



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO

**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y
MATERIALES**

**PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIAS EN METALURGIA Y
CIENCIAS DE LOS MATERIALES**

**“SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIÓN AMBIENTAL DE
NANOESTRUCTURAS DE CARBONO Y ÓXIDOS DE COBRE”**

**Tesis que para obtener el Grado de Doctor en Ciencias en Metalurgia y
Ciencias de los Materiales presenta**

M. C. GERARDO ANTONIO GONZÁLEZ MARTÍNEZ

DIRECTOR DE TESIS

DR. GERARDO ANTONIO ROSAS TREJO

CO DIRECTOR DE TESIS

DR. JUAN ZÁRATE MEDINA

MORELIA, MICHOACÁN, ENERO DE 2025

Dedicatorias

A mi familia, mi principal soporte. Especialmente. a mis padres María del Carmen y José Antonio por todo su apoyo incondicional a lo largo de mi vida, que con sus consejos, paciencia y criterio me han convertido en el ser humano que soy ahora. A mi hermano Josué Daniel, por los buenos momentos, aventuras y conocimientos adquiridos juntos en diversas etapas de nuestras vidas.

A mi novia, Karla Natalia Álvarez, por su amor, cariño y buenos consejos en los momentos de estrés. Junto con Martín y Goretti, me has enseñado un nuevo significado de la vida. Te amo.

A la memoria de Luis Ignacio Martínez Ávila e Ignacio Martínez Bernal (qepd).

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencia y Tecnología (CONAHCyT) por la beca otorgada para realizar mis estudios de doctorado (CVU 695986).

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, y en especial al Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales por permitirme ser parte de su comunidad y propiciar el espacio para el desarrollo de este proyecto.

A mi asesor, el Dr. Gerardo Antonio Rosas Trejo, por su paciencia, apoyo y facilidades para el desarrollo de este proyecto. Un gran humanista.

A los miembros de mi comité tutorial: Dr. Juan Zárate Medina, Dr. José Lemus Ruiz, Dr. Rodrigo Alonso Esparza Muñoz y Dra. Tzarara López Luke, por sus brillantes comentarios y aportaciones en la evolución de este proyecto, sus observaciones en este documento y sus pláticas ocasionales para su mejoramiento.

Al M. C. José Antonio Rodríguez Torres por su apoyo en microscopía electrónica de barrido.

A la M. C. Remedios Cisneros Magaña por su apoyo en espectroscopía infrarroja.

Al Dr. Nicolás Cayetano Castro (CNMN-IPN) por su valioso apoyo en los análisis de microscopía electrónica de transmisión.

Al Dr. Rigoberto López Juárez (IIM-UNAM Unidad Morelia) por su intervención oportuna en la obtención de los análisis de difracción de rayos X.

Al Dr. Aarón Flores Gil (UNACAR) y la Dra. Karina del Carmen Chávez Gómez (BUAP) por su valioso apoyo en espectroscopía Raman.

A Dr. José Ortiz Landeros y M. C. José Antonio Raya Colín (ESIQIE-IPN) por su apoyo en la obtención de isothermas de adsorción.

A mis compañeros de laboratorio por las amenas charlas, sugerencias y palabras de aliento.

Índice general

Contenido

Dedicatorias.....	2
Agradecimientos.....	3
Índice general.....	4
Tabla de abreviaturas	7
Resumen.....	8
Abstract	9
1. Introducción.....	10
1.1. Objetivo general.....	12
1.2. Objetivos particulares	12
1.3. Hipótesis	13
1.4. Justificación.....	13
2. Revisión bibliográfica.....	14
2.1. Nanomateriales de carbono.....	14
2.1.1. Fullerenos	14
2.1.2. Nanotubos de carbono	15
2.1.3. Grafeno.....	16
2.1.4. Óxido de grafeno y derivados.....	19
2.1.5. Puntos cuánticos de carbono (PCC)	20
2.2. Nanopartículas de cobre y sus óxidos.	23
2.1.1. CuO	25
2.1.2. Cu ₂ O	26
2.3. Cu ₂ (OH) ₃ Cl.....	29
2.4. Materiales compuestos de óxido de cobre y carbono	32
2.5. Contaminantes ambientales.....	33
2.5.1. Fotocatálisis.....	34
2.5.2. Adsorción.....	36
3. Metodología experimental.....	37
3.1. Exfoliación de grafito por molienda de bolas	37
3.1.1. Sin aditivos.....	37

3.1.2	Exfoliación de grafito por molienda de bolas con detergente.	38
3.1.3.	Exfoliación con sales de cobre	38
3.1.4.	Formación de partículas de Cu_2O por reducción química sobre grafito exfoliado	39
3.1.5.	Exfoliación a tiempos de molienda prolongados	39
3.1.6.	Preparación de partículas de CuO sobre grafito ondulado	39
3.1.7.	Adsorción de azul de metileno y yodo en CuO /grafito con morfología ondulada	40
3.1.8.	Obtención y caracterización de los hidroxiclорuros de cobre	40
3.2.	Síntesis solvotermal de nanomateriales	40
3.2.1.	Obtención de GO con oxidantes fuertes.....	40
3.2.1	Síntesis solvotermal de partículas de Cu_2O en grafito.....	41
3.2.2.	Envejecimiento de partículas producidas por síntesis solvotermal.	42
3.3.1	Exploración de la detección de pH, la actividad no hemolítica y las propiedades termoluminiscentes en cáscaras de <i>Citrus limetta</i>	42
4.	Resultados	44
4.1.	Exfoliación de grafito por molienda de bolas	44
4.1.1.	Sin aditivos	44
4.1.2.	Exfoliación del grafito por molienda de bolas con detergente	49
4.1.3.	Exfoliación con sales de cobre	55
4.1.4.	Formación de partículas de Cu_2O por reducción química sobre grafito exfoliado	60
4.1.5.	Exfoliación a tiempos de molienda prolongados	70
4.1.6.	Preparación de partículas de CuO sobre grafito ondulado.....	73
4.1.7.	Adsorción de azul de metileno y yodo en CuO /grafito con morfología ondulada ..	79
4.1.8.	Obtención y caracterización de hidroxiclорuros de cobre $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	84
4.1.8.1.	Partículas precipitadas	84
4.1.8.2.	Partículas del sobrenadante sin lavar	87
4.1.8.3.	Análisis del precipitado centrifugado a 1200 rpm con lavado.....	89
4.1.8.3.	Remoción de índigo carmín utilizando $\gamma\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}/\text{Cu}_2\text{O}$	98
4.2.	Síntesis solvo e hidrotermal de nanomateriales	100
4.2.1.	Síntesis solvotermal de partículas de Cu_2O en grafito.....	100
4.2.2.	Envejecimiento de partículas producidas por síntesis solvotermal.	103
4.3.	Nanomateriales de carbono	105
4.3.1.	Exploración de la detección de pH, actividad no hemolíticas y las propiedades termoluminiscentes en cáscaras de <i>Citrus limetta</i>	106

4.3.2.	Caracterización y evaluación fototérmica de PCC preparados de <i>Citrus reticulata</i> y <i>Eriobotrya japonica</i>	111
4.	Discusión de resultados.....	116
4.1.	Exfoliación de grafito por molienda de bolas	116
4.1.1.	Sin aditivos.....	116
4.1.2.	Exfoliación de grafito por molienda de bolas con detergente	117
4.1.3.	Exfoliación con sales de cobre	118
4.1.4.	Formación de partículas de Cu ₂ O por reducción química sobre grafito exfoliado	119
4.1.5.	Exfoliación a tiempos de molienda prolongados	119
4.1.6.	Preparación de partículas de CuO sobre grafito ondulado	120
4.1.7.	Adsorción de yodo y azul de metileno en CuO/grafito con morfología ondulada	121
4.1.8.	Obtención y caracterización de hidroxiclорuros de cobre.....	121
4.1.9.	Remoción de índigo carmín utilizando $\gamma\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}/\text{Cu}_2\text{O}$	123
4.2.	Síntesis solvo e hidrotermal de nanomateriales	125
4.2.1.	Envejecimiento de partículas producidas por síntesis solvotermal	126
4.2.2.	Síntesis hidrotermal de puntos cuánticos de carbono	126
5.	Conclusiones	128
	Referencias	130

Tabla de abreviaturas

DRX	Difracción de rayos X
EDS	Espectroscopía de energía dispersada
FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
GO	Óxido de grafeno
MEB	Microscopía electrónica de barrido
MET	Microscopía electrónica de transmisión
NP	Nanopartículas
NTCPM	Nanotubos de carbono de pared múltiple
NTCPS	Nanotubos de carbono de pared simple
PCC	Puntos cuánticos de carbono
PVP	Polivinilpirrolidona

Resumen

Esta tesis explora la síntesis, caracterización y aplicación ambiental de diversas nanoestructuras de carbono y óxidos de cobre, enfocándose en la producción de compuestos como nanocompuestos de carbono, CuO/grafito y $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. La investigación emplea técnicas de síntesis de bajo costo, como la molienda mecánica y el tratamiento hidrotérmico, que ofrecen una vía escalable y sustentable para obtener nanomateriales con propiedades específicas. Estos materiales presentan una alta relación superficie-volumen y una estructura optimizada, características que los hacen atractivos para aplicaciones de remediación ambiental.

El estudio incluye una caracterización detallada de las propiedades morfológicas y químicas de los nanocompuestos mediante técnicas como espectroscopía infrarroja, difracción de rayos X y microscopía electrónica. Estos análisis revelan que los materiales obtenidos, especialmente el nanocompuesto $\gamma\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}/\text{Cu}_2\text{O}$ con morfología tipo flor, exhiben una eficiencia prometedora en la adsorción y degradación de contaminantes orgánicos en agua, como el índigo carmín y el azul de metileno debido a su capacidad para generar especies reactivas.

Los resultados destacan el potencial de estos nanomateriales para el tratamiento de aguas residuales, subrayando la relevancia de factores experimentales como la selección de surfactantes en la optimización de las propiedades catalíticas. Este trabajo aporta nuevas alternativas en el campo de la química verde y los materiales de remediación ambiental, abriendo oportunidades para su implementación en sistemas de tratamiento de agua más eficientes y accesibles.

Palabras clave: molienda de bolas, síntesis solvotérmica, nanomateriales, óxidos de cobre, puntos cuánticos de carbono.

Abstract

This thesis explores the synthesis, characterization and environmental application of various carbon and copper oxide nanostructures, focusing on the production of composites such as carbon nanocomposites, CuO/graphite and Cu₂O/Cu₂(OH)₃Cl. The research employs low-cost synthesis techniques, such as mechanical milling and hydrothermal treatment, which offer a scalable and sustainable route to obtain nanomaterials with specific properties. These materials feature a high surface-to-volume ratio and an optimized structure, characteristics that make them attractive for environmental remediation applications.

The study includes a detailed characterization of the morphological and chemical properties of the nanocomposites using techniques such as infrared spectroscopy, X-ray diffraction and electron microscopy. These analyses reveal that the obtained materials, especially the γ -Cu₂(OH)₃Cl/Cu₂O nanocomposite with flower-like morphology, exhibit promising efficiency in the adsorption and degradation of organic pollutants in water, such as indigo carmine and methylene blue due to their ability to generate reactive species.

The results highlight the potential of these nanomaterials for wastewater treatment, underlining the relevance of experimental factors such as surfactant selection in optimizing catalytic properties. This work provides new alternatives in the field of green chemistry and environmental remediation materials, opening opportunities for their implementation in more efficient and accessible water treatment systems.

1. Introducción

En esta tesis se presenta una serie de estudios enfocados en la síntesis y caracterización de nanomateriales de carbono y derivados de óxidos de cobre, materiales de gran interés en el ámbito de la nanotecnología por sus aplicaciones en remediación ambiental y en diversas tecnologías emergentes. La mayoría de estos nanomateriales se sintetizaron mediante la técnica de molienda de bolas, utilizando aditivos específicos, como surfactantes en disolución acuosa, para modificar sus propiedades y favorecer la formación de estructuras específicas. La molienda se llevó a cabo en condiciones de baja energía, con una velocidad media de 600 rpm y tiempos de procesamiento prolongados, con el objetivo de desarrollar procedimientos escalables que puedan proyectarse hacia una producción industrial viable y de alto impacto en el área de la ciencia de materiales.

La investigación en métodos alternativos de síntesis es fundamental debido a que los métodos tradicionales suelen ser costosos, de baja eficiencia en cuanto a producción, y presentan limitaciones para satisfacer la creciente demanda de nanomateriales. Estos materiales son cruciales en la implementación de nuevas tecnologías, especialmente en la remoción de contaminantes presentes en medios acuosos y gaseosos. Paralelamente, las investigaciones en ciencia básica que exploran nuevas morfologías y nanoestructuras de óxidos metálicos han cobrado relevancia a nivel mundial, ya que dichos materiales poseen propiedades fisicoquímicas, como alta energía reticular y estabilidad en diversas condiciones, que los hacen atractivos para aplicaciones en áreas de remediación ambiental y otros sectores industriales. La técnica de molienda de bolas, a pesar de ser menos explorada para obtener morfologías controladas debido a las colisiones inelásticas entre las bolas y los productos intermedios, muestra en este estudio un potencial relevante en la formación de nanoestructuras complejas de óxido de cobre.

Además de la síntesis de estos nanomateriales, se abordan aplicaciones potenciales en la mitigación de problemas ambientales, tales como la contaminación del aire por gases de

efecto invernadero y la presencia de contaminantes orgánicos en cuerpos de agua, como colorantes provenientes de las industrias textil y alimenticia. Los sólidos obtenidos se han evaluado en sistemas de adsorción, optimizando su eficiencia a través de la integración en columnas de adsorción para la remoción de contaminantes en fase acuosa.

Con el objetivo de avanzar hacia enfoques más sustentables, se exploraron métodos alternativos para la síntesis de materiales a partir de residuos orgánicos, tales como cáscaras de frutas, mediante procesos solvotermales. Este enfoque permitió la obtención de puntos cuánticos de carbono, los cuales presentan fluorescencia bajo irradiación ultravioleta, abriendo así nuevas posibilidades de aplicación en electrónica, óptica y diagnóstico biomédico. Se ha evaluado también la biocompatibilidad de estos puntos cuánticos de carbono para su potencial uso en sistemas biológicos. Mediante pruebas de hemólisis, se verificó que los puntos cuánticos de carbono obtenidos a partir de cáscaras de mandarina (*Citrus limetta*) no generan efectos hemolíticos, lo cual los hace prometedores para futuras aplicaciones biomédicas y ambientales.

1.1. Objetivo general

Investigar y desarrollar métodos de síntesis sostenibles para nanoestructuras de carbono y óxidos de cobre, con el propósito de obtener materiales que posean propiedades fisicoquímicas optimizadas para su aplicación en la remediación ambiental. Esto se enfoca en la producción de compuestos de $Cu_2(OH)_3Cl$ y otros materiales de carbono, evaluando su eficiencia en procesos como la fotocatalisis y la adsorción de contaminantes orgánicos, en particular para su aplicación en el tratamiento de aguas contaminadas

1.2. Objetivos particulares

- Desarrollar y optimizar métodos de síntesis para nanoestructuras de carbono y compuestos de óxidos de cobre, como $Cu_2(OH)_3Cl$, utilizando técnicas sostenibles que puedan ser escalables para aplicaciones industriales.
- Caracterizar los materiales sintetizados mediante técnicas avanzadas, como microscopía electrónica de barrido (MEB), difracción de rayos X (DRX), y espectroscopía de infrarrojo (FTIR), para determinar su morfología, estructura cristalina y propiedades químicas.
- Evaluar la eficiencia de los nanocompuestos en aplicaciones de remediación ambiental, particularmente en la fotocatalisis y adsorción de contaminantes orgánicos como el índigo carmín, mediante pruebas de laboratorio controladas.
- Analizar el impacto de variables experimentales, como el tipo de surfactante y las condiciones de síntesis, en las propiedades finales de los materiales para maximizar su actividad catalítica y su aplicabilidad en el tratamiento de aguas contaminadas.

1.3. Hipótesis

La síntesis de nanoestructuras de $Cu_2(OH)_3Cl$ y nanocompuestos de carbono mediante métodos sostenibles y controlados permite obtener materiales con alta eficiencia catalítica y capacidad de adsorción, gracias a su elevada área superficial y su estructura optimizada. Estos materiales presentan propiedades mejoradas para la remediación ambiental, en particular para la degradación y adsorción de contaminantes orgánicos en agua, como el índigo carmín y azul de metileno, lo cual los hace adecuados para aplicaciones prácticas en sistemas de tratamiento de aguas residuales.

1.4. Justificación

El desarrollo de materiales avanzados para la remediación ambiental es de gran importancia en un contexto de creciente contaminación y escasez de agua limpia. Entre los contaminantes más persistentes y nocivos se encuentran los colorantes y compuestos orgánicos tóxicos, como el índigo carmín y el azul de metileno, los cuales suelen encontrarse en las aguas residuales de industrias textiles, farmacéuticas y agrícolas. La eliminación eficiente de estos contaminantes requiere materiales capaces de degradarlos o adsorberlos de forma efectiva, económica y sostenible.

En este contexto, las nanoestructuras de carbono y los óxidos de cobre representan una alternativa prometedora debido a sus propiedades únicas, como su alta área y reactividad superficiales. Sin embargo, los métodos convencionales de síntesis de estos nanomateriales suelen ser costosos y poco sostenibles, lo que limita su aplicación a gran escala. La presente investigación propone métodos de síntesis sostenibles y escalables para la producción de compuestos como $Cu_2(OH)_3Cl$ y nanocompuestos de carbono, los cuales serán evaluados en aplicaciones de remediación ambiental. Esta investigación contribuye a la química verde y al diseño de materiales de bajo costo y alta eficiencia, con potencial para integrarse en sistemas de tratamiento de agua que minimicen el impacto ambiental y favorezcan un uso racional de los recursos.

2. Revisión bibliográfica

2.1. Nanomateriales de carbono

Desde que Richard Feynman presentó en 1959 una conferencia a la Sociedad Americana de Física la idea de la miniaturización de la materia ha influido en diversos grupos científicos alrededor del mundo [1]. Con su famosa frase “*There is plenty of room at the bottom*” se plantea la idea de estudiar cosas en una escala más pequeña que la conocida en aquellos años. Así fue como surgió la nanotecnología, con el descubrimiento de nuevas formas de materia en una escala más pequeña. En una convención realizada a principios de los años 2000, un grupo de científicos definió a un nanomaterial a aquellos cuyos componentes mayoritarios tuvieran tamaños de partícula comprendidos entre 1 y 100 nm.

Estos nanomateriales se han caracterizado por tener diversas morfologías (nanoesferas, nanorodillos, nanoalambres, nanoestrellas, etc) [2], las cuales pueden variar significativamente de acuerdo con sus métodos de obtención. La composición de estos es de naturaleza muy variada, ya que comprende a cualquier tipo de metal [3], óxidos [4], calcogenuros [5], haluros [6,7] y otras especies mixtas [8]. Algunos de estos se conocen desde tiempos muy remotos, como la plata coloidal, que es empleada como desinfectante en alimentos [7]. Por otro lado, la aparición de los nanomateriales de carbono marcó un gran referente en la historia de la ciencia, ya que muchos de ellos han encontrado diversas aplicaciones en campos diversos como la electrónica [9], la catálisis [10], la óptica [11] y la medicina [12]. Entre los nanomateriales más comunes podemos encontrar los siguientes:

2.1.1. Fullerenos

Los fullerenos fueron descubiertos por Kroto, Smalley y Curl en 1985 [13]. Típicamente presentan la fórmula C_{60} , conteniendo 12 pentágonos y 20 hexágonos. Su estructura es semejante a la de un balón de fútbol, como se muestra en la Figura 2.1a. Tradicionalmente, se ha denominado buckminsterfullereno, en honor a Buckminster Fuller, autor de la cúpula geodésica. Adicionalmente, esta estructura presenta una celda unitaria cúbica correspondiente al grupo espacial $Fm\bar{3}$ con un parámetro de celda de 14.26 Å (Figuras 2.1b-c).

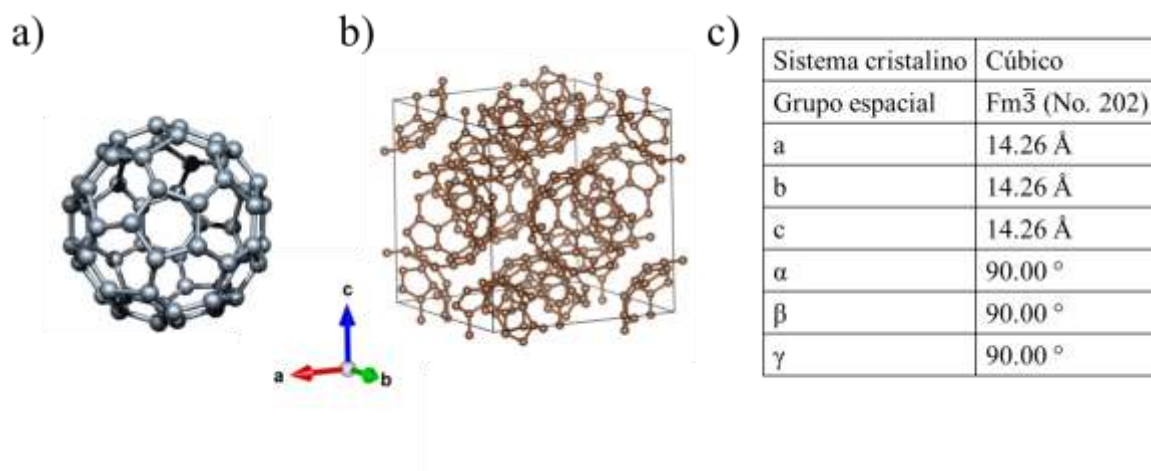


Fig. 2.1. a) Representación convencional del fullereno. b) Celda unitaria del fullereno. c) Información cristalográfica del fullereno (JCPDS No. 44-0558).

Los fullerenos poseen la ventaja de tener una mejor capacidad de funcionalización química en comparación con los demás nanomateriales de carbono [14], lo que les permite tener aplicaciones en liberación controlada de fármacos [15] y también una gran capacidad antioxidante que neutralice la formación de radicales libres [16]. Adicionalmente se han estudiado en otras aplicaciones como tratamiento contra el cáncer [17], sensores [18], baterías recargables [19], etc.

2.1.2. Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono fueron reportados por primera vez en la literatura por Iijima en 1991[20]. Estos sólidos fueron descubiertos accidentalmente al intentar obtener fullerenos por medio de una técnica de evaporación por arco eléctrico al intentar sintetizar fullereno. Su estructura es análoga a una lámina de grafito enrollada sobre sí misma. Dependiendo del grado de enrollamiento y de la conformación de la lámina original, se pueden tener distintos diámetros y geometrías internas [21]. Pueden existir nanotubos de carbono de pared sencilla (NTCPS) y nanotubos de carbono de pared múltiple (NTCPM) en los cuales cada átomo de carbono está unido a tres átomos de carbono descrito por un modelo de hibridación sp^2 [22]. En la Figura 2.2a, se muestra una representación convencional de los NTCPS, la cual es variable dependiendo del método de síntesis, llegándose a formar arreglos quirales

dependiendo del tipo de síntesis [23]. En las Figuras 2.2b-c, se muestra que los nanotubos de carbono tienen un sistema cristalino hexagonal con grupo espacial $P6/mmm$. Estas características son muy semejantes a la del grafito hexagonal convencional, siendo una red muy común para su comparación.

Los nanotubos de carbono de pared sencilla (NTCPS) se han utilizado en diversos campos. Ya sea en la electrónica como transistores de efecto de campo que permite la miniaturización de dispositivos [24]; en sensores debido a su alta sensibilidad a cambios ambientales [25]; como refuerzo de polímeros para fabricar materiales compuestos [26] y en la fabricación de celdas solares [27] y dispositivos optoelectrónicos [28]. Por otro lado, los nanotubos de pared múltiple (NTCPM) se han utilizado en el diseño de electrodos de baterías de ion Li debido a su alta conductividad eléctrica y capacidad de almacenamiento de energía [29]; así como protectores de interferencias electromagnéticas debido a su capacidad disipativa de ondas electromagnética[30]; y también como filtros de agua debido a su alta área superficial y a su capacidad de adsorción [31].

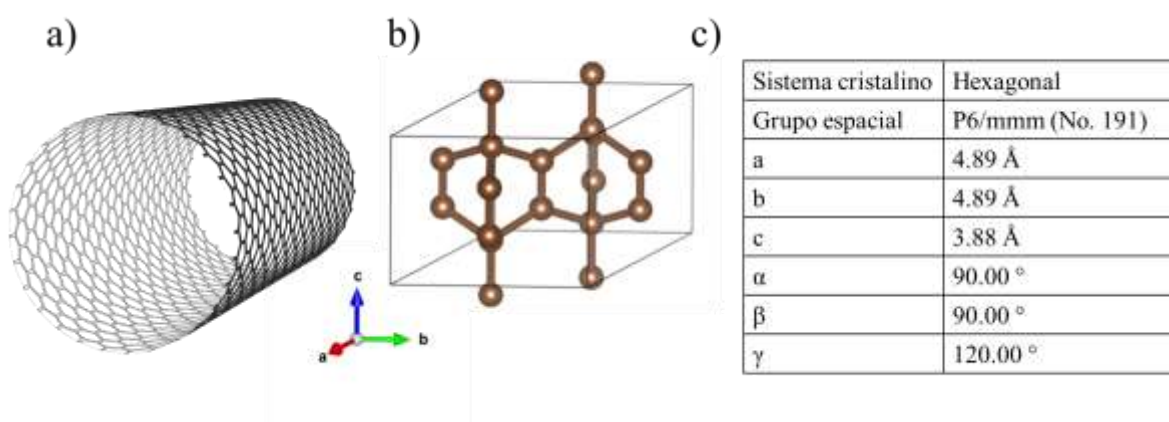


Fig. 2.2. a) Representación convencional de los nanotubos de carbono de pared simple (NTCPS). b) Celda unitaria del NTCPS. c) Información cristalográfica del NTCPS (JCPDS No. 75-1621).

2.1.3. Grafeno

El grafeno es un nanomaterial descubierto por Novoselov y Geim en 2004 [32]. Posee una estructura bidimensional y está formada por una sola capa de átomos de carbono dispuestos en un patrón hexagonal, similar a un panal de abeja. Cada átomo de carbono está unido a

tres átomos de carbono mediante enlaces covalentes formando ángulos de 120° entre ellos. Esto está descrito mediante un modelo de hibridación sp^2 del átomo de carbono, dejando un orbital p puro sin hibridar capaz de formar una nube π con los demás átomos de carbono contribuyendo fundamentalmente con la planicidad de la red de átomos de carbono unidos entre sí que le confieren una alta conductividad eléctrica al sólido. En la Figura 2.3a, se muestra una representación simple del grafeno como una lámina individual del grafito.

En la Figura 2.3b, se muestran los datos cristalográficos de una muestra de grafeno, mostrando una gran similitud con el grafito dado que ambos poseen estructuras hexagonales. La diferencia clave entre las estructuras cristalográficas del grafito y el grafeno radica en el número de capas y en cómo están apiladas. En el grafeno se tiene una sola capa de átomos de carbono bidimensional sin apilamiento. Mientras que el grafito consiste en muchas capas de grafeno apiladas unas sobre otras, unidas débilmente mediante fuerzas de van der Waals. Esto les permite deslizarse fácilmente entre sí, dándole al grafito propiedades lubricantes.

Los enlaces covalentes tienen una energía de enlace relativamente alta (aproximadamente 348 kJ/mol) [33] lo que ayuda a conferirle una extraordinaria resistencia mecánica (aproximadamente 130 GPa) [34]. Estas características en conjunto le confieren al grafeno flexibilidad, transparencia, así como excelente conductividad eléctrica y térmica.

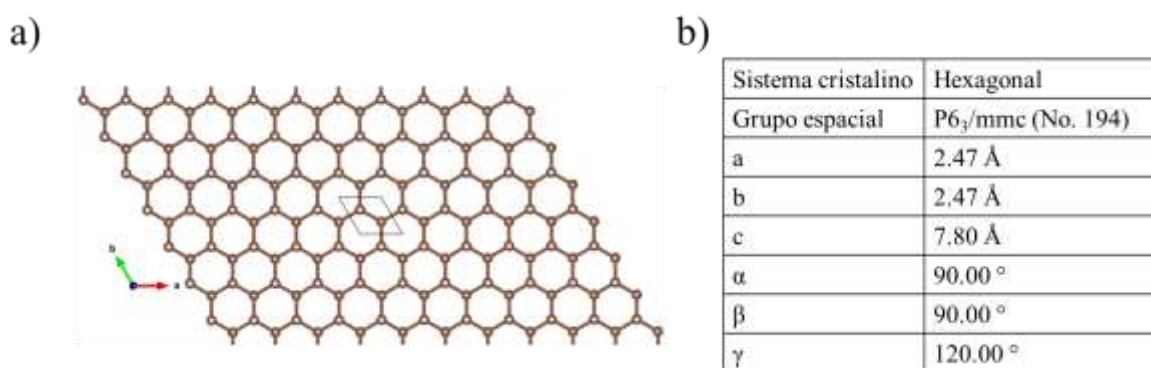


Fig. 2.3. a) Representación convencional del grafeno. b) Información cristalográfica del grafeno (JCPDS No. 75-1621).

Existen varios métodos para la síntesis de grafeno, cada uno con sus ventajas y desventajas según la aplicación deseada y la escala de producción. Algunos de los métodos más comunes para producirlo son:

- Exfoliación mecánica: Este método involucra la separación de capas de grafito mediante la aplicación de fuerzas mecánicas, como el uso de cinta adhesiva para despegar capas individuales de grafeno. Produce grafeno de alta calidad y pureza. Es un método laborioso y de baja eficiencia, adecuado principalmente para estudios de laboratorio [35].
- Exfoliación química: En este método, el grafito se oxida para formar óxido de grafeno, que luego se exfolia en una solución. El óxido de grafeno se reduce químicamente para obtener grafeno. Permite producir grandes cantidades de grafeno a bajo costo. El grafeno obtenido puede tener defectos y residuos de oxígeno, lo que afecta sus propiedades [36].
- Deposición química de vapor: En este método, un precursor gaseoso de carbono, como el metano, se descompone a altas temperaturas sobre un sustrato metálico (generalmente cobre o níquel), formando una capa de grafeno en la superficie. Produce grafeno de alta calidad, adecuado para aplicaciones electrónicas. Requiere equipos costosos y control preciso de las condiciones de síntesis [37].
- Exfoliación electroquímica: En este método, se aplica una corriente eléctrica a un electrodo de grafito sumergido a un electrolito para exfoliar las capas de grafeno. Es un método eficiente y escalable para la producción de grafeno, aunque puede introducir defectos y grupos funcionales no deseados en el grafeno [38].
- Descomposición térmica de carburos: En este procedimiento, algunos carburos como el SiC se calientan a altas temperaturas, provocando la sublimación del silicio y dejando una capa de grafeno en la superficie. Produce grafeno directamente sobre sustratos semiconductores, lo que es ideal para aplicaciones electrónicas. Sin embargo, el proceso es costoso y solo es viable en sustratos pequeños [39].
- Síntesis química en fase líquida: Este método implica la reducción de compuestos orgánicos que contienen carbono, como hidrocarburos o polímeros, en presencia de catalizadores, para obtener grafeno en solución. Ofrece la posibilidad de funcionalizar el grafeno para aplicaciones específicas, pero su calidad puede ser inferior a la obtenida por los métodos anteriormente descritos [40].

2.1.4. Óxido de grafeno y derivados

El óxido de grafeno (GO, por sus siglas en inglés) es una forma funcionalizada del grafeno obtenida tras introducir grupos funcionales con oxígeno en la estructura, tales como epóxidos, hidroxilo, carboxilo y carbonilo. La incorporación de estos sustituyentes cambia dramáticamente las propiedades físicas y químicas en comparación con el grafito y el grafeno.

A diferencia del grafeno puro, el GO es hidrofílico debido a que algunos de los grupos funcionales presentan polaridad, generando interacciones dipolo-dipolo con algunos disolventes. También, el GO es un mal conductor eléctrico, debido a que los grupos funcionales epoxi y carbonilo tienen un comportamiento poco dieléctrico; por lo que para poder mejorar sus propiedades conductoras se suele agregar agentes reductores con la finalidad de generar un óxido de grafeno reducido (rGO) que recupere parcialmente la conductividad eléctrica.

El GO es un sólido bidimensional flexible que puede integrarse en diferentes tipos de matrices y materiales compuestos, tal y como se mencionará posteriormente en este texto. Al igual que el grafeno, el GO puede tener áreas superficiales elevadas en función del método de obtención con valores que alcanzan hasta $2630 \text{ m}^2/\text{g}$, lo cual lo hace ideal para aplicaciones en adsorción, catálisis y sensores [41].

En la Figura 2.4, se muestran algunos de los métodos de oxidación de grafito para obtener óxido de grafeno. Los métodos de Brodie y Staudenmaier utilizan KClO_3 en presencia de HNO_3 . El resto de los métodos se caracteriza por el uso de KMnO_4 , siendo el más tradicional el método de Hummers, el cual consiste en la oxidación del grafito utilizando una mezcla de KMnO_4 y H_2SO_4 en condiciones vigorosas [42]. Este método ha sido modificado en múltiples ocasiones, siendo el método de Marcano-Tour uno de los más utilizados en la actualidad, debido a la calidad de los productos obtenidos [43]. Sin embargo, se ha observado que todos estos métodos consumen grandes cantidades de ácido, temperaturas muy altas y, en algunos casos, tiempos de reacción muy prolongados; lo que limita considerablemente su escalabilidad.

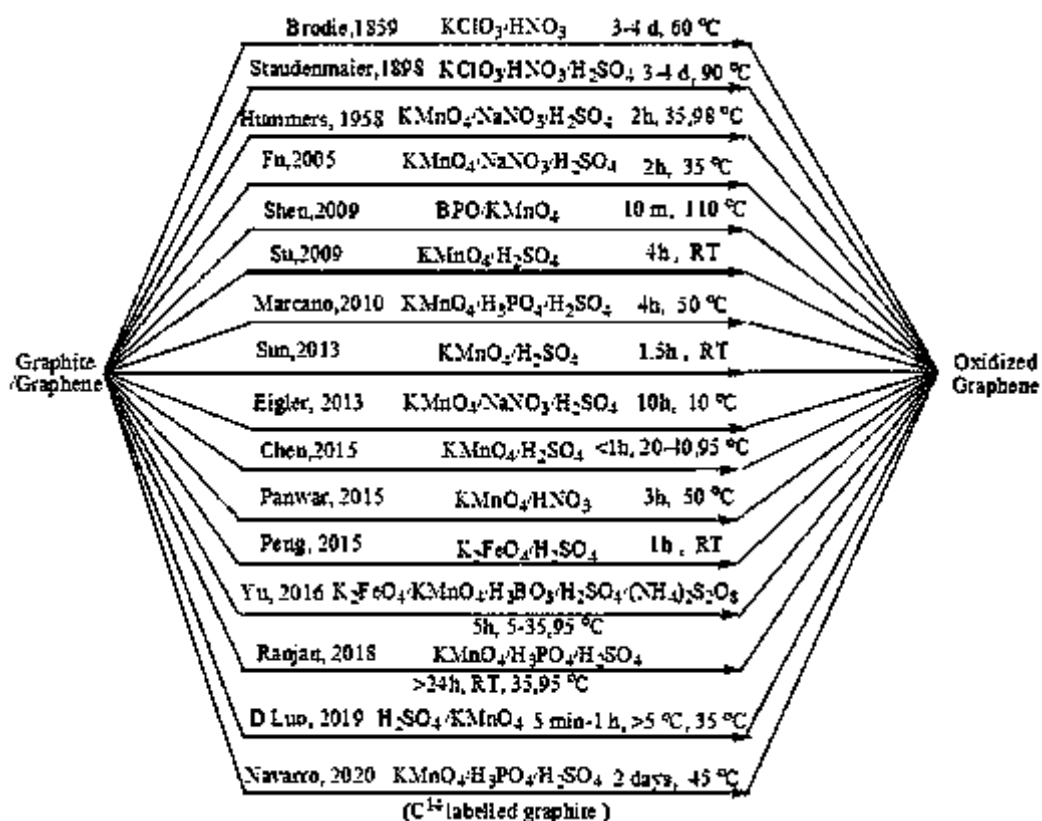


Fig. 2.4. Resumen de métodos de oxidación de grafito para la obtención de GO [44].

Con la intención de recuperar parcialmente las propiedades originales del grafeno, se ha optado por reducir el óxido de grafeno a óxido de grafeno reducido (rGO). Este procedimiento se realiza principalmente utilizando agentes reductores como hidrazina o ácido ascórbico, tratamientos térmicos y métodos electroquímicos [45]. A pesar de ello, la estructura del rGO no es idéntica a la del grafeno, ya que se conservan algunos grupos funcionales oxigenados difíciles de reducir y también algunos defectos estructurales [45]. Estos defectos pueden limitar ciertas aplicaciones que requieren alta conductividad o una estructura cristalina perfecta.

2.1.5. Puntos cuánticos de carbono (PCC)

Los PCC conforman una clase de nanomateriales de carbono muy pequeños con un diámetro comprendido entre 1 y 10 nm. Estas estructuras fueron descubiertas accidentalmente durante la separación y purificación de NTCPS en 2004 [46]. Este acontecimiento generó estudios posteriores para explotar las propiedades de fluorescencia de los PCC y crear una nueva clase de nanomateriales fluorescentes viables. En 2006, Sun acuñó el término PCC luego de

proponer una ruta sintética para generar PCC con emisiones mejoradas de fluorescencia por medio de una pasivación de superficie [47].

Típicamente, los PCC son partículas cuasi esféricas que incluyen núcleos amorfos o nanocristalinos con átomos de carbono con hibridación sp^2 y en ocasiones algunos átomos de carbono con hibridación sp^3 . Dependiendo de la ruta de síntesis empleada, el contenido de oxígeno en los PCC puede variar del 5 al 50% en masa dependiendo de los grupos funcionales incorporados [48]. Los PCC pueden oxidarse generando funcionalizaciones como carboxilo o hidroxilo en su superficie, tal y como puede observarse en la Figura 2.5. Estos grupos funcionales, proporcionan un aumento en la solubilidad de estos derivados del grafeno en el agua, mientras que la incorporación de otros grupos como el amino, epoxi y carbonilo, fomentan la pasivación de la superficie con diversos materiales orgánicos, poliméricos, inorgánicos y biológicos [49].

Las modificaciones estructurales de los PCC les proporciona características semejantes a las de los semiconductores, tales como el confinamiento cuántico [50]. Adicionalmente, proporcionan modificaciones a sus propiedades luminiscentes que permiten emisiones ajustables en el espectro visible [51]. En conjunto, estas propiedades permiten que los PCC tengan aplicaciones en la generación de bioimágenes [52], sensado [53] y en optoelectrónica [54].

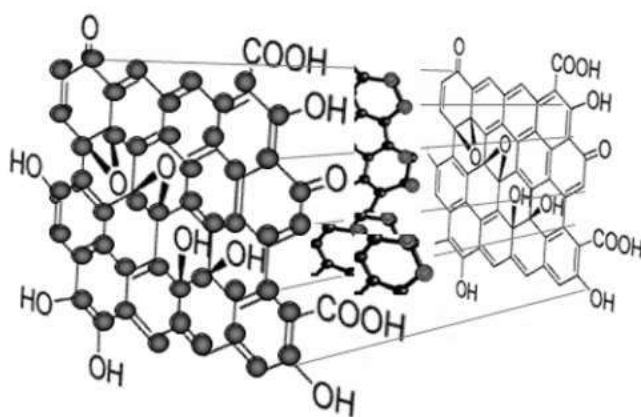


Fig. 2.5. Estructura esquemática de los PCC funcionalizados con oxígeno [55].

En la actualidad, los métodos de síntesis PCC son muy variados. Algunos de ellos consisten en la descomposición de grafito, nanotubos de carbono o carbono activado utilizando ácidos [56]; o también utilizando métodos de corte electroquímicos [57] o de ablación láser [58]. Adicionalmente, se han probado métodos de polimerización de moléculas orgánicas pequeñas [59] o la carbonización de extractos naturales [60] para la formación de PCC, mediante tratamiento hidrotérmico, pirólisis o microondas.

En la Figura 2.6a se ilustra un ejemplo de la polimerización de moléculas pequeñas presentado por Lin y colaboradores [61]. En dicha figura se muestra como los isómeros orto, meta y para del diaminobenceno fueron sometidos a un tratamiento solvotérmico a 180 °C durante 12 h, dando lugar a los productos o-PCC, m-PCC y p-PCC, respectivamente. En la Figura 2.6b, se muestran que las coloraciones de dichos productos y como cambian al ser expuestas a luz UV con una longitud de onda de 365 nm. Se observe que o-PCC emite luz verde, m-PCC luz azul y p-PCC luz roja, lo que destaca como los diferentes isómeros precursores influyen en las propiedades ópticas de los PCC y permite la obtención de emisores fluorescentes de diferentes colores a partir de una misma técnica de síntesis.

La síntesis mediante la carbonización de extractos naturales es particularmente útil, ya que permite emplear productos de desecho como cáscaras, hojas y semillas, lo cual facilita la obtención de nuevos materiales de forma sustentable y económica. Esta se centra en técnicas de bajo impacto ambiental, como el tratamiento hidrotérmico, la pirólisis y el uso de microondas, las cuales evitan productos químicos tóxicos. Estas técnicas transforman residuos orgánicos en PCC bajo condiciones controladas de temperatura y presión. Los materiales de partida incluyen cáscaras de frutas, residuos agrícolas y otros compuestos de carbono renovables, maximizando el aprovechamiento de biomasa residual. La síntesis verde de PCC representa un avance importante hacia la química sustentable. Aprovechar residuos orgánicos reduce el consumo de fuentes no renovables y minimiza el impacto ambiental de los procesos químicos. Esta metodología evita reactivos tóxicos y productos secundarios peligrosos, alineándose con los principios de la química verde y fomentando un ciclo de vida más limpio y eficiente para los PCC. El uso de materiales de desecho no solo hace la síntesis económica, sino que disminuye el impacto en el medio ambiente, apoyando la economía circular. Los PCC producidos mediante síntesis verde presentan propiedades ópticas y de

biocompatibilidad destacadas, lo que los hace adecuados para una variedad de aplicaciones. En biomedicina, se emplean como agentes de bioimagen y transporte de fármacos, debido a su baja toxicidad y alta fluorescencia.

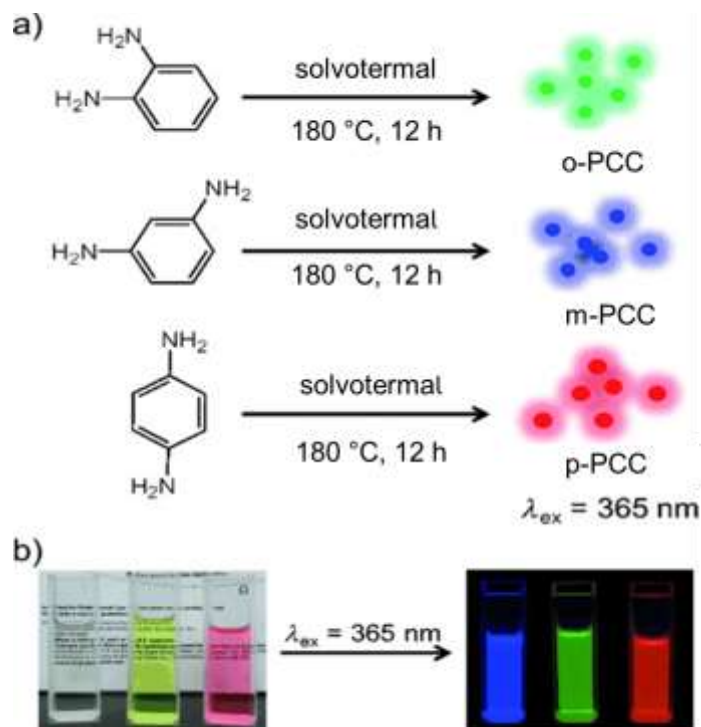


Fig. 2.6. a) Síntesis solvotermal de PCC a partir de los diversos isómeros de diaminobenceno. b) Respuesta fluorescente de los diversos PCC en contacto con luz UV de 365 nm [61].

2.2. Nanopartículas de cobre y sus óxidos.

El cobre es un metal de transición que pertenece al grupo 11 de la tabla periódica, junto con la plata (Ag) y el oro (Au). Es conocido por ser uno de los primeros metales que el ser humano utilizó debido a su maleabilidad y su capacidad para ser trabajado en herramientas y utensilios. Es uno de los mejores conductores eléctricos y térmicos, lo que lo hace ideal para aplicaciones eléctricas como cables y componentes electrónicos. También se ha utilizado para fabricar aleaciones como el latón (cobre y zinc) y el bronce (cobre y estaño). Los estados más comunes son +1 (Cu^+) y +2 (Cu^{2+}). En la Figura 2.7a se presenta un esquema que ilustra los tres estados de oxidación del cobre (0, +1, +2) y los potenciales estándar de reducción asociados a los pares redox formados entre el cobre metálico y sus iones, lo que permite tener parámetros termodinámicos que permitan explicar la reactividad de estas especies. Además, en la Figura 2.7b se muestra un esquema que representa el cobre metálico junto con sus

óxidos Cu_2O y CuO , destacando sus respectivos grupos espaciales: estructuras cúbicas para el Cu ($Fm\bar{3}m$) y el Cu_2O ($Pn\bar{3}m$), y una estructura monoclinica para el CuO ($C2/c$) [62].

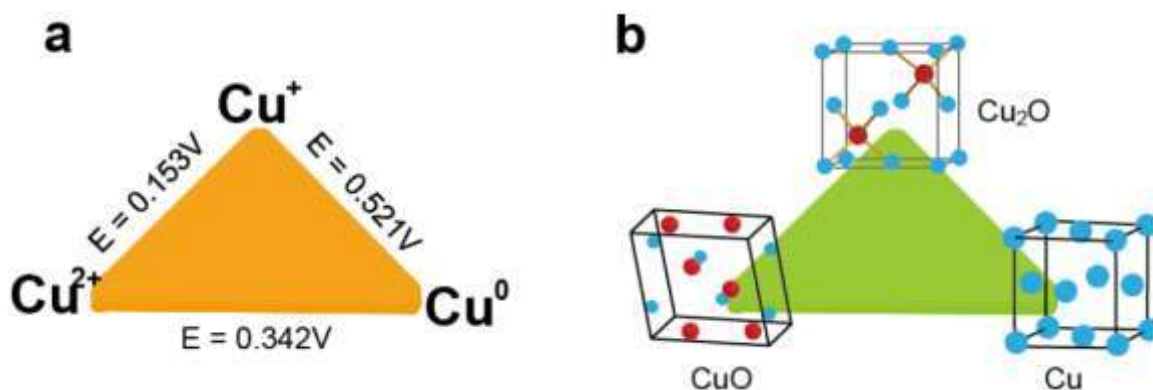


Fig. 2.7. a) Representación de los potenciales estándar de reducción de las especies de Cu y b) la representación de las estructuras cristalinas de los óxidos de cobre y el cobre metálico [62].

El Cu^{2+} es el más estable y es el que normalmente se encuentra en soluciones acuosas. El cobre no reacciona con el agua, pero puede reaccionar con ácidos oxidantes fuertes como el ácido nítrico, produciendo nitrato de cobre y dióxido de nitrógeno. A pesar de ello, el cobre tiene buena resistencia a la corrosión, aunque con el tiempo forma una capa de óxido que protege el metal subyacente. Para poder comprender mejor el efecto del pH en la reactividad de las especies de cobre, se puede representar mejor la reactividad a través de un diagrama de Pourbaix, mostrado en la Figura 2.8. En este diagrama se observa a pH bajo y en un potencial más positivo, el cobre tiende a oxidarse a Cu^{2+} , lo cual indica que en condiciones ácidas y de alto potencial, el cobre es más propenso a disolverse. A medida que el pH aumenta, especialmente en el intervalo entre aproximadamente 6 y 12, se observa la estabilidad de Cu_2O y CuO , lo que significa que, en condiciones ligeramente alcalinas, el cobre forma óxidos protectores que previenen su disolución. En condiciones de pH neutro a alcalino y a potenciales bajos, el cobre metálico (Cu) es estable y menos propenso a corroerse o disolverse.

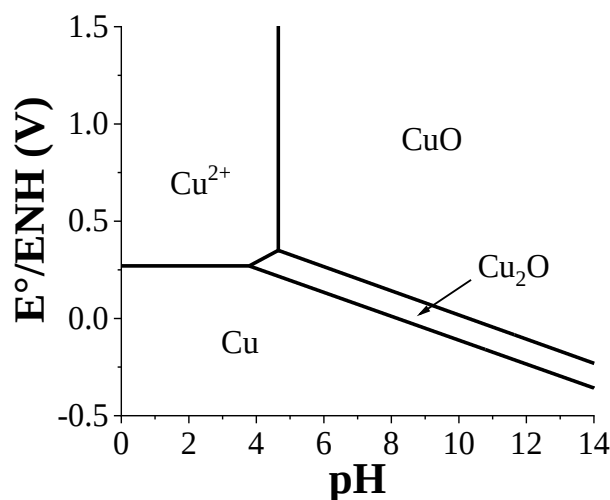


Fig. 2.8. Diagrama de Pourbaix de algunas especies de cobre [63].

En nanotecnología, el cobre se utiliza en la fabricación de nanopartículas, y el óxido de cobre (CuO) es un material de interés en investigaciones debido a sus propiedades catalíticas, semiconductoras y antimicrobianas. Las nanopartículas de cobre ($CuNPs$) son de gran interés en diversas áreas debido a sus propiedades únicas, como su alta conductividad eléctrica, térmica, su capacidad catalítica, y sus propiedades antimicrobianas.

2.1.1. CuO

Las nanopartículas de CuO pueden exhibir una gran variedad de morfologías dependiendo de las condiciones de síntesis, tales como la concentración, temperatura y pH; así como la presencia de surfactantes y templates. Algunas de las morfologías más comúnmente observadas son:

- Nanorodillos y nanoalambres: Típicamente sintetizadas a través de métodos hidrotermales [64], solvotermales [64] y de descomposición térmica [65]. Se caracterizan por tener una alta relación entre su longitud y su diámetro, haciendo que su área superficial aumente y les permita ser aplicados como sensores y catalizadores.
- Nanoplatos y nanoláminas: Son estructuras bidimensionales creadas por control de crecimientos sobre planos cristalinos específicos [66]. Estos materiales son

favorables para aplicaciones en catálisis y supercapacitores debido a sus elevadas áreas superficiales y sus perfiles delgados.

