



Universidad Michoacana
de San Nicolás de Hidalgo



División de Estudios de Posgrado
Facultad de Ingeniería en Tecnología de la Madera

**Síntesis de carbon nanodots a partir de aserrín y
follaje de *Quercus calophylla*, como residuo del
aprovechamiento forestal**

Tesis presentada por:
I.Q. Marco Antonio Vilchis García

Para obtener el grado de Maestro en Ciencias y Tecnología de la
Madera

Director de tesis: Dr. José Guadalupe Rutiaga Quiñones

Co-director de tesis: Dr. Javier Lara Romero

Morelia, Michoacán, diciembre 2023

RESUMEN

Los Carbon Nanodots (CNDs) son materiales novedosos de dimensiones nanométrica de alto valor agregado que pueden ser sintetizados a partir de residuos de carbono como los de la industria forestal. Poseen excelentes propiedades tales como alta biocompatibilidad, baja toxicidad y fotoluminiscencia específica dependiendo de su tamaño. El aserrín y el follaje (hojas) de *Quercus calophylla* Schldtl. & Cham, son residuos forestales que se generan en grandes cantidades, y que están constituidos de un alto contenido de biomoléculas a base carbono, como la celulosa y hemicelulosa, por lo cual son candidatos para la obtención de CNDs. El presente trabajo se centra en la obtención de CNDs por el método de síntesis asistida por microondas a partir del aserrín y hojas *Q. calophylla*, sin dopar y dopados con urea, a fin de establecer un método de síntesis económico y amigable con el medio ambiente. Los nanomateriales obtenidos fueron caracterizados mediante UV-Vis, PL, Raman e irradiación de luz UV, a fin de determinar las condiciones óptimas de síntesis para su producción. En los resultados obtenidos se pudo determinar que tipos de CNDs obtenidos a partir de las hojas sin dopar presenta mejores propiedades fotoluminiscentes debido al mayor contenido de nitrógeno que presentan de manera natural. La síntesis de CNDs propuesta en esta investigación, cumple con los principios internacionales de química verde pues se lograron obtener materiales de alto valor agregado a partir de residuos de la industria forestal mediante un método fácil, rápido y de bajo costo sin generar residuos secundarios contaminantes.

Palabras clave: carbon nanodots, residuos forestales, *Quercus calophylla*, síntesis por microondas, fotoluminiscencia.

ABSTRACT

Carbon Nanodots (CNDs) are novel nanometric-sized materials with high added value that can be synthesized from carbon waste such as those from the forestry industry. They have excellent properties such as high biocompatibility, low toxicity, and specific photoluminescence depending on their size. Sawdust and foliage (leaves) of *Quercus Calophylla* Schldtl. & Cham are forest residues that are generated in large quantities, and that are made up of a high content of carbon-based biomolecules, such as cellulose and hemicellulose, which is why they are candidates for obtaining CNDs. The present work focuses on obtaining CNDs by the microwave-assisted synthesis method from sawdust and *Q. Calophylla* leaves, undoped and doped with urea, in order to establish an economical and environmentally friendly synthesis method. The nanomaterials obtained were characterized by UV-Vis, PL, Raman and UV light irradiation, in order to determine the optimal synthesis conditions for their production. In the results obtained, it was determined that CNDs obtained from undoped leaves have better photoluminescent properties due to the higher Nitrogen content they naturally present. The synthesis of CNDs proposed in this research complies with the international principles of Green Chemistry since it was possible to obtain materials with high added value from forestry industry waste through an easy, fast, and low-cost method without generating secondary polluting waste.

Keywords: carbon nanodots, forest residues, *Quercus calophylla*, microwave synthesis, photoluminescence.

DEDICATORIA

Para mi esposa e hija por apoyarme e impulsarme a ser cada día mejor, les dedico este trabajo con todo mi amor, por estar siempre para mí.

Marco Antonio Vilchis García

AGRADECIMIENTOS

A mi esposa Diana Stephanie Ocegueda Vega y a mi hija Jade Airin Vilchis Ocegueda por su amor y apoyo incondicional que me impulsa a dar lo mejor de mí.

A mi padre Manuel Vilchis Marín, mi madre Beatriz García Argueta quien me cuida desde el cielo y a mis hermanos Fernando, Eduardo y Marcela les agradezco por su amor y apoyo en todo momento.

A mis directores de tesis Dr. José Guadalupe Rutiaga Quiñones y al Dr. Javier Lara Romero gracias por su apoyo, las enseñanzas y por ser mi guía durante el lapso de la investigación.

A los integrantes de mi mesa sinodal Dra. Nancy Eloísa Rodríguez Olalde, Dr. José Juan Alvarado Flores y al Dr. Pablo López Albarrán, gracias a cada uno de ustedes por sus apoyo, enseñanzas y aportaciones brindadas para el desarrollo y culminación de la investigación.

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, primordialmente a las dependencias de la Facultad de Ingeniería en Tecnología de la Madera y a la Facultad de Ingeniería Química por los recursos e instalaciones prestadas.

ÍNDICE

| | |
|--|-----------|
| I. INTRODUCCIÓN, JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS..... | 1 |
| 1.1 Introducción..... | 1 |
| 1.2 Justificación de la investigación..... | 3 |
| 1.3 Hipótesis..... | 4 |
| 1.4 Objetivos..... | 5 |
| 1.4.1 Objetivo general..... | 5 |
| 1.4.2 Objetivos particulares..... | 5 |
| II. MARCO TEÓRICO | 6 |
| 2.1 Antecedentes..... | 6 |
| 2.2 Generalidades..... | 8 |
| 2.2.1 Nanociencia y nanotecnología..... | 8 |
| 2.2.2 Nanomateriales basados en carbono..... | 8 |
| 2.2.3 Fullerenos..... | 8 |
| 2.2.4 Grafeno..... | 9 |
| 2.2.5 Nanotubos carbono..... | 9 |
| 2.3 Carbon Nanodots..... | 10 |
| 2.3.1 Aplicaciones de CNDs..... | 12 |
| 2.3.2 Métodos de síntesis de carbon nanodots..... | 12 |
| 2.3.3 Precursores orgánicos para la síntesis de CNDs..... | 13 |
| 2.4 Residuos de la industria forestal..... | 14 |
| 2.5 Generalidades <i>Quercus calophylla</i> Schldtl. & Cham..... | 14 |
| 2.6 Métodos de caracterización..... | 15 |
| 2.6.1 Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis)..... | 15 |
| 2.6.2 Espectroscopía Raman..... | 16 |
| 2.6.3 Espectroscopía Fotoluminiscente..... | 16 |
| 2.6.4 Irradiación con luz UV..... | 17 |
| III. METODOLOGÍA..... | 19 |
| 3.1 Selección de materia prima..... | 19 |
| 3.2 Material, reactivos y equipo..... | 20 |
| 3.3 Cuadro metodológico..... | 21 |
| 3.4 Preparación de las muestras..... | 21 |

| | |
|---|-----------|
| 3.5 Síntesis de Carbon Nanodots..... | 22 |
| 3.6 Caracterización de CNDs..... | 23 |
| 3.6.1 Espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis)..... | 23 |
| 3.6.2 Espectro de Fotoluminiscencia (PL)..... | 23 |
| 3.6.3 Espectroscopía Raman..... | 24 |
| 3.6.4 Irradiación con luz ultravioleta (UV)..... | 25 |
| IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... | 26 |
| 4.1 Síntesis de carbon nanodots..... | 26 |
| 4.2 Espectro de Fotoluminiscencia..... | 31 |
| 4.3 Espectroscopía Raman..... | 33 |
| 4.4 Irradiación con luz UV..... | 34 |
| V. CONCLUSIONES..... | 36 |
| VI. REFERENCIAS..... | 37 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 2.1. Estructura de Fullerenos (Suarez, 2012). | 9 |
| Figura 2.2. Estructura de una lámina de grafeno (Rodríguez & Izquierdo, 2016). | 9 |
| Figura 2.3. Estructura de nanotubos de carbono a) SWCNTs y b) MWCNTs (Gutiérrez , 2013). | 10 |
| Figura 2.4. Estructura generalizada de CNDs (Gayen y colaboradores, 2019). | 11 |
| Figura 2.5. Imagen ilustrativa de síntesis asistida por microondas. Fuente: Propia. | 13 |
| Figura 2.6. Espectro de PL. Gayen y colaboradores, 2019. | 17 |
| Figura 2.7. Soluciones irradiadas con luz UV. Fuente: Propia. | 18 |
| Figura 3.1. <i>Q. calophylla</i> (Garin, 2013). | 19 |
| Figura 3.2. Aserrín y hojas de <i>Q. calophylla</i> . Fuente: Propia. | 19 |
| Figura 3.3. a) Reactor de microondas, b) Centrifuga Sol-Bat, c) Tamizador RO-TAP. Fuente: Propia. | 20 |
| Figura 3.4. Ultrasonido (Branson 3800). Fuente: Propia. | 21 |
| Figura 3.5. Cuadro metodológico de la síntesis de CNDs a partir de precursores de aserrín y hojas de <i>Q. calophylla</i> | 21 |
| Figura 3.6. Tamizado a diferentes números de malla. Fuente: Propia. | 22 |
| Figura 3.7. Metodología de síntesis de CNDs a partir de precursores orgánicos de <i>Q. calophylla</i> . Fuente: Propia. | 23 |
| Figura 3.8. Espectrofotómetro DR 5000. Fuente: Propia. | 23 |
| Figura 3.9. Espectrofotómetro Raman. Fuente: Propia. | 24 |
| Figura 3.10. Irradiación de muestras de CNDs en cuarto oscuro con lámpara de luz ultravioleta a 380 y 400 nm. Fuente: Propia. | 25 |
| Figura 4.1. Imágenes de los CNDs obtenidos por el método asistido por microondas sin irradiar e irradiados con luz ultravioleta a 200°C variando el tiempo de reacción. | 27 |

| | |
|---|----|
| Figura 4.2. Imágenes de los CNDs obtenidos por el método asistido por microondas a 30 minutos de tiempo de reacción, sin irradiar e irradiados con luz ultravioleta, variando la temperatura de reacción..... | 29 |
| Figura 4.3. Imágenes de los CNDs obtenidos por el método asistido por microondas a 200°C a 10 y 30 minutos, sin irradiar e irradiados con luz ultravioleta, utilizando hoja de encino como fuente de carbono..... | 29 |
| Figura 4.4. Imágenes de los CNDs obtenidos por el método asistido por microondas incorporando urea a la síntesis utilizando aserrín y hoja de encino como fuentes de carbono. | 30 |
| Figura 4.5. Espectros UV-Vis de CNDs obtenidos a partir de aserrín y hojas de <i>Q. calophyllia</i> | 31 |
| Figura 4.6. Espectros PL de CNDs, obtenidos a partir de aserrín de <i>Q. calophyllia</i> sin dopar y dopado con urea..... | 32 |
| Figura 4.7. Espectros PL de CNDs obtenidos a partir de hojas de <i>Q. calophyllia</i> sin dopar y dopado urea..... | 33 |
| Figura 4.8. Espectro Raman de CNDs obtenidos a partir de aserrín y hojas de <i>Q. calophyllia</i> | 34 |

