estandarizó la temperatura y tiempo del proceso esto dado que al revisar la literatura no se encontraron reportes con esta técnica, para la limpieza de este tipo de fibras. Se pudo determinar que al cambiar el disolvente en el proceso hidrotérmico, la solución ácida produce una ligera coloración amarillenta en la fibra, lo cual lo atribuimos a que el material comienza el proceso de degradación de la fibra, mientras que al utilizar solamente agua destilada como disolvente se obtienen fibras completamente blancas las cuales presentan una porosidad bastante buena de 16.4 nm con base a lo obtenido en la técnica de fisorción de nitrógeno por el método BET, también se ve una pérdida de peso de un 40 % con base a lo colocado en la autoclave al inicio del proceso, lo cual indica que la fibra está liberando algunos componentes orgánicos, lignina y hemicelulosa.

Tabla 2. Optimización de proceso hidrotérmico variando tiempo y temperatura.

t (h)	T (°C)	w (g)	V H₂O (mL)	Resultados del proceso
2	120	3.5	40	No presenta cambios
4	120	3.5	40	No presenta cambios
8	120	3.5	40	Mínima blancura
2	140	3.5	40	No presenta cambios
4	140	3.5	40	Blancura de la fibra
8	140	3.5	40	Degradación de la fibra
2	160	3.5	40	Pérdida de peso
6	160	3.5	40	Degradación de fibra

8	160	3.5	40	Degradación de fibra
2	180	3.5	40	Degradación de la fibra
4	180	3.5	40	Polvo fino negro
8	180	3.5	40	Polvo fino negro

7.4. Tratamiento térmico de la fibra de agave purificada.

Una vez que fue purificada la fibra, esta se llevó a un tratamiento térmico (Figura 12) para degradación y obtención de nanoestructuras de carbono, para esto se colocaron 3 g de fibra limpia a una temperatura de 600 °C por 4 horas con una rampa de calentamiento de 10 °C/min y flujo de argón para evitar combustión por oxígeno, con la finalidad de obtener las nanoestructuras de carbono, cabe mencionar que la atmosfera inerte utilizada durante el tratamiento es para evitar la presencia de oxígeno, el cual provocaría la combustión total de la fibra y por consiguiente obtención de cenizas. Posteriormente se repitió el tratamiento térmico cambiando la temperatura del horno a 800 °C bajo las mismas condiciones de trabajo.

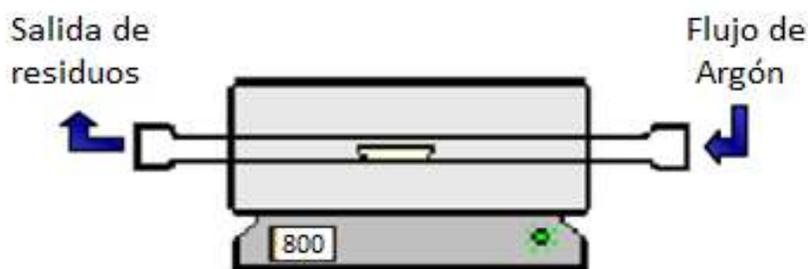


Figura 12. Diseño estructural del tratamiento térmico de la fibra en horno de calcinación.

El material obtenido es un compuesto carbonoso, polvo fino color negro semejante al grafito molido, de tamaño de partícula uniforme, con una pérdida de peso del 25 % lo cual es atribuido a la cantidad de humedad fisisorbida, así como otros compuestos como lignina, celulosa y hemicelulosa, que mantenía la fibra en su estructura porosa, y de los cuales se establecen sus temperaturas de descomposición en el termograma de la figura 24, realizado a la fibra de agave. Los nanomateriales obtenidos se caracterizaron por XRD, BET, Raman y SEM.

7.5. Optimización del método hidrotérmico para la obtención de nanoestructuras de carbono.

Se colocó 1 g de material obtenido por el tratamiento térmico previo de la fibra, donde se obtuvieron polvos finos color negro característicos de nanomateriales derivados del carbono, adicionándole 25 mL de agua desionizada, esta mezcla se colocó en la autoclave y se llevó a reacción. Se realizó una serie de baterías para optimizar el proceso hidrotérmico, realizando variaciones en tiempo de reacción, temperatura y cantidad de materia prima. Se determinó en base a lo mostrado en la (tabla 3), para el material obtenido a 600 °C por el método térmico, y con base a la optimización del proceso hidrotérmico, en los dos tiempos de reacción mínimo de 6 h y uno máximo 12 h, esto en base a lo observado en el proceso de purificación el cual muestra que a mayor tiempo de reacción una mayor degradación del material tratado. Se obtuvo como producto final grafito y óxido de grafito, alótropo del carbono, el cual es útil para la síntesis de algunas de las nanoestructuras de carbono más utilizadas en la industria como es el grafeno.

El material obtenido a 800 °C por el método térmico, y con base a la optimización del proceso hidrotérmico, bajo las mismas condiciones de tratamiento, se obtuvo como producto final nuevamente óxido de grafito, el cual se caracterizó por SEM y Raman donde se corroboró la composición química y morfología del material.

Tabla 3. Optimización de proceso hidrotérmico para obtención de nano-estructuración.

Muestra	Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Cantidad de fibra (g)	Volumen H ₂ O (des-ionizada) (mL)
T.T- (600 °C)	6	150	1.0	25
T.T- (600 °C)	12	120	1.0	25
T.T- (800 °C)	6	150	1.0	25
T.T- (800 °C)	12	150	1.0	25
T.T- (1000 °C)	6	150	1.0	25
T.T- (1000 °C)	12	150	1.0	25

7.6. Análisis TGA

La fibra purificada fue analizada por TGA, el cual se llevó a cabo para caracterizar las fibras obtenidas en función de la temperatura; así como también para evaluar los tratamientos aplicados, determinando la temperatura máxima a la cual comienza a degradarse, con la finalidad de conocer el rango al cual podría someterse dicho material al ser utilizado como un soporte novedoso para la síntesis de catalizadores útiles en procesos de hidrotratamiento como la HDS y HDO. En general la curva de pérdidas de peso de las fibras, mostraron tres etapas relacionadas con: la evaporación de humedad de la muestra, esto debido al pequeño porcentaje de agua fisisorbida; cantidad de azúcares reductores o lignina y la degradación de hemicelulosa.

La fibra de agave presenta una curva de descomposición térmica donde se puede determinar que en el rango de 104 a 145 °C se tiene la pérdida de humedad de la muestra con una pérdida de masa entre 6-7%. La temperatura de estabilización de la fibra es de 150 °C con una pérdida de peso de 10-12%, esto es atribuido a la cantidad de fructanos los cuales se mantienen a una temperatura menor a los 200 °C dependiendo de las cadenas de ramificación de fructanos de agave. La hemicelulosa comienza su degradación entre los 160 °C hasta los 320 °C donde entre 270-290 °C comienza la pérdida de peso considerable de acuerdo al termograma, lo cual indica que la fibra presenta una estabilidad térmica hasta los 305°C con una pérdida de masa de un 23%, esto concuerda con lo reportado por Espino-Andrews Urias-Silvas (2012), después de los 350 °C, se lleva a cabo la degradación total de la celulosa, es decir, se descompone por completo la fibra. Las muestras fueron analizadas bajo flujo de helio de alta pureza para evitar que se lleve a cabo la combustión de la fibra y tengamos pérdida del material durante el proceso, las condiciones de trabajo fueron: rampa de 5°C /min desde 25 – 650 °C, se pudo observar que presenta una pérdida de peso de más del 25% debido a la cantidad de material orgánico que se remueve de la fibra, hasta su temperatura estable, es decir, antes de degradar la celulosa.

Se compararon los TGA obtenidos de la fibra antes y después (Figura 13) del tratamiento corroborando la remoción de los componentes lignocelulósicos, así como el agua fisisorbida por la estructura fibrosa del material, esto permitió que después de

realizar los tratamientos de secado se pueda observar una disminución en la pérdida de humedad de la muestra de 2 -2.5% total.

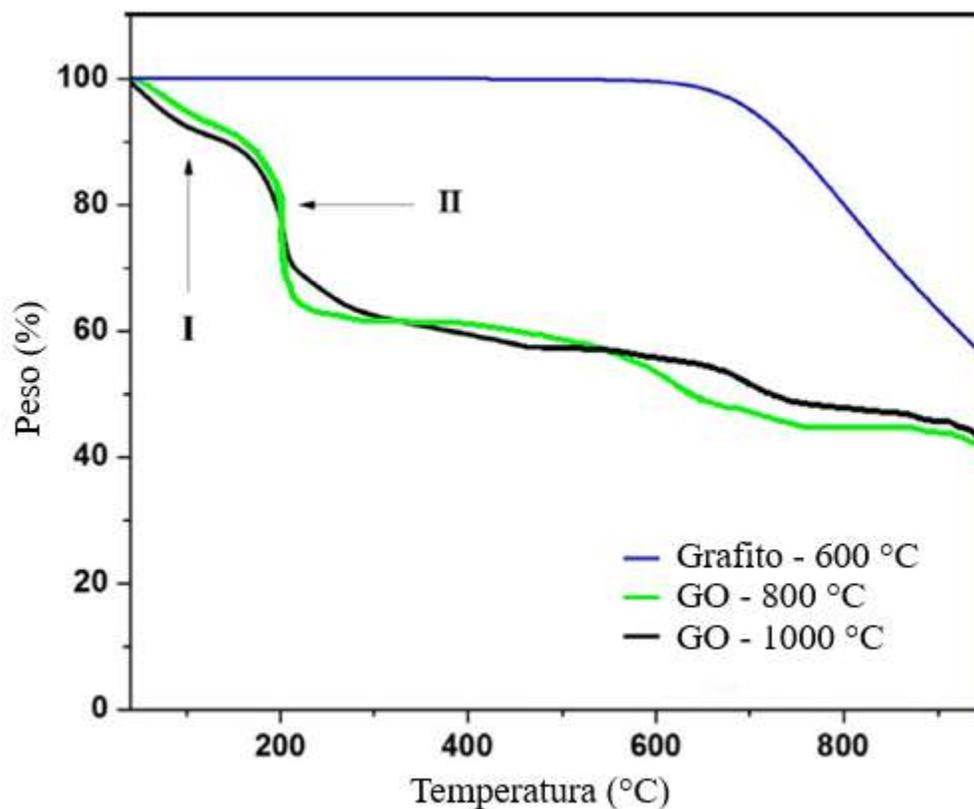


Figura 13. Termogramas comparativos de la FATW sin tratamiento, con tratamiento químico e hidrotérmico.

7.7. Determinación de área superficial y diámetro de poro.

En la figura 14, se muestra la distribución de poro promedio de la fibra de agave purificada por el método hidrotérmico bajo las condiciones antes mencionadas, donde se puede observar que en base a la clasificación que hace la IUPAQ, la porosidad de la estructura de la fibra está dentro del intervalo de mesoporosidad (entre 2 a 50 nm). La distribución de tamaño de poro del material se encuentra en el rango de 15-17 nm y un promedio de 16.4 nm.

Las propiedades texturales de las nanoestructuras obtenidas, se determinaron por medio del método de BJH, obteniendo un diámetro de poro 38.2 nm; por otro lado utilizando el método BET, se calculó el área superficial específica del material M-2 el cual

fue realizado bajo tratamiento térmico de 800 °C, obteniendo un valor de 381.25 m²/g; de acuerdo con las normas IUPAC el material presenta características de un material mesoporoso, con una isoterma tipo IV e histéresis tipo H3, lo cual indica que los poros tienen forma de hendidura (placas o partículas afiladas como cubos), con tamaño y/o forma no uniforme (Figura 15). [42]

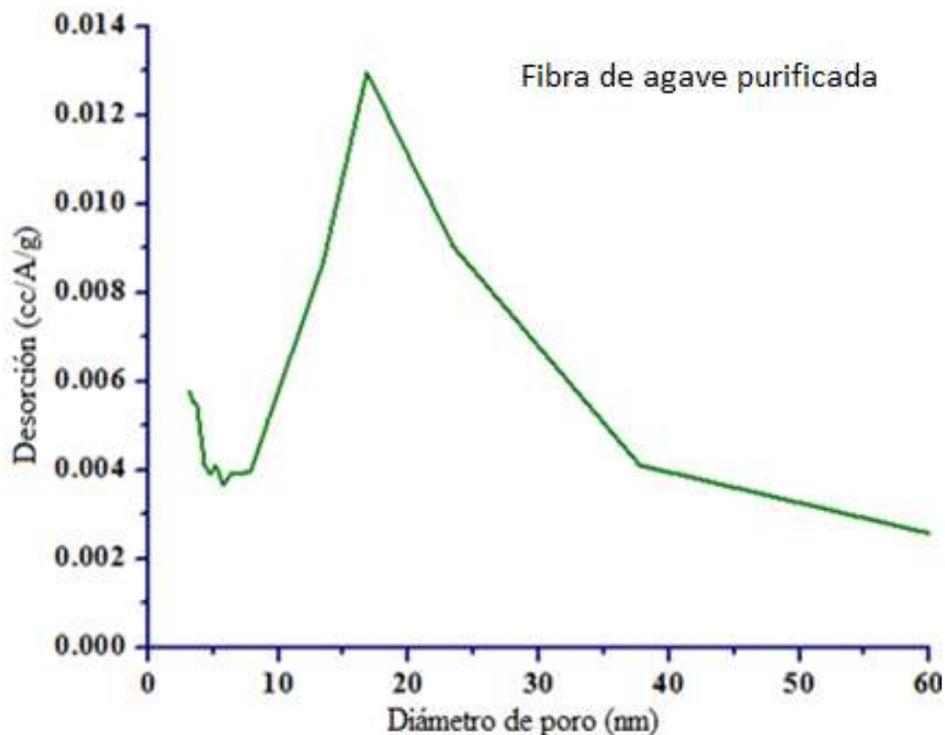


Figura 14. Distribución de diámetro de la FATW bajo proceso de purificación.

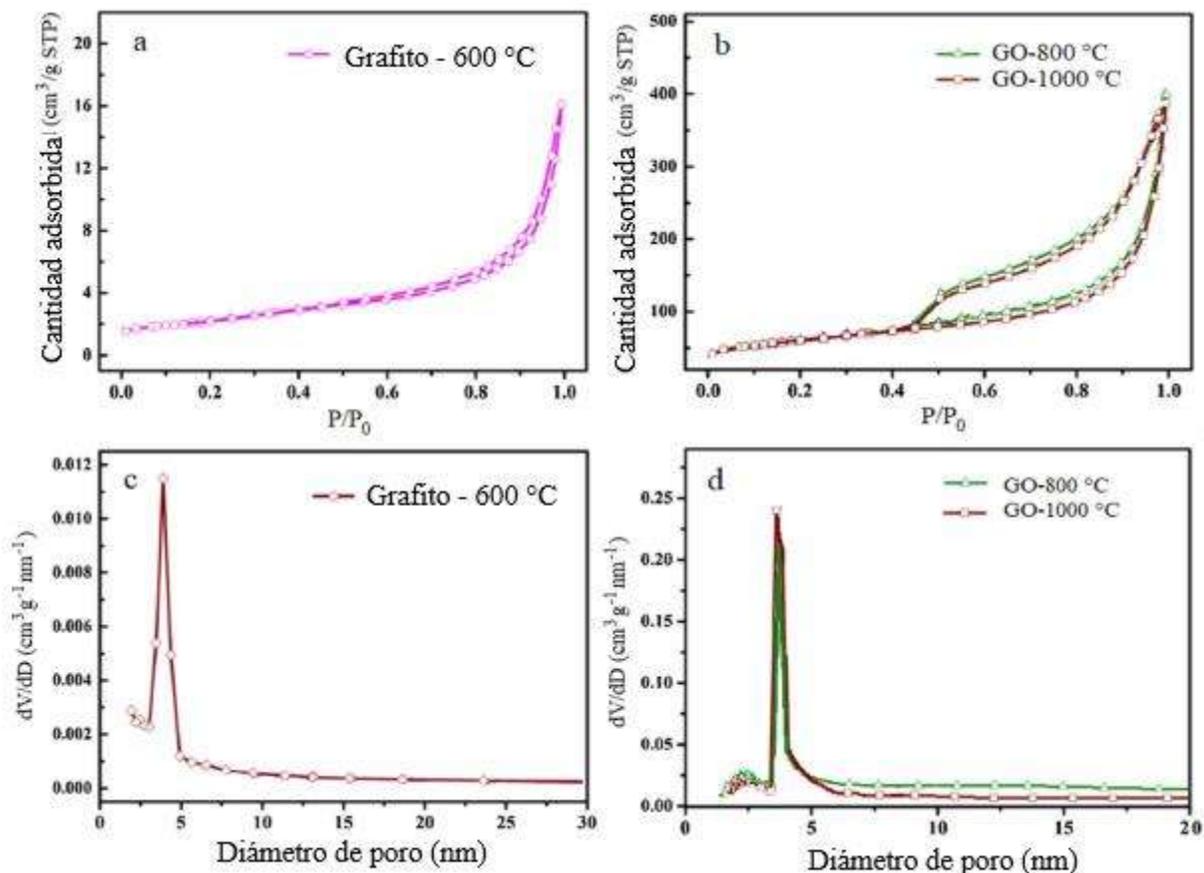


Figura 15. Área de superficie por método BET para los materiales sintetizados por el proceso hidrotérmico, utilizando el producto de reacción del proceso térmico como material de partida. (a) Grafito-600 °C, (b) GO-800 °C y GO-1000 °C y la distribución del tamaño de poro de (c) Grafito-600 °C, (d) GO-800 °C y GO-1000 °C.