- c) Nanoflores: Son comúnmente sintetizadas empleando métodos hidrotermales y métodos asistidos por microondas; y constan de estructuras tipo pétalos ensambladas como flores [67]. Estas estructuras además de una alta área superficial poseen porosidad, y han sido aplicadas como sensores de gases y supercapacitores.
- d) Nanocubos: Estas estructuras han sido producidas mediante un cuidadoso control de los procesos de nucleación y crecimiento, en presencia de ciertos surfactantes para el control de su morfología [68]. Su forma simétrica es deseable para aplicaciones en catálisis y la elaboración de materiales electrónicos.
- e) Nanopartículas esféricas: Constituyen la morfología más simple posible y suelen ser obtenidas a través de métodos como sol-gel y coprecipitación[69]. Poseen una gran relación superficie-volumen y son ampliamente utilizados en aplicaciones antibacteriales.
- f) Estructuras porosas y huecas: Son formados a partir de templete y de condiciones de reacción específicas, con la posibilidad de tener altas áreas superficiales y poros abiertos [70]. Estos han sido aplicados en catálisis y almacenamiento de energía.
- g) Otras formas complejas (por ejemplo, tornillos [71], cintas [72] y estrellas [71]): Cada una de estas formas puede presentar propiedades únicas, como un transporte de carga mejorado o una actividad catalítica.

2.1.2. Cu_2O

Las nanopartículas de Cu_2O pueden ser sintetizadas a través de diferentes métodos que incluyen técnicas en disolución como reducción química y métodos solvotermales, aunque también es posible obtenerlos por métodos de electrodeposición e irradiación [73]. La química en disolución es ampliamente utilizada debido a que permite un control de la rapidez de nucleación y crecimiento de los sólidos obtenidos a través de orientaciones cristalinas determinadas [74]. Las formas finales y sus correspondientes facetados son determinados por una combinación de factores cinéticos y termodinámicos [75]. Adicionalmente, algunos reactivos como los surfactantes y otros agentes de control morfológico reducen las energías superficiales y la estabilización de ciertas caras facetadas durante el crecimiento del cristal

[76].

El Cu_2O exhibe una variedad de formas basado en los planos cristalinos facetados, lo cual repercute significativamente en sus propiedades [77]. De manera muy general, las partículas obtenidas se pueden clasificar en función del facetado como:

- Facetas de bajo índice: Incluye morfologías como cubos, orientados en los planos (100), octaedros orientados en los planos (111) y también estructuras romboédricas orientados en (110) [78].
- Facetas de alto índice: Estas tienen facetas de alta energía y su síntesis representa un reto de estudio. Las facetas de alta energía correspondientes a los planos (211), (311), (544) y (744) manifiestan mejor actividad catalíticas debido a su alta densidad de pasos atómicos y torceduras, que proporcionan sitios activos para reacciones químicas [78].
- Estructuras huecas y porosas: Estas se obtienen por métodos tradicionales como envejecimiento de Ostwald y el grabado químico. Estas nanopartículas se han aplicado ampliamente en catálisis debido a que manifiestan un incremento significativo del área superficial [79].

Las aplicaciones del Cu_2O en general, se han aplicado en diversas áreas tales como:

- Catálisis: Las facetas de alta energía actúan como sitios activos para catálisis de diversas reacciones como la oxidación de CO [80] y las reacciones de reducción de oxígeno [81].
- Sensores: Las propiedades electrónicas de morfologías específicas de Cu_2O permite su aplicación en la detección de gases como O_2 , CO y NO_2 [77].
- Conversión de energía solar: Se aplican películas delgadas personalizadas de Cu_2O en células solares, con el objetivo de mejorar el rendimiento controlando la exposición de las facetas, la morfología y mejorando la movilidad de los portadores [82].
- Plantillas químicas: El Cu_2O sirve como plantilla para sintetizar nanoestructuras complejas, como jaulas huecas, que tienen aplicaciones potenciales en la creación de nuevos materiales compuestos [83].

Las nanopartículas de Cu_2O se han sintetizado en varias morfologías, cada una de las cuales ofrece propiedades únicas útiles para diferentes aplicaciones. Las morfologías observadas

comúnmente incluyen:

- Nanocubos: Es una de las formas más estudiadas debido a sus facetas uniformes y su gran área de superficie [84]. Estas estructuras se sintetizan típicamente mediante reducción química o métodos hidrotermales y son las preferidas para aplicaciones de fotocátalisis [85] y sensado [86].
- Nanopartículas (esféricas): Se encuentran entre las formas más simples y a menudo se forman por precipitación o reducción química [87]. Su alta relación área de superficie-volumen las hace efectivas en aplicaciones antibacterianas [88] y como fotocatalizadores [89].
- Octaedros: A menudo se producen controlando la cinética de crecimiento en métodos basados en disolución [90]. Estas estructuras exponen facetas cristalinas específicas, que pueden mejorar su rendimiento en aplicaciones catalíticas y electroquímicas [91].
- Nanocables y nanobarras: Estas nanoestructuras unidimensionales tienen relaciones de aspecto elevadas [92], lo que las hace favorables para aplicaciones en sensores y celdas solares debido a sus eficientes propiedades de transporte de carga [93].
- Nanoflores: las estructuras similares a flores o dendríticas se forman mediante el ensamblaje de nanocristales de Cu_2O más pequeños, lo que crea una gran área de superficie y porosidad [94]. Esta morfología es benéfica para aplicaciones en catálisis y detección de gases [94].
- Esferas huecas y estructuras de núcleo-capa: las estructuras huecas de Cu_2O a menudo se sintetizan utilizando plantillas, lo que da como resultado una gran área de superficie con cavidades internas accesibles [95]. Las estructuras de núcleo-capa, donde el Cu_2O sirve como núcleo o como capa, son útiles en fotocátalisis, almacenamiento de energía y administración de fármacos [96].
- Poliedros (cubos truncados, dodecaedros rómbicos): las formas poliédricas se pueden sintetizar controlando cuidadosamente los parámetros de reacción [97]. Estas formas ofrecen facetas expuestas únicas que mejoran la eficiencia y la selectividad catalíticas [97].

La elección de la morfología de las nanopartículas de Cu_2O influye en gran medida en su eficacia en aplicaciones como catálisis, detección y conversión de energía, ya que cada forma proporciona diferentes características de superficie y orientaciones de facetas [98].

2.3. $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$

El clorohidroxido de cobre (II) es un compuesto generalmente de origen mineral que puede cristalizar en diversas fases como atacamita, paratacamita y clinoatacamita. Todos ellos tienen la fórmula $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. Estos sólidos tienen propiedades y aplicaciones interesantes que los permiten ser aplicados en química y ciencia de materiales. Generalmente presentan coloraciones que varían desde el verde hasta el verde azulado.

Los compuestos de $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ son estables en condiciones atmosféricas y pueden ser sintetizados en el laboratorio mediante condiciones suaves, utilizando medios básicos en presencia de iones cloruro. Esta estabilidad se puede analizar mediante el siguiente diagrama de Pourbaix en la Figura 2.9

En la región de potencial positivo y pH bajo, el ion Cu^{2+} es la especie predominante, lo que indica que, en un ambiente ácido y oxidante, el cobre tiende a disolverse. A pH bajo y potencial intermedio, aparece una mezcla de complejos de cloruro de cobre (I) como CuCl_2^- y CuCl_3^{2-} , indicando que en presencia de cloruros el Cu^+ puede formar complejos solubles. En condiciones más alcalinas, el óxido de cobre (Cu_2O) y el óxido cúprico (CuO) son estables, formando capas protectoras que pueden inhibir la corrosión del cobre en estos ambientes. Adicionalmente, en condiciones reductoras (potencial bajo), y a pH bajo o neutro, se observa la estabilidad de sulfuro de cobre (I) (Cu_2S) lo cual sugiere que el azufre puede pasivar la superficie del cobre en medios reductores.

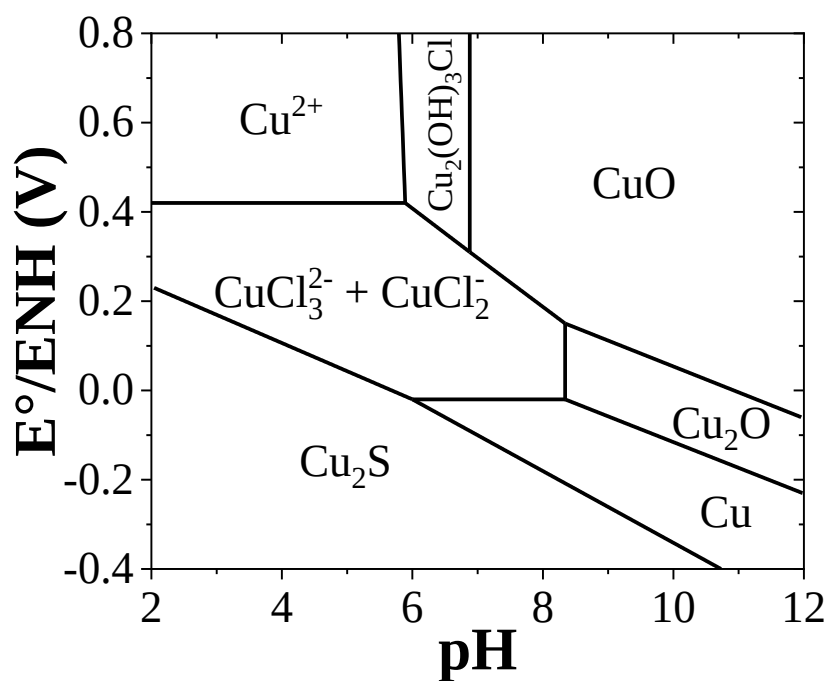


Fig. 2.9. Diagrama de Pourbaix de algunas especies de cobre que incluyen la presencia de sulfuros y cloruros en el medio ($[\text{Cl}^-]=0.5 \text{ mol/L}$). [99].

Los hidroxiclорuros de cobre $[\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}]$ son compuestos polimorfos que incluyen las siguientes fases: botallackita (monoclínica, $P2_1/n$), atacamita (ortorrómbica, $Pnma$) y paratacamita (romboédrica, R) [100]. Estas estructuras pueden observarse en la Figura 2.10. La paratacamita $[\gamma\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}]$ es la fase más estable termodinámicamente [103] y se encuentra comúnmente en la corrosión ambiental de materiales a base de cobre [100]. Por lo tanto, la paratacamita ha sido ampliamente estudiada en artefactos antiguos y utilizada como precursora para sintetizar materiales de óxido de cobre [104,105]. Asimismo, ha ganado interés entre sus polimorfos, donde se ha sintetizado en diferentes formas de micro o nanoestructuras, incluyendo nanopartículas [106], morfologías de flores [107], nanobarras [108] y fractales [109]. Se ha informado que la paratacamita coexiste con los otros hidroxiclорuros de cobre en general y es particularmente interesante por sus propiedades fisicoquímicas, incluida la estabilidad química [110], el comportamiento magnético [111] y las aplicaciones catalíticas [112]. La paratacamita es un material utilizado para varias aplicaciones debido a su fácil preparación.

En un trabajo, el polipirrol dopado con paratacamita (PDPPy) se sintetiza mediante un método químico húmedo, y el análisis electroquímico de PDPPy muestra una excelente capacidad de almacenamiento de hidrógeno y estabilidad [113]. Además, γ - $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ se preparó mediante métodos de cristalización hidrotermal y química húmeda y se utilizó como catalizador para mineralizar compuestos orgánicos aromáticos a través de reacciones de Fenton [102]. En otro estudio, se utilizó un método solvotérmico para sintetizar γ - $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ monofásico, que luego se utilizó para construir una matriz de sensores para identificar múltiples fenoles [112]. Otro trabajo de investigación informó un método general para fabricar materiales superhidrofóbicos sobre sustratos blandos y porosos [114]. El proceso implica tratar los sustratos con γ - $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ cristalino, seguido de un polímero fluorado. De manera similar, la síntesis in situ de nanoflores de $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ha fabricado superficies de madera superhidrofóbicas [107]. Estas superficies de madera superhidrofóbicas se pueden utilizar en la industria de la madera para extender la vida útil de los productos de madera. Recientemente, Du et al. [115] presentaron la síntesis de microesferas de paratacamita después de la precipitación de CuCl_2 en medios básicos. El material exhibe un excelente comportamiento como agente antibacteriano contra *S. aureus* y *E. coli*. Se ha descubierto previamente que la paratacamita y el óxido de cobre coexisten, donde cada fase actúa como precursora de la otra [106,116]. La transformación mutua durante la síntesis es un descubrimiento importante que resalta la naturaleza dinámica de estos materiales y su potencial para numerosas aplicaciones.

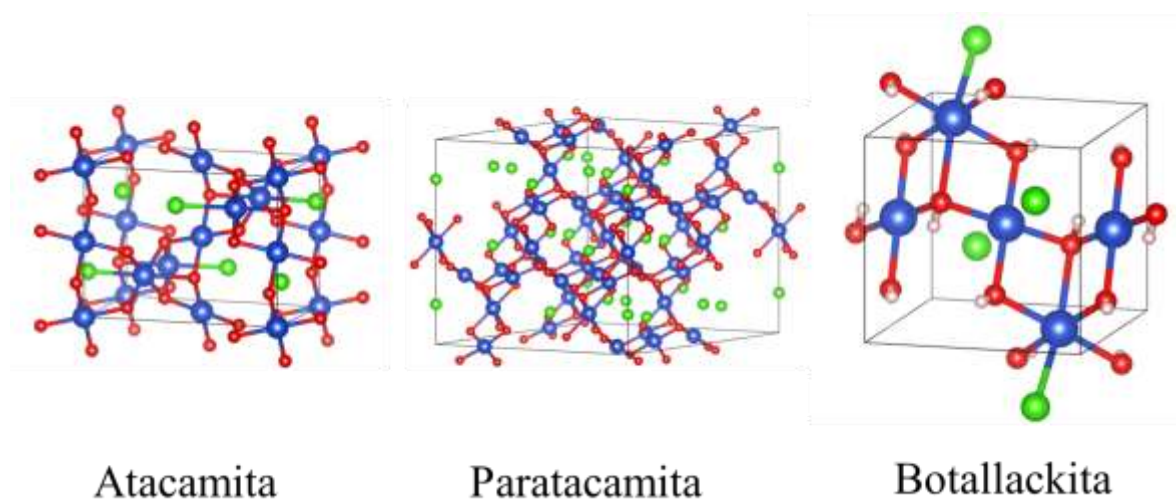


Fig. 2.10. Celdas unitarias de los polimorfos del $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ [100].

2.4. Materiales compuestos de óxido de cobre y carbono

Los nanocompuestos de carbono y óxido de cobre son materiales avanzados con propiedades únicas, ideales para aplicaciones ambientales y de biocompatibilidad [100]. Combinan la alta reactividad y estabilidad de los óxidos de cobre, como el CuO y el Cu₂O, con las propiedades versátiles del carbono, ya sea en forma de grafeno o nanotubos de carbono.

Particularmente, los nanomateriales adornados con grafeno comprenden un componente esencial de una amplia gama de dispositivos en los que los nanocompuestos de óxido de cobre basados en grafeno han ganado una atención significativa en los últimos años[101]. Los óxidos de cobre (CuO y Cu₂O) son semiconductores con propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas distintivas. Su abundancia en la tierra, bajo costo, banda prohibida estrecha, alto coeficiente de absorción y baja toxicidad de los óxidos de cobre son solo algunas ventajas clave. CuO es superior a Cu₂O en aplicaciones de conmutación óptica debido a su banda prohibida más estrecha [102]. Por lo tanto, la integración de grafeno con óxidos de cobre hace que los nanocompuestos resultantes sean mucho más valiosos para diversas aplicaciones. No es sorprendente que se haya considerado una amplia gama de técnicas de síntesis y procesamiento prometedoras, centrándose en múltiples aplicaciones como sensores, almacenamiento de energía, recolección y electrocatálisis.

Algunos de estos compuestos se han sintetizado por diversos métodos, los cuales se pueden agrupar en los siguientes tipos:

- **Síntesis hidrotermal o solvotermal:** En este método, se disuelven los precursores de cobre en agua o en un solvente, junto con materiales de carbono como óxido de grafeno, y la mezcla se somete a temperaturas y presiones elevadas en un autoclave. Esto genera partículas de óxido de cobre que pueden nucleares sobre la superficie del material de carbono, creando un nanocompuesto. La temperatura y tiempo pueden ajustarse para controlar la morfología del nanocompuesto [103].
- **Reducción química en presencia de carbono:** En este enfoque, se usa un agente reductor (como ácido ascórbico o borohidruro de sodio) para reducir sales de cobre en presencia de materiales de carbono. Esto permite depositar nanopartículas de óxido de cobre sobre superficies de grafeno, grafito o nanotubos. Los parámetros de

reacción, como la concentración de precursores y el tiempo de reacción, se pueden ajustar para controlar el tamaño y distribución de las partículas [104].

- **Depósito químico en fase vapor:** Aunque es más común para síntesis de materiales de carbono, este método también puede utilizarse para depositar óxidos metálicos sobre sustratos de carbono. En este caso, un precursor de cobre en fase gaseosa se descompone a alta temperatura sobre un sustrato de carbono, formando óxido de cobre. Este método es útil para aplicaciones que requieren una capa delgada de óxido de cobre sobre una superficie de carbono [105].
- **Síntesis electroquímica:** Aquí se emplea un electrodo de carbono y un electrolito que contiene una sal de cobre. Al aplicar un potencial eléctrico, se deposita óxido de cobre sobre el material de carbono. Este método permite un control preciso de la cantidad de óxido de cobre depositado y es particularmente útil para aplicaciones en dispositivos electroquímicos [106].
- **Método de precipitación controlada:** Se basa en mezclar un precursor de cobre y una fuente de OH⁻ (como NaOH o KOH) en presencia de carbono. Esto provoca la precipitación de hidróxido de cobre, que puede deshidratarse y transformarse en óxido de cobre durante un tratamiento térmico. Este método es fácil de realizar y adecuado para la síntesis a bajas temperaturas [107].

2.5. Contaminantes ambientales

La presencia de colorantes en cuerpos de agua y el ambiente representa un desafío significativo en términos de contaminación, debido a sus propiedades químicas persistentes y sus efectos tóxicos. Entre los colorantes de mayor interés en el ámbito de la remediación ambiental se encuentran el índigo carmín y el azul de metileno. El índigo carmín es un colorante orgánico utilizado comúnmente en la industria textil y alimentaria, conocido por su característico color azul profundo. Aunque su uso en pequeñas cantidades es seguro, la acumulación de residuos de índigo carmín en cuerpos de agua puede afectar negativamente a organismos acuáticos, ya que este colorante reduce la penetración de la luz solar, afectando la fotosíntesis y, en consecuencia, la cadena alimentaria acuática. Además, los subproductos de su degradación en condiciones anaeróbicas pueden llegar a ser tóxicos.

Por otro lado, el azul de metileno es un colorante sintético ampliamente empleado en medicina, biología y química. En bajas concentraciones, se utiliza para tratar ciertas enfermedades, pero su vertido en el ambiente genera un riesgo, especialmente para la vida acuática y la salud humana. Este compuesto puede inducir daños a nivel celular en los organismos acuáticos al generar especies reactivas de oxígeno, desencadenando estrés oxidativo. Por su estabilidad química y solubilidad en agua, el azul de metileno es resistente a la degradación natural, por lo que su eliminación de aguas residuales representa un reto considerable.

El yodo, aunque menos comúnmente considerado en el contexto de colorantes, es otro elemento cuya presencia en el ambiente puede ser problemática. Este halógeno es esencial para el funcionamiento del cuerpo humano en pequeñas cantidades, pero en concentraciones elevadas puede actuar como contaminante en fuentes de agua. En ciertas condiciones, el yodo puede reaccionar con materia orgánica para formar compuestos organoyodados, los cuales pueden ser tóxicos y tienen efectos bioacumulativos. Por lo tanto, la remoción de yodo de aguas residuales es necesaria para evitar su acumulación en el ambiente y posibles efectos negativos en la salud pública. Tanto el índigo carmín y el azul de metileno, como el yodo en exceso, requieren métodos de tratamiento específicos en las plantas de tratamiento de aguas residuales, como la oxidación avanzada o el uso de materiales adsorbentes, para asegurar que sean eliminados de forma eficiente y sostenible.

2.5.1. Fotocatálisis

La fotocatálisis es un proceso en el que un material denominado fotocatalizador, utiliza la energía de la luz, la cual generalmente es UV o visible para poder activar reacciones químicas. Durante la fotocatálisis, el fotocatalizador absorbe luz y genera pares de electrón-hueco que, al interactuar con moléculas en la superficie o proximidad del material, generan especies reactivas como radicales libres. Estas especies son capaces de transformar compuestos presentes en el entorno, un fenómeno que ha captado gran interés por su potencial en aplicaciones como la descontaminación ambiental, la producción de hidrógeno y la degradación de contaminantes orgánicos.

La fotocatálisis consta de una etapa inicial de absorción de luz, en la al ser irradiada sobre el fotocatalizador genera un par electrón-hueco (e^-/h^+) al excitar un electrón en la banda de

valencia, el cual se transfiere a la banda de conducción, dejando un hueco positivo en la banda de valencia.

Posteriormente, se realiza una separación de cargas, en la que los electrones y huecos migran a la superficie del fotocatalizador, donde interactúan con moléculas adsorbidas (como agua y oxígeno). Si no se recombinan, pueden inducir reacciones químicas útiles. Los pares electrón-hueco activan radicales como el hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) y el superóxido (O_2^-), que son altamente reactivos. Estos radicales, en contacto con contaminantes orgánicos, pueden descomponerlos en productos menos tóxicos o inofensivos. El hueco (h^+) actúa como agente oxidante y el electrón (e^-) como agente reductor, permitiendo la oxidación de moléculas en la superficie del fotocatalizador o la reducción de otras. Esto es útil en procesos de descontaminación, donde los contaminantes se transforman en productos inocuos como CO_2 y H_2O . Este mecanismo se esquematiza brevemente en la Figura 2.11

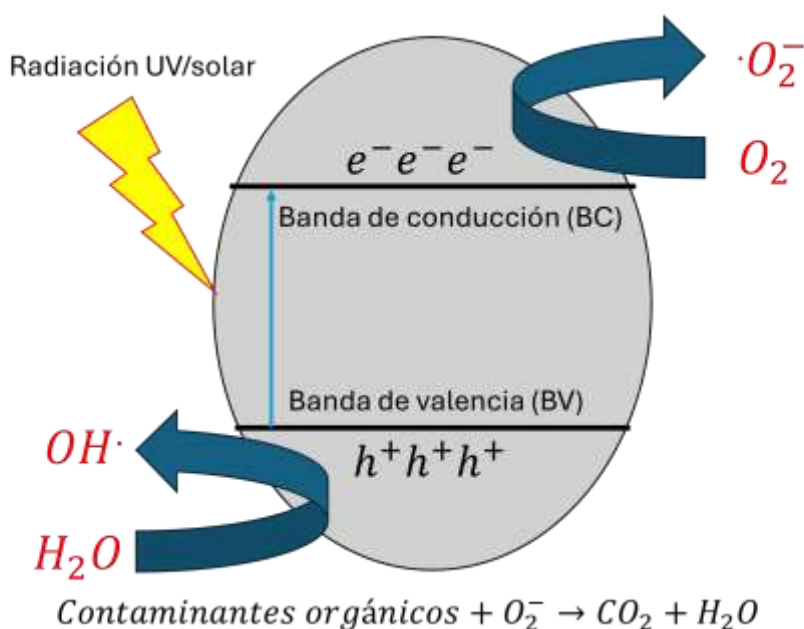


Fig. 2.11. Mecanismo general de una reacción fotocatalítica [108].

La fotocatálisis heterogénea se basa en la teoría de bandas de los semiconductores, materiales con una banda de valencia poblada de electrones y una banda de conducción vacía, entre las cuales existe una "brecha de energía" o *band gap*. Esta brecha energética es clave, ya que los electrones pueden saltar de la banda de valencia a la banda de conducción cuando el material recibe energía en forma de luz o calor. Este proceso de transferencia permite a los

semiconductores generar especies reactivas al ser excitados.

La capacidad de un fotocatalizador para absorber luz y generar pares electrón-hueco depende de su *band gap*. Materiales con una brecha menor a 5 eV son semiconductores y, al ser irradiados, sus electrones pueden excitarse y participar en reacciones de fotocatálisis. En cambio, los materiales que requieren mayores energías para realizar la transferencia de electrones se clasifican como aislantes y no son aptos para procesos fotocatalíticos.

La fotocatálisis es utilizada en la degradación de compuestos tóxicos presentes en agua, tales como tintes y pesticidas; así como en la degradación de compuestos orgánicos volátiles presentes en el aire.

2.5.2. Adsorción

La adsorción es un fenómeno en el cual las moléculas de un gas o un líquido se adhieren a la superficie de un sólido. En contraste con la absorción, en la que el material se dispersa en el volumen de la sustancia que lo capta, la adsorción es un proceso de superficie. La adsorción se puede clasificar en dos tipos:

- **Adsorción física (fisisorción):** Es un tipo de adsorción reversible y de baja energía donde las moléculas se adhieren a la superficie mediante fuerzas de van der Waals. No implica cambios químicos en la molécula adsorbida ni en la superficie del adsorbente. Ocurre típicamente a bajas temperaturas, y el proceso se puede revertir con facilidad al aumentar la temperatura.
- **Adsorción química (quimisorción):** Involucra la formación de enlaces químicos entre la superficie del adsorbente y las moléculas adsorbidas. Es generalmente un proceso irreversible, ya que los enlaces químicos son más fuertes que las fuerzas de van der Waals. Suele ocurrir a temperaturas más altas en comparación con la fisisorción.

3. Metodología experimental

3.1. Exfoliación de grafito por molienda de bolas

3.1.1. Sin aditivos

En un primer experimento, se midieron 0.5 g de grafito y se colocaron en un contenedor de plástico de 70 mL con 10 bolas de acero inoxidable de 11 mm. Dicho contenedor se colocó en un molino de bolas horizontal girando a 500 rpm durante 1 h. El procedimiento se repitió en varios periodos (2 h, 3h y 4h). Los sólidos obtenidos se recuperaron y se guardaron en viales de plástico con agua desmineralizada.

Otro experimento consistió en medir 0.5 g de grafito (hojuelas, 99%, tamiz -325) y 0.1 g de detergente comercial aniónico. Los polvos se colocaron en un contenedor de plástico de 70 mL con 10 bolas de acero inoxidable de 11 mm y 30 mL de agua, después el contenedor se colocó en un molino de bolas horizontal girando a 500 rpm durante 1 h. El procedimiento se repitió en varios periodos (2h, 3h, 4h). Los sólidos obtenidos se recuperaron y se guardaron en viales de plástico con agua desmineralizada.

Posteriormente, en un tercer experimento se midieron 0.5 g de grafito y 0.1 g de NaOH (escamas grado reactivo, Meyer). Se colocaron en un contenedor de plástico de 70 mL con 10 bolas de acero inoxidable de 11 mm y 30 mL de etanol. Dicho contenedor se colocó en un molino de bolas horizontal girando a 500 rpm durante 3 h. Se realizó una molienda extra de 6 h con las mismas cantidades descritas.

De manera similar, se evaluó el efecto del aditivo KCl, en donde se midieron 0.5 g de grafito y 0.1 g de KCl (grado reactivo, Meyer). Los polvos se colocaron en un contenedor de plástico de 70 mL con 10 bolas de acero inoxidable de 11 mm y 30 mL de agua. Dicho contenedor se colocó en un molino de bolas horizontal girando a 500 rpm durante 1 h.

Los estudios de espectroscopía infrarroja FTIR se realizaron en un equipo Bruker Tensor 27. Las muestras se analizaron como pastillas mezclando las muestras secas con KBr. Se analizaron en un intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} con un total de 32 barridos.

Los análisis de microscopía electrónica de barrido se realizaron en un microscopio JEOL JSM 7600F FEG SEM. Los estudios de difracción de rayos-X (DRX) se efectuaron en un difractómetro Bruker modelo D8-Advance que trabaja a 40 kV. Se analizaron en un rango angular de 20-70°, a un tiempo por paso de 1.5 s y un incremento de 0.020°.

3.1.2 Exfoliación de grafito por molienda de bolas con detergente.

En un primer experimento, se midieron 0.5 g de grafito y 0.1 g de detergente comercial aniónico. Los polvos se colocaron en un contenedor de plástico de 70 mL con 10 bolas de acero inoxidable de 11 mm y 30 mL de agua, después el contenedor se colocó en un molino de bolas horizontal girando a 500 rpm durante 4 h. Los sólidos obtenidos se lavaron 3 veces con agua y centrifugación a 5000 rpm.

3.1.3. Exfoliación con sales de cobre

Se estudió la adición de sales de Cu(II) con una serie de experimentos. El primero de estos, consistió en medir 0.5 g de grafito colocaron en un contenedor de plástico de 70 mL con 10 bolas de acero inoxidable de 11 mm para una posterior molienda de bolas horizontal de 250 rpm durante 4 h. Dicha muestra se lavó con HCl 0.1 mol L⁻¹ y con agua destilada para secarse posteriormente a 60 °C durante 2 h. En otro experimento, se midieron 0.5 g de grafito y 3.90 g de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, colocándose en un contenedor de plástico de 70 mL para luego realizar la molienda mecánica en las mismas condiciones previamente mencionadas. La muestra se lavó en las mismas condiciones previamente mencionadas.

Posteriormente, en una serie de experimentos se optó por realizar la molienda mecánica en presencia de Cu(II) y de PVP, los cuales se muestran en la Tabla 3.1. Todos los sólidos obtenidos fueron lavados con agua destilada y con centrifugación (4000 rpm) y secados a 60 °C durante 2 horas.

Tabla 3.1. Experimentos realizados de molienda mecánica en presencia de Cu(II) previos a la reducción química

Experimento	m_{Grafito} (g)	$m_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}$ (g)	m_{PVP} (g)	No. bolas	Tiempo (h)	$V_{\text{H}_2\text{O}}$ (mL)	r_{molienda} (rpm)
1	0.5000	0.1040	0.0100	10 (acero)	3	30	400
2	0.5000	0.1040	0.0100	18 (ZrO ₂)	3	30	400
3	0.5026	0.1158	0.0135	18 (ZrO ₂)	6	30	400
4	0.5000	1.1640	0.1320	5 (ZrO ₂)	9	30	400
5	0.5000	0.1190	0.0130	5 (ZrO ₂)	5	30	400
6	0.5000	1.1640	0.1320	5 (ZrO ₂)	9	30	400

3.1.4. Formación de partículas de Cu₂O por reducción química sobre grafito exfoliado

Con la finalidad de obtener partículas de Cu₂O, se añadió como agente reductor a algunas de las muestras de los productos obtenidos en la serie de experimentos reportados en la Tabla 3.1. A los productos obtenidos de los experimentos 1-3 se les añadió 0.0100 g de NaBH₄ en presencia de 30 mL de H₂O, y posteriormente se mezclaron por agitación magnética durante 1 h. Al producto obtenido del experimento 5, se le añadió una mezcla de 0.0130 g de PVP y 0.0100 g de NaBH₄ bajo agitación magnética durante 1 h en 30 mL de agua destilada.

3.1.5. Exfoliación a tiempos de molienda prolongados

Se mezclaron 0.2 g de grafito, 0.1 g de PVP, 1.553 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0.811 g de NaOH y 45 mL de agua en un contenedor de 60 mL con 5 bolas de ZrO_2 . Esta mezcla se trató en el molino de bolas horizontal durante 24 h a 600 rpm. Dicho contenido secó durante 8 horas en un horno a 60 °C, analizándose los polvos por MEB y DRX.

Posteriormente, se repitió esta misma molienda sin efectuar el secado a 60 °C, colocando la suspensión en la autoclave de teflón con 20 mL de etanol. El recipiente fue sellado a presión y se calentó a 100 °C durante 30 min.

3.1.6. Preparación de partículas de CuO sobre grafito ondulado

Se mezclaron 0.2 g de grafito, 0.1 g de PVP, 1.553 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0.811 g de NaOH y 45 mL de agua en un contenedor de 60 mL con 5 bolas de ZrO_2 . Esta mezcla se trató en el molino de bolas horizontal durante 24 h a 600 rpm. Dicho contenido secó durante 8 horas en un horno a 60 °C, analizándose los polvos por UV-Vis, MEB, DRX, MET, espectroscopía Raman y por adsorción de N₂.

3.1.7. Adsorción de azul de metileno y yodo en CuO/grafito con morfología ondulada

Para realizar las pruebas con azul de metileno se tomaron 23 mg de CuO/grafito con estructura ondulada previamente secado a 60 °C durante 1 h. Este sólido fue dispersado en 25 mL de una disolución de azul de metileno 1.5×10^{-5} mol/L. Posteriormente, a esta mezcla se le añadieron 7 mg de NaBH₄ para mejorar la capacidad de adsorción del sólido bajo agitación y una exposición a una lámpara UV de 20 W. Cada determinado tiempo, se tomaron alícuotas de 1 mL de la suspensión, las cuales se centrifugaban a 6000 rpm durante 1 min. Posteriormente, estas alícuotas separadas se analizaron mediante espectroscopía UV-Vis en un intervalo entre 800 y 200 nm.

3.1.8. Obtención y caracterización de los hidroxiclорuros de cobre

Se disolvieron 1.0584 g de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ con 45 mL de agua desionizada en un vaso de precipitados de 100 mL bajo agitación magnética. Posteriormente, se añadieron 0.1 g de PVP hasta su completa disolución. Luego, se adicionaron 0.4697 g de NaBH₄ bajo agitación durante 5 min. Finalmente, se adiciona la mezcla en un contenedor de molienda con 5 bolas de ZrO₂ y se hacen rotar durante 24 h a 300 rpm.

Transcurrido ese tiempo las muestras se tratan por centrifugación para analizar el sobrenadante y el precipitado a diferentes velocidades. Adicionalmente, las muestras son lavadas 10 veces con agua destilada por centrifugación a 12000 rpm durante ciclos de 5 min. Finalmente, las muestras se secan en un horno a 60 °C durante 8 h para posteriormente ser analizadas.

3.2. Síntesis solvotermal de nanomateriales

3.2.1. Obtención de GO con oxidantes fuertes

Con base en el método de oxidación publicado por Piao [109], se realizó un método de obtención de GO con oxidantes fuertes similar al método tradicional de Hummers. Se mezclaron 1.5 g de grafito, 0.9 mL de H₃PO₄, 0.95 g de (NH₄)₂S₂O₈ y 40 mL de H₂SO₄ concentrado en un vaso de precipitados bajo agitación magnética hasta alcanzar 100 °C durante 5 h. Posteriormente, se filtró el sólido y se lavó con agua destilada. El sobrenadante

no filtrado se recuperó y analizó.

El sólido filtrado después de secarse al vacío se mezcló en un matraz de bola de 250 mL con 20 mg de KMnO_4 y 40 mL de H_2SO_4 concentrado en un baño de hielo a $0\text{ }^\circ\text{C}$. Se dejó en reposo durante 2 h y posteriormente se calentó bajo agitación durante 4 h a $70\text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente, se agregó H_2O_2 al 3% hasta completar efervescencia en la disolución, para luego dejarse enfriar toda la noche.

El sólido obtenido se filtró y se lavó con una disolución de HCl (1:10), secándose a $60\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h. Posteriormente, se mezclaron 0.250 g de sólido seco con 250 mL de una disolución de HNO_3 8 M en un matraz de bola de 250 mL para calentamiento a reflujo ($100\text{ }^\circ\text{C}$) durante 1 h.



Fig. 3.1. Sistema de reflujo utilizado para la oxidación de grafito.

3.2.1 Síntesis solvotermal de partículas de Cu_2O en grafito

Con base en el procedimiento reportado por Liu y colaboradores [110], se realizaron algunos procedimientos solvotermales. En un primer experimento, se mezcló 0.2 g de grafito, 40 mL de agua destilada y 40 mL de etanol en un vaso de precipitados con una sonicación de 30

min. En otro recipiente se mezclaron 0.1 g de PVP con 5 mL de agua destilada, añadiéndose adicionalmente 1.5502 g de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ y 0.8001 g de NaOH. El contenido de ambos recipientes se combinó en una autoclave de teflón de 100 mL. Este recipiente con la mezcla se calentó hasta 130 °C y se mantuvo a esa temperatura durante 3 horas. La mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente y el sólido resultante se lavó tres veces con agua y centrifugación a 4000 rpm.

En un segundo experimento, se mezclaron 0.2 g de grafito, 20 mL de agua destilada y 20 mL de etanol en un vaso de precipitados con una sonicación de 60 minutos. En otro recipiente se mezclaron 0.2 g de PVP con 5 mL de agua destilada, añadiéndose adicionalmente 1.5502 g de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ y 10 ml de agua destilada adicional. El contenido de ambos recipientes se combinó en una autoclave de teflón de 100 mL. Este recipiente con la mezcla se calentó hasta 100 °C y se mantuvo a esa temperatura durante 30 minutos. La mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente y el sólido resultante se lavó tres veces con agua y centrifugación a 4000 rpm. Posteriormente, dicha mezcla se suspendió en 40 mL y se mezcló con 0.1336 g de $NaBH_4$ bajo agitación durante 1 h.

3.2.2. Envejecimiento de partículas producidas por síntesis solvotermal.

Al replicar el experimento anterior para la obtención de láminas de grafito *ondulado*, se guardó dicha muestra sin realizar el secado final a 100°C, almacenándose en un vaso de precipitados en condiciones oscuras a una temperatura ambiente promedio de 35°C. Después de 30 días de ser guardada, se observó que la muestra se secó completamente. Dicha muestra obtenida fue analizada por MEB, DRX y UV Vis.

3.3.1 Exploración de la detección de pH, la actividad no hemolítica y las propiedades termoluminiscentes en cáscaras de *Citrus limetta*

La cáscara de Citrus limetta se limpió, se secó y se trituyó hasta obtener un polvo uniforme. En concreto, se colocaron 0,21 g de cáscara seca, 4 ml de PEG y 1 ml de agua desionizada en un autoclave y se calentaron a temperaturas controladas (170-185 °C) durante 8 y 24 h.

Los PCC se caracterizaron utilizando diversas técnicas, entre ellas espectroscopia UV-Vis (VELAB VE-5100UV), difracción de rayos X (XRD, Bruker D8 Advanced DAVINCI), espectroscopia infrarroja (FTIR, Bruker Tensor 27), microscopía electrónica de transmisión (TEM, JEOL JEM 2100), análisis fototérmico (láser con una longitud de onda de 808 nm, cámara térmica TESTO 875) y evaluación de la emisión de fotoluminiscencia (PL) (lector de microplacas multimodo Varioskan™ LUX).

Se utilizaron 5 µL de PCC disueltos en 100 µL de agua desionizada y tamponados con pH de 4 a 11 para la detección de pH, con una emisión evaluada a 350 nm utilizando el mismo lector de microplacas. La prueba de hemólisis también se evaluó utilizando una mezcla al 1% de eritrocitos mezclados con solución salina a base de fosfato pH 7 y varias concentraciones de PCC (6,25, 12,5, 25, 50, 50, 100 µg/mL) incubadas durante 1 h a 37°C con 5% de CO₂ y humedad constante. Finalmente, la lectura de absorbancia a 405 nm Triton 10% se utilizó como control positivo para hemólisis.

La cáscara de *Citrus reticulata* se limpió, secó y trituró hasta obtener un polvo uniforme. Específicamente, 0,21 g de cáscara seca, 4 mL de PEG y 1 mL de agua desionizada se colocaron en un autoclave y se calentaron a temperaturas controladas (170–185 °C) durante 8 y 24 h. El mismo proceso se repitió en la cáscara de *Eriobotrya japonica*. Los PCC se caracterizaron utilizando varias técnicas, incluida la espectroscopia UV-Vis (VELAB VE-5100UV), difracción de rayos X (XRD, Bruker D8 Advanced DAVINCI), espectroscopia infrarroja (FTIR, Bruker Tensor 27), microscopía electrónica de transmisión (TEM, JEOL JEM 2100), análisis fototérmico (láser con una longitud de onda de 808 nm, cámara térmica TESTO 875) y evaluación de la emisión de fotoluminiscencia (PL) (lector de microplacas multimodo Varioskan™ LUX).

4. Resultados

En esta sección del documento se describen los experimentos realizados en dos grandes subdivisiones referentes tanto a la molienda mecánica de bolas para la exfoliación y decoración del nanomaterial de grafeno y a las diferentes condiciones hidrotermales para la obtención del nanomaterial puntos cuánticos de carbono.

La primera de estas etapas se subdividió en tres partes; la molienda de bolas para la exfoliación de grafito en diferentes condiciones tales como: efecto del tiempo y presencia de aditivos. La segunda parte se refiere a la exfoliación de grafito empleando sales de cobre y la tercera parte a la coexistencia de grafeno con pequeñas partículas de óxido de cobre.

En lo que se refiere a la segunda gran parte de este trabajo, esta fue subdividida de acuerdo con los resultados obtenidos de la eficiencia en preparación y propiedades de los puntos cuánticos de carbono derivados de la descomposición de biomasa.

4.1. Exfoliación de grafito por molienda de bolas

4.1.1. Sin aditivos

Primeramente, se analizó el grafito comercial, el cual fue la materia prima en esta sección, mediante las técnicas espectroscopía de infrarrojo (FTIR), difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB). En el análisis FTIR (Fig 1a) se observan las siguientes bandas en 3420 cm^{-1} la cual es intensa perteneciente a los enlaces $O - H$ del agua y grupos funcionales de alcoholes. Se observa también una banda a 1200 cm^{-1} característica de los enlaces $C - O$ que puede ser atribuida a la formación de alcoholes o éteres. Las bandas observadas a 1562 y 1638 cm^{-1} corresponden a los enlaces $C=C$ y $C-C$ respectivamente. Se observaron experimentos similares en la eliminación de $Pb(II)$ y $Cu(II)$ utilizando estiércol de cabra como adsorbente para la eliminación de plomo de una solución acuosa y aserrín de carbón Randu para la síntesis de carbón activado a través de la activación química de KOH , para la adsorción del colorante violeta de metilo en el agua, respectivamente [111].

Se efectuaron experimentos de medición por difracción de rayos X, de los polvos de grafito (Fig. 1b), se aprecian dos picos característicos del carbón en valores de 2θ de 26.6° y 54.7° ,

que confirman la naturaleza de los polvos con base en los datos cristalográficos reportados en JCPDS 99-101-2030.

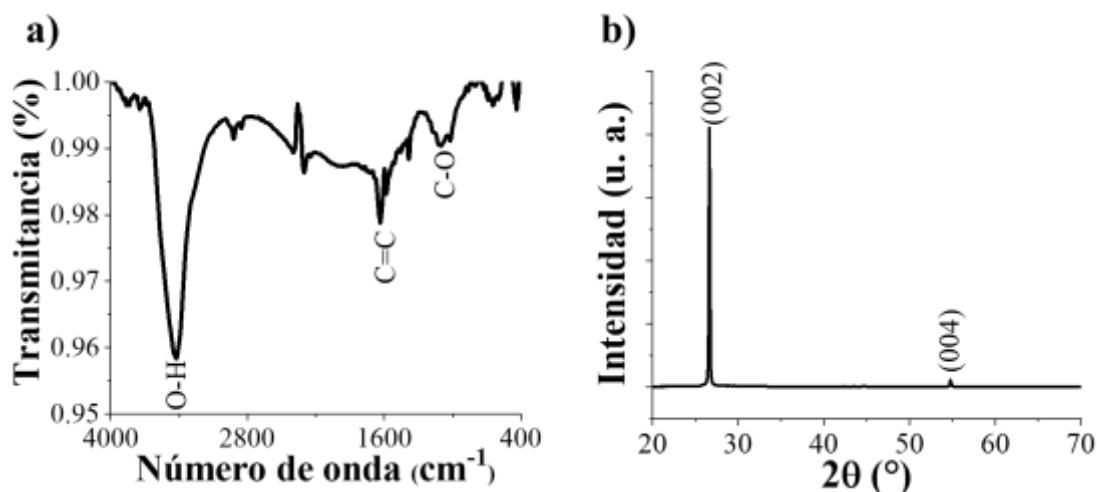


Fig. 4.1. a) Espectro de infrarrojo FTIR de una pastilla de grafito comercial y b) su patrón de difracción de rayos de X.

La Fig. 2a-b presenta el análisis microestructural del grafito comercial realizado por medio de microscopía electrónica de barrido, en donde se observan algunas partículas con distintos tamaños que alcanzan los 30 μm , cada agregado contiene una gran cantidad de estructuras laminares apiladas (ver Fig. 2b). El análisis químico efectuado por EDS (Fig. 3), confirma que las partículas tienen una composición mayoritaria de carbono, aunque aparece una pequeña cantidad de oxígeno atribuida a pequeñas cantidades de agua que adsorbió el grafito durante el procesamiento y que prueba la presencia de los grupos funcionales en el espectro de FTIR. No obstante, esta cantidad de grupos -OH presentes puede ser favorable para la posterior obtención del óxido de grafeno. También aparece el elemento cobre debido a la composición del portamuestras utilizado.

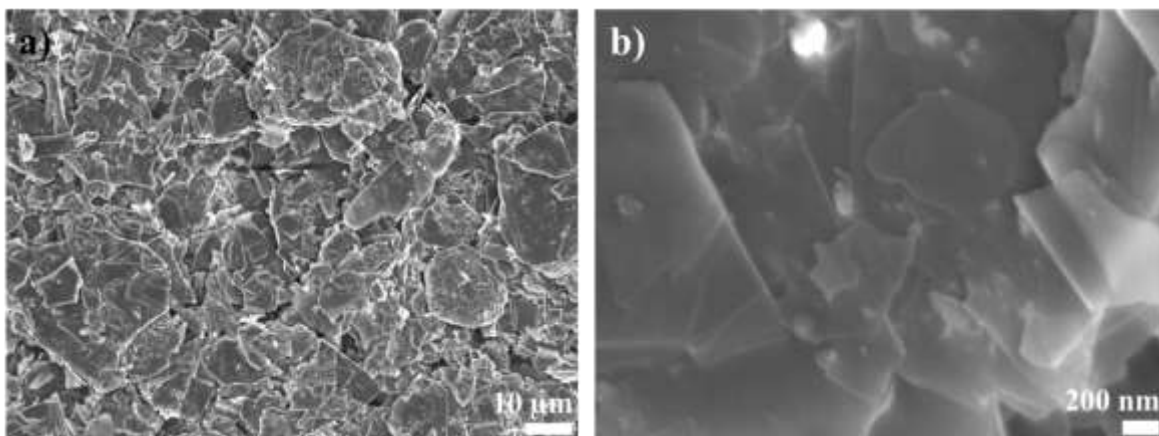


Fig. 4.2. a) Micrografía electrónica de barrido del grafito comercial registrada a 1000 X, y b) 40000 X.

El análisis químico efectuado por EDS (Fig. 3), confirma que las partículas tienen una composición mayoritaria de carbono, aunque aparece una pequeña cantidad de oxígeno atribuida a pequeñas cantidades de agua que adsorbió el grafito durante el procesamiento. Esta cantidad de grupos -OH presentes puede ser favorable para la posterior obtención del óxido de grafeno. También aparece el elemento cobre debido a la composición del portamuestras utilizado.

Al efectuarse una molienda por 3 y 6 h en condiciones anhidras, se observa una dispersión de las partículas y un incremento en su tamaño hasta 40 µm (ver Fig. 4a-b, 1000 X). Esto se debe a que en la molienda de bolas horizontal predominan fuerzas de exfoliación que hacen que las láminas de grafito por partícula se separen y también a la presencia de fuerzas de impacto que hacen que las partículas sean más planas y agregadas [112]. Dichas propiedades coinciden con la naturaleza frágil del grafito [113].

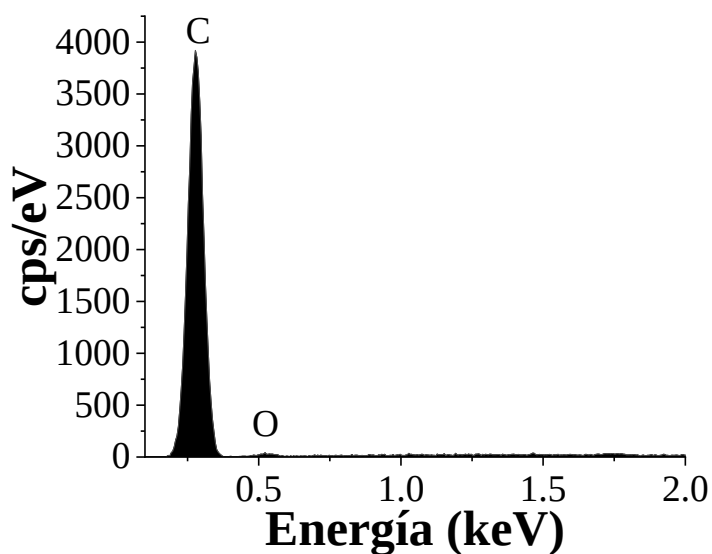


Fig. 4.3. Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS) de la muestra de grafito comercial.

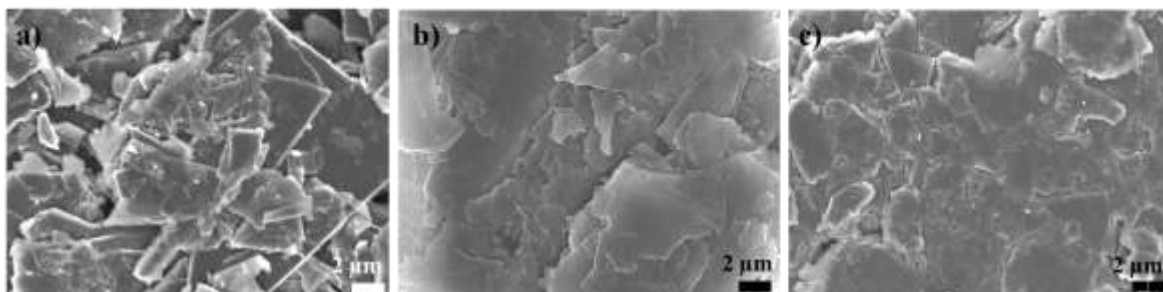


Fig. 4.4. Micrografías de MEB del grafito, a) antes de molienda, b) luego de 3 h de molienda, y c) 6 h.

Las imágenes fueron registradas a mayores aumentos en donde es posible observar como es que el número de láminas apiladas por partícula comienza a disminuir al transcurrir el tiempo de molienda (Fig. 5). La flecha negra indica la transparencia generada en las estructuras lo que indica que cada hojuela se compone de capas individuales de grafito [114], en donde es posible observar un mayor aplanamiento de las partículas y la agregación entre ellas. La escala corresponde a 100 nm y la transparencia de las hojas indica estar cerca de estas dimensiones. Esto se debe a que en la molienda de bolas horizontal predominan fuerzas de exfoliación que hacen que las láminas de grafito por partícula se separen y también a la presencia de fuerzas de impacto que aplanan a las partículas de carbón.

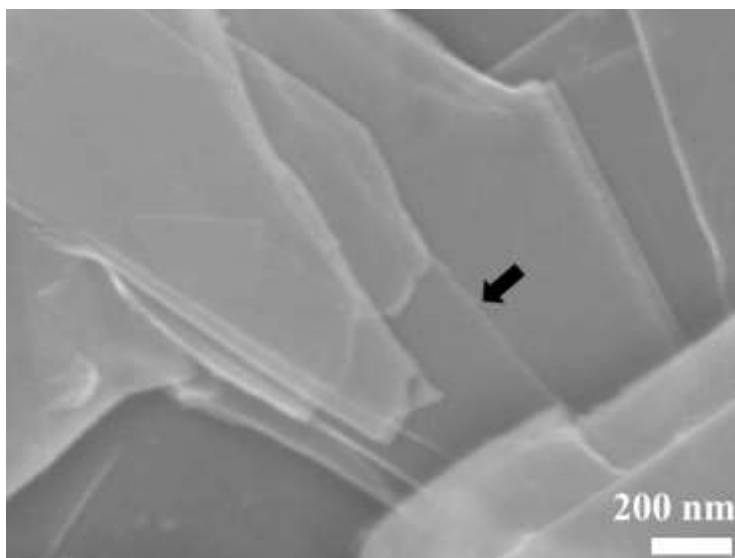


Fig. 4.5. Láminas de grafito observadas por microscopía electrónica de barrido correspondientes al grafito tras 6 horas de molienda seca.