I. INTRODUCCIÓN, JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Introducción

Los Carbon Nanodots (CNDs) son un nuevo tipo de material a base de carbono que fueron descubiertos en el año 2004 durante la purificación de nanotubos de carbono de pared sencilla (Li y colaboradores, 2012). Los CNDs son partículas a escala nanométrica que consisten en un sistema de átomos de carbono conjugados con hibridación sp^2 y sp^3 lo que genera un comportamiento óptico, eléctrico y magnético diferente a materiales convencionales (Qiong y colaboradores, 2015b). Además, estos materiales poseen propiedades de fluorescencia que pueden ser ajustadas de acuerdo al tamaño del nanodot, permitiendo una amplia gama de aplicaciones en campos como la biomedicina, óptica, química, catálisis, entre muchas otras (Ji y colaboradores, 2020). Estos nanomateriales pueden funcionalizarse con biomoléculas, son menos tóxicos, químicamente inertes y pueden usarse como portadores efectivos para la administración de medicamentos, obtención de imágenes biológicas, aplicaciones analíticas debido a su solubilidad en agua, inercia química, baja toxicidad y alta biocompatibilidad (Th.G. & CD, 2020; Zhihao y colaboradores, 2018; Zhou y colaboradores, 2012). Los CNDs se han sintetizado mediante diferentes metodologías, donde en las más comunes se encuentran la carbonización solvotérmica, pirolisis y tratamiento por microondas.

La síntesis asistida por microondas, se basa en la aplicación de radiación de microondas como fuente de energía para llevar a cabo reacciones químicas. El microondas posee características únicas, como la posibilidad de acelerar y aumentar el rendimiento de diferentes reacciones, limitar la producción de productos secundarios y permitir el escalado directo sin el ajuste de las condiciones de reacción. La velocidad de calentamiento y la posibilidad de alcanzar temperaturas más elevadas y de trabajar bajo condiciones de alta presión han posibilitado la realización de reacciones químicas que no tenían posibilidad de llevarse a cabo en condiciones convencionales (Sosnik & Gotelli, 2015).

Por otra parte, desde la aparición de la química verde se ha buscado limitar la generación de productos secundarios tóxicos que impliquen procesos complejos de desecho, disminuir el consumo energético y la emisión de gases perjudiciales para el medio ambiente.

La madera es un recurso abundante y renovable. Entre los especímenes maderables más comunes tenemos al *Quercus calophylla* Schldtl. & Cham, una especie de árbol que pertenece a la familia Fagaceae que se puede encontrar en el estado de Michoacán. El *Q. calophylla* es un recurso muy utilizado, motivo por el cual se generan grandes cantidades de residuos con un bajo valor comercial y una mala disposición final que genera un impacto adverso al medio ambiente. En la búsqueda de aprovechar este tipo de residuos surge la propuesta de utilizarlos como precursores para la generación de CNDs. Se pueden considerar precursores adecuados para la producción de CNDs debido a su composición rica en carbono, oxígeno y nitrógeno (Zhou y colaboradores, 2012; Rutiaga y colaboradores, 2000).

El creciente uso de los CNDs hoy en día requiere de proponer métodos de síntesis simples y amigables con el medio ambiente, por lo cual en la presente investigación se busca explorar nuevas estrategias para su obtención como la síntesis asistida por microondas utilizando como precursores dos residuos renovables y de bajo costo como lo es el aserrín y hojas de encino de la especie *Q. calophylla*.

1.2 Justificación

La naturaleza ofrece una gran cantidad de precursores, que inspiran a desarrollar nuevos materiales con aplicaciones novedosas y un impacto ambiental bajo. Los precursores de origen natural tienen grandes ventajas sobre los precursores químicos debido a que son renovables y tienen buena biocompatibilidad. Debido a ello, la síntesis de CNDs utilizando aserrín y hojas de *Q. calophylla*. como material precursor cumple con varios de los principios internacionales de química verde, como utilizar materiales precursores renovables y el realizar síntesis con reactivos menos contaminantes.

Además, una novedad interesante es el utilizar residuos forestales tales como el aserrín y follaje de encino, los cuales se generan en grandes cantidades y que no tiene un uso adicional, a partir de los cuales se puede obtener un material de alto valor agregado como los CNDs.

1.3 Hipótesis

Se logrará la obtención de carbon nanodots con un alto grado de fotoluminiscencia específica y solubilidad a partir de aserrín y hojas de *Quercus calophylla* Schldtl. & Cham, empleando el método de síntesis asistido por microondas.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo general

Establecer una metodología eficiente para la obtención de carbon nanodots usando aserrín y hojas de *Quercus calophylla* Schldtl. & Cham como fuente de carbono mediante el método de síntesis asistido por microondas.

1.4.2 Objetivos particulares

1. Evaluar el efecto de la temperatura y el tiempo de reacción en la obtención de CNDs por medio de la síntesis asistida por microondas de los materiales precursores.
2. Caracterizar los CNDs obtenidos por espectroscopía UV-VIS, PL y Raman.
3. Evaluar las propiedades luminiscentes de los CNDs obtenidos y asociar los resultados con las características químicas y estructurales obtenidas en el objetivo específico 2.

II. MARCO TEÓRICO

2.1 Antecedentes

Los CNDs han sido objeto de múltiples investigaciones recientes. A continuación, se presenta un breve resumen de los trabajos reportados en la literatura científica relacionados y relevantes al trabajo de esta tesis.

Ortega y colaboradores (2019) sintetizaron nanopartículas de carbono no tóxicas y económicas con propiedades de emisión que abarcan un amplio rango de foto activación, desde el ultravioleta (UV) hasta el infrarrojo cercano (NIR). En la síntesis se utilizaron precursores de fácil disponibilidad en la naturaleza y de bajo costo. Como resultado obtuvieron CNDs con aplicaciones fluorescentes y agentes de terapia fotodinámica usados como nanosensores luminiscentes y como fotosensibilizadores en aplicaciones catalíticas.

Zhihao y colaboradores (2018) sintetizaron CNDs de emisión de múltiples colores con el propósito de utilizarlos en sistemas tricromáticos en diodos de emisión de luz de bajo consumo energético (W-LED). En su síntesis se utilizaron ácido cítrico y urea como materias primas. De manera complementaria plantearon un método ecológico, fácil y energéticamente eficiente para la preparación de compuestos CNDs/madera transparente (CDs-TW) mediante la eliminación ultrarrápida de la lignina de la madera utilizando un solvente eutéctico profundo formado con ácido oxálico y cloruro de colina mediante un tratamiento asistido por microondas. Fabricaron una película transparente de madera que incrustaba CNDs multicolores y que mostró emisión de luz blanca bajo excitación de luz ultravioleta, así como una mayor resistencia mecánica a la tracción. Lo anterior les permitió obtener una ruta simple para preparar materiales de encapsulación a base de madera, sin metales, para usos en W-LED.

Zhou y colaboradores, (2012) sintetizaron puntos de carbono fluorescentes solubles en agua a través de la carbonización a baja temperatura y filtración simple utilizando cáscara de sandía como fuente de carbono, el cual es un material de desecho. Este enfoque permitió la producción a gran escala de dispersiones acuosas de CNDs sin ningún tipo de tratamiento posterior a la síntesis. Los CNDs preparados tuvieron tamaños de partículas pequeños (~2.0

nm), luminiscencia azul fuerte, vida útil de fluorescencia aceptable y buena estabilidad en una amplia gama de valores de pH (pH 2.0–11.0) y en una alta concentración. Los CNDs obtenidos se aplicaron con éxito como medio de contraste en la obtención de imágenes de células vivas, lo que indica que los CNDs pueden servir como sondas de imágenes ópticas de alto rendimiento.

2.2 Generalidades

2.2.1 Nanociencia y nanotecnología

La nanociencia es el estudio de los fenómenos y la manipulación de materiales a escala nanométrica. *Nano* es un prefijo griego que significa "enano" y que refiere a dimensiones de una millonésima parte de un milímetro (1×10^{-9} m) (Pajaro y colaboradores, 2013). La nanotecnología es el diseño, caracterización y aplicación de estructuras, dispositivos y sistemas complejos mediante el control de la forma, el tamaño y las propiedades de la materia a escala nanométrica. El término nanotecnología abarca un amplio rango de herramientas, técnicas y potenciales aplicaciones (Mendoza & Rodríguez, 2007).

2.2.2 Nanomateriales basados en carbono

Los nanomateriales basados en carbono han surgido como una clase interesante de materiales que tienen una gran demanda para una variedad de aplicaciones prácticas. Los materiales se definen como nanomateriales si su tamaño o una de sus dimensiones está en el rango de 1 a 100 nm (Baig y colaboradores, 2021). El carbono, es el cuarto elemento más abundante en la tierra y la base de toda la química orgánica y organometálica (Urcuyo y colaboradores, 2021). Debido a su capacidad de formar diferentes tipos de enlaces carbono-carbono, presenta una amplia variedad de formas alotrópicas con interesantes propiedades físicas y químicas. Aunque las propiedades del diamante y grafito se han investigado ampliamente, son las nuevas formas alotrópicas tales como el fullereno, grafeno, nanotubos de carbono y CNDs las que tienen actualmente un mayor interés (López, 2009).

