

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**Aerogeles a base de compósitos de alótropos de carbono
para la remediación de derrames de petróleo**

Por:

M.C. CYNTHIA ESTEPHANYA IBARRA TORRES

**Como requisito parcial para obtener el Grado de Doctor en Ciencias
con Orientación en Química de los materiales**

Mayo, 2023

“Aerogeles a base de compósitos de alótropos de carbono para la remediación de derrames de petróleo”

Aprobación de la Tesis:

Dr. Boris Ildusovich Kharisov
Presidente

Dr. Israel Alejandro López Hernández
Secretario

Dra. Nora Aleyda García Gómez
Vocal

Dr. Tomás Constantino Hernández García
Vocal

Dr. Francisco Enrique Longoria Rodríguez
Vocal

Dr. Demófilo Maldonado Cortés
Suplente

Dra. Thelma Elizabeth Serrano Quezada
Co-Asesora

Dra. Lucy González Hernández
Co-asesora externa

Dra. María Elena Cantú Cárdenas
Sub-Directora de Posgrado

Agradecimientos

A CONACYT, por la beca otorgada, la cual me permitió seguir con mis estudios y obtener el grado de doctor en ciencias con orientación en química de los materiales.

A La Universidad Autónoma de Nuevo León, especialmente a la Facultad de Ciencias Químicas y al Laboratorio de Materiales I, por permitirme utilizar sus instalaciones para realizar el proyecto, además, gracias a sus excelentes investigadores, los cuales contribuyeron de forma importante al desarrollo del proyecto.

A la Universidad de Alberta, especialmente al Dr. Hongbo Zeng y al Departamento de Ingeniería Química y de Materiales, por permitirme realizar la estancia de investigación, la cual fue de gran importancia para la conclusión de este proyecto.

Al Dr. Boris Ildusovich Kharissov, por permitirme trabajar en su grupo de investigación, por sus consejos, por sus ánimos y por su continuo apoyo durante la realización este proyecto.

A la Dra. Thelma Elizabeth Serrano Quezada, por su tiempo, por su apoyo y sus consejos, su ayuda fue invaluable para realizar este proyecto.

A mis padres, Victor Ibarra Martínez y Leticia Torres López, por haberme forjado como la persona que soy en la actualidad, por sus enseñanzas, por su tiempo y dedicación como padres, por siempre estar conmigo y, sobre todo, por su apoyo y aliento incondicional en todas las decisiones que he tomado.

Resumen

Cynthia Estephanya Ibarra Torres

Fecha de graduación: Mayo, 2023

Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas

Título: Aerogeles a base de compósitos de alótopos de carbono para la remediación de derrames de petróleo.

Número de páginas: 103

Candidato para el grado de Doctor en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales

Campo de estudios: Ciencia de los materiales

Propósito y método de estudio: El petróleo es una de las fuentes de energía más importantes, sin embargo, su demanda creciente ha promovido la explotación y el transporte de este, lo que se traduce en desastres inesperados, como derrames de petróleo. Entre los métodos y tecnologías más utilizados para la remediación de derrames de petróleo y otros líquidos orgánicos, los materiales sorbentes son más atractivos debido a la posibilidad de recolección y eliminación completa del aceite. Recientemente, los aerogeles se han presentado como materiales muy prometedores para su uso como adsorbentes de petróleo, esto debido a sus excelentes propiedades, como una alta área superficial, alta porosidad, baja densidad y alta estabilidad química y térmica. Es debido a esto que, en busca de contribuir a dar solución a los problemas ambientales causados por la fuga de petróleo o líquidos orgánicos en agua, el objetivo de este trabajo es el desarrollo de aerogeles de alótopos de carbono para su aplicación en la recuperación de petróleo en derrames.

Contribución y conclusión: Se sintetizaron los aerogeles de grafeno/puntos cuánticos de carbono, grafeno/fibras huecas y fibras huecas/puntos cuánticos de carbono. Para los materiales obtenidos se realizaron las evaluaciones correspondientes a las propiedades hidrofóbicas, su capacidad de adsorción y, para los materiales con mayor capacidad de adsorción, se realizó la evaluación para su reutilización. Los materiales obtenidos en este trabajo obtuvieron una capacidad de adsorción de hasta 84.1 g/g.

Firma del asesor: _____

Índice

Lista de Figuras	v
Lista de Tablas	viii
Lista de Abreviaturas	ix
Capítulo 1: Introducción.....	1
Capítulo 2: Marco teórico	3
2.1 Antecedentes	3
2.1.1 Materiales sorbentes	3
2.1.2 Hidrofobicidad	4
2.1.3 Alótropos de carbono	6
2.1.4 Aerogeles basados en alótropos de carbono	7
2.1.5 Análisis crítico de la literatura.....	13
2.2 Aportación científica.....	16
2.3 Hipótesis	16
2.4 Objetivo general.....	16
2.5 Objetivos específicos	16
2.6 Metas académicas	17
Capítulo 3: Materiales y métodos	18
3.1 Síntesis de óxido de grafeno (GO).....	18
3.2 Síntesis de fibras huecas de carbono	18
3.3 Síntesis de QDs de carbono	19
3.4 Formación de aerogeles	19
3.5 Pruebas de adsorción de petróleo y compuestos orgánicos líquidos	20
3.6 Técnicas de caracterización.....	21
Capítulo 4: Resultados y Discusión	29
4.1 Síntesis de óxido de grafeno (GO).....	29
4.2 Síntesis de fibras huecas de carbono	33
4.3 Síntesis de QDs de carbono	46
4.4 Obtención de aerogeles	53
4.5 Pruebas de hidrofobicidad	76
4.6 Pruebas de adsorción de petróleo y reutilización.....	79
Capítulo 5: Conclusiones.....	85
Referencias	91

Lista de Figuras

Figura 1 Representación esquemática del ángulo de contacto formado por una gota de líquido en una superficie sólida y de la resolución de las fuerzas involucradas en la línea de límite de tres fases. [18].....	5
Figura 2 Ilustración de a) estado de Cassie–Baxter y b) estado Wenzel [20]	6
Figura 3 Imágenes SEM de aerogeles basados en alótropos de carbono reportados. [56-65]	8
Figura 4 Aerogeles híbridos y compósitos basados en alótropos de carbono reportados. [66-74]	9
Figura 5 Tipos de isotermas de acuerdo con la IUPAC. [99].....	23
Figura 6 Esquema del funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido (SEM). [109]	27
Figura 7 Diagrama de Jablonski que explica la fotoluminiscencia, fluorescencia y fosforescencia. [111]	28
Figura 8 Estructura de a) grafeno, b) óxido de grafeno y c) óxido de grafeno reducido [113].....	29
Figura 9 Espectro FTIR de a) grafito y b) GO.....	31
Figura 10 DRX de a) grafito y b) GO.	32
Figura 11 Micrografías SEM de GO.	33
Figura 12 Espectros FTIR de fibras de algodón tratadas con ácido fosfórico.	34
Figura 13 Micrografías SEM de a) y b) fibras de algodón sin tratamiento ácido y de fibras de algodón tratadas con ácido fosfórico c) y d) 0.5 M, e) y f) 1.0 M y g) y h) 1.5 M.	35
Figura 14 Espectros FTIR de fibras de algodón sin tratamiento ácido pirolizadas a temperaturas de a) 600, b) 700 y c) 800 °C.	36
Figura 15 Espectros FTIR de fibras de algodón con tratamiento de ácido fosfórico 0.5 M pirolizadas a temperaturas de a) 600, b) 700 y c) 800 °C.	37
Figura 16 Espectros FTIR de fibras de algodón con tratamiento de ácido fosfórico 1.0 M pirolizadas a temperaturas de a) 600, b) 700 y c) 800 °C.	38
Figura 17 DRX para fibras de carbono obtenidas mediante la pirólisis de fibras de algodón sin tratamiento ácido a temperaturas de a) 600, b) 700 y c) 800 °C.....	39
Figura 18 DRX para fibras de carbono obtenidas mediante la pirólisis de fibras de algodón con tratamiento de ácido fosfórico 0.5 M a temperaturas de a) 600, b) 700 y c) 800 °C.	40
Figura 19 DRX para fibras de carbono obtenidas mediante la pirólisis de fibras de algodón con tratamiento de ácido fosfórico 1.0 M a temperaturas de a) 600, b) 700 y c) 800 °C.	41
Figura 20 Fibras de carbono obtenidas mediante la pirólisis de fibras de algodón sin tratamiento ácido a temperaturas de (a-c) 600, (d-f) 700 y (g-i) 800 °C.	42
Figura 21 Fibras de carbono obtenidas mediante la pirólisis de fibras de algodón con tratamiento de ácido fosfórico 0.5 M a temperaturas de (a-c) 600, (d-f) 700 y (g-i) 800 °C.	43

Figura 22 Fibras de carbono obtenidas mediante la pirólisis de fibras de algodón con tratamiento de ácido fosfórico 1.0 M a temperaturas de (a-c) 600, (d-f) 700 y (g-i) 800 °C.	44
Figura 23 Fibras huecas de carbono obtenidas a partir de fibras de algodón sin tratamiento ácido y pirolizadas a 700 °C (lado izquierdo fibras/petróleo, lado derecho fibras/agua).....	45
Figura 24 Espectro FTIR de QDs de carbono.	47
Figura 25 Micrografías SEM de productos de síntesis de QDs de carbono utilizando a) 1.5 ml, b) 2.0 ml y c) 2.5 ml de solución de CuCl ₂ ·2H ₂ O como catalizador.	48
Figura 26 Espectros de emisión PL utilizando a) 1.00 ml, b) 1.25 ml y c) 1.50 ml de solución de CuCl ₂ ·2H ₂ O como catalizador ($\lambda_{ex}=371$ nm).....	50
Figura 27 Micrografías SEM de productos de síntesis de QDs de carbono utilizando 1.5 ml de solución de CuCl ₂ ·2H ₂ O como catalizador con tiempos de reacción de a) 0.5 h y b) 1.0 h.....	51
Figura 28 Micrografía de producto de síntesis de QDs de carbono utilizando 1.5 ml de solución de CuCl ₂ ·2H ₂ O como catalizador a 0.5 h y su mapeo elemental realizado con la técnica de EDXS.....	51
Figura 29 Espectros de emisión PL sin el uso de catalizador ($\lambda_{ex}=371$ nm).	52
Figura 30 Micrografías SEM del producto de síntesis de QDs de carbono sin el uso de catalizador.	53
Figura 31 Aerogel de grafeno.	54
Figura 32 Espectro FTIR del aerogel de grafeno.....	55
Figura 33 DRX del aerogel de grafeno.	55
Figura 34 Micrografías SEM del aerogel de grafeno.	56
Figura 35 a) Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno y b) distribución de tamaño de poro del aerogel de grafeno.....	57
Figura 36 Espectro FTIR de los aerogeles de grafeno/fibras huecas de carbono con una relación de GO/CF (wt.) de a) 20, b) 10 y c) 6.6 para su síntesis.....	58
Figura 37 DRX de los aerogeles de grafeno/fibras huecas de carbono con una relación de GO/CF (wt.) de a) 20, b) 10 y c) 6.6 para su síntesis.	59
Figura 38 Micrografías SEM de los aerogeles de grafeno/fibras huecas de carbono con una relación de GO/CF (wt.) de a), b) 10 y c), d) 6.6 para su síntesis.....	60
Figura 39 a) Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno y b) distribución de tamaño de poro del aerogel de grafeno/fibras huecas de carbono con una relación de GO/CF (wt.) de 6.6 para su síntesis.....	62
Figura 40 a) Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno y b) distribución de tamaño de poro del aerogel de grafeno/fibras huecas de carbono con una relación de GO/CF (wt.) de 10 para su síntesis.....	63
Figura 41 Espectro FTIR de los aerogeles de grafeno/QDs de carbono con una relación de solución de QDs:Agua (V/V) de a) 50:50, b) 75:25 y c) 100:0 para su síntesis.	64
Figura 42 DRX de los aerogeles de grafeno/QDs de carbono con una relación de solución de QDs:Agua (V/V) de a) 50:50, b) 75:25 y c) 100:0 para su síntesis.	65
Figura 43 Micrografías SEM de los aerogeles de grafeno/QDs de carbono con una relación de solución de QDs:Agua (V/V) de a) 75:25 y b) 100:0 para su síntesis.	66