Adicionalmente, en el espectro infrarrojo FTIR de la muestra molida después de 3 y 6 h, mostrados en las Fig. 6, se presenta una reducción de intensidad de las señales entre 2300 a 1200 cm^{-1} con respecto al espectro correspondiente al grafito comercial (ver Fig. 1a) debido a una reducción de la humedad en la muestra por la fricción de las bolas. Los espectros de 3 y 6 h fueron muy parecidos indicando un pequeño efecto en la variación del tiempo de molienda sobre la exfoliación del material, lo cual conlleva a explorar tiempos más grandes de exfoliación. No obstante, en este trabajo, los resultados observados por microscopía son satisfactorios en el sentido del número de capas que se obtienen después de estos relativamente tiempos cortos de molienda.

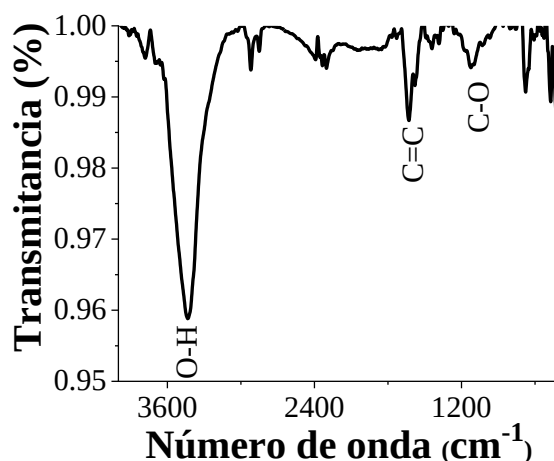


Fig. 4.6. Espectro FTIR correspondiente a la muestra de grafito exfoliado durante 3 h de molienda de bolas.

4.1.2. Exfoliación del grafito por molienda de bolas con detergente

Con la finalidad de observar la exfoliación y dispersión de las partículas de grafito, se procedió al uso de aditivos exfoliantes. El primer aditivo que se evaluó fue un detergente comercial aniónico (ver Fig. 7). En las moliendas efectuadas en 1 h y 2 h no se observó un resultado diferente al obtenido por molienda seca, pero a las 3 h y 4 h se observa la formación de láminas exfoliadas de grafito individuales. Esto indica que los tensoactivos del detergente facilitan la formación de las nanoestructuras de grafito, aunque la presencia de impurezas inorgánicas como sales por la composición del tensoactivo es un limitante. Particularmente, en la micrografía correspondiente a las 4 h de molienda es posible observar plegamientos de las hojas exfoliadas (Fig. 7b).

En la molienda con el detergente aniónico después de realizar un proceso de sonicación (Fig 8 a-b), se observa la formación de láminas individuales de óxido de grafeno, cuya morfología fue registrada mediante imágenes de microscopía electrónica de barrido. En estas imágenes, se observa un apilamiento de aproximadamente 100 nm, en el cual se tiene una gran variedad de láminas con diferentes tamaños.

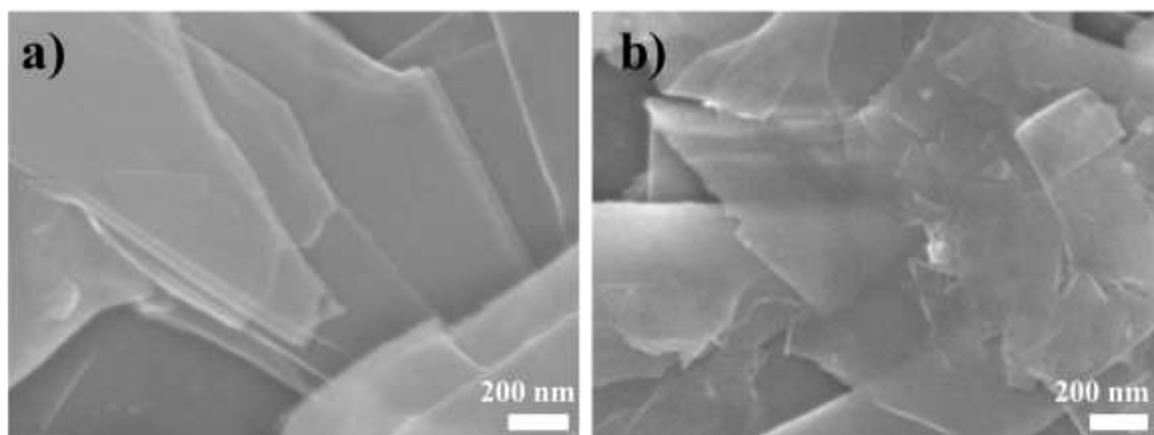


Fig. 4.7. Láminas de grafito observadas por microscopía electrónica de barrido correspondientes a moliendas de bolas en presencia de detergente luego de: a) 3 h, b) 4 h.

En los estudios de UV-Vis de esta muestra (Fig. 9a), se observan dos máximos de absorción a 227 y 270 nm atribuidos a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$, respectivamente. Estos máximos

se encuentran ligeramente desplazados hacia longitudes de onda menores que las reportadas en la literatura [115] (230 y 300 nm), los cuales indican un efecto hipsocrómico debido a los tensoactivos contenidos en el detergente.

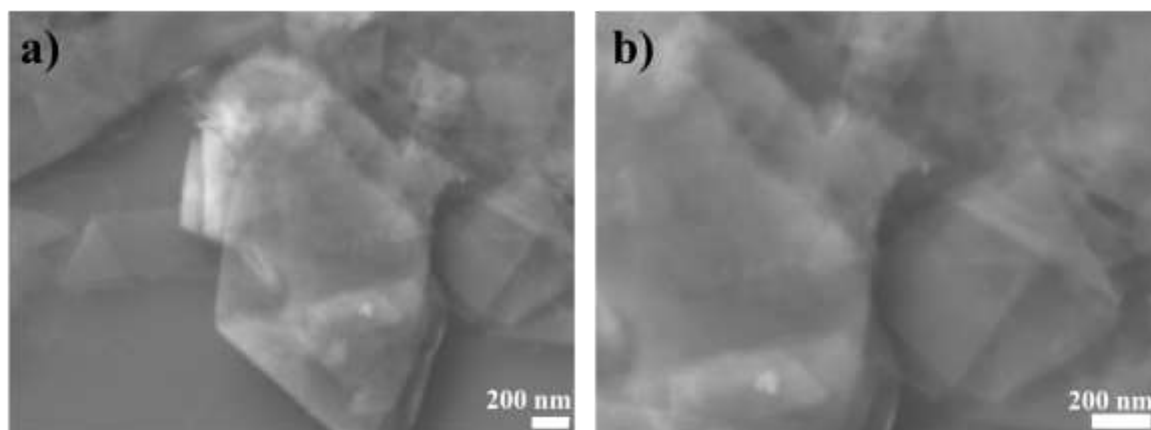


Fig. 4.8. Análisis MEB de la muestra de grafito exfoliada durante 4 h en presencia de detergente aniónico a) 40000x b) 65000x.

El patrón de difracción de DRX correspondiente a la muestra del grafito exfoliado en presencia de detergente aniónico durante 3 h (Fig. 9b), muestra las reflexiones ubicadas en 27° y 54° que corresponden a la difracción de los planos (002) y (102) del grafito, respectivamente. Esta información, confirma la presencia de pequeñas cantidades de grafito exfoliado en suspensión.

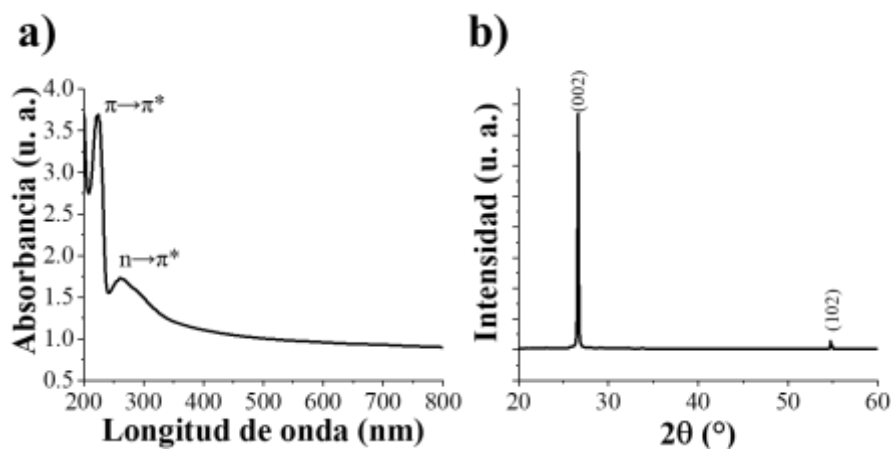


Fig. 4.9. a) Espectro de UV Vis correspondiente a la muestra de grafito exfoliado en presencia de detergente aniónico durante 3 h. a) Patrón de difracción de DRX

correspondiente a la muestra de grafito exfoliado en presencia de detergente aniónico durante 3 h.

Los resultados de FTIR (Fig. 10) revelan la presencia de -OH alcohólico debido al estiramiento de OH que se atribuye a la existencia de la banda ancha. Se obtiene otra banda ancha a que se debe al estiramiento de CO del carbinol. El estiramiento de CO confirma la presencia de grupos carboxílicos. Los picos son similares a los de la saponina, como se informa en la literatura [116,117]. Esto es una indicación cualitativa de la presencia de saponina.

Con la finalidad de tener menos impurezas y tener un mayor control de la molienda, se optó por evaluar dos mezclas de aditivos. La primera consistió en realizar la molienda con KCl en presencia de etanol con la finalidad de reducir la presencia de agua y facilitar el secado de las muestras debido a que el etanol tiene un menor punto de ebullición. Se decidió realizar la molienda durante 3 horas para comparar con los resultados obtenidos previamente.

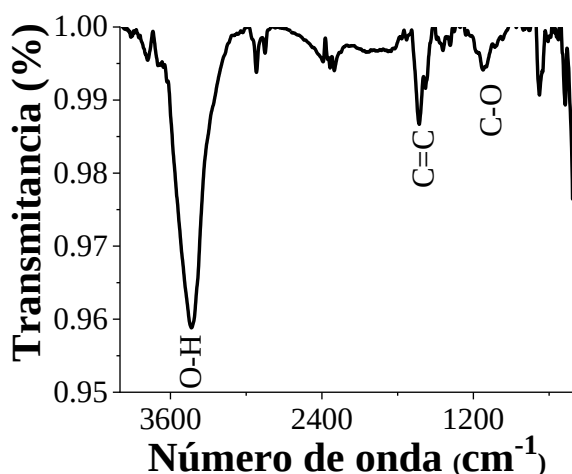


Fig. 4.10. Espectro FTIR correspondiente a la muestra de grafito exfoliado en presencia de detergente aniónico durante 3 h.

En la molienda de bolas en presencia de KCl y etanol se observó la formación de pequeños agregados nanométricos de carbono sobre las láminas de grafito (Fig. 11).

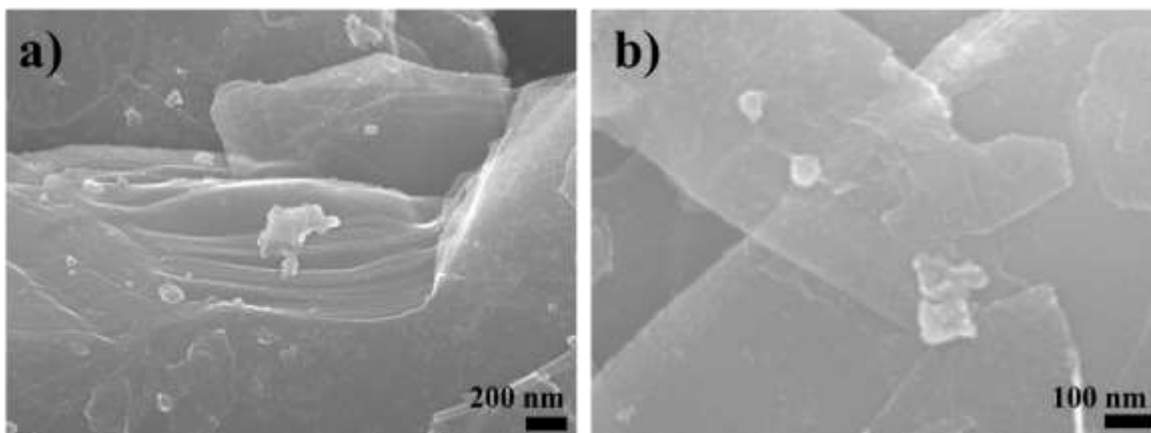


Fig. 4.11. Láminas de grafito correspondientes a la muestra molida con KCl y etanol: a) 40000 X, b) 100000 X.

Desafortunadamente, el número de láminas apiladas fue muy elevado (Fig. 11a), aunque si es posible la formación de láminas individuales (Fig. 11b). Los resultados de espectroscopía infrarrojo FTIR de la muestra exfoliada con KCl (Fig. 12) coinciden significativamente con los resultados de exfoliación en condiciones anhidras luego de 3 h de molienda (Fig. 10).

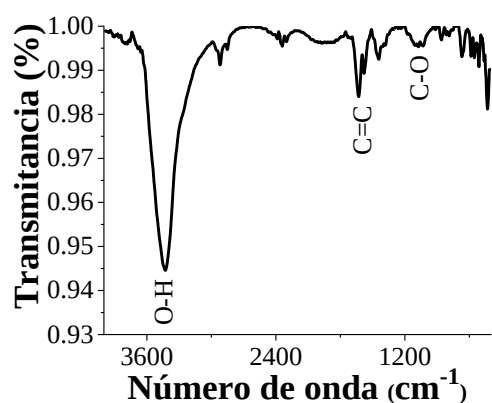


Fig. 4.12. Espectro de infrarrojo FTIR del grafito después de 3 h de molienda en presencia de KCl y etanol

Al efectuar la molienda mecánica en presencia de NaOH se observó la formación de estructuras laminares de menor tamaño apiladas irregularmente sobre estructuras de grafito que permanecieron sin exfoliar (Fig. 13). Las estructuras laminares exfoliadas forman apilamientos nanométricos, como se observa en la Fig. 13b donde se forman estas estructuras en forma perpendicular al resto del grafito.

La molienda mecánica del grafito es un procedimiento de baja energía que favorece a la exfoliación de las estructuras laminares que lo componen. Las condiciones en las cuales esta se realiza influyen significativamente en el tamaño y apilamiento de las hojas de grafito generadas. La presencia de oxígeno tanto en la atmosfera como en el mismo reactivo favorece la formación del óxido de grafeno, en el cual se contienen ciertos grupos funcionales que influyen en la estabilización de las láminas formadas y en la capacidad de fijar otro tipo de sustratos.

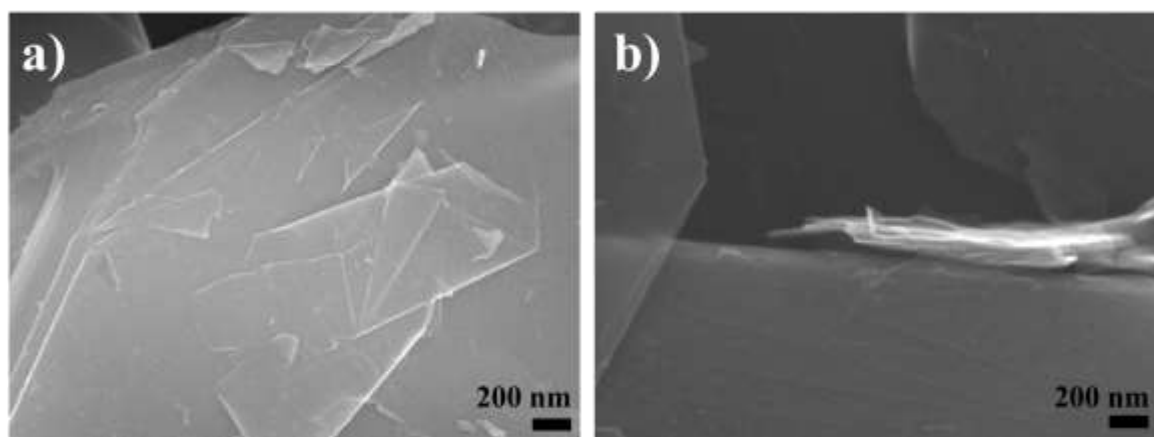


Fig. 4.13. Láminas de grafito observadas por microscopía electrónica de barrido correspondientes a la muestra de grafito molida con NaOH y etanol: a) 40000 X, b) 100000 X.

En la Fig. 14, se observa el espectro infrarrojo FTIR obtenido tras la molienda con NaOH, en el que se observa una disminución en la intensidad de la banda a 3420 cm^{-1} debida las interacciones intramoleculares del enlace $O - H$, la aparición de una banda a 2900 cm^{-1} debida a enlaces $C - H$ y una intensificación de la banda a 1444 cm^{-1} . Dicha banda se ha atribuido a vibraciones de estiramiento antisimétricas de estructuras aromáticas polinucleares, que parecen ser características de aromáticos más ordenados hechas de cristalitos de grafito bien apilados [115].

En los experimentos realizados en condiciones anhidras, se observa inicialmente una pérdida de la humedad que pueda contener dicho reactivo, así como una disminución del tamaño de las partículas generadas y un aplanamiento visible de las mismas. Los estudios espectroscópicos indican principalmente la presencia de grupos funcionales alcohol ($R-OH$) unidos a las láminas de grafito, aunque los tiempos de molienda requeridos puedan ser muy

altos y resulten en una disminución del tamaño de las láminas debido a un predominio de las fuerzas de impacto sobre las fuerzas de exfoliación.

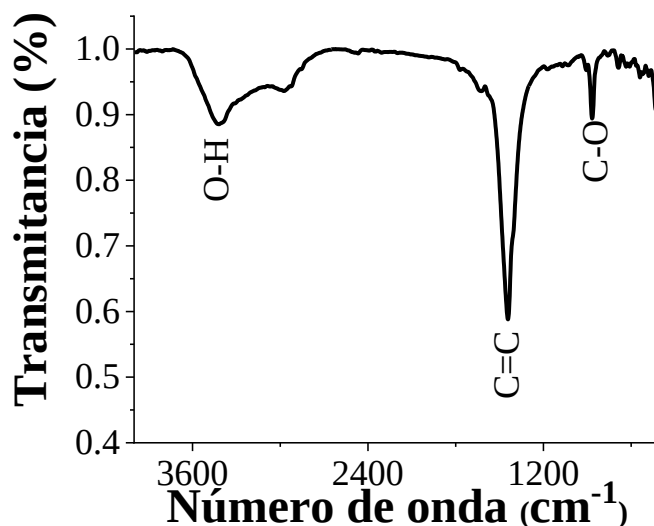


Fig. 4.14. Espectro de infrarrojo FTIR del grafito después 3 horas de molienda en presencia de NaOH y etanol.

La incorporación de aditivos al proceso de molienda mecánica resulta ser muy importante para favorecer el proceso de exfoliación sobre los procesos de impacto que puedan disminuir el tamaño de las hojuelas de grafito. El uso de un detergente compuesto de tensoactivos aniónicos favoreció la separación de estas hojuelas de grafito, aunque se observó la presencia de numerosas impurezas en la muestra. Esto podría resolverse aplicando ciertos tratamientos de limpieza en la muestra, tales como lavados con agua y ácidos inorgánicos, así como una sonicación gradual de las muestras. Cabe la posibilidad de que, durante estos tratamientos, las estructuras laminares puedan unirse nuevamente por lo que se recomienda el uso de agentes estabilizantes que no contaminen las muestras.

Al efectuar la molienda mecánica con KCl se observa la aparición de agregados que contienen carbono. Hasta el momento, en la literatura no se han reportado exfoliaciones con esta sal, por lo que es posible seguir estudiando más esta molienda con la finalidad de realizar una mejor caracterización de estas partículas nanométricas. Con respecto a la formación de estructuras laminares de óxido de grafeno se podrían requerir más tiempos de molienda con la finalidad de observar qué tipo de partículas se favorecen.

Finalmente, la molienda mecánica con NaOH muestra por el momento los mejores resultados de molienda debido a la aparición de las láminas bien definidas de grafito perpendiculares al resto. Estudios previamente publicados [118] indican que el efecto de la adición de aniones hidróxido a la molienda genera buenos resultados de exfoliación sin que los grupos hidróxido formen enlaces químicos con las láminas generadas.

4.1.3. Exfoliación con sales de cobre

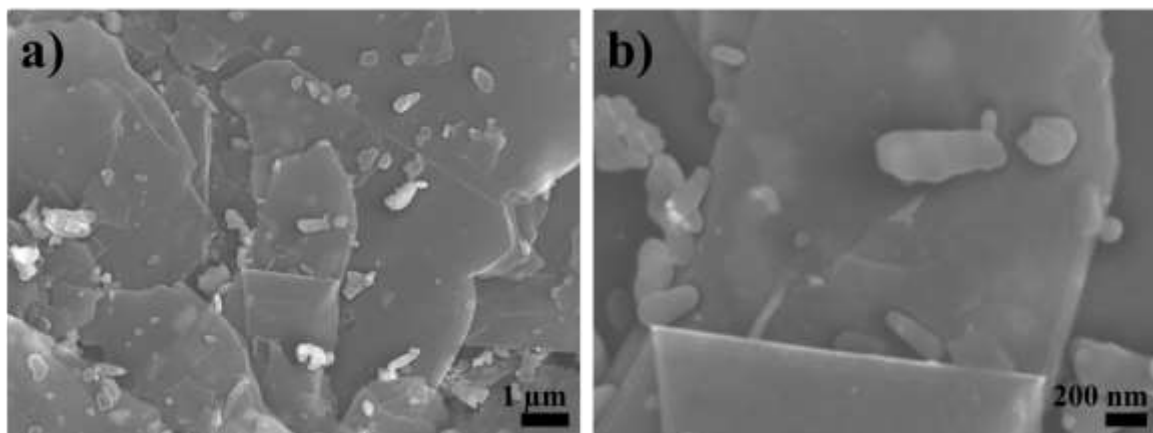


Fig. 4.15. Análisis MEB del grafito exfoliado con CuSO_4 en condiciones anhidras a) 10000X b) 40000X.

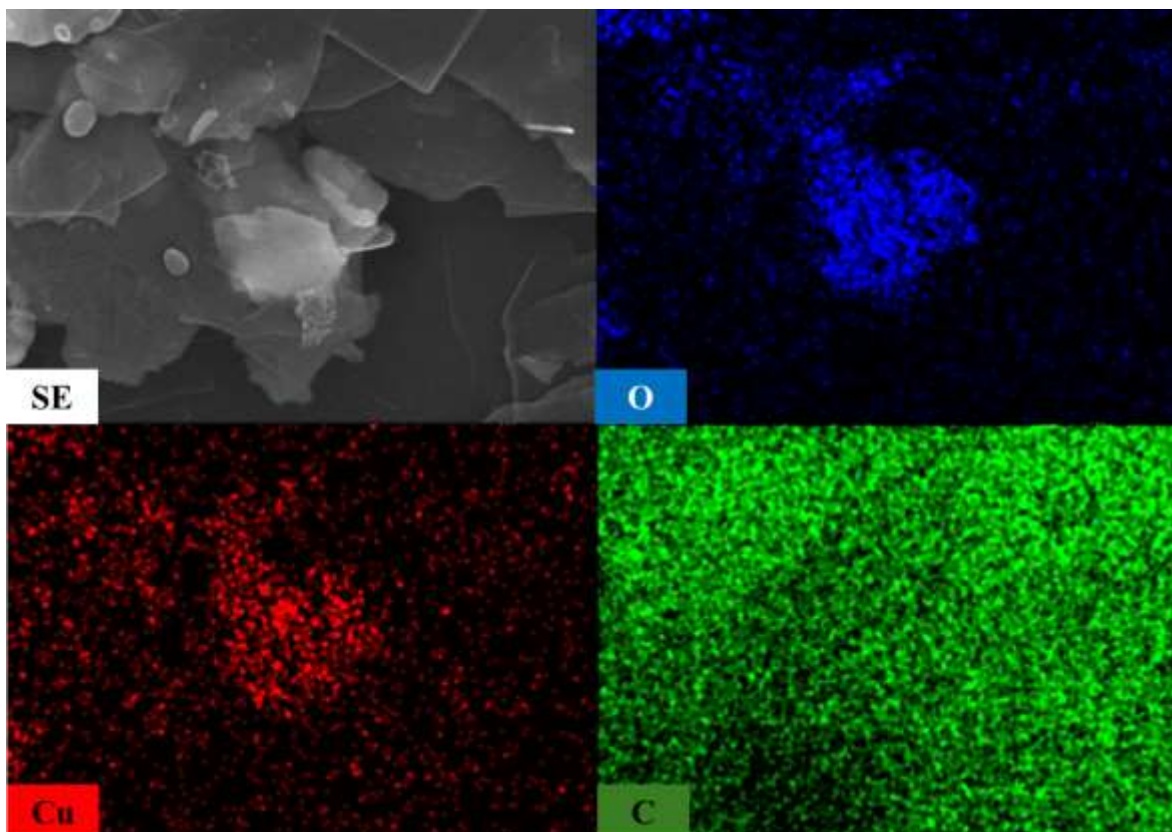


Fig. 4.16. Mapeo químico del grafito exfoliado con CuSO_4 en condiciones anhidras

El espectro de UV-Vis de la muestra presenta dos máximos de longitud de onda ubicados en 200 y 257 nm (Fig. 17a), asociados a las transiciones electrónicas $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$ respectivamente, los cuales son característicos de la formación de óxido de grafeno. Estas muestras presentan efecto hipsocrómico derivado de la presencia de los iones Cu^{2+} disueltos en agua al momento de realizar la medición.

Los resultados derivados de las mediciones por DRX (Fig. 17b) confirman la aparición del plano (001) ubicado en 13° , lo cual indica la formación de una pequeña cantidad de óxido de grafeno, además en el experimento se presentan los planos (002) y (102) característicos del grafito laminar.

La espectroscopía FTIR (Fig. 18) identifica una disminución en la intensidad de la banda a 3420 cm^{-1} debida a las interacciones intramoleculares del enlace $\text{O} - \text{H}$, la aparición de una banda a 2900 cm^{-1} es debida a los enlaces $\text{C} - \text{H}$ y una intensificación de la banda a 1444 cm^{-1} , la cual se ha atribuido a vibraciones de estiramiento antisimétricas de estructuras

aromáticas polinucleares, que parecen ser características de aromáticos más ordenados e integradas de cristallitos de grafito bien apilados [115].

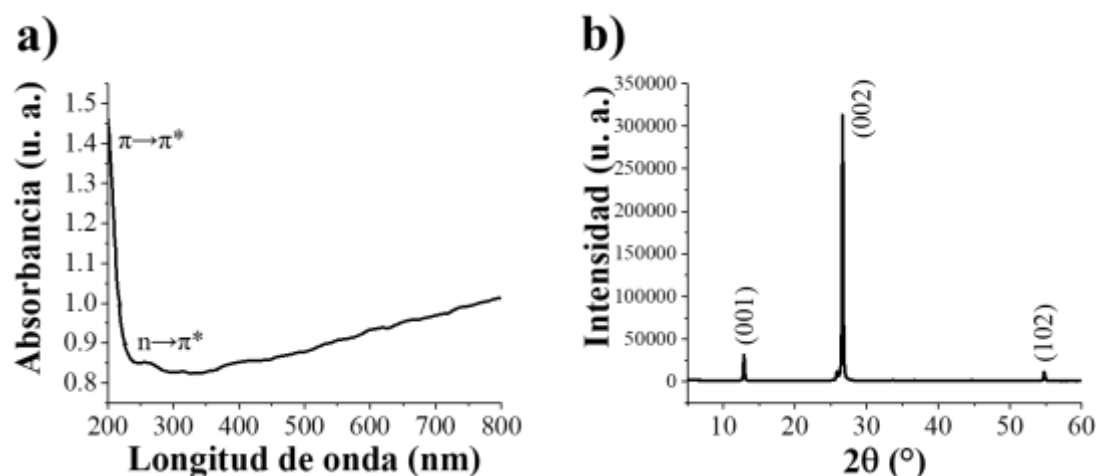


Fig. 4.17. a) Espectro UV-Vis del grafito exfoliado con CuSO_4 en condiciones anhidras, b) correspondiente patrón de DRX del grafito exfoliado.

Se llevo a cabo un lavado de estas muestras mediante HCl , en donde al analizarse por MEB se observó una agregación de las estructuras exfoliadas (Fig. 19), así como la disolución del Cu^{2+} en las muestras al realizar el mapeo químico de las mismas (Fig. 20). Los estudios de mapeo confirman la disolución de los granos de cobre sedimentados sobre las láminas generadas de óxido de grafeno y una agregación de estas regenerando el óxido de grafito.

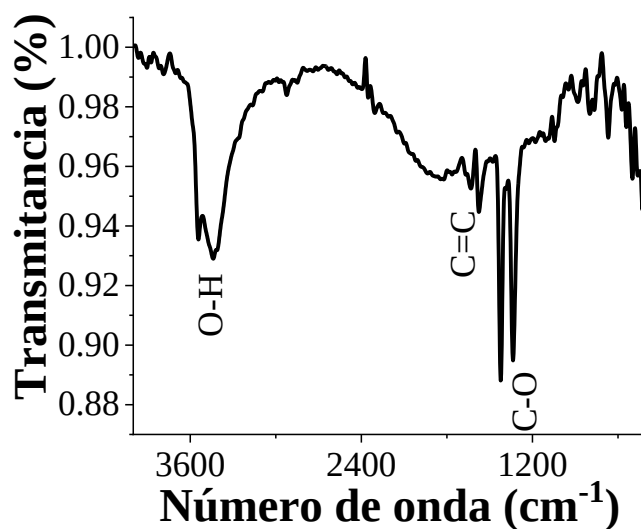


Fig. 4.18. Espectro FTIR del grafito exfoliado con CuSO_4 en condiciones anhidras

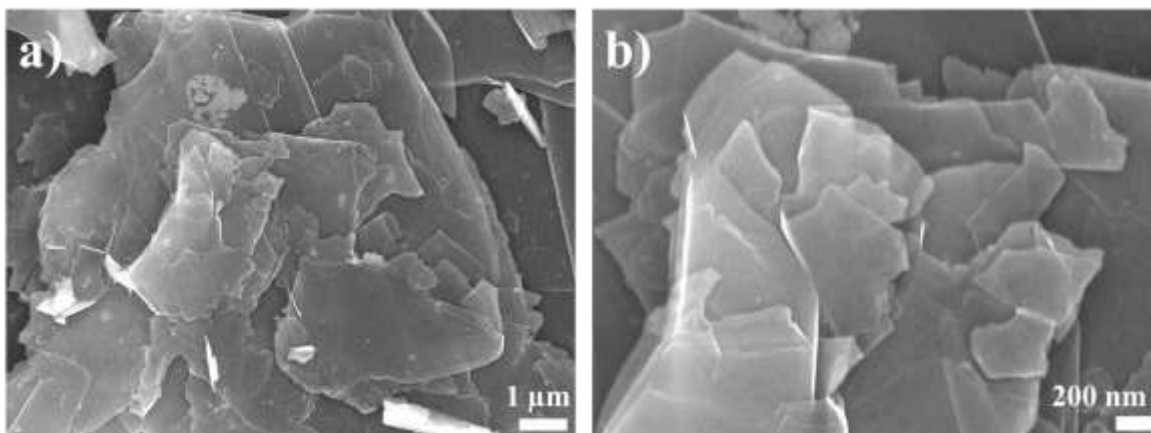


Fig. 4.19. Análisis MEB del grafito exfoliada con CuSO_4 en condiciones anhidras y lavada con HCl .

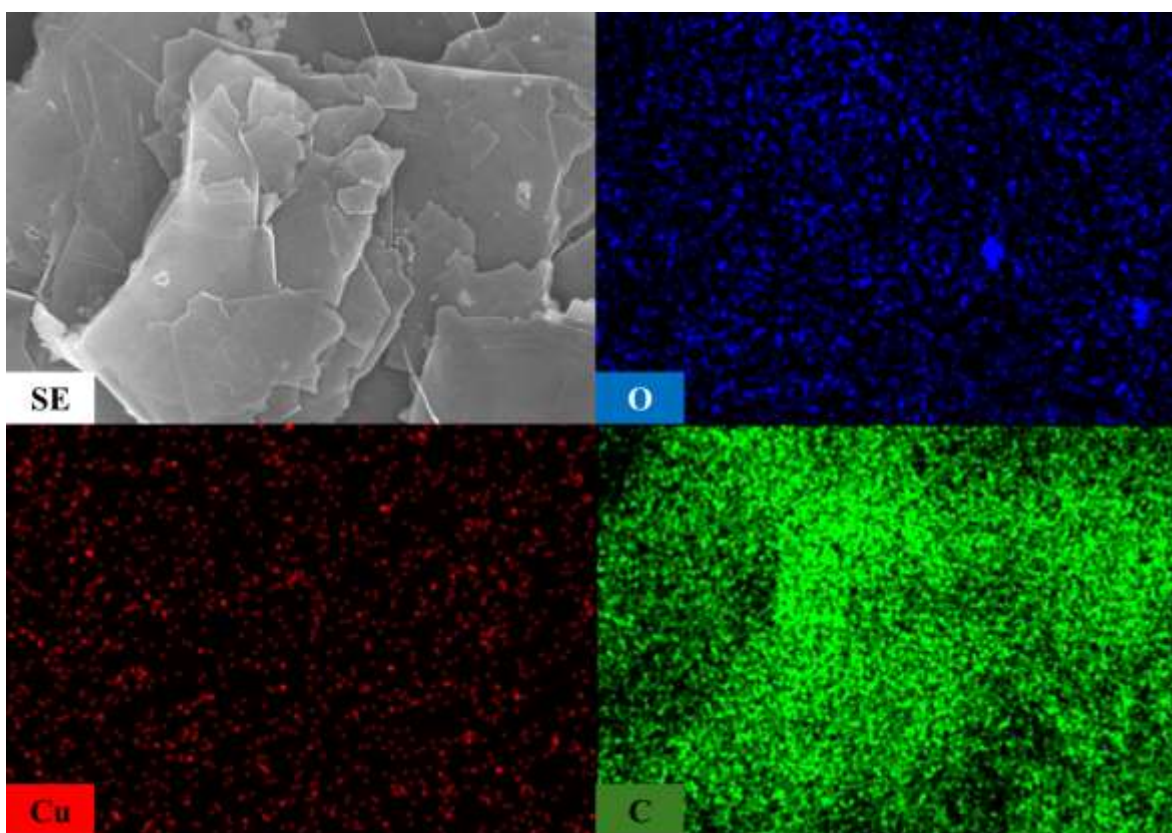


Fig. 4.20. Mapeo químico del grafito exfoliada con CuSO_4 en condiciones anhidras y lavada con HCl .

Los resultados de UV-Vis (Fig. 21a) indican solamente las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ características del sistema π conjugado de cada uno de los anillos que conforman el grafito. En el espectro de FTIR solamente se indican las absorciones características a los enlaces $\text{C} =$

C , $C - O$, $O - H$ (Fig 21b). Adicionalmente, se observa una banda a 1444 cm^{-1} atribuidas a vibraciones de estiramiento antisimétricas de estructuras aromáticas polinucleares, que parecen ser características de aromáticos más ordenados hechas de cristallitos de grafito bien apilados [115].

Asimismo, se analizaron las muestras tratadas con CuSO_4 en presencia de PVP y agua. Los experimentos realizados a 6 horas de molienda y empleando una alta relación de peso de bolas a peso de muestra (Fig. 22) indican la formación de capas delgadas de óxido de grafito. En la Fig. 22a se observan algunas láminas enrolladas de grafito cuya morfología se asemeja a la formación de un nanotubo. En la Fig. 22b, algunas de las láminas de óxido de grafito muestras pequeños dobleces en los bordes. de grupos $O - H$ debidos a una humedad remanente en la muestra, así como enlaces $C - O$ asociados a la presencia de grupos alcohol.

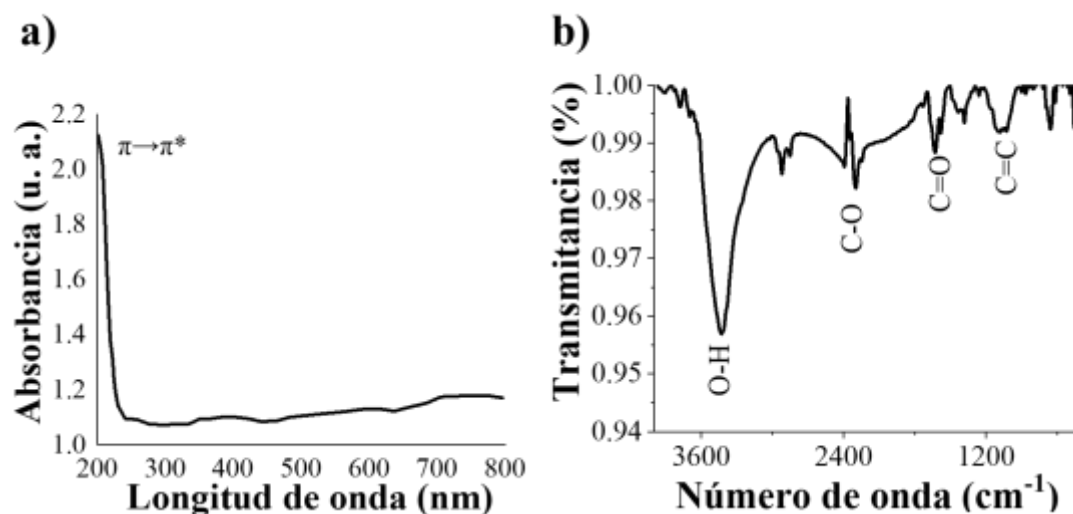


Fig. 4.21. a) Espectro UV- Vis del grafito exfoliada con CuSO_4 en condiciones anhidras y lavada con HCl. b) Espectro FTIR del grafito exfoliada con CuSO_4 en condiciones anhidras y lavada con HCl.

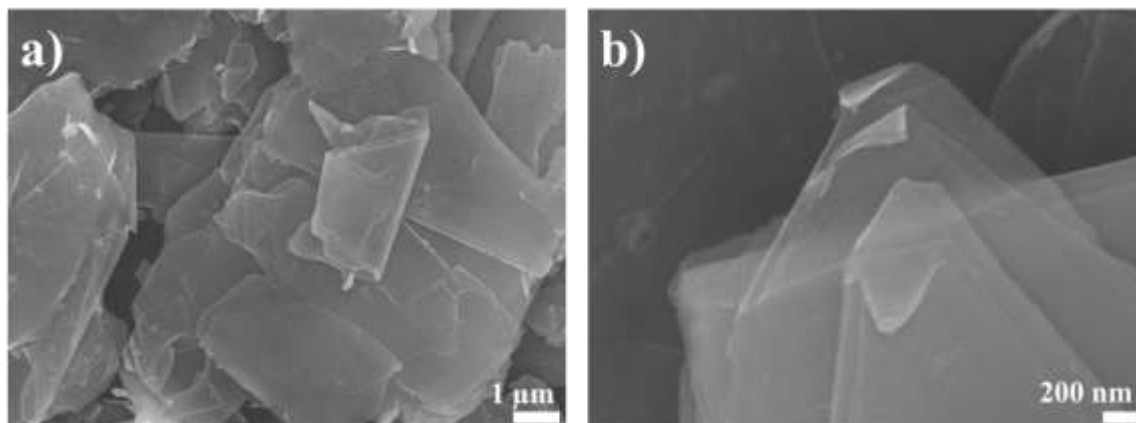


Fig. 4.22. Análisis MEB correspondiente al producto de molienda mecánica de grafito en presencia de CuSO_4 y PVP con bolas de ZrO_2 durante 6h, a) 10000X, b) 20000X.

Los resultados mostrados por DRX (Fig. 23) nuevamente confirman la presencia de los planos (002) y (102) característicos del grafito, lo que indica que después del secado y filtrado, las partículas individuales se desaparecen siendo lixiviadas por el HCl. Los resultados de FTIR confirman la existencia de PVP en la muestra dado el ensanchamiento de las bandas de vibración.

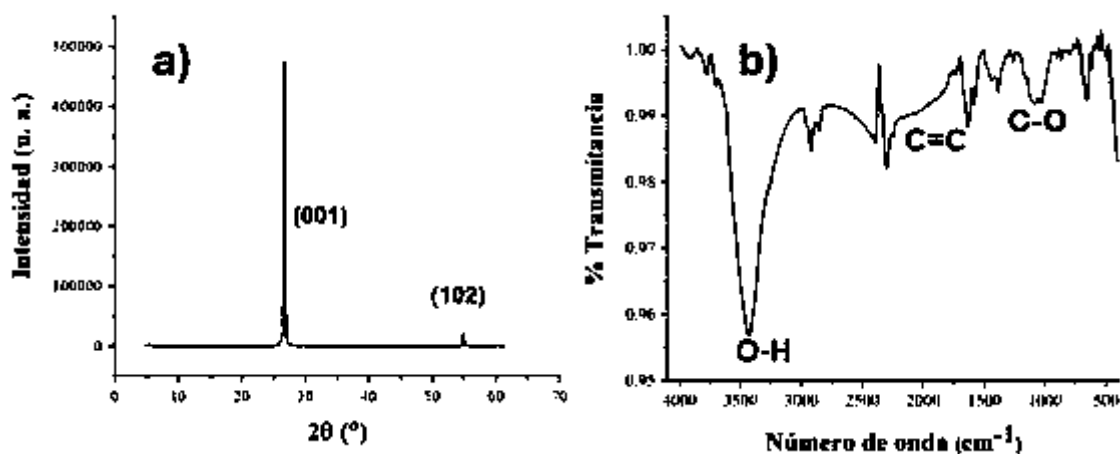


Fig. 4.23. a) Patrón DRX del producto de molienda mecánica de grafito en presencia de CuSO_4 y PVP bolas de ZrO_2 durante 6h b) espectro FTIR del producto de molienda mecánica de grafito en presencia de CuSO_4 y PVP bolas de ZrO_2 durante 6h.

4.1.4. Formación de partículas de Cu_2O por reducción química sobre grafito exfoliado

La reducción química de algunas muestras de molienda en presencia de PVP permitió observar la formación de nanopartículas de Cu_2O con una diversidad de morfologías. En estos experimentos se utilizó como agente reductor NaBH_4 en solución acuosa empleando las condiciones de los experimentos 1-3 reportados en la Tabla 3.1. Los productos obtenidos se sometieron a una agitación magnética durante 1 hora.

Al realizar la reducción química del producto, se observa la formación de pequeñas nanopartículas con forma regular, las cuales se aglomeraron en microestructuras octaédricas intercaladas en forma desordenada entre las láminas exfoliadas de óxido de grafeno, tal y como se observa en los análisis MEB (Fig. 24). En cuanto al grafeno utilizado, la imagen de

MEB (Fig. 25) permite observar la formación de láminas exfoliadas de óxido de grafeno parcialmente enrolladas y apiladas. Al analizar las fases cristalinas de este apilamiento estructural o mediante los estudios de DRX (Fig. 26a), solamente se presentan picos correspondientes al grafito, sin que se detecten las micropartículas de Cu_2O , pues éstas aparecen escondidas por el enrollamiento lejos del alcance de la radiación.

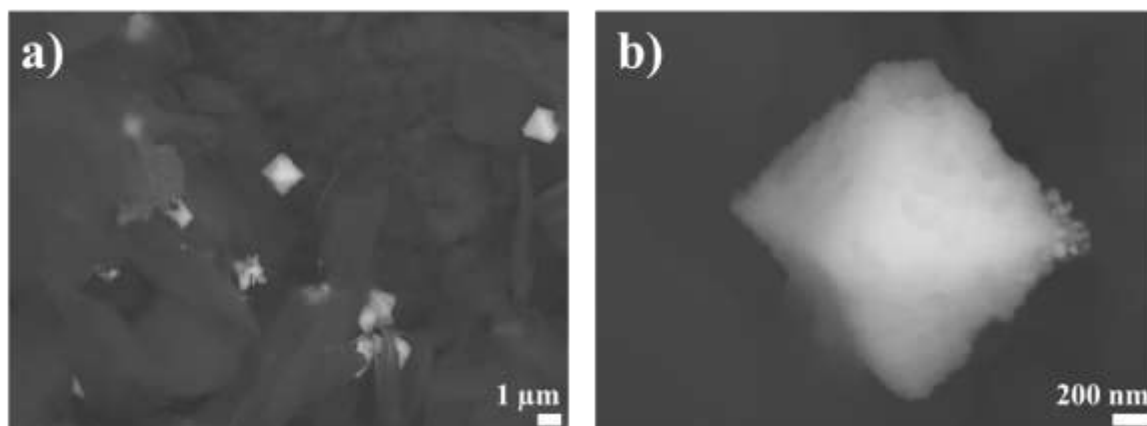


Fig. 4.24. Análisis MEB de las micropartículas de Cu_2O formadas por reducción química del producto obtenido a) 40000 X b) 5000 X.

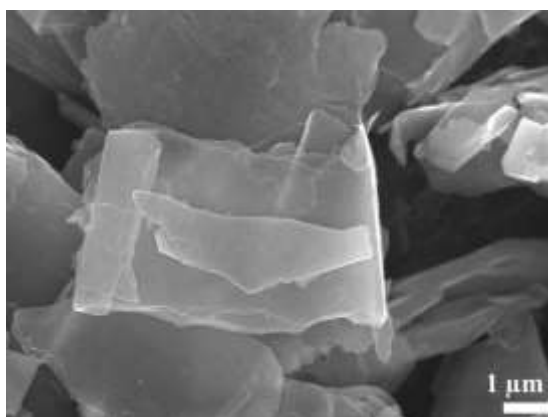


Fig. 4.25. Láminas exfoliadas de grafito observadas tras la reducción química del producto obtenido por análisis MEB a 10000x.

Los estudios de UV Vis (Fig. 26b) muestra los máximos de absorción característicos del óxido de grafeno con el efecto hipsocrómico previamente mencionado, además de incluir un máximo adicional indefinido con corrimiento al rojo que puede atribuirse a la presencia de Cu_2O . Aguilar [119] reportó una síntesis de nanopartículas con un máximo de absorción entre

487 y 498 nm, lo cual indica que el ancho de esa señal en el espectro se atribuya a una gran variación de tamaños en las partículas de Cu_2O .

El espectro FTIR (Fig. 27) indica la presencia de los mismos grupos funcionales mencionados previamente en otras muestras estudiadas ($\text{C}=\text{C}$, $\text{C}-\text{O}$, $\text{O}-\text{H}$). Sin embargo, adicionalmente se observan bandas de absorción en 498 y 601 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de estiramiento de los enlaces $\text{Cu}-\text{O}$ [110].

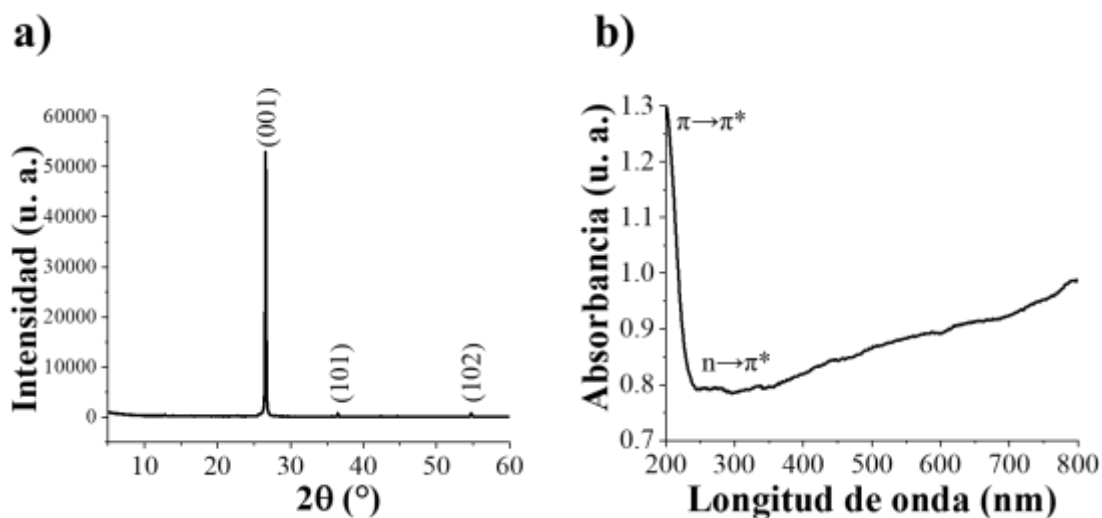


Fig. 4.26. a) Patrón de DRX y b) espectro UV Vis correspondientes a la muestra obtenida después de la química del producto obtenido, b) UV-Vis de muestra.

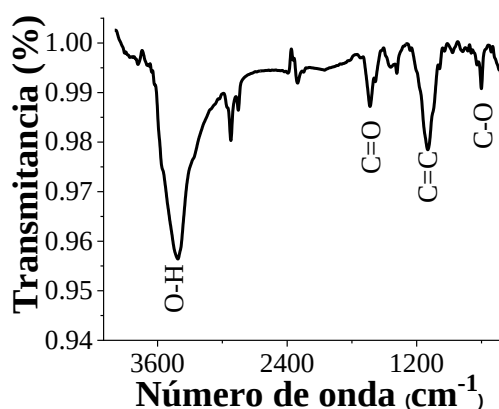


Fig. 4.27. Espectro FTIR de la muestra obtenida después de la reducción química del producto obtenido del experimento 3 de la tabla 3.1 por análisis MEB a 10000x

En el experimento de reducción química del producto obtenido del experimento 3, el cual, a diferencia del anterior, utiliza 3 horas de molienda (Tabla 3.1), se variaron las cantidades de los reactivos utilizados, dando lugar a la formación de micropartículas cúbicas de Cu_2O

intercaladas entre las capas de óxido de grafeno obtenido tras la exfoliación mecánica previa. Estos resultados son visibles al momento de realizar el análisis MEB (Fig. 28) con su correspondiente mapeo químico (Fig. 29).