2.2.3 Fullerenos

Los fullerenos son moléculas simétricas en forma de jaulas cerradas hechas exclusivamente por átomos de carbono (Figura 2.1). A diferencia del diamante y el grafito que forman redes reticulares de átomos de carbono con hibridaciones sp^3 y sp^2 respectivamente, los fullerenos son moléculas discretas constituidas por un número definido de átomos de carbono (Suarez, 2012). En 1985 se reportó por primera vez la síntesis del fullereno C_{60} por el método de ablación laser, técnica empleada hasta la fecha para la obtención de este nanomaterial. En este proceso se lleva a cabo la vaporización de grafito mediante irradiación con láser. Desde entonces se han empleado otros métodos como la deposición química de vapor, rutas pirolíticas, descarga de arco, y procesos de combustión (Ruiz y colaboradores, 2021).

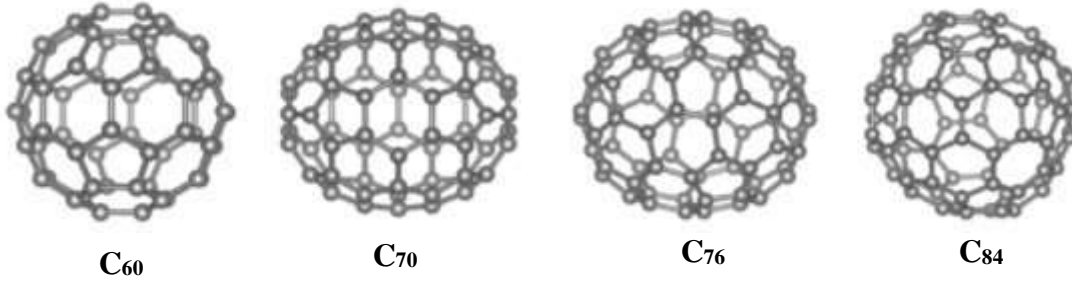


Figura 2.1. Estructura de Fullerenos (Suarez, 2012).

2.2.4 Grafeno

El grafeno es una lámina plana de carbonos de un átomo de espesor dispuesta en una red de panal, como se muestra en la figura 2.2. Los átomos de carbono forman una red hibridada sp^2 con tres vecinos más cercanos, cada uno a una distancia de 1.42 Å, dejando un orbital p parcialmente lleno, no hibridizado y perpendicular al plano de grafeno (Urcuyo y colaboradores, 2021). Tomando como base discriminadora la especificidad de sus propiedades, el grafeno puede ser clasificado en tres tipos: monocapa, bicapa y aquél que se formad de 3 a 10 capas. Las estructuras formadas por más de 10 capas son consideradas hojas de grafeno espesas y son de poco interés científico (García, 2023).

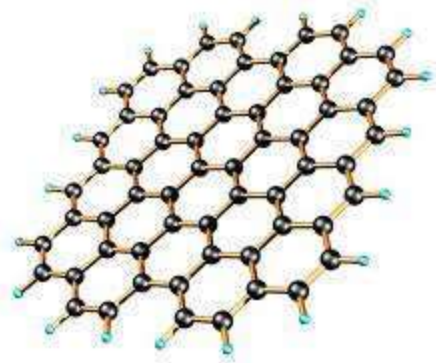


Figura 2.2. Estructura de una lámina de grafeno (Rodríguez & Izquierdo, 2016).

2.2.5 Nanotubos carbono

Los nanotubos de carbono (NTCs) fueron descubiertos y caracterizados por Iijima en 1991 y consisten en nanoestructuras tubulares que poseen una red hexagonal con átomos de carbono

con hibridación sp^2 como el grafeno (Santana, 2013). Los nanotubos de carbono son alótopos del carbono, como el diamante, el grafito o los fullerenos. Su estructura puede ser procedente de una lámina de grafeno enrollada sobre sí misma. Debido al grado de enrollamiento, y la manera como se conforma la lámina original, muestran distinto diámetro y geometría interna (Mediavilla, 2020). Existen diferentes tipos de NTCs en función del número de capas de grafito que los forman, estos pueden ser nanotubos de carbono de pared sencilla (SWCNTs) y nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs). Estos últimos pueden considerarse como capas de láminas de grafeno enrolladas concéntricamente donde cada átomo de carbono está unido con otros tres mediante hibridación sp^2 (Andrade et al., 2012).

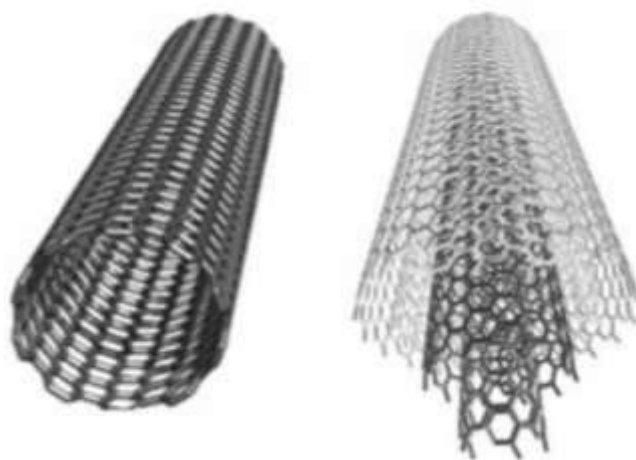


Figura 2.3. Estructura de nanotubos de carbono a) SWCNTs y b) MWCNTs (Gutiérrez , 2013).

2.3 Carbon Nanodots

Los carbon nanodots (CNDs) constituyen una nueva clase de nanomateriales a base de carbono. Estos fueron descubiertos en 2004 durante la purificación de nanotubos de carbono de pared simple. Esta nueva clase de puntos cuánticos luminiscentes llamados CNDs han llamado mucho la atención desde el descubrimiento de nanopartículas fluorescentes de carbono en hollín producido por descarga de arco (Russo y colaboradores, 2019).

Por lo general, tienen forma esférica y tienen un diámetro promedio inferior a 10 nm, están compuestos por redes de carbono híbridas sp^2 y sp^3 , además, se pueden funcionalizar fácilmente con grupos hidroxilo, carboxilo, carbonilo, amino y epoxi sobre sus superficies,

ofreciendo así ventajas adicionales para la unión con restos orgánicos e inorgánicos (Figura 2.4) (Gayen y colaboradores, 2019). Las funcionalidades en este tipo de materiales permiten específicamente que las superficies de los CNDs adopten un carácter hidrofílico o hidrofóbico que proporciona las estabilidades termodinámicas necesarias en diferentes disolventes, especialmente en agua. Este hecho es de suma importancia pues se ha reportado que las nanopartículas de carbono no funcionales no exhiben ningún tipo de actividad fotoluminiscente, mientras que los modificados en la superficie exhiben fuertes señales fotoluminiscentes.

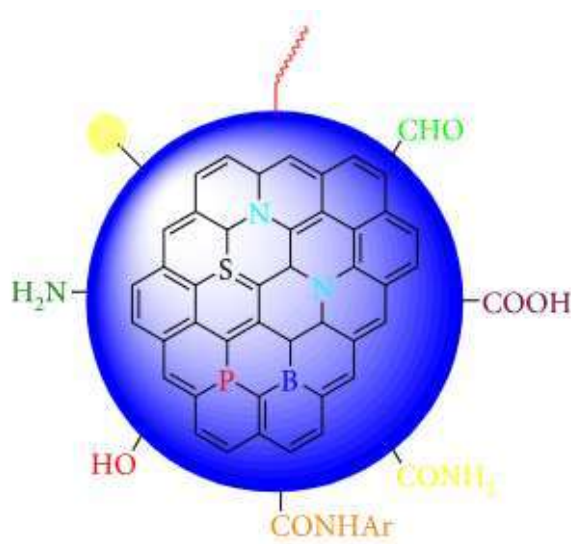


Figura 2.4. Estructura generalizada de CNDs (Gayen y colaboradores, 2019)

En el año 2006 se obtuvieron CNDs con mejores propiedades fotoluminiscentes debido a la implementación de un proceso de pasivación en la etapa de síntesis. En el año 2010 se empezaron a reportar CNDs que poseen un núcleo con estructura cristalina y que exhiben fotoluminiscencia dependiente del tamaño (Qiong y colaboradores, 2015a). A partir del 2013, empezaron a reportarse estructuras amorfas denominadas puntos de polímeros (PD). Actualmente se sintetizan CNDs con composición química y morfología bien definidas lo que convierte a este nanomaterial en un candidato prometedor para una amplia gama de aplicaciones (Mediavilla, 2020).

2.3.1 Aplicaciones de CNDs

Los CNDs están siendo implementados en una gran variedad de aplicaciones debido a sus propiedades atractivas, que incluyen respeto al medio ambiente, biocompatibilidad favorable, excelente estabilidad química, espectros de excitación amplio, resistencia al fotoblanqueamiento y facilidad de modificación de la superficie.

Los CNDs se pueden introducir fácil y rápidamente en células vivas debido a que su toxicidad es insignificante. Sus propiedades versátiles las cuales pueden ser ajustables a diversas aplicaciones tecnológicas han estimulado el estudio de CNDs en fotocátalisis, fotodetectores, remediación de agua, sensores, almacenamiento de energía, dispositivos láser, dispositivos fotovoltaicos, LEDs, administración de medicamentos y obtención de bioimágenes (Malika y colaboradores, 2017). En esta última aplicación, dada su baja toxicidad, alta solubilidad en medios acuosos, tamaño nanométrico, biocompatibilidad y propiedades fotoluminiscentes únicas, los CNDs han sido utilizados en bioimagen como marcadores de células tales como células HeLa, células de cáncer hepático humano, células MCF-7, células madre como células de neuroesferas (NSC), células progenitoras de páncreas (PPC), células progenitoras cardíacas (CPC), células madre neuronales, etc. (Cui y colaboradores, 2021; Kumar y colaboradores, 2014). Los CND se pueden considerar como buenos vehículos para la administración de medicamentos por sus buenas propiedades como fluorescencia, la baja toxicidad, inercia química y su excelente biocompatibilidad (Cui y colaboradores, 2021).