Figura 44 a) Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno y b) distribución de tamaño de poro del aerogel de grafeno/QDs de carbono con una relación de solución de QDs:Agua (V/V) de 75:25 para su síntesis.	68
Figura 45 a) Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno y b) distribución de tamaño de poro del aerogel de grafeno/QDs de carbono con una relación de solución de QDs:Agua (V/V) de 100:0 para su síntesis.	69
Figura 46 Espectro FTIR de los aerogeles de fibras huecas de carbono/QDs de carbono con una relación de solución de QDs:Agua (V/V) de a) 50:50, b) 75:25 y c) 100:0 para su síntesis.	70
Figura 47 DRX de los aerogeles de fibras huecas de carbono/QDs de carbono con una relación de solución de QDs:Agua (V/V) de a) 50:50, b) 75:25 y c) 100:0 para su síntesis.	71
Figura 48 Micrografías SEM de los aerogeles de fibras huecas de carbono/QDs de carbono con una relación de solución de QDs:Agua (V/V) de a), b) y c) 50:50 y d), e) y f) 75:25 para su síntesis.	73
Figura 49 a) Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno y b) distribución de tamaño de poro del aerogel de fibras huecas de carbono/QDs de carbono con una relación de solución de QDs:Agua (V/V) de 50:50 para su síntesis.	74
Figura 50 a) Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno y b) distribución de tamaño de poro del aerogel de fibras huecas de carbono/QDs de carbono con una relación de solución de QDs:Agua (V/V) de 100:0 para su síntesis.	75
Figura 51 Ángulo de contacto para aerogeles de fibras huecas de carbono/QDs de carbono.	77
Figura 52 Ángulo de contacto para aerogeles de grafeno/QDs de carbono.	78
Figura 53 Ángulo de contacto para aerogeles de grafeno/fibras huecas de carbono.	78
Figura 54 Capacidad de adsorción para aerogeles de fibras huecas de carbono/QDs de carbono.	80
Figura 55 Capacidad de adsorción para aerogeles de grafeno/QDs de carbono.	80
Figura 56 Capacidad de adsorción para aerogeles de grafeno/fibras huecas de carbono.	82
Figura 57 Pruebas de reutilización para a) G-QD75, b) G-CF10 y c) CF-QD50.	83

Lista de Tablas

Tabla 1 Aerogeles basados en alótropos con aplicación como materiales adsorbentes.	12
Tabla 2 Diseño de experimentos para la síntesis de fibras huecas de carbono....	19
Tabla 3 Composición de GO, Fibras huecas, QDs y ácido ascórbico para la síntesis de aerogeles.	20
Tabla 4 Clasificación de las superficies basado en su ángulo de contacto.....	22
Tabla 5 Capacidad de adsorción para fibras huecas de carbono.....	45
Tabla 6 Nuevo diseño de experimentos QDs.....	48
Tabla 7 Área superficial y porosidad de los del aerogeles de grafeno/fibras huecas de carbono	61
Tabla 8 Área superficial y porosidad de los del aerogeles de grafeno/QDs de carbono	67
Tabla 9 Área superficial y porosidad de los del aerogeles de fibras huecas de carbono/QDs de carbono.....	76

Lista de Abreviaturas

SEM	Microscopía electrónica de barrido
DRX	Difracción de rayos-X
FTIR	Espectrometría infrarroja con transformada de Fourier
NTC	Nanotubos de carbono
Q	Capacidad de absorción
QDs	Puntos cuánticos
GO	Óxido de grafeno
rGO	Óxido de grafeno reducido
GA	Aerogel de grafeno
CVD	Deposición química de vapor
VC	Vitamina C
PDA	Polidopamina
ASTM	Sociedad Estadounidense para Pruebas y Materiales
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
BET	Método Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Método Barrett-Joyner-Halenda
PL	Espectroscopía de fotoluminiscencia
STP	Temperatura y presión estándar

Capítulo 1: Introducción

El petróleo es una de las fuentes de energía más importantes. La economía moderna y su demanda creciente de energía ha impulsado la explotación y el transporte de petróleo, lo que se traduce en desastres inesperados, como derrames de petróleo.¹

Un derrame de petróleo o marea negra se refiere a un vertido de este hidrocarburo que contamina el ambiente, especialmente el mar, lo que origina una capa de petróleo que flota en la superficie formando una película que impide la difusión del oxígeno en el medio líquido, afectando a las especies que lo habitan.^{2,3}

En la actualidad, existe una creciente preocupación mundial por la separación de las mezclas petróleo-agua para combatir los problemas ambientales. Los accidentes de derrames de petróleo ocurren durante la exploración, transporte, transferencia, utilización y almacenamiento del mismo y son motivo de gran intranquilidad, ya que provocan pérdidas de energía y desperdicio de recursos, mientras plantean amenazas a largo plazo para el entorno ecológico.^{4, 5}

Actualmente, los materiales y tecnologías más utilizados para la remediación de derrames de petróleo (incluida la remediación de la fuga de líquidos orgánicos insolubles en agua) pueden clasificarse en cuatro tipos diferentes: i) métodos químicos (dispersantes, solidificadores), ii) quema *in situ*, iii) biorremediación, y iv) recuperación mecánica (*booms*^I, *skimmers*^{II} y sorbentes). Entre estos métodos y tecnologías, los materiales sorbentes (adsorbentes o absorbentes) son más atractivos debido a la posibilidad de recolección y eliminación completa del aceite *in situ* desde la superficie del agua, sin causar ningún efecto adverso al ambiente, un costo relativamente bajo, una alta eficiencia y, en algunos casos, alta reciclabilidad.^{6,7}

^I Es una barrera flotante temporal usada para contener un derrame de petróleo.

^{II} Es un dispositivo que separa el aceite o las partículas que flotan en una superficie líquida. Una aplicación común es la eliminación de aceite flotando en el agua.

Un aerogel es un material obtenido utilizando un procedimiento de secado, típicamente, en condiciones supercríticas, reemplazando el líquido en el gel por un gas, es debido a esto que su estructura se conserva y se evita el colapso de los poros durante el proceso de secado.⁸ Un xerogel es un material obtenido mediante el secado convencional por evaporación del solvente a altas temperaturas.⁹

Los aerogeles y xerogeles de carbono son algunos de los materiales más prometedores como adsorbentes de petróleo y otros líquidos orgánicos, al compararlos con otros materiales inorgánicos porosos convencionales, esto debido a su alta porosidad, alta área superficial, baja densidad y extraordinaria estabilidad química, térmica y mecánica.¹⁰

En particular, se ha considerado que los aerogeles de carbono se convierten en candidatos ideales para la limpieza de derrames de petróleo u otros líquidos orgánicos por adsorción debido a que su red porosa abierta facilita enormemente la penetración de las moléculas desde el exterior hacia el interior del material.^{11,12}

En busca de contribuir a dar solución a los problemas ambientales causados por la fuga de petróleo o líquidos orgánicos en agua, el objetivo de este trabajo es el desarrollo de aerogeles de alótropos de carbono para su aplicación en la recuperación de petróleo en derrames.

Capítulo 2: Marco teórico

2.1 Antecedentes

2.1.1 Materiales sorbentes

Un material sorbente es aquel que absorbe o adsorbe otros materiales, por lo que los materiales sorbentes pueden clasificarse como absorbentes o adsorbentes.¹³

La absorción es un proceso fisicoquímico mediante el cual una o más especies químicas en fase líquida o gaseosa penetran en la fase absorbente atravesando su superficie y se difunden dentro de su estructura tridimensional.

La adsorción es un proceso fisicoquímico por el cual se produce una acumulación o un aumento de concentración de sustancia o material (adsorbato) en la interfase entre la fase sólida y la fase líquida circundante. Se produce por medio de uniones de superficie entre la fase sólida y los iones, átomos o moléculas de la fase líquida.¹⁴

Existen diversos tipos de materiales sorbentes utilizados en la remediación de derrames de petróleo, entre los que se encuentran¹⁵:

- **Materiales adsorbentes inorgánicos sólidos:** Los adsorbentes típicos de petróleo inorgánicos sólidos son el talco y otros productos de sílice. Estos materiales tienen un tamaño de partícula muy pequeño por lo que presentan una extensa superficie de adsorción. Este material adsorbe hasta 60 partes de peso de petróleo por cada 100 partes de peso de talco. No obstante, la mezcla se retira con bastante dificultad.
- **Materiales absorbentes inorgánicos porosos:** En este grupo podemos citar la perlita, la vermiculita, la lana mineral y la lana de vidrio. Su efectividad es menor en petróleos viscosos que sobre petróleos livianos.

- Materiales absorbentes orgánicos naturales: La turba, el aserrín de madera, desechos del algodón, papel y heno son absorbentes naturales que han sido utilizados para retirar el petróleo en las playas o en el agua.
- Materiales absorbentes poliméricos sintéticos: Las espumas de poliuretano y polietileno, las fibras de polipropileno y polímeros sintéticos son los materiales que más se han utilizado como absorbentes de petróleo. Presentan la ventaja sobre los materiales naturales ya que pueden ser reutilizados y, distribuidos en forma de trozos grandes o tiras largas, por lo que son más fáciles de recoger o remolcar hasta la zona del derrame, además, han alcanzado capacidades de absorción de 100 veces su propio peso.
- Aerogeles: Estos materiales presentan las ventajas de tener excelentes propiedades texturales, química superficial e hidrofobicidad ajustable, área superficial extremadamente alta por unidad de volumen, buena capacidad de sorción de hidrocarburos (10-200 veces su peso) y, además, algunos de ellos son biodegradables. Debido a estas características son materiales sorbentes deseables para la sorción de aceite y otros compuestos orgánicos tóxicos del agua.¹⁶

2.1.2 Hidrofobicidad

Que una superficie sea hidrofóbica significa, en términos simples, que el agua no se puede propagar en ella, por el contrario, se forman gotas cuyo ángulo de contacto se puede medir desde el plano de la superficie, tangente a la superficie del agua en la línea de límite de tres fases, como se puede apreciar en la Figura 1. La resolución de fuerzas en el cruce se define como:^{17,18}

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta_C \quad (\text{Eq. 1})$$

Donde:

γ_{SG} es la tensión interfacial entre el sólido y el gas.

γ_{SL} es la tensión interfacial entre el sólido y el líquido.

γ_{LG} es la tensión interfacial entre el líquido y el gas.

θ_c es el ángulo de contacto.