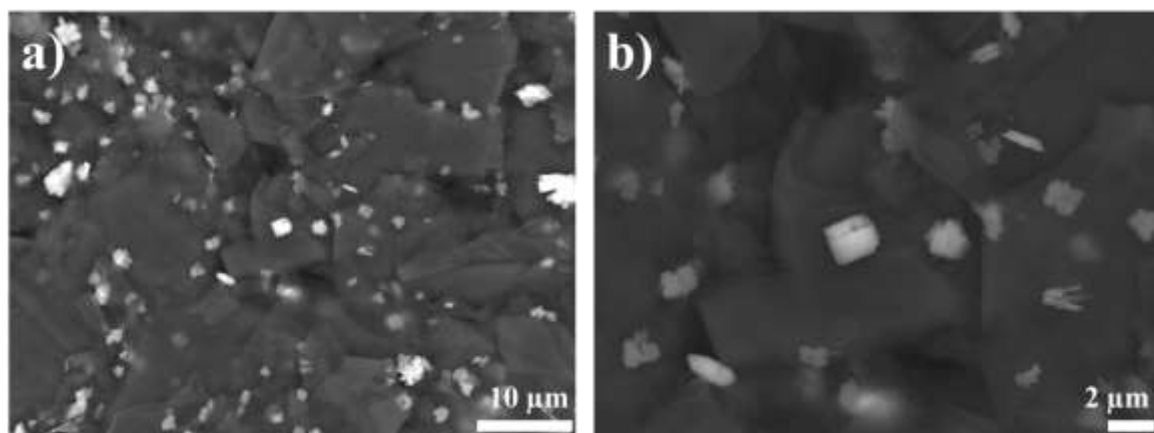


Fig. 4.28. Análisis MEB de las micropartículas de Cu_2O formadas por reducción química del producto obtenido a 3 horas de molienda, a) 2000x b) 5000x

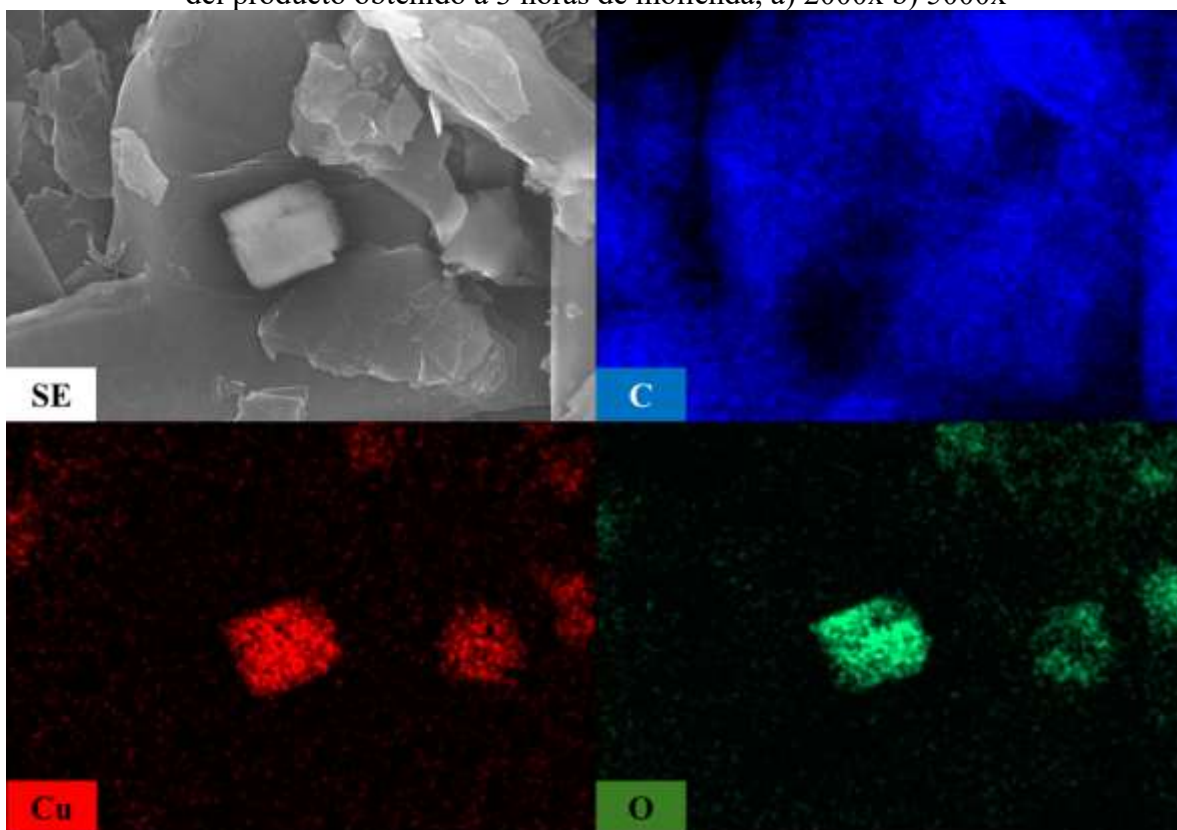


Fig. 4.29. Mapeo químico elemental las micropartículas de Cu_2O de la figura anterior.

En el mapeo se puede apreciar claramente la coincidencia de las señales de cobre y oxígeno lo cual indica partículas de óxido de cobre, mientras que el carbón se deprime precisamente en el lugar de estas partículas, lo que demuestra la reducción química de partículas de óxido de cobre en la superficie del óxido de grafeno.

Los análisis FTIR de la muestra obtenida (Fig. 30a) contienen las mismas bandas de absorción reportadas previamente, así como las bandas de absorción en 498 y 601 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de estiramiento de los enlaces $\text{Cu}-\text{O}$ [110]. En el espectro UV-Vis (Fig. 30b) se distingue el máximo de absorción correspondiente a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ características del sistema π conjugado de cada uno de los anillos que conforman el grafito, mientras que el pico correspondiente a la transición $n \rightarrow \pi^*$ fue observado con una baja absorbancia.

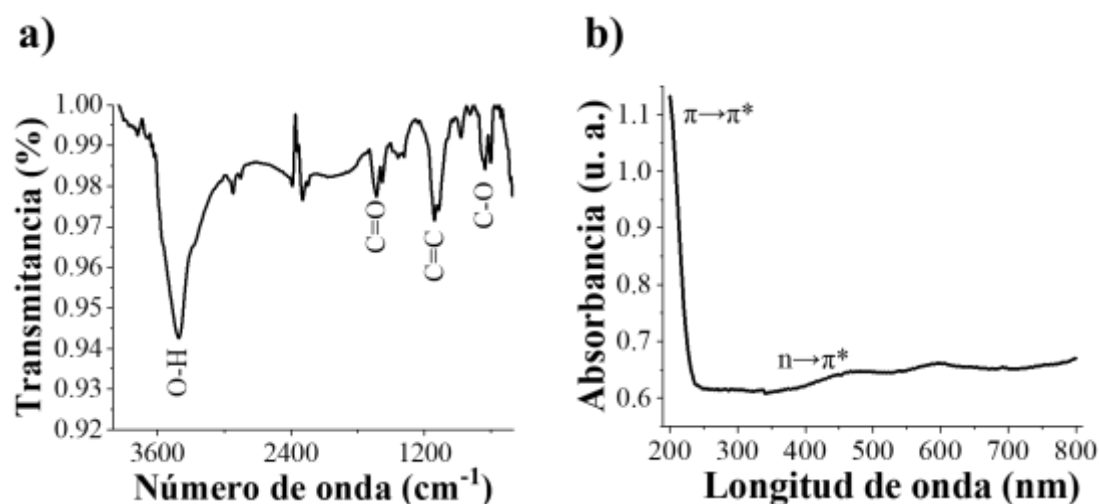


Fig. 4.30. a) Espectro FTIR y b) espectro UV-Vis correspondientes al producto de reducción química de la suspensión resultante.

Una vez realizada la reducción química de la suspensión obtenida del experimento 3 de la Tabla 3.1, el cual utiliza el doble del tiempo de molienda con respecto a la muestra anterior, se observa la formación de partículas de Cu_2O diversas en morfología, aunque aparentemente predomina la cúbica, estas partículas están en mayor cantidad y con mayor distribución sobre el grafito exfoliado (Fig. 31a). En la Fig. 31b, se observa una agregación de estas partículas, así como la formación de cubos truncados con un tamaño aproximado de 700 nm (Fig. 32). El mapeo químico elemental (Fig. 33) confirma la formación de las micropartículas de Cu_2O .

El espectro FTIR (Fig. 33a) concuerda con el obtenido del experimento anterior, observándose la formación de bandas de absorción correspondientes a enlaces $Cu - O$, sin embargo, en el espectro UV-Vis (Fig. 33b) no se presentan máximos de absorción correspondientes a la transición electrónica. Esto podría atribuirse a la mayor presencia de las partículas de óxido de cobre en la superficie del óxido de grafeno.

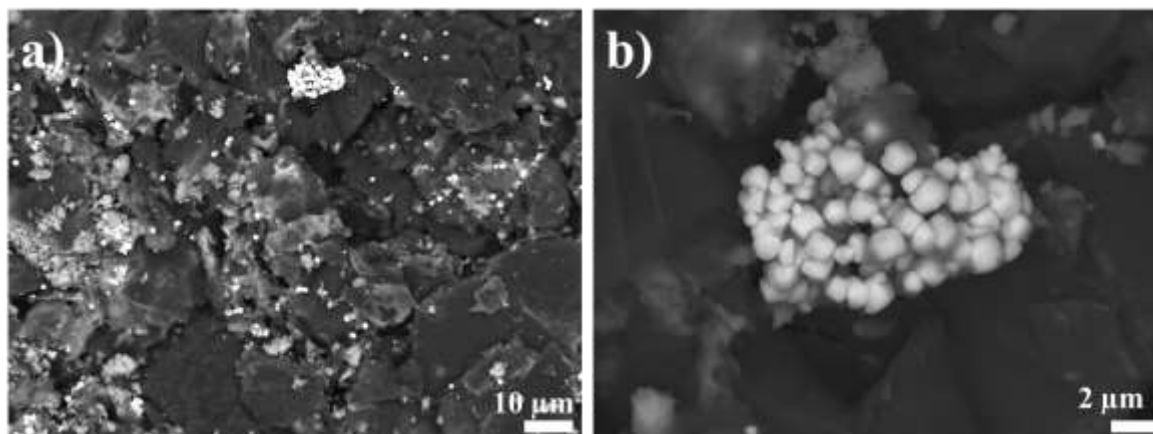


Fig. 4.31. Análisis MEB de las micropartículas de Cu_2O formadas por reducción química del producto obtenido del experimento 3 de la tabla 3.1 a) 1000x b) 5000x

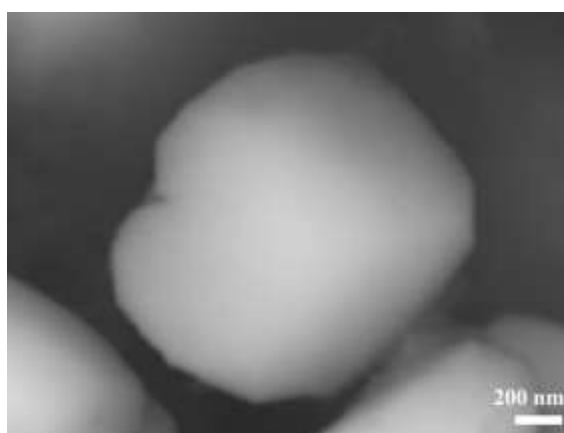


Fig. 4.32. Análisis MEB de una micropartícula de Cu_2O formada a 50000x.

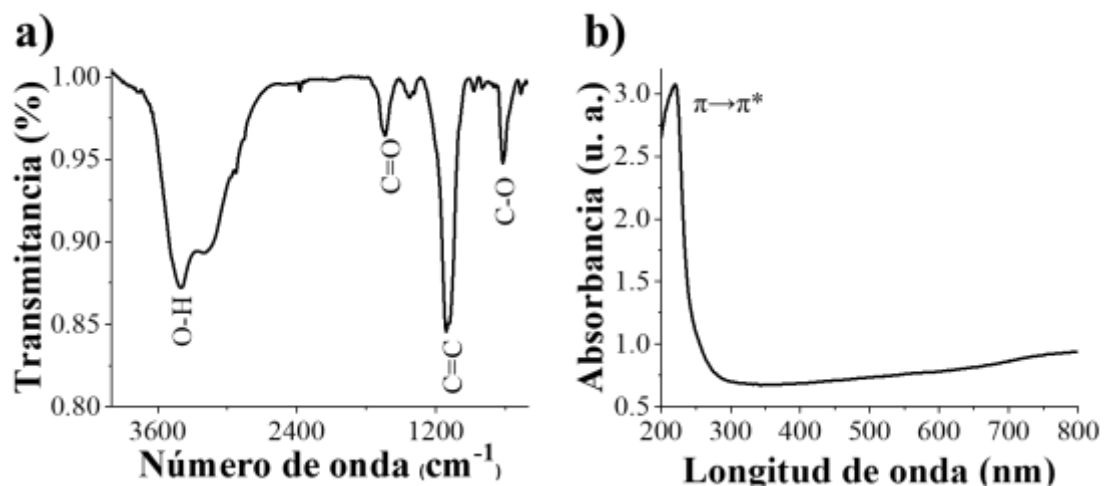


Fig. 4.33. a) Espectro FTIR y b) espectro UV-Vis del producto formado por reducción química de la suspensión experimento 3 de la tabla 3.1.

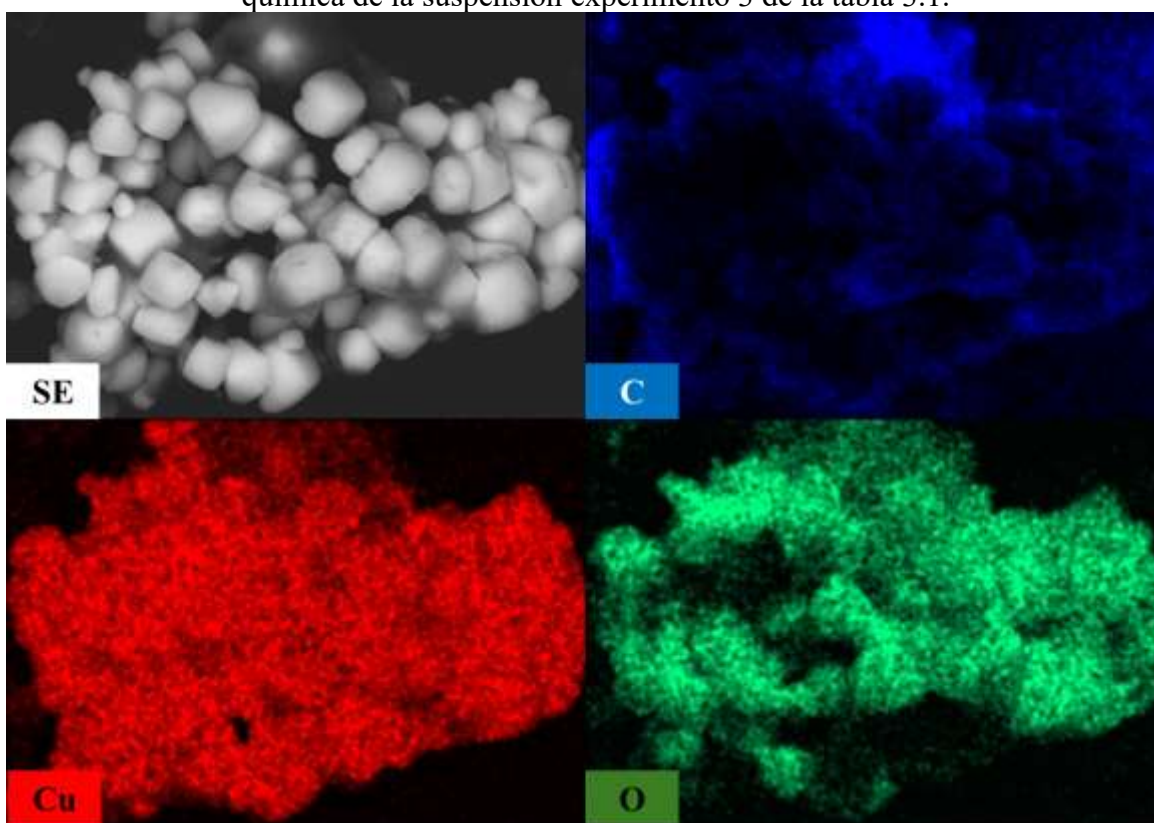


Fig. 4.34. Mapeo químico elemental de las micropartículas de Cu_2O formadas por reducción química del producto obtenido del experimento 3 de la tabla 3.1.

Se realizaron los mismos experimentos con los productos obtenidos después de la molienda de bolas correspondientes Al experimento cuatro de la tabla 3.1. Al reducir el producto el cual se obtuvo tras un tiempo prolongado de molienda, permitió obtener partículas con una

mayor dispersión sobre las láminas generadas de grafito exfoliado (Fig. 35a). Al analizar una de estas partículas obtenidas (Fig. 35b), se observa la presencia de facetas definidas correspondientes a un tetracaidecaedro irregular. Los resultados obtenidos del mapeo químico elemental (Fig. 36) confirma que las señales de rayos X del elemento cobre coinciden cabalmente con las del oxígeno, lo cual sugiere la presencia de Cu_2O .

El espectro FTIR confirma la presencia de los grupos funcionales que han aparecido en las diversas muestras, así como la funcionalización del cobre con los átomos de oxígeno (Fig. 37). Este tipo de morfologías es común encontrarlas en muestras de óxido de cobre no obstante las diferentes condiciones en las que se encuentra el cobre como óxido después de la reacción indica que al incrementar la cantidad de sal precursora de cobre la morfología va cambiando desde octaédrica cúbica hasta cuboctaedral.

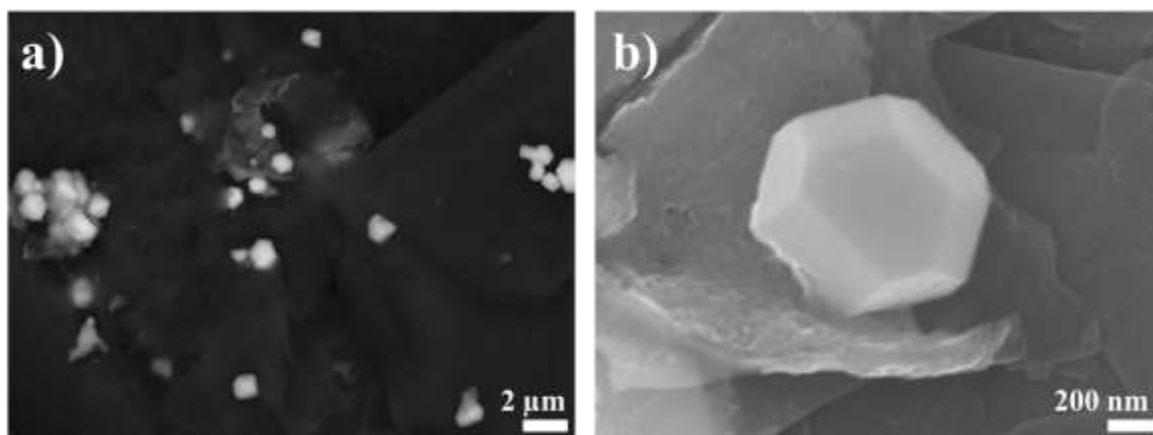


Fig. 4.35. Análisis MEB de las micropartículas de Cu_2O formadas por reducción química del producto obtenido del experimento 4 de la tabla 3.1 a) 5 000x b) 50 000x.

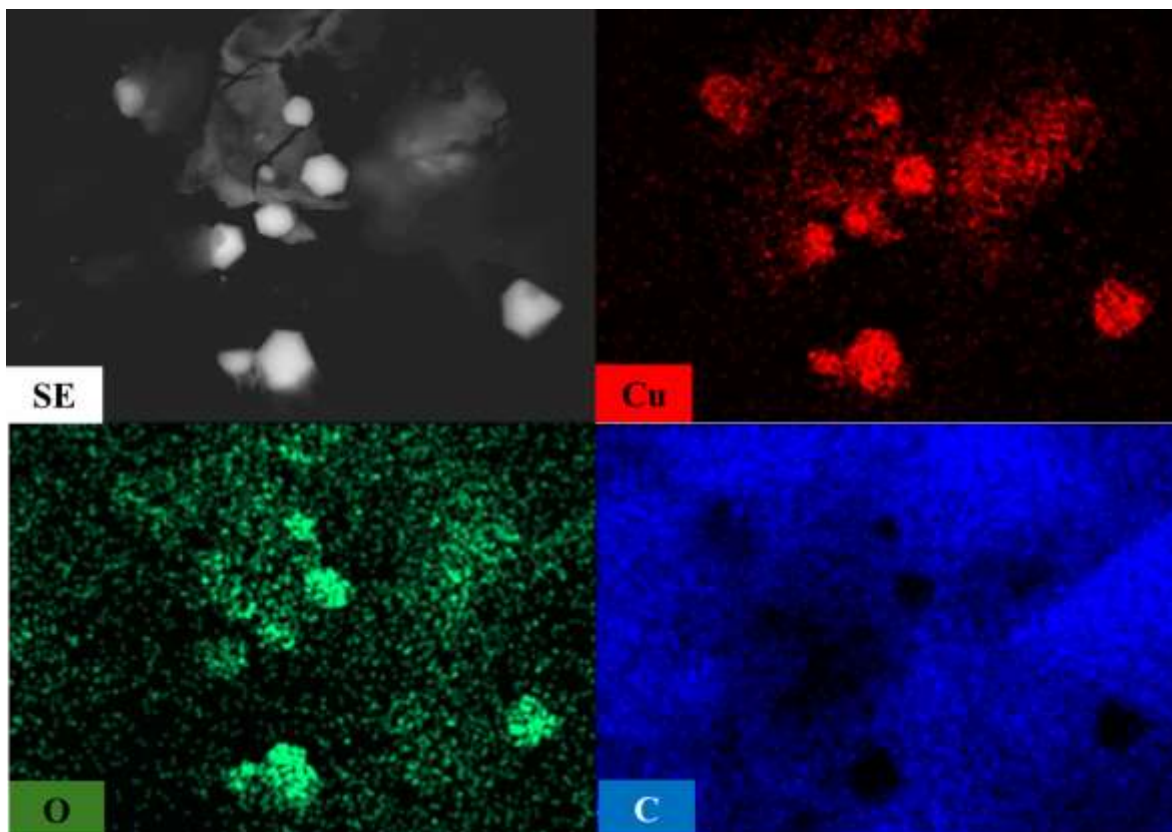


Fig. 4.36. Mapeo químico elemental de las micropartículas de Cu_2O formadas por reducción química del producto obtenido del experimento 4 de la tabla 3.1.

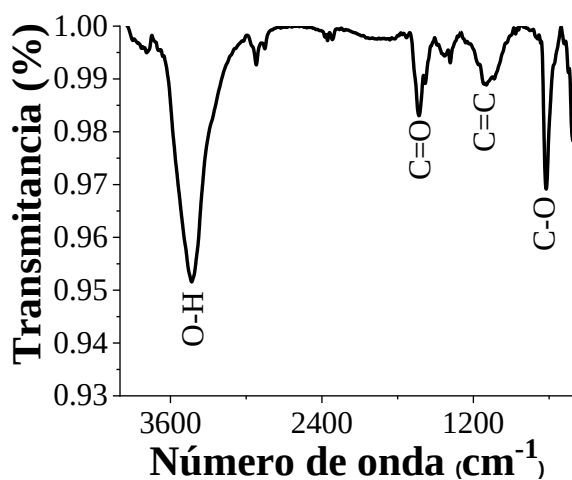


Fig. 4.37. Espectro FTIR de la muestra formada por reducción química del producto obtenido del experimento 4 de la tabla 3.1.

Este experimento se repitió, aunque se añadió más cantidad de PVP y NaBH_4 , observándose la formación de nanopartículas de óxido de cobre con tamaños de partícula más pequeños las

cuales se distribuyeron mejor sobre las láminas de grafeno, aunque algunas de ellas se encuentran agregadas en los bordes de las láminas de grafito exfoliadas (Fig. 38a).

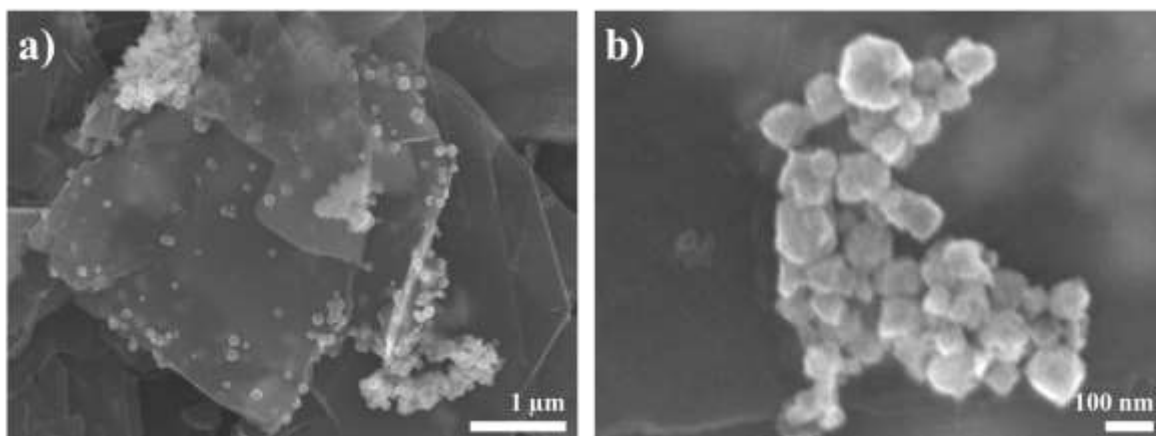


Fig. 4.38. Análisis MEB de las micropartículas de Cu_2O formadas por reducción química del producto obtenido del experimento 4 de la tabla 3.1 con mayor cantidad de PVP: a) 20000x, b) 100000x.

Estas partículas presentan formas cúbicas y semiesféricas en donde algunas de ellas son netamente nano métricas y otras alcanzan unos 150 nanómetros (Fig. 38b). Los resultados obtenidos por mapeo químico elemental confirman la formación de Cu_2O (Fig. 31).

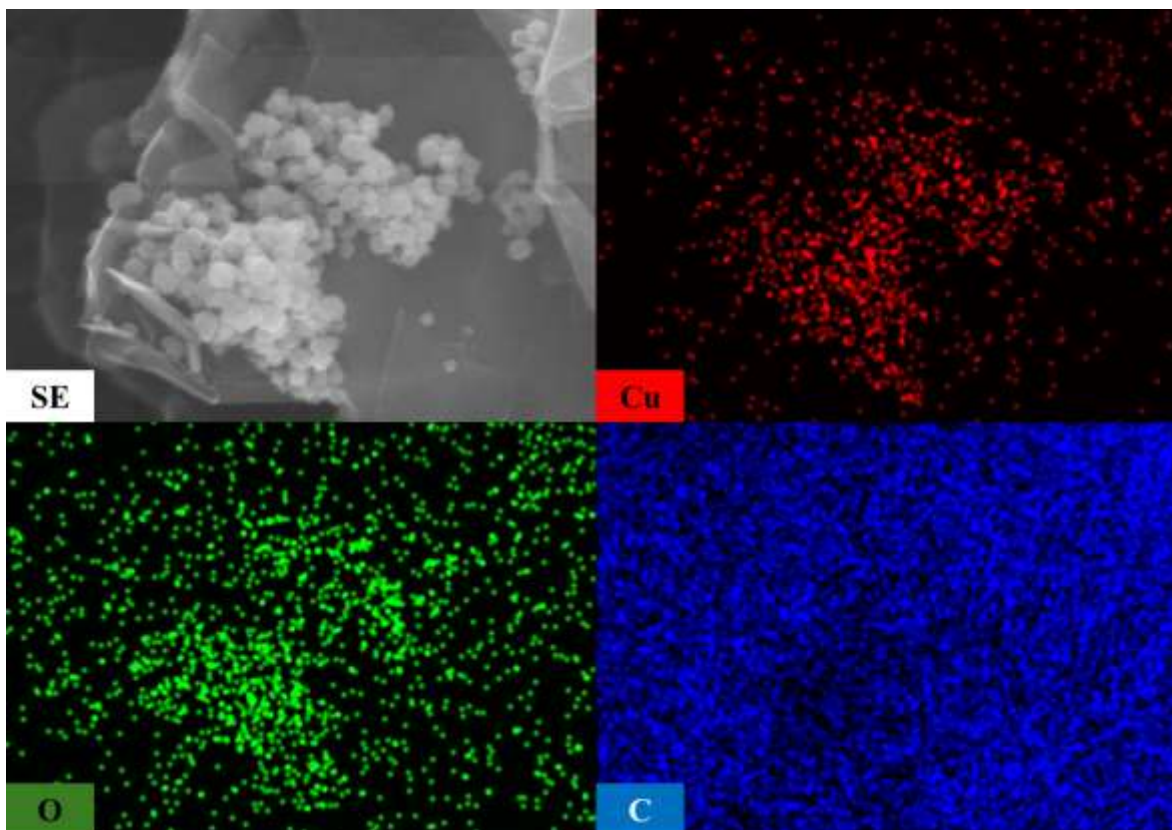


Fig. 4.39. Mapeo químico elemental de las micropartículas de Cu_2O formadas.

4.1.5. Exfoliación a tiempos de molienda prolongados

Se efectuaron experimentos de la exfoliación de grafito en presencia de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, PVP y NaOH en agua mediante un proceso de molienda de bolas de un tiempo de 24 h. Mediante el análisis por MEB (Fig. 40a) fueron observadas láminas exfoliadas en forma ondulada. Dichas estructuras formadas poseen diversas longitudes que fluctúan entre 200 nm a 1400 nm (Fig. 40b). De acuerdo con el histograma mostrado, la mayoría de las partículas tenía longitudes entre 200 y 500 nm, teniéndose un tamaño promedio de 495.4 ± 235.4 nm. La desviación estándar de esta medición corresponde a un 47 % del valor medido promedio, lo que indica una gran dispersión de tamaños.

El análisis químico elemental de esta muestra registrado por la técnica de EDS, mostrado en la Fig. 41a, de la muestra obtenida por molienda de bolas a 24 h, indica la presencia de cobre, oxígeno, carbono y azufre, los cuales están presentes en los reactivos utilizados. Al realizar el análisis de fases por DRX (Fig. 41b), se identifican el grafito (JCPDS 00 012 0212) y el CuO (JCPDS 00 041 0254) plenamente definidos. Es importante hacer notar que en los

experimentos previos el óxido de cobre principalmente obtenido fue el Cu_2O cuya red cristalina es cúbica centrada en las caras, no obstante, en estos experimentos registrados con tiempos de molienda extendidos, se registra el estado de oxidación más alto de cobre que es correspondiente al CuO , cuya estructura difiere del anterior siendo esta monoclinica. Posteriormente, fueron realizados experimentos solvotermales a la muestra de la misma composición, pero en presencia de etanol, el donde se observaron algunos cambios. Las estructuras exfoliadas onduladas mantuvieron su forma, aunque se observó una disminución de la longitud de las partículas exfoliadas, donde la mayoría posee tamaños entre 50 a 250 nm. La longitud promedio observada de estas partículas es de 158.1 ± 56.3 nm, lo cual también indica que los tamaños tienen una menor dispersión ya que la desviación estándar constituye el 36% del valor promedio.

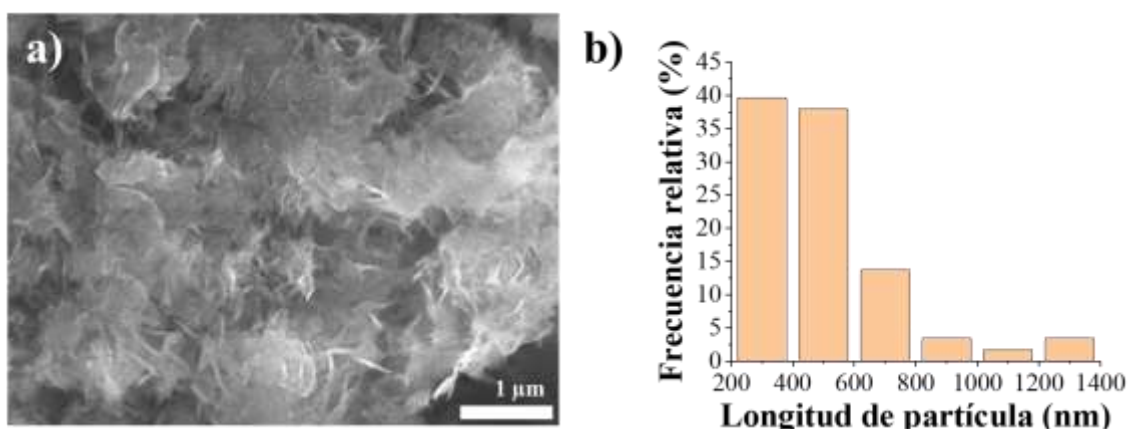


Fig. 4.40. a) Micrografía de MEB obtenida de la muestra exfoliada por una molienda de bolas durante 24 h en presencia de sales de Cu^{2+} . b) Distribución de tamaño de las láminas exfoliadas.

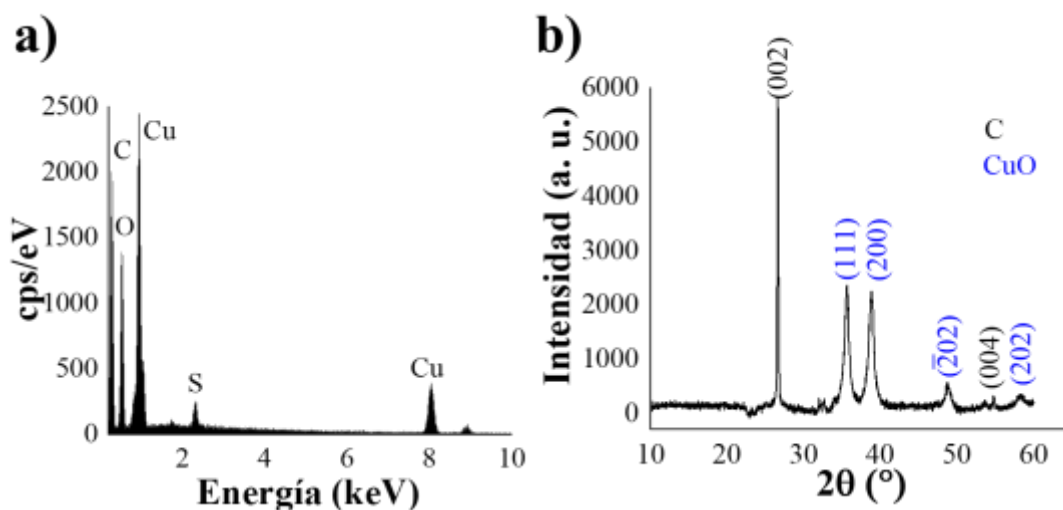


Fig. 4.41. a) Espectro EDS de la muestra con las láminas exfoliadas por una molienda de bolas durante 24 h en presencia de sales de Cu^{2+} y b) Patrón de difracción de DRX de la muestra obtenida con su identificación de fases correspondiente.

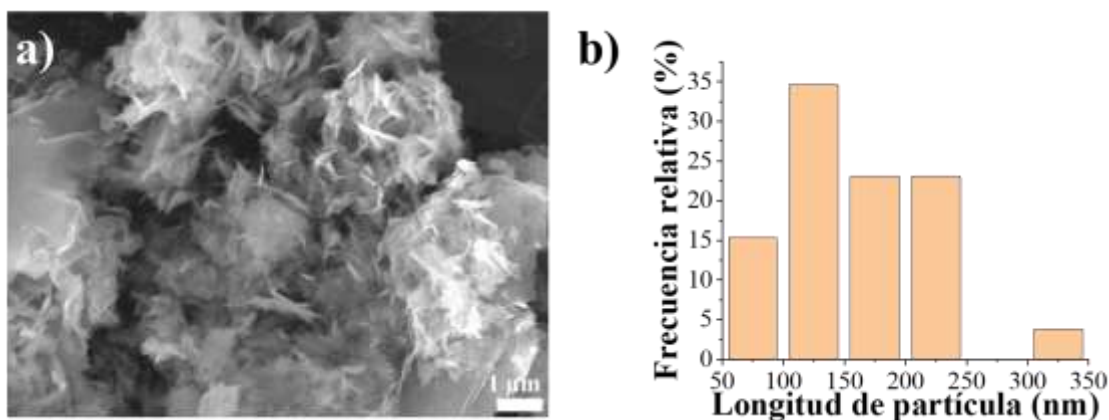


Fig. 4.42. a) Micrografía de MEB obtenida de la muestra exfoliada a 24 h de molienda en presencia de sales de Cu^{2+} y su tratamiento solvotermal usando etanol. b) Distribución de longitud de las láminas exfoliadas.

Asimismo, el análisis efectuado por EDS (Fig. 43a), exhibe la presencia de los mismos elementos previos al tratamiento solvotermal (C, O, S, Cu), con la excepción de que se registró una mayor cantidad de cobre y azufre en la muestra, lo cual sugiere realizar más lavados para la eliminación total del S. Los aumentos de concentración de estos elementos en la muestra se pueden atribuir a que, en el tratamiento por molienda mecánica, la sal CuSO_4 actuó como un agente de intercalación en el proceso de exfoliación, y que durante el tratamiento solvotermal con etanol, la adición de este disolvente polar reemplazó a los iones de Cu^{2+} como agentes de intercalación, lo que les permitió ser cuantificados tanto por EDS y DRX. Los resultados de DRX (Fig. 16b) mostrados indican la presencia de grafito (JCPDS 00 002 0456), CuSO_4 (JCPDS 01 089 5899) y CuO (JCPDS 00 012 0779). Asimismo, los estudios de DRX muestran que una pequeña cantidad de óxido de grafeno se obtuvo dada la existencia del pico de difracción a 13° .

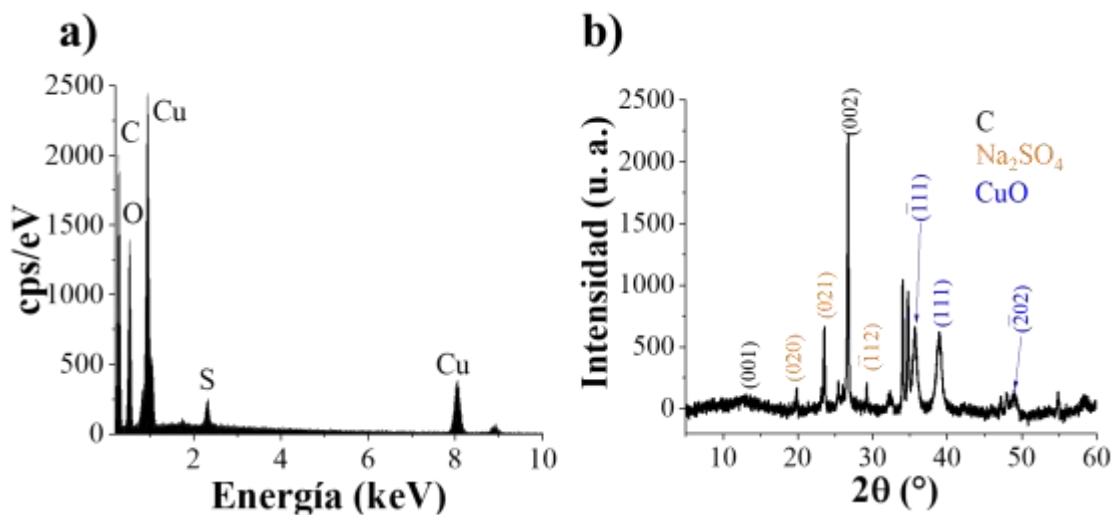


Fig. 4.43. a) Espectro EDS de la muestra exfoliada por 24 h de molienda en presencia de sales de Cu^{2+} y el posterior tratamiento solvotermal en presencia de etanol. b) Patrón de difracción de DRX de la muestra.

4.1.6. Preparación de partículas de CuO sobre grafito ondulado

La figura 44 muestra los resultados obtenidos de la deposición de partículas de óxido de cobre sobre el grafito ondulado, el cual tiene la característica de contar con una gran área de superficie. En esta imagen aparece el grafito comercial y el grafito molido y se ha dispuesto así para establecer su diferencia morfológica. La Fig. 44a muestra una micrografía del grafito reactivo empleado en el procedimiento de molienda de bolas. En dicha imagen, se observan estructuras laminares delgadas y apiladas en forma aleatoria, observándose algunos pliegues en su estructura. En las Fig. 4b-c, se muestran micrografías del producto obtenido tras la exfoliación de grafito en presencia de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, PVP y NaOH en agua mediante un durante un tiempo prolongado de 24 h. Dicho producto presenta estructuras laminares con morfología ondulada que poseen diversas longitudes que fluctúan entre 200 nm a 1400 nm y un grosor entre los 80 y 100 nm aproximadamente.

En la Fig. 45a se muestra el análisis de espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS), en el cual se indica la presencia de carbono, oxígeno y cobre en la muestra obtenida, confirmando la composición de los materiales de partida y finales.

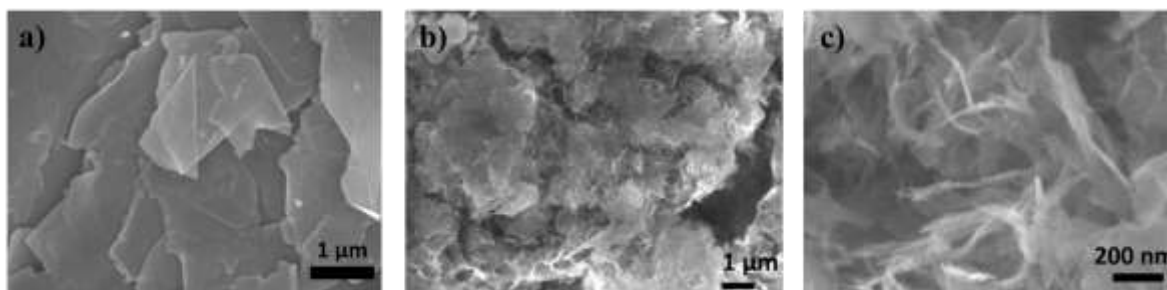


Fig. 4.44. Micrografías MEB de a) grafito comercial, b), y c) muestra exfoliada en presencia de PVP y sales de Cu^{2+} a 10000 y 50000X, respectivamente.

La determinación estructural de las fases presentes en el sólido obtenido se realizó por difracción de rayos X, mostrada en la Fig. 45b. En dicho análisis se muestra la presencia de CuO [JCPDS 01 089 5899] y de grafito [JCPDS 00 008 0415]. El pico de difracción correspondiente a la estructura hexagonal de grafito (002) aparece en $2\theta = 26.49^\circ$. Los picos de difracción correspondientes al CuO monoclinico localizados en $2\theta = 26.49^\circ$, 38.82° , 48.76° corresponden a los planos cristalinos (111), (200), ($\bar{2}02$) y (202) respectivamente. Estos resultados indican la presencia de grafeno multicapa, ya que coinciden con los resultados obtenidos por Safavi y colaboradores [120] al realizar la obtención de un nanocompuesto de ZnTiO_3 con grafeno multicapa al realizar una activación mecanoquímica previa a una síntesis verde.

La espectroscopía Raman proporciona información valiosa sobre los derivados del grafito porque es bastante sensible a la estructura electrónica presente en las nanoestructuras de carbono y por consiguiente proporciona información relacionada con su geometría, la hibridación de los átomos de carbono, el desorden de la estructura cristalinas y el grado de funcionalización química presente. En la Fig. 45c se indica la banda G asociada a una dispersión de primer orden del tipo E_{2g} observada a 1683 cm^{-1} y una banda D que surge de un modo inducido por desorden doblemente resonante a 1567 cm^{-1} . La relación de la intensidad de estas dos bandas (I_D/I_G) se calculó en 1,73. Esta relación indica una mayor intensidad de la banda D, lo que indica cierta extensión dada la configuración multicapa y más desorden en la estructura [121].

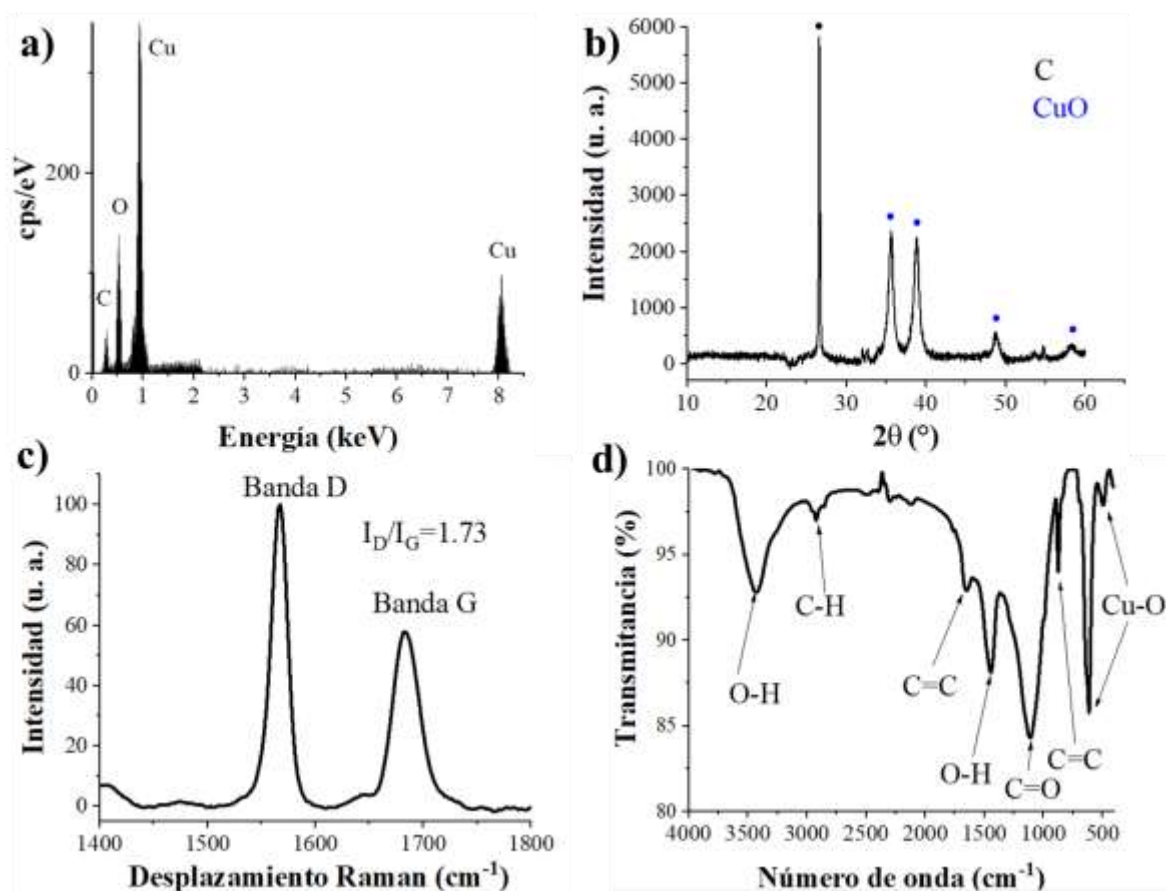


Fig. 4.45. a) Espectro EDS de la muestra de CuO/grafito con estructura ondulada b) patrón de difracción de DRX de la muestra. c) Espectro Raman. D) Espectro FTIR.

La Fig. 45d muestra el espectro FTIR de los polvos obtenidos tras el proceso de molienda, observándose algunas bandas de absorción características de ciertos enlaces covalentes. Las bandas observadas a 3416 cm^{-1} and 1449 cm^{-1} son asociadas a las vibraciones de los enlaces O-H presentes en la superficie de las láminas de grafito después del proceso de exfoliación. Los enlaces C=C presentes en los anillos de carbono que forman parte de cada lámina son observados en las bandas que aparecen a 1661 cm^{-1} and 869 cm^{-1} . Una banda observada a 2920 cm^{-1} es asociada a enlaces C-H. La presencia de grupos carbonilo C=O es observada a 1109 cm^{-1} . La aparición de estas bandas sugiere la formación de grupos carboxilato (R-COOH) sobre la superficie del grafito exfoliado, lo cual es atribuido a la adición de las sales de Cu^{2+} , las cuales pueden actuar como agentes oxidantes. Adicionalmente, las bandas de absorción observadas a 613 cm^{-1} and 580 cm^{-1} se asocian a enlaces Cu-O [122].

En la Fig. 46a, se muestra el espectro de UV-Vis de la muestra obtenida de CuO/grafito en suspensión de agua, obteniéndose dos bandas intensas a 224 nm y 266 nm, que corresponden a las transiciones electrónicas $\pi \rightarrow \pi^*$ and $n \rightarrow \pi^*$. La transición $\pi \rightarrow \pi^*$ está asociada a los enlaces C-C y la segunda indica la presencia de grupos funcionales que contienen oxígeno, tales como grupos ceto, alcohol o carboxilo. Estos resultados sugieren la formación de grafeno multicapa después del proceso de molienda. Jung y colaboradores reportaron un resultados semejantes en los espectros UV-Vis de muestras obtenidas utilizando variantes del método de Hummers a altas presiones en condiciones solvotermales. A partir de estos datos fue posible obtener los valores de energía de separación de bandas (E_g) realizando los gráficos de Tauc siguiendo el modelo planteado en la Ecuación 3.

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{\gamma}} = B(h\nu - E_g) \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde h es la constante de Planck, ν es la frecuencia del fotón y α es el coeficiente de absorción dependiente de la energía. El factor γ depende de la naturaleza de la transición electrónica y es igual a $\frac{1}{2}$ o 2 para transiciones electrónicas directa e indirecta, respectivamente. Este modelo es graficado para ambos tipos de transición (Fig. 46b-c) y extrapolado hasta el eje de las abscisas para obtener los valores de band gap según el tipo de transición, determinándose valores de energía de 3.6 eV y 4.6 eV para transiciones electrónicas indirecta e directa, respectivamente.

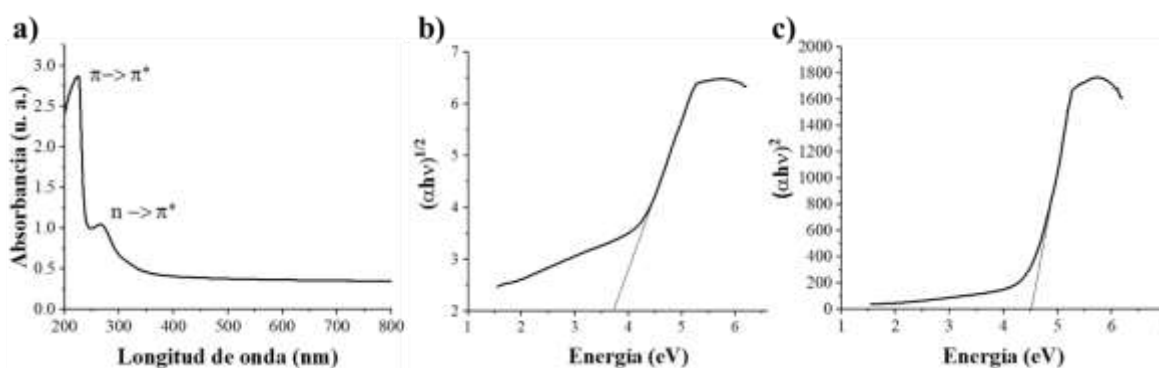


Fig. 4.46. a) Espectro UV-Vis correspondiente a muestra de CuO/grafito obtenido por exfoliación dispersa en agua. b) gráfico de Tauc para transiciones indirectas de la muestra exfoliada, c) gráfico de Tauc para transiciones directas.