7.8. Caracterización por calorimetría de barrido diferencial (DSC)

Se analizó la diferencia de calor entre la fibra de agave tequilana antes y después del tratamiento hidrotérmico para limpieza de la misma (Figura 16). La muestra y la referencia son mantenidas aproximadamente a la misma temperatura a través de un experimento, con la finalidad de obtener los cambios mínimos del material e identificar con algunas de las siguientes propiedades físicas del material: entalpía, energía de fusión, calor específico, la cristalinidad, la entalpía de reacción, la estabilidad térmica, estabilidad de la oxidación, envejecimiento, pureza, la transformación de fase, eutécticos,

polimorfos y la identificación del producto. Una de las principales diferencias entre la fibra con tratamiento y sin tratamiento es que en la primera la entalpía es menor comparándola con la fibra nativa, probablemente debido a la eliminación de cadenas de azúcares más grandes por hidrólisis, que se presenta durante el proceso de purificación.

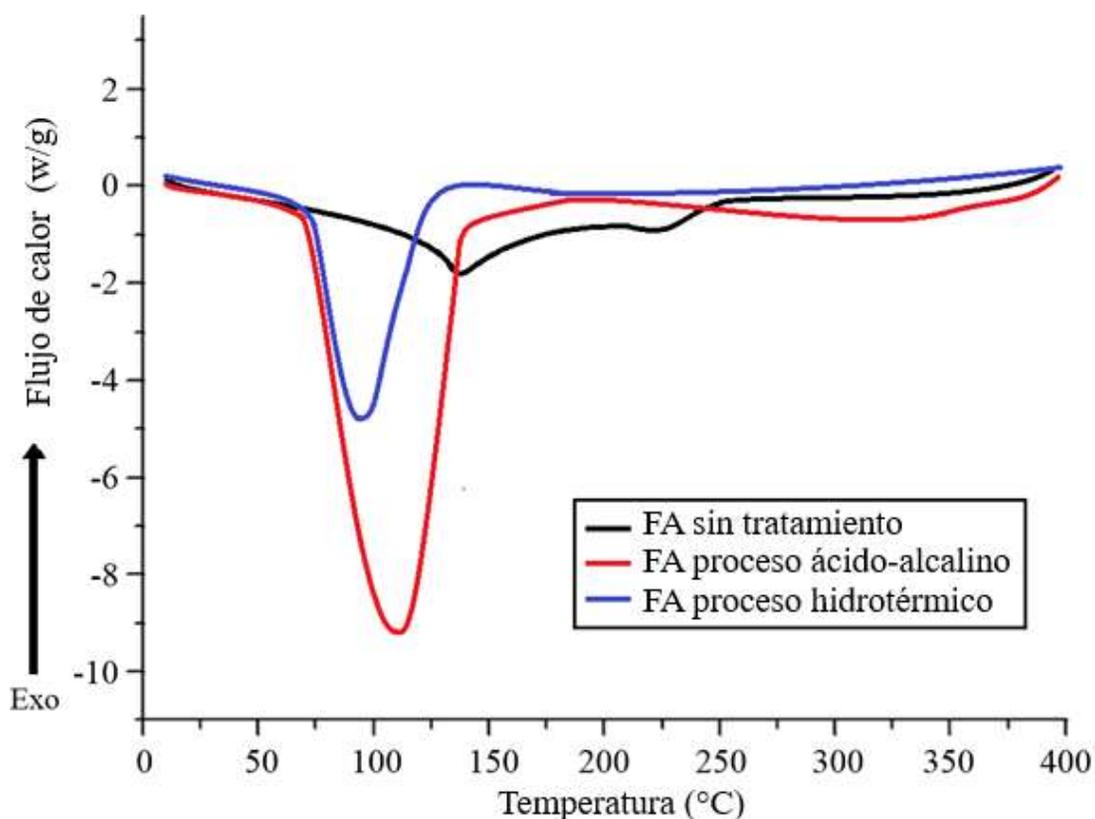


Figura 16. DSC de la fibra de la Fibra de Agave (FA), comparando los dos tipos de tratamiento de limpieza del material.

Con base al espectrograma mostrado podemos analizar y determinar que la fibra sin tratamiento presenta una endoterma a 110.73 °C y una más a 213.82 °C, así como una pequeña meseta 139.32 °C correspondientes a las reacciones derivadas de la degradación térmica como: humedad, azúcares reductores, hemicelulosa celulosa y lignina. Por otro lado la fibra que fue llevada a tratamiento hidrotérmico presenta picos semejantes pero de mucho mayor intensidad, se observa un endoterma a 96.9 °C y una meseta máxima a 117 °C debido a reacciones de sustancias derivadas de la degradación de los compuestos eliminados durante el proceso hidrotérmico, por debajo de los 130 °C hay pérdida de humedad específicamente atribuida a los fructanos, polímeros de fructosa

derivados de la molécula sacarosa, la cual es un disacárido de fructosa y glucosa. Se determinó una constante calorimétrica de 0.06579 en base al área bajo la curva calculada.

7.9. Caracterización Raman.

La espectroscopia Raman es una técnica fundamental no invasiva para caracterizar los diferentes tipos de alótropos del carbono. Provee una gran cantidad de información como: desorden, borde, espesor, dopaje, deformación y conductividad térmica del material, así como su comportamiento en diferentes condiciones físicas. El estudio y la caracterización de los diversos miembros de la familia del carbono se ha valido de una de las técnicas más poderosas para ese fin: la espectroscopia Raman. El uso de esta técnica se ha hecho extensivo para elucidar las propiedades de los tipos de alótropos del carbono. La forma, posición e intensidad de las bandas en el espectro permite identificar y, simultáneamente, monitorear los cambios estructurales que ocurren durante su procesamiento.

Los espectros fueron obtenidos en un micro-espectrómetro Raman utilizando un láser de Argón de 514.5 nm y una potencia de 20 mW, el tiempo de integración fue de 15 s, a una temperatura de 20 °C. En la figura 17, se muestra el espectro Raman para la muestra obtenida por tratamiento hidrotérmico a 150 °C por 12 h, y un previo tratamiento térmico a 600 °C, correspondiente al grafito, la banda localizada a aproximadamente 1353 cm^{-1} , denominada banda D, es asociada al modo de vibración de los anillos aromáticos con enlaces libres en las terminaciones de los planos, comúnmente conocidos como defectos en la estructura cristalina. La banda G, localizada a 1575 cm^{-1} , se origina de la vibración en el plano de los átomos de carbono con hibridación sp^2 y, finalmente, los picos localizados a ~ 2450 y $\sim 2750 \text{ cm}^{-1}$ son asociados a sobretonos de la banda D. La proporción de intensidades de las bandas D y G es empleada para determinar el grado de desorden de la estructura de los materiales de carbono [43]. La banda D es atribuida a los extremos, a los defectos y al carbón desordenado; la banda G corresponde a los átomos de carbono sp^2 con una estructura bien ordenada. En el grafito es posible observar una banda débil D y un pico G fuerte y bien definido que indica que el grafito posee una estructura en capas apiladas.

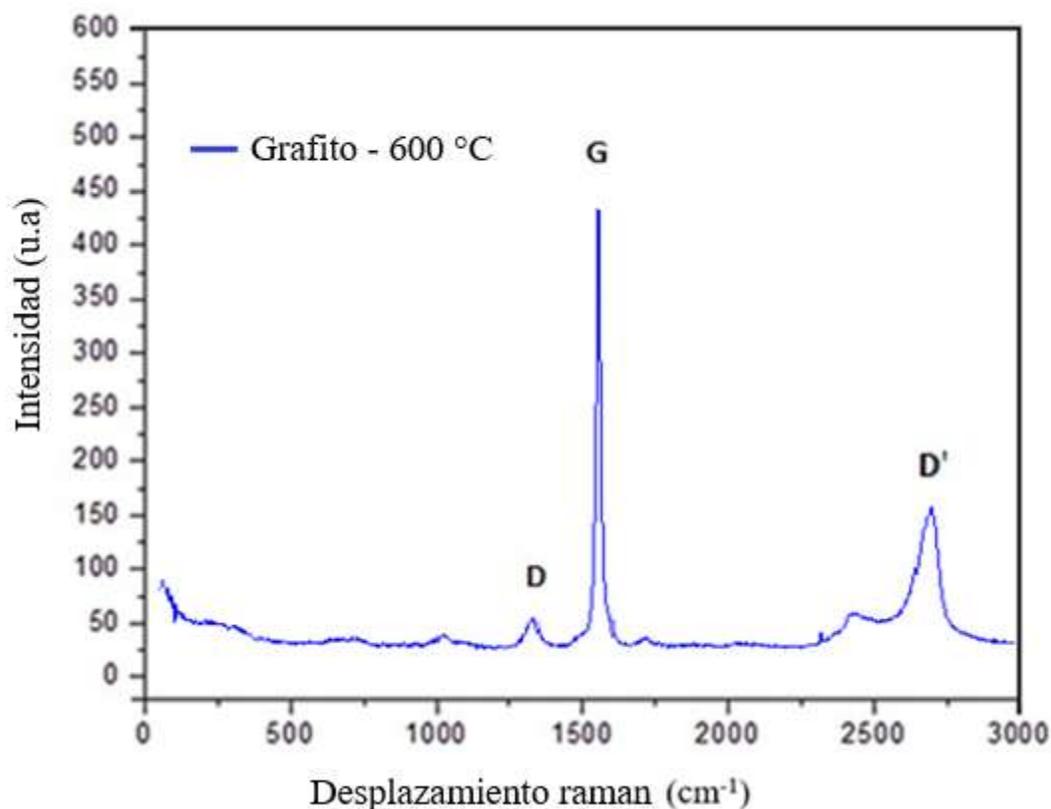


Figura 17. Espectro Raman tratamiento hidrotérmico de material obtenido a 600 °C.

En este mismo orden de ideas en el espectro Raman (Figura 18) de óxido de grafeno la banda G se ensancha y es desplazada a un número de frecuencia mayor (1598 cm^{-1}) en comparación con las frecuencias observadas para el grafito. Este fenómeno puede ser atribuido a la presencia de dobles enlaces aislados sobre la hoja de grafeno los cuales presentan resonancia a frecuencias más elevadas. La banda 2D, el sobre tono de la banda D, es muy sensible al orden de apilamiento de las hojas de grafeno y a la forma, el ancho y la posición que presenta permite determinar el número de hojas. En el óxido de grafeno la banda 2D es ensanchada y desplazada a una frecuencia mayor (2792 cm^{-1} y 2832 cm^{-1} respectivamente) comparada con el grafito lo cual sugiere la presencia de defectos en el material y una morfología aglomerada. Como se mencionó con anterioridad, la proporción de intensidades de las bandas D y G (I_D/I_G) es la proporción de carbono amorfo o desordenado (sp^3) respecto al carbono gráfico (sp^2). Este aumento en la proporción de las intensidades D/G sugiere una reducción en el tamaño promedio de las regiones con enlaces de tipo sp^2 . El proceso de oxidación

genera algún grado de carácter amorfo sobre las hojas, así como fragmentación. Los extremos de los fragmentos así generados actúan como defectos produciendo un aumento en la intensidad de la banda D. Estos resultados son consistentes con la literatura [43, 44].

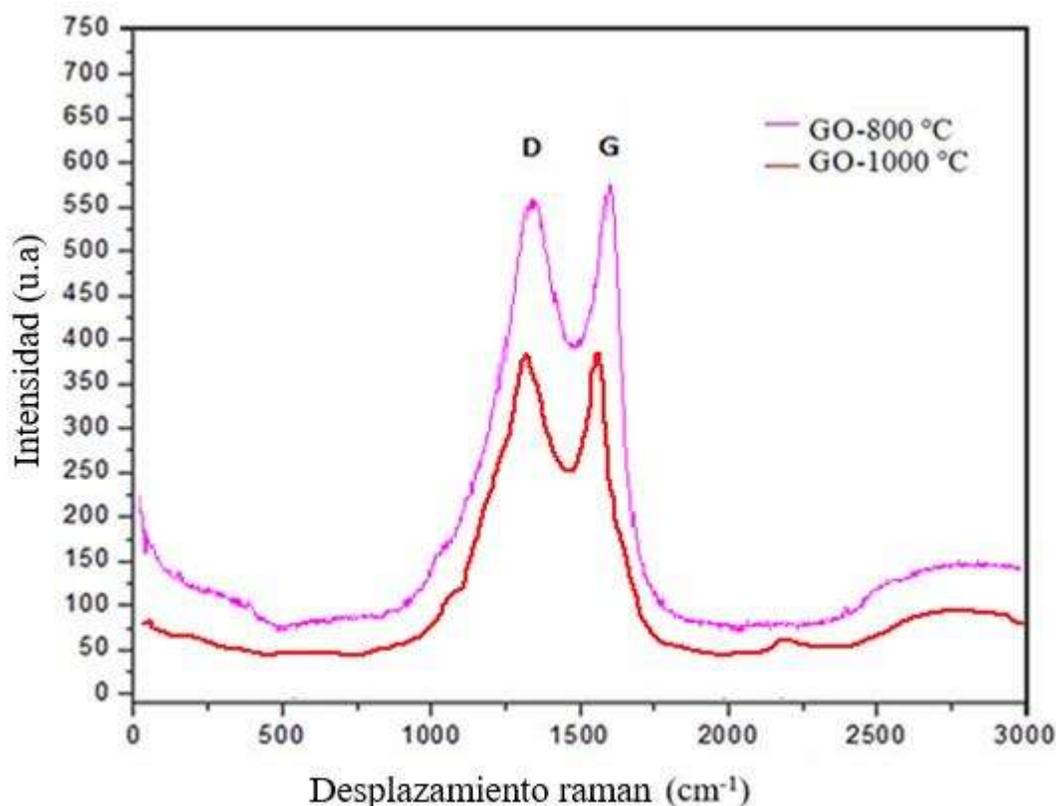


Figura 18. Espectros Raman de método hidrotérmico de los materiales obtenidos a 800 °C y 1000 °C por tratamiento térmico.

7.10. Caracterización por Espectroscopia Infrarroja (FT-IR)

Los espectros de IR-FT, se realizaron con el objetivo de analizar la estructura química al identificar los principales grupos funcionales presentes en cada muestra con y sin tratamiento. Estos muestran en la figura 19, una banda de absorción entre 1160-1170 cm⁻¹, la cual se atribuye a la forma asimétrica C-O-C observándose que en la FACT se presenta una menor señal con respecto a las FAST, la banda entre 3400-3460 cm⁻¹ es atribuida a la vibración de alargamiento del enlace de hidrógeno del grupo funcional

O-H, esto se observa con menor intensidad en la FACT y es atribuido al proceso de secado posterior que se realiza al material, la banda de 1640 cm^{-1} está relacionada con la cantidad de agua absorbida, debido a el alargamiento de los enlaces de hidrogeno y la flexión de los -OH unidos a la estructura de celulosa, lo cual concuerda con lo reportado por Johar *et al.* (2012). La disminución de la intensidad de la banda en 2900 cm^{-1} indica que hay una menor proporción de celulosa debido a una pequeña cantidad de perdida de celulosa en el proceso, de igual manera con las intensidades de las bandas de vibración -H y la vibración de C-O presentes en $1060\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ las cuales disminuyeron principalmente en las FACT.