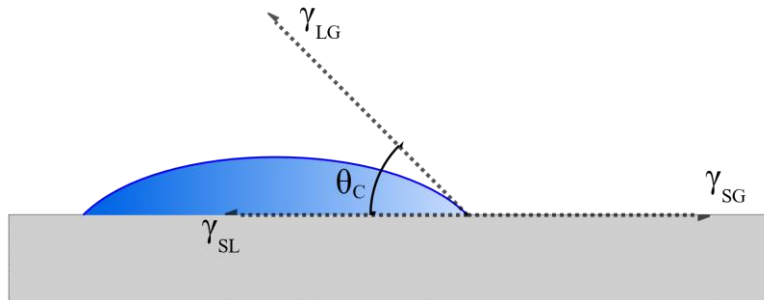


Figura 1 Representación esquemática del ángulo de contacto formado por una gota de líquido en una superficie sólida y de la resolución de las fuerzas involucradas en la línea de límite de tres fases. [18]

El ángulo de contacto del agua en un sustrato es un buen indicador de la hidrofobicidad. El valor del ángulo de contacto depende de la composición química (superficie polar o no polar) y de la rugosidad de la superficie (a micro y nano escala).¹⁹ Un material se clasifica como hidrofóbico si su ángulo de contacto es de 90-140° y como superhidrofóbico si su ángulo de contacto es >140°.

Un material hidrofóbico rugoso puede presentar dos estados posibles:²⁰

- Estado de Cassie–Baxter: el líquido no penetra en los huecos de la superficie corrugada y, en consecuencia, está en contacto con una interfase compuesta que consiste tanto en sólido como en vapor.
- Estado Wenzel: el líquido está en contacto con toda la superficie expuesta del sólido.

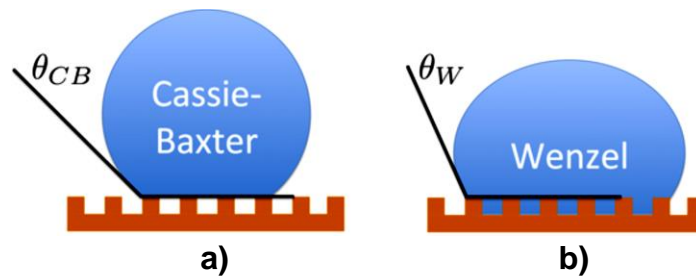


Figura 2 Ilustración de a) estado de Cassie–Baxter y b) estado Wenzel [20]

Raramente ocurren situaciones de humectación pura de Cassie-Baxter y Wenzel. Un estado intermedio entre las interfaces Wenzel y Cassie-Baxter es más común. En esta interfase, debajo de la gota, el líquido penetra y las cavidades están parcialmente impregnadas, y se conoce como el estado mezclado/impregnado.²¹

Con respecto a la composición química superficial, en general, los materiales inherentemente hidrofóbicos tienen superficies no polares, que no tienden a formar fácilmente puentes de hidrógeno, lo que impide la absorción de moléculas de agua.²²

Una mayor acidez superficial (grupos lactónicos, carboxílicos, fenólicos) facilita la adsorción de compuestos polares, es decir, le dan a la superficie de los materiales un carácter polar que los hacen hidrófilos.²³ Por otra parte, los grupos funcionales que proporcionan propiedades básicas superficiales (grupos éteres, carbonilos, quinonas, pironas, cromenos) le dan a la superficie de los materiales un carácter hidrófobo.^{24,25}

2.1.3 Alótropos de carbono

Los alótropos son formas distintas del mismo elemento, que difieren en la forma en que los átomos están unidos.²⁶ Los alótropos de carbono tienen múltiples aplicaciones, como en electroquímica,^{27,28} sensores para la detección de metales pesados,^{29,30} toxinas,^{31,32} patógenos,^{33,34} pesticidas,^{35,36} entre otros, aplicaciones biomédicas,^{37,38} ambientales,^{39,40} etcétera. Entre los alótropos de carbono se encuentran los siguientes:

- Grafeno: consiste en una red de monocapa hexagonal de átomos de carbono con hibridación sp^2 .⁴¹
- Nanotubos de carbono (NTC): son cilindros huecos hechos de grafeno laminado a la perfección con diámetros que oscilan entre 1-50 nm, dependiendo del número de paredes que forman los nanotubos. La longitud de los nanotubos supera los 10 μm y, según se informa, las más largas están en el orden de un centímetro.⁴²
- Nanofibras: son nanomateriales lineales sólidos caracterizados por una relación dimensional superior a 1000:1, con un diámetro igual o inferior a 100 nm.⁴³
- Fibras huecas: se definen como una forma filamentosa de carbono, hueca, con una relación de aspecto superior a 100 (longitud/diámetro) y un diámetro micrométrico.⁴⁴
- Puntos cuánticos (QDs): son una nueva clase de nanomateriales de carbono con núcleos amorfos a nanocristalinos casi esféricos de tamaños inferiores a 10 nm. Los QDs consisten principalmente en carbono grafitico o láminas de óxido de grafeno y grafeno con hibridación sp^2 que se fusionan mediante inserciones de carbono con hibridación sp^3 similar al diamante.⁴⁵

2.1.4 Aerogeles basados en alótropos de carbono

Debido a sus múltiples aplicaciones, como adsorbentes de compuestos orgánicos,^{46,47} metales pesados^{48,49} y/o colorantes,^{50,51} catalizadores,^{52,53} capacitores,^{54,55} entre otros, los aerogeles basados en alótropos de carbono han sido ampliamente estudiados, como se muestra en la Figura 3, sin embargo, los aerogeles híbridos han surgido como un campo de estudio buscando potenciar ciertas propiedades en estos materiales, de acuerdo con su aplicación final, como se puede observar en la Figura 4, los alótropos de carbono mayormente empleados para la formación de aerogeles híbridos o compósitos son el grafeno y los nanotubos de carbono (NTC), esto debido a que presentan

propiedades como alta área superficial, alta conductividad eléctrica, alta estabilidad térmica y mecánica, entre otras, por lo cual, pueden ser utilizados en una amplia gama de aplicaciones.

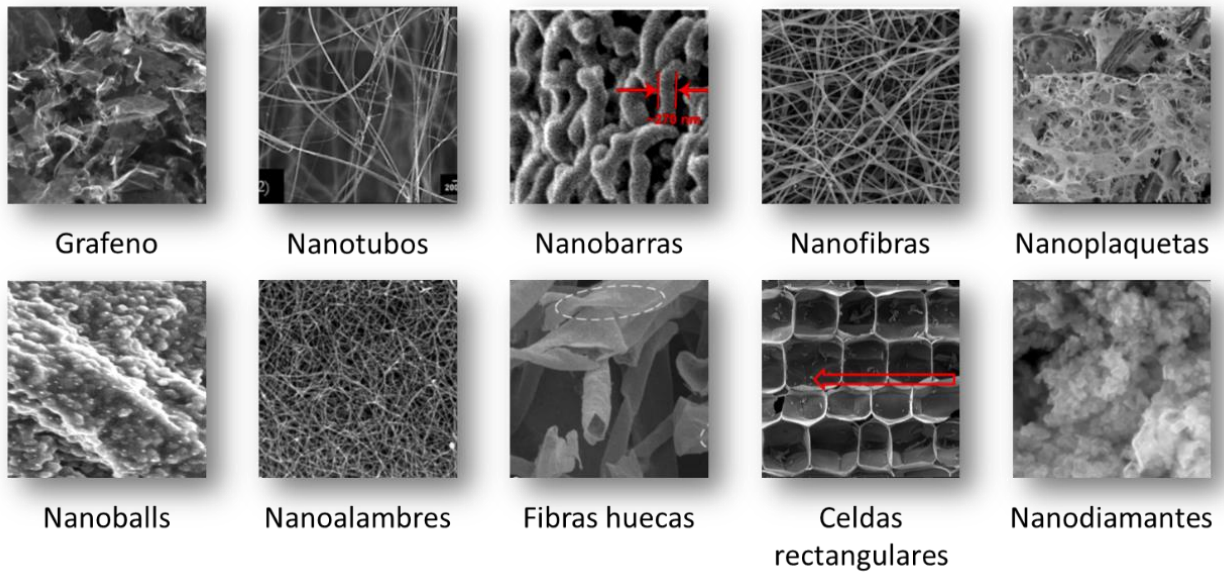


Figura 3 Imágenes SEM de aerogeles basados en alótropos de carbono reportados. [56-65]

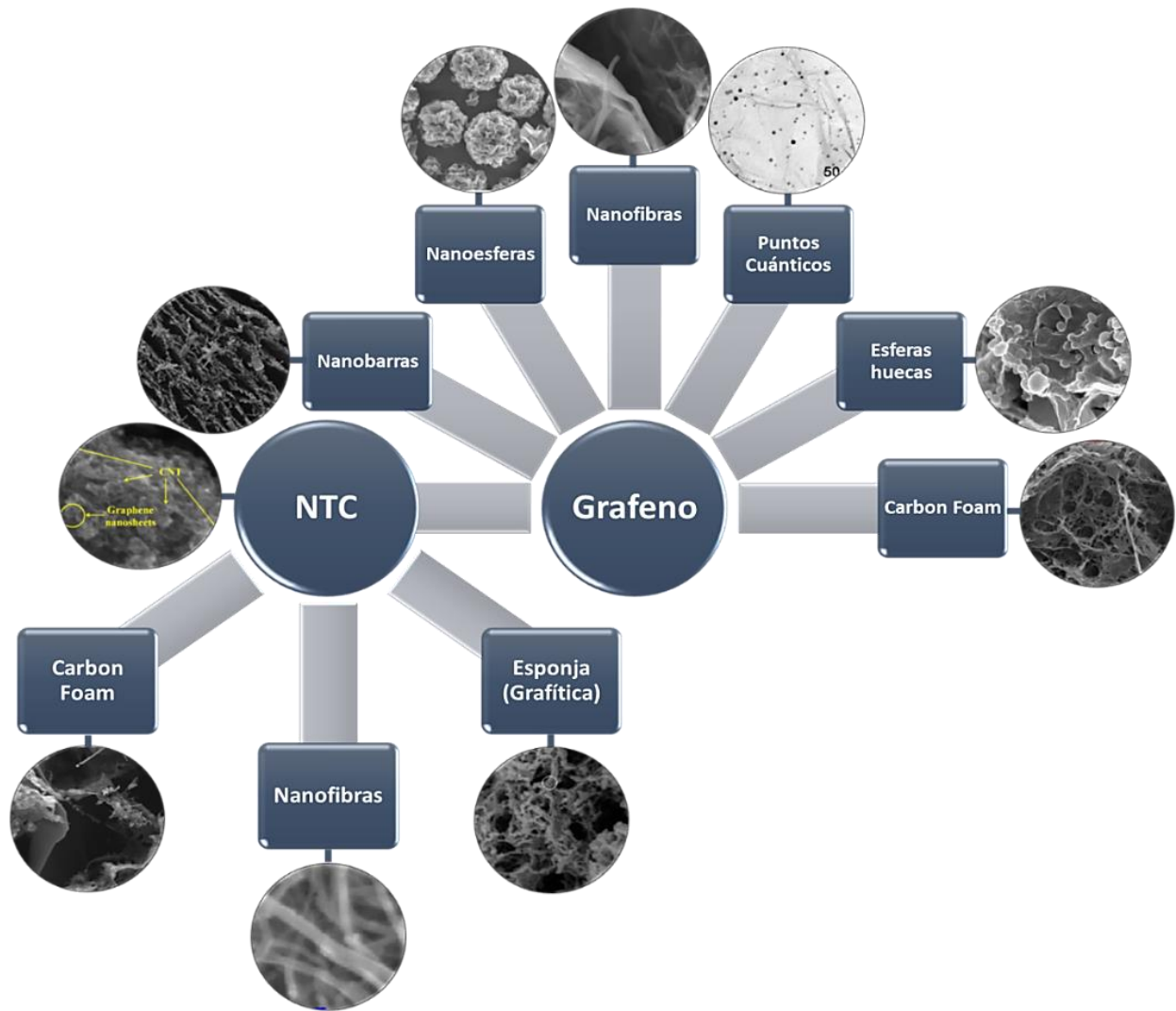


Figura 4 Aerogeles híbridos y compósitos basados en alótropos de carbono reportados. [66-74]