Las Figs. 47a-c, muestran las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (MET). Estas imágenes revelan que la exfoliación de grafito genera inicialmente óxido de grafito y posteriormente láminas de grafeno multicapa con morfología ondulada. En la Fig. 47a se muestra que al interior de las láminas de grafeno multicapa aparece una porción de CuO recubierta con la estructura grafitica, donde el contraste más oscuro indica la presencia de CuO dada la mayor masa de este, en su comparación con las capas grafiticas. Las partículas en conjuntos alcanzan un tamaño de 120 nm. La figura 47b corrobora aún más la coexistencia de ambas fases dentro de la muestra, lo que proporciona apoyo adicional para los cambios de composición observados. La vista de primer plano de la Fig. 47c ilustra el intrincado proceso de intercalación de nanopartículas de CuO cuasi esféricas dentro de láminas de grafito intercaladas. El patrón de difracción de electrones muestra planos cristalinos distintivos, correspondientes al grafito (002) y al CuO (110) y (111). Posteriormente, la Fig. 47d proporciona una representación más enfocada del CuO facetado el cual se encuentra encapsulado dentro de capas de carbono.

En la Fig. 47e se muestra la imagen de contraste Z (HAADF), en la cual se observa muy transparente el grafito como un indicativo de un pequeño número de capas grafiticas obtenidas mientras que las partículas de CuO dispersan más electrones en la muestra observándose más brillantes. Adicionalmente, la Fig. 47c muestra una imagen de alta resolución de uno de los bordes de la imagen HAADF, en la que la plasticidad del carbono grafitico es evidente y exhibe que la exfoliación del material en múltiples láminas es evidente. La distancia interplanar en la imagen fue determinada en 0.36 nm, la cual es asociada a los planos basales del carbono (002) los cuales son mostrados en el patrón generado por transformada rápida de Fourier mostrado en la parte superior derecha de la Fig. 47c.

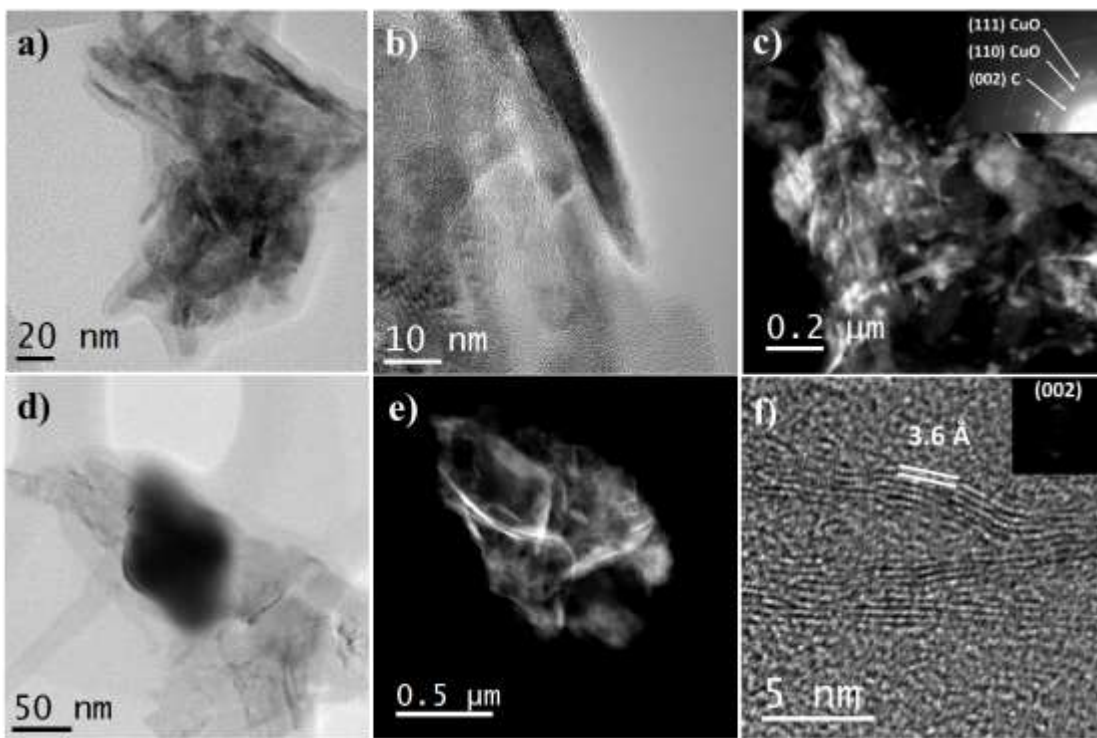


Fig. 4.47. a) Imagen registrada por MET de la muestra obtenida por exfoliación, b) Imágenes de campo claro de alta amplificación, c) imagen STEM que muestra la distribución de CuO y su patrón SAED correspondiente (recuadro), d) imagen TEM que muestra la partícula de CuO en grafito multicapa, e) imagen STEM de la estructura y f) HRTEM de la muestra gráfica.

La Fig. 48a muestra la isoterma de adsorción/desorción de N_2 a 77 K de los polvos obtenidos. La isoterma de adsorción muestra una cantidad de volumen pequeño de N_2 adsorbido a bajos valores de P/P_0 ; mientras que a altas presiones, la cantidad de adsorbato incrementa significativamente. Este comportamiento de la isoterma de adsorción/desorción corresponde a una isoterma tipo 3, la cual sugiera la formación de multicapas del adsorbato sobre el adsorbente y una interacción débil entre la muestra en polvo y las moléculas de N_2 . Adicionalmente, se observa un bucle de histéresis H3, que indica la presencia de agregados no rígidos de partículas planas, dando lugar a la formación de poros con forma de hendidura. De acuerdo al modelo de BET, se obtuvo un área superficial específica de $41.69 \text{ m}^2/\text{g}$. En la Fig. 48b se muestra el área superficial acumulada de la muestra en función de los anchos de poro.

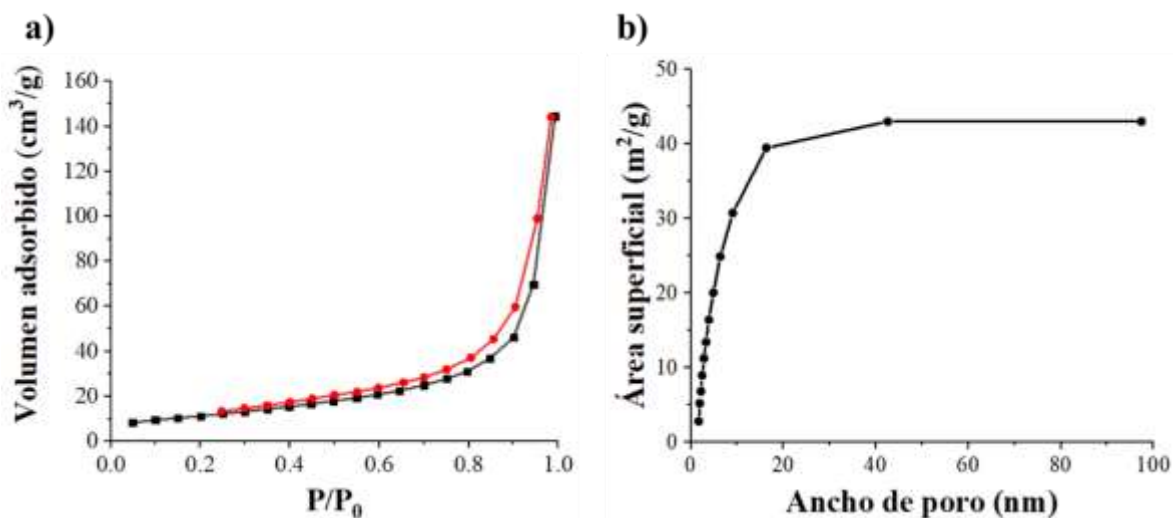


Fig. 4.48. a) Isotherma de adsorción de N_2 de la estructura ondulada de CuO soportada en grafito (los cuadros negros representan adsorción y los círculos rojos representan desorción). b) Área superficial acumulada en función del ancho de poro.

4.1.7. Adsorción de azul de metileno y yodo en CuO/grafito con morfología ondulada

Los primeros estudios de adsorción de azul de metileno se realizaron solamente mezclando el material sólido en una alícuota de disolución acuosa de azul de metileno mediante sonicación. Tras finalizar la sonicación, se expuso la mezcla bajo radiación UV y se mantuvo durante agitación a diferentes tiempos. En la Fig. 49 se observan los resultados obtenidos de la absorción de azul de metileno en la muestra tomados a diferentes tiempos después de separar el sólido tras un proceso de centrifugación. En estos se observa una disminución muy pequeña de la absorbancia a 665 nm, mientras que a 297 nm se observa una disminución de absorbancia más significativa. Resultados reportados por Kaviyarasu y colaboradores [123] indican que la banda de adsorción correspondiente a la transición electrónica correspondiente a la degradación del azul de metileno es la que aparece a 667 nm, razón por la cual se observa que en estas condiciones no se presenta degradación de dicho sistema.

Con la finalidad de obtener mejores resultados, se realizaron experimentos en presencia de un agente reductor como $NaBH_4$ en pequeñas cantidades. En las Fig. 50a-b se muestran los resultados obtenidos en presencia de $NaBH_4$, en los cuales pueden apreciarse algunos fenómenos significativos. En un primer experimento, cuyos resultados se muestran en la Fig.

50a en presencia del agente reductor, se observa que luego de 30 min de reacción y posterior centrifugación de la alícuota tomada, la muestra aparece completamente transparente sin generar una absorción en el espectro UV-Vis.

Dicha alícuota se almacenó en un recipiente Eppendorf en presencia del sólido separado por centrifugación. Luego de 10 min de almacenamiento a temperatura ambiente, se observó que la disolución de azul de metileno se coloreó nuevamente, por lo cual se decidió medir nuevamente el espectro de absorción UV-Vis. Tras la obtención de dichos datos, se observó que la absorbancia medida a 665 nm disminuyó en la mitad del tiempo empleado, razón por la cual se puede observar la manifestación de dos fenómenos en este experimento: la degradación y la adsorción. Evidentemente, la rapidez de adsorción del colorante en el material sólido es mucho mayor que la rapidez de degradación en presencia de radiación UV, además de que dicha adsorción presenta muy reversible.

En la Fig. 50b se muestran los resultados experimentales de la adsorción del colorantes en el material luego de guardarse las alícuotas tomadas durante 30 min antes de separarse el sólido por centrifugación. Se observa una disminución de la absorbancia de la muestra a 665 nm a medida que transcurre el tiempo, lograndose una disminución del 30% de la absorbancia máxima luego de 120 min de agitación en presencia de radiación UV.

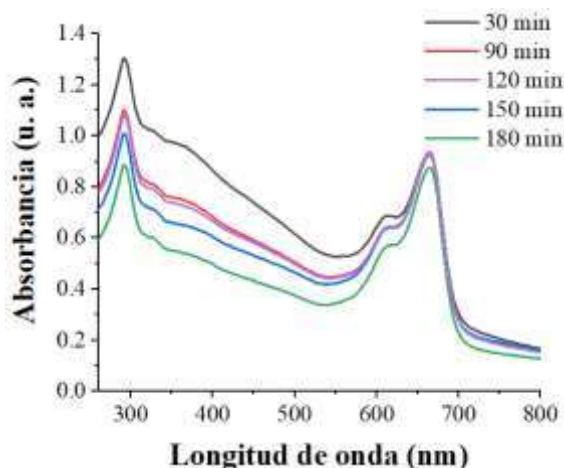


Fig. 4.49. Espectros de adsorción UV-Vis de las alícuotas medidas del azul de metileno en presencia de CuO/grafito de estructura ondulada sin NaBH₄ bajo agitación en lámpara UV.

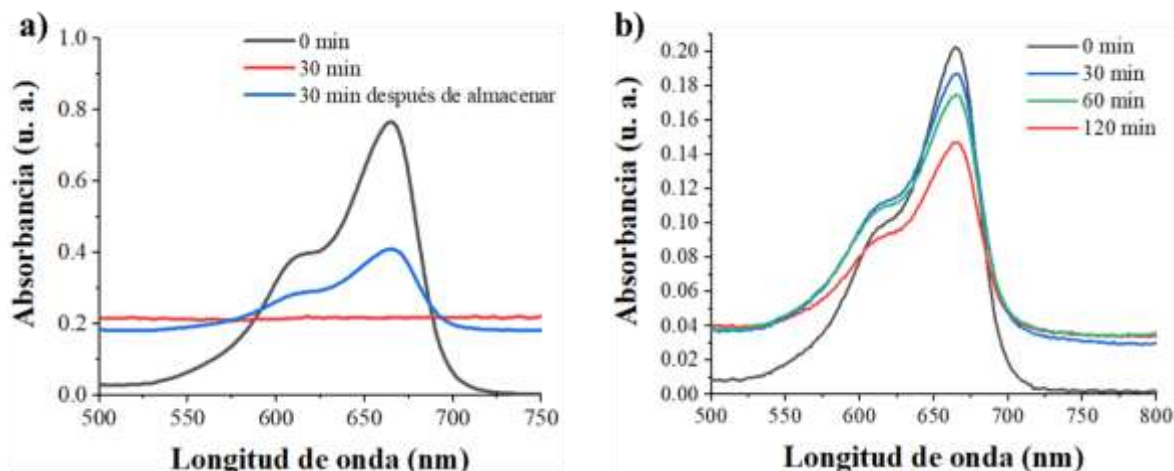


Fig. 4.50. Espectros de adsorción UV-Vis de las alícuotas medidas del azul de metileno en presencia de CuO/grafito de estructura ondulada sin NaBH₄ bajo agitación en lámpara UV: a) Experimento a 30 min donde se observa adsorción/desorción del azul de metileno y b) Experimentos a 120 min y posterior separación del material sólido por centrifugación.

Posteriormente, las muestras fueron sometidas a adsorción del elemento yodo el cual se sabe que es un contaminante tóxico e importante. Las muestras con yodo Se sometieron a una agitación y centrifugación, se analizaron utilizando espectroscopia UV-Vis (como se muestra en la Fig. 51a-b). Las soluciones resultantes mostraron picos distintos a 287 nm y 354 nm, en consonancia con observaciones anteriores que emplearon esta metodología analítica (Pursell y Pursell 2016). Específicamente, el pico a 287 nm corresponde a la presencia de I₂, mientras que el pico a 354 nm indica la formación de especies. Cabe destacar que se genera convencionalmente a través de la reacción entre I₂ sólido y KI en soluciones acuosas. Después de construir una curva de calibración (consulte la Fig. S4) con concentraciones variables, se realizó un análisis adicional para determinar las concentraciones de yodo y evaluar la eficiencia de eliminación.

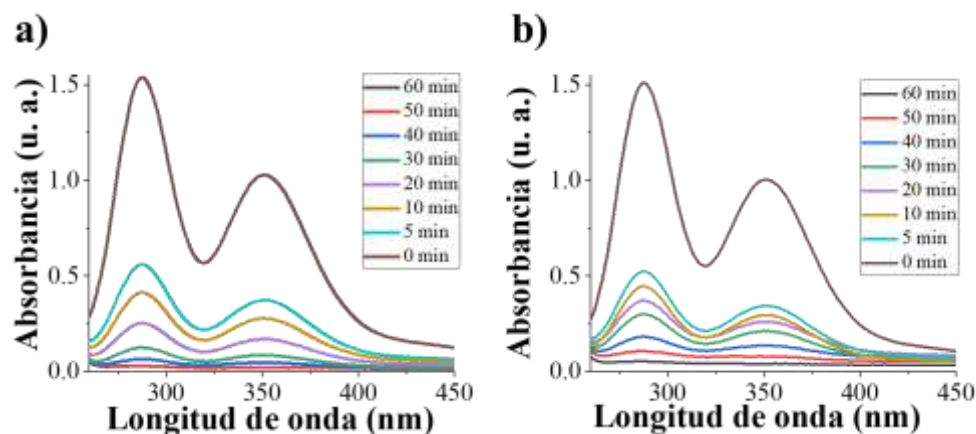


Fig. 4.51. Análisis UV-Vis de muestras de solución de yodo en diferentes momentos en presencia de a) CuO/MLG y b) grafito puro.

El gráfico de la Fig. 52 ilustra la evolución temporal de los porcentajes de eliminación de yodo para CuO/MLG y grafito. Dentro de los primeros 5 min, ambos materiales exhiben capacidades de adsorción similares. Sin embargo, después de 10 min, la adsorción de yodo en CuO/MLG supera a la del grafito, atribuida a la morfología ondulada del grafeno. Esta estructura distintiva expone una mayor área de superficie al óxido de recubrimiento, fomentando un efecto sinérgico. A medida que la duración se extiende a 30 min, la disparidad en la adsorción de yodo se hace notable, con CuO/MLG adsorbiendo aproximadamente el 89% en comparación con el 76% del grafito puro. Finalmente, a los 60 minutos, CuO/MLG alcanza una notable tasa de adsorción del 94%, superando ligeramente el 92% del grafito puro. En consecuencia, los experimentos de columna de filtración confirman la eficacia superior de CuO/MLG sobre el grafito en la eliminación de yodo de soluciones acuosas.

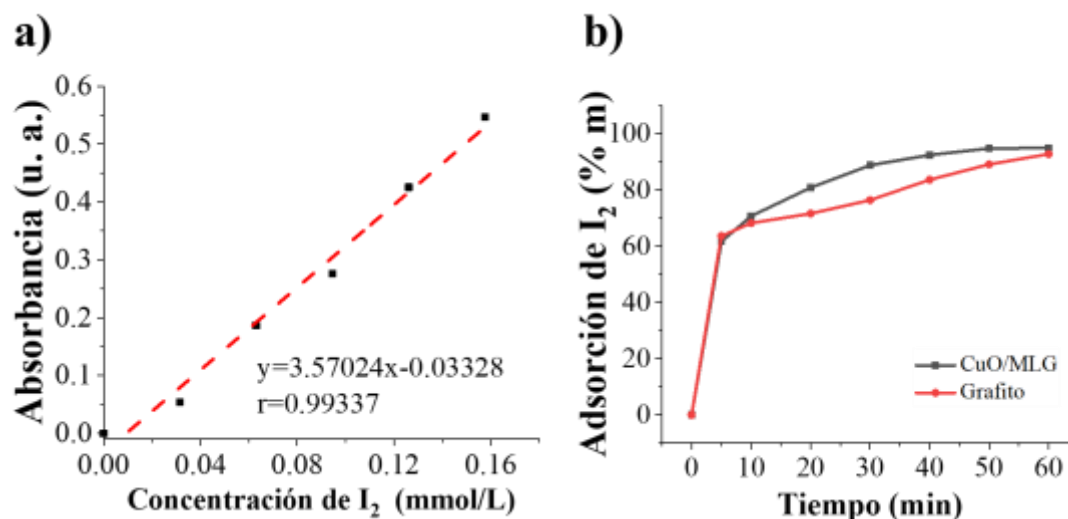


Fig. 4.52. a) Curva de calibración de las soluciones de yodo a 354 nm y su correspondiente regresión lineal b) comportamiento de adsorción de yodo en los materiales estudiados en el presente trabajo.

Las mediciones UV-vis muestran la eficacia del grafito y CuO/MLG en la eliminación de índigo carmín, como se muestra en la Fig. 53a y b, respectivamente. Para la comparación, se estableció una curva de calibración del tinte a 613 nm (ver Fig. 53a). Utilizando esta curva, la Fig. 53b proporciona una representación gráfica de la remoción de carmín índigo (%) por ambos materiales. Los datos muestran que el grafito puede absorber 54%, 88% y 96% de carmín índigo con 0,003 g, 0,004 g y 0,005 g de sólido, respectivamente. Por otro lado, el nanomaterial CuO/grafito exfoliado (CuO/MLG) exhibe tasas de absorción de 83%, 84% y 90% para las mismas cantidades de sólido. Estos resultados indican que CuO/MLG es más eficiente que el grafito en cantidades menores. Sin embargo, el grafito muestra tasas de remoción más altas a medida que aumenta el número de sólidos en comparación con CuO/MLG.

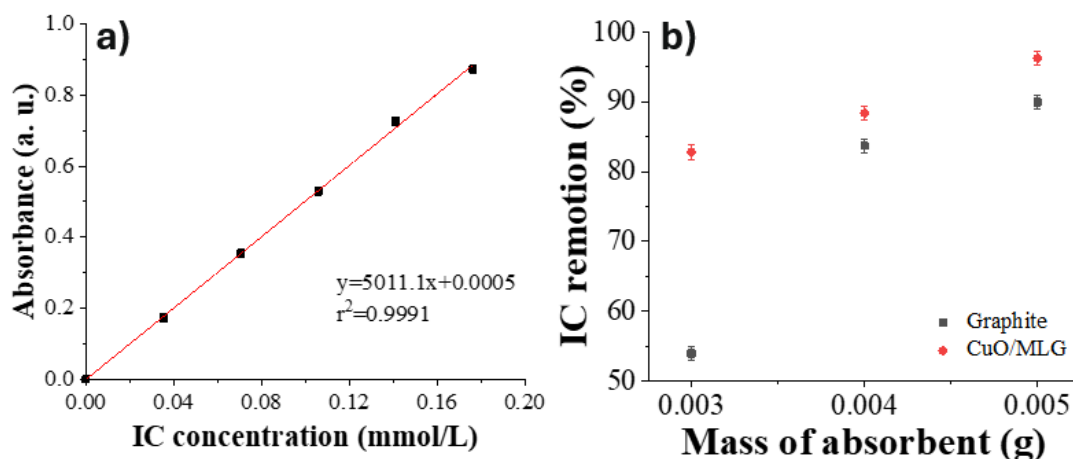


Fig. 4.53. Análisis UV-Vis de muestras de solución de índigo carmín en presencia de diferentes cantidades de adsorbato: a) calibración y b) grafito y CuO/ MLG.

4.1.8. Obtención y caracterización de hidroxiclорuros de cobre $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$

4.1.8.1. Partículas precipitadas

Un tercer nanomaterial evaluado en este trabajo fue el hidroxiclорuro de cobre $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, que surge en manera natural a reconocer su común coexistencia con los óxidos de cobre. Después de realizar la molienda, separación por centrifugación a 5000 rpm, así como los posteriores lavados y secados descritos en la sección experimental, se obtuvo un sólido marrón con fragmentos verdosos. En la Fig. 54a-c se muestran los análisis morfológicos de MEB de este sólido, en la cual se aprecia la formación de partículas agregadas con estructuras poliedrales. Es interesante destacar que estas estructuras se forman a pesar de la molienda de bolas que tiende a fragmentar a las partículas sobretodo si son frágiles. En la Fig. 54d, se muestra el espectro EDS que proporciona el análisis químico elemental de la muestra, en la cual se tiene la presencia de Cu, O y Cl. Esto pudo haber indicado la presencia de reactivo de CuCl_2 que permaneció sin reaccionar. Sin embargo, el mapeo químico elemental mostrado en la Fig. 55, indica que el producto sólido obtenido contiene los tres elementos, descartándose la posibilidad de la formación exclusiva de CuO o de Cu_2O .

Los análisis de DRX mostrados en la Fig. 56a confirman la presencia de dos estructuras cristalinas. Una de ellas es la paratacamita (no. de tarjeta 01-086-1391) con un grupo espacial

P21/n monoclinico, mientras que la segunda corresponde a $\text{Cu}_3\text{Cl}_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (no. de tarjeta 01-086-1391) con un grupo espacial P1 triclinico.

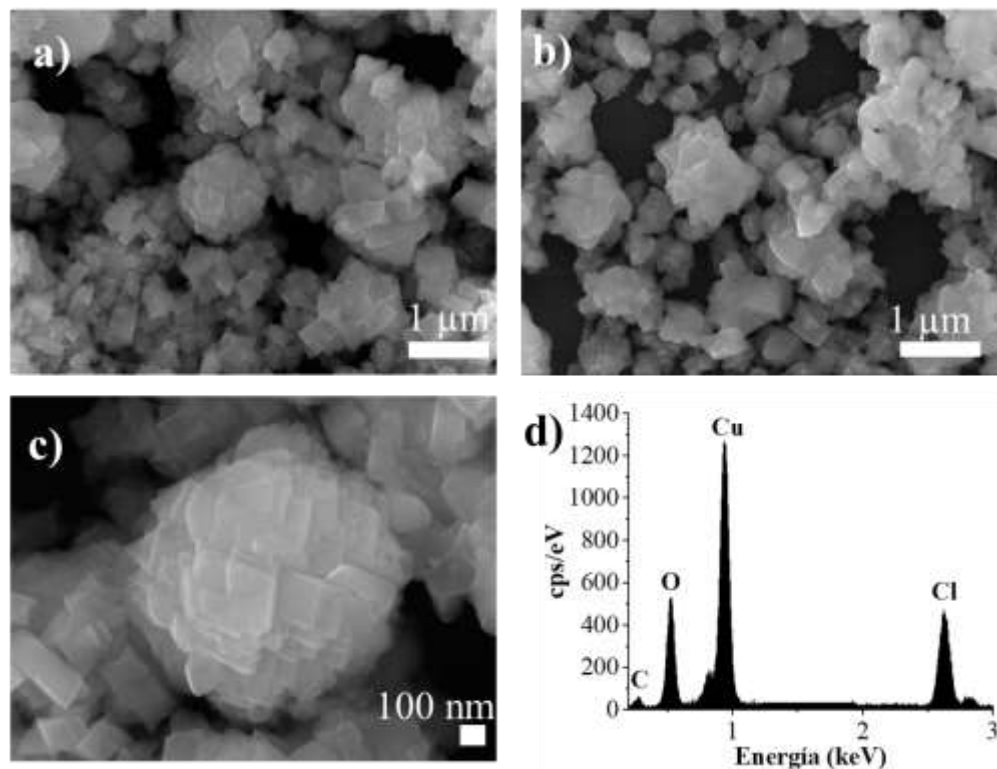
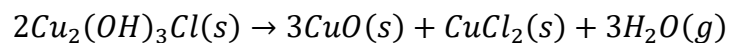


Fig. 4.54. Micrografías obtenidas por MEB de la muestra obtenida por molienda de bolas y lavadas a 5000 rpm a: a) y b) 20000x, c) 60000x y el espectro EDS.

En el análisis termogravimétrico mostrado en la Fig. 56b, se observan tres etapas significativas de disminución de masa. En la primera etapa ocurrida a partir de 200 °C, el $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ presenta una descomposición a CuO y CuCl_2 , según la reacción:



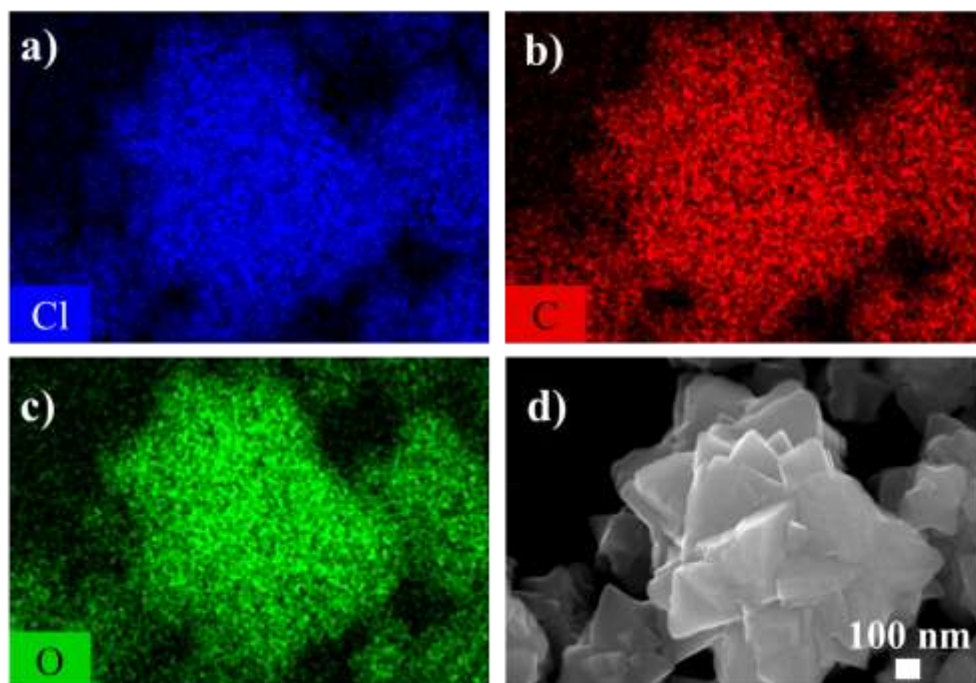


Fig. 4.55. Mapeo químico elemental de la muestra obtenida por molienda de bolas y lavadas a 5000 rpm.

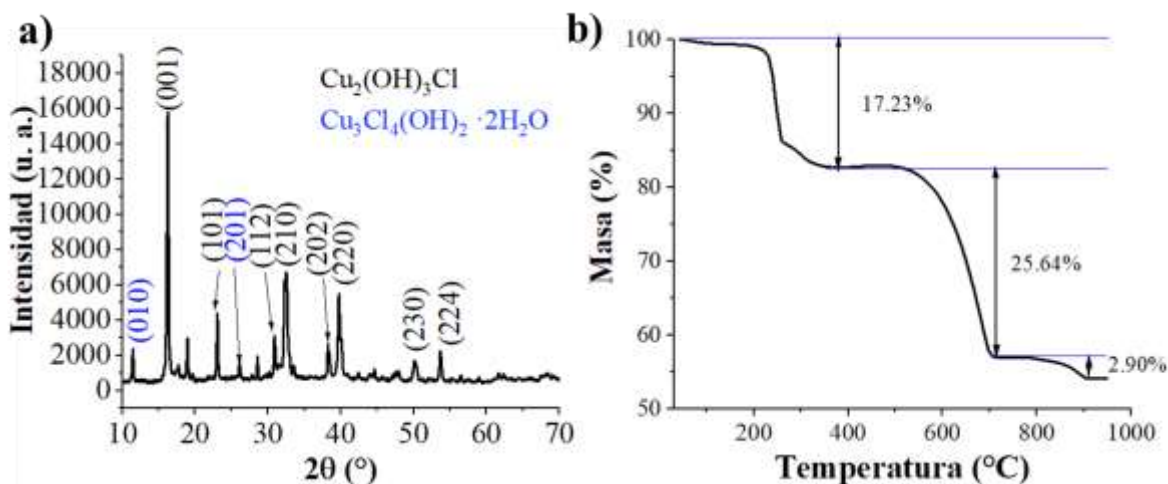
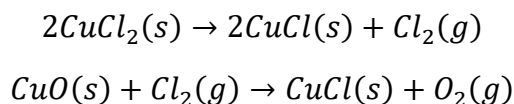


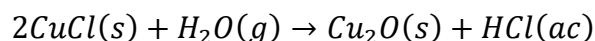
Fig. 4.56. a) Análisis de DRX y b) análisis termogravimétrico de la muestra obtenida por molienda de bolas y lavada a 5000 rpm.

En la segunda etapa de descomposición, la cual se observa a 400 °C, ocurren una serie de reacciones más complejas. La sal CuCl_2 presenta una reacción de descomposición para obtener CuCl y el gas Cl_2 . Esto se debe a que el CuCl_2 presenta un comportamiento

metaestable en la que los iones Cu^{2+} presentan una reacción redox con los iones Cl^- [124]. Por otro lado, el CuO obtenido de la etapa anterior reacciona con el Cl_2 generado de la descomposición observada en la primera etapa, obteniéndose CuCl y O_2 en forma gaseosa.



Finalmente, en una tercera etapa el CuCl se descompone para obtener Cu_2O , el cual se caracteriza por tener un color rojizo. Dicha reacción se representa de la siguiente manera:



Se han repetido análisis termogravimétricos en la literatura[125] en los cuales se racionaliza parcialmente los resultados experimentales obtenidos. La primera pérdida de masa ocurre entre 50 °C y 350 °C, la cual es atribuida a la evaporación física del agua contenida en la muestra, así como a la deshidratación química de la sal debida a los iones OH^- , la cual corresponde a un 15 % de la muestra. El segundo paso de pérdida de masa ocurre entre 400 °C y 580 °C y es atribuida a la pérdida de los contraiones debido al flujo de los gases y corresponde a un 30 % de la masa inicial.

Adicionalmente, esto sugiere que los demás subproductos de esta reacción presentan reacciones de descomposición muy semejantes a las de la paratacamita $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. Por tal motivo es que se realizaron procedimientos de centrifugación a mayor rapidez con la finalidad de diferenciar los productos.

4.1.8.2. Partículas del sobrenadante sin lavar

Toda vez de realizar una separación por centrifugación a 5000 rpm, se secó el sobrenadante de coloración marrón clara para su posterior análisis. En la Fig. 57a-b, se muestra el análisis MEB de las partículas obtenidas tras el secado a 60 °C. Dichas partículas muestran una morfología cúbica con vértices truncados. En la Fig. 57c, se muestra la distribución de tamaño de partícula en la cual se tiene un tamaño promedio de 388.76 ± 85.00 nm. Este tamaño es mucho menor que las partículas obtenidas del sólido precipitado en la centrifugación, aunque no se encuentren en la escala nanométrica. En la Fig. 57d, el análisis químico

elemental muestra la presencia de los mismos elementos (Cu, Cl, O) presentes en el sólido precipitado del inciso anterior. Lo cual nos afirma en primera instancia que la composición química del material se cumple no encontrando impurezas indeseadas.

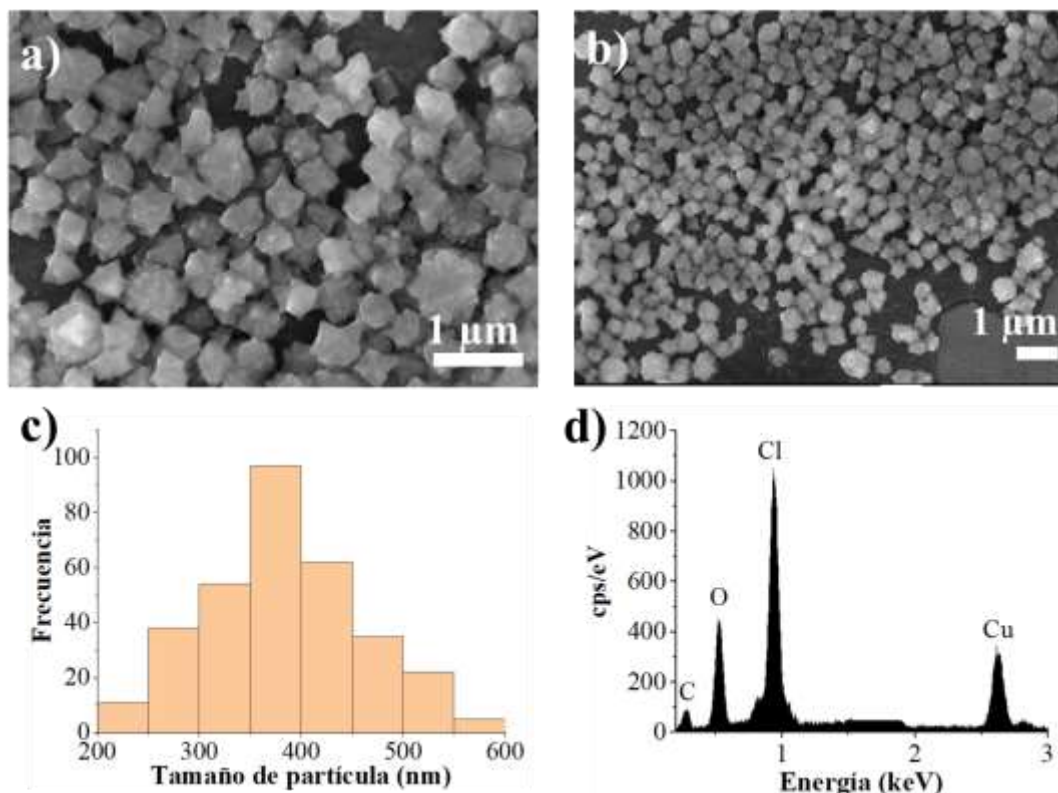
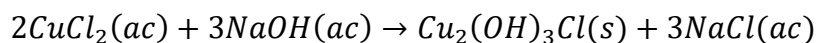


Fig. 4.57. Micrografías obtenidas por MEB del sobrenadante a)10000x y b) 20000x, c) histograma y d) Espectro EDS.

La Fig. 58 muestra el análisis de DRX de este sólido, en el que se observa la presencia de las dos estructuras cristalinas antes mencionadas siendo la principal la paratacamita (no. de tarjeta 01-086-1391) con un grupo espacial $P2_1/n$ monoclinico. Es importante mencionar aquí la posibilidad de la formación de atacamita dada la información bibliográfica la cual indica un coexistencia común entre ambas.



Aunque en particular este producto, cristalizó como paratacamita (no. de tarjeta 01-070-0821) corresponde a grupo espacial $R\bar{3}$ rombohedral. Esta estructura cristalina, a pesar de estar catalogada como paratacamita, posee una cristalización diferente a la del sólido

obtenido en el precipitado tras la primera centrifugación. Esto se debe a que en esta fase se obtuvieron partículas de menor densidad haciendo que el empaquetamiento cristalino sea diferente.

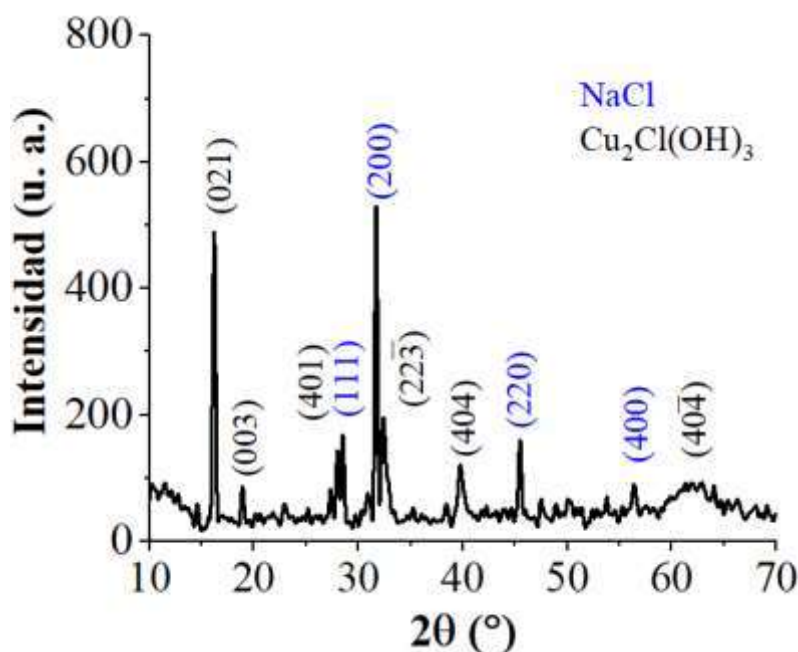


Fig. 4.58. Patrón de difracción de rayos X del sobrenadante obtenido al centrifugar a 5000 rpm y posteriormente secado a 60 °C.

4.1.8.3. Análisis del precipitado centrifugado a 1200 rpm con lavado

Como se aprecia fueron observadas las variaciones de morfología en función de la rapidez de centrifugación en los procesos de lavado, se realizó una separación inicial del producto a 12000 rpm. Adicionalmente, se le realizaron los lavados con agua y secado descritos en la sección de desarrollo experimental. La Fig. 59a-b muestran los análisis de MEB correspondientes a este sólido. En ella se observa la formación de partículas en forma de estrella, cuyas puntas poseen un grosor nanométrico de 90 nm aproximadamente. Probablemente, estas partículas hayan tenido un procedimiento de cristalización debido al tratamiento térmico a 60 °C durante el procedimiento de secado, ya que procesos de cristalización semejantes se han observado en otras sales de cobre [126].

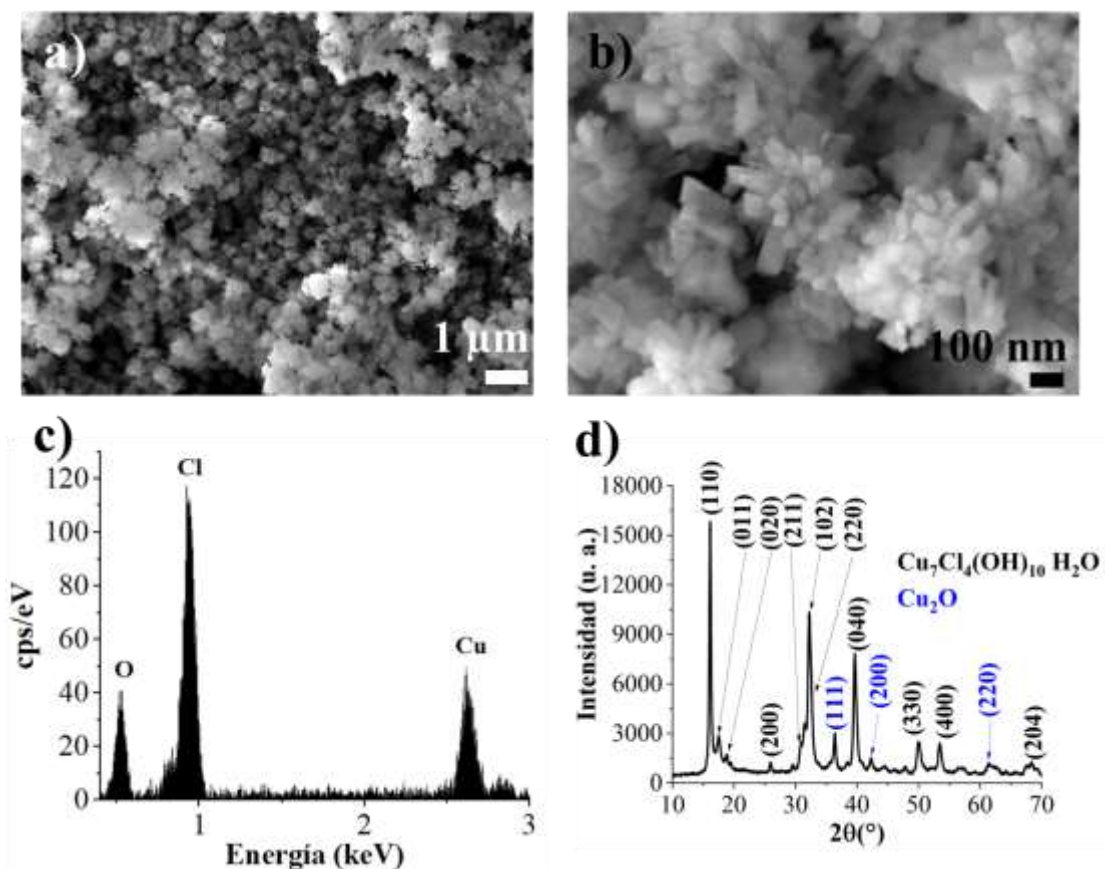


Fig. 4.59. Micrografías MEB de la muestra lavada a 12000 rpm a) 10000x b) 80000x. c) Espectro EDS de la muestra. d) Patrón de difracción de rayos X de la muestra.

En la Fig. 59c, se muestra el análisis químico elemental por EDS donde se confirma la presencia de Cu, Cl y O en la muestra. Dichos resultados corroboran la formación de ciertas especies cristalinas analizadas por DRX en la Fig. 59d. en donde el análisis, indica la presencia de dos compuestos diferentes. Uno de ellos es el Cu_2O (no. de tarjeta 01-078-2076) con un grupo espacial cúbico $Pn\bar{3}m$. El otro producto corresponde a la atacamita $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, con un grupo espacial ortorrómbico Pnam. Este resultado es relevante, ya que la atacamita es más inestable que la paratacamita. Esta estabilización puede deberse a una cristalización estimulada por la presencia del PVP y de algunas especies derivadas del agente reductor.

Dada la observación de partículas con un crecimiento excesivo más allá del interés nanométrico y con la intención de evaluar el efecto de un tensioactivo en las muestras, se realizaron algunos experimentos utilizando polivinilpirrolidona (PVP) como agente

estabilizante, en la obtención de las partículas por el método de molienda de bolas, el cual posteriormente, se repitió sin adicionar PVP.

En primer lugar, se discuten los resultados obtenidos sin emplear el PVP. la Fig. 60a-b, presenta los resultados de MEB los cuales indican la formación de partículas planas y muy agregadas entre sí. Este resultado es coherente con la ausencia de PVP, ya que al ser un agente estabilizante podría generar una mayor dispersión de las partículas obtenidas. Aunque, por otro lado, la presencia del PVP podría causar una interacción de tipo ión-dipolo inducido con las partículas iónicas del producto formado haciendo que las estructuras laminares puedan generar apilamientos. En la Fig 60c, se muestra el análisis EDS que corrobora la presencia de Cu, Cl y O, mientras que en la Fig. 60d, se encuentran los análisis DRX confirman la presencia de Cu_2O (no. de tarjeta 01-078-2076) con un grupo espacial cúbico $Pn\bar{3}m$ y de paratacamita $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (no. de tarjeta 01-086-1391) con un grupo espacial $P21/n$ monoclinico.

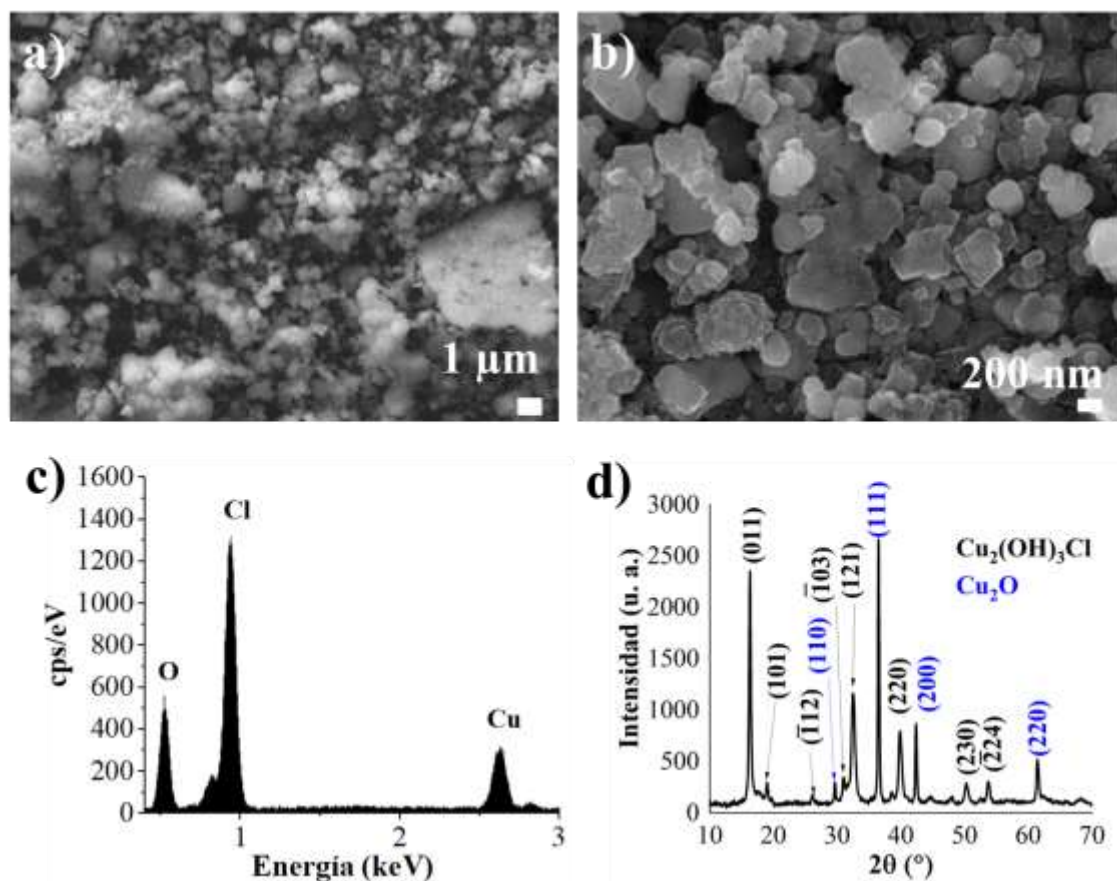


Fig. 4.60. Micrografías de MEB de la muestra obtenida por molienda de bolas sin PVP a a)5000x, b) 30000x, c) espectro EDS y d) patrón de difracción de rayos.

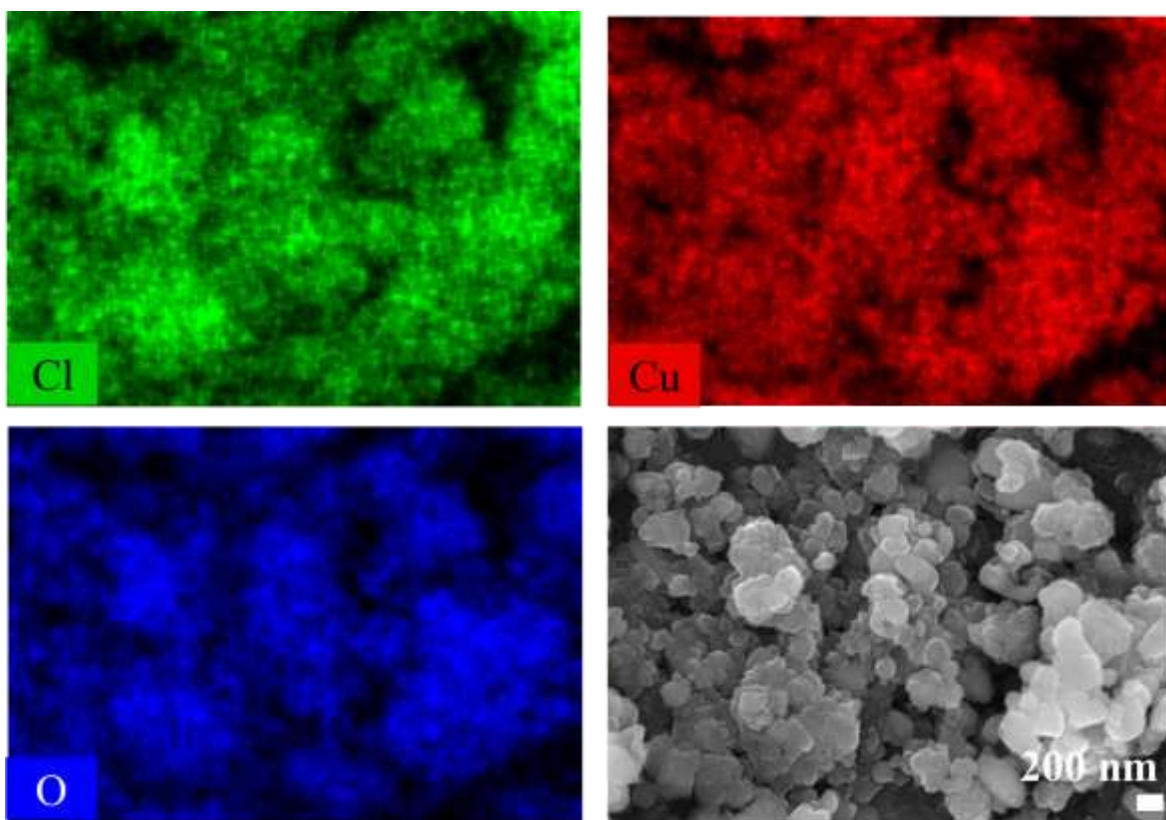


Fig. 4.61. Mapeo químico elemental de la muestra obtenida por molienda de bolas sin PVP.

a) Muestras de molienda tratadas con PVP

La Fig. 62 muestra imágenes de microscopio electrónico de barrido (SEM) de partículas de $\gamma\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}/\text{Cu}_2\text{O}$ sintetizadas mediante molienda de bolas con NaBH_4 como reductor. Las imágenes de SEM muestran que los polvos están compuestos de nanoestructuras con forma de flor, como se ve en las imágenes de bajo aumento (Fig. 62a–c). La imagen de alto aumento (Fig. 62d) revela que las estructuras son huecas y tienen tamaños que van desde 200 a 600 nm, siendo la mayoría de alrededor de 500 nm. Las varillas que rodean la nanoestructura esférica le dan una apariencia de corona. Este comportamiento indica que la estructura similar a una flor comprende dos componentes: un anillo que actúa como la interfaz de crecimiento y nanobarras que crecen a partir de la interfaz. Además, a medida que las nanobarras crecen, el centro se vuelve más pobre en material, lo que genera un agujero. El agujero observado en la estructura puede atribuirse al efecto Kirkendall.