2.3.2 Métodos de síntesis de carbon nanodots

En los últimos años se han desarrollado una serie de metodologías sencillas para la obtención de CNDs con diversas funcionalidades. Las estrategias incluyen síntesis ultrasónica, exfoliación química, oxidación electroquímica, descarga de arco, ablación con láser, métodos hidrotermales, métodos solvotermales, tratamientos electroquímicos, pirólisis asistido por microondas, ultrasonidos, carbonización térmica, plasma atmosférico, oxidación química, exfoliación de grafito en solvente orgánico por el método modificado de Hummer por mencionar algunos (Cui y colaboradores, 2021) y (Th.G. & CD, 2020). La mayoría de estos métodos requieren un largo tiempos de procesamiento, condiciones de reacción extremas, así como materiales y equipos costosos.

2.3.2.1 Síntesis asistida por microondas para la obtención de CNDs

El empleo de microondas para acelerar la producción de CNDs (Figura 2.5) tiene algunas ventajas respecto a las síntesis convencionales tales como disminuir del tiempo de reacción porque proporciona altas velocidades de calentamiento, mejora la pureza del producto al reducir las reacciones secundarias no deseadas en comparación con los métodos de calentamiento convencionales, facilita un calentamiento selectivo si la mezcla de reacción contiene compuestos con diferentes propiedades de absorción de microondas y proporciona mayores rendimientos, además de ser una tecnología considerada como verde y de bajo costo (Mediavilla, 2020; Santra y colaboradores, 2017; Th.G. & CD, 2020).

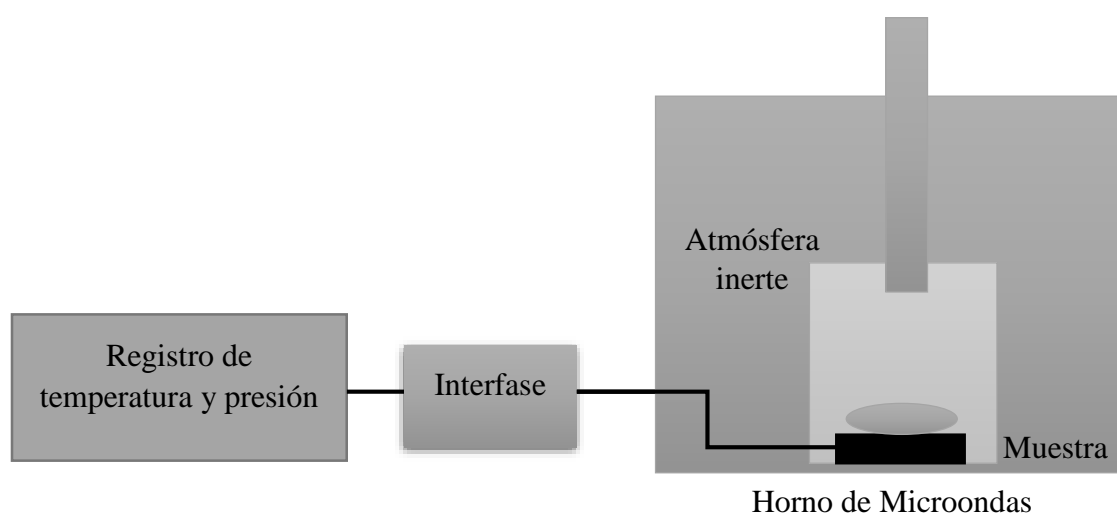


Figura 2.5. Imagen ilustrativa de síntesis asistida por microondas. Fuente: Propia.

2.3.3 Precursores orgánicos para la síntesis de CNDs

En los últimos años se han identificado varios precursores químicos para la síntesis de CNDs, incluyendo ácido cítrico, citrato de amonio, etilenglicol, ácido fólico, EDTA, tiourea entre muchos otros, los cuales tienen ciertos efectos adversos para el medio ambiente. Por otra parte, los precursores orgánicos de productos naturales tienen una ventaja sobre los químicos, debido a que son renovables y tienen buena biocompatibilidad. La síntesis de CNDs a partir de biomasa como materiales de desecho es simple y económicamente factible. Los CNDs sintetizados mediante el uso de biomasa como fuentes naturales de carbono han despertado

un gran interés en las aplicaciones de bioimagen y biomédicas debido a su excelente biocompatibilidad.

Una síntesis fácil de CNDs, estable en medios acuosos, con alto rendimiento cuántico y sobre todo cumplan con los principios de la química verde es una necesidad actual. En esta búsqueda, muchos precursores naturales y material de desecho ya se han adaptado para la síntesis de CNDs como la papa, la cáscara de naranja, sandía, miel, harina, pelo, flores de rosa, la cáscara de limón, cáscara de almendra, arroz, frijol y muchos más (Malika y colaboradores., 2017).

2.4 Residuos de la industria forestal

En el sector forestal se generan toneladas de residuos anualmente tales como la astilla, aserrín, polvo, virutas, hojas, cortezas etc. Estos residuos tienen bajo valor comercial y una mala forma de ser desechados, pues generalmente se opta por quemar los residuos, arrojarlos a los basureros, quebradas y ríos, sin tener en cuenta la lenta degradación de estos materiales, lo que contribuye a la contaminación del entorno. Estas formas de eliminación de estos residuos tienen impactos adversos en el medio ambiente debido a que los procesos térmicos de degradación por combustión producen grandes cantidades de emisiones gaseosas. Adicionalmente, la eliminación de estos residuos en vertederos produce malos olores y contaminación ambiental debido a la emisión de gases de efecto invernadero (CH₄ y CO₂) además de incidir en la contaminación de las aguas subterráneas y superficiales (Ocegueda, 2021).

Resulta interesante explorar formas sustentables y amigables con el medio ambiente para la eliminación de los residuos forestales, por lo que una excelente e innovadora alternativa para su aprovechamiento es utilizar este tipo de desechos forestales en la síntesis de nanomateriales, incluyendo los CNDs.

2.5 Generalidades *Quercus calophylla* Schldtl. & Cham.

Quercus calophylla es una especie de árbol que pertenece a la familia Fagaceae y algunos de sus nombres comunes son corturapi, encino aguacatillo, encino de asta, encino bellotero, encino blanco, encino cenizo, encino papatla, encino rosillo, roble y urupcu (Naturalist,

2023). Esta especie se distribuye en la región norte del volcán, en un intervalo altitudinal amplio de entre 1,500 y 2,100 m. En el extremo inferior del gradiente, las pendientes son moderadas y el bosque es semicerrado con dominancia de *Q. calophylla* (VIR = 62.34 %), la especie codominante es *Q. deserticola* Trel con VIR de 27.07 %. La altura del estrato arbóreo es en promedio de 10 m, aunque hay elementos emergentes de hasta 18 m. El estrato arbustivo es semicerrado con dominancia de *Mimosa syciocarpa* (VIR = 5.21). La altura promedio del estrato arbóreo es de 14 m, aunque algunos individuos de *Q. calophylla* alcanzan hasta 25 m de altura (Bravo y colaboradores, 2020).

2.6 Métodos de caracterización

A continuación, se detallan las técnicas utilizadas para la caracterización de los CNDs.

2.6.1 Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis)

La espectrofotometría UV-visible es una técnica analítica que permite determinar la concentración de un compuesto en solución. Se basa en que las moléculas absorben las radiaciones electromagnéticas y a su vez que la cantidad de luz absorbida depende de forma lineal de la concentración. Para hacer este tipo de medidas se emplea un espectrofotómetro, en el que se puede seleccionar la longitud de onda de la luz que pasa por una solución y se mide la cantidad de luz absorbida por la misma (Díaz y colaboradores, 2009). La luz tiene una cierta cantidad de energía que es inversamente proporcional a su longitud de onda. Por lo tanto, las longitudes de onda de luz más cortas transportan más energía y las longitudes de onda más largas transportan menos energía. Se necesita una cantidad específica de energía para promover los electrones de una sustancia a un estado de energía superior que podemos detectar como absorción. Los electrones en diferentes entornos de enlace en una sustancia requieren una cantidad específica diferente de energía para promover a los electrones a un estado de mayor energía. Esta es la razón por la que la absorción de luz se produce para diferentes longitudes de onda en diferentes sustancias (Tom, 2021). Cuando la materia absorbe luz, experimenta excitación y desexcitación, lo que da como resultado la formación de un espectro. Cuando una onda electromagnética incide sobre un material pueden ocurrir diferentes fenómenos tales como transmisión, absorción, reflexión y dispersión (Patel y colaboradores, 2022).

2.6.2 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona información química y estructural de los materiales o compuestos orgánicos o inorgánicos permitiendo así su identificación. El análisis mediante espectroscopía Raman se basa en el examen de luz dispersada por un material al incidir sobre un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia de respecto a la frecuencia de la luz incidente. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesitar éste ningún tipo de preparación especial y que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, es no destructiva (Satu y colaboradores, 2004).

En la espectroscopía Raman las muestras son iluminadas con una fuente de radiación monocromática. Hoy en día se utiliza radiación laser en las regiones espectrales del visible e infrarrojo cercano. La energía de esta fuente de radiación es mucho mayor a la necesaria para llevar las moléculas a un estado vibracional excitado (Arruabarrena, 2014).

2.6.3 Espectroscopía Fotoluminiscente

Los CNDs muestran excelentes comportamientos fotoluminiscentes (PL). La aparición de picos fotoluminiscentes y sus intensidades dependen de las longitudes de onda de excitación. El máximo de PL para CNDs aparece comúnmente en la región azul y verde de los espectros (Figura 2.6). El comportamiento PL de los CNDs se puede controlar variando los precursores iniciales, las metodologías de síntesis y la ingeniería de superficies (Gayen y colaboradores, 2019).