Entre los estudios más recientes acerca del uso de aerogeles de carbono como adsorbentes de petróleo y otros compuestos orgánicos líquidos, se encuentran los siguientes:

En 2014, Li *et al.* prepararon aerogeles de carbono a partir de pulpa del melón de invierno utilizando un método hidrotérmico a 180 °C durante 10 h para obtener los hidrogeles, los cuales se liofilizaron para obtener aerogeles. Finalmente, para convertir la biomasa a carbón y mejorar la hidrofobicidad, se pirolizaron a 800 °C durante 1 h en atmósfera de

N₂, obteniendo capacidades de adsorción de 50.0, 24.4, 26.0, 28.8 y 16.0 g/g para cloroformo, petróleo crudo, diesel, tolueno y hexano, respectivamente.⁷⁵

En 2015, Li *et al.* prepararon aerogeles magnéticos de fibras de carbono a partir de algodón y Fe(NO₃)₃, para la obtención del material, primeramente, una pieza de algodón limpio fue inmerso en una solución de Fe(NO₃)₃ durante 3 min, posteriormente fue secado a 60 °C y pirolizado a 500 °C en atmósfera de argón durante 2 h, obteniendo capacidades de adsorción de 29, 47 y 70 g/g, para tolueno, petróleo crudo y cloroformo, respectivamente.⁷⁶

En 2017, Wang *et al.* formaron aerogeles híbridos de grafeno y NTC, para esto, el GO se dispersó en agua, luego, se agregó una solución de clorhidrato de dopamina y se agitó durante 10 min. A esto le siguió la adición de FeCl₃·6H₂O bajo agitación magnética durante 1 h. La mezcla se transfirió a un autoclave y se procesó hidrotérmicamente a 120°C por 12 h, lo que produjo un monolito de GO reducido (rGO, hidrogel). El hidrogel se liofilizó para obtener un aerogel rGO. Finalmente, el aerogel rGO se colocó en una instalación de deposición química de vapor (CVD) y se sintetizaron los NTC *in situ*. Para el aerogel híbrido de grafeno y NTC se obtuvieron capacidades de adsorción de 322.8, 265.0, 170.0, 141.0, 137.5 y 111.0 g/g para ortodichlorobenceno, cloroformo, gasolina, diesel, n-hexano y petróleo crudo, respectivamente. A modo de comparación, las pruebas de adsorción se realizaron también para el aerogel rGO, obteniendo capacidades de adsorción de 185.0, 180.0, 130.0, 80.0, 90.0 y 88.0 g/g, para los líquidos orgánicos mencionados anteriormente.⁷⁷ Esto demuestra un incremento promedio del 50% en la capacidad de adsorción del material, en el caso específico del petróleo crudo se incrementó un 26% la capacidad de adsorción, esto debido a la presencia de los NTC presentes en el aerogel híbrido, los cuales incrementan la nanorugosidad de las hojas de grafeno y, por lo tanto, se incrementa la hidrofobicidad del material.

En 2018, Dong *et al.* obtuvieron aerogeles de óxido de grafeno (GO) utilizando vitamina C (VC), como agente reductor, el procedimiento experimental consistió primeramente en dispersar GO en agua mediante ultrasonido en un baño de hielo, posteriormente se añadió la VC y, una vez formada una suspensión uniforme, la suspensión se calentó a

90 °C durante 1 h para obtener el hidrogel de grafeno, el cual fue liofilizado para obtener el aerogel, obteniendo capacidades de adsorción de 138 y 328 g/g para n-dodecano y aceite para cocinar, respectivamente.⁷⁸

En 2019, Hou *et al.* prepararon aerogeles de esferas huecas de carbono/grafeno dispersando GO en agua, para posteriormente añadir una cierta cantidad de esferas huecas de carbono y una solución de etilendiamina, esta mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 30 min y posteriormente se transfirió a un autoclave para calentarse a 120 °C durante 14 h para formar el hidrogel, el cual fue lavado y liofilizado para obtener el aerogel híbrido, obteniendo capacidades de adsorción de 58, 72 y 108 g/g para hexano, aceite de bomba y diclorometano, respectivamente. A modo de comparación, las pruebas de adsorción se realizaron también para el aerogel de grafeno (GA), obteniendo capacidades de adsorción de 32, 60 y 72 g/g para los compuestos orgánicos líquidos mencionados anteriormente.⁷⁹ Al igual que en el trabajo de Wang *et al.* se observa un incremento promedio del 50% en la capacidad de adsorción del material debido a la obtención de un aerogel híbrido.

En 2020, Long *et al.* prepararon aerogeles de carbono preparando suspensiones de nanofibras de celulosa, GO, glucosa y caolín, las cuales fueron liofilizadas para obtener aerogeles y estos fueron pirolizados a 700 °C en atmosfera de nitrógeno para la obtención de los aerogeles de carbono. Estos aerogeles presentaron capacidades de adsorción de 75, 98, 110, 125, 130, 225 y 255 g/g para aceite de bomba, n-hexano, acetona, diesel, gasolina, cloroformo y fenoxina.⁸⁰

En la Tabla 1 se presentan de forma comparativa algunas de las metodologías y precursores utilizados para la obtención de aerogeles y aerogeles híbridos basados en alótropos de carbono. En donde se puede observar las altas capacidades de adsorción para diversos compuestos orgánicos líquidos obtenidas por estos materiales.

Tabla 1 Aerogeles basados en alótropos con aplicación como materiales adsorbentes.

Precusores	Condiciones de reacción	Tipo de aceite	Capacidad de adsorción (g/g)*	Ref.
Microfibras de celulosa	Una suspensión acuosa de 2% de microfibras de celulosa fue colocada en tubos de cobre sellados con papel aluminio, posteriormente se colocaron en nitrógeno líquido durante 1 min y liofilizados a -51 °C, este aerogel fue estabilizado llevando a cabo cuatro etapas de calentamiento, siendo la última la correspondiente a la carbonización, alcanzando temperaturas entre 700-950 °C. La mayor capacidad de adsorción fue alcanzada con una temperatura de carbonización de 700 °C.	Aceite de parafina	86.0	81
Hojas de <i>Premna microphylla</i> (PM) y de sisal	Se dispersaron en etanol celulosa de PM y celulosa de sisal para formar las suspensiones homogéneas, seguido de liofilización para obtener el aerogel de fibras de carbono, el cual se calentó a 800 °C durante 2 h.	CCl ₄	147.3	11
		Aceite de soya	146.7	
Hojas de sisal, nanopartículas de SiO₂ y nano-hojas de MnO₂	La celulosa se dispersó en una mezcla de etanol-agua, luego se sintetizaron nanopartículas de SiO ₂ <i>in situ</i> utilizando un método de sol-gel. Después, la celulosa se redispersó en etanol, seguido de un proceso de liofilización, posteriormente, se calentó a 500 °C, bajo flujo de N ₂ durante 1 h. Finalmente, se sintetizaron las nano-hojas de MnO ₂ <i>in situ</i> utilizando un método hidrotermal.	CCl ₄	120.4	82
		Aceite de soya	113.0	
Hojas de sisal y nanobarras de TiO₂	La celulosa de sisal se dispersó en solución para formar suspensiones homogéneas, seguido de un proceso de liofilización para lograr el aerogel de celulosa de sisal (SC). Finalmente, el SC se calentó a 700 °C durante 2 h. El aerogel de fibras de carbono@TiO ₂ se logró mediante el crecimiento <i>in situ</i> de nanobarras de TiO ₂ en la superficie del aerogel mediante un método hidrotermal.	CCl ₄	126.2	83
		Aceite de soya	113.0	
		Diesel	81.0	
		Tolueno	62.7	
Fibras de amentos de álamo (PC)	Fibras de PC activadas en una solución de clorito de sodio se dispersaron en etanol para formar una suspensión homogénea. Posteriormente, la suspensión se filtró en un recipiente para generar el gel, que se secó directamente a 60 °C en un horno. Finalmente, se llevó a cabo la pirólisis del aerogel seco a 1000 °C durante 4 h en atmósfera de N ₂ para obtener aerogeles de fibras huecas de carbono.	Cloroformo	161.0	63
		Aceite de soya	116.0	
		Tolueno	84.0	
		n-hexano	80.0	
		PEG-200	87.0	
Algodón, FeCl₃·6H₂O	Algodón limpio y seco se sumergió en una solución de alcohol que contenía FeCl ₃ ·6H ₂ O durante 3 días a 60 °C, después se secaron a 80 °C y, finalmente se carbonizaron a 800 °C durante 3 h en atmósfera de nitrógeno.	Diesel	32.7	84
		Tolueno	32.0	
		n-hexano	22.0	
		Aceite de bomba	202.0	
Hojas de repollo	Se obtuvieron hidrogeles al someter a las hojas de repollo a un método hidrotermal, posteriormente se liofilizaron y carbonizaron a 500, 600 y 700 °C.	Aceite de bomba	202.0	85
NTC	Los aerogeles de NTC se sintetizaron con un reactor CVD horizontal a 1200 °C mediante la técnica FC-CVD, tolueno como fuente de carbono, hidrógeno como gas portador, ferroceno como catalizador y tiofeno como promotor se inyectaron en el reactor para formar un humo continuo "NTC". El humo se depositó luego sobre un sustrato de zafiro colocado en la salida del reactor para formar una red 3D de NTC.	Aceite de motor 5W50	107.0	86
		Aceite para maquina (Singer)	100.0	
Oxido de grafeno (GO), NTC y sulfato ferroso	Se formó una dispersión uniforme de GO-NTC. Luego se añadió sulfato ferroso a la suspensión acuosa de GO-NTC y el pH se ajustó a 3.5. El recipiente de reacción se mantuvo a 90 °C por 8 h sin agitación para formar un hidrogel híbrido de grafeno-NTC. El hidrogel resultante liofilizó para obtener el aerogel de grafeno-NTC.	Aceite vegetal	31.5	87
		Gasolina	23.5	
		Tolueno	21.5	
GO y NTC	Se formó una suspensión de GO y NTC oxidados, seguido por una liofilización durante 2 días para formar el aerogel GO/NTC, finalmente, el aerogel fue reducido con vapor de hidracina a 90 °C por 24 h.	Diesel	421.0	88
GO, NTC y Polidopamina (PDA)	GO y NTC tratados con PDA (NTC-PDA) se disolvieron en agua. A continuación, la mezcla se mantuvo a 90°C durante 12 h. Después de eso, se enfrió a temperatura ambiente y el hidrogel híbrido GO/NTC-PDA formado fue congelado previamente a -20, -50 y -80 °C en el liofilizador. Finalmente, se recoció directamente a 750 °C en atmósfera de N ₂ durante 3 h.	Cloroformo	501.0	89
		n-hexano	270.0	

*Q (g/g) = (peso de aceite adsorbido) / (peso de adsorbente seco).