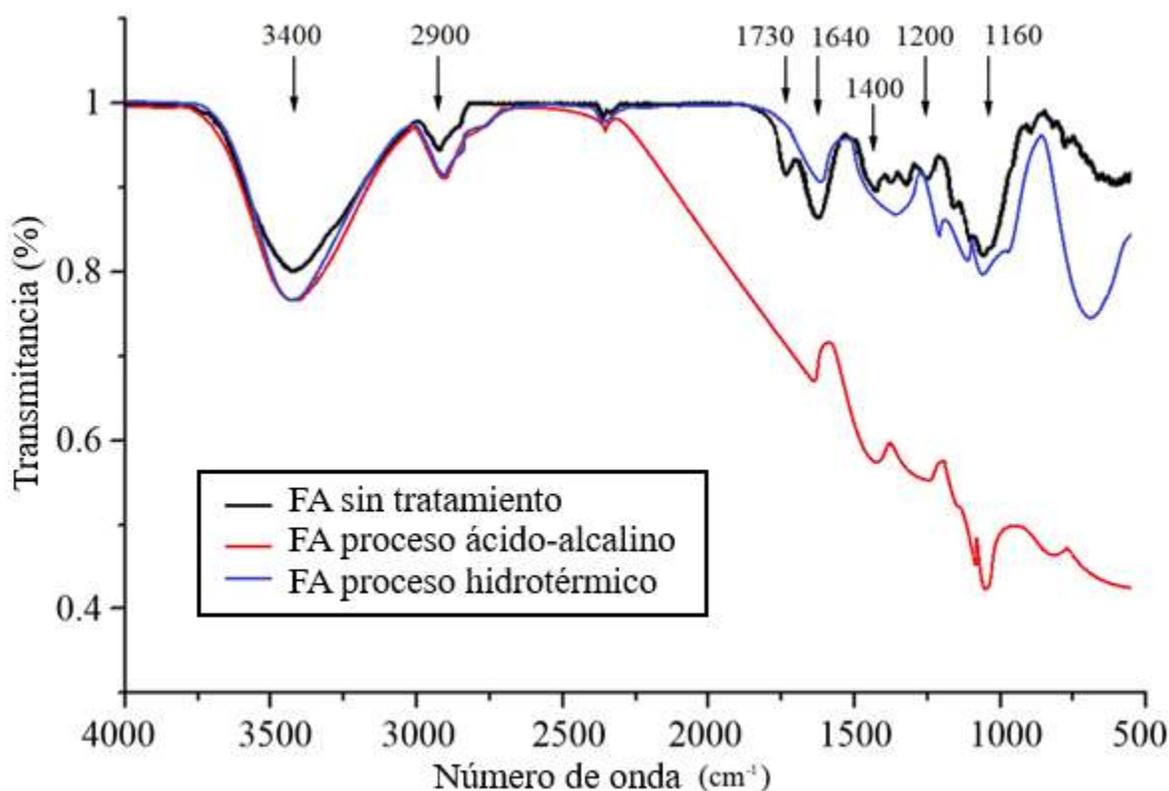


Figura 19. Espectros FT-IR de método hidrotérmico 1) FAST y 2) FACT

La banda de intensidad presente a 3420 cm^{-1} aproximadamente, corresponde a los grupos C-H y O-H descritos como formas de alargamiento de los enlaces de hidrogeno y la flexión de los grupos hidroxilo (OH) presentes en el material celulósico. En 1735 cm^{-1} , se observa una vibración de alargamiento de los grupos C=O del residuo de los grupos acetil y ésteres urónicos de la pectina, hemicelulosa o bien de enlaces

ésteres de los grupos carboxilo en los ácidos ferúlico y p-cumáricos de la lignina y hemicelulosa reportados por (Sain y Panthapulakkal 2006). La banda de 1730 cm^{-1} , corresponde a la vibración de los grupos $\text{C}=\text{O}$ atribuido a la ruptura del enlace acetil entre lignina y la hemicelulosa, lo cual concuerda con las altas presiones utilizadas durante el proceso de purificación. Finalmente, las bandas presentes entre $1200\text{-}900\text{ cm}^{-1}$, se observa una disminución en el espectro correspondiente al grupo C-OH y C-O de la celulosa en las FACT debido a la temperatura y presión ejercidas durante el proceso de purificación, lo cual permite llevar a cabo escisiones de las cadenas de celulosa.

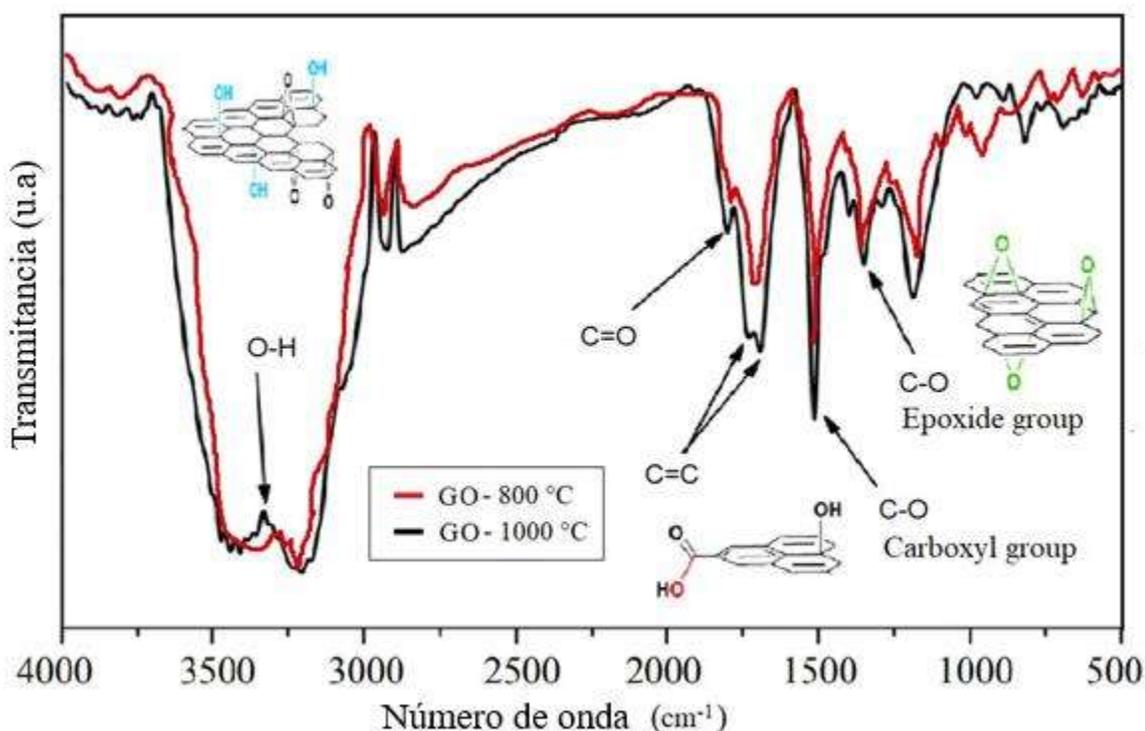


Figura 20. Espectros FT-IR de método hidrotérmico del material obtenido a 1000 °C por tratamiento térmico.

En la figura 20, el espectro infrarrojo de las hojas de óxido de grafeno ilustra la presencia de una banda ancha, a una longitud de onda de 3380 cm^{-1} , correspondiente a las vibraciones de estiramiento de los grupos hidroxilo ($-\text{OH}$) distribuidos sobre los planos basales de las hojas, atribuido a la humedad que capta el material después del proceso hidrotérmico. La banda que aparece en 1700 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de

estiramiento de grupos carbonilo/carboxilo (C=O) de las funcionalidades carboxílicas (COOH) presumiblemente ubicadas en las fronteras de las hojas.

El par de bandas de adsorción contiguas ubicadas en 1625 cm^{-1} y 1560 cm^{-1} hacen referencia a los dominios aromáticos, es decir, a las regiones gráficas de las láminas que permanecen sin oxidar (C=C). La banda aguda en 1400 cm^{-1} se atribuye a la vibración de estiramiento C-O del grupo carboxilo. Finalmente, el pico en 1230 cm^{-1} se asigna a la vibración de estiramiento de la funcionalidad C-O de los grupos epóxidos (C-O-C) los cuales se han reportado distribuidos sobre la superficie de los planos [45, 46].

7.11. Caracterización por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).

Se realizó la caracterización de la fibra de agave tequilana por la técnica de SEM, analizando en base a las micrografías mostradas (Figura 21-b; 21-d)) donde podemos observar la morfología de la fibra, la cual es un material fibroso que mantiene una porosidad uniforme y de manera longitudinal con diámetro de poro interno que oscila entre $2\text{-}6\text{ }\mu\text{m}$, y con espesor externo entre los $20\text{-}30\text{ }\mu\text{m}$.

La fibra (Figura 21-a, c, e) presenta una superficie rugosa en forma de pliegues apta para poder soportar o anclar diversos materiales en procesos de filtración, esto en base a la estructura de la fibra mostrada. Por otra parte, se puede confirmar que el proceso de purificación de la fibra por el método hidrotérmico, nos está arrojando resultados favorables para limpiar y obtener fibra útil (Figura 21-f) para ser utilizada en la síntesis de novedosos materiales que proveen superficies porosas las cuales puedan doparse para utilizarse en procesos de purificación de aguas residuales u otras aplicaciones.

De igual manera fueron analizados los productos de reacción del proceso hidrotérmico a 600 , 800 y $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ definidos con anterioridad, donde se pudo corroborar los resultados mostrados por Raman y XRD.

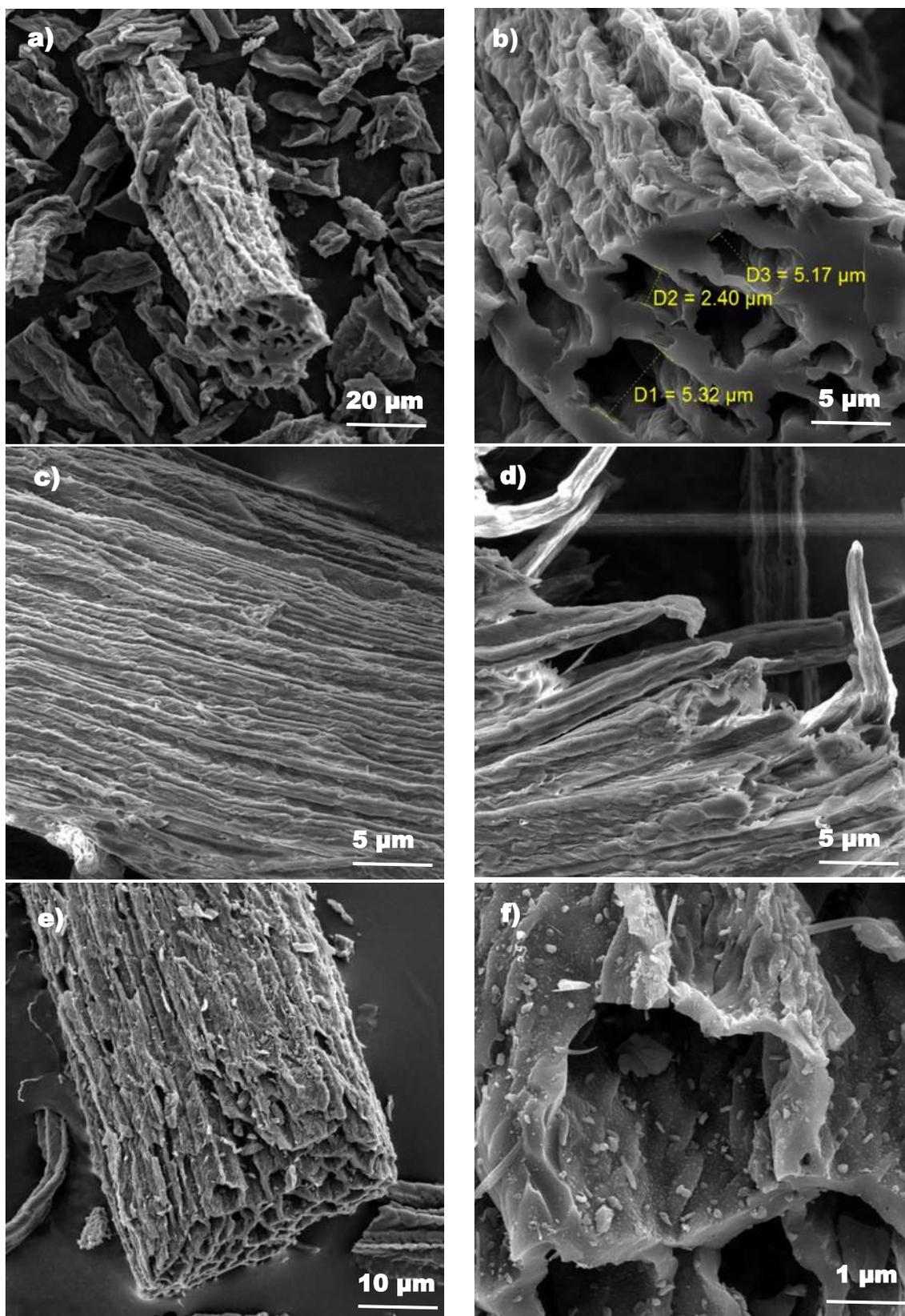


Figura 21. Micrografías por SEM de FATW posterior al proceso de limpieza.

Las micrografías de la figura 21 muestran del producto de reacción del proceso hidrotérmico a 600 °C, correspondiente al grafito un tipo de alótropo de carbono, en la micrografía de la izquierda (a) se observan diversas partículas de hojas de grafito cuya morfología luce densa y se presenta arrugada y con dobleces. En la micrografía de la derecha (b) es posible apreciar varias laminillas que conforman la estructura del grafito dobladas sobre sí mismas y arrugadas.

En las micrografías de la figura 22, se muestra el producto de reacción del proceso hidrotérmico a 800 °C, correspondiente a óxido de grafeno, en (a) podemos apreciar estructuras de acumulaciones de un gran número de laminillas de estas nanoestructuras, en (b) podemos visualizar la aglomeración de las nanoestructuras de carbono en rangos menores a los 200 nm y con grosores que oscilan entre 5 y 15 nm.

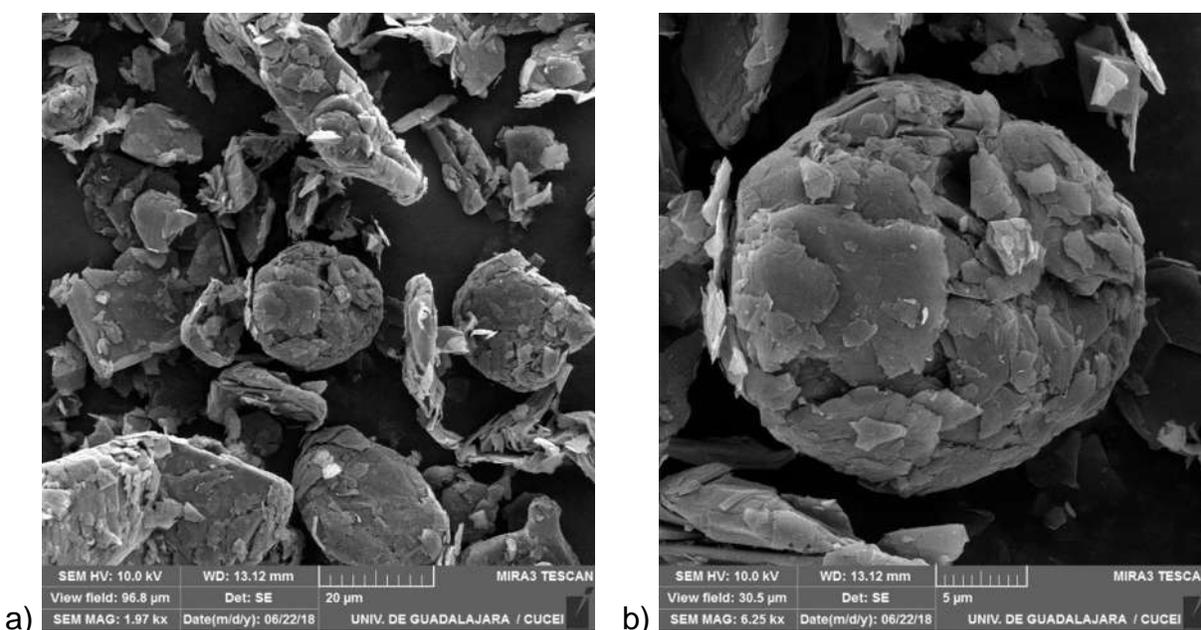


Figura 22. Micrografías SEM, producto de reacción del proceso hidrotérmico a 800 °C.

La aglomeración de las laminillas de óxido de grafeno se debe a que tienden a formar pequeños grumos de nanomaterial.