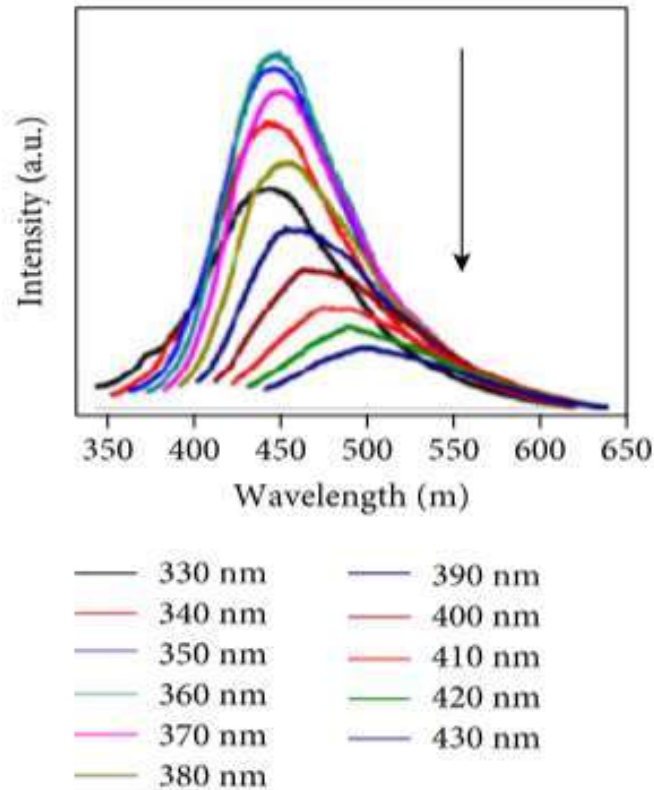


Figura 2.6. Espectro de PL. Gayen y colaboradores, 2019.

2.6.4 Irradiación con luz ultra violeta (UV)

La radiación UV se consideró durante muchos años como un agente de deterioro muy potente para muchos materiales. Sin embargo, desde el año 1925 se ha venido utilizando como una herramienta de análisis que permite detectar ciertos materiales. La luz visible, ondas de radio, microondas, luz UV y los rayos X son distintas formas de radiación electromagnética que transfieren energía desde una región del espacio a otra. La porción visible del espectro irradia entre los 400 a 700 nm. Siendo la única radiación del espectro que puede ser visible por el ojo humano. La radiación UV va desde los 10 a 400 nm, desde UV de vacío hasta el púrpura del espectro visible. La fracción UV del espectro se divide en cuatro regiones, siendo una de estas la UV-A, conocida como UV de onda larga que está entre los 320 y 400 nm (Espinosa & Rivas, 2011). La radiación ultravioleta, al iluminar ciertos materiales, se hace visible debido al fenómeno denominado fluorescencia. La luz ultravioleta también es conocida coloquialmente como luz negra.



Figura 2.7. Soluciones irradiadas con luz UV. Fuente: Propia.

III. METODOLOGÍA

3.1 Selección de materia prima

En esta investigación se evaluó el uso de aserrín y follaje (hojas) de *Quercus calophylla* Schldtl. & Cham. (Figuras 3.1 y 3.2), residuos de la industria forestal, los cuales fueron seleccionados como precursores para ser utilizados en la obtención de CNDs. Estos precursores, son orgánicos, renovables, de bajo costo y alta disponibilidad debido a que son generados en grandes cantidades, la mayoría de ellos sin uso adicional y con un descarte inapropiado que genera grandes contaminaciones al medio ambiente. Ambos residuos lignocelulósicos fueron obtenidos de la comunidad indígena de Nuevo San Juan Parangaricutiro, Michoacán, México.



Figura 3.1. *Q. calophylla* (Garin, 2013).



Figura 3.2. Aserrín y hojas de *Q. calophylla*. Fuente: Propia.

3.2 Material, reactivos y equipo

Para la realización de las experimentaciones se requirieron de los siguientes materiales, reactivos y equipos:

Materiales y reactivos

- Matraz Erlenmeyer de 25 ml con tapón de hule.
- Pipeta graduada de 1 ml.
- Piseta.
- Agua destilada.
- Agua bidestilada.
- Ácido clorhídrico.
- Urea.

Equipos

- Reactor de microondas (Monowave 300 de Anton Paar).
- Centrifuga Sol-Bat.
- Molino Micron (modelo K29F, serie 236 de 7.5 HP).
- Tamizador RO-TAP (Modelo RX-29).
- Ultrasonido (Branson 3800).



Figura 3.3. a) Reactor de microondas, b) Centrifuga Sol-Bat, c) Tamizador RO-TAP. Fuente: Propia.



Figura 3.4. Ultrasonido (Branson 3800). Fuente: Propia.

3.3 Cuadro metodológico

El siguiente cuadro metodológico está dividido en tres secciones de acuerdo a las actividades planeadas para la realización de los objetivos particulares de esta investigación.

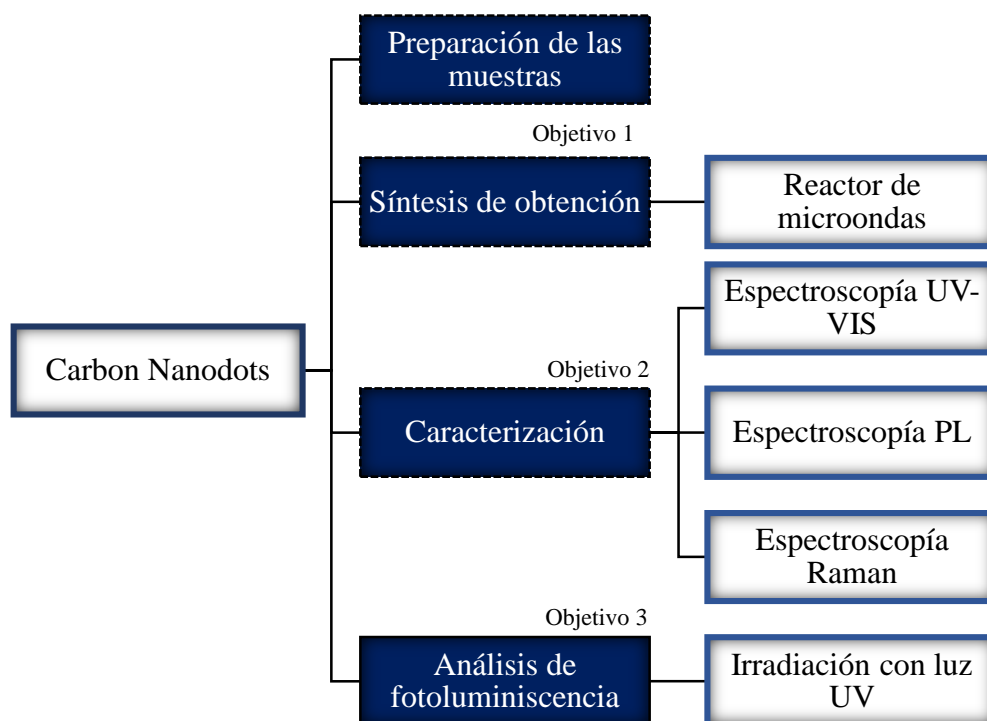


Figura 3.5. Cuadro metodológico de la síntesis de CNDs a partir de precursores de aserrín y hojas de *Q. calophylla*.

3.4 Preparación de las muestras

Para la preparación de las muestras utilizadas como fuente de carbono se tomaron especímenes de una rodaja de madera y hojas de *Q. calophylla*. La rodaja fue cortada a 1.3 metros del suelo y astillada con formón. La madera en astillas se llevó a secado y molido,

para convertirla en aserrín, al cual se le dio un segundo molido en licuadora (Black & Decker Crushmaster pro), esto con la finalidad de reducir aún más el tamaño de partícula y aumentar su área de contacto con los reactivos posteriores. Por otra parte, las hojas se llevaron a secado, se trituraron y molieron en licuadora hasta convertirlas en polvo. El polvo resultante de la madera y hojas fue tamizado, metodología por la cual se obtuvieron tamaños de número de malla 100 (menores e igual a 0.149 mm) (Figura 3.6).



Figura 3.6. Tamizado a diferentes números de malla. Fuente: Propia.

3.5 Síntesis de carbon nanodots

Los métodos de síntesis fueron basados y modificados de acuerdo a las metodologías descritas por Zhihao y colaboradores, (2018) y Zhou y colaboradores, (2012) como se describen a continuación:

Se tomaron muestras de harina de madera y de hojas y se colocaron en matraces Erlenmeyer de 25 ml, se les agregó agua bidestilada y ácido clorhídrico. Estas soluciones se cubrieron, agitaban manualmente y después se colocaron en ultrasonido (Figura 3.7). Posteriormente, las muestras se llevaron al reactor de microondas a temperaturas entre los 80 y 200 °C en lapsos de tiempo de 10, 30 y 60 minutos. El polvo negro resultante fue enfriado a temperatura ambiente, posteriormente se dispersó en agua bidestilada y centrifugado a 500 rpm entre 25 y 30 minutos, el sobrenadante fue dispersado en agua bidestilada y filtrada.