Los aerogeles basados en alótropos de carbono han sido empleados para otras aplicaciones además de como adsorbentes de petróleo y líquidos orgánicos, por ejemplo, como adsorbente de colorantes, en catálisis y como sensores, entre estos trabajos se encuentran los siguientes:

En 2017, Chen *et al.* obtuvieron aerogeles de GO/agar, para esto, disolvieron el agar en agua a 85 °C, posteriormente se agregó el GO y se mezcló hasta obtener una solución homogénea y se dejó reposar durante 1 h para obtener el hidrogel, el cual, finalmente, fue liofilizado para la obtención del aerogel, este material se utilizó como adsorbente de azul de metileno en agua con una capacidad de adsorción máxima de 578 mg/g.⁹⁰

En 2018, Li *et al.* formaron aerogeles de grafeno y puntos cuánticos de carbono (QDs) dopados con nitrógeno, primeramente, se formó una solución de QDs, a la cual se agregó una solución de grafeno y se dejó en agitación por 1 h, posteriormente se transfirió la mezcla a un autoclave para un tratamiento hidrotermal a 180 °C por 12 h para obtener un hidrogel, el cual fue liofilizado para obtener el aerogel como producto final, este material se empleó en la reducción de Cr (VI) bajo luz visible.⁹¹

En 2018, Martín-Pacheco *et al.* obtuvieron aerogeles fluorescentes de grafeno/QDs a partir de un hidrogel obtenido por la polimerización por radicales de [2-(acriloiloxi)etil] cloruro de trimetilamonio en presencia de *N,N'*-metilenebisacrilamida, el cual fue secado e inmerso en una suspensión de grafeno/QDs para saturarlo con estos nanomateriales, posteriormente fue lavado y liofilizado para obtener el aerogel, este material se aplicó en la detección de compuestos poliaromáticos en agua.⁹²

2.1.5 Análisis crítico de la literatura

De acuerdo con el análisis de los antecedentes se puede concluir que los aerogeles basados en alótropos de carbono, ya sean prístinos, compósitos o híbridos, han sido

ampliamente estudiados como adsorbentes de líquidos orgánicos, obteniéndose altas capacidades de adsorción.

La capacidad de adsorción depende no solo de la densidad y la viscosidad del compuesto orgánico líquido (adsorbato), sino también en gran medida del efecto capilar, las fuerzas de Van der Waals, la interacción hidrofóbica entre los aceites y adsorbentes y los parámetros morfológicos de los aerogeles (p. ej., humectabilidad superficial, volumen total de poros y estructura de poros). Estudios acerca de la adsorción de compuestos orgánicos en diferentes materiales sorbentes han demostrado la aparición de interacciones π entre compuestos orgánicos y la superficie de materiales carbonosos.

Uno de los precursores para la formación de aerogeles es la biomasa, ya que presenta las ventajas de ser renovable, económica y, en ocasiones, el material empleado como materia prima son desechos que, de otra forma, no se aprovecharían, sin embargo, la mayor capacidad de adsorción obtenida fue de 42 g/g para petróleo, mientras que los aerogeles híbridos de NTC y grafeno han alcanzado capacidades de adsorción de 111 g/g. Esta misma situación se presenta en la adsorción de otros compuestos orgánicos líquidos, en cuyo caso, utilizando biomasa, se han alcanzado capacidades de adsorción de 202 g/g para aceite de bomba y 126 g/g para acetona, estas son muy buenas capacidades de adsorción, no obstante, los aerogeles híbridos de NTC y grafeno han alcanzado capacidades de adsorción de hasta 501 g/g para cloroformo y 225 g/g para acetona. La mejora en la capacidad de adsorción en los aerogeles híbridos se debe a que se complementan las propiedades individuales de los nanomateriales, en este caso, la excelente propiedad de transporte del grafeno se complementa con la nanorugosidad creada por los NTC en las paredes lisas del grafeno, mejorando la hidrofobicidad y la capacidad de adsorción.

Entre los métodos empleados para la formación de hidrogeles se encuentran los métodos hidrotermales, el uso de ácido ascórbico (Vitamina C) como agente reductor de GO y el uso de agar. El método hidrotermal ha sido ampliamente utilizado ya que se plantea como un método verde y simple, sin embargo, es un proceso largo para la formación de

hidrogeles de alótropos de carbono, ya que, en general, los tiempos del proceso son de aproximadamente 12 h. Por otra parte, al emplear ácido ascórbico como agente reductor de GO, cuando este es un componente del hidrogel, presenta una importante ventaja, ya que, este reactivo propicia la reducción del GO y, al mismo tiempo se forma el hidrogel, además el tiempo de reacción se puede llegar a reducir hasta a 3 h y, además, el ácido ascórbico presenta la ventaja de ser amigable con el ambiente, en comparación con la hidracina o el hidrato de hidracina que son los agentes reductores convencionalmente utilizados. Finalmente, el empleo de agar para la formación de hidrogeles de carbono se presenta como un método económico, simple, rápido y amigable con el ambiente, ya que este material no genera ningún efecto negativo en el ambiente y los tiempos de formación del hidrogel son de aproximadamente 2 h.

De acuerdo a la revisión bibliográfica realizada, los aerogeles híbridos presentan mayores capacidades de adsorción que los basados en un solo alótropo de carbono, por lo cual en este proyecto se propone trabajar con grafeno, fibras huecas y puntos cuánticos, ya que, al formar aerogeles híbridos y compósitos, sus propiedades individuales se pueden complementar dando lugar a materiales con alta capacidad de adsorción, por lo cual, se propone la síntesis de aerogeles hidrofóbicos compósitos de grafeno/fibras huecas y fibras huecas/QDs de carbono e híbridos de grafeno/QDs de carbono, de los dos materiales compósitos no se ha reportado su síntesis para ninguna aplicación y, en el caso de grafeno/QDs de carbono no se ha reportado su aplicación como adsorbente de petróleo o compuestos orgánicos líquidos.

Como se mencionó anteriormente, los aerogeles de carbono tienen diversas aplicaciones, por lo cual en este proyecto no se descarta que los materiales obtenidos puedan tener aplicaciones secundarias a la adsorción de petróleo.

2.2 Aportación científica

Aerogeles hidrofóbicos basados en de alótropos de carbono (grafeno/QDs de carbono, grafeno/fibras huecas y fibras huecas/QDs de carbono) para su aplicación en remediación de derrames de petróleo.

2.3 Hipótesis

Los aerogeles hidrofóbicos basados en alótropos de carbono (grafeno/QDs de carbono, grafeno/fibras huecas y fibras huecas/QDs de carbono) cuentan con una capacidad de adsorción mayor a 120 g/g.

2.4 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar aerogeles hidrofóbicos basados en alótropos de carbono para su uso en la remediación de derrames de petróleo y compuestos orgánicos líquidos, determinando su capacidad de adsorción y reciclabilidad.

2.5 Objetivos específicos

- Sintetizar el óxido de grafeno (GO) mediante el método de Hummers.
- Caracterizar el GO obtenido mediante SEM, DRX y FTIR.
- Sintetizar las fibras huecas de carbono mediante la carbonización de compuestos naturales.
- Caracterizar las fibras huecas obtenidas mediante SEM, DRX y FTIR.
- Sintetizar los QDs de carbono mediante termólisis de ácido ascórbico en solución.
- Caracterizar los QDs de carbono obtenidos mediante SEM, DRX, FTIR y PL.

- Sintetizar hidrogeles utilizando VC como agente reductor de GO (grafeno/QDs de carbono, grafeno/fibras huecas) o mediante el método de recubrimiento por inmersión (fibras huecas/QDs de carbono).
- Sintetizar los aerogeles compósitos de alótropos de carbono mediante la liofilización de los hidrogeles correspondientes (grafeno/fibras huecas y fibras huecas/QDs de carbono).
- Sintetizar los aerogeles híbridos de alótropos de carbono mediante la liofilización de los hidrogeles correspondientes (grafeno/QDs de carbono).
- Caracterizar los aerogeles obtenidos mediante SEM, DRX, FTIR y Fisisorción de nitrógeno (métodos BET y BJH).
- Evaluar el efecto de la composición, tanto en tipo de alótropo como contenido del mismo, a fin de obtener materiales con capacidad de adsorción mejorada.
- Determinar la hidrofobicidad del material mediante la medición del ángulo de contacto.
- Determinar la capacidad de adsorción de petróleo y de compuestos orgánicos líquidos de los aerogeles y los ciclos de proceso de adsorción.

2.6 Metas académicas

- Desarrollar conocimientos de frontera en el campo de la Química de los Materiales
- Adquirir conocimientos profundos sobre hidrocarburos y aerogeles/xerogeles de alótropos de carbono.
- Desarrollar nuevos materiales para la solución de problemas recurrentes en la industria de los hidrocarburos y química orgánica sintética.
- Participar en congresos internacionales comunicando los resultados obtenidos.
- Publicar los resultados obtenidos en revistas indexadas.
- Obtener el grado de Doctor en Ciencias con Orientación Química de los Materiales.

Capítulo 3: Materiales y métodos

3.1 Síntesis de óxido de grafeno (GO)

La síntesis de GO se realizó mediante el método de Hummers. Se añadieron 69 mL de H₂SO₄ concentrado (DEQ, 98%) a una mezcla de 3 g de grafito (SIGMA ALDRICH, 99%, <20 µm) y 1.5 g de NaNO₃ (SIGMA ALDRICH, ≥99%). Posteriormente la mezcla se enfrió a 0°C y se dejó agitando durante 15 min. A continuación, se añadieron 9 g de KMnO₄ (DEQ, 99.4%) lentamente para mantener la temperatura de reacción por debajo de 5 °C, manteniendo esta temperatura durante 100 min. Transcurrido este tiempo, la reacción se calentó a 40 °C y se agitó durante 100 min, momento en el que se añadieron 138 mL de agua lentamente, produciendo una reacción exotérmica a 98°C. Se calentó para mantener la temperatura de reacción a 98 °C durante 15 min. Se agregaron 420 mL de agua adicional y 6 mL de H₂O₂ al 30% (DEQ). Después de enfriar al aire, la mezcla se purificó mediante filtración, múltiples lavados, centrifugaciones y decantación, finalmente, se secó para dar el GO sólido.

3.2 Síntesis de fibras huecas de carbono

Debido a su estructura, las fibras de algodón pueden utilizarse como precursoras de las fibras huecas de carbono. Se impregnó el algodón con una solución de ácido fosfórico (CTR, 85%) de acuerdo con las concentraciones indicadas en la Tabla 2 durante 6 h, posteriormente las fibras de algodón se secaron a 40 °C por 14 h, transcurrido este tiempo se incrementó la temperatura a 80 °C y se mantuvo por 24 h, finalmente, las fibras se carbonizan a temperaturas de 600-800 °C por 2 h en atmósfera de nitrógeno.

Tabla 2 Diseño de experimentos para la síntesis de fibras huecas de carbono.