Nanoestructuras como estas se forman en las primeras etapas de molienda por debajo de las 24 h. Esto es, al controlar la cinética del proceso durante la formación de las nanoestructuras, podemos lograr una morfología distintiva similar a una flor para el material $\gamma\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. Estas nanoestructuras con forma de flor tienen una superficie de la que sobresalen nanobarras y su tamaño nanométrico difiere del informado previamente para sólidos a base de Cu [127–129]. Al controlar la cinética de molienda durante la formación de las nanoestructuras, podemos lograr una morfología distintiva similar a una flor para el material $\gamma\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. Estas nanoestructuras con forma de flor tienen una superficie de la que sobresalen nanobarras y su tamaño nanométrico difiere del informado previamente para sólidos a base de Cu [127–129].

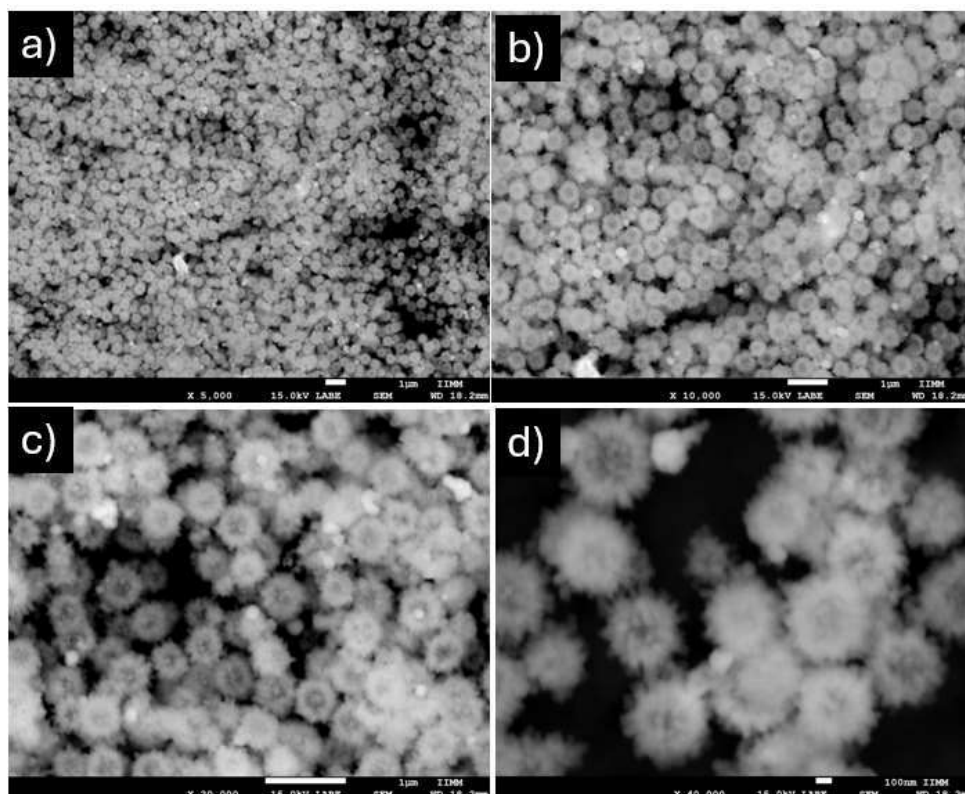


Fig. 4.62. Micrografías de SEM obtenidas de $\gamma\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ a diversas ampliificaciones.

La técnica de EDS analizó la composición química de la muestra molida (Fig. 63), y el espectro mostró la presencia de los elementos Cu, O y Cl (Fig. 63a), lo que ilustra la composición de las nanoestructuras similares a flores. Además, los mapas elementales para cada elemento (Fig. 63b) ilustran la distribución espacial de los elementos en la muestra, lo que respalda la formación de las nanoestructuras similares a flores. Las señales de rayos X

de los elementos oxígeno y cloro forman un anillo; sin embargo, dado que el cloro es más grande que el oxígeno, el resultado indica que el cloro se distribuye espacialmente en el exterior de la partícula similar a una flor.

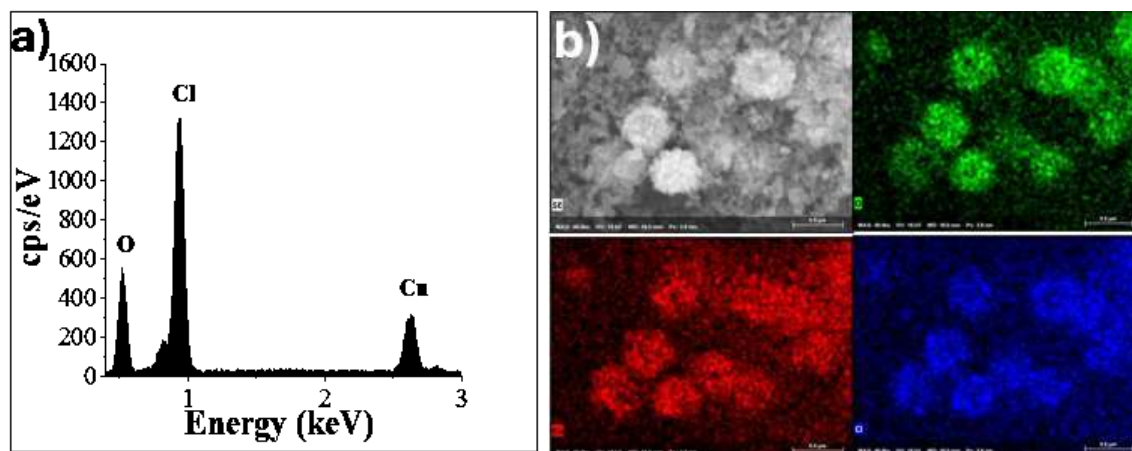


Fig. 4.63. a) EDS puntual de las partículas $\gamma\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}/\text{Cu}_2\text{O}$ y b) mapeo químico de las mismas.

La Fig. 64 muestra los patrones de difracción de rayos X de las nanoestructuras similares a flores sintetizadas. Las reflexiones de difracción de rayos X corresponden a la paratacamita [$\gamma\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$] con una estructura cristalina romboédrica (archivo JCPDS n.º 44-0142). Los picos de difracción de rayos X también corresponden a la estructura cristalina cúbica de Cu_2O (archivo JCPDS n.º 23-0947). Por lo tanto, estos resultados demuestran que la estructura en forma de flor está compuesta por una mezcla de dos fases cristalográficas que son $\gamma\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ y Cu_2O . La cuantificación de fases muestra 82 % de $\gamma\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ y 18 % de Cu_2O . Combinados con los mapas químicos EDS, estos resultados apoyaron la formación de paratacamita a partir de la sal precursora CuCl_2 y Cu_2O formada durante el proceso de molienda. Por lo tanto, las partículas de Cu_2O se formaron inicialmente, seguidas por el crecimiento de $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ en forma de nanobarras a partir de la interfase de estas partículas. Las mediciones se realizaron utilizando la ecuación de Debye-Scherrer para determinar el tamaño del cristal en función del ancho de los picos intensos para ambas fases. La fase Cu_2O tenía un tamaño de cristal de 43 nm, mientras que la fase paratacamita tenía un tamaño de cristal de 34 nm. Estas mediciones sugieren que las partículas de Cu_2O se formaron primero, seguidas por el crecimiento de las partículas de paratacamita. Estos hallazgos se alinean con el análisis de morfología SEM-EDS.

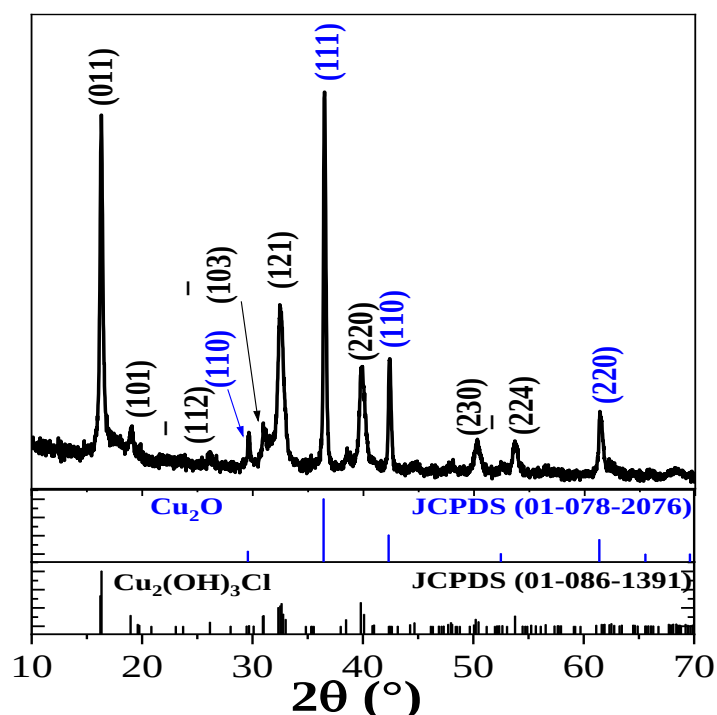


Fig. 4.64. Patrón de difracción de rayos X de γ - $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}/\text{Cu}_2\text{O}$.

La Fig. 65a-b muestra los resultados analizados por el modo TEM de campo claro. De estas figuras, es importante notar las diferencias de contraste entre el centro de la partícula (gris claro), la zona de reacción (gris oscuro) y la región de crecimiento de la paratacamita (gris medio). Se puede deducir que el crecimiento de las barras (gris medio) alrededor de la estructura deja un hueco central (gris claro) en las partículas originales, donde crecen siguiendo el efecto Kirkendall [130,131]. Los átomos de óxido de cobre se difunden desde el interior de la partícula hacia su superficie con un coeficiente de difusión mayor que los iones de cloro que lo hacen desde la superficie hacia el centro. Este mecanismo da como resultado que las vacantes de cobre se fusionen para formar un agujero [129,132], como lo demuestran las imágenes SEM y TEM de las partículas γ - $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}/\text{Cu}_2\text{O}$ con forma de flor. De hecho, las imágenes muestran que el núcleo de la partícula no existe sino un agujero que indica que el mismo material del centro se ha escapado. Además, la difusión de las partículas de Cu_2O hacia la zona de reacción (gris oscuro) genera segregación de masa en la región donde hay mayor dispersión de electrones. De los cuatro elementos en el nanocompuesto formado, el cobre es el átomo más pesado, lo que explica la acumulación de

masa en la interfase. Esta observación refuerza el mecanismo de difusión mencionado anteriormente por el cual crecen las barras. La paratacamita es un producto de corrosión que aparece en materiales a base de cobre [133]. Además, al formarse las nanobarras en la interfase, los átomos de óxido de cobre reaccionan con los iones de cloro para la formación de paratacamita. Es importante mencionar que las partículas huecas de Cu_2O se forman por el mismo mecanismo reportado previamente [134].

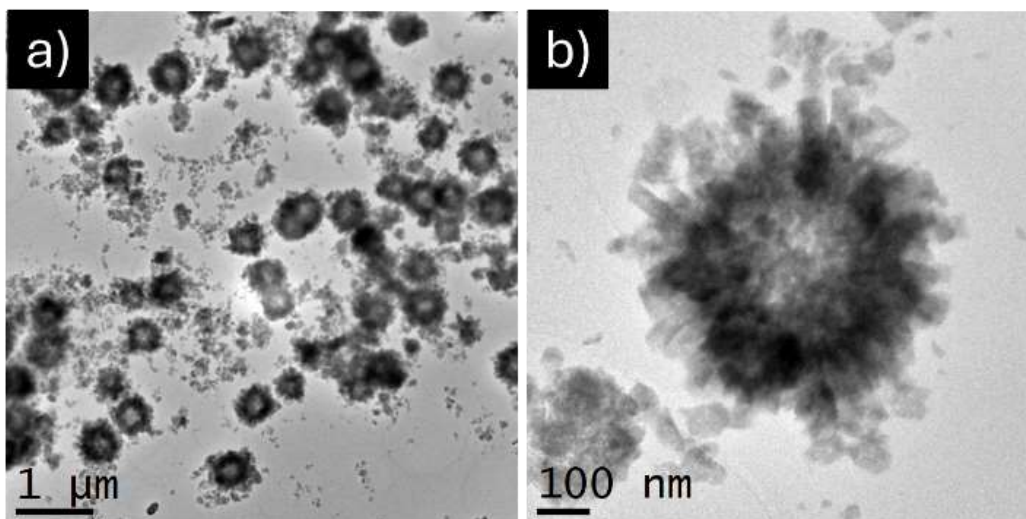


Fig. 4.65. Imágenes de MET de campo claro de $\gamma\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}/\text{Cu}_2\text{O}$.

Se pueden observar en las mismas imágenes varias partículas individuales alrededor de la estructura tipo flor. Las imágenes de alta resolución de estas partículas mostradas en la Fig. 66, indican que presentan distancias correspondientes a la fase paratacamita. Por lo tanto, debido al movimiento dinámico del proceso de síntesis, se considera que estas partículas se desprenden de la estructura original con el desarrollo del proceso.

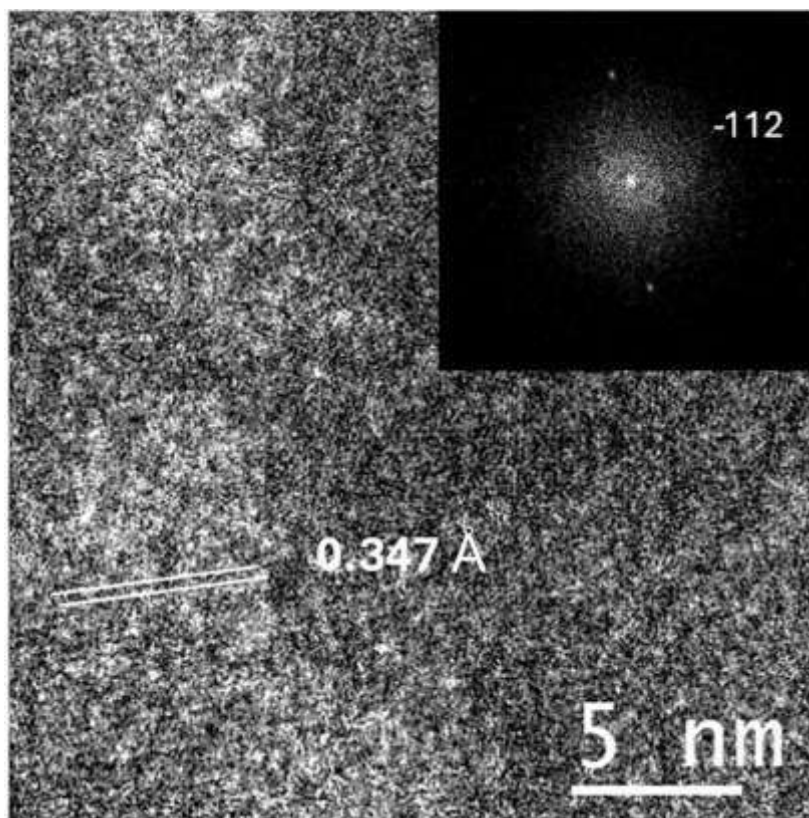


Fig. 66. Imágenes de TEM de alta resolución con campo claro de $\gamma\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}/\text{Cu}_2\text{O}$.

La curva TGA de las partículas con forma de flor de $\gamma\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}/\text{Cu}_2\text{O}$ se presenta en la Fig. 67a. La pérdida de peso acumulada es de alrededor del 43 %. Según datos anteriores, la descomposición del compuesto es atribuible a los productos volátiles de cloro y oxígeno de los nanocompuestos. Estos resultados concuerdan con investigaciones previas e indican la coexistencia de las fases $\gamma\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}/\text{Cu}_2\text{O}$, lo que respalda los resultados mencionados anteriormente [135].

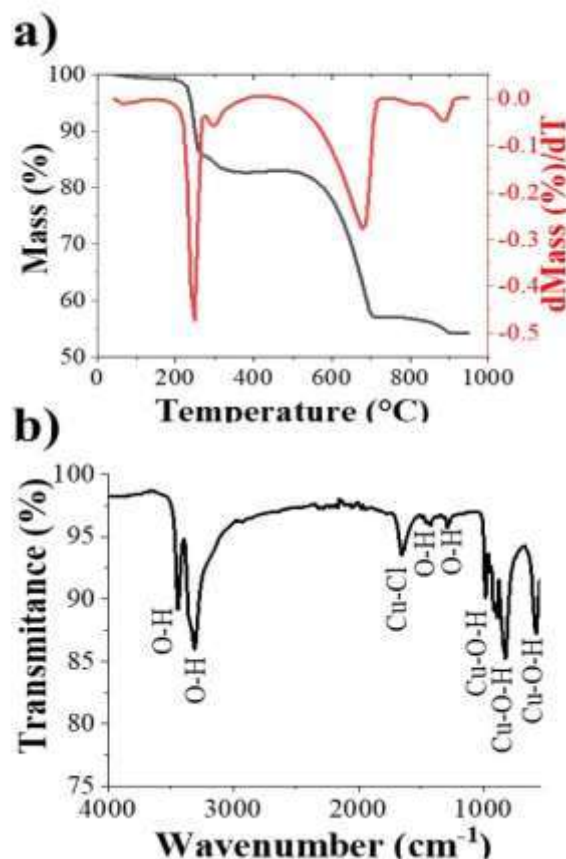


Fig. 4.67. a) Análisis de TGA y b) espectro FTIR de las partículas $\gamma\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl/Cu}_2\text{O}$.

El espectro FTIR del compuesto $\gamma\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl/Cu}_2\text{O}$ que se muestra en la Fig. 67b, muestra dos bandas de absorción fuertes en la región $3400\text{-}3580\text{ cm}^{-1}$ que se relacionan con vibraciones simétricas y enlaces O-H asimétricos correspondientes a la fase $\gamma\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ [136]. Las tres bandas en el rango $950\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ se pueden asignar a los modos de deformación de Cu-O-H de la paratacamita [137,138].

4.1.8.3. Remoción de índigo carmín utilizando $\gamma\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl/Cu}_2\text{O}$

La adsorción de índigo carmín se investigó en la actividad catalítica de las partículas $\gamma\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl/Cu}_2\text{O}$ en agua. Se evaluó el efecto de la cantidad de adsorbente y la eliminación en función del número de cargas de retroalimentación. Los resultados se monitorearon utilizando la técnica UV-vis. La curva de calibración obtenida se presenta en la Figura 68a-b. La ubicación máxima del pico de absorción de la sustancia cromófora es 613 nm. Las

Figuras 69a-c muestran la eliminación de índigo carmín utilizando el compuesto de paratacamita.

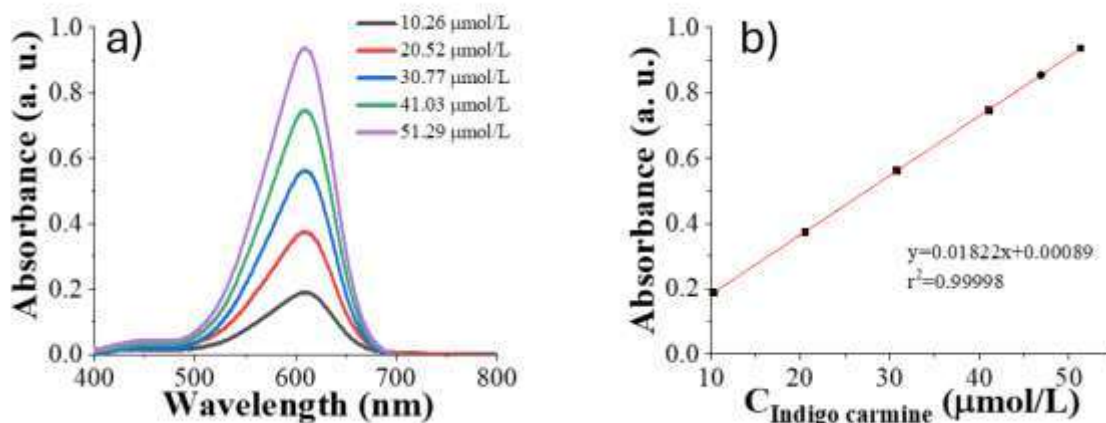


Fig. 4.68. Curvas de calibración obtenidas para el colorante índigo carmín.

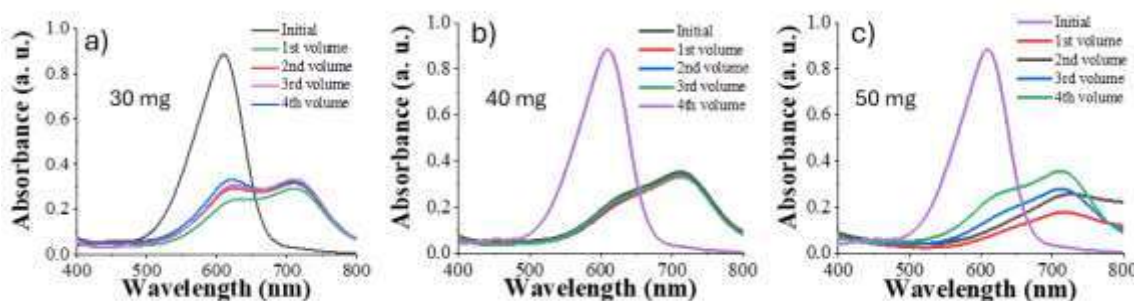


Fig. 4.69. Gráficas UV-Vis correspondientes a la adsorción de carmín índigo en presencia de diferentes cantidades de $\gamma\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl/Cu}_2\text{O}$: a) 30, b) 40 y c) 50 mg.

La intensidad del pico del índigo carmín disminuye con cantidades crecientes del adsorbente y el número de recargas. Es decir, el pico de absorción máxima ubicado en 613 nm, disminuye en intensidad mientras que el pico a 713 nm aumenta, lo que es atribuido a la formación de complejos de índigo carmín con el adsorbente a base de cobre, un componente clave en nuestra configuración experimental, como se informó anteriormente [139,140]. Los valores detallados obtenidos se resumen en las Tablas 1.

Adicionalmente, la Fig. 70 resume el comportamiento obtenido de la complejación en donde cabe destacar que la eficiencia máxima de eliminación alcanzó un 92%, una mejora significativa en comparación con estudios anteriores [137,138].

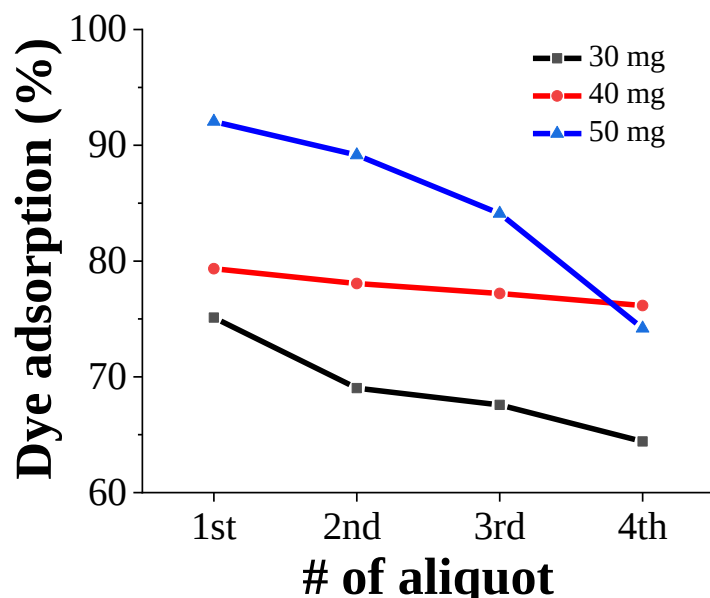


Fig. 4.70. Resumen de experimentos de reducción con carmín índigo en diferentes cantidades de $\gamma\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl/Cu}_2\text{O}$.

4.2. Síntesis solvo e hidrotermal de nanomateriales

4.2.1. Síntesis solvotermal de partículas de Cu_2O en grafito

Se efectuaron procedimientos solvotermales para la obtención de nanopartículas de Cu_2O depositadas en grafito, con base a lo reportado por Liu y colaboradores [110]. El análisis mediante MEB mostrado en la Fig. 71a, correspondiente a las muestras obtenidas por tratamiento solvotermal, indica la formación de nanopartículas de óxido de cobre sobre el grafito, en donde se observa que las nanopartículas forman cadenas integradas por unidades de menor tamaño. En la figura 71 b, correspondiente a una imagen ampliada de la zona, se distinguen las nanopartículas, por los cuellos que se presentan, deduciendo que sus tamaños se encuentran por debajo de los 100 nm. Esta observación sugiere que dicho material, por causa de esta estructura puede comportarse como un material poroso, lo cual podría ser de gran utilidad en aplicaciones relacionadas con la adsorción de gases contaminantes. El

análisis de tamaño de partícula (Fig. 72) indica un tamaño promedio de 78.1 ± 21.7 nm, lo cual sugiere que la mayoría de las partículas están en un rango nanométrico (1-100 nm) sin tener una desviación estándar tan elevada.

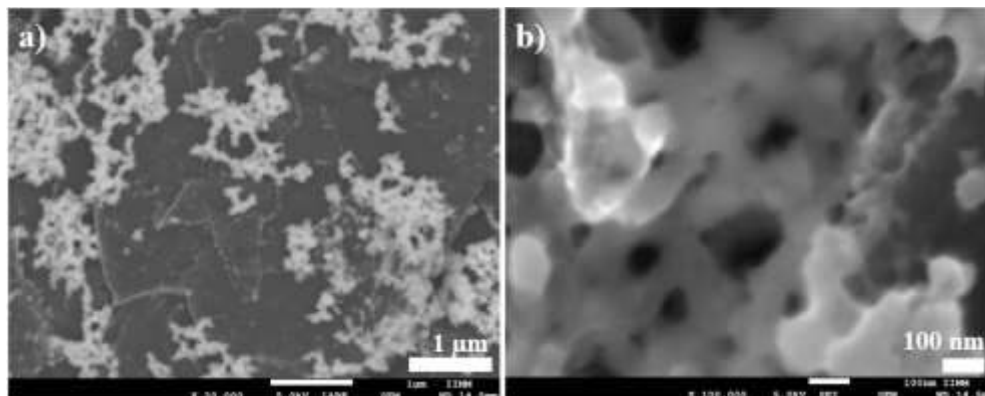


Fig. 4.71. Imágenes obtenidas por MEB correspondientes a las partículas de CuO concatenadas mediante un proceso solvotermal a) 20000x b) 100000x

Se realizaron los correspondientes análisis químicos mediante EDS, (Fig. 72b), donde se aprecia los principales elementos componentes de la muestra siendo el carbono el oxígeno y el cobre lo cual nos habla de un procedimiento sin impurezas. Al mismo tiempo se efectuó el mapeo químico elemental de la muestra (Fig. 73), en donde se aprecia que el cobre coincide perfectamente con el elemento oxígeno, razón indicativa para confirmar la formación de nanopartículas concatenadas de óxido de cobre.

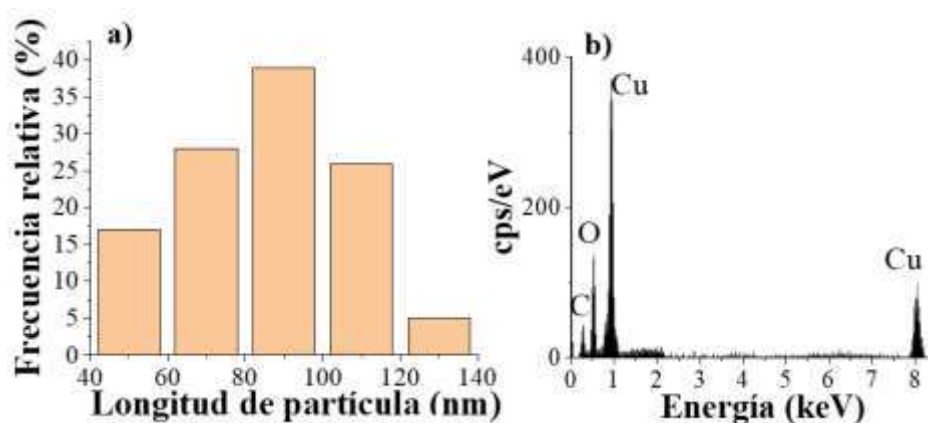


Fig. 4.72. a) Distribución de tamaño de partícula de las unidades concatenadas de CuO observadas en la micrografía anterior y b) análisis químico puntual.

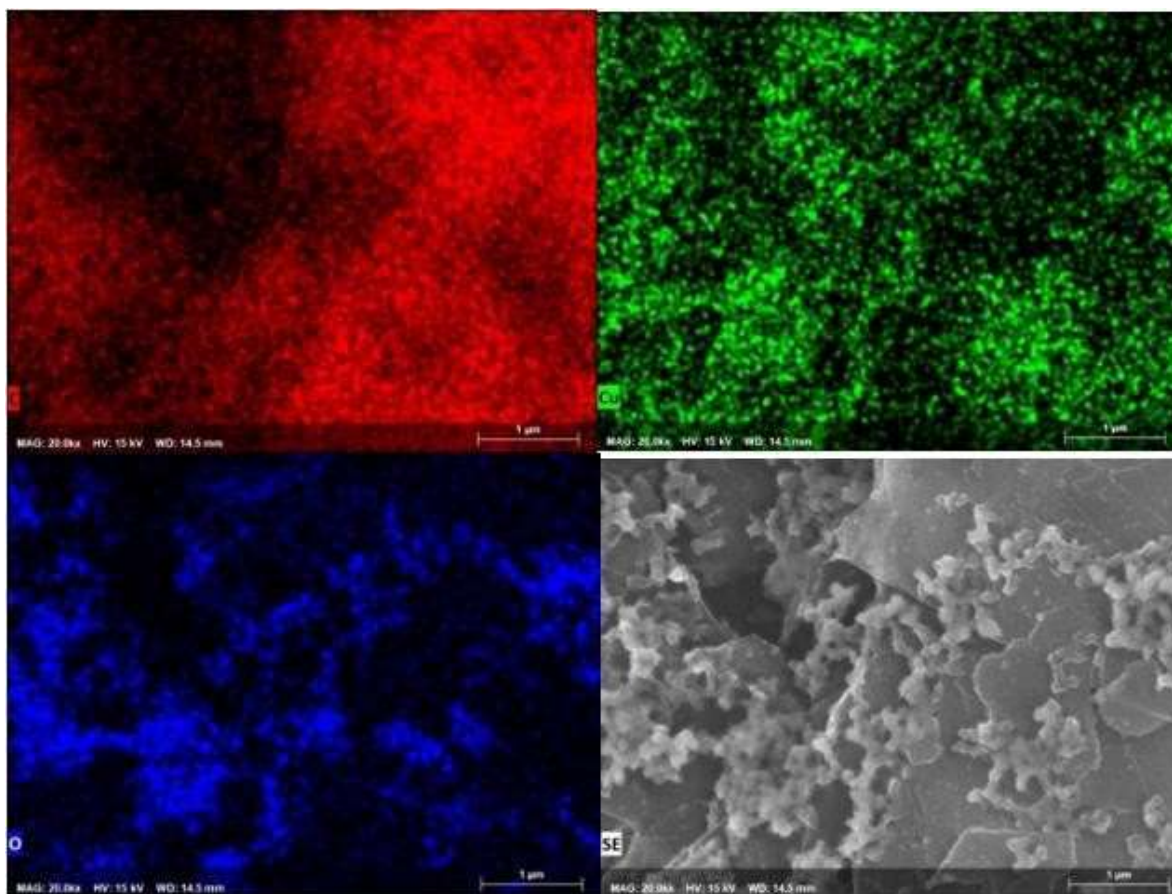


Fig. 4.73. Mapeo químico elemental de la muestra con nanopartículas concatenadas de CuO. Los elementos analizados fueron C (rojo), Cu (verde) y O (azul).

El análisis por DRX (Fig. 74) permitió identificar la presencia de las fases de grafito (JCPDS 00 025 0284), CuO (JCPDS 01 078 0428), así como una fase remanente de Cu₂SO₄ (JCPDS 01 086 2456) generada por una reducción parcial de los iones Cu²⁺ presentes en el reactivo inicial con el etanol utilizado como disolvente. Este resultado permite afirmar contundentemente la existencia de partículas de óxido de cobre depositadas sobre grafito mediante un tratamiento solvotermal.

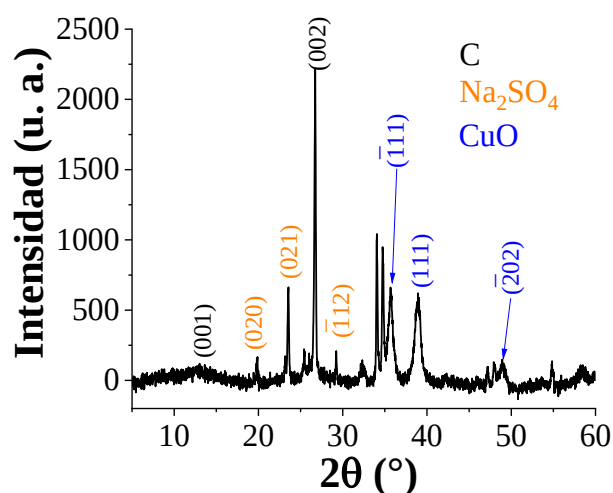


Fig. 4.74. Patrón de difracción de DRX de la muestra obtenida con su identificación de fases correspondiente. Se identificaron las fases grafito (JCPDS 00 025 0284), CuO (JCPDS 01 078 0428) y Cu₂SO₄ (JCPDS 01 086 2456).

4.2.2. Envejecimiento de partículas producidas por síntesis solvotermal.

Las muestras obtenidas por el método solvotermal fueron dejadas envejecer con el propósito de conocer su estabilización en las hojas de grafito. Después de almacenarse el sólido exfoliado por molienda mecánica y tratamiento solvotermal durante 30 días a una temperatura ambiente entre 30 y 35 °C y evidente secado de la muestra, se observó un sólido de mayor dureza. Este sólido fue triturado y analizado inicialmente en MEB, observándose la formación de nanoalambres radiales relativamente homogéneos de tamaño (Fig. 75a-b). De acuerdo con las micrografías obtenidas, se observa la formación de un centro de nucleación, a partir del cual crecen una gran cantidad los nanoalambres de CuO (Fig. 75a). Las estructuras visibles poseían un grosor aproximado de 50 nm, aunque hay algunas con grosores menores de aproximadamente 10 nm (Fig. 75b).

Con base en los análisis por MEB, se obtuvieron dos diagramas de distribución de la longitud de los nanoalambres. Los nanoalambres más cercanos al centro de nucleación poseen una longitud promedio de $2.7 \pm 0.9 \mu\text{m}$ (Fig. 76a); en tanto que los nanoalambres más alejados exhiben una longitud promedio de $6.4 \pm 3.5 \mu\text{m}$ (Fig. 76b). Estos resultados indican que a medida de los nanoalambres se desconectan del centro de nucleación, sus dimensiones son mayores, aunque la desviación de su longitud es de aproximadamente del 55%, lo que indica

una mayor dispersión de los tamaños de partícula obtenidos. En ambos histogramas se observa que la mayoría de los nanoalambres obtenidos tienen una longitud entre 2 a 6 μm .

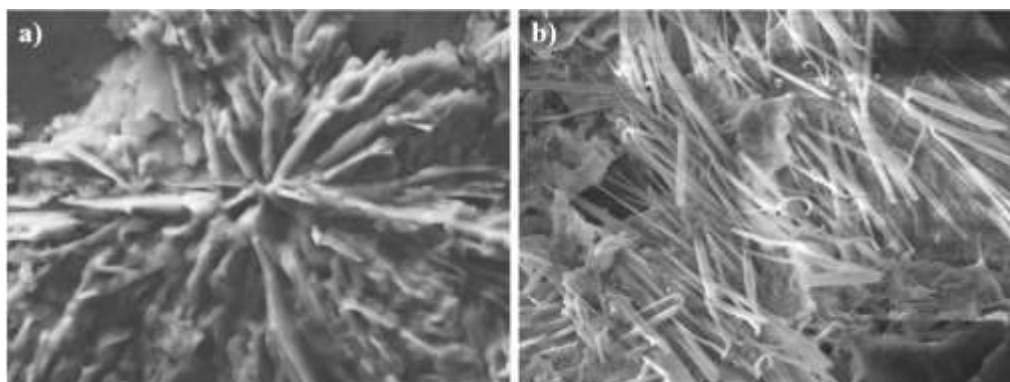


Fig. 4.75. a) Nanoalambres de CuO conectados a un centro de nucleación y soportados en grafito, 2000x. b) Distribución de longitud de los nanoalambres.

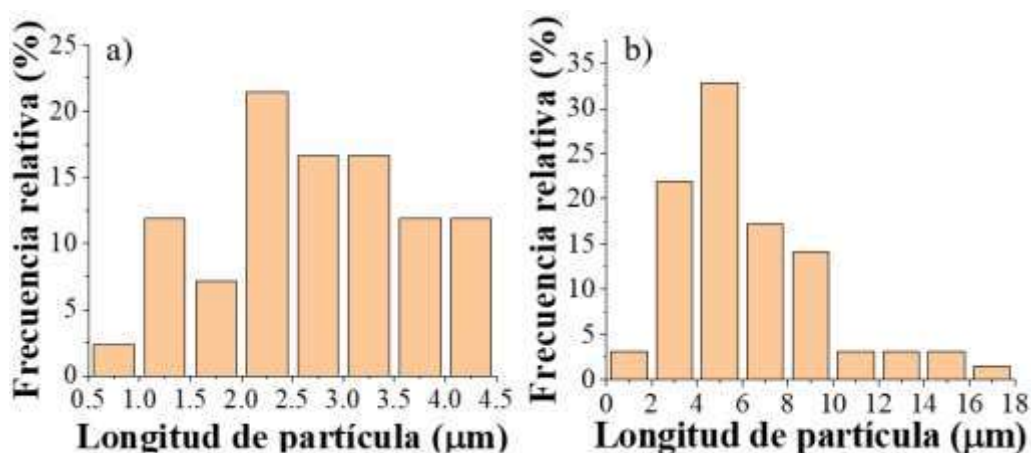


Fig. 4.76. a) Nanoalambres de CuO soportados en grafito observados por MEB a 10 000x. b) Distribución de longitud de los nanoalambres de CuO observados.

Mediante el análisis por UV-Vis (Fig. 4.77a), se observa la aparición de tres bandas de absorción muy significativas. El grafito que actúa como soporte de las nanopartículas manifiesta dos picos de absorción máxima de 240 y 245 nm correspondientes a las transiciones electrónicas $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$, respectivamente. Adicionalmente, se observa una banda de absorción máxima de 400 nm correspondiente al CuO unidimensional. En la Fig. 77b, el análisis EDS indica la presencia de los mismos elementos observados previamente en las muestras exfoliadas por molienda de bolas y tratamiento solvotermal.

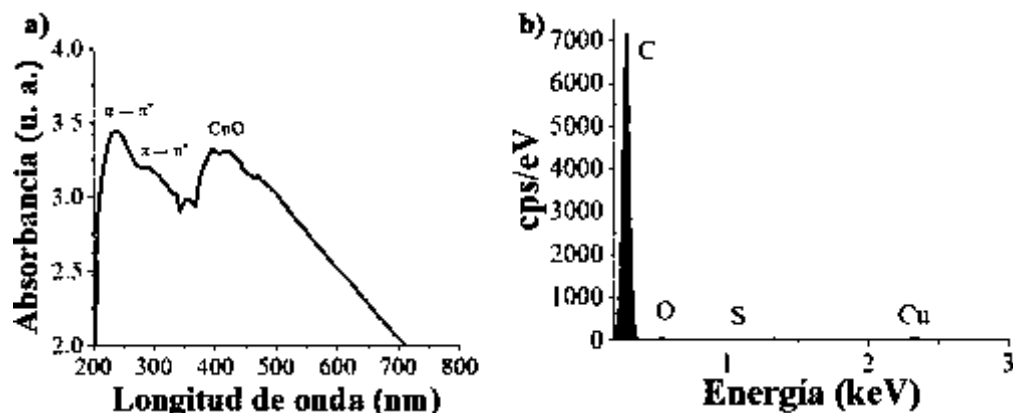


Fig. 4.77. a) Espectro UV Vis de una muestra sonicada durante 180 s en etanol del material compuesto de nanoalambres de CuO soportados en grafito. a) Análisis químico EDS.

Por otro lado, el análisis de difracción (Fig. 4.78) indica la existencia de tres fases principales: el grafito (JCPDS 00 025 0284), el CuO (JCPDS 00001 1117) y un compuesto mixto $\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ (JCPDS 00 0250284). Las mismas 3 fases que fueron encontradas previamente en el análisis inmediatamente después de realizar el proceso hidrotérmal.

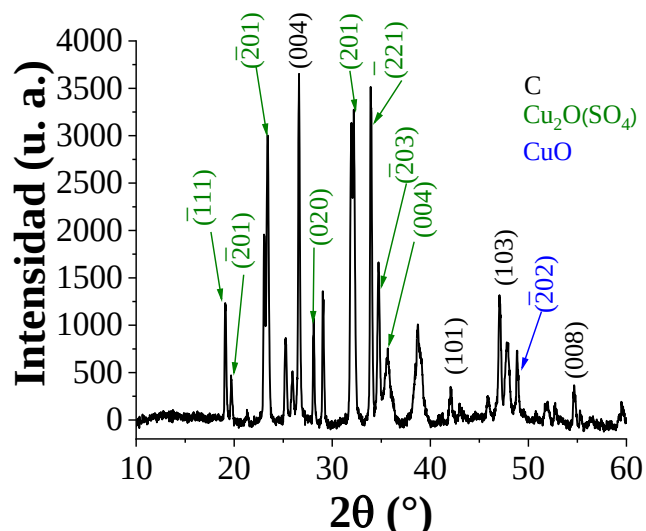


Fig. 4.78. Patrón de difracción de DRX de los nanoalambres de CuO soportados en grafito.

4.3. Nanomateriales de carbono

4.3.1. Exploración de la detección de pH, actividad no hemolíticas y las propiedades termoluminiscentes en cáscaras de *Citrus limetta*

Los patrones de difracción de rayos X del carbón comercial de referencia y los puntos cuánticos de carbono (PCC) se muestran en las figuras 79a-b. La figura 79a muestra un único pico de difracción agudo a $26,68^\circ$, que pertenece a una estructura hexagonal de carbono con un espaciamiento de $d=0,396$ nm para los planos (002). En contraste, la figura 79b muestra un pico de difracción amplio a $2\theta = 21^\circ$, lo que indica la presencia de PCC funcionalizados. El pico amplio sugiere que los PCC tienen un tamaño pequeño y una baja cristalinidad, lo que es consistente con otros trabajos [141].

La figura 79c muestra una micrografía TEM de campo claro de los PCC preparados con cáscaras de *Citrus limetta* a 185°C durante 24 h. Los PCC aparecen dispersos con un tamaño de partícula promedio de 3 nm, que varía de 1 a 6 nm, medido a partir de la imagen. El análisis TEM de alta resolución reveló una mala cristalinidad de los PCC, como se muestra en la Fig. 79d-e, posiblemente debido a la presión prolongada aplicada al material durante este tratamiento hidrotermal. Sin embargo, algunos PCC muestran franjas reticulares de 0,32 nm que corresponden a las distancias interplanares de los planos (002) del grafito hexagonal. Los resultados de XRD y TEM demuestran que las cáscaras de *Citrus limetta* se pueden utilizar para sintetizar PCC.

La Fig. 80a muestra los espectros de absorción UV-Vis de los PCC a diferentes temperaturas, específicamente 185 , 180 y 170°C durante el tratamiento hidrotermal. Los espectros exhiben dos bandas de absorción a 210 nm y 280 nm. La banda de 210 nm se atribuye a la transición $\pi-\pi^*$ de los enlaces C=C y C-C, que involucra carbonos sp^2 aromáticos de los PCC. El pico a 280 nm se asigna a la transición $n-\pi^*$ de los grupos C=O, lo que indica su oxidación y funcionalización exitosas. Luego, los PCC tienen la típica absorción óptica fuerte en la región UV, que caracteriza su comportamiento de fotoluminiscencia, recolectando efectivamente fotones en la región de longitud de onda corta.

Además, la absorción óptica de los PCC varía con la temperatura de 170 a 185°C , mostrando un corrimiento al azul que indica una disminución en el tamaño de los PCC. También se

observa que, a medida que aumenta la temperatura, se descompone más materia orgánica y se forman más PCC, lo que concuerda con su menor tamaño.

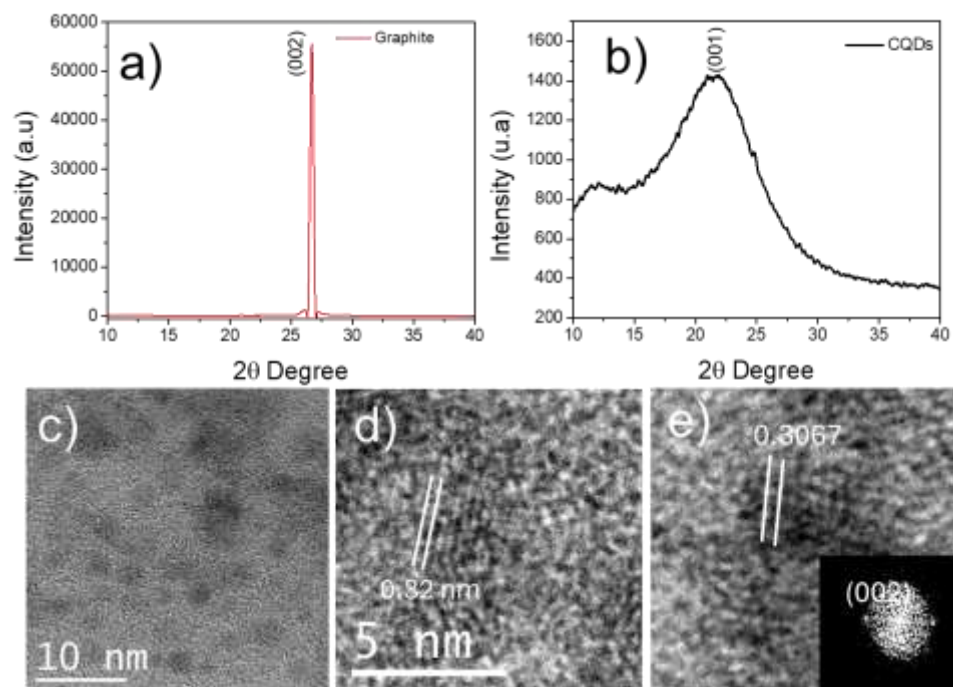


Fig. 4.79. Patrones de difracción de rayos X de a) el carbono reactivo y b) los CDQ obtenidos. c) Micrografía TEM de campo claro de los PCC preparados con las cáscaras de Citrus limetta. d) y e) Análisis de TEM en alta resolución de los PCC.

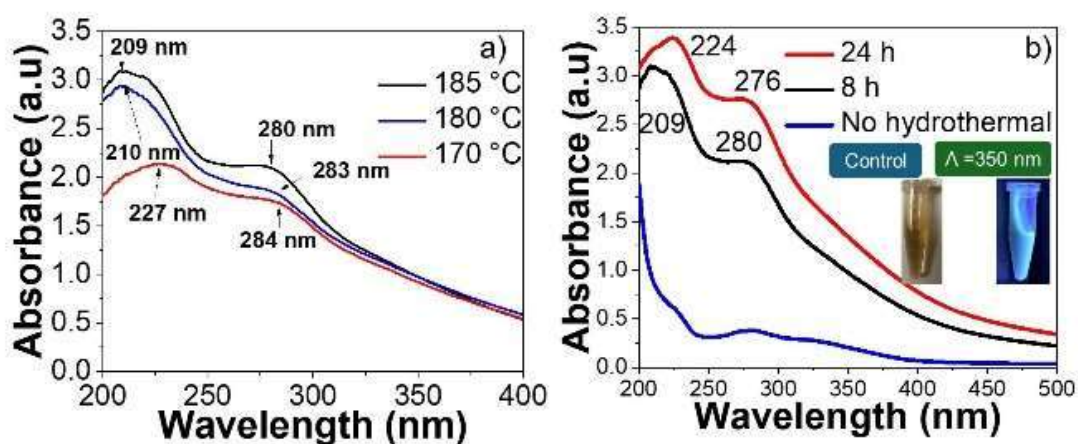


Fig. 4.80. Espectroscopia UV-Vis de los PCC en función de (a) la temperatura de descomposición de la reacción hidrotermal y (b) el tiempo de descomposición hidrotermal.

La Fig. 80b muestra que la intensidad de las bandas a las 8 h fue menor que las obtenidas a las 24 h, revelando que todavía había residuos no descompuestos de la fuente de carbono durante un corto tiempo del procedimiento, que se eliminaron progresivamente hasta las 24 h. El recuadro de la Fig. 80b muestra PCC luminiscentes bajo radiación UV después de 24 h de tratamiento hidrotermal, demostrando su formación exitosa utilizando Citrus limetta como fuente de carbono. Citrus limetta, como fuente de carbono, es una materia prima sostenible, rentable y ecológica que minimiza la producción de desechos tóxicos en PCC. La luminiscencia de la solución coloidal de PCC es una característica importante de estos nanomateriales.

Nuestra investigación sobre Citrus limetta hizo una contribución única a la síntesis de PCC. La Fig. 81 presenta los espectros de PL realizados para probar las propiedades ópticas de los PCC. Las longitudes de onda de excitación oscilaron entre 300 y 475 nm, y la intensidad de emisión más alta se observó a 450 nm con una longitud de onda de excitación de 350 nm. Estos resultados confirman el efecto de fluorescencia cuántica de los PCC sintetizados utilizando las cáscaras de Citrus limetta.

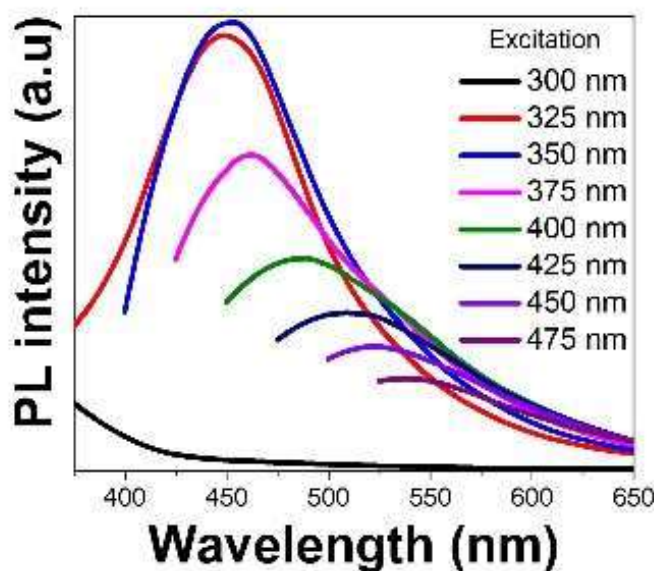


Fig. 4.81. Espectros PL de los PCC.