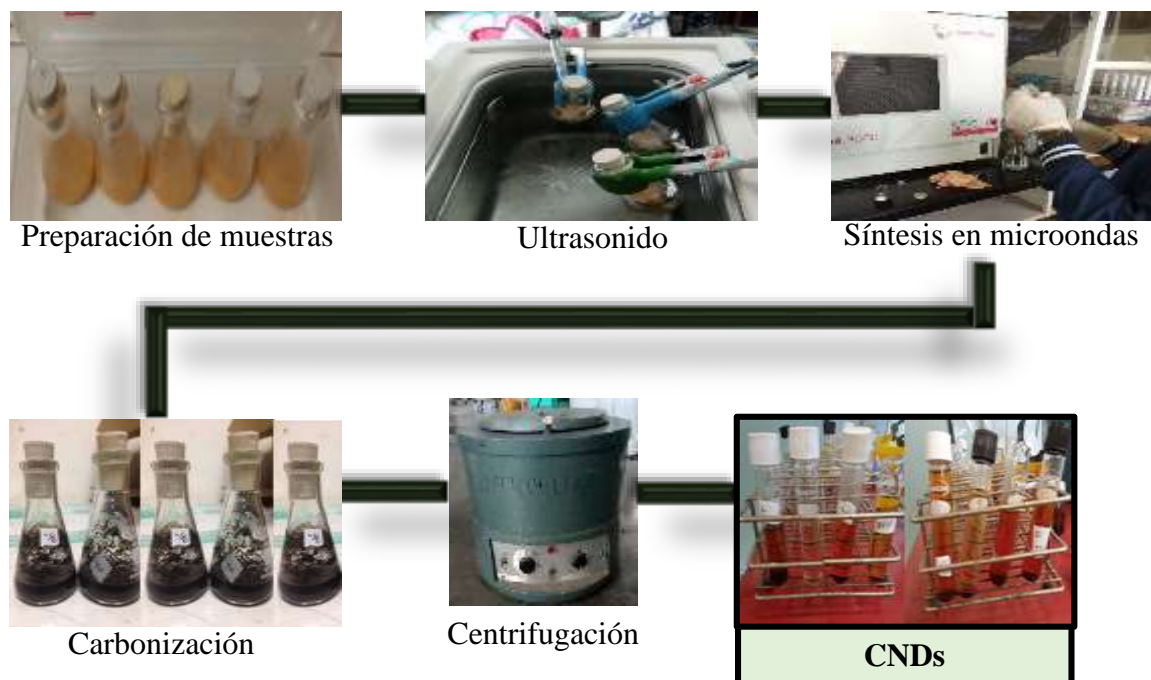


Figura 3.7. Metodología de síntesis de CNDs a partir de precursores orgánicos de *Q. calopyllia*.

Fuente: Propia.

3.6 Caracterización de CNDs

3.6.1 Espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis)

Se realizó la medición de absorción UV-VIS en el rango de 200 nm a 800 nm con un espectrofotómetro DR 5000 como el que se muestra en la figura 3.8.



Figura 3.8. Espectrofotómetro DR 5000. Fuente: Propia.

3.6.2 Espectro de Fotoluminiscencia (PL)

El espectro de emisión PL se realizó con un equipo Thermo Scientific DXR del Cinvestav Querétaro utilizando un láser de 488 nm.

3.6.3 Espectroscopía Raman

La medición de los espectros Raman fue a través de un equipo Raman Thermo Scientific DXR del Cinvestav Querétaro (Figura 3.9) utilizando una radiación laser de 632.8 nm. El tiempo de colección, así como la potencia del láser fueron modulados a fin de obtener espectros de alta resolución.



Figura 3.9. Espectrofotómetro Raman. Fuente: Propia.

3.6.4 Irradiación con luz ultravioleta (UV)

Las soluciones obtenidas se llevaron a irradiación con una lámpara de luz ultravioleta con longitud de onda de 380 nm a 400 nm de la marca Steren. Para realizar la irradiación el análisis se llevó a cabo en un cuarto oscuro para observar si se exhibía alguna fluorescencia, lo que indicaría presencia CNDs (Figura 3.10).

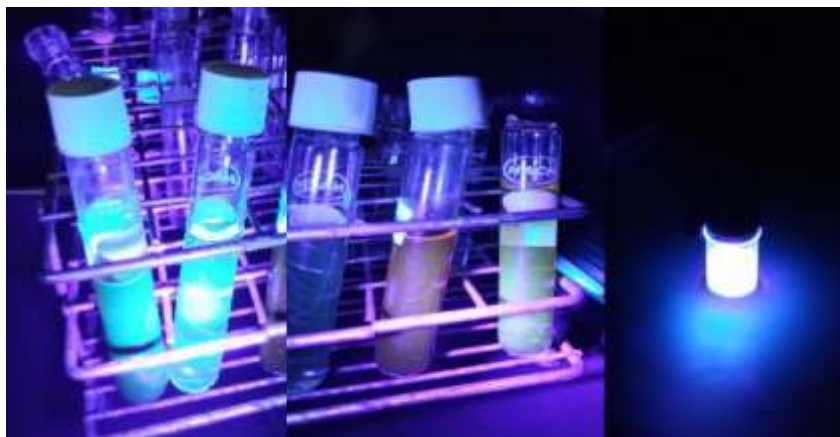


Figura 3.10. Irradiación de muestras de CNDs en cuarto oscuro con lámpara de luz ultravioleta a 380 y 400 nm. Fuente: Propia.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Síntesis de carbon nanodots

Una vez realizada la reacción en el reactor de microondas de acuerdo a la combinación de temperatura y tiempo descritos en la sección de metodología, la parte líquida separada de las muestras procesadas fueron comparadas directamente, así como también expuestas a radiación ultravioleta. La figura 4.1 muestra el efecto del tiempo en las muestras procesadas a 200 °C. Estas muestras fueron irradiadas en un cuarto oscuro con luz ultravioleta con la finalidad de determinar el color de la radiación emitida como resultado de la interacción de los fotones ultravioleta con los CNDs. En las imágenes se puede observar que las soluciones obtenidas sin ser irradiadas con luz ultravioleta son transparentes con un color café claro tenue. La muestra obtenida a 60 minutos muestra una emisión débil en color verde. La emisión tiende a ser de color azul a medida que el tiempo de síntesis disminuye. La muestra procesada a 10 minutos claramente emite radiación de color azul. Esto nos lleva a concluir que a tiempos cortos (a partir de 10 minutos de tiempo de reacción) se pueden formar CNDs usando aserrín como materia prima. En base a estos resultados se tomó la decisión de evaluar el efecto de la temperatura de reacción a un tiempo de 30 minutos. Los resultados de la evaluación del efecto del tiempo se muestran en la figura 4.2. En esta imagen se observa claramente como, al disminuir la temperatura de reacción de 200°C a 160°C, la emisión de la muestra es de color azul con alta intensidad de emisión. Las muestras analizadas por debajo de 160°C no muestran ningún tipo de emisión cuando son irradiadas con luz ultravioleta, por lo que podemos concluir que a 160°C se logra la formación de CNDs con un tamaño más homogéneo que producen claramente una emisión intensa de color azul. La figura 4.3 muestra los resultados de la síntesis utilizando hoja de encino como fuente de carbono a 200°C durante 10 y 30 minutos. Ambas muestras forman una solución de color café cuando no son irradiadas con luz ultravioleta, pero cuando lo son, la emisión de radiación es de color azul de alta intensidad. Lo anterior nos indica que la hoja de encino es una fuente de carbono más eficiente para la producción de CNDs que el aserrín de encino. Esto sugiere que los componentes de la hoja son capaces de transformarse a estructuras cristalinas en una mayor proporción que los componentes del aserrín.

















| Tiempo (minutos) | Solución resultante | Solución bajo irradiación con luz UV. |
|------------------|---|--|
| 60 |  |  |
| 45 |  |  |
| 30 |  |  |
| 10 |  |  |

Figura 4.1. Imágenes de los CNDs obtenidos por el método asistido por microondas sin irradiar e irradiados con luz ultravioleta a 200°C variando el tiempo de reacción.

| Temperatura (°C) | Solución resultante | Solución bajo irradiación con luz UV. |
|------------------|---|--|
| 200 |  |  |
| 180 |  |  |
| 160 |  |  |
| 120 |  |  |

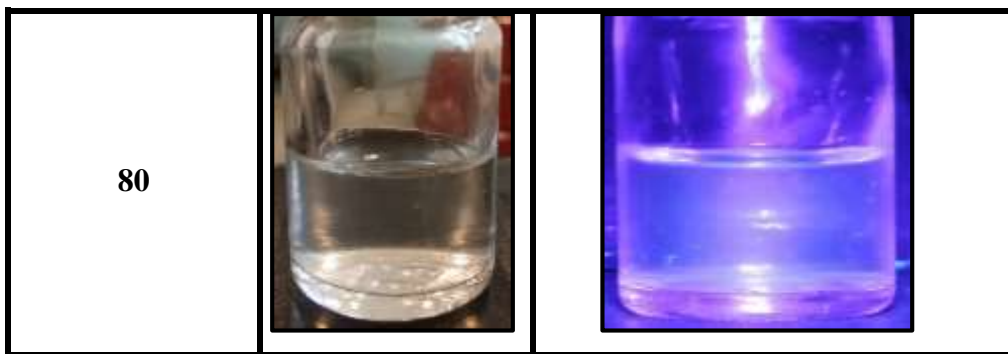


Figura 4.2. Imágenes de los CNDs obtenidos por el método asistido por microondas a 30 minutos de tiempo de reacción, sin irradiar e irradiados con luz ultravioleta, variando la temperatura de reacción.





| Condiciones | Solución resultante | Solución bajo irradiación con luz UV. |
|----------------------------|---|--|
| 200 °C y 30 minutos |  |  |
| 200 °C y 10 minutos |  |  |

Figura 4.3. Imágenes de los CNDs obtenidos por el método asistido por microondas a 200°C a 10 y 30 minutos, sin irradiar e irradiados con luz ultravioleta, utilizando hojas de encino como fuente de carbono.

La incorporación de nitrógeno a la estructura cristalina de los CNDs es una estrategia ampliamente estudiada para estimular la actividad fotoluminiscente de los CNDs (Qiong y colaboradores, 2015). En un intento de evaluar este efecto, se realizaron dos síntesis en donde se incorporó una solución de urea a cada fuente de biomasa (aserrín y hojas de encino). La reacción con urea y aserrín de encino se realizó a una temperatura de 160°C y un tiempo de reacción de 60 minutos. Para el caso de la hoja de encino, la reacción se llevó a cabo a 200°C y 30 minutos. Los resultados de la síntesis se muestran en la figura 4.4. Se observa claramente que la incorporación de urea favorece la emisión de radiación de color azul en ambos casos.





| Condiciones | Solución resultante | Solución bajo irradiación con luz UV. |
|--|---|---|
| <p>Aserrín + Urea 150 °C y 60 minutos</p> |  |  |
| <p>Hojas + Urea 200 °C y 30 minutos</p> |  |  |

Figura 4.4. Imágenes de los CNDs obtenidos por el método asistido por microondas incorporando urea a la síntesis utilizando aserrín y hojas de encino como fuentes de carbono.