	Bajo	Medio	Alto
Temperatura (°C)	600	700	800
Concentración de la solución de ácido fosfórico (M)	0.5	1.0	1.5

3.3 Síntesis de QDs de carbono

Para la síntesis de los QDs se utilizó ácido ascórbico (SIGMA, ≥99%) como fuente de carbono y $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (SIGMA ALDRICH, ≥99%) como catalizador. Para esto, se disolvieron 0.37 g de ácido ascórbico en 40 mL de agua para formar una solución transparente, seguido de la adición de una solución 0.1 M de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1.5, 2.0 o 2.5 mL). La mezcla se agitó por espacio de 10 min a temperatura ambiente. Luego, el producto resultante se mantuvo a 90 °C bajo agitación durante 5 h, posteriormente, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y luego se centrifugó a 6000 rpm para obtener el sobrenadante, el cual contiene los QDs de carbono.

3.4 Formación de aerogeles

Aerogeles de Grafeno/Fibras huecas y Grafeno/QDs

Se prepararon suspensiones de grafeno, grafeno/fibras huecas y grafeno/QDs, de acuerdo con las cantidades indicadas en la Tabla 3, experimentos 1-7, se empleó un sonotrodo (500 Watt, 20 kHz) durante 30 min a 40% de amplitud para formar suspensiones estables, posteriormente se añadió ácido ascórbico (cantidades en la Tabla 3), y se permitió que la reacción de reducción del GO se llevara a cabo a 80 °C por 18 h sin agitación para formar un hidrogel, el cual se liofilizó para la obtención del aerogel correspondiente.

Aerogeles de Fibras huecas/QDs

Se impregnó el algodón con una solución de QDs de carbono, de acuerdo con las concentraciones indicadas en la Tabla 3 durante 24 h, posteriormente las fibras de algodón se secaron a 40 °C por 14 h, finalmente, las fibras impregnadas con los QDs se carbonizaron a 700 °C por 2 h en atmósfera de nitrógeno para la obtención del aerogel correspondiente.

Tabla 3 Composición de GO, Fibras huecas, QDs y ácido ascórbico para la síntesis de aerogeles.

Experimento	GO (mg)	Fibras Huecas (mg)	Solución de QDs (mL)	Ácido ascórbico (mg)	Agua (mL)	Nombre de la muestra
1	50	0	0	20	20	GA
2	50	2.5	0	20	20	G-CF20
3	50	5	0	20	20	G-CF10
4	50	7.5	0	20	20	G-CF6
5	50	0	20	20	0	G-QD100
6	50	0	15	20	5	G-QD75
7	50	0	10	20	10	G-QD50
8	0	50	0	0	0	CFA
9	0	40	10	0	10	CF-QD50
10	0	30	15	0	5	CF-QD75
11	0	20	20	0	0	CF-QD100

3.5 Pruebas de adsorción de petróleo y compuestos orgánicos líquidos

Las pruebas de adsorción se realizaron de acuerdo con lo indicado en la norma ASTM F726-99.⁹³ En un vaso de precipitados de 100 mL se vertieron 50 mL de petróleo ligero u otro compuesto orgánico líquido, posteriormente, el aerogel se pesó y se dejó inmerso

en el petróleo durante 10 min, posteriormente se retiró del vaso y se dejó 30 s drenando el exceso de petróleo para finalmente pesarse.

La capacidad de adsorción, Q , se reporta como cantidad de petróleo adsorbido, en gramos, por cada gramo de adsorbente, de acuerdo con la Eq. 2. El peso de petróleo adsorbido se calcula por diferencia de masa, restando al peso del aerogel después de la adsorción el peso del adsorbente seco.

$$Q = \frac{\text{peso de petróleo adsorbido}}{\text{peso del adsorbente seco}} \quad (\text{Eq. 2})$$

3.6 Técnicas de caracterización

Difracción de Rayos X

El fundamento de las técnicas de difracción se basa en la interacción de la estructura cristalina de un sólido con una fuente de rayos X. Cuando un haz de rayos X monocromáticos atraviesa un cristal, tiene lugar cierta dispersión del haz como resultado de su interacción con los electrones de los átomos o iones del cristal. Esta dispersión se puede analizar para reconocer los diferentes planos de átomos o iones que se forman como resultado del carácter repetitivo de la estructura del cristal.⁹⁴ Al producirse la dispersión tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados. El resultado es un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, por medio de la ley de Bragg. En la ecuación de Bragg, hay que señalar que los rayos X son reflejados por el cristal sólo si el ángulo de incidencia satisface la condición $\text{sen}\theta = n\lambda / 2d$. Para todos los demás ángulos, tienen lugar interferencias destructivas.⁹⁵

Con esta técnica se obtendrá información sobre la estructura cristalina de los alótropos de carbono sintetizados (GO, QDs y fibras huecas de carbono), así como de los aerogeles obtenidos (Laboratorio de Materiales II, FCQ, UANL).

Ángulo de Contacto

El ángulo de contacto está relacionado con la humectabilidad de una superficie, aunque no es una medida directa de la misma. La humectabilidad se puede definir como la facilidad con la cual una interfase aire/sólido puede ser convertida a una líquido/sólido. La tensión interfacial de un sistema líquido/sólido es una medida directa de la humectabilidad, sin embargo, no es fácil de cuantificar, en la Eq. 1 mostrada en la sección 2.1.2 se indica la relación que existe entre las tensiones interfaciales y el ángulo de contacto. Por el contrario, medir el ángulo de contacto es relativamente simple y se puede obtener información útil acerca de las propiedades interfaciales, por ejemplo, el ángulo de contacto del agua es muy valioso para determinar la hidrofobicidad o hidrofiliidad de una superficie.⁹⁶ La clasificación de los materiales de acuerdo con su ángulo de contacto se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4 Clasificación de las superficies basado en su ángulo de contacto

Ángulo de contacto (°)	Tipo de superficie
~0	Superhidrofílica
<30	Hidrofílica
30-90	Intermedia
90-140	Hidrofóbica
>140	Superhidrofóbica

Esta técnica nos permitirá clasificar los materiales de acuerdo a su hidrofobicidad, siendo este valor de gran importancia debido a que, para la aplicación, es indispensable que el material presente carácter hidrofóbico o superhidrofóbico para que sea un material selectivo a adsorber únicamente petróleo y no adsorba agua.

Fisorción de nitrógeno (métodos BET y BJH):

Esta técnica se basa en la adsorción de nitrógeno, generalmente a 77 K, donde la cantidad de N₂ adsorbido es medido a diferentes presiones. La isoterma obtenida

representa el volumen de nitrógeno adsorbido, V , contra la presión relativa, P/P_0 , donde P es la presión absoluta y P_0 la presión de saturación.^{97,98}

La IUPAC ha definido seis tipos de isothermas de fisisorción, las cuales son:⁹⁹

- Isothermas tipo I: son típicas de materiales microporosos.
- Isothermas tipo II: son obtenidas en el caso de materiales macroporosos y no porosos.
- Isothermas tipo III: aparecen en el caso de materiales macroporosos y no porosos con interacciones débiles adsorbente-adsorbato.
- Isothermas tipo IV: son típicas de materiales mesoporosos.
- Isothermas tipo V: corresponden a materiales mesoporosos con interacciones débiles adsorbente-adsorbato.
- Isothermas tipo VI: puede ser producida por una adsorción paso a paso en superficies muy homogéneas.

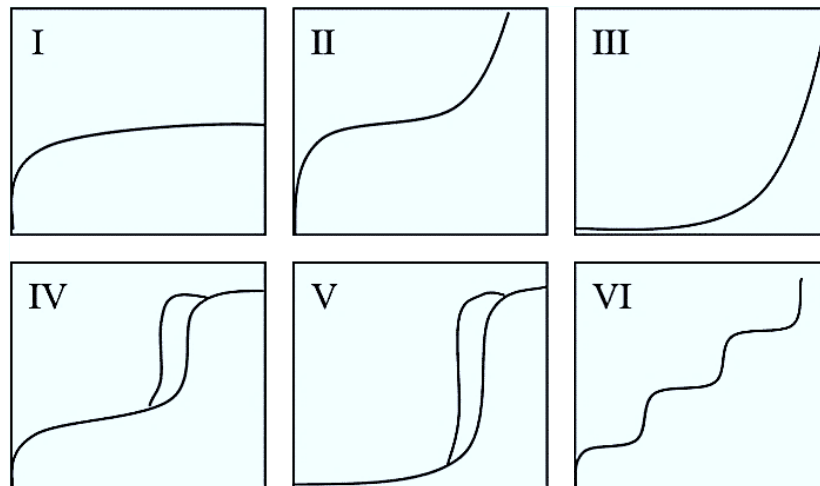


Figura 5 Tipos de isothermas de acuerdo con la IUPAC. [99]

El método BET, desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller, permite determinar el área total de un sólido a partir de medidas de la cantidad de gas inerte que es adsorbido en el sólido. Estos autores propusieron una explicación basada en el supuesto de que podría ocurrir una adsorción en multicapa, también postula la homogeneidad de la superficie y

ninguna interacción intermolecular entre especies adsorbidas. La isoterma BET linealizada resultante tiene la siguiente forma:¹⁰⁰

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (\text{Eq. 3})$$

Donde:

V_{ads} es el volumen en STP ocupado por moléculas adsorbidas a una presión, P .

V_m es el volumen correspondiente a la cobertura de monocapa.

C es una constante.

P_0 es la presión de vapor de saturación del adsorbato sobre una superficie plana.

Una gráfica de $P/V_{ads}(P_0 - P)$ versus P/P_0 es una línea recta con pendiente $S = C - 1/V_m C$, que intercepta en $I = 1/V_m C$. Conocer S e I permite el cálculo de V_m y, por lo tanto, el número de moléculas de gas adsorbidas en una monocapa, que, cuando se multiplica por el área de la sección transversal del adsorbato, da el área superficial total del sólido. El N_2 generalmente se considera el adsorbato más adecuado para la determinación de área superficial: generalmente se supone que la monocapa BET está compacta (con un área molecular de 0.162 nm^2). Una ventaja particular en el uso de N_2 es que su isoterma multicapa no es muy sensible a las diferencias en la estructura del adsorbente.¹⁰¹ Finalmente, el área BET específica está dada por:

$$a_{BET} = n_m L \sigma \quad (\text{Eq. 4})$$

Donde:

n_m es el número de moles de adsorbato por gramo de adsorbente (obtenido de V_m).

L es el número de Avogadro.

σ es el área ocupada por cada molécula del adsorbato.

La IUPAC clasifica el tamaño de poro como Microporos: diámetro de poro $<2 \text{ nm}$; Mesoporos: diámetro de poro entre 2 y 50 nm y Macroporos: diámetro de poro $>50 \text{ nm}$.¹⁰²

La distribución de tamaño de poro se determina mediante el método BJH (Barrett-Joyner-Halenda), el cual se basa en el fenómeno de condensación capilar en sistemas mesoporosos y es válido para $P/P_0 > 0.35$ y tamaños de poro < 100 nm.¹⁰³

Durante la desorción, el líquido en los poros se evapora continuamente de acuerdo con la presión dada por:¹⁰⁴

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{2\Omega_m\sigma_{LV}\cos\theta}{r_p RT} \quad (\text{Eq. 5})$$

Donde:

Ω_m es el volumen molar del adsorbato.

σ_{LV} es la tensión superficial del adsorbato.

r_p es el radio de poro.