El análisis FTIR (Fig. 82) presenta los grupos funcionales del PEG (línea roja) utilizado como disolvente y los PCC (línea negra). Ambos espectros presentan bandas de absorción en torno

a 3442 cm^{-1} y 1092 cm^{-1} atribuidas a la vibración de estiramiento de los enlaces O-H y los grupos -COOH. Los picos agudos en 2872 cm^{-1} y 2900 cm^{-1} corresponden al modo de vibración del alcano C-H. La banda en 1242 cm^{-1} pertenece al estiramiento de los enlaces C-O, y la banda ubicada en 1092 cm^{-1} al enlace C-O-C. La banda ubicada a 1640 cm^{-1} del grupo carbonilo C=O es responsable de estabilizar los PCC.

La idoneidad de los PCC como biomarcadores para la fluorescencia se evaluó en distintos niveles de pH (pH 4-11), como se muestra en la figura 83a. Un ensayo de hemólisis in vitro sirvió como un método simple y confiable para determinar la biocompatibilidad de los PCC. Los hallazgos previos indican que los biomateriales con tasas de hemólisis inferiores al 5 % se consideran aceptables [142]. La figura 83b ilustra que diferentes concentraciones de PCC, con variaciones que no superan el 5 %, presentan potencial para aplicaciones prácticas como biosensores y bioimagenología. Esta versatilidad se deriva de su biocompatibilidad y estabilidad demostradas en diferentes condiciones de pH.

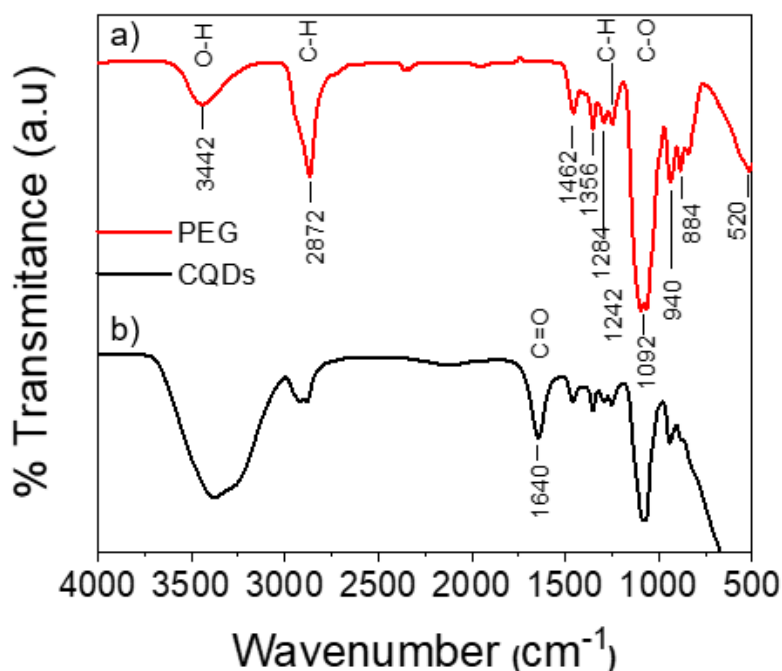


Fig. 4.82. Espectros FTIR de los PCC preparados a partir de cáscaras de Citrus limetta (línea negra) y polietilenglicol (PEG) empleado como disolvente (línea roja).

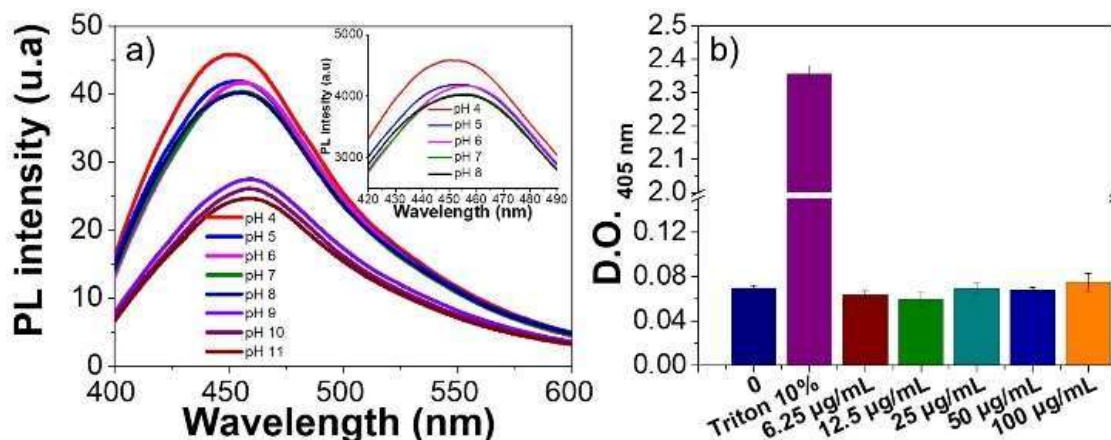


Fig. 4.83. a) Efecto del pH sobre la intensidad de fluorescencia de los PCC, y b) ensayo de hemólisis a diferentes concentraciones de PCC.

La Fig. 84 muestra los termogramas e imágenes fototérmicas de los diferentes experimentos realizados para evaluar la conversión energética de los PCC. Los termogramas correspondientes a PEG (a) y PEG-H₂O (b) utilizados como referencia no aumentan significativamente la temperatura (2 °C y 1,5 °C). En las imágenes fototérmicas correspondientes se espera un cambio de color de azul a rojo a medida que aumenta la temperatura; estas imágenes están capturadas en el espectro infrarrojo. Sin embargo, no se presentó ningún cambio apreciable en ninguno de los experimentos anteriores.

Sin embargo, los termogramas registrados para los PCC obtenidos a 185 °C durante 8 h muestran un aumento de la temperatura de la solución alrededor de los 9 °C. Además, el recuadro de la imagen fototérmica se torna rojo medio, lo que indica un aumento de la temperatura interna. Cuando la temperatura de la reacción de descomposición de los PCC fue de 185 °C durante 24 h, la temperatura interna registrada aumentó hasta 39 °C, como se ve en el gráfico. Al mismo tiempo, la imagen fototérmica cambia de color de azul a rojo intenso generado por la radiación infrarroja según el aumento de la temperatura. El incremento de la temperatura de la solución se atribuye al flujo de calor generado por la excitación y decaimiento de los electrones de valencia de los PCC, caracterizados por técnicas espectroscópicas UV-Vis y PL. Además, confirma que el mayor número de PCC se obtuvo a 185 °C durante 24 h, lo que aumenta la conversión de luz a calor en una acción prolongada. Este resultado confirma que los PCC transforman la luz en calor de 37 °C al restar el calor liberado por las sustancias de referencia. Este resultado es prometedor para el

uso de PCC para convertir la energía solar para la conversión de energía o aplicaciones biomédicas como la detección o terapia de administración de fármacos.

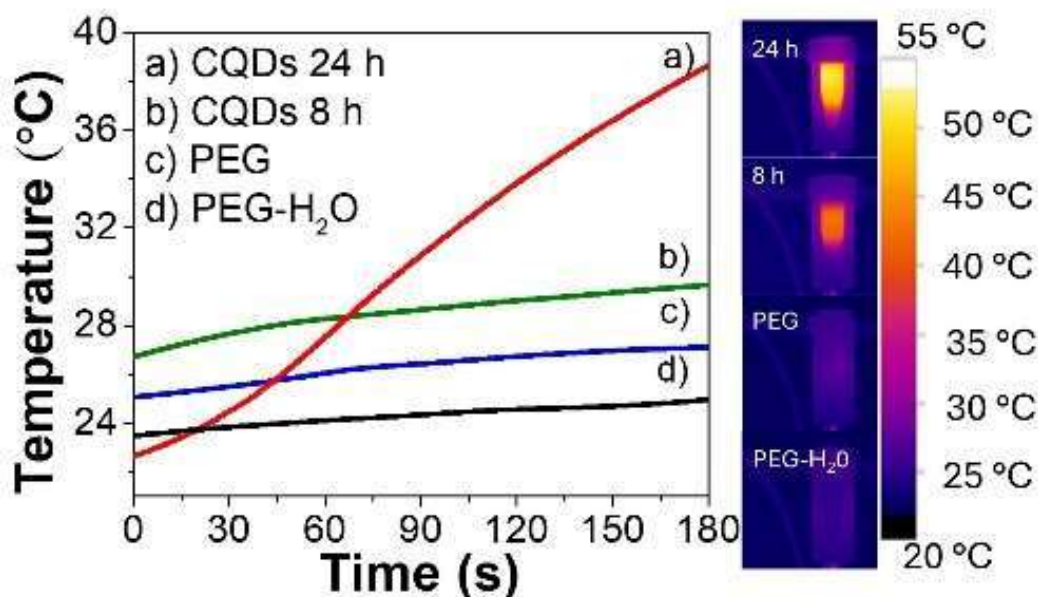


Fig. 4.84. Termogramas de PCC sintetizados a 24 h y 8 h y de las mezclas de disolvente utilizadas con sus correspondientes imágenes fototérmicas.

IV.2.2. Caracterización y evaluación fototérmica de PCC preparados de *Citrus reticulata* y *Eriobotrya japonica*

4.3.2. Caracterización y evaluación fototérmica de PCC preparados de *Citrus reticulata* y *Eriobotrya japonica*

La Fig. 85a ilustra los espectros UV-Vis de varias muestras de cáscara de *Citrus reticulata* tratadas bajo diferentes condiciones de reacción. Es evidente que, a una temperatura de reacción de 180 °C, los picos asociados con las transiciones electrónicas de los PCC están mejor definidos que los observados a 160 y 170 °C. De manera similar, en la Fig. 85b, se observa una tendencia similar para las cáscaras de *Eriobotrya japonica*. En particular, el pico observado a 225 nm corresponde a la transición π - π^* de los enlaces C=C y C-C, mientras que el pico observado a 270 nm se atribuye a la transición n- π^* de los grupos C=O, lo que indica una oxidación y funcionalización exitosas [143].

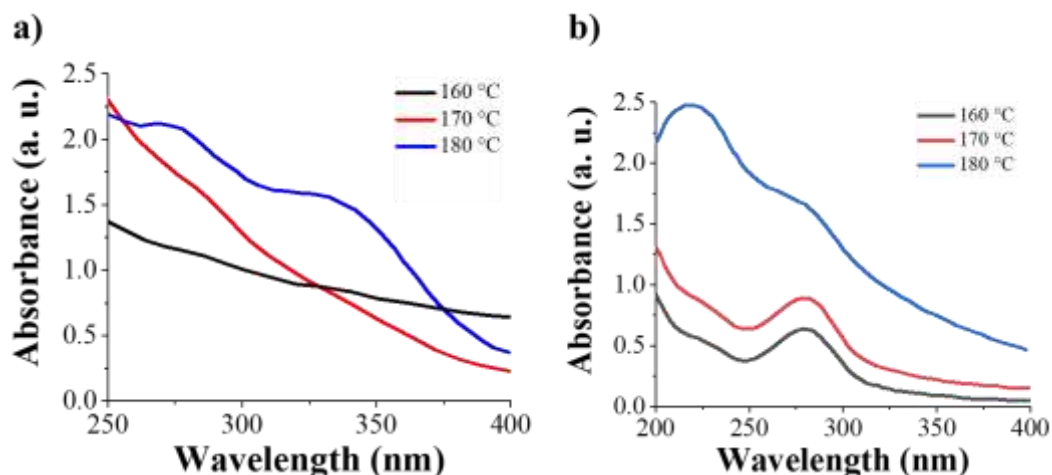


Fig. 4.85. Espectros UV-Vis de los PCC en función de la reacción hidrotermal de a) cáscaras de *Citrus reticulata* y b) cáscaras de *Eriobotrya japonica*.

Los patrones de difracción de rayos X de las muestras de PCC sintetizadas a 180 °C se pueden ver en la Fig. 86. En particular, la Fig. 86a ilustra el gráfico asociado con *Citrus reticulata*, revelando dos picos de difracción a 14,4° y 21,3° correspondientes a los planos (001) y (002) de óxido de grafeno (JCPDS 00-065-1528). Mientras tanto, la Fig. 86b muestra el patrón de difracción de rayos X obtenido de *Eriobotrya japonica*, indicando la presencia del plano cristalino (002) a 21,1°. El pico ancho sugiere que los PCC son pequeños y tienen baja cristalinidad, en consonancia con los hallazgos de otros estudios [141]. Además, un pico de difracción a 16,5° puede estar relacionado con la exfoliación parcial de la estructura gráfica. Los espectros FTIR de los extractos de plantas y las muestras obtenidas con PCC se presentan en la Fig. 87a-d. En todos los espectros se observan diversos enlaces químicos, entre ellos O-H (3400 cm⁻¹), C-H (2880 cm⁻¹), C=O (2400 cm⁻¹), C=C (1640 cm⁻¹), C-O (1070 cm⁻¹) y C-N (1350 cm⁻¹).

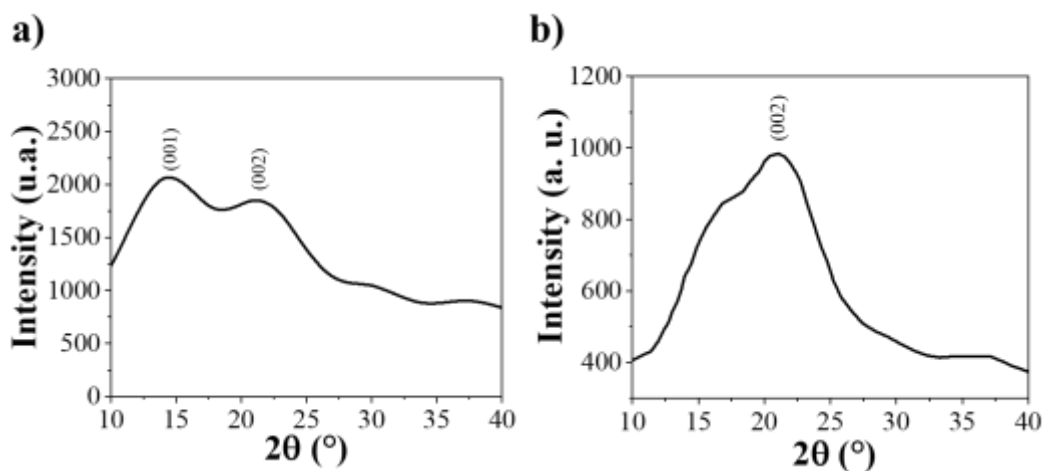


Fig. 4.86. Patrones de difracción de rayos X de PCC sintetizados a partir de a) cáscaras de Citrus reticulata y b) cáscaras de Eriobotrya japonica.

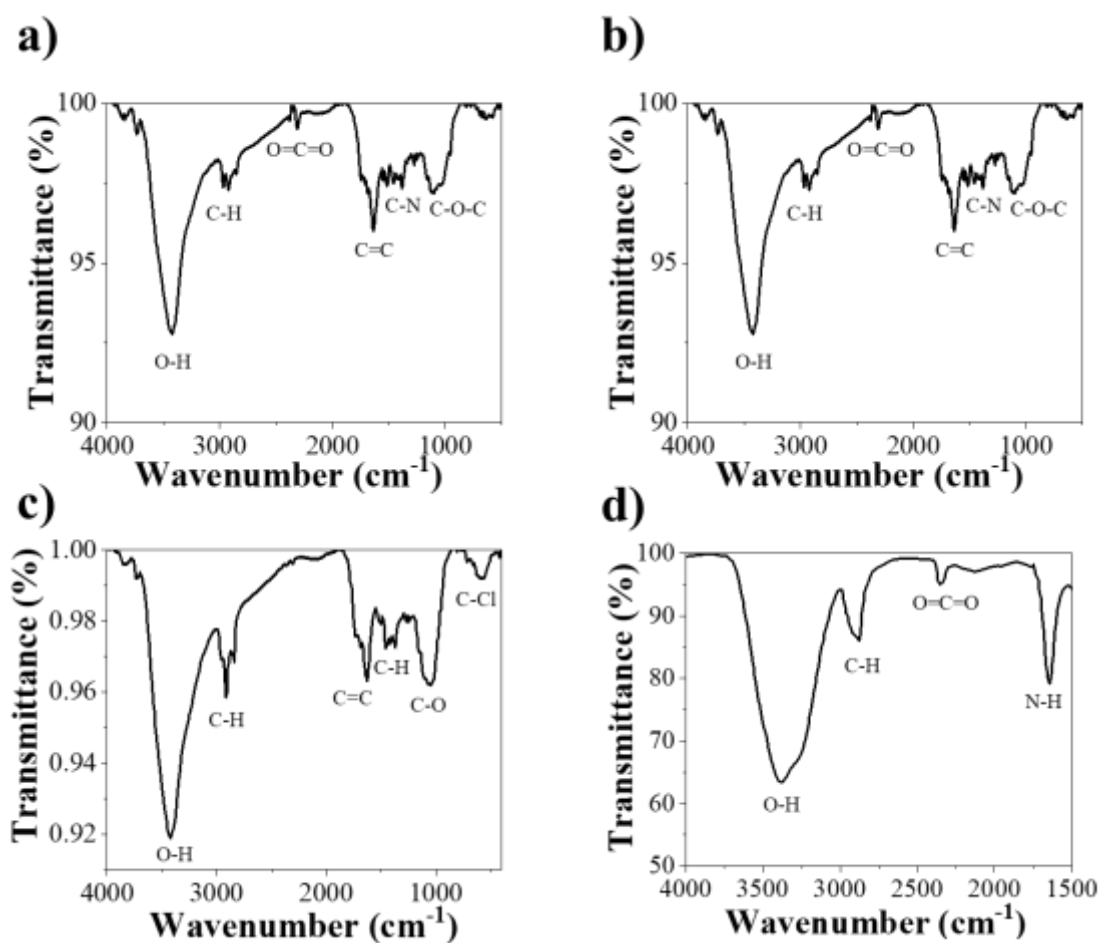


Fig. 4.87. Espectros FTIR de a) Polvo de cáscara de Citrus reticulata b) PCC de Citrus reticulata c) Polvo de cáscara de Eriobotrya japonica d) PCC de Eriobotrya japonica.

Estos resultados son consistentes con la composición química del extracto de la planta reportada anteriormente [144,145]. Específicamente, los enlaces C=O en los grupos carboxilato estabilizan los PCC [145].

La micrografía de TEM de campo claro en la Fig. 88 muestra PCC bien dispersos sintetizados usando cáscaras de *Citrus reticulata* a 180°C durante 24 horas. Los PCC presentan una ligera agregación en algunas áreas y tienen un tamaño de partícula promedio de 3 nm, que varía de 1 a 6 nm. Las áreas más oscuras probablemente corresponden a los PCC debido a una mayor densidad electrónica, mientras que las regiones más claras podría ser el carbono circundante o material amorfo. A este nivel de aumento, las franjas reticulares no son claramente visibles en la imagen, lo que indica que los PCC pueden ser amorfos o tener una estructura gráfica mal ordenada. Además, la Fig. 88b representa el patrón SAED con anillos concéntricos, lo que respalda la presencia de carbono policristalino.

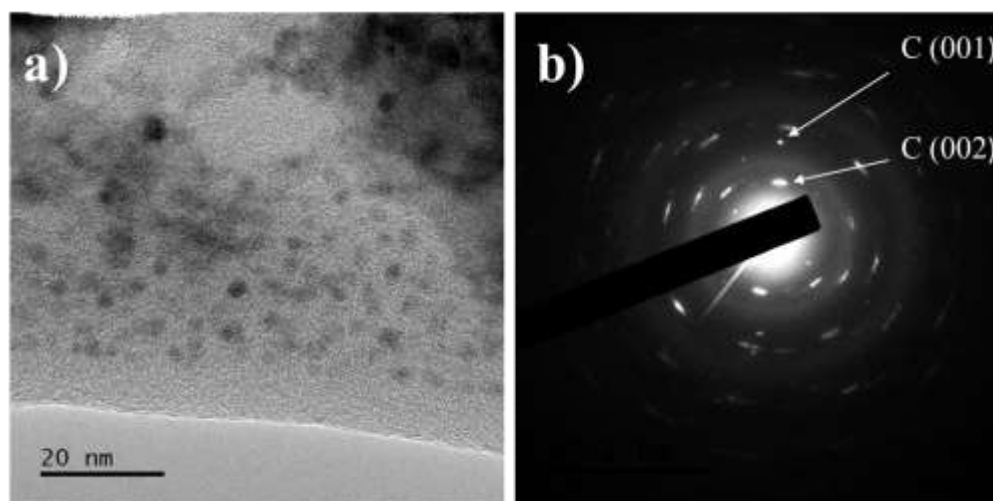


Fig. 4.88 a) Micrografía de TEM de campo claro y b) SAED de los PCC en función de la reacción hidrotermal de *Citrus reticulata*.

Además, los puntos de difracción marcados correspondientes a los planos (001) y (002) del carbono se alinean con los resultados de XRD, lo que sugiere la formación de estructuras similares al grafito en los PCC.

En la Fig. 89, se presentan los espectros de PL de los PCC derivados de la cáscara de *Citrus reticulata* y *Eriobotrya japonica* muestran cambios dependientes de la longitud de onda en los picos de emisión, también conocidos como corrimientos al rojo. Para los PCC de *Citrus reticulata* (Fig. 89a), a medida que la longitud de onda de excitación aumenta de 350 nm a

430 nm, los picos de emisión cambian de aproximadamente 440 nm a 480 nm, lo que indica variaciones en los estados emisivos y los niveles de energía.

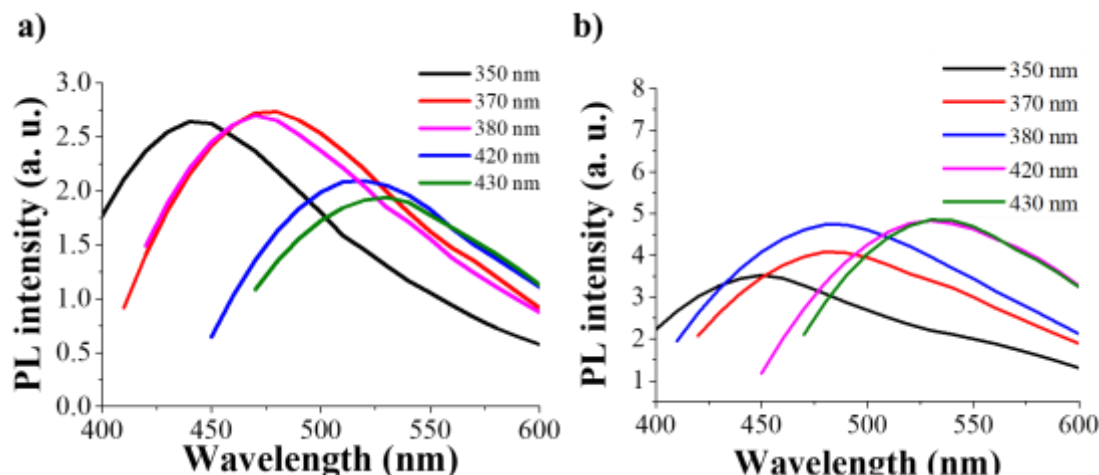


Fig. 4.89. Espectros PL de PCC de las cáscaras de a) *Citrus reticulata* y b) *Eriobotrya japonica*.

La intensidad de PL más alta se observa a 370 nm, con picos de emisión alrededor de 450-460 nm, mientras que las longitudes de onda más largas dan como resultado una intensidad reducida y una emisión más amplia. De manera similar, los PCC de *Eriobotrya japonica* (Fig. 89b) exhiben corrimientos al rojo a medida que las longitudes de onda de excitación aumentan de 350 nm a 430 nm, con picos que cambian de 450 nm al rango de 500-520 nm. La intensidad más alta de PL se registra a 380 nm, y las longitudes de onda de excitación más largas conducen a picos de emisión más amplios. Esta dependencia de la longitud de onda de excitación se atribuye al confinamiento cuántico, los estados de superficie y las variaciones en los tamaños de partículas, que son características comunes de los PCC [54].

Los termogramas representados en la Fig. 90 comparan las capacidades de conversión fototérmica de los PCC obtenidos de *Citrus reticulata* y *Eriobotrya japonica*, sintetizados a diferentes temperaturas. En la Fig. 90a, los PCC de *Citrus reticulata*, sintetizados a 180 °C, exhiben la mayor eficiencia fototérmica, lo que resulta en una elevación de temperatura de 29 °C. Las muestras sintetizadas a 170 °C y 160 °C muestran aumentos de temperatura reducidos (23 °C y un aumento mínimo, respectivamente), lo que indica una eficiencia reducida a temperaturas de síntesis más bajas.

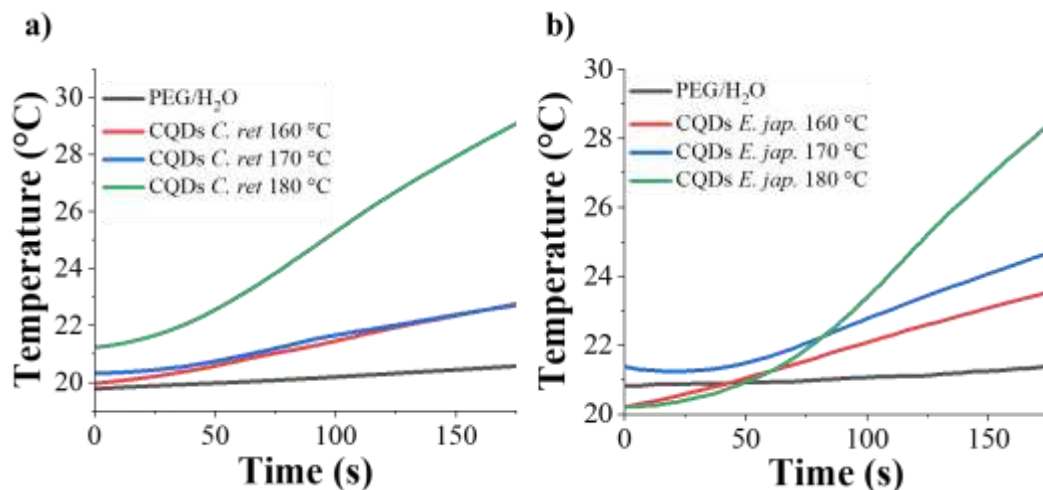


Fig. 4.90. Termogramas de PCC de las cáscaras de a) *Citrus reticulata* y b) *Eriobotrya japonica*.

De manera similar, en la Fig. 90b, los PCC de *Eriobotrya japonica* -*sintetizados a 180 °C demuestran el aumento de temperatura más significativo (28 °C) debido a una estructura gráfitica más estable. Los sintetizados a 170 °C y 160 °C presentan una menor eficiencia de conversión fototérmica. En ambos casos, la eficiencia fototérmica mejora con temperaturas de síntesis más altas, pero los PCC derivados de *Citrus reticulata* muestran un rendimiento ligeramente superior, en particular a 180 °C, lo que sugiere mejores características estructurales debido a una conjugación π mejorada en la estructura gráfitica, lo que permite mejores propiedades ópticas para aplicaciones fototérmicas [144].

4. Discusión de resultados

4.1. Exfoliación de grafito por molienda de bolas

4.1.1. Sin aditivos

Se trabajó en un enfoque ecológico y versátil para la obtención de óxido de grafeno mediante un simple proceso de molienda mecánica y mecanoquímica de bolas en estado sólido en aire y a temperatura ambiente. La molienda mecánica del grafito fue un procedimiento de baja energía que favorece a la exfoliación de las estructuras laminares que lo componen. Las condiciones en las cuales esta se realiza influyen significativamente en el tamaño y

apilamiento de las hojas de grafito generadas. La presencia de oxígeno tanto en la atmósfera como en el mismo reactivo favorece la formación del óxido de grafeno, en el cual se contienen ciertos grupos funcionales que influyen en la estabilización de las láminas formadas y en la capacidad de fijar otro tipo de sustratos. Se midieron los diámetros promedio en las diferentes condiciones del óxido de grafeno obtenido para conocer los efectos de la molienda de bolas en el tamaño de partícula de la hoja de óxido de grafeno resultando que se trata de un grafeno multicapa.

En los experimentos realizados en condiciones anhidras, se observó inicialmente una pérdida de la humedad que puede contener dicho reactivo, así como una disminución del tamaño de las partículas generadas y un aplanamiento visible de las mismas. Los estudios espectroscópicos indican principalmente la presencia de grupos funcionales alcohol ($R-OH$) unidos a las láminas de grafito, aunque los tiempos de molienda requeridos puedan ser muy altos y resulten en una disminución del tamaño de las láminas debido a un predominio de las fuerzas de impacto sobre las fuerzas de exfoliación. Por lo tanto, la técnica de molienda de bolas utilizada en este estudio podría considerarse como un enfoque sintético verde general eficiente hacia la producción de grafeno multicapa el cual es de bajo costo para diversas aplicaciones.

4.1.2. Exfoliación de grafito por molienda de bolas con detergente

La incorporación de aditivos al proceso de molienda mecánica resulta ser muy importante para favorecer el proceso de exfoliación sobre los procesos de impacto que puedan disminuir el tamaño de las hojuelas de grafito. El uso de un detergente compuesto de tensoactivos aniónicos favoreció la separación de estas hojuelas de grafito, aunque se observó la presencia de numerosas impurezas en la muestra. Esto podría resolverse aplicando ciertos tratamientos de limpieza en la muestra, tales como lavados con agua y ácidos inorgánicos, así como una sonicación gradual de las muestras. La exfoliación en presencia de tensoactivos permite mantener el óxido de grafeno mientras este se encuentre suspendido dentro de la muestra. Sin embargo, después de que se realizan las operaciones de secado de las muestras, las láminas exfoliadas se aglomeran de nueva cuenta generando un apilamiento de estas.

Al efectuar la molienda mecánica con KCl se observa la aparición de agregados que contienen carbono. Hasta el momento, en la literatura no se han reportado exfoliaciones con

esta sal, por lo que es posible seguir estudiando más esta molienda con la finalidad de realizar una mejor caracterización de estas partículas nanométricas. Con respecto a la formación de estructuras laminares de óxido de grafeno se podrían requerir más tiempos de molienda con la finalidad de promover la formación de este tipo de partículas.

Finalmente, la molienda mecánica con NaOH mostró los mejores resultados de molienda debido a la aparición de las láminas bien definidas de grafito perpendiculares al resto. Estudios previamente publicados indican que el efecto de la adición de aniones hidróxido a la molienda genera buenos resultados de exfoliación sin que los grupos hidróxido formen enlaces químicos con las láminas generadas [118].

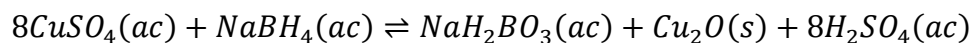
Para mejorar los resultados obtenidos será necesario efectuar un proceso de sonicación en las muestras por un tiempo corto y complementar dichos estudios por medio de la espectroscopía UV-Visible para obtener más información sobre las nanoestructuras formadas y sobre la deslocalización electrónica en la estructura. Adicionalmente, los estudios por espectroscopía Raman proporcionarán mayor información sobre el apilamiento y tamaño de las láminas tras efectuar el proceso de molienda mecánica.

4.1.3. Exfoliación con sales de cobre

Utilizando Cu^{2+} se observa una mejor exfoliación de las láminas de grafito debido principalmente a sus propiedades oxidantes. Algunos ejemplos de sus aplicaciones oxidantes se han observado en reacciones de moléculas orgánicas como alcoholes y aldehídos, siendo componentes de reactivos comunes como el reactivo de Benedict o el reactivo de Fehling[146]. Por otro lado, el Cu^{2+} al ser un catión metálico actúa como agente de intercalación en el proceso de molienda. Desafortunadamente, al remover los cationes de Cu^{2+} tras la adición de HCl se observa que las láminas exfoliadas del grafito se aglomeran nuevamente, aunque se conserven ciertos grupos funcionales sobre las láminas de óxido de grafito. La sugerencia para mejorar estos resultados se basa en el uso de diferentes surfactantes, variando sus cantidades, lo cual podría estabilizar las capas para lograr evitar su aglomeración.

4.1.4. Formación de partículas de Cu₂O por reducción química sobre grafito exfoliado

La síntesis de nanopartículas de Cu₂O sobre el óxido de grafeno se realizó exitosamente en presencia de CuSO₄ disuelto con PVP y reducción química en presencia de NaBH₄. La formación del Cu₂O está descrita por la ecuación química:



La cuál presenta un potencial de celda de 1.04 V en condiciones estándar a $pH = 0$. Este valor de potencial es equivalente a un valor de $\Delta G = -200688.8 Jmol^{-1}$, lo cual indica la espontaneidad de la reacción química previamente indicada.

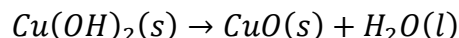
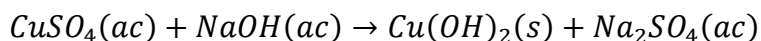
En estos experimentos se observó que a medida que la sal precursora se incrementó, se formaron partículas de diversas morfologías desde cúbicas, octaédricas, y cubo-octaédricas. No obstante, las partículas obtenidas fueron micrométricas con tamaños lejos de los ansiados nanométricos. Las nanopartículas de Cu₂O se observaron con buena proporción y dispersas, con sus morfologías en forma regular. La formación de esta diversidad de morfologías es común en el óxido de cobre 1+, no obstante, la ventaja generada aquí más allá de no haber alcanzado los tamaños nanométricos es la obtención de estas partículas a temperatura ambiente es decir en condiciones muy favorables.

4.1.5 Exfoliación a tiempos de molienda prolongados

El grafito exfoliado a tiempos prolongados fue exitosa principalmente debida a la impregnación e intercalación de las especies con más tiempo, dejando que el proceso de los esfuerzos de corte generados durante la molienda mecánica convencional actúe de forma insistente sobre las hojas de grafito causando su exfoliación entre las láminas.

4.1.6 Preparación de partículas de CuO sobre grafito ondulado

Los resultados obtenidos por DRX sugieren que las reacciones que se llevan a cabo al momento de realizar la mezcla en presencia de molienda de bolas son:



El $\text{Cu}(\text{OH})_2$ es un sólido azul insoluble en agua que rápidamente se descompone por la acción mecánica de la molienda en $\text{CuO}(s)$, el cual es un sólido de color negro[122]. Adicionalmente, la formación de estas partículas de CuO facilitaría el procedimiento de exfoliación del grafito, debido a la fragilidad de este último permitiendo la obtención de láminas más cortas y delgadas.

El grafito exfoliado a tiempos prolongados mantiene esa estructura ondulada, principalmente debido a la impregnación e intercalación de las especies de cobre entre las láminas. Al principio de este trabajo, se creía que las sales de cobre utilizadas eran amorfas o formaban nanopartículas muy diminutas que actuaban como *semillas* para el crecimiento de otras nanoestructuras. En estos experimentos se ha observado que el CuO formado se encuentra unido de manera muy uniforme sobre la estructura de grafito. Los resultados obtenidos por MET corroboran la presencia de grafito en forma de grafeno multicapas rodeando unas láminas generadas de CuO. Los resultados de UV-Vis de una pequeña cantidad de sólido suspendido en agua indican la presencia de cierta cantidad mezclada de grafeno y óxido de grafeno en la muestra, lo cual corrobora una de las metas iniciales planteadas al inicio del presente proyecto.

Las caracterizaciones realizadas por espectroscopía Raman de la muestra exfoliada, corroboran la presencia de especie derivadas del carbono en la muestra, sin embargo, debido a la relación I_D/I_G obtenida se concluye la mayoría de las láminas presentes en el material presentan desorden atribuido a la gran cantidad de defectos presentes. Esto se debe al mismo procedimiento de molienda, en el que debido a los esfuerzos aplicados a los reactivos no se

presenta uniformidad en el material. Esto dio lugar a la formación de múltiples estructuras nanométricas en pequeña cantidad corroboradas tanto por UV-Vis como por MET.

Las aplicaciones de este tipo de materiales comúnmente son en materia de adsorción de moléculas de mayor tamaño con la potencialidad de ser aplicadas como catalizadores o soportes de estos, que permitan llevar a cabo algunas reacciones químicas de interés, tales como la degradación de contaminantes tanto en fase líquida como en fase vapor. Los valores de área superficial específica al ser relativamente pequeños sugieren que las adsorciones se realizaran de una mejor manera en fase líquida.

4.1.7. Adsorción de yodo y azul de metileno en CuO/grafito con morfología ondulada

La adsorción de yodo en CuO/MLG supera a la del grafito, atribuida a la morfología ondulada del grafeno. Esta estructura distintiva expone una mayor área de superficie al óxido de recubrimiento, fomentando un efecto sinérgico. El CuO/MLG adsorbe aproximadamente el 89% en comparación con el 76% del grafito puro a los 30 min. Aunque, el CuO/MLG alcanzó una notable tasa de adsorción del 94%, superando ligeramente el 92% del grafito puro a los 60 min. En consecuencia, se confirma la eficacia del nanomaterial CuO/MLG sobre el grafito en la eliminación de yodo de soluciones acuosas.

En este trabajo, se muestra una prueba de adsorción de azul de metileno, en la cual se observa relativamente baja degradación de dicho colorante al dispersarse por sonicación el sólido con estructura ondulada. Estos resultados requieren más investigación al respecto variando las condiciones sobre todo de la concentración del material catalizador. Dado un problema técnico, de obtención del material en esa etapa no se logró consolidar más estudios al respecto.

4.1.8. Obtención y caracterización de hidroxicloruros de cobre.

En esta parte de la investigación realizada por molienda de bolas por 15 h, con los reactivos de CuCl_2 y NaOH , se obtuvieron una diversidad de morfologías caracterizadas mediante microscopía electrónica de barrido, todas ellas determinadas mediante DRX indicando qué se trata de hidroxicloruro de cobre, principalmente paratacamita $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, la cual de sus varios alótropos es la fase más estable. Las partículas fueron obtenidas bajo diferentes

condiciones, simplemente analizando la precipitación de ellas, y el sobrenadante. Todas estas partículas presentan rasgos parecidos, pero se diferenciaron claramente en su tamaño. Por ejemplo, las partículas precipitadas fueron las más grandes obtenidas las cuales alcanzaron hasta 1 μm , siendo ésta la razón del por qué se encontraron precipitadas. Es importante destacar que estas estructuras se forman a pesar de la molienda de bolas que tiende a fragmentar a las partículas sobretodo si son frágiles. Estas partículas se integran de facetas cristalinas aparentemente apiladas en orientaciones del tipo [111].

Las partículas del sobrenadante analizadas por la misma técnica, mostraron una morfología similar a la anterior no obstante con facetas de tamaño inferior y mostrando tamaños de toda la estructura que alcanzan la media micra, por esa razón las partículas fueron apreciadas en el sobrenadante, de cualquier forma los análisis químicos y micro estructurales mostraron los elementos cobre, oxígeno y cloro y una estructura monoclinica correspondiente a la paratacamita, por tanto, la solución original tenía una distribución bimodal de partículas, cuyo mecanismo es difícil de describir.

En un paso subsiguiente para conocer la estabilidad química de las fases obtenidas ante la fuerza de centrifugación, se tomó el precipitado formado, de esta forma, las partículas fueron sometidas a una alta velocidad de centrifugado equivalente a 1200 rpm. Los resultados observados mediante microscopía de barrido indican un crecimiento anisotrópico de los cristales de paratacamita en forma de pequeñas barritas creciendo radialmente desde el núcleo de la estructura. La mayoría de estas partículas contaban con un tamaño similar a las partículas del sobrenadante alrededor de 0.5 μm . Mientras que las dimensiones de las barritas protuberantes se encontraron entre el rango de 100 a 200 nanómetros. Esto sugiere que durante el proceso de centrifugado los cristales aprovecharon la fuerza para seguir creciendo a partir de la solución la cual no estaba agotada. Los análisis estructurales se indican la existencia de la fase paratacamita y óxido de cobre. El óxido de cobre ha sido un compuesto que se ha utilizado mucho para el crecimiento de nanoestructuras unidimensionales. Aunado a esto el porcentaje de fase que se presenta en el patrón de difracción de rayos X, indica mayor presencia de la paratacamita que del óxido de cobre, lo cual sugiere que las barritas encontradas en mayor proporción en las imágenes de MEB, deban ser de la paratacamita.

Cuando el tiempo de molienda se incrementó hasta por 30 horas, el resultado del estudio por MEB, fueron unas partículas aplanadas de la paratacamita. Este resultado sugiere que en la medida que el tamaño de cristal disminuyó por la acción del proceso de molienda, los polvos se comportaron de manera dúctil, lo cual puede ser interesante desde el punto de vista de sus aplicaciones estructurales. No obstante, la estructura puntiaguda que se venía presentando a tiempos de molienda inferiores se pierde.

Un resultado más prometedor se obtuvo al emplear un agente estabilizante durante el proceso de molienda a tiempos cortos (15 h). De este estudio, se observaron mediante microscopía electrónica de barrido y transmisión partículas cuyos tamaños fueron similares a los obtenidos de las partículas toda vez estudiado el sobrenadante de la solución sometida al proceso de reacción por molienda de bolas. Esas partículas fueron bastante homogéneas en su distribución de tamaño y todas presentan una característica muy importante que es un vacío o hueco en su interior. Los estudios de DRX, identificaron las fases paratacamita y óxido de cobre. Además, al realizar los estudios de análisis químico y mapeos de distribución de elementos, se identificó que el cloro aparece más distribuido en las protuberancias, que, en el interior, mientras que el cobre se distribuye más en el centro de la estructura. Posteriormente, los estudios de microscopía electrónica de transmisión mediante campo claro indican evidentemente que existe una zona de interfaz, de dónde se desarrolla un crecimiento de cristales anisotrópico en forma de barritas, parecido al de las partículas centrifugadas a 1200 revoluciones por minuto. No obstante, este crecimiento, desde la interfase sigue el mecanismo de Kirkendall, por el cual la fuga del desde el interior del Cu_2O hacia la zona de la interfase deja un hueco en el interior, siendo en la interfaz en donde el Cu_2O reacciona con el Cl y forma la paratacamita formando los brazos de la estructura.

4.1.9. Remoción de índigo carmín utilizando $\gamma\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}/\text{Cu}_2\text{O}$

Se emplearon algunos modelos de adsorción para analizar el comportamiento de adsorción del índigo carmín de sobre el material CuO/MLG . El modelo de Langmuir plantea la hipótesis de una adsorción monocapa sobre la superficie sólida, donde los sitios de adsorción idénticos y energéticamente equivalentes caracterizan una superficie de adsorción homogénea. Por el contrario, el modelo de Freundlich elucida la adsorción multicapa, incorporando una distribución de energía del sitio que disminuye exponencialmente. El

último modelo implica una adsorción no lineal sobre una superficie heterogénea. Las ecuaciones que representan los modelos de Langmuir y Freundlich se delinean en la ecuación 3 y la ecuación 4, respectivamente.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{C_e} \left(\frac{1}{K_L q_m} \right) \quad (\text{Eq. 3})$$

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F \quad (\text{Eq. 4})$$

Donde q_e es la capacidad de adsorción (mg/g) [140] calculada como se muestra en la Eq. 5

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (\text{Eq. 5})$$

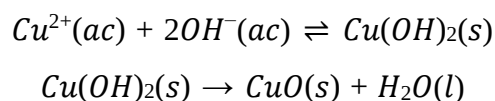
Donde C_0 y C_e son las concentraciones iniciales y restantes del colorante índigo carmín en la solución (mg/L), respectivamente, después del tiempo t . V es el volumen de la muestra colectado (L), K_L es la constante de adsorción de equilibrio de Langmuir (L/mg) y q_m es la capacidad máxima de adsorción en monocapa de las moléculas de índigo carmín (mg/g) [147]. La constante de Freundlich K_F (mg/g), indica la capacidad de adsorción y n representa la intensidad de adsorción.

La figura S8 ilustra los gráficos de Langmuir y Freundlich que representan el comportamiento de adsorción del volumen inicial recolectado de la solución de índigo carmín dentro de las columnas de adsorción. En el caso de CuO/MLG, ambos modelos mostraron una alta correlación lineal, lo que permitió la determinación de los parámetros termodinámicos de adsorción. Para el carmín de índigo, el modelo de Langmuir reveló una capacidad máxima de adsorción en monocapa (q_m) de 35,46 mg/g, con una constante de equilibrio de Langmuir de adsorción de 94,00 L/mg. El modelo de Freundlich arrojó una constante (K_L) de 167,12 mg/g y una constante n de 2,04, lo que confirma aún más la fiabilidad de nuestros resultados experimentales. De manera similar, la Figura S9 presenta

gráficos idénticos para la adsorción sobre grafito. El modelo de Langmuir para grafito exhibió una excelente linealidad, determinando una capacidad máxima de adsorción en monocapa (q_m) de carmín de índigo de 25,97 mg/g, junto con una constante de equilibrio de Langmuir de adsorción de 481,25 L/mg. Sin embargo, el modelo de Freundlich sobre grafito demostró una linealidad comparativamente peor, lo que dio como resultado una constante de Freundlich (K_L) de 51,37 mg/g y una constante n de 4,92. Estos hallazgos sugieren una mejora significativa en las propiedades de adsorción de CuO/MLG en comparación con el grafito puro, evidenciada por un aumento notable de 1,36 veces en q_m y 3,62 veces en K_L . En particular, las capacidades de adsorción del carmín de índigo sobre CuO/MLG se alinean con las informadas por Asfaram y colaboradores [148]. Informaron una capacidad máxima de adsorción en monocapa de 26,56 mg/g sobre una aleación de AlCuFe soportada sobre un hidróxido doble en capas y carbono. Esta similitud se puede atribuir a las estructuras laminares presentes en ambos materiales.

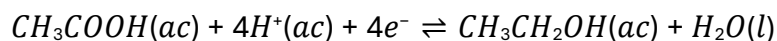
4.2. Síntesis solvo e hidrotermal de nanomateriales

Los procesos solvotermales permiten la obtención de sólidos compuestos en los cuales se forman nanopartículas concatenadas soportadas en una superficie de grafito utilizando solo un paso de reacción. Las láminas de grafito pueden llegar a sufrir alguna exfoliación según los resultados mostrados en MEB. Es importante señalar que en este procedimiento se forman nanopartículas de CuO, en las cuales no hay ningún cambio de estado de oxidación. Las reacciones propuestas para dicha formación son:

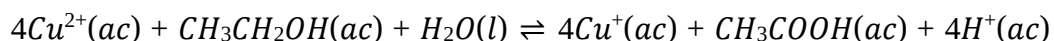


En este procedimiento previamente descrito, la presencia de NaOH favorece la precipitación del $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Sin embargo, es importante señalar que el $\text{Cu}(\text{OH})_2$ es una especie químicamente inestable que inmediatamente se descompone y forma CuO [122]. Adicionalmente, el secado de la muestra tras la reacción solvothermal con etanol, exhibe la formación de Cu_2SO_4 , la cual es una sal obtenida por la combinación de los iones Cu^+ reducidos a partir de Cu^{2+} , en combinación con los aniones SO_4^{2-} procedentes de la sal

precursora. Es importante señalar que el etanol además de actuar como disolvente, también actúo como agente reductor. Se sabe que el etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) puede oxidarse hasta obtener ácido acético (CH_3COOH), lo cual puede representarse con la siguiente semirreacción:



Esta semirreacción posee un potencial estándar de reducción de -0.16 V/ENH [63]. Este valor de potencial explica la reducción de Cu^{2+} a Cu^+ según la reacción:



Es importante señalar que la sal de Cu_2SO_4 al hidratarse se disuelve tanto en agua y etanol para formar los iones de Cu^+ y tras un procedimiento de secado puede recrystalizarse.

Después de efectuar la reacción solvothermal con etanol y el posterior procedimiento de secado a 60°C , se observa la regeneración de CuSO_4 . La morfología de las partículas obtenidas se conserva con respecto al proceso anterior, donde solamente disminuye la distribución de la longitud de las láminas *onduladas*. Esto indica que en el proceso solvothermal en las condiciones establecidas es una alternativa que fortalece el procedimiento demolienda. Esta muestra se guardó en etanol con la intención de estabilizar la dispersión las láminas obtenidas, de acuerdo con los resultados observados por Tascón y colaboradores [149].

4.2.1. Envejecimiento de partículas producidas por síntesis solvothermal

Las condiciones ambientales favorecieron una evaporación del etanol, al grado de que se observó un crecimiento de las nanopartículas en forma lineal, obteniéndose otra morfología para las nanopartículas de CuO . Adicionalmente, se observó una especie mixta de $\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ en la cual se tienen iones Cu^+ precipitados en dicha estructura. La formación de esta especie se puede explicar con la misma reacción mostrada en el procedimiento solvothermal mostrado previamente.

4.2.2. Síntesis hidrotermal de puntos cuánticos de carbono

Los objetivos de este estudio se cumplieron y se demostró que los PCC tienen habilidad para generar irradiación. Se obtuvieron durante el tratamiento hidrotermal de cáscaras de Citrus

limetta, *Citrus reticulata* y *Eriobotrya* japónica. Los puntos cuánticos basados en carbono fueron obtenidos con tamaños inferiores a 10 nm, mostrando en este trabajo sus propiedades fascinantes su buena solubilidad, fuerte luminiscencia y termoluminiscencia. Los cuales pueden tener aplicaciones potenciales en bioimagen, biosensores y administración de biomoléculas/fármacos. Las excelentes propiedades electrónicas de los puntos cuánticos basados en carbono como donadores y aceptores de electrones, causantes de quimioluminiscencia y luminiscencia electroquímica, los dotan de amplios potenciales en optoelectrónica, catálisis y sensores [150].

El comportamiento dependiente de la longitud de onda de excitación se atribuyó principalmente a la recombinación de portadores de carga fotogenerados en estados de defecto confinados en la superficie. Las longitudes de onda de excitación oscilaron entre 300 y 475 nm, y la intensidad de emisión más alta se observó a 450 nm con una longitud de onda de excitación de 350 nm. El comportamiento de PL dependiente de la excitación podría estar interrelacionado con múltiples distribuciones del sitio emisor de PCC, una distribución variada del tamaño de partícula de PCC y la recombinación de portadores de carga fotogenerados en estados de defecto confinados en la superficie [142,151]. Las imágenes de TEM revelaron una estructura no uniformemente periódica por lo que presentan un grado de cristalinidad bajo. Las franjas de red $d=0,396$ nm correspondieron a los planos (002). Se encontró que la absorción óptica de los PCC varía con la temperatura mostrando un corrimiento al azul lo que indica una disminución en el tamaño de los PCC. También se observó mayor cantidad de PCC a medida que aumenta la temperatura, ya que se descompone más materia orgánica y se forman más PCC, lo que concuerda con su menor tamaño. Una de las características más fascinantes de los PCC es su PL, que indica una clara dependencia de la longitud de onda y la intensidad de emisión. Si esto ocurre debido a la selección óptica de nanopartículas de diferente tamaño (efecto cuántico) y/o diferentes trampas emisoras en la superficie de los PCC u otro mecanismo es algo que actualmente no se ha resuelto. Los PCC mostraron tasas de hemólisis inferiores al 5 % que se consideran aceptables [142], presentando potencial para aplicaciones prácticas como biosensores y bioimagenología. Esta versatilidad se deriva de su biocompatibilidad y estabilidad demostradas en diferentes condiciones de pH. El incremento de la temperatura de la solución bajo presencia de los PCC, alcanzando hasta 39 °C, usando *Citrus limetta* se atribuye al flujo de calor generado por la

excitación y decaimiento de los electrones de valencia de los PCC, caracterizados por técnicas espectroscópicas UV-Vis y PL. Además, confirma que a mayor número de PCC obtenidos, la la conversión de luz a calor aumenta en una acción prolongada. Este resultado confirma que los PCC transforman la luz en calor de 39 °C al restar el calor liberado por las sustancias de referencia. Este resultado es prometedor para el uso de PCC para convertir la energía solar para la conversión de energía o aplicaciones biomédicas como la detección o terapia de administración de fármacos.