4.1 Espectroscopía UV-Vis

Las muestras obtenidas fueron analizadas por espectroscopía UV-Vis y los resultados de este análisis para CNDs formados con aserrín de encino y con hojas de encino se muestran en la figura 4.5. Estos resultados son característicos de cada sistema y en la imagen solo se muestra un espectro como ejemplo de todos los resultados obtenidos. En ambos casos se observan bandas de adsorción localizadas en ~ 290 nm, la señal más fuerte, y señales débiles en ~ 325 nm y 390 nm, siendo la más amplia de todas. Estas señales aparecen debido a las transiciones electrónicas complejas que ocurren en la superficie de los CNDs del sistema conjugado π y la transición $n - \pi^*$ de los grupos carboxílicos y de otros grupos funcionales que contienen oxígeno (Carata, y colaboradores, 2012).

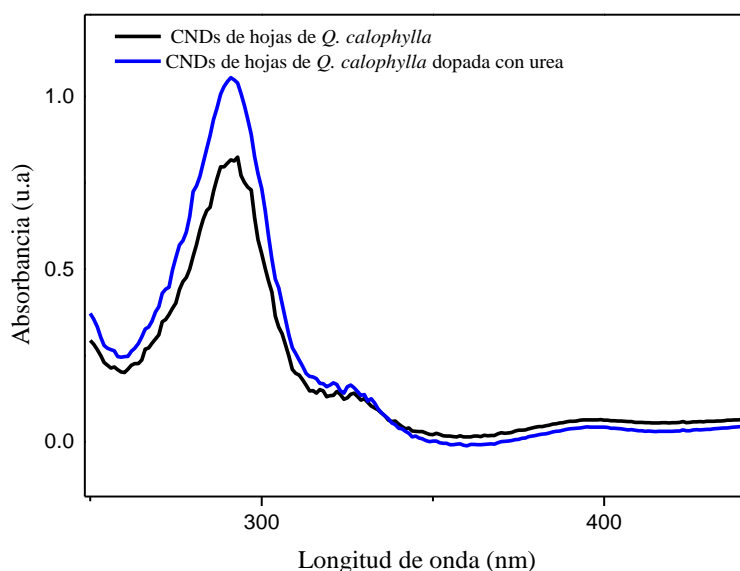


Figura 4.5. Espectros UV-Vis de CNDs obtenidos a partir de aserrín y hojas de *Q. calophylla*

4.2 Espectro de Fotoluminiscencia

Las mediciones de emisión fotoluminiscente (PL) de los CNDs se realizaron en un espectrómetro Raman utilizando un láser de 488 nm. La figura 4.6 muestra los espectros característicos de la emisión de las muestras preparadas con aserrín de encino con y sin dopaje con urea. En los espectros se observa que ambas muestras tienen una fuerte emisión a ~ 570 nm y emisiones débiles a 521 y 528 nm, que indica su fotoluminiscencia en un color

azul, lo cual fue observada anteriormente en la inspección de las muestras al ser irradiadas con luz ultravioleta.

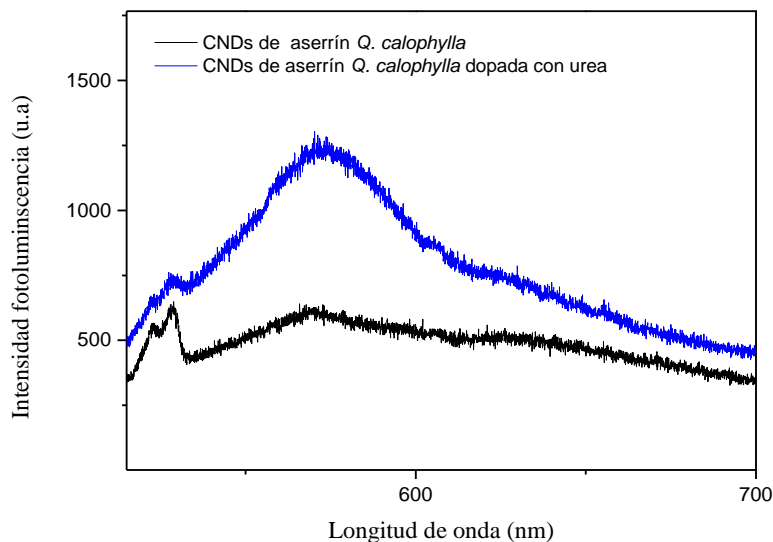


Figura 4.6. Espectros PL de CNDs, obtenidos a partir de aserrín de *Q. calophylla* sin dopar y dopado con urea.

Los espectros PL obtenidos para las muestras sintetizadas a partir de hojas de encino, con y sin dopaje con urea, se muestran en la figura 4.7. De igual forma, los espectros muestran una fuerte señal fotoluminiscente centrada en ~ 570 nm y señales más débiles a 528 y 521 nm. En este caso, nuevamente, la presencia de estas señales indica que los CNDs emiten radiación en color azul, lo cual fue previamente visto en las muestras bajo radiación ultravioleta.

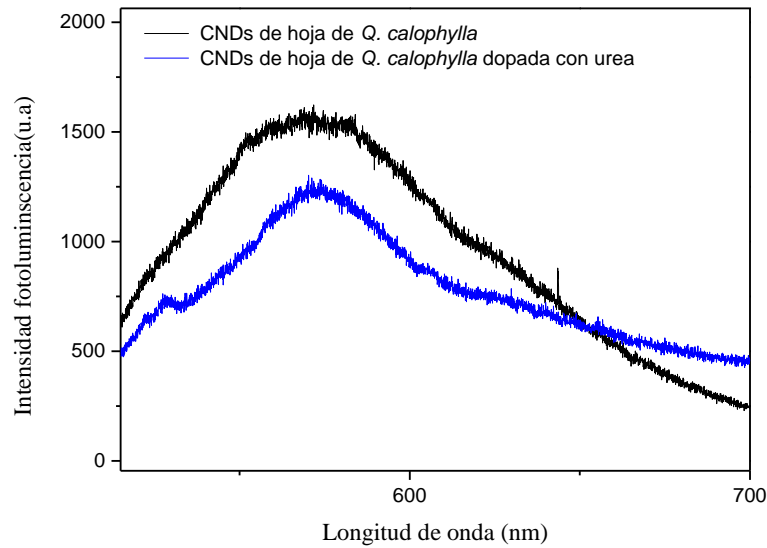


Figura 4.7. Espectros PL de CNDs obtenidos a partir de hojas de *Q. calophylla* sin dopar y dopado urea.

4.3 Espectroscopía Raman

El análisis por espectroscopía Raman permite determinar la presencia de material de carbono cristalino en una muestra. Las señales características de estructuras de carbono se localizan en $\sim 1360\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$. En la figura 4.8 se muestra un espectro Raman característico de los CNDs obtenidos en este proyecto. En el espectro se observan dos picos alrededor de 1350 cm^{-1} y 1590 cm^{-1} los cuales se atribuyen a las bandas D (hibridación sp^3) la cual contabiliza los defectos estructurales presentes en la muestra analizada y la banda G (hibridación sp^2) relacionadas con el grado de grafitización, es decir, con la cristalinidad misma del material. La presencia de estas dos bandas es una confirmación de que los CNDs cristalinos son formados durante la síntesis por microondas.

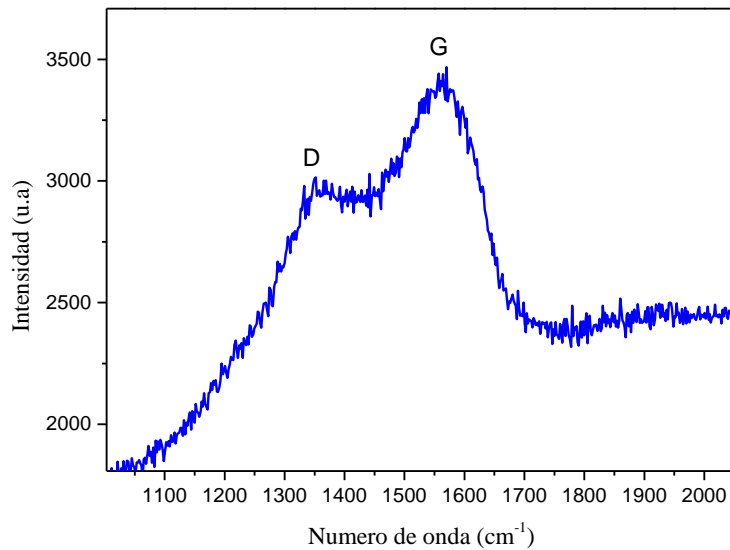


Figura 4.8. Espectro Raman de CNFs obtenidos a partir de aserrín y hojas de *Q. calophylla*.

La relación de intensidades es una referencia del nivel de cristalinidad del material analizado. En la medida que este valor es más pequeño, la cristalinidad del material es mayor. Usualmente valores por debajo de 1 en esta relación de intensidades indica que el material es altamente cristalino. En nuestro caso, la relación de intensidades I_D/I_G es de 0.86 lo que confirma que los CNFs sintetizados poseen una alta cristalinidad.

4.4 Irradiación con luz UV

En las figuras 4.1, 4.2, 4.3 y 4.4 se muestran las soluciones irradiadas con luz UV, donde los resultados obtenidos son similares a los obtenidos por Barrera (2020), donde obtubieron puntos de carbono con emisión multicolores apartir de ácido cítrico. En los resultados obtenidos se puede observar que en las soluciones obtenidas a partir del polvo o harina de madera a temperaturas bajas 150 °C y un tiempo 30 minutos se obtuvo una respuesta positiva de fluorescencia al obtener una coloración de azul cian, lo cual es un indicativo de la presencia de materiales a base de carbono.

En las muestras de polvo o harina de madera donde se realizó dopaje con urea para aumentar su contenido en nitrógeno (Figura 4.4), se aprecian mejores resultados al observarse una apariencia más espesa y exhibe un color más intenso con respecto a la síntesis realizada sin dopar (Figura 4.2). De igual manera en las síntesis con harina de las hojas (Figura 4.3), se

obtuvieron resultados similares a los obtenidos con las síntesis del polvo de madera dopado (Figura 4.4), en el cual se pueden apreciar mejores respuestas de fluorescencia, encontrando una coloración de un azul más intenso y de apariencia más concentrada lo que podría ser un indicativo de una mayor presencia de CNDs.