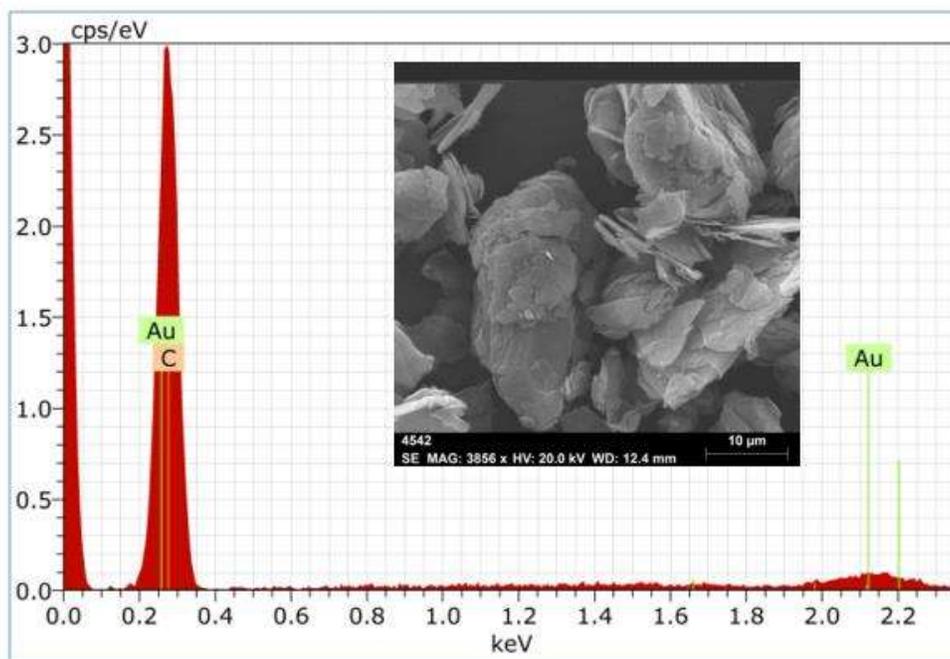


Figura 23. Análisis de composición elemental (EDS) producto de reacción de proceso hidrotérmico a 800 °C.

Adicionalmente se ha llevado a cabo un análisis de composición elemental EDS de la superficie. Los resultados mostrados en la figura 23 y la tabla 4 dan una composición del 88 % de carbono y 8.8 % en oxígeno.

Tabla 4. Análisis composicional de la lámina de óxido de grafeno por EDS.

Elemento	% peso	% atómico
C	88.71	92.91
O	8.82	6.94
Au	2.47	0.16

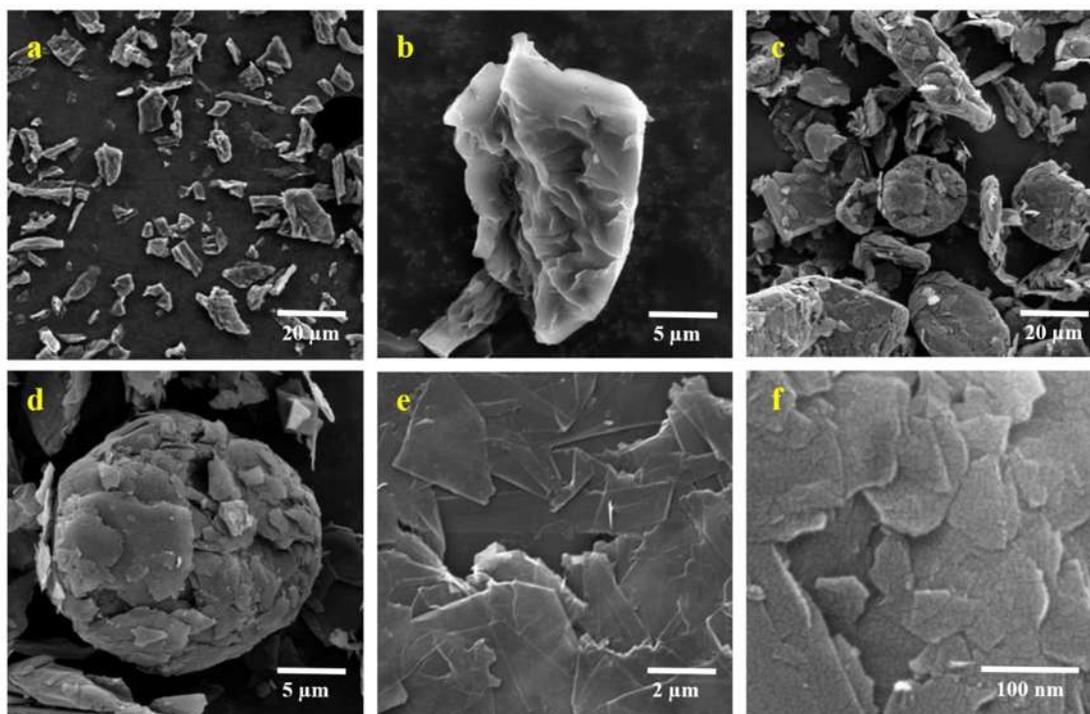


Figura 24. Micrografías SEM, producto de reacción de proceso hidrotérmico obtenido por proceso térmico a 600 °C (a-b), 800 °C (c-d) y 1000 °C (e-f).

Finalmente se analizó el producto de reacción del proceso térmico a 1000 °C, correspondiente de igual manera a óxido de grafeno, pero ya no se observó aglomeración como en el caso del material obtenido a 800 °C, en la figura 24-a se pueden observar monocapas o laminillas de grafeno de diversas formas de apariencia más compacta, estas láminas mantienen una cierta transparencia en el nanomaterial indicándonos que el grosor de las mismas es homogéneo y que no rebasa unas cuantas micras. Por otro lado, en la figura 24-b, tenemos una ampliación de las láminas de óxido de grafeno, la presencia de las partículas diminutas que se logran observar se debe al proceso de metalización con Au del material para poder visualizarlo y trabajarlo en SEM.

Las imágenes de la topografía superficial de la muestra a partir de electrones retrodispersados muestran una irregularidad de la misma (figura 25). Esto puede asociarse a la conformación de las capas de óxido de grafeno. Estas capas disponen en su estructura de hibridaciones sp^3 , junto a las hibridaciones sp^2 del grafeno convencional, que le confiere una estructura no planar. Además, debe considerarse que

durante la preparación de la muestra en el tratamiento térmico se producen expansiones en las nanoestructuras obtenidas ocasionando la exfoliación de ciertas capas.

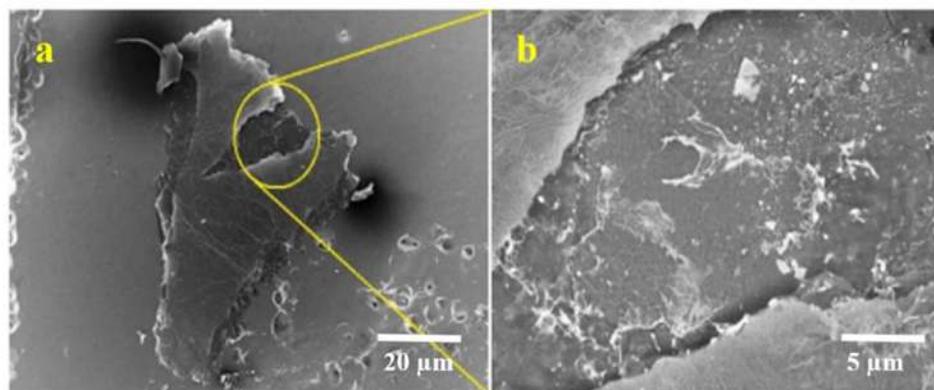


Figura 25. Micrografías SEM, producto de reacción del proceso hidrotérmico a 1000 °C, por electrones retrodispersados.

7.12. Caracterización por Microscopía Electrónica de Transmisión de alta resolución (HR-TEM).

La muestra GO-1000 °C se analizó mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, las micrografías de GO (Figura 26), muestran algunas curvas, arrugas y bordes en las nanohojas de óxido de grafeno, se observan distribuidas en varios sitios con un plegamiento continuo (Figura 26a, b), de igual manera, varios defectos y grupos funcionales que contienen átomos de carbono con hibridación sp^3 introducidos durante el proceso de oxidación, asimismo muestra que estas nanoestructuras contienen algunas capas de óxido de grafeno [59-63]. El patrón de área seleccionada de difracción de electrones (SAED) (Figura 26c) indica la presencia de una estructura policristalina que corresponde inequívocamente al óxido de grafeno con una distancia interplanar (002) de 3.427 Å. Por lo tanto, el análisis de microscopía electrónica de transmisión confirma la presencia de óxido de grafeno en las muestras de carbono oxidado.

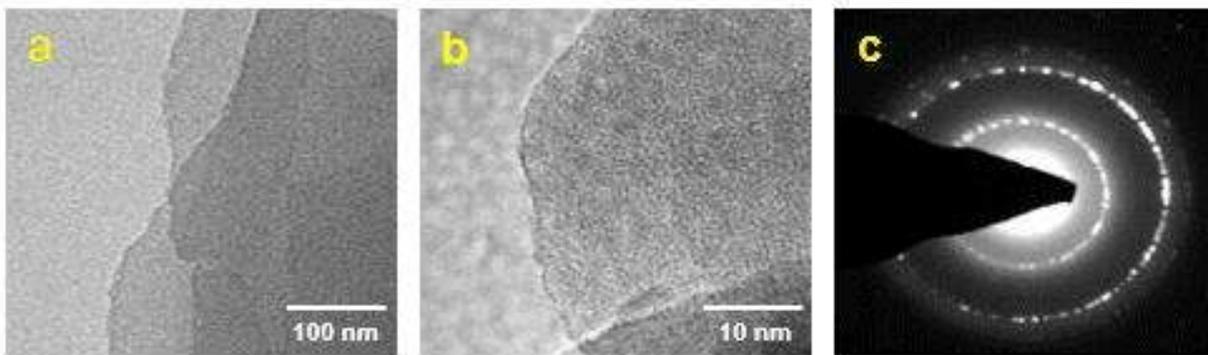


Figura 26. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) imágenes de OG obtenidas a partir de AFTW a 1000 °C.

7.13. Caracterización por XRD

Las muestras se extendieron y homogeneizaron antes de someterlas a la exposición a rayos X. El índice de cristalinidad (C.I.) se determinó usando recuentos de difracción en un ángulo 2θ cercano a 15 y 22 °, que se calculó en base a la siguiente fórmula:

$$\text{C.I.} = (I_c - I_a) / I_c$$

Dónde: I_c e I_a son las intensidades cristalina y amorfa en una escala de 2θ cercana a 15 y 22 °.

Los difractogramas de rayos X muestran dos fases que se identifican en la esquina superior derecha y los picos principales que se encuentran en la Figura 27. Se encontró que el BATW mantiene una constitución química de una mezcla de celulosa β y whewillita, una forma cristalina de oxalato monohidrato de calcio ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), la cual está presente principalmente como un polvo fino (confirmado tangencialmente por XRD de una muestra tamizada), mientras que las fibras eran bastante gruesas (2-4 milímetros de longitud). Como tal, una cuantificación de la abundancia de fase sería engañosa debido a la dificultad de preparar las muestras de manera consistente. Los tratamientos térmicos no introdujeron ni eliminaron ninguna fase. El diagrama indica que la fase whewillita está claramente afectada por el proceso de tratamiento térmico de la FA ácido-alcalino con presión, en forma de extensión o ensanchamiento de los picos. En concreto, los picos se prolongan con el tratamiento térmico del proceso hidrotermal de la

FA y el agrandamiento aumenta en función de la temperatura y presión del tratamiento térmico. Los patrones de difracción de rayos X del FA-sin tratamiento, la FA proceso hidrotérmico y el FA ácido-alcalino con presión, se muestran en la Figura 27 respectivamente. Ambos residuos muestran un pico ancho en ángulos bajos. Los picos de difracción principales ($2\theta = 14,99^\circ$, $16,49^\circ$ y $22,78^\circ$) corresponden a la estructura de celulosa basada en el registro cristalográfico (JCPDS 50-2241).

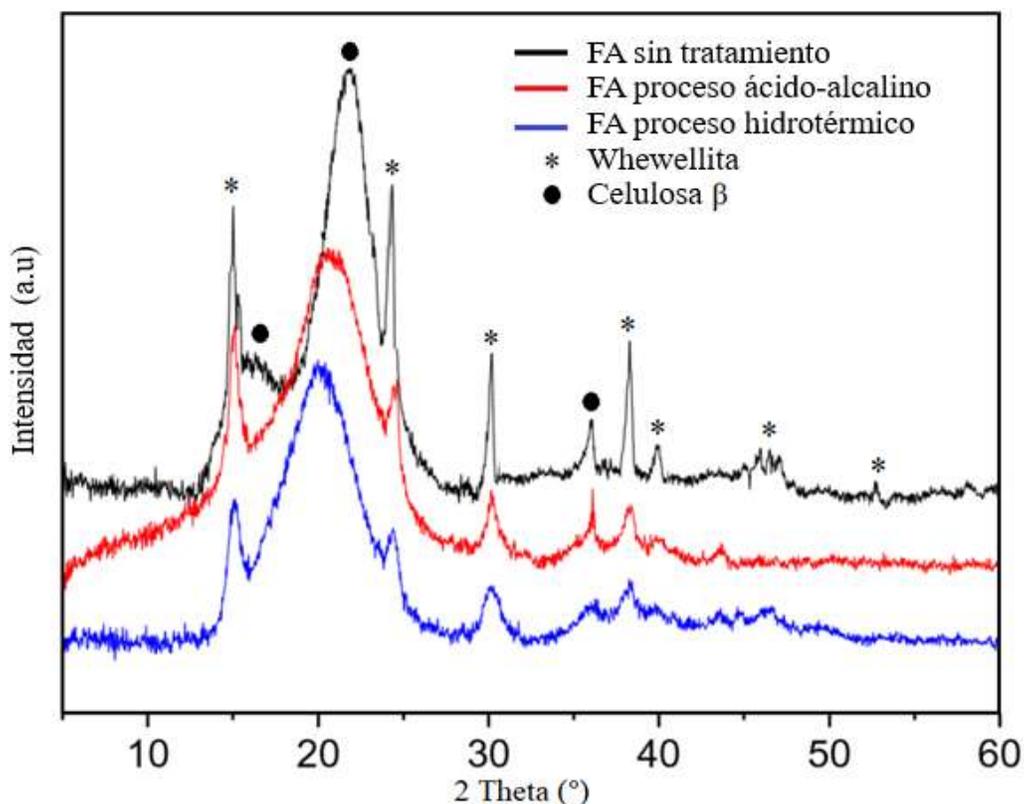


Figura 27. Difractogramas de FA sin tratamiento, FA ácido-álcali con presión y FA proceso hidrotérmico.

Los análisis para la FATW se realizaron previamente a 120°C durante 2 h, para eliminar la humedad del material. La espectroscopía FTIR y TGA confirmó la presencia de abundantes grupos funcionales en los materiales GO- 800°C y GO- 1000°C , pero no fue posible determinar las diferencias entre Graphite- 600°C , GO- 800°C y GO- 1000°C . Posteriormente, se realizó difracción de rayos X para determinar el efecto que tenía la funcionalización del material sobre la cristalinidad y distancias interplanar de las láminas de grafeno (Figura 28). El pico característico del grafito ($2\theta = 26.29^\circ$) está asociado con

una distancia interplanar de 0.339 nm (Figura 28-a), que está de acuerdo con los datos de la literatura (JCPDS 75-2078, 3.347 Å) [64], esto da información adicional sobre la distancia interplanar (d_{002}) entre capas de grafeno para GO ($2\theta = 9,98^\circ$; $26,29^\circ$); la introducción de grupos funcionales en la estructura gráfica a través del proceso de oxidación generado durante el proceso hidrotermal, aumenta la distancia interplanar del grafito a 0,720 nm, característica de GO [65]. Los difractogramas para GO-800 °C y GO-1000 °C presentan un pico ancho centrado en 25° (Figura 28-b y 28-c, respectivamente) que es característico del óxido de grafeno y corroborado por el análisis IR y termogravimétrico; Además, estos materiales presentan una ligera diferencia para el pico a $2\theta = 9,98^\circ$, esto podría estar relacionado con la cantidad de GO presente y la menor tensión del material después de separar las láminas del grafito a granel. Por tanto, es muy probable que los grupos funcionales permitan la unión de las láminas mediante enlaces tipo C-O-C favoreciendo una menor distancia interplanar. El pico de difracción observado, el espectro IR y la estabilidad térmica de los materiales, sugieren que GO-800 °C y GO-1000 °C son muy similares a Graphite-600 °C; sin embargo, la similitud en los picos de difracción podría deberse a la aglomeración de pocas hojas de grafeno que forman "pocas capas de grafeno" (FLG) o grafeno de pocas capas con un comportamiento similar al grafito [66], este enfoque puede apoyarse reduciendo el número de cuentas en el difractograma y la obtención de un pico característico más ancho con un tamaño de cristal más pequeño.