Por otro lado, el uso de síntesis solvotermal ha permitido obtener partículas dodecahedrales colocadas sobre las láminas de grafito. La exfoliación del grafito aún no ha sido estudiada, pero se observa la formación de redes entre estas nanopartículas formadas.

Para mejorar los resultados obtenidos será necesario efectuar un proceso de sonicación en las muestras por un tiempo corto y complementar dichos estudios por medio microscopía electrónica de transmisión para poder observar y cuantificar las nanoestructuras que se formen posteriormente. Adicionalmente, los estudios por espectroscopía Raman proporcionarán mayor sobre el apilamiento y tamaño de las láminas tras efectuar el proceso de molienda mecánica.

5. Conclusiones

En esta tesis se ha llevado a cabo la síntesis y caracterización de diversas nanoestructuras de carbono y óxidos de cobre, enfocándose en el desarrollo de compuestos como $Cu_2(OH)_3Cl$ y nanocompuestos de carbono mediante técnicas de bajo costo y potencialmente escalables, como la molienda mecánica y el tratamiento hidrotermal. Estos métodos permiten una aproximación sustentable para la producción de materiales con una alta relación superficie-volumen y propiedades que los hacen aptos para aplicaciones de remediación ambiental, lo cual representa una contribución relevante tanto en el ámbito de los materiales avanzados como en el de la química verde.

El análisis de los compuestos obtenidos mostró que la manipulación de variables experimentales (como el uso de surfactantes en la exfoliación del grafito y el control de la temperatura durante la síntesis hidrotermal) permitió optimizar la morfología, área

superficial y estabilidad de los materiales. Estas propiedades fueron especialmente relevantes para aplicaciones de fotocátalisis y adsorción en la eliminación de contaminantes orgánicos como el índigo carmín y azul de metileno, destacándose la actividad de los nanocompuestos en ambientes controlados.

Los estudios de caracterización demostraron que las estructuras de $Cu_2(OH)_3Cl$ y sus nanocompuestos pueden mejorar la eficiencia en la degradación de contaminantes gracias a su habilidad para generar especies reactivas y su afinidad por compuestos orgánicos. Asimismo, el desarrollo de una morfología tipo flor en el $\gamma-Cu_2(OH)_3Cl/Cu_2O$ sugiere que este diseño estructural contribuye a la estabilidad y actividad del material, aumentando su potencial en aplicaciones industriales.

Este trabajo aporta evidencia del potencial de los nanocompuestos de cobre y carbono como materiales multifuncionales para el tratamiento de aguas residuales y la mitigación de contaminantes persistentes. Sin embargo, la investigación también muestra la importancia de abordar futuros estudios que profundicen en su desempeño en condiciones más cercanas a las industriales y que exploren su integración en sistemas de tratamiento de aguas. Estos estudios adicionales permitirían adaptar estos nanomateriales a escalas mayores y validar su viabilidad y estabilidad en aplicaciones comerciales, maximizando así su impacto positivo en el campo ambiental.

En conclusión, la investigación desarrollada contribuye significativamente al conocimiento actual de los materiales de remediación ambiental al proponer alternativas innovadoras y prácticas para la eliminación de contaminantes, lo que puede ser un paso adelante hacia soluciones de bajo costo y alta eficiencia en este sector.

Referencias

- [1] R. Feynman, There is plenty of room at the bottom: An invitation to enter a new field of physics., in: Lecture at American Physical Society Meeting, 1959.
- [2] D. Haubold, A. Reichhelm, A. Weiz, L. Borchardt, C. Ziegler, L. Bahrig, S. Kaskel, M. Ruck, A. Eychmüller, The Formation and Morphology of Nanoparticle Supracrystals, *Adv Funct Mater* 26 (2016) 4890–4895. <https://doi.org/10.1002/adfm.201600186>.
- [3] G. Habibullah, J. Viktorova, T. Ruml, Current Strategies for Noble Metal Nanoparticle Synthesis, *Nanoscale Res Lett* 16 (2021) 47. <https://doi.org/10.1186/s11671-021-03480-8>.
- [4] A. V. Nikam, B.L. V. Prasad, A.A. Kulkarni, Wet chemical synthesis of metal oxide nanoparticles: a review, *CrystEngComm* 20 (2018) 5091–5107. <https://doi.org/10.1039/C8CE00487K>.
- [5] E. Lhuillier, S. Pedetti, S. Ithurria, B. Nadal, H. Heuclin, B. Dubertret, Two-Dimensional Colloidal Metal Chalcogenides Semiconductors: Synthesis, Spectroscopy, and Applications, *Acc Chem Res* 48 (2015) 22–30. <https://doi.org/10.1021/ar500326c>.
- [6] M.E. King, I.A. Kent, M.L. Personick, Halide-assisted metal ion reduction: emergent effects of dilute chloride, bromide, and iodide in nanoparticle synthesis, *Nanoscale* 11 (2019) 15612–15621. <https://doi.org/10.1039/C9NR04647J>.
- [7] J. Mikiciuk, E. Mikiciuk, A. Szterk, Physico-Chemical Properties and Inhibitory Effects of Commercial Colloidal Silver Nanoparticles as Potential Antimicrobial Agent in the Food Industry, *J Food Process Preserv* 41 (2017) e12793. <https://doi.org/10.1111/jfpp.12793>.
- [8] T. Hassan, A. Salam, A. Khan, S.U. Khan, H. Khanzada, M. Wasim, M.Q. Khan, I.S. Kim, Functional nanocomposites and their potential applications: A review, *Journal of Polymer Research* 28 (2021) 36. <https://doi.org/10.1007/s10965-021-02408-1>.
- [9] Z. Wu, Y. Wang, X. Liu, C. Lv, Y. Li, D. Wei, Z. Liu, Carbon-Nanomaterial-Based Flexible Batteries for Wearable Electronics, *Advanced Materials* 31 (2019). <https://doi.org/10.1002/adma.201800716>.
- [10] C. Hu, J. Qu, Y. Xiao, S. Zhao, H. Chen, L. Dai, Carbon Nanomaterials for Energy and Biorelated Catalysis: Recent Advances and Looking Forward, *ACS Cent Sci* 5 (2019) 389–408. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.8b00714>.
- [11] G. Ragazzon, A. Cadranel, E. V. Ushakova, Y. Wang, D.M. Guldi, A.L. Rogach, N.A. Kotov, M. Prato, Optical processes in carbon nanocolloids, *Chem* 7 (2021) 606–628. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.11.012>.
- [12] P.R. Riley, R.J. Narayan, Recent advances in carbon nanomaterials for biomedical applications: A review, *Curr Opin Biomed Eng* 17 (2021) 100262. <https://doi.org/10.1016/j.cobme.2021.100262>.

- [13] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, C₆₀: Buckminsterfullerene, *Nature* 318 (1985) 162–163. <https://doi.org/10.1038/318162a0>.
- [14] A. Mateo-Alonso, D. Bonifazi, M. Prato, Functionalization and applications of [60]fullerene, in: *Carbon Nanotechnology*, Elsevier, 2006: pp. 155–189. <https://doi.org/10.1016/B978-044451855-2/50010-3>.
- [15] H. Kazemzadeh, M. Mozafari, Fullerene-based delivery systems, *Drug Discov Today* 24 (2019) 898–905. <https://doi.org/10.1016/j.drudis.2019.01.013>.
- [16] J. Grebowski, A. Konopko, A. Krokosz, G.A. DiLabio, G. Litwinienko, Antioxidant activity of highly hydroxylated fullerene C₆₀ and its interactions with the analogue of α -tocopherol, *Free Radic Biol Med* 160 (2020) 734–744. <https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2020.08.017>.
- [17] N.B. Fernandes, R.U.K. Shenoy, M.K. Kajampady, C.E.M. DCruz, R.K. Shirodkar, L. Kumar, R. Verma, Fullerenes for the treatment of cancer: an emerging tool, *Environmental Science and Pollution Research* 29 (2022) 58607–58627. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-21449-7>.
- [18] N.P. Shetti, A. Mishra, S. Basu, T.M. Aminabhavi, Versatile fullerenes as sensor materials, *Mater Today Chem* 20 (2021) 100454. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2021.100454>.
- [19] Z. Jiang, Y. Zhao, X. Lu, J. Xie, Fullerenes for rechargeable battery applications: Recent developments and future perspectives, *Journal of Energy Chemistry* 55 (2021) 70–79. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.06.065>.
- [20] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* 354 (1991) 56–58. <https://doi.org/10.1038/354056a0>.
- [21] S. Rathinavel, K. Priyadharshini, D. Panda, A review on carbon nanotube: An overview of synthesis, properties, functionalization, characterization, and the application, *Materials Science and Engineering: B* 268 (2021) 115095. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115095>.
- [22] P.R. Unwin, A.G. Güell, G. Zhang, Nanoscale Electrochemistry of sp² Carbon Materials: From Graphite and Graphene to Carbon Nanotubes, *Acc Chem Res* 49 (2016) 2041–2048. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00301>.
- [23] J.R. Sanchez-Valencia, T. Dienel, O. Gröning, I. Shorubalko, A. Mueller, M. Jansen, K. Amsharov, P. Ruffieux, R. Fasel, Controlled synthesis of single-chirality carbon nanotubes, *Nature* 512 (2014) 61–64. <https://doi.org/10.1038/nature13607>.
- [24] A. V. Emelianov, N.P. Nekrasov, M. V. Moskotin, G.E. Fedorov, N. Otero, P.M. Romero, V.K. Nevolin, B.I. Afinogenov, A.G. Nasibulin, I.I. Bobrinetskiy, Individual SWCNT Transistor with Photosensitive Planar Junction Induced by Two-Photon Oxidation, *Adv Electron Mater* 7 (2021). <https://doi.org/10.1002/aelm.202000872>.

- [25] B. Yoon, S.-J. Choi, T.M. Swager, G.F. Walsh, Flexible Chemiresistive Cyclohexanone Sensors Based on Single-Walled Carbon Nanotube–Polymer Composites, *ACS Sens* 6 (2021) 3056–3062. <https://doi.org/10.1021/acssensors.1c01076>.
- [26] N. Mohd Nurazzi, M.R.M. Asyraf, A. Khalina, N. Abdullah, F.A. Sabaruddin, S.H. Kamarudin, S. Ahmad, A.M. Mahat, C.L. Lee, H.A. Aisyah, M.N.F. Norrrahim, R.A. Ilyas, M.M. Harussani, M.R. Ishak, S.M. Sapuan, Fabrication, Functionalization, and Application of Carbon Nanotube-Reinforced Polymer Composite: An Overview, *Polymers (Basel)* 13 (2021) 1047. <https://doi.org/10.3390/polym13071047>.
- [27] L. Wieland, C. Rust, H. Li, M. Jakoby, I. Howard, F. Li, J. Shi, J. Chen, B.S. Flavel, The potential of SWCNTs to extend the IR-absorption of silicon solar cells, *Carbon N Y* 184 (2021) 828–835. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.08.080>.
- [28] X. Wei, S. Li, W. Wang, X. Zhang, W. Zhou, S. Xie, H. Liu, Recent Advances in Structure Separation of Single-Wall Carbon Nanotubes and Their Application in Optics, Electronics, and Optoelectronics, *Advanced Science* 9 (2022). <https://doi.org/10.1002/advs.202200054>.
- [29] S. Rana, H. Zahid, R. Kumar, R.S. Bharj, P.K.S. Rathore, H.M. Ali, Lithium-ion battery thermal management system using MWCNT-based nanofluid flowing through parallel distributed channels: An experimental investigation, *J Energy Storage* 81 (2024) 110372. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.110372>.
- [30] X. Wang, F. Zou, Y. Zhao, G. Li, X. Liao, Electromagnetic interference shielding composites and the foams with gradient structure obtained by selective distribution of MWCNTs into hard domains of thermoplastic polyurethane, *Compos Part A Appl Sci Manuf* 176 (2024) 107861. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2023.107861>.
- [31] P. Ganji, S. Nazari, A.A. Zinatizadeh, S. Zinadini, Chitosan-wrapped multi-walled carbon nanotubes (CS/MWCNT) as nanofillers incorporated into nanofiltration (NF) membranes aiming at remarkable water purification, *Journal of Water Process Engineering* 48 (2022) 102922. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102922>.
- [32] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A.A. Firsov, Electric field in atomically thin carbon films, *Science* 306 (2004) 666–669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>.
- [33] C.H. Wong, E.A. Buntov, V.N. Rychkov, M.B. Guseva, A.F. Zatsepin, Simulation of chemical bond distributions and phase transformation in carbon chains, *Carbon N Y* 114 (2017) 106–110. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.12.009>.
- [34] L. Liu, J. Zhang, J. Zhao, F. Liu, Mechanical properties of graphene oxides, *Nanoscale* 4 (2012) 5910. <https://doi.org/10.1039/c2nr31164j>.
- [35] M. Yi, Z. Shen, A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene, *J Mater Chem A Mater* 3 (2015) 11700–11715. <https://doi.org/10.1039/C5TA00252D>.

- [36] L. Zhang, J. Liang, Y. Huang, Y. Ma, Y. Wang, Y. Chen, Size-controlled synthesis of graphene oxide sheets on a large scale using chemical exfoliation, *Carbon* **N Y** 47 (2009) 3365–3368. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.07.045>.
- [37] J. Plutnar, M. Pumera, Z. Sofer, The chemistry of CVD graphene, *J Mater Chem C Mater* 6 (2018) 6082–6101. <https://doi.org/10.1039/C8TC00463C>.
- [38] F. Liu, C. Wang, X. Sui, M.A. Riaz, M. Xu, L. Wei, Y. Chen, Synthesis of graphene materials by electrochemical exfoliation: Recent progress and future potential, *Carbon Energy* 1 (2019) 173–199. <https://doi.org/10.1002/cey2.14>.
- [39] V. Presser, M. Heon, Y. Gogotsi, Carbide-Derived Carbons – From Porous Networks to Nanotubes and Graphene, *Adv Funct Mater* 21 (2011) 810–833. <https://doi.org/10.1002/adfm.201002094>.
- [40] A. Jolly, D. Miao, M. Daigle, J. Morin, Emerging Bottom-Up Strategies for the Synthesis of Graphene Nanoribbons and Related Structures, *Angewandte Chemie* 132 (2020) 4652–4661. <https://doi.org/10.1002/ange.201906379>.
- [41] F. Farjadian, S. Abbaspour, M.A.A. Sadatlu, S. Mirkiani, A. Ghasemi, M. Hoseini-Ghahfarokhi, N. Mozaffari, M. Karimi, M.R. Hamblin, Recent Developments in Graphene and Graphene Oxide: Properties, Synthesis, and Modifications: A Review, *ChemistrySelect* 5 (2020) 10200–10219. <https://doi.org/10.1002/slct.202002501>.
- [42] R. Hummers, W. S.; Offeman, E., Preparation of Graphitic Oxide, *J Am Chem Soc* 208 (1957) 1937. <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>.
- [43] D.C. Marcano, D. V. Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L.B. Alemany, W. Lu, J.M. Tour, Improved synthesis of graphene oxide, *ACS Nano* 4 (2010) 4806–4814. <https://doi.org/10.1021/nn1006368>.
- [44] R. Ikram, B.M. Jan, W. Ahmad, An overview of industrial scalable production of graphene oxide and analytical approaches for synthesis and characterization, *Journal of Materials Research and Technology* 9 (2020) 11587–11610. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.08.050>.
- [45] V. Agarwal, P.B. Zetterlund, Strategies for reduction of graphene oxide – A comprehensive review, *Chemical Engineering Journal* 405 (2021) 127018. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127018>.
- [46] X. Xu, R. Ray, Y. Gu, H.J. Ploehn, L. Gearheart, K. Raker, W.A. Scrivens, Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments, *J Am Chem Soc* 126 (2004) 12736–12737. <https://doi.org/10.1021/ja040082h>.
- [47] Y.-P. Sun, B. Zhou, Y. Lin, W. Wang, K.A.S. Fernando, P. Pathak, M.J. Meziani, B.A. Harruff, X. Wang, H. Wang, P.G. Luo, H. Yang, M.E. Kose, B. Chen, L.M. Vaca, S.-Y. Xie, Quantum-Sized Carbon Dots for Bright and Colorful Photoluminescence, *J Am Chem Soc* 128 (2006) 7756–7757. <https://doi.org/10.1021/ja062677d>.

- [48] A. Navidfar, M.I. Peker, E. Budak, C. Unlu, L. Trabzon, Carbon quantum dots enhanced graphene/carbon nanotubes polyurethane hybrid nanocomposites, *Compos B Eng* 247 (2022) 110310. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2022.110310>.
- [49] Z. Latif, K. Shahid, H. Anwer, R. Shahid, M. Ali, K.H. Lee, M. Alshareef, Carbon quantum dots (CQDs)-modified polymers: a review of non-optical applications, *Nanoscale* 16 (2024) 2265–2288. <https://doi.org/10.1039/D3NR04997C>.
- [50] A. Kim, J.K. Dash, P. Kumar, R. Patel, Carbon-Based Quantum Dots for Photovoltaic Devices: A Review, *ACS Appl Electron Mater* 4 (2022) 27–58. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.1c00783>.
- [51] M. Wu, Y. Wang, W. Wu, C. Hu, X. Wang, J. Zheng, Z. Li, B. Jiang, J. Qiu, Preparation of functionalized water-soluble photoluminescent carbon quantum dots from petroleum coke, *Carbon N Y* 78 (2014) 480–489. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.07.029>.
- [52] X.T. Zheng, A. Ananthanarayanan, K.Q. Luo, P. Chen, Glowing graphene quantum dots and carbon dots: Properties, syntheses, and biological applications, *Small* 11 (2015) 1620–1636. <https://doi.org/10.1002/sml.201402648>.
- [53] M.J. Molaei, Principles, mechanisms, and application of carbon quantum dots in sensors: A review, *Analytical Methods* 12 (2020) 1266–1287. <https://doi.org/10.1039/c9ay02696g>.
- [54] T. Yuan, T. Meng, P. He, Y. Shi, Y. Li, X. Li, L. Fan, S. Yang, Carbon quantum dots: an emerging material for optoelectronic applications, *J Mater Chem C Mater* 7 (2019) 6820–6835. <https://doi.org/10.1039/C9TC01730E>.
- [55] A.P. Demchenko, M.O. Dekaliuk, Novel fluorescent carbonic nanomaterials for sensing and imaging, *Methods Appl Fluoresc* 1 (2013) 042001. <https://doi.org/10.1088/2050-6120/1/4/042001>.
- [56] M. Saikia, T. Das, N. Dihingia, X. Fan, L.F.O. Silva, B.K. Saikia, Formation of carbon quantum dots and graphene nanosheets from different abundant carbonaceous materials, *Diam Relat Mater* 106 (2020) 107813. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.107813>.
- [57] Y.D. Yat, H.C.Y. Foo, I.S. Tan, M.K. Lam, P.L. Show, B.W.L. Ng, Synthesis of carbon quantum dots via electrochemically-induced carbon dioxide nanobubbles exfoliation of graphite for heavy metal detection in wastewater, *J Environ Chem Eng* 12 (2024) 112715. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.112715>.
- [58] L. Cui, X. Ren, J. Wang, M. Sun, Synthesis of homogeneous carbon quantum dots by ultrafast dual-beam pulsed laser ablation for bioimaging, *Mater Today Nano* 12 (2020) 100091. <https://doi.org/10.1016/j.mtnano.2020.100091>.
- [59] Y. Zhang, X. Yang, Z. Gao, In situ polymerization of aniline on carbon quantum dots: a new platform for ultrasensitive detection of glucose and hydrogen peroxide, *RSC Adv* 5 (2015) 21675–21680. <https://doi.org/10.1039/C5RA00146C>.

- [60] S. Krishna Saraswat, M. Ahmed Mustafa, G. Kamil Ghadir, M. Kaur, D.F. Guamán Lozada, M. Hasen shuhata alubiady, A. Muzahem Al-Ani, M.Y. Alshahrani, M. Kadhem Abid, S. Salih Jumaa, D. Yahaia Alhameedi, A. huseen Redhee, Carbon quantum dots: A comprehensive review of green Synthesis, characterization and investigation their applications in bioimaging, *Inorg Chem Commun* 162 (2024) 112279. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.112279>.
- [61] K. Jiang, S. Sun, L. Zhang, Y. Lu, A. Wu, C. Cai, H. Lin, Red, Green, and Blue Luminescence by Carbon Dots: Full-Color Emission Tuning and Multicolor Cellular Imaging, *Angewandte Chemie* 127 (2015) 5450–5453. <https://doi.org/10.1002/ange.201501193>.
- [62] K. Chen, D. Xue, Reaction Route to the Crystallization of Copper Oxides, *Applied Science and Convergence Technology* 23 (2014) 14–26. <https://doi.org/10.5757/asct.2014.23.1.14>.
- [63] V.G. Celante, M.B.J.G. Freitas, Electrodeposition of copper from spent Li-ion batteries by electrochemical quartz crystal microbalance and impedance spectroscopy techniques, *J Appl Electrochem* 40 (2010) 233–239. <https://doi.org/10.1007/s10800-009-9996-x>.
- [64] A. Aslani, Controlling the morphology and size of CuO nanostructures with synthesis by solvo/hydrothermal method without any additives, *Physica B Condens Matter* 406 (2011) 150–154. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.10.017>.
- [65] C. Xu, Y. Liu, G. Xu, G. Wang, Preparation and characterization of CuO nanorods by thermal decomposition of CuC₂O₄ precursor, *Mater Res Bull* 37 (2002) 2365–2372. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(02\)00848-6](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(02)00848-6).
- [66] Lobna Arfaoui, F. Janene, S. Kouass, S. Mignard, F. Touati, H. Dhaouadi, CuO Nanosheets: Synthesis, Characterization, and Catalytic Performance, *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 64 (2019) 1687–1696. <https://doi.org/10.1134/S0036023619130060>.
- [67] M. Umadevi, A. Jegatha Christy, Synthesis, characterization and photocatalytic activity of CuO nanoflowers, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 109 (2013) 133–137. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.02.028>.
- [68] Y.H. Navale, S.T. Navale, M. Galluzzi, F.J. Stadler, A.K. Debnath, N.S. Ramgir, S.C. Gadkari, S.K. Gupta, D.K. Aswal, V.B. Patil, Rapid synthesis strategy of CuO nanocubes for sensitive and selective detection of NO₂, *J Alloys Compd* 708 (2017) 456–463. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.03.079>.
- [69] J. Zhang, J. Liu, Q. Peng, X. Wang, Y. Li, Nearly Monodisperse Cu₂O and CuO Nanospheres: Preparation and Applications for Sensitive Gas Sensors, *Chemistry of Materials* 18 (2006) 867–871. <https://doi.org/10.1021/cm052256f>.

- [70] M. Kong, W. Zhang, Z. Yang, S. Weng, Z. Chen, Facile synthesis of CuO hollow nanospheres assembled by nanoparticles and their electrochemical performance, *Appl Surf Sci* 258 (2011) 1317–1321. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.08.127>.
- [71] S. Konar, H. Kalita, N. Puvvada, S. Tantubay, M.Kr. Mahto, S. Biswas, A. Pathak, Shape-dependent catalytic activity of CuO nanostructures, *J Catal* 336 (2016) 11–22. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.12.017>.
- [72] R.M. Mohamed, F.A. Harraz, A. Shawky, CuO nanobelts synthesized by a template-free hydrothermal approach with optical and magnetic characteristics, *Ceram Int* 40 (2014) 2127–2133. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.07.129>.
- [73] M. Mallik, S. Monia, M. Gupta, A. Ghosh, M.P. Toppo, H. Roy, Synthesis and characterization of Cu₂O nanoparticles, *J Alloys Compd* 829 (2020) 154623. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154623>.
- [74] Z. Wu, S. Yang, W. Wu, Shape control of inorganic nanoparticles from solution, *Nanoscale* 8 (2016) 1237–1259. <https://doi.org/10.1039/C5NR07681A>.
- [75] C.H.B. Ng, W.Y. Fan, Shape Evolution of Cu₂O Nanostructures via Kinetic and Thermodynamic Controlled Growth, *J Phys Chem B* 110 (2006) 20801–20807. <https://doi.org/10.1021/jp061835k>.
- [76] H. Tang, X. Liu, M. Xiao, Z. Huang, X. Tan, Effect of particle size and morphology on surface thermodynamics and photocatalytic thermodynamics of nano-Cu₂O, *J Environ Chem Eng* 5 (2017) 4447–4453. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.08.034>.
- [77] Y. Shang, L. Guo, Facet-Controlled Synthetic Strategy of Cu₂O-Based Crystals for Catalysis and Sensing, *Advanced Science* 2 (2015). <https://doi.org/10.1002/advs.201500140>.
- [78] C. Han, V. Kundi, Z. Ma, C.Y. Toe, P. Kumar, C. Tsounis, J. Jiang, S. Xi, Z. Han, X. Lu, R. Amal, J. Pan, Differentiating the Impacts of Cu₂O Initial Low- and High-Index Facets on Their Reconstruction and Catalytic Performance in Electrochemical CO₂ Reduction Reaction, *Adv Funct Mater* 33 (2023). <https://doi.org/10.1002/adfm.202210938>.
- [79] H. Zhang, Q. Zhu, Y. Zhang, Y. Wang, L. Zhao, B. Yu, One-Pot Synthesis and Hierarchical Assembly of Hollow Cu₂O Microspheres with Nanocrystals-Composed Porous Multishell and Their Gas-Sensing Properties, *Adv Funct Mater* 17 (2007) 2766–2771. <https://doi.org/10.1002/adfm.200601146>.
- [80] C. Li, R. Guo, Z. Zhang, T. Wu, W. Pan, Converting CO₂ into Value-Added Products by Cu₂O-Based Catalysts: From Photocatalysis, Electrocatalysis to Photoelectrocatalysis, *Small* 19 (2023). <https://doi.org/10.1002/sml.202207875>.
- [81] H. Xu, J.-X. Feng, Y.-X. Tong, G.-R. Li, Cu₂O–Cu Hybrid Foams as High-Performance Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction in Alkaline Media, *ACS Catal* 7 (2017) 986–991. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b02911>.

- [82] K. Akimoto, S. Ishizuka, M. Yanagita, Y. Nawa, G.K. Paul, T. Sakurai, Thin film deposition of Cu₂O and application for solar cells, *Solar Energy* 80 (2006) 715–722. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2005.10.012>.
- [83] D. Han, P. Song, H. Zhang, Z. Yang, Q. Wang, Cu₂O template-assisted synthesis of porous In₂O₃ hollow spheres with fast response towards acetone, *Mater Lett* 124 (2014) 93–96. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.03.045>.
- [84] L. Gou, C.J. Murphy, Solution-Phase Synthesis of Cu₂O Nanocubes, *Nano Lett* 3 (2003) 231–234. <https://doi.org/10.1021/nl0258776>.
- [85] R. Lin, H. Chen, T. Cui, Z. Zhang, Q. Zhou, L. Nan, W.-C. Cheong, L. Schröck, V. Ramm, Q. Ding, X. Liang, S. Saris, F.J. Wendisch, S.A. Maier, R.A. Fischer, Y. Zhu, D. Wang, E. Cortes, Optimization of p-Type Cu₂O Nanocube Photocatalysts Based on Electronic Effects, *ACS Catal* 13 (2023) 11352–11361. <https://doi.org/10.1021/acscatal.3c02710>.
- [86] W. Gu, W. Zheng, H. Liu, Y. Zhao, Electroactive Cu₂O nanocubes engineered electrochemical sensor for H₂S detection, *Anal Chim Acta* 1150 (2021) 338216. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.338216>.
- [87] Y. Chang, J.J. Teo, H.C. Zeng, Formation of Colloidal CuO Nanocrystallites and Their Spherical Aggregation and Reductive Transformation to Hollow Cu₂O Nanospheres, *Langmuir* 21 (2005) 1074–1079. <https://doi.org/10.1021/la047671l>.
- [88] W. Wu, W. Zhao, Y. Wu, C. Zhou, L. Li, Z. Liu, J. Dong, K. Zhou, Antibacterial behaviors of Cu₂O particles with controllable morphologies in acrylic coatings, *Appl Surf Sci* 465 (2019) 279–287. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.09.184>.
- [89] W. Yu, J. Liu, M. Yi, J. Yang, W. Dong, C. Wang, H. Zhao, H.S.H. Mohamed, Z. Wang, L. Chen, Y. Li, B.-L. Su, Active faceted Cu₂O hollow nanospheres for unprecedented adsorption and visible-light degradation of pollutants, *J Colloid Interface Sci* 565 (2020) 207–217. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.01.022>.
- [90] H. Xu, W. Wang, W. Zhu, Shape Evolution and Size-Controllable Synthesis of Cu₂O Octahedra and Their Morphology-Dependent Photocatalytic Properties, *J Phys Chem B* 110 (2006) 13829–13834. <https://doi.org/10.1021/jp061934y>.
- [91] A. Çetinel, Characterization of octahedral Cu₂O nanostructures grown on porous silicon by electrochemical deposition, *Mater Chem Phys* 277 (2022) 125532. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125532>.
- [92] W.Z. Wang, G.H. Wang, X.S. Wang, Y.J. Zhan, Y.K. Liu, C.L. Zheng, Synthesis and Characterization of Cu₂O Nanowires by a Novel Reduction Route, *Advanced Materials* 14 (2002) 67–69. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(20020104\)14:1<67::AID-ADMA67>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/1521-4095(20020104)14:1<67::AID-ADMA67>3.0.CO;2-Z).
- [93] T. Zhou, Z. Zang, J. Wei, J. Zheng, J. Hao, F. Ling, X. Tang, L. Fang, M. Zhou, Efficient charge carrier separation and excellent visible light photoresponse in Cu₂O nanowires, *Nano Energy* 50 (2018) 118–125. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.05.028>.

- [94] S. Cao, H. Chen, T. Han, C. Zhao, L. Peng, Rose-like Cu₂O nanoflowers via hydrothermal synthesis and their gas sensing properties, *Mater Lett* 180 (2016) 135–139. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.05.105>.
- [95] Y.-H. Chiu, S.A. Lindley, C.-W. Tsao, M.-Y. Kuo, J.K. Cooper, Y.-J. Hsu, J.Z. Zhang, Hollow Au Nanosphere-Cu₂O Core-Shell Nanostructures with Controllable Core Surface Morphology, *The Journal of Physical Chemistry C* 124 (2020) 11333–11339. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c02214>.
- [96] H. Wu, F. Chen, C. You, Y. Zhang, B. Sun, Q. Zhu, Smart Porous Core-Shell Cuprous Oxide Nanocatalyst with High Biocompatibility for Acid-Triggered Chemo/Chemodynamic Synergistic Therapy, *Small* 16 (2020). <https://doi.org/10.1002/sml.202001805>.
- [97] T. Li, M. He, W. Zeng, Polyhedral Cu₂O crystal: Morphology evolution from meshed nanocube to solid and gas-sensing performance, *J Alloys Compd* 712 (2017) 50–58. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.057>.
- [98] Q. Su, C. Zuo, M. Liu, X. Tai, A Review on Cu₂O-Based Composites in Photocatalysis: Synthesis, Modification, and Applications, *Molecules* 28 (2023) 5576. <https://doi.org/10.3390/molecules28145576>.
- [99] D.J. Mossman, K.E. Heffernan, On the possible primary precipitation of atacamite and other metal chlorides in certain stratabound deposits, *Chem Geol* 21 (1978) 151–159.
- [100] M. Afifi, M.K. Ahmed, H.A. Ibrahim, N.S. Awwad, E. Abdel-Fattah, M.Y. Alshahrani, Improvement of physicochemical properties of ternary nanocomposites based on hydroxyapatite/CuO/graphene oxide for biomedical usages, *Ceram Int* 48 (2022) 3993–4004. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.10.186>.
- [101] M. Zomorodian Esfahani, E. Soroush, S. Mohammadnejad, M. Helli, A. Malek Khachatourian, M.S. Toprak, R.S. Varma, Copper oxide/graphene-based composites: Synthesis methods, appliances and recent advancements, *FlatChem* 47 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.flatc.2024.100716>.
- [102] M. Balık, V. Bulut, I.Y. Erdogan, Optical, structural and phase transition properties of Cu₂O, CuO and Cu₂O/CuO: Their photoelectrochemical sensor applications, *Int J Hydrogen Energy* 44 (2019) 18744–18755. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.159>.
- [103] N. Yusoff, N.M. Huang, M.R. Muhamad, S.V. Kumar, H.N. Lim, I. Harrison, Hydrothermal synthesis of CuO/functionalized graphene nanocomposites for dye degradation, *Mater Lett* 93 (2013) 393–396. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.10.015>.
- [104] S. Mojtahedi, M. Karimipour, E. Heydari-Bafrooei, M. Molaei, Application of ascorbic acid in the synthesis of rGO/micro-octahedral Cu₂O nanocomposites and its effect on the wide linear response range of glucose detection, *Microchemical Journal* 159 (2020) 105405. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105405>.

- [105] D. Zhang, B. Hu, D. Guan, Z. Luo, Essential roles of defects in pure graphene/Cu₂O photocatalyst, *Catal Commun* 76 (2016) 7–12. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2015.12.013>.
- [106] H. Öztürk Doğan, B. Kurt Urhan, E. Çepni, M. Eryiğit, Simultaneous electrochemical detection of ascorbic acid and dopamine on Cu₂O/CuO/electrochemically reduced graphene oxide (Cu_xO/ERGO)-nanocomposite-modified electrode, *Microchemical Journal* 150 (2019) 104157. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104157>.
- [107] D. Zhang, J. Yang, J. Wang, J. Yang, G. Qiao, Construction of Cu₂O-reduced graphene oxide composites with enhanced photoelectric and photocatalytic properties, *Opt Mater (Amst)* 100 (2020) 109612. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109612>.
- [108] S. Hariganesh, S. Vadivel, D. Maruthamani, S. Rangabhashiyam, Disinfection by-products in drinking water: detection and treatment methods, in: *Disinfection By-Products in Drinking Water*, Elsevier, 2020: pp. 279–304. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102977-0.00013-5>.
- [109] Y. Bae, C.Y. Seong, S. Yoo, S.K. Park, Y. Piao, Solvothermal Synthesis of a Molybdenum Disulfide/Reduced Porous Graphene Oxide Nanocomposite as a High-Performance Anode Material for Lithium-Ion Batteries, *Energy Technology* 5 (2017) 1200–1207. <https://doi.org/10.1002/ente.201600502>.
- [110] Y. Zhang, W. Liu, Y. Zhu, Y. Zhang, R. Zhang, K. Li, G. Liu, Facile Self-Assembly Solvothermal Preparation of CuO/Cu₂O/Coal-Based Reduced Graphene Oxide Nanosheet Composites as an Anode for High-Performance Lithium-Ion Batteries, *Energy and Fuels* 35 (2021) 8961–8969. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c00473>.
- [111] A. Chafidz, W. Astuti, V. Augustia, D.T. Novira, N. Rofiah, Removal of methyl violet dye via adsorption using activated carbon prepared from *Randu* sawdust (*Ceiba pentandra*), *IOP Conf Ser Earth Environ Sci* 167 (2018) 012013. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/167/1/012013>.
- [112] G.R. Kumar, K. Jayasankar, S.K. Das, T. Dash, A. Dash, B.K. Jena, B.K. Mishra, Shear-force-dominated dual-drive planetary ball milling for the scalable production of graphene and its electrocatalytic application with Pd nanostructures, *RSC Adv* 6 (2016) 20067–20073. <https://doi.org/10.1039/c5ra24810h>.
- [113] B. Alinejad, K. Mahmoodi, Synthesis of graphene nanoflakes by grinding natural graphite together with NaCl in a planetary ball mill, *Functional Materials Letters* 10 (2017) 4–6. <https://doi.org/10.1142/S1793604717500473>.
- [114] M. Khenfouch, U. Buttner, M. Baïtoul, M. Maaza, Synthesis and Characterization of Mass Produced High Quality Few Layered Graphene Sheets via a Chemical Method, *Graphene* 03 (2014) 7–13. <https://doi.org/10.4236/graphene.2014.32002>.

- [115] S. Biniak, G. Trykowski, M. Walczyk, M. Richert, Thermo-Chemical Modification of Low-Dimensional Carbons: an Infrared Study, *J Appl Spectrosc* 83 (2016) 580–585. <https://doi.org/10.1007/s10812-016-0331-0>.
- [116] V. Sharma, R. Paliwal, Potential Chemoprevention of 7,12-Dimethylbenz[a]anthracene Induced Renal Carcinogenesis by *Moringa oleifera* Pods and Its Isolated Saponin, *Indian Journal of Clinical Biochemistry* 29 (2014) 202–209. <https://doi.org/10.1007/s12291-013-0335-y>.
- [117] S.L. Deore, S.S. Khadabadi, Antiproliferative activity of saponin fractions of *Chlorophytum borivilianum*, *Pharmacognosy Journal* 2 (2010) 33–37. [https://doi.org/10.1016/S0975-3575\(10\)80047-1](https://doi.org/10.1016/S0975-3575(10)80047-1).
- [118] L. Yan, M. Lin, C. Zeng, Z. Chen, S. Zhang, X. Zhao, A. Wu, Y. Wang, L. Dai, J. Qu, M. Guo, Y. Liu, Electroactive and biocompatible hydroxyl- functionalized graphene by ball milling, *J Mater Chem* 22 (2012) 8367. <https://doi.org/10.1039/c2jm30961k>.
- [119] M.S. Aguilar, G. Rosas, Facile synthesis of Cu₂O particles with different morphologies, *J Solid State Chem* 270 (2019) 192–199. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.11.019>.
- [120] S. Mashkouri, N. Arsalani, A. Hossienzadeh, E. Shahryari, M. Safavi, Green synthesis of nanocomposite multilayer graphene-ZnTiO₃ at one step under mechanochemical method and investigation of band gap, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 31 (2020) 4582–4586. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03009-2>.
- [121] M.S. Dresselhaus, A. Jorio, R. Saito, Characterizing graphene, graphite, and carbon nanotubes by Raman spectroscopy, *Annu Rev Condens Matter Phys* 1 (2010) 89–108. <https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-070909-103919>.
- [122] Y. Cudennec, A. Lecerf, The transformation of Cu(OH)₂ into CuO, revisited, *Solid State Sci* 5 (2003) 1471–1474. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2003.09.009>.
- [123] A. George, D. Magimai Antoni Raj, X. Venci, A. Dhayal Raj, A. Albert Irudayaraj, R.L. Josephine, S. John Sundaram, A.M. Al-Mohaimeed, D.A. Al Farraj, T.W. Chen, K. Kaviyarasu, Photocatalytic effect of CuO nanoparticles flower-like 3D nanostructures under visible light irradiation with the degradation of methylene blue (MB) dye for environmental application, *Environ Res* 203 (2022) 111880. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111880>.
- [124] P. Ramamurthy, E.A. Secco, Studies on metal hydroxy compounds. VII. Thermal analyses of copper derivatives, 1969.
- [125] P. Deka, R.C. Deka, P. Bharali, In situ generated copper nanoparticle catalyzed reduction of 4-nitrophenol, *New Journal of Chemistry* 38 (2014) 1789–1793. <https://doi.org/10.1039/c3nj01589k>.
- [126] R. Szczęśny, T.K.A. Hoang, L. Dobrzańska, D.H. Gregory, Solution/ammonolysis syntheses of unsupported and silica-supported copper(I) nitride nanostructures from oxidic precursors, *Molecules* 26 (2021). <https://doi.org/10.3390/molecules26164926>.

- [127] L. Wang, H. Yin, Y. Li, Y. Wu, Y. Xiong, H. Wang, Synthesis of three crystalline phases of $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ as Fenton catalysts to mineralize phenol in chloride-free and high chloride solutions, *Journal of Water Process Engineering* 58 (2024) 104893. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.104893>.
- [128] S. Padmapriya, V. Sudha, S. Harinipriya, Paratacamite doped polypyrrole for effective hydrogen storage, *Int J Hydrogen Energy* 44 (2019) 6773–6786. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.191>.
- [129] A. Li, Y. Tao, H. Lu, S. Qiao, S. Liu, Y. Jiao, L. Xie, Y. Chen, An in situ elemental migration on a nanosize Cu–Sn interface in a microscope, *Journal of Materials Research and Technology* 26 (2023) 7757–7766. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.09.131>.
- [130] B.D. Anderson, J.B. Tracy, Nanoparticle conversion chemistry: Kirkendall effect, galvanic exchange, and anion exchange, *Nanoscale* 6 (2014) 12195–12216. <https://doi.org/10.1039/c4nr02025a>.
- [131] Q. Ma, Z. Xu, X. Li, X. Cheng, Core-shell CuCo_2S_4 based microspheres composited with carbon black nanoparticles for effective microwave absorption, *J Alloys Compd* 938 (2023) 168577. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.168577>.
- [132] A. El Mel, M. Buffière, P. Tessier, S. Konstantinidis, W. Xu, K. Du, I. Wathuthanthri, C. Choi, C. Bittencourt, R. Snyders, Highly Ordered Hollow Oxide Nanostructures: The Kirkendall Effect at the Nanoscale, *Small* 9 (2013) 2838–2843. <https://doi.org/10.1002/sml.201202824>.
- [133] D.A. Scott, New insights on the corrosion of ancient bronzes using X-ray powder diffraction: The importance of paratacamite, sampleite, and connellite, *Studies in Conservation* 62 (2017) 410–418. <https://doi.org/10.1080/00393630.2016.1219466>.
- [134] R. Dai, W. Cheong, J. Jiao, C. Zhang, Y. Zhang, Z. Chen, C. Nan, C. Chen, Optimized Self-Templating Synthesis Method for Highly Crystalline Hollow Cu_2O Nanoboxes, *Small Methods* 4 (2020) 2000521. <https://doi.org/10.1002/smt.202000521>.
- [135] L.K.G. Bhatta, U.M. Bhatta, G.S.K. Susheel Kumar, K. Venkatesh, An experimental study on thermal decomposition of microwave synthesized $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ to copper oxide nanoparticles, *Mater Res Express* 6 (2019) 1250j8. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab55b6>.
- [136] Y. Zhao, H. Cui, J. Zhang, Y. Ma, H. Tian, L. Wu, Q. Cui, Y. Ma, Pressure-Induced Phase Transformation of Botallackite $\alpha\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ with a Two-Dimensional Layered Structure Synthesized via a Hydrothermal Strategy, *The Journal of Physical Chemistry C* 124 (2020) 9581–9590. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c01538>.
- [137] M.F. Chowdhury, S. Khandaker, F. Sarker, A. Islam, M.T. Rahman, M.R. Awual, Current treatment technologies and mechanisms for removal of indigo carmine dyes from wastewater: A review, *J Mol Liq* 318 (2020) 114061. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114061>.

- [138] M. Sharma, M. Ganeshpandian, M. Majumder, A. Tamilarasan, M. Sharma, R. Mukhopadhyay, N.S. Islam, M. Palaniandavar, Octahedral copper(II)-diimine complexes of triethylenetetramine: effect of stereochemical fluxionality and ligand hydrophobicity on Cu^{II}/Cu^I redox, DNA binding and cleavage, cytotoxicity and apoptosis-inducing ability, *Dalton Transactions* 49 (2020) 8282–8297. <https://doi.org/10.1039/D0DT00928H>.
- [139] N.M. Marin, A New Approach of Complexing Polymers Used for the Removal of Cu²⁺ Ions, *Polymers (Basel)* 16 (2024) 920. <https://doi.org/10.3390/polym16070920>.
- [140] N. Almoisheer, F.A. Alseroury, R. Kumar, M. Aslam, M.A. Barakat, Adsorption and anion exchange insight of indigo carmine onto CuAl-LDH/SWCNTs nanocomposite: kinetic, thermodynamic and isotherm analysis, *RSC Adv* 9 (2019) 560–568. <https://doi.org/10.1039/C8RA09562K>.
- [141] R. Wang, K.-Q. Lu, Z.-R. Tang, Y.-J. Xu, Recent progress in carbon quantum dots: synthesis, properties and applications in photocatalysis, *J Mater Chem A Mater* 5 (2017) 3717–3734. <https://doi.org/10.1039/C6TA08660H>.
- [142] C.R. Parvathy, P.K. Praseetha, Carbon quantum dot induced hemolysis and anti-angiogenesis in proliferating cancers with Vitis vinifera as the source material, *Vegetos* 36 (2022) 890–898. <https://doi.org/10.1007/s42535-022-00454-8>.
- [143] H. Xue, Y. Yan, Y. Hou, G. Li, C. Hao, Novel carbon quantum dots for fluorescent detection of phenol and insights into the mechanism, *New Journal of Chemistry* 42 (2018) 11485–11492. <https://doi.org/10.1039/C8NJ01611A>.
- [144] D. Jariwala, V.K. Sangwan, L.J. Lauhon, T.J. Marks, M.C. Hersam, Carbon nanomaterials for electronics, optoelectronics, photovoltaics, and sensing, *Chem Soc Rev* 42 (2013) 2824–2860.
- [145] P.T. Snee, The Role of Colloidal Stability and Charge in Functionalization of Aqueous Quantum Dots, *Acc Chem Res* 51 (2018) 2949–2956. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00405>.
- [146] L. Marks, R.S. Morrell, Determination of the carbonyl and aldehyde content of organic compounds: estimation of phenylhydrazine, *Analyst* 56 (1931) 508. <https://doi.org/10.1039/an9315600508>.
- [147] Y. Liu, Is the free energy change of adsorption correctly calculated?, *J Chem Eng Data* 54 (2009) 1981–1985. <https://doi.org/10.1021/je800661q>.
- [148] E. Asadi, P. Haroonian, M. Ghaedi, A. Asfaram, Removal of tartrazine and indigo carmine with layered double hydroxide-modified graphite nanocomposite: Isotherm, kinetics and response surface methodology (RSM) optimization, *J Mol Liq* 402 (2024) 124769. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.124769>.

- [149] J.I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, Graphene oxide dispersions in organic solvents, *Langmuir* 24 (2008) 10560–10564. <https://doi.org/10.1021/la801744a>.
- [150] P. Das, M. Maruthapandi, A. Saravanan, M. Natan, G. Jacobi, E. Banin, A. Gedanken, Carbon Dots for Heavy-Metal Sensing, pH-Sensitive Cargo Delivery, and Antibacterial Applications, *ACS Appl Nano Mater* 3 (2020) 11777–11790. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c02305>.
- [151] X. Kou, S. Jiang, S.-J. Park, L.-Y. Meng, A review: recent advances in preparations and applications of heteroatom-doped carbon quantum dots, *Dalton Transactions* 49 (2020) 6915–6938. <https://doi.org/10.1039/D0DT01004A>.

Gerardo Antonio González Martínez

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIÓN AMBIENTAL DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO Y ÓXIDOS DE COBRE.pdf

 Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo

Detalles del documento

Identificador de la entrega

trn:oid::3117:413426108

Fecha de entrega

6 dic 2024, 2:19 p.m. GMT-6

Fecha de descarga

6 dic 2024, 2:26 p.m. GMT-6

Nombre de archivo

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIÓN AMBIENTAL DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO Ypdf

Tamaño de archivo

2.7 MB

142 Páginas

36,654 Palabras

197,896 Caracteres

25% Similitud general

El total combinado de todas las coincidencias, incluidas las fuentes superpuestas, para ca...

Fuentes principales

- 23%  Fuentes de Internet
- 19%  Publicaciones
- 0%  Trabajos entregados (trabajos del estudiante)

Marcas de integridad

N.º de alerta de integridad para revisión



Caracteres reemplazados

56 caracteres sospechosos en N.º de páginas

Las letras son intercambiadas por caracteres similares de otro alfabeto.

Los algoritmos de nuestro sistema analizan un documento en profundidad para buscar inconsistencias que permitirían distinguirlo de una entrega normal. Si advertimos algo extraño, lo marcamos como una alerta para que pueda revisarlo.

Una marca de alerta no es necesariamente un indicador de problemas. Sin embargo, recomendamos que preste atención y la revise.

Formato de Declaración de Originalidad y Uso de Inteligencia Artificial

Coordinación General de Estudios de Posgrado
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo



A quien corresponda,

Por este medio, quien abajo firma, bajo protesta de decir verdad, declara lo siguiente:

- Que presenta para revisión de originalidad el manuscrito cuyos detalles se especifican abajo.
- Que todas las fuentes consultadas para la elaboración del manuscrito están debidamente identificadas dentro del cuerpo del texto, e incluidas en la lista de referencias.
- Que, en caso de haber usado un sistema de inteligencia artificial, en cualquier etapa del desarrollo de su trabajo, lo ha especificado en la tabla que se encuentra en este documento.
- Que conoce la normativa de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, en particular los Incisos IX y XII del artículo 85, y los artículos 88 y 101 del Estatuto Universitario de la UMSNH, además del transitorio tercero del Reglamento General para los Estudios de Posgrado de la UMSNH.

Datos del manuscrito que se presenta a revisión		
Programa educativo	Doctorado en Ciencias en Metalurgia y Ciencias de los Materiales	
Título del trabajo	Síntesis, caracterización y aplicación ambiental de nanoestructuras de carbono y óxido de cobre.	
	Nombre	Correo electrónico
Autor/es	Gerardo Antonio González Martínez	0736187g@umich.mx
Director	Dr. Gerardo Antonio Rosas Trejo	grtrejo@umich.mx
Codirector	Dr. Juan Zárate Medina	jzarate@umich.mx
Coordinador del programa	Dr. Alberto Ruiz Marín	doc.cs.metalurgia.cs.materiales@umich.mx

Uso de Inteligencia Artificial		
Rubro	Uso (sí/no)	Descripción
Asistencia en la redacción	No	

Formato de Declaración de Originalidad y Uso de Inteligencia Artificial

Coordinación General de Estudios de Posgrado
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo



Uso de Inteligencia Artificial		
Rubro	Uso (sí/no)	Descripción
Traducción al español	No	
Traducción a otra lengua	No	
Revisión y corrección de estilo	Sí	Grammarly
Análisis de datos	No	
Búsqueda y organización de información	No	
Formateo de las referencias bibliográficas	No	
Generación de contenido multimedia	No	
Otro	No	

Datos del solicitante	
Nombre y firma	Gerardo Antonio González Martínez
Lugar y fecha	Morelia, Michoacán ; a 6 de diciembre de 2024