En las muestras con harina de hojas donde se realizó dopaje con urea no se observan diferencia con respecto a las no dopadas, lo cual podría deberse a que las hojas contienen una mayor cantidad de nitrógeno por lo cual ya no requieren de la urea para aumentar el contenido del mismo. Los resultados de irradiación con luz UV tienen completa relación con lo obtenido a partir de UV-Vis, PL y Raman.

V. CONCLUSIONES

Se determinó que el método de síntesis por microondas a partir de aserrín y de hojas de encino fue muy efectivo para la producción de CNDs. Respecto al aserrín, se logró determinar que la temperatura de síntesis más adecuada fue de 160 °C. En relación a las hojas de encino, la temperatura a la cual se lograron sintetizar CNDs fue de 200 °C. El tiempo de reacción óptimo en ambos casos fue de 10 a 30 minutos de reacción. En ambos casos, la emisión de radiación de color azul fue el proceso que manifestó con mayor claridad la presencia de CNDs. El dopaje con urea para ambas fuentes de carbono permitió obtener una emisión más intensa de color azul. La espectroscopía Raman nos permitió identificar que los CNDs sintetizados poseen una alta cristalinidad.

VI. REFERENCIAS

- Andrade, M. L., López, L., & S. A. (2012). Carbon nanotubes: Funcionalization and biological applications. *International Journal of Pharmaceutical Research*, 4554-4562.
- Arruabarrena, J. (2014). Espectroscopía NIR y Raman para el control de calidad en industria farmacéutica. *Universidad Autónoma de Barcelona*, España.
- Baig, N., Kammakakam, I., & Falath, W. (2021). Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. *Materials Advances*, 6.
- Barrera, S. (2020). Síntesis de puntos de carbono y revision de su citotoxicidad en tumores de mama. *Universidad del Rosario, Colombia. Tesis de grado*, 16-20.
- Bravo, O., López, J., & Sánchez, A. (2020). Structure and floristic composition of the Quercus forest of Sanganguey volcano, Nayarit, Mexico. *Botanical Sciences*, 98(3), 441-452.
- Carata, E., Tenuzzo, B. A., Arnò, F., Buccolieri, A., Serra, A., Manno, D., & Dini, L. (2012). Respuesta al estrés inducida por nanopartículas de carbono en *Paracentrotus lividus*. *ResearchGate*. Obtenido de <https://www.researchgate.net/publication/260255132>
- Cui, L., Ren, X., Sun, M., Liu, H., & Xia, L. (2021). Carbon Dots: Synthesis, Properties and Applications. *Nanomateriales*.
- Díaz, N., Bárcenas, J., Fernández, E., Galván, A., Novo, J., Peinado, J., Túnez, I. (2009). Espectrofometría: Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas. *Bioquímica y biología molecular*, 1-7.
- Espinosa, F., & Rivas, V. (2011). Fluorescencia visible inducida por radiación UV. Sus usos en conservación y diagnóstico de colecciones. Una revisión crítica. *Conserva*.
- García, J., Bautista, T., Villar, N., Camué, H., & Cid, D. (2023). Grafeno: producción, caracterización y aplicaciones. *Tecnología Química*, 43(1), 59-80.
- Garin, F. (3 de Septiembre de 2013). *Flickr*. Obtenido de <https://www.flickr.com/photos/helicongus/9663838619>

-
- Gayen, B., Palchoudhury, S., & Chowdhury, J. (2019). Carbon Dots: A Mystic Star in the World of Nanoscience. *Journal of Nanomaterials*, 19.
- Gutiérrez, Á. (2013). Síntesis y caracterización de materiales híbridos basados en nanotubos de carbono. *Universidad Carlos III de Madrid*, 59-27.
- Izquierdo, L. M. (2015). Preparación y caracterización de quantum dots de grafeno (GQDs) a partir de grafito Tesis de grado. Universidad de Zaragoza, España. Obtenido de file:///C:/Users/Marco%20Mavig/Downloads/GQDs_Mart%C3%ADnez%20Lidia_2015.pdf
- Ji, D., Reina, G., Guo, S., Eredia, M., Samorí, P., Ménard-Moyon, C., & Bianco, A. (2020). Controlled Functionalization of Carbon Nanodots for Targeted Intracellular Production of Reactive Oxygen Species. *Nanoscale Horizons*.
- Kumar, V., Singh, V., Umrao, S., Parashar, V., Abraham, S., Singh, A., . . . Srivastava, A. (2014). Facile, rapid and upscaled synthesis of green luminescent functional graphene quantum dots for bioimaging. *Royal society of chemistry*.
- Li, H., Kang, Z., Yang, L., & Lee, S. (2012). Carbon nanodots: synthesis, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry*, 24175–24478.
- López, V. (2009). Nanomateriales basados en carbono. *Universidad Autonoma de Madrid, España. Facultad de Ciencia*.
- Malika, k., Sang, T., Thanh, T., Losic, D., & Kim, T. (2017). Nanopuntos de carbono fluorescentes solubles en agua de Biosource para imágenes de células. *Journal of Nanomaterials*.
- Mediavilla, M. (2020). Nanopuntos de carbono: nanomateriales emergentes como base para el desarrollo de métodos analíticos. *Universidad Autónoma de Madrid, España. Facultad de Ciencias Químicas*.
- Mendoza, G., & Rodríguez, J. (2007). La nanociencia y la nanotecnología: una revolución en curso. *Perfiles latinoamericanos*, 14(29): 161-186.
- Naturalist. (25 de septiembre de 2023). *Naturalista*. Obtenido de https://www.naturalista.mx/guide_taxa/1020380

-
- Ocegeda, D. (2021). Bioplásticos por biodesarrollo micelial de *Pleurotus ostreatus* en sustratos de residuos lignocelulósicos de encino (*Quercus castanea* Neé) y olote de maíz (*Zea mayz*). *Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo*, 42-48.
- Ortega Liébana, M. (2019). Nanodots de carbono emisor de luz. Síntesis y desarrollo de nuevas aplicaciones. *Tesis Doctoral*, Universidad de Zaragoza, España.
- Pajaro, N., Olivero, J., & Redondo, J. (2013). Nanotecnología aplicada a la medicina. *Revista Científica Guillermo de Ockham*, 11(1), 125-133.
- Patel, S., Raulji, A., Patel, D., Panchal, D., Dalwadi, M., & Upadhyay, U. (2022). A Review on “Uv Visible Spectroscopy”. *International Journal of Pharmaceutical Research and Applications*, 7, 1144-1151.
- Qiong, W., Wei, L., Jia, T., Yanjiao, W., & Shouxin, L. (2015a). Hydrothermal carbonization of carboxymethylcellulose: One-pot preparation of conductive carbon microspheres and water-soluble fluorescent carbon nanodots. *Chemical Engineering Journal*, 112–120.
- Qiong, W., Wei, L., Peng, W., Jian, L., Shouxin, L., Chunde, J., & Xianxu, Z. (2015b). Effect of reaction temperature on properties of carbon nanodots and their visible-light photocatalytic degradation of tetracycline. *RSC Advances*. doi:10.1039 / C5RA16080D.
- Rodríguez, A., & Izquierdo, I. (2016). Grafeno: síntesis, propiedades y aplicaciones biomédicas. *Universidad Complutense, España. Facultad de Farmacia*.
- Ruiz, A., Gutiérrez, A., Luna, D., Vega, J., Patiño, G., Lozano, A., & Campos, J. (2021). Síntesis de nanoestructuras de carbono mediante la Técnica de Deposición Química de Vapores: una revisión general. *Revista especializada en ciencias químico biológicas*, 24.
- Russo, C., Apicella, B., & Ciajolo, A. (2019). Nanopuntos de carbono luminiscentes azules y verdes de reactores de llama controlados ricos en combustible. *Scientific reportS*. Obtenido de <https://www.nature.com/articles/s41598-019-50919-1>

-
- Rutiaga, J., Windeinsen, E., & Strobel, C. (2000). Composición química del duramen de la madera de *Quercus candicans* Neé. *Madera y Bosques*, 73-80.
- Santana, C. (2013). Funcionalización de nanotubos de carbono para aplicaciones médicas. Tesis de grado, *Centro de Investigaciones en Materiales Avanzados S.C., México*.
- Santra, S., Das, D., Sankar, D., & Kar, K. (2017). Un nanocatalizador eficiente a bordo sin metal para la producción de hidrógeno a temperatura ambiente controlada. *Ciencia Química*.
- Satu, R., Medina, C., Medina, J., & Frausto, C. (2004). Aplicación de la espectroscopía Raman para la caracterización de pesticidas orgánicos. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 17-24.
- Sosnik, A., & Gotelli, G. (2015). Aplicaciones de la tecnología de radiación de microondas en la síntesis de. *Imprensa da Universidade de Coimbra*. doi:DOI:http://dx.doi.org/10.14195/978-989-26-0881-5_7
- Suarez, M. (2012). Fullerenos "a la carta", catálisis asimétrica asistida por metales y ligandos quirales. *Revista Anales de la academia de ciencias de Cuba*, 7(3), 102-117.
- Th.G., C., & CD, S. (2020). *Carbon nanodots from natural (re)sources: a new perspective on analytical chemistry*. Ioannina, Greece: Department of Chemistry, University of Ioannina.
- Tom, J. (2021). UV-Vis Spectroscopy: principle, strengths and limitations and applications. *Techology Networks*.
- Urcuyo, R., González, D., & Cordero, K. (2021). Perspectivas y aplicaciones reales del grafeno después de 16 años de su descubrimiento. *Revista Colombiana de Química*, 50(1), 51-85.
- Zhihao, B., Tuanwei, L., Hui, S., Yong, N., & and, L. (2018). Película de madera transparente que incorpora puntos de carbono como encapsulante Material para diodos emisores de luz blanca. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 9314-9323. Obtenido de [sci-hub.se/10.1021/acssuschemeng.8b01618](https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b01618)

Zhou, J., Sheng, Z., Han, H., Zou, M., & Li, C. (2012). Síntesis fácil de puntos de carbono fluorescentes utilizando cáscara de sandía como fuente de carbono. *Materials Letters*, 222-224.