Asumiendo un ángulo de contacto de 0° (perfectamente mojado), se obtiene:

$$r_p = \frac{2\Omega_m\sigma_{LV}}{\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) RT} \quad (\text{Eq. 6})$$

Debido a la presencia de la película del nitrógeno adsorbido, el tamaño de poro total ($2r_{total}$) se calcula como:

$$2r_{total} = 2(r_p + \bar{t}) \quad (\text{Eq. 7})$$

Donde:

\bar{t} es el espesor de la película de nitrógeno.

Esta técnica permitirá conocer la distribución del tamaño de poro en el adsorbente así como su área superficial, también nos permitirá clasificarlo en base al tamaño de poro obtenido (Laboratorio de Materiales I, FCQ, UANL).

Espectroscopía infrarroja (FTIR):

La espectroscopia IR se basa en la absorción molecular de energía en la región infrarroja del espectro electromagnético. Un compuesto orgánico origina una serie de bandas de absorción (o transmisión) que son útiles para indicar la presencia de determinados grupos funcionales. Existen dos tipos de instrumentos IR que se diferencian en la forma de obtener el espectro: los clásicos o dispersivos (mediante un prisma o una red de difracción), y los más modernos basados en el uso de un interferómetro y la conversión rápida de los interferogramas mediante algoritmos basados en la transformada de Fourier en espectros de absorción o transmisión convencionales.^{105,106}

Permitirá determinar los grupos funcionales, así como los cambios en estos grupos antes y después de la formación de los aerogeles (Laboratorio de Materiales I, FCQ, UANL).

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Esta técnica consiste en realizar un barrido con un haz de electrones, los cuales interactúan con la superficie de la muestra. De esta interacción resultan electrones retrodispersados, electrones secundarios, electrones Auger y rayos X característicos. Las señales de mayor interés son los electrones secundarios y retrodispersados, ya que estos varían de acuerdo con las diferencias en la topografía de la superficie a medida que el haz de electrones barre la muestra. Esta técnica se utiliza principalmente para estudiar la superficie o la estructura cercana a la superficie de las muestras, un esquema del funcionamiento del SEM se muestra en la Figura 6. Los electrones secundarios son originados en las bandas de conducción o de valencia de la muestra en las proximidades del haz incidente, lo que los convierte en los más adecuados para generar imágenes con mayor resolución.^{107,108}

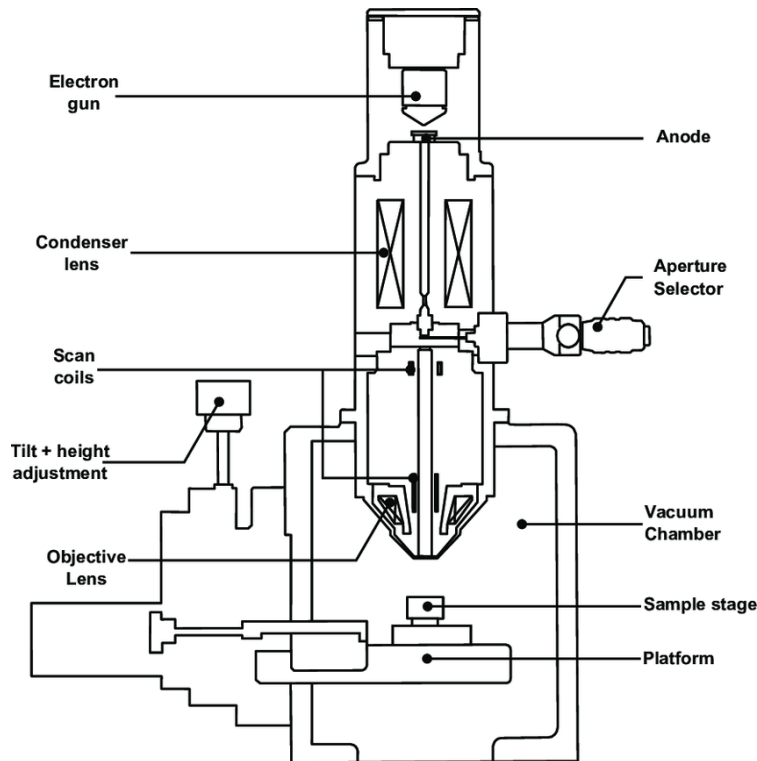


Figura 6 Esquema del funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido (SEM).

[109]

Esta técnica se utilizará para obtener imágenes superficiales del óxido de grafeno, fibras huecas y QDs y, posteriormente, de los aerogeles formados con el fin de observar su morfología (Laboratorio de Microscopía, FCQ, UANL).

Espectroscopía de fotoluminiscencia

La espectroscopia de fotoluminiscencia (PL) es una técnica de caracterización óptica no destructiva y de no contacto. En esta técnica se analiza la distribución de energías involucradas en los procesos de fotoabsorción y fotoemisión.¹¹⁰ El principio físico de esta técnica se puede describir mediante el Diagrama de Jablonski (Figura 7), en el cual se representan los fenómenos de fluorescencia y la fosforescencia, dos formas de fotoluminiscencia, basadas en la absorción y reemisión del fotón.¹¹¹ El resultado de la espectroscopía PL es una relación entre la longitud de onda de la luz emitida (eje x) y los recuentos o la intensidad de los fotones emitidos (eje y).¹¹²

Mediante esta técnica se determinará si los QDs de carbono presentan la propiedad de luminiscencia (Laboratorio de Materiales I, FCQ, UANL).

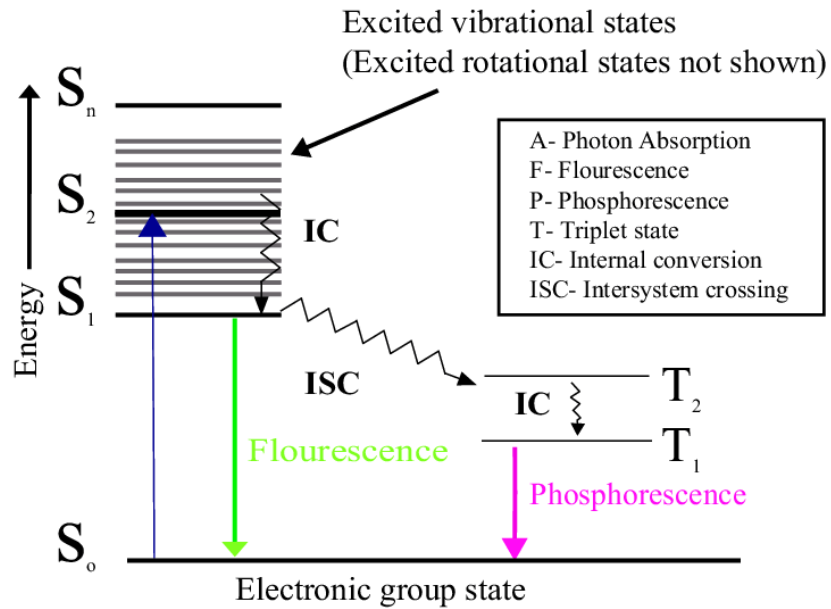


Figura 7 Diagrama de Jablonski que explica la fotoluminiscencia, fluorescencia y fosforescencia. [111]

Capítulo 4: Resultados y Discusión

4.1 Síntesis de óxido de grafeno (GO)

Es importante mencionar la diferencia que existe entre el grafeno, el GO y el óxido de grafeno reducido (rGO). El grafeno, como se mencionó en la sección 2.1.3, consiste en una red de monocapa hexagonal de átomos de carbono, cuya estructura se puede observar en la Figura 8 a). El GO y el rGO son derivados del grafeno, la estructura del óxido de grafeno aún no está clara debido a su complicada naturaleza no estequiométrica, la cual se caracteriza por diferentes tipos de especies de oxígeno y enlaces al carbono en la capa de grafeno, como los grupos epoxi, hidroxilo, carbonilo, carboxílico, una representación de la estructura de este material es mostrada en la Figura 8 b). El rGO es la forma reducida del GO, la cual se obtiene reduciendo mediante diversos procedimientos, como químicos o térmicos, el contenido de oxígeno presente en el GO, obteniéndose una estructura como la presentada en la Figura 8 c).¹¹³

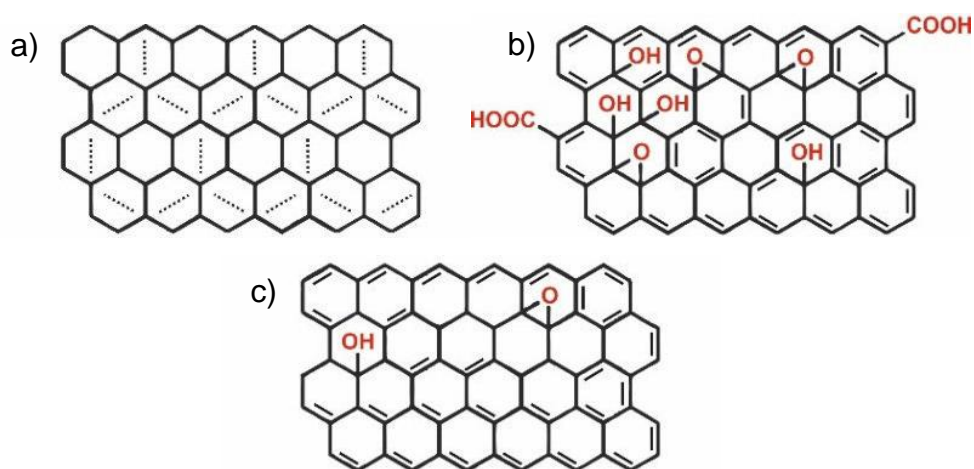


Figura 8 Estructura de a) grafeno, b) óxido de grafeno y c) óxido de grafeno reducido [113].

Se sintetizó el GO utilizando el método de Hummers, el producto obtenido se analizó mediante espectroscopía IR, como se puede apreciar en la Figura 9 b), se observa una

banda ancha entre 3000-3630 cm^{-1} característica de la vibración de estiramiento de los grupos hidroxilo, a los 1716 cm^{-1} se observa la banda que corresponde a la vibración de estiramiento del enlace C=O, a 1617 cm^{-1} la correspondiente a la vibración de estiramiento de los enlaces C=C no oxidados, a 1219 cm^{-1} la banda correspondiente a la vibración de estiramiento de los enlaces C–O–C y a 1044 y 974 cm^{-1} las bandas que se atribuyen a las vibraciones de estiramiento de los enlaces C–O. Como se describió anteriormente, el GO tiene como característica principal la presencia de grupos funcionales de oxígeno unidos al carbono de la capa de grafeno, por lo cual esta técnica es de gran importancia debido a que la presencia de estas bandas en el espectro de FTIR confirma la presencia de estos grupos funcionales característicos del GO, además, no se presenta la banda a 1500-1590 cm^{-1} característica de los nitratos, ni las que se pueden encontrar a aproximadamente 1138 y 834 cm^{-1} correspondiente al estiramiento de los enlaces S–(OH)₂ en el ácido sulfúrico, de igual forma, tampoco están presentes las bandas a 840 cm^{-1} ni las de entre 890-925 cm^{-1} correspondientes al KMnO₄, por lo cual se descarta la presencia de precursores en el producto final. A modo de comparación se realizó un análisis mediante espectroscopía IR al grafito (precursor), el espectro obtenido se muestra en la Figura 9 a), donde se puede observar la ausencia de grupos funcionales en el material.