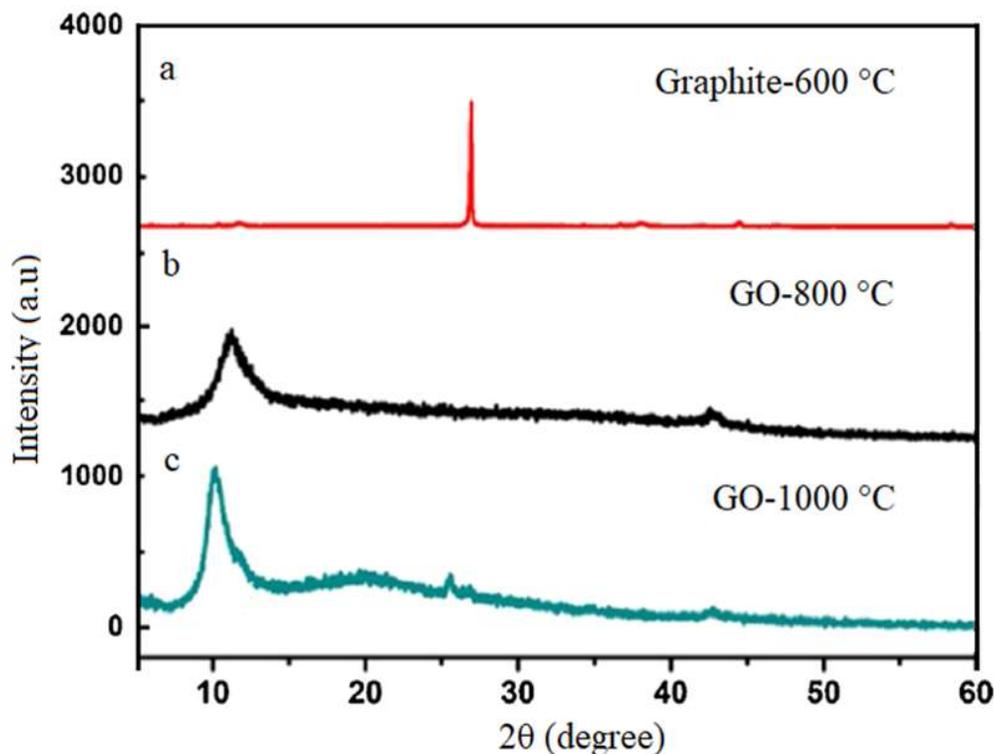


Figure 28. XRD Materials sintetizados por el proceso hidrotérmico, utilizando como material de partida el producto de reacción del proceso térmico a 600 °C, 800 °C y 1000 °C.

7.14. Evaluación de la actividad fotocatalítica de la FATW.

Una aplicación directa de la fibra de agave que se implementó en este proyecto está basada en la actividad catalítica que presenta la microfibrilla del agave frente a compuestos fenólicos (Figura 29), para ello se llevó a cabo la purificación de la FATW, lo cual previamente se obtuvo mediante el método hidrotérmico a una temperatura de 140 °C durante un tiempo de reacción de 6 h, utilizando como disolvente 40 mL de HNO₃ al 0.5 M, En la (Figura 30), se presenta la gráfica del efecto de la concentración inicial de 4-clorofenol a 30 ppm en la velocidad de remoción del mismo, se puede inferir que la adsorción de este compuesto orgánico juega un papel determinante en su mecanismo de degradación. Se observa que de 0 - 60 min hay una alteración por efecto de fotoinducción, en este periodo se prepara el catalizador para activarse lo cual ocurre en el minuto 80 y después se presenta una remoción de 37% de concentración inicial de 4-clorofenol.

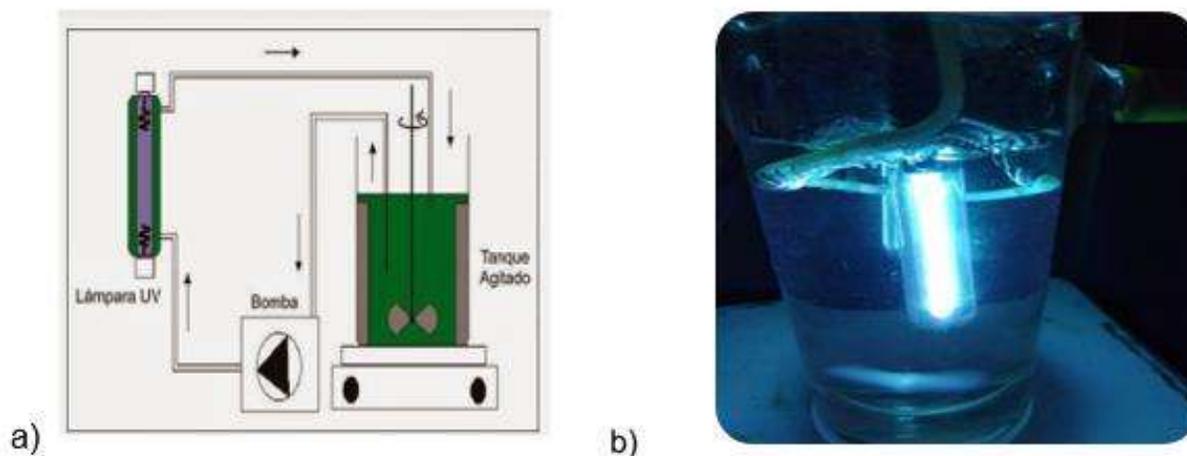


Figura 29. a) Proceso general fotocatalítico para la FATW; b) Proceso *in situ*.

La actividad fotocatalítica de la fibra de agave tequilana weber es eficiente, considerando que es un material de origen natural, esto es atribuido a la morfología que posee la fibra, a su constitución química a base de celulosa, material que presenta una cristalinidad media, la cual ya fue especificada con anterioridad. La FATW, es capaz de remover un 37% de 4-clorofenol.

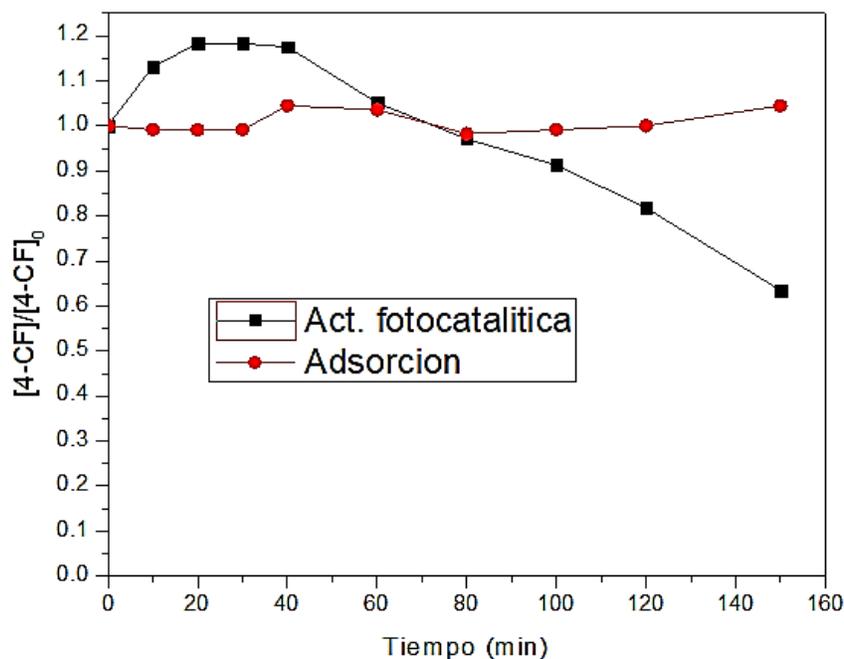


Figura 30. Actividad catalítica del perfil de degradación del 4-clorofenol (4-CF) en función del tiempo.

7.15. Modelado molecular y funcionalización de superficies de carbono.

En primer lugar, se consideró como modelo de partida una nanocinta de grafeno pasivado con hidrógeno (GNR). La estructura prístina optimizada de GNR (13x3) se muestra en la Figura 31a, la dimensión a lo largo de la dirección periódica después del procedimiento de optimización es $x = 12,78 \text{ \AA}$. La geometría GNR desnuda optimizada muestra longitudes de enlace promedio de 1,45 y 1,08 \AA para las longitudes de enlace C - C y C - H respectivamente. De la Figura 31b, la estructura de banda correspondiente y la densidad total de la estructura de estados para la nanocinta de grafeno prístina muestra un comportamiento semiconductor con una banda prohibida de aproximadamente 0,9 eV, estas propiedades electrónicas están de acuerdo con las informadas anteriormente para una nanocinta de grafeno de tamaño similar. [67]

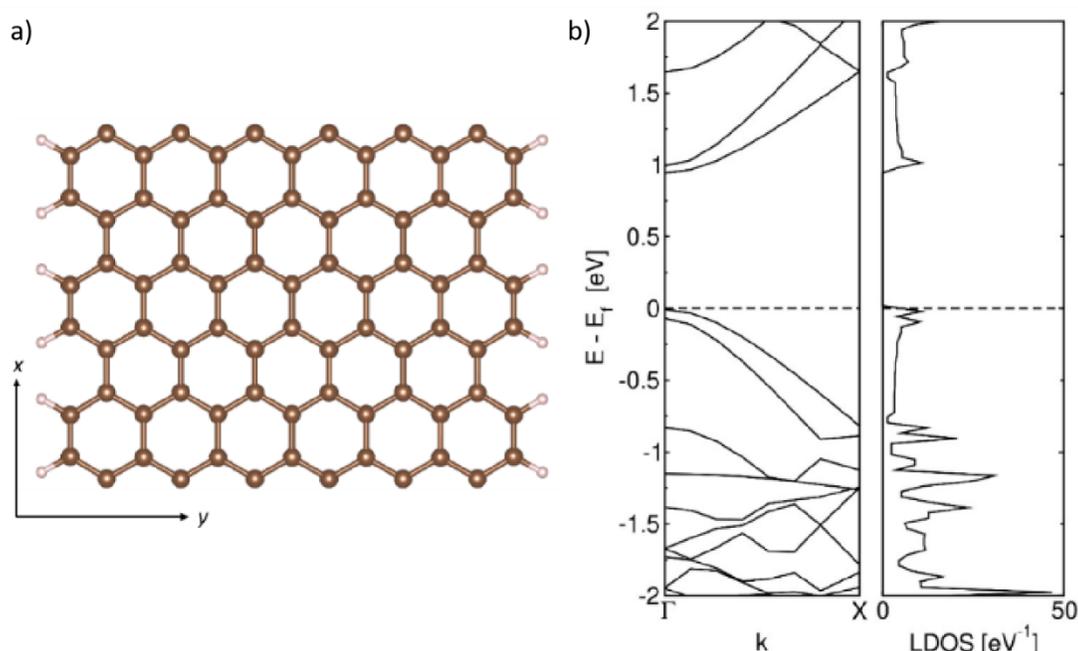


Figura 31. Representación esquemática de los GNR optimizados de tamaño 13 x 3 pasivados con átomos de hidrógeno, la dirección periódica es a lo largo del eje X (a). Estructura de bandas de los GNR prístinos de 13 x 3 y su correspondiente densidad total de estados (b).

Para construir nuestros modelos de nanocintas de grafeno oxidado, se consideraron los siguientes 5 grupos funcionales diferentes: epoxi (EPO), hidroxilo (OH), ácido carboxílico (COOH), aldehído (COH) y cetona (COCH₃) respectivamente. También se estudió la estabilidad energética de los OGNR debido a los grupos funcionales mencionados asumiendo dos posiciones relativas de los grupos funcionales colocados a lo largo del ancho de los OGNR. La Figura 32 muestra las celdas unitarias optimizadas de las nanocintas de grafeno oxidado considerando el grupo funcional mencionado anteriormente ubicado cerca del centro y el borde de la OGNR respectivamente. Según informes anteriores, [68] los sitios más reactivos están cerca de sus bordes (E) y en el centro (C) de las GNR, respectivamente.

En este documento, por simplicidad, los OGNR se identifican como X-OGNRs_Y de acuerdo con la posición relativa de los grupos funcionales a lo largo de la nanocinta (X = borde o centro) y el grupo de sustitución estudiado (Y = EPO, OH, COOH, COH y COCH₃ respectivamente). Se observaron importantes modificaciones estructurales de las superficies de las nanocintas debido a la presencia del grupo funcional. Por ejemplo, para el caso de OGNR_EPO, la longitud del enlace C-C donde se une el oxígeno, aumenta a 1,53 Å para sustituciones cerca del centro de la nanocinta y se reduce a 1,30 Å para el caso de E-OGNR_EPO, sin embargo, las longitudes de los enlaces O-C son 1,47 Å en ambos casos. Para el caso de la presencia del grupo hidroxilo en los GNR, la longitud del enlace C-O es de 1,51 y 1,38 Å para C-OGNR_OH y E-OGNR_OH respectivamente, mientras que la distancia del enlace O - H es de 0,98 Å en ambos casos. El grupo aldehído induce un aumento de la longitud del enlace C - C de la nanocinta donde se une el funcional (1.49 Å), cuando el grupo funcional está en el centro de la nanocinta, en consecuencia, se encuentra una ligera deformación del anillo aromático 3 adyacente de la nanoestructura (mostrada en el cuadrado de la Figura 32-d) debido a la reducción del C - C - C a 115° aproximadamente, el grupo aldehído cerca del borde se optimiza en el plano del GNR.

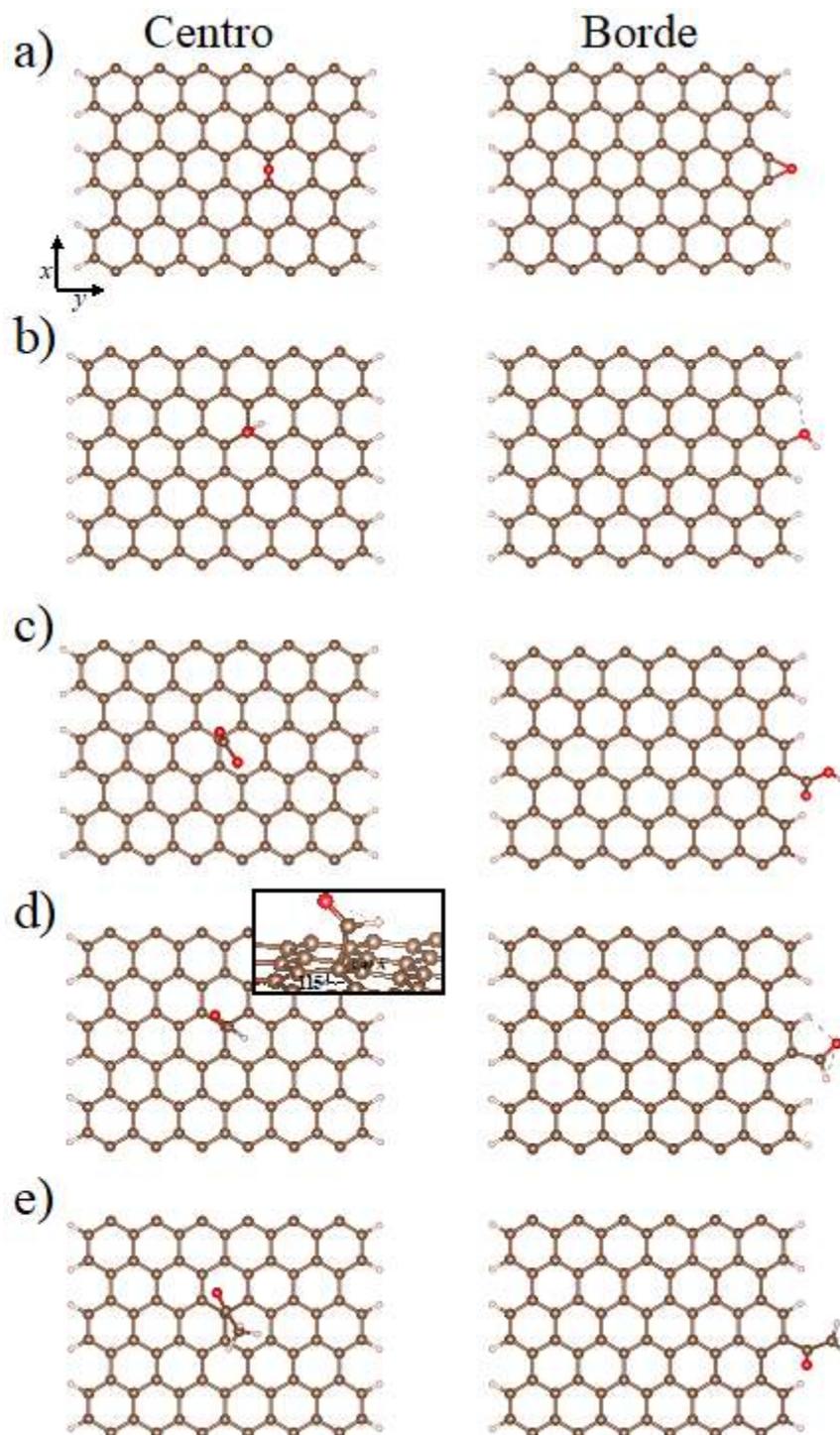


Figura 32. Representación esquemática de los OGNR optimizados de tamaño 13x3 con el siguiente grupo funcional sustituido cerca del centro y el borde: (a) -epoxi, (b) -hidroxilo, (c) -ácido carboxílico, (d) -aldehído y (e) -cetona de tamaño 13x3. La dirección periódica es a lo largo del eje x.

La tabla 5 muestra la energía cohesiva (EC) de las OGNR para analizar su estabilidad energética. La EC es la energía necesaria para desmontar un sistema molecular en sus átomos constituyentes, i. e., un estado ligado (estable) tiene un valor positivo de EC, que representa la energía ganada durante la formación de dicho estado ligado, valores mayores de EC significan un estado energéticamente más factible. Comparando nuestros resultados de EC con respecto a una hoja de grafeno ($\sim 7,88$ eV), nuestros resultados concuerdan bien con los valores de EC considerando la EC del grafeno como el límite superior calculado para una hoja de grafeno. [67] En general, se observa que los grupos funcionales estabilizan los GNR preferiblemente en los bordes sobre las sustituciones cercanas al centro, esto debido a los bordes reactivos altamente reconocidos de las nanocintas de grafeno prístinas y se encontró la siguiente tendencia: EPO > OH > COOH > COH > COCH₃, mientras que la estabilidad de las OGNR con grupos funcionales sustituidos cerca del centro sigue esta tendencia: EPO > COH > OH > COOH > COCH₃.

Tabla 5. Energía cohesiva por átomo [en: eV] de los OGNR y el prístino.

Sistema	Centro	Borde
Pristino		7.125
OGNRs_COCH ₃	6.908	6.971
OGNRs_COH	6.989	7.032
OGNRs_COOH	6.974	7.043
OGNRs_OH	6.985	7.056
OGNRs_EPO	7.026	7.117
OGNRs_EPO _{SPIN}	---	7.111

Se exploró la solución de espín polarizado de nuestras OGNR estudiadas, encontrando que solo E-OGNR_EPO de todas las OGNR consideradas converge a dos geometrías diferentes: una de ellas, la E-OGNR con grupo funcional epoxi, que tiene

longitudes de enlace de 1,47 Å para CO y 1,30 Å para CC, respectivamente. La otra conformación estable es la E-OGNRSPIN que converge a la formación de un grupo carbonilo, tiene una longitud de enlace C-C de 1,49 y 1,42 Å en el vecino C unido al carbonilo y una longitud de enlace C = O de 1,26 Å respectivamente. Parte de la estabilidad del E-OGNRSPIN proviene del enlace de hidrógeno de 1,99 Å formado entre el O del grupo carbonilo y un hidrógeno del borde. De hecho, el plano C-C-C = O está inclinado 12,7° hacia afuera con respecto al plano de nanocintas. Nótese que, en la Tabla 1, podemos ver que, energéticamente, es más plausible la formación del grupo epoxi cerca de los bordes de los OGNR. Aunque el E-OGNRSPIN puede experimentar un sitio reactivo peculiar como describiremos en la siguiente sección.

La estructura electrónica de las OGNR se obtiene a partir de la estructura de bandas y la densidad total de estados. Estas cantidades se calcularon integrando sobre la zona de Brillouin utilizando una malla Monkhorsh-Pack dos veces más densa que la empleada para los cálculos de energía centrados en el punto Γ utilizando un ancho de difuminado gaussiano de 0,01 eV. La Figura 33 muestra la estructura de la banda, la densidad total de estados (DOS) y la contribución del átomo de oxígeno a la densidad local de estados (LDOS) de los OGNR más estables energéticamente de tamaño 13x3.

Por un lado, podemos observar en la Figura 33 el comportamiento semiconductor de OGNRs se mantiene para todos los grupos funcionales estudiados en este trabajo, encontrando que la brecha de energía se reduce a ~ 0.5 eV para la presencia del grupo EPO. En general, los grupos funcionales oxidativos apenas modifican el band gap porque las impurezas influyen en las bandas de valencia alejadas del nivel de Fermi para los casos E-OGNR_EPO, E-OGNR_COOH, E-OGNR_COH y E-OGNR_COCH3 respectivamente y el aporte de oxígeno en profundidad niveles de bandas de conducción para E-OGNR_EPOSPIN y E-OGNR_OH respectivamente.

La configuración de espín más estable para los OGNR es la no magnética, se confirmó al explorar las soluciones de espín polarizado y no espín polarizado de las ecuaciones de Kohn-Sham. Un caso excepcional se muestra en la Figura 33-b, que muestra que la sustitución del borde de oxígeno formando grupos carbonilo favorece una

transición semiconductor-metal debido a la ocupación parcial de los estados electrónicos, este comportamiento se ha observado en otros GNR modificados sustitutivamente. [69]

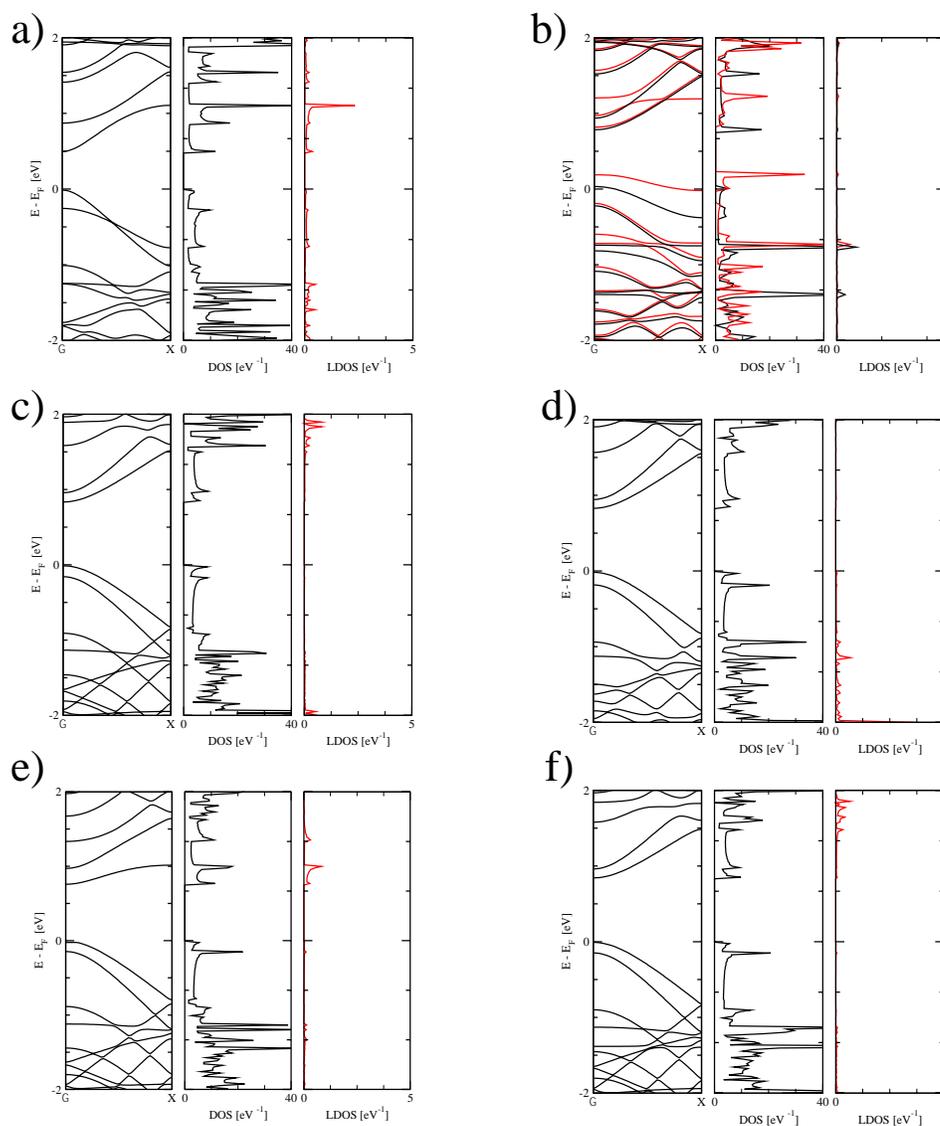


Figura 33. Estructura de bandas, densidad total de estados y LDOS de OGNR con grupo funcional oxidado sustituido cerca del borde: (a) solución no polarizada del grupo epoxi (E-OGNR_EPO), (b) solución polarizada por espín del grupo epoxi (E-OGNR_EPOSPIN), (c) grupo hidroxilo (E-OGNR_OH), (d) grupo carboxilo (E-OGNR_COOH), (e) grupo aldehído (E-OGNR_COH) y (f) grupo cetona (E-OGNR_COCH₃) de tamaño 13x3. La línea roja representa la contribución de los átomos de oxígeno de los grupos funcionales al LDOS.

7.16. Reactividad de OGNR

El cálculo del Potencial Electroestático Molecular (MEP) nos da las cargas en la densidad electrónica cuando se acerca una carga positiva, lo cual es de gran interés debido a la presencia de grupos funcionales unidos a los OGNR, las regiones en azul representan donde una carga positiva puede derogarse, mientras que los valores más negativos de MEP (rojo), lo que representa una región donde una carga positiva puede interactuar.

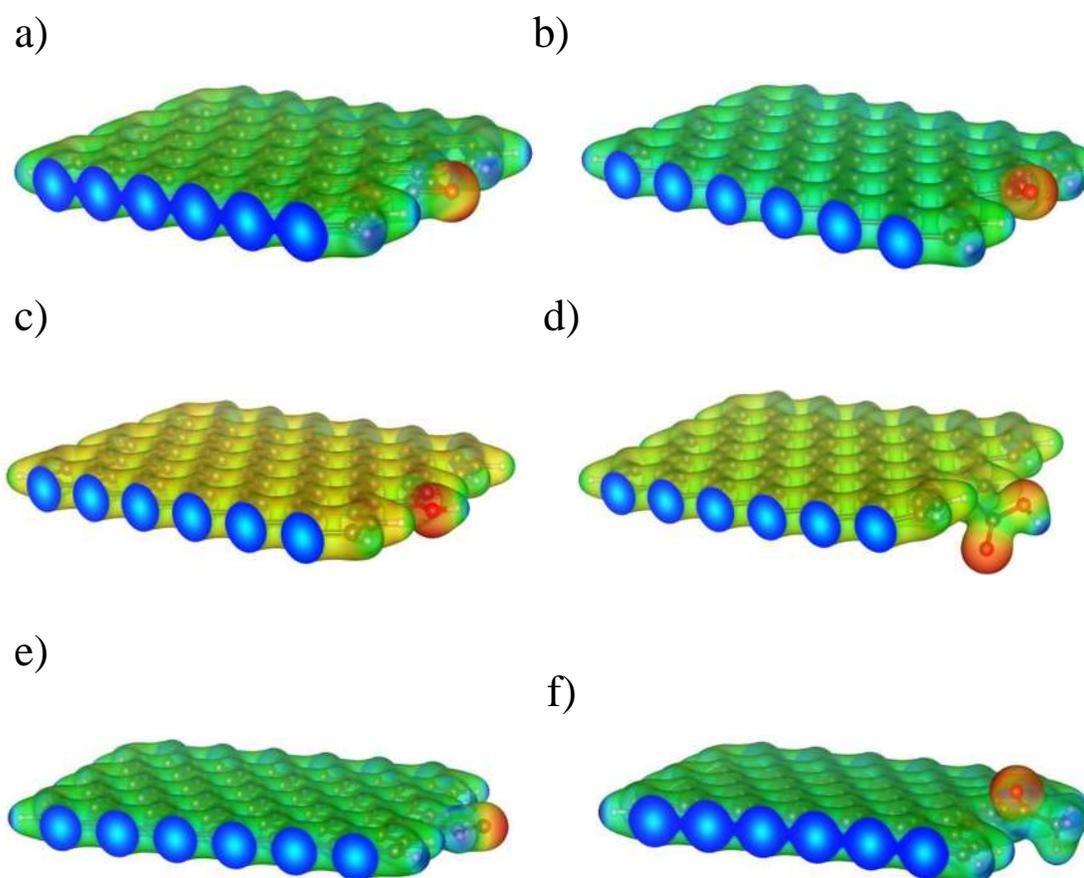


Figura 34. Potencial electrostático molecular, isovalor = 0,009 u.a. para los OGNRs (a) E-OGNR_EPO, (b) E-OGNR_EPOSPIN, (c) E-OGNR_OH, (d) E-OGNR_COOH, (e) E-OGNR_COH y (f) E-OGNR_COCH₃ de tamaño 13x3.

De la Figura 34 se observa que, los valores más negativos en todos los casos se ubican cerca de los grupos funcionales, particularmente cerca del átomo de oxígeno, por lo que, podemos inferir que un proceso de adsorción basado en estas nanoestructuras puede ser favorable cerca del grupo funcional que dopan la nanocinta de grafeno, debido a la promoción d

e regiones negativas cercanas al grupo funcional mencionado. La densidad electrónica de los OGNR se ve afectada según la naturaleza química de los grupos funcionales, por ejemplo, un grupo electrodonador como -OH promueve regiones ligeramente negativas sobre los OGNR mientras que un grupo desactivador promueve regiones neutrales sobre los OGNR. Este hecho se puede observar en la Figura 34-a a través de la extracción de electrones a través de efectos inductivos sobre la cinta.

Una forma de representar los valores máximos de las funciones de Fukui es obtener el descriptor dual [67], (DD), que se puede aplicar para predecir el comportamiento tanto nucleófilo ($f^-(r) > 0$) como electrófilo ($f^-(r) < 0$) de un sistema molecular en un punto r . Cuando $f^-(r) < 0$, el proceso es impulsado por un ataque electrofílico en el átomo i ; entonces, el átomo i actúa como una especie nucleofílica. El DD se ha aplicado con éxito como índice de reactividad para predecir los sitios más reactivos en fullerenos [70], sistemas catalíticos heterogéneos, [71] nanocintas BN, [72] entre otras nanoestructuras.

Podemos observar en la Figura 35 que la naturaleza química del grupo funcional unido a los OGNR promueve el comportamiento nucleófilo o electrófilo. Obsérvese en la Figura 35-a, 35-c y 35-e que las zonas cercanas al grupo funcional pueden describirse principalmente como nucleófilas en los lóbulos que involucran al grupo -EPO, -OH y -COH respectivamente, los lóbulos azul claro representan regiones para ataques nucleófilos. De hecho, cerca de los grupos funcionales se encuentran las principales zonas reactivas de todos los OGNR.

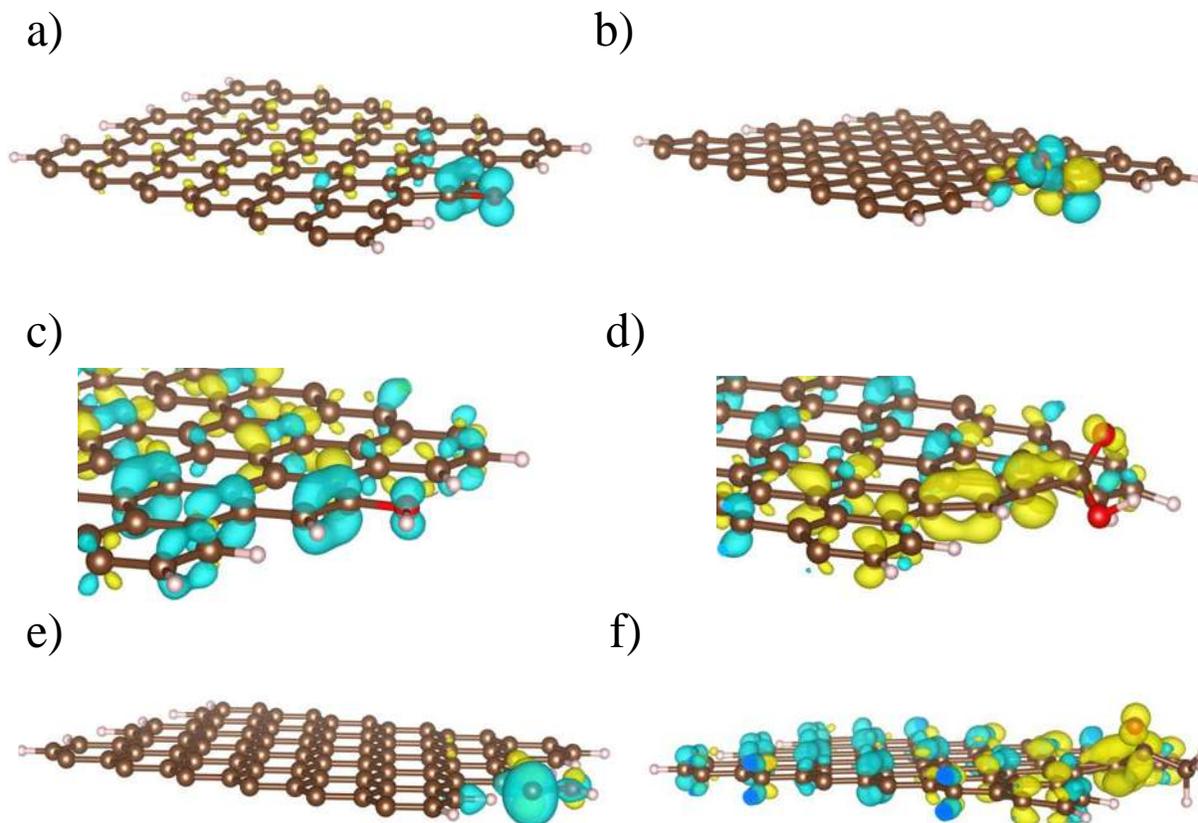


Figura 35. El descriptor dual para los OGNR (a) E-GNR_EPO, (b) E-GNR_EOSPIN, (c) E-GNR_OH, (d) E-GNR_COOH, (e) E-GNR_COH y (f) E-GNR_COCH₃ de tamaño 13x3. Los lóbulos azul claro representan regiones para ataques nucleofílicos ($f^2(r) > 0$) y los lóbulos amarillos representan regiones para ataques electrofílicos ($f^2(r) < 0$).