También se llevaron a cabo análisis mediante difracción de rayos X tanto para el grafito como el GO obtenido, como se muestra en la Figura 10 para el grafito se obtiene la señal característica de difracción correspondiente al plano (002) a 26.43° en 2 θ y para el GO la señal característica de difracción correspondiente al plano (001) a 11.52° en 2 θ . La distancia entre los planos (d) fue calculado por la ley de Bragg (Eq. 8), para el GO se obtuvo una d de 7.68 Å según la señal de difracción (001), mientras que para el grafito se obtuvo una d de 3.37 Å según la señal de difracción (002). El espaciado entre capas expandido del GO en comparación con el del grafito confirma la presencia de grupos funcionales oxigenados en las hojas del GO.

$$n\lambda = 2d \text{ sen}\theta \quad (\text{Eq. 8})$$

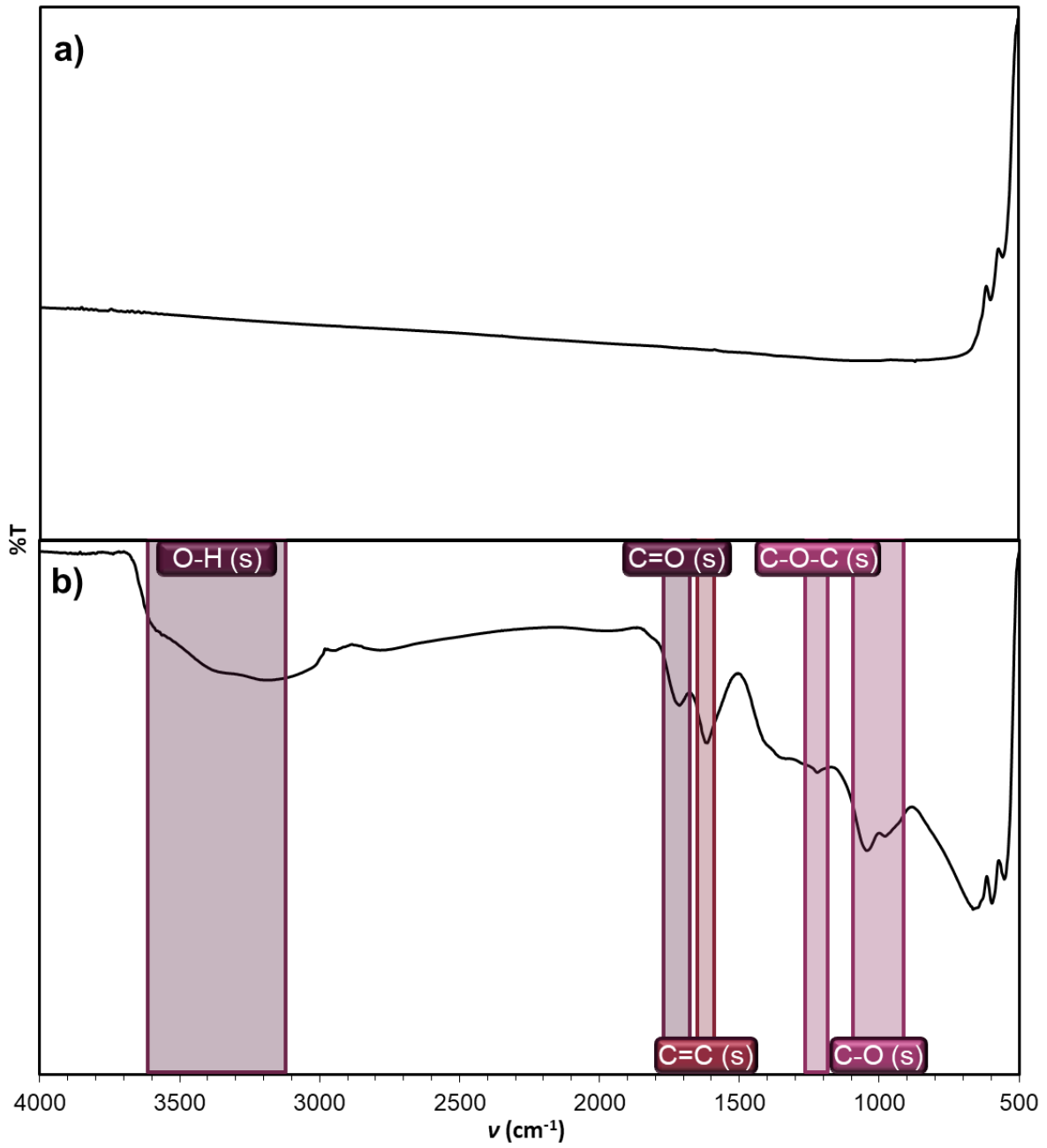


Figura 9 Espectro FTIR de a) grafito y b) GO.

Donde:

n es un numero entero.

λ es la longitud de onda de los rayos X (1.541 \AA Cu $K\alpha$).

d es la distancia entre los planos.

θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

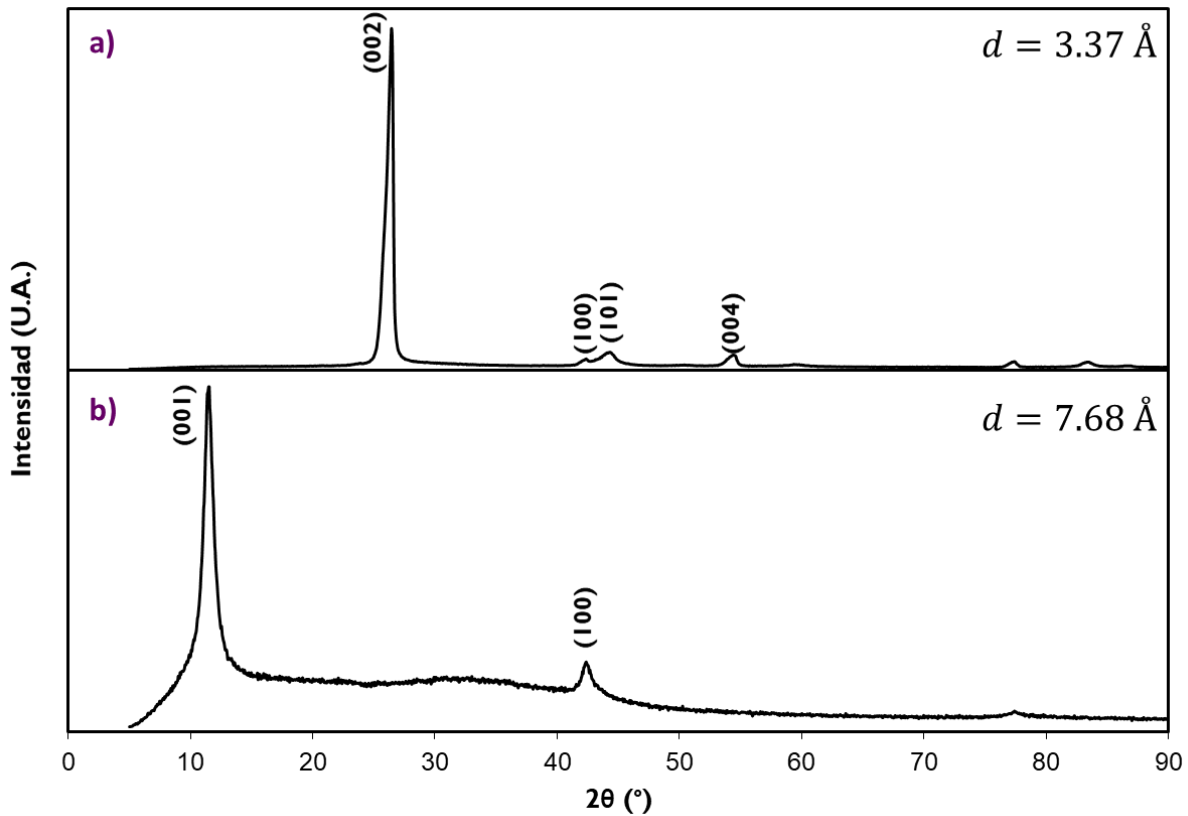


Figura 10 DRX de a) grafito y b) GO.

Se analizó el GO obtenido mediante SEM, mostrándose las micrografías en la Figura 11, donde se observa la presencia de estructuras compuestas por láminas, lo cual nos indica que la etapa de exfoliación durante la síntesis fue exitosa, la forma de las láminas obtenidas no es uniforme y tienen un tamaño que varía entre 220 y 770 nm.

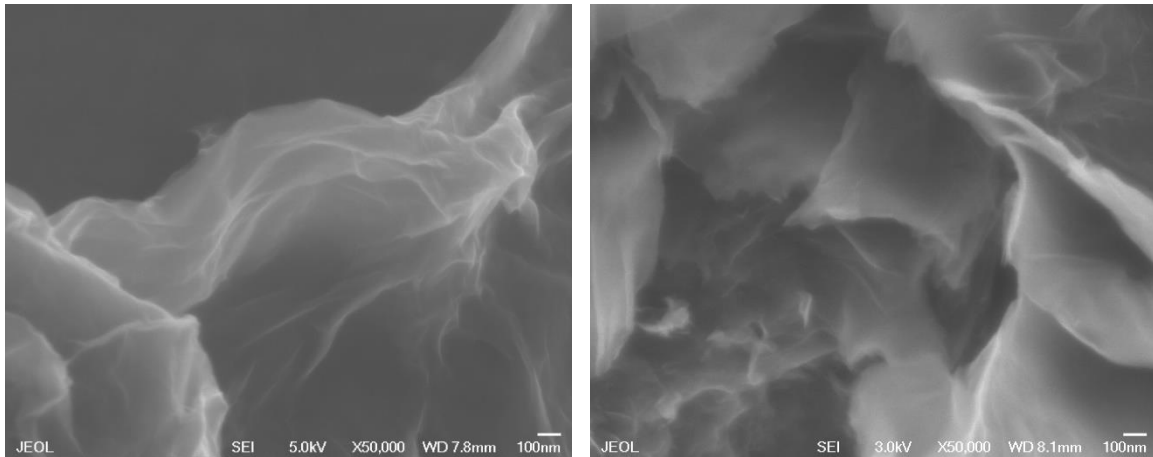


Figura 11 Micrografías SEM de GO.

4.2 Síntesis de fibras huecas de carbono

Para la síntesis de las fibras huecas de carbono, primeramente se le da un tratamiento con ácido fosfórico a las fibras de algodón, posterior a este tratamiento se llevaron a cabo los análisis de FTIR con las tres concentraciones de ácido indicadas en la sección 3.2, obteniendo los espectros mostrados en la Figura 12, donde podemos observar, para los tres tratamientos a diferentes concentraciones de ácido, una banda ancha centrada a 3337 cm^{-1} característica de la vibración de estiramiento de los grupos hidroxilo, a 2896 cm^{-1} se encuentran las bandas de vibración de estiramiento de los enlaces C–H, a 1633 cm^{-1} la correspondiente a la flexión del enlace O–H del agua adsorbida, a 1429 y 1280 cm^{-1} las bandas correspondientes a la flexión de los enlaces H–C–H, las bandas a 1160 y 1111 cm^{-1} se atribuyen a la vibración de estiramiento del enlace C–O y a 976 cm^{-1} se encuentra la banda correspondiente a los grupos fosfato. Este análisis nos permitió concluir que después del tratamiento con ácido fosfórico la estructura de la celulosa, componente principal del algodón (alrededor de un 96%) permanece intacta y que se encuentra presente el grupo fosfato en las fibras gracias al tratamiento ácido.