De lo contrario, para los grupos funcionales -COOH, -COH y -COCH₃ se encuentran regiones electrofílicas, que se ubican mayoritariamente cerca del grupo funcional. A partir de esta información, podemos predecir los procesos de transferencia de electrones que ocurren debido a los reactivos blandos, mientras que la información recopilada del MEP es más adecuada como una propiedad electrostática que involucra procesos de transferencia de carga debido a los reactivos duros.

7.17. Interacción de fenol en OGNR

Se realizó el análisis de la capacidad de los OGNR como adsorbentes para su posible aplicación en procesos de adsorción que involucran la interacción de la molécula de fenol en los OGNR debido a sus implicaciones ambientales, lo cual es de gran

importancia en nuestro trabajo, debido a que se realizaron pruebas fotocatalíticas con moléculas como el 4-cloro-fenol, para probar de manera experimental la actividad de nuestros materiales. Se espera que el fenol interactúe cerca de las regiones positivas de MEP para los procesos de transferencia de carga, por ejemplo, un proceso de fisisorción; de lo contrario, para procesos químicos como la quimisorción, la molécula de fenol puede formar complejos cerca de las regiones OGNR caracterizadas por el ataque nucleofílico, estas áreas pueden estabilizarse aceptando la carga entrante.

Se construyeron varias configuraciones iniciales entre la molécula de fenol y los OGNR para explorar su afinidad en sus principales sitios activos, es decir, la molécula de fenol estaba ubicada cerca del grupo funcional explorando diferentes conformaciones, inicialmente el fenol era paralelo y perpendicular orientado hacia las nano-superficies OGNR. Se analizó la orientación paralela para maximizar las interacciones del anillo aromático con el grupo funcional, mientras que las orientaciones perpendiculares nos dieron otras dos posibilidades explorando las interacciones del grupo funcional hacia el grupo -OH y la posición para de la molécula de fenol en los sitios activos seleccionados. La energía de interacción (E_i) se calculó utilizando la siguiente expresión:

$$E_i = E_{\text{complejo}} - (E_{\text{(X-GNR-Y)}} + E_{\text{fenol}})$$

Donde E_{complex} es la energía del complejo optimizado entre la molécula de fenol y el OGNR, $E_{\text{(X-GNR-Y)}}$ y E_{phenol} son la energía de la nano-superficie optimizada y la molécula de fenol en la fase gaseosa, respectivamente. La diferencia de densidad de carga ($\Delta\rho$) nos ayuda a visualizar la redistribución de la carga en los estados adsorbidos de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\Delta\rho = \rho_{\text{complejo}} - \rho_{\text{ph}} - \rho_{\text{OGNR}}$$

Donde ρ_{complex} , ρ_{ph} y ρ_{OGNR} son la densidad electrónica del complejo, fenol y la nano-superficie, respectivamente. Las posiciones atómicas de las dos últimas cantidades se fijan en las mismas coordenadas iónicas que las que tienen en el complejo considerado.

Se presentan solo dichos complejos para las configuraciones más estables con respecto a los estados adsorbidos formados entre fenol y OGNR de E_i más bajo (Tabla 6) seleccionados de todas las orientaciones de partida. Aunque exploramos la formación de complejos de fenol en los OGNR energéticamente más estables, aquí presentamos los complejos estables, i. e., los de valores negativos de E_i . Se encontró que, todos los casos estudiados presentaron E_i correspondiente a magnitud de fisorción moderada.

Tabla 6. Energía de interacción [en kcal / mol] del fenol sobre los OGNR en la conformación compleja más estable.

OGNRs	E_i
E-OGNRs_COCH₃	-9.42
E-OGNRs_OH	-11.37
E-OGNRs_COH	-23.74
E-OGNRs_COOH	-18.74



La geometría más estable de los complejos formados entre el fenol en los OGNR y sus isosuperficies $\Delta\rho$ se muestra en la Figura 36. En la Figura 36a, la interacción más cercana involucra al hidrógeno de C₃ del fenol que interactúa con el oxígeno del carbonilo en E-OGNR_COCH₃ aproximadamente a ~ 2.43 Å, la molécula de fenol converge a una configuración inclinada 46.63° con respecto al plano OGNR. Teniendo en este complejo el valor más alto de E_i probablemente porque se encontró solo una interacción formal se observó la acumulación de carga del átomo de oxígeno como se ilustra en la figura 36-b. En la Figura 36-c se muestra el complejo formado entre fenol sobre E-OGNR_OH, podemos observar que la interacción entre la molécula de fenol y el E-OGNR_OH converge a una configuración paralela con una separación de ~ 3.50 Å entre el centro del anillo aromático de la molécula de fenol y el plano E-OGNR_OH. Además, el complejo formado en E-OGNR_COOH (que se muestra en la Figura 36-g) también convergió a una configuración paralela ($\sim 3,29$ Å), encontrando que las interacciones π - π son las más representativas para ambos complejos. En estos complejos, el fenol está desalineado con respecto a las celosías hexagonales de los OGNR, similar a la disposición de las capas de grafito debido a las interacciones entre capas de van der

Waals, donde se observa la acumulación de carga de las superficies en las Figuras 36d y 36h respectivamente. Podemos observar en la Figura 36-d y la Figura 36h, una región en los OGNR con repleción de carga localizada cerca de los grupos funcionales y acumulación de carga en la hibridación sp^2 debido a la presencia del grupo -OH del fenol. En la Figura 6e se presenta el complejo entre fenol y OGNR-COH, aquí se observa la formación de dos interacciones principales C - H, una de ellas, entre el carbono acilo del grupo E-OGNRs_COH y el hidrógeno del grupo fenol -OH. La otra interacción se encuentra entre el carbono en posición orto (C_2) del fenol y el hidrógeno del grupo funcional de E-OGNR-COH a 1,73 y 2,06 Å respectivamente. El $\Delta\rho$ de este complejo revela que ambas interacciones provienen de la acumulación de carga de los átomos de carbono involucrados, determinado en los lóbulos rojos entre los átomos involucrados de la Figura 36-f. Además, debido al grupo hidroxilo, cede parte de su densidad electrónica como grupo activador fuerte, principalmente para la posición *orto* y *para* con respecto al grupo hidroxilo. Tener en cuenta que, el complejo entre el fenol y el E-OGNR_COH tiene el E_i más alto de los complejos considerados en este análisis.

Otra información importante recopilada de la Figura 36 es que los complejos que convergen en una conformación paralela tienen la interacción más débil de acuerdo con sus valores de E_i . Por un lado, esto se debe a la reactividad mostrada en los mapas MEP que promueve las interacciones de apilamiento π - π entre el anillo aromático y la nano-superficie. De hecho, las interacciones π - π están más cercanas que las de los enlaces de hidrógeno entre C-H y O-H, respectivamente. Además, previamente se han observado conformaciones de fenol paralelas en estados adsorbidos en BN planar. [73] Además, la influencia de los grupos carboxilo y las interacciones de los anillos aromáticos han mostrado un papel esencial en los procesos de adsorción, como la adsorción de moléculas aromáticas y no aromáticas en calcita y dolomita, [74, 75] donde el grupo carboxilo tiene un papel clave para la estabilización de la molécula en los estados adsorbidos independientemente de la superficie carbonatada. De hecho, no encontraron cambios relevantes en el proceso de adsorción cuando se consideran diferentes disolventes.

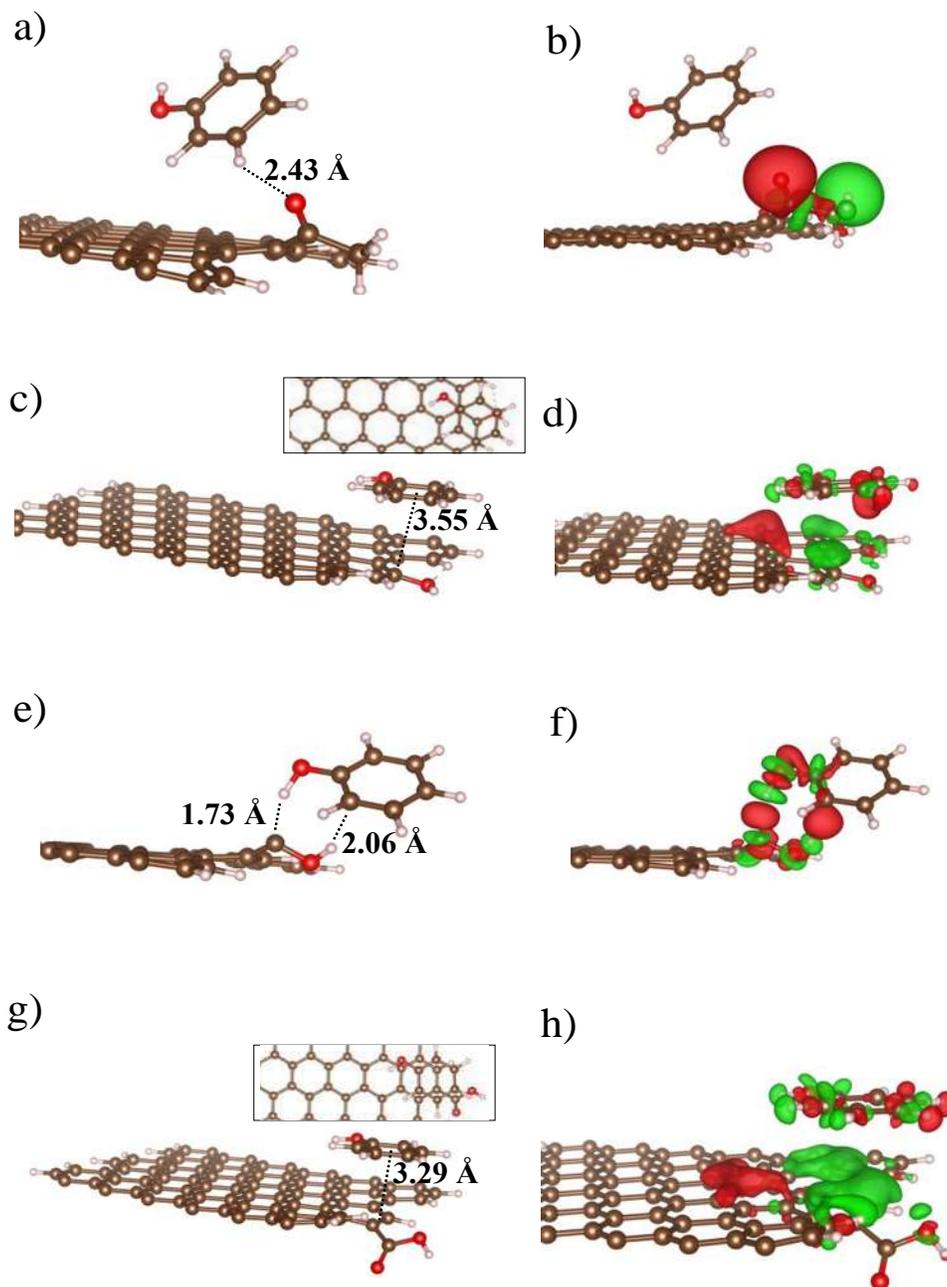


Figura 36. Complejos formados entre la molécula de fenol en los OGNR: (a) E-GNR_COCH₃, (c) E-GNR_OH, (e) E-GNR_COH y (f) E-GNR_COOH. Cuadrados: vista frontal de dichos complejos convergieron a configuraciones paralelas. Diferencia de densidad de carga ($\Delta\rho$) de los complejos formados entre la molécula de fenol en los OGNR: (b) E-GNR_COCH₃, (d) E-GNR_OH, (f) E-GNR_COH y (h) E-GNR_COOH respectivamente. Los lóbulos rojo y verde representan la acumulación de carga y el agotamiento de $\Delta\rho$ respectivamente.

La Tabla 7 contiene los datos de la carga de valencia de los átomos pesados de fenol en la fase gaseosa y los valores de la diferencia de carga del fenol en cada estado adsorbido, los valores positivos y negativos indican ganancia de carga de electrones y pérdida de carga de electrones, respectivamente. De este análisis encontramos que, el valor más grande de E_i encontrado en el complejo E-OGNR_COH está relacionado con la transferencia de carga de oxígeno del grupo hidroxilo. Particularmente, el átomo de O_1 gana carga solo en el complejo OGNR_COH ($0.040 e^- / \text{Å}^3$) con respecto a la fase gaseosa, mientras que en los complejos OGNRs_COCH₃, OGNRs_OH y OGNRs_COOH el O_1 del grupo hidroxilo pierde hasta $0.031e^-$ con respecto a su estado basal. De hecho, en tales complejos el fenol converge a configuraciones paralelas y también muestran valores más bajos de E_i .

Tabla 7. Datos de la carga de valencia de los átomos pesados de fenol en la fase gaseosa y los valores de la diferencia de carga del fenol en cada estado adsorbido

Cargas de Bader [$e^-/\text{Å}^3$]					
Átomo	Carga de valencia en la fase gaseosa	Diferencia de carga con respecto a la fase gaseosa			
		OGNRs_COCH ₃	OGNRs_OH	OGNRs_COH	OGNRs_COOH
O ₁	7.872	-0.021	-0.031	0.040	-0.027
C ₁	3.180	0.077	0.123	-0.023	0.109
C ₂	4.066	-0.079	-0.057	-0.017	-0.162
C ₃	4.024	0.005	0.116	-0.028	0.029
C ₄	4.096	-0.219	-0.094	-0.089	-0.074
C ₅	3.974	0.132	-0.124	0.007	-0.039
C ₆	3.979	-0.058	-0.020	-0.030	0.032

8. Conclusiones

- La optimización del proceso de hidrotratamiento de la FATW brinda condiciones más amigables con el medio ambiente y presenta una excelente opción para la limpieza de la estructura microfibrosa de la fibra de agave, lo cual fue corroborado por las micrografías mostradas y otras técnicas de caracterización realizadas. Esta novedosa técnica de purificación de la FATW podría ser aplicable a varios tipos de fibras vegetales, permitiendo exponer una amplia porosidad, esto puede proveer materiales viables como filtros o membranas de purificación de origen natural.
- Las pruebas realizadas en el reactor diseñado para el proceso térmico dan evidencia de la posibilidad de producir materiales a base de carbono de forma ecológica y rentable. La síntesis de Graphite-600 °C, GO-800 °C y GO-1000 °C por pirólisis de FATW es un proceso viable. Se requiere una temperatura óptima de al menos 800 °C para la formación de OG. La optimización de la síntesis de estos materiales son una forma exitosa de reducir las emisiones de gases CO₂, CO y CH₄ a la atmósfera, durante el proceso.
- La morfología mostrada por la fibra de agave tequilana sin aplicar tratamientos térmicos severos produce un buen material para ser utilizado como soporte y poder preparar materiales porosos dopados como filtros en el tratamiento de aguas residuales, o bien en procesos fotocatalíticos, de este último se presentan la actividad catalítica y los primeros avances de este proceso.
- El estudio sistemático basado en cálculos de DFT para predecir las propiedades electrónicas y de reactividad de los OGNR, así como, el análisis de la estabilidad de los OGNR después de doparlos con grupos funcionales oxidados para explorar su posición relativa cerca de los sitios intrínsecos más reactivos sobre la nanoestructura, muestra que las sustituciones cercanas al borde GNR son las principales rutas energéticas para estabilizar OGNR, siguiendo esta tendencia: E-GNR_EPO, E-GNR_EPOSPIN, E-GNR_OH, E-GNR_COOH, E-GNR_COH y E-GNR_COCH₃ para un tamaño 13x3. Aunque las propiedades electrónicas se modifican ligeramente debido a la presencia de dopantes, las sustituciones con bordes de oxígeno que

forman grupos carbonilo favorecen una transición semiconductor-metal, que puede ser prometedora para aplicaciones tecnológicas novedosas.

- Las micrografías SEM y HRTEM evidenciaron láminas de alta relación volumen-superficie, con un espesor inferior a 20 nm, típico de las láminas de GO y grafeno. La presencia de materiales nanoestructurados de carbono también fue confirmada por análisis Raman y XRD, aunque mostraron variación en tamaño y grosor, con defectos de cristal. Sin embargo, la calidad del GO obtenido fue lo suficientemente buena como para ser estudiada y puede aplicarse potencialmente en muchos sectores industriales. Los materiales Graphite-600 °C, GO-800 °C y GO-1000 °C también son atractivos para diversos usos en catálisis, adsorción, recubrimiento, refuerzo y materiales de construcción sin purificación adicional.

9. Perspectivas

- Evaluar los OGNR en procesos catalíticos de hidrotratamiento (HDT) como la hidroxigenación (HDO) de compuestos fenólicos para la purificación de posibles biocombustibles, generando productos de reacción con capacidad calorífica mayor.
- Sintetizar y optimizar nuevas nanoestructuras de carbono a partir de este tipo de fibras naturales a base de diversos alótropos del carbono, para potenciales diseños nanotecnológicos, así como, una amplia gama de posibilidades de aplicación química e industrial.
- Evaluar otra variedad de fibras naturales, como son la fibra de coco o de palma, en procesos de síntesis para obtener novedosos materiales nanotecnológicos.

10. Referencias

1. Haidar, R., et al., Optical properties of nanotubes Evaluation of sorted semi-conducting carbon nanotube films for gas sensing applications. *Comptes Rendus Physique*, **2010**. 11(5): p. 397-404.
2. Ge, W., et al., New Paradigm of Particle Science and Technology Proceedings of The 7th World Congress on Particle Technology Preparation of Graphene Nanoribbons (GNRs) as an Electronic Component with the Multi-walled Carbon Nanotubes (MWCNTs). *Procedia Engineering*, **2015**. 102: p. 492-498.
3. Jiao, L., et al., Facile synthesis of high-quality graphene nanoribbons. *Nat Nano*, **2010**. 5(5): p. 321-325.
4. Pachfule, P., et al., Fabrication of carbon nanorods and graphene nanoribbons from a metal-organic framework. *Nat Chem*, **2016**. 8(7): p. 718-724.
5. Long, J., et al., Multimetal-MOF-derived transition metal alloy NPs embedded in an N-doped carbon matrix: highly active catalysts for hydrogenation reactions. *Journal of Materials Chemistry A*, **2016**. 4(26): p. 10254-10262.
6. P.J.F. Harris, v., "On charcoal," *Interdisciplinary Science Reviews*, **1999**. Vol. 24(properties of carbon): p. 131-133
7. Kroto, H.W., et al., C60: Buckminsterfullerene. *Nature*, **1985**. 318(6042): p. 162-163.
8. Chang, R., *Química McGraw Hill*, **2013**. 11th Ed.(Williams College): p. 324.
9. Xie, K., et al., Carbon nanocages as supercapacitor electrode materials. *Advanced materials*, **2012**. 24(3): p. 347-352.
10. Bethune, D.S., et al., Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature*, **1993**. 363(6430): p. 605-607.
11. Wang, H., et al., Cutting and Unzipping Multiwalled Carbon Nanotubes into Curved Graphene Nanosheets and Their Enhanced Supercapacitor Performance. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2012**. 4(12): p. 6827-6834.
12. Journet, C., et al., Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique. *Nature*, **1997**. 388(6644): p. 756-758.
13. Chiang, I., et al., Purification and characterization of single-wall carbon nanotubes (SWNTs) obtained from the gas-phase decomposition of CO (HiPco process). *The Journal of Physical Chemistry B*, **2001**. 105(35): p. 8297-8301.
14. Bronikowski, M.J., et al., Gas-phase production of carbon single-walled nanotubes from carbon monoxide via the HiPco process: A parametric study. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, **2001**. 19(4): p. 1800-1805.

15. Pinos-Rodríguez JM, Zamudio M, Goñzales SS. **2008**. The effect of plant age on the chemical composition of fresh and ensiled *Agave salmiana* leaves. *S Afr J Anim Sci*, 38, 1, 43–51.
16. Paz J Del Bosque G. (2011). Demandas del sector 2011-15. Fondo sectorial de Investigación en Materia Agrícola, Pecuaria, Acuicultura, Agrobiotecnología y Recursos Fitogenéticos. Available from: 20062012.conacyt.gob.mx/.../FondosSectoriales/SAGARPA/201115/ De [last accessed 18 Jan **2013**].
17. Narváez-Zapata JA, Sánchez-Teyer LF. **2009**. Agaves as a raw material: recent technologies and applications. *Recent Pat Biotechnol*, 3, 185–91.
18. Whitney, GK, Louts TS, Henderson LAW, Combs L. **2002**. US20020119217.
19. Black C, Osmond B. **2005**. Crassulacean acid metabolism photosynthesis: working the night shift. *Photosynth Res*, 76, 329–41.
20. Eskander J, Lavaud C, Harakat D. **2010**. Steroidal saponins from the leaves of *Agave macroacantha*. *Fitoterapia*, 81, 371–374.
21. Bessadok A, Langevin D, Gouanvé F, Chappey C, Roudesil S, Marais S. **2009**. Study of water sorption on modified *Agave* fibers. *Carbohydr Polym*, 76, 74–85.
22. Kestur S, Flores-Sahagun T, Pereira L, et al. **2013**. Characterization of blue *Agave* bagasse fibers of Mexico. *Composites Part A*, 45, 153–61.
23. Joshi VS, Drzal TL, Mohanty KA, Arora S. Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites? *Compos Part A Appl S* **2004**; 35:371–6.
24. Valenzuela-Zapata AG. Las denominaciones de origen Tequila y Mezcal y la biodiversidad en el genero *Agave* sp [Appellations of Origin Tequila and Mezcal and biodiversity in the genus *Agave* sp]. Biodiversity and Protected Designations of Origin: A global problem Seminar, Superior Agrarian School of Coimbra (ESAC), Coimbra, Portugal, April 18, **2007**.
25. Ghali L, Zidi M, Roudesli S. Physical and mechanical characterization of technical Esparto (Alfa) fibers. *J Appl Sci* **2006**; 6(11):2450–5.
26. Iñiguez-Covarrubias G, Lange Sandra E, Rowell RM. Utilization of byproducts from the tequila industry: Part 1: *Agave* bagasse as a raw material for animal feeding and fiberboard production. *Bioresour Technol* **2001**; 77:25–32.
27. Gil-Vega K, Nava-Cedillo A, Simpson J. AFLP analysis of *A. tequilana* varieties. *Plant Sci* **2006**; 170:904–9.
28. Tronc E, Hernández-Escobar CA, Ibarra-Gómez R, Estrada-Monje A, Navarrete-Bolanos J, Zaragoza-Contreras EA. Blue *agave* fiber esterification for reinforcement of thermoplastic composites. *Carbohydr Polym* **2007**; 67:245–55.

29. Narváez-Zapata JA, Sánchez-Teyer LF. Agaves as a raw material: recent technologies and applications. *Recent Pat Biotechnol* **2009**; 3:185–91.
30. Idarraga G, Ramos J, Zuniga V, Sahin T, Young RA. Pulp and paper from blue agave waste from tequila production. *J Agric Food Chem* **1999**; 47:4450–5.
31. Tang EO, Chow DC. Patent-US20060222719 “Articles of manufacture made from agave residue, and methods for making such articles”; 2006.
32. Bessadok A, Marais S, Roudesli S, Lixon C, Me´ tayer M. Influence of chemical modifications on water-sorption and mechanical properties of agave fibers. *Compos Part A Appl S* **2008**; 39(1):29–45.
33. S. Saqib Shams, Li Sheng Zhang, Renhao Hu, Ruoyu Zhang, Jin Zhu, «Synthesis of graphene from biomass: A Green chemistry approach,» *Materials Letters*, vol. 161, p. 476–479, **2015**.
34. Ajoy Kumar Ray, Somenath Chatterjee, Jitendra Kumar Singh, and Himangshu Bapari, «Thermal Exfoliation of Natural Cellulosic Material for Graphene Synthesis,» *Journal of Materials Engineering and Performance* , vol. 24, p. 80–84, **2015**.
35. Haiping Yang, Rong Yan, Hanping Chen, Dong Ho Lee, Chuguang Zheng, «Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis,» *Fuel* , vol. 86 , p. 1781–1788, **2007**.
36. S. Ali, «Development of improved catalysts for deep HDS of diesel fuels,» *Applied Petrochemical Research*, vol. 4, pp. 409-415, **2014**.
37. C. Leyva, J. Ancheyta, L. Mariey, A. Travert, F. Maugé, «Characterization study of NiMo/SiO₂-Al₂O₃ spent hydroprocessing catalysts for heavy oils,» *Catalysis Today*, Vols. %1 de %2220-222, p. 89–96, **2014**.
38. P. Jabbarnezhad, M. Haghighi, P. Taghavinezhad, «Synthesis and physicochemical characterization of ZrO₂-doped NiMo/Al₂O₃ nanocatalyst via precipitation and sequential impregnation methods used in hydrodesulfurization of thiophene,» *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 32(7), pp. 1258-1266, **2015**.
39. S. Badoga, R. Sharma, A. Dalai, J. Adjaye, «Hydrotreating of heavy gas oil on mesoporous zirconia supported NiMo catalyst with EDTA,» *Fuel*, vol. 128, p. 30–38, **2014**
40. E. Lam, J. Luong, «Carbon Materials as Catalyst Support and Catalysts in the Transformation of Biomass to Fuels and Chemicals,» *ACS Catal.*, vol. 4, p. 3393–3410, **2014**.
41. International standard ISO 9277 **2010**: Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption-BET method.

42. Z. Hajjar, M. Kazemeini, A. Rashidi, M. Bazmi, «In Situ and Simultaneous Synthesis of a Novel Graphene-Based Catalyst for Deep Hydrodesulfurization of Naphtha,» *Catal Lett.*, vol. 145, p. 1660–1672, **2015**.
43. Shen, J.; Yan, Bo.; Shi, M.; Ma, H.; Li, N.; Ye, M. One step hydrothermal synthesis of TiO₂-reduced graphene oxide sheets. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, pp.3415- 3421.
44. Zhao, X.; Zhang, Q.; Chen, D. Enhanced Mechanical Properties of GrapheneBased Poly(vinyl alcohol)Composites. *Macromolecules* **2010**, 43, pp. 2357 2363.
45. Park, S.; An, J.; Jung, I.; Piner, R. D.; An, S. J.; Li, X.; Velamakanni, A.; Ruoff, R. S. Colloidal Suspensions of Highly Reduced Graphene Oxide in Wide Variety of Organic Solvents. *Nano letters COMP REF*, **2012**, pp. 1-11. Supporting Information.
46. Park, S.; An, J.; Piner, R. D.; Jung, I.; Yang, D.; Velamakanni, A.; Nguyen, S. T.; Rodney, R. S. Aqueous suspension and characterization of chemically modified graphene sheets. *Chem. Mater.* **2012**, 20, pp. 1-9. Supporting Information.
47. Zhang J., Zou H., Qing Q., Yang Y., Li Q., Liu Z., Guo X., Du Z. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 103, 3712.
48. Ausman K. D., Piner R., Lourie O., Ruoff R.S., Korobov M., *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 8911.
49. Chen J., Hamon M. A., Hu H., Chen Y., Rao A. M., Eklund P. C., Haddon R.C. *Science* **1998**, 282, 95.
50. Dujardin E., Ebbesen T.W., Hiura H., Tanigaki K. *Science* **1994**, 265, 1850.
51. Jiang K., Eitan A., Schadler L. S., Ajayan P. M., Siegel R. W., Grobert N., Mayne M., Reyes-Reyes M., Terrones H., Terrones M. *Nano Lett.* **2000**, 3, 275.
52. Correa-Duarte M. A., Sobal N., Liz Marzán L. M., Giersig M., *Adv. Mater.* **2004** 16, 2179.
53. Park S., Srivarasta D., Cho K. *Nano Lett.* **2003**, 3, 1273.
54. Fujishima, K., Honda. «Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode.» (*Nature*) 238, no 5358 **1972**.
55. Carvajal, H., et al. «Estudio sobre producción de H₂ con hidroelectricidad para una economía en Colombia.» (*Ingeniería y Competitividad*), no 31-42. **2010**.

- 56 Malato, S., et al. «Procesos Fotocatalíticos para la destrucción de contaminantes orgánicos en el agua.» (Centro de investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT)), no 2-7 **2001**.
- 57 Lianos, P., et al. «Production of electricity and hydrogen by photocatalytic degradation of organic wastes in a photo electrochemical cell, the concept of the Photo-fuel-cell: (Journal of Hazardous Materials), no 575-590 **2011**.
- 58 Li, Y., et al. «Formation of multilayer-Eosin Y-sensitized TiO₂ via Fe³⁺ coupling for efficient visible-light photocatalytic hydrogen evolution.» (International Journal of Hydrogen Energy), no 5629-5636 **2010**.
- 59 Wilder, J. W.; Venema, L. C.; Rinzler, A. G.; Smalley, R. E.; Dekker, C., Electronic Structure of Atomically Resolved Carbon Nanotubes. *Nature* **1998**, 391, 59-62.
- 60 Neto, A. C.; Guinea, F.; Peres, N. M.; Novoselov, K. S.; Geim, A. K., The Electronic Properties of Graphene. *Reviews of modern physics* **2009**, 81, 109.
- 61 Son, Y.-W.; Cohen, M. L.; Louie, S. G., Erratum: Energy Gaps in Graphene Nanoribbons [Phys. Rev. Lett. 97, 216803]. *Physical Review Letters* **2007**, 98, 089901.
62. Lee, G.; Cho, K., Electronic Structures of Zigzag Graphene Nanoribbons with Edge Hydrogenation and Oxidation. *Physical Review B* **2009**, 79, 165440.
63. Szabó, T.; Berkesi, O.; Forgó, P.; Josepovits, K.; Sanakis, Y.; Petridis, D.; Dékány, I., Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides. *Chemistry of materials* **2006**, 18, 2740-2749.
- 64 Ji, X., et al., A nickel-borate nanoarray: a highly active 3D oxygen-evolving catalyst electrode operating in near-neutral water. *Chemical Communications*, **2017**. 53(21): p. 3070-3073.
- 65 Romero, F.J., et al., Laser-Fabricated reduced graphene oxide memristors. *Nanomaterials*, **2019**. 9(6): p. 897.
- 66 Yu, J., et al., High-value utilization of graphite electrodes in spent lithium-ion batteries: From 3D waste graphite to 2D graphene oxide. *Journal of Hazardous Materials*, **2021**. 401: p. 123715.
- 67 Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M., Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters* **1996**, 77, 3865-3868.
- 68 Blöchl, P. E., Projector Augmented-Wave Method. *Physical Review B* **1994**, 50, 17953-17979.
- 69 Kresse, G.; Joubert, D., From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. *Physical Review B* **1999**, 59, 1758-1775.

- 70 Chattaraj, P. K., *Chemical Reactivity Theory: A Density Functional View*; CRC press, **2009**.
- 71 Morell, C.; Grand, A.; Toro-Labbé, A., New Dual Descriptor for Chemical Reactivity. *The Journal of Physical Chemistry A* **2005**, 109, 205-212.
- 72 Momma, K.; Izumi, F., Vesta 3 for Three-Dimensional Visualization of Crystal, Volumetric and Morphology Data. *Journal of applied crystallography* **2011**, 44, 1272-1276.
- 73 Villanueva-Mejia, F.; Navarro-Santos, P.; Rodríguez-Kessler, P. L.; Herrera-Bucio, R.; Rivera, J. L., Reactivity of Atomically Functionalized C-Doped Boron Nitride Nanoribbons and Their Interaction with Organosulfur Compounds. **2019**, 9, 452.
- 74 López-Albarrán, P.; Navarro-Santos, P.; Garcia-Ramirez, M. A.; Ricardo-Chávez, J. L., Dibenzo thiophene Adsorption at Boron Doped Carbon Nanoribbons Studied within Density Functional Theory. **2015**, 117, 234301.
- 75 Barone, V.; Hod, O.; Scuseria, G. E., Electronic Structure and Stability of Semiconducting Graphene Nanoribbons. *Nano Letters* **2006**, 6, 2748-2754.

11. ANEXOS**ABREVIATURAS**

CNTs	Nanotubos de carbono
cc	Centímetro cúbicos
d.i.	Diámetro interno
T.T.	Tratamiento térmico
µm	Micras / micrómetros
T	Temperatura
w	Peso
V	Volumen
g	Gramos
h	hora
mL	Mililitros
TGA	Análisis termogravimétrico
HDT	Hidrotratamiento
HDO	Hidrodeshidrogenación
HDS	Hidrodeshulfuración
HDN	Hidrodeshnitrogenación
HDM	Hidrodeshmetalización
nm	Nanómetros
DRX	Difracción de rayos X
SEM	Microscopía electrónica de barrido.
TEM	Microscopía electrónica de transmisión.
ppm	Partes por millón
BET	Fisisorción de nitrógeno método de Brunauer, Emmet y Teller.
DBT	Dibenzotiofeno
FATW	Fibra de Agave Tequilana Weber
DFT	Teoría del funcional de la densidad
VASP	Vienna Ab initio Simulation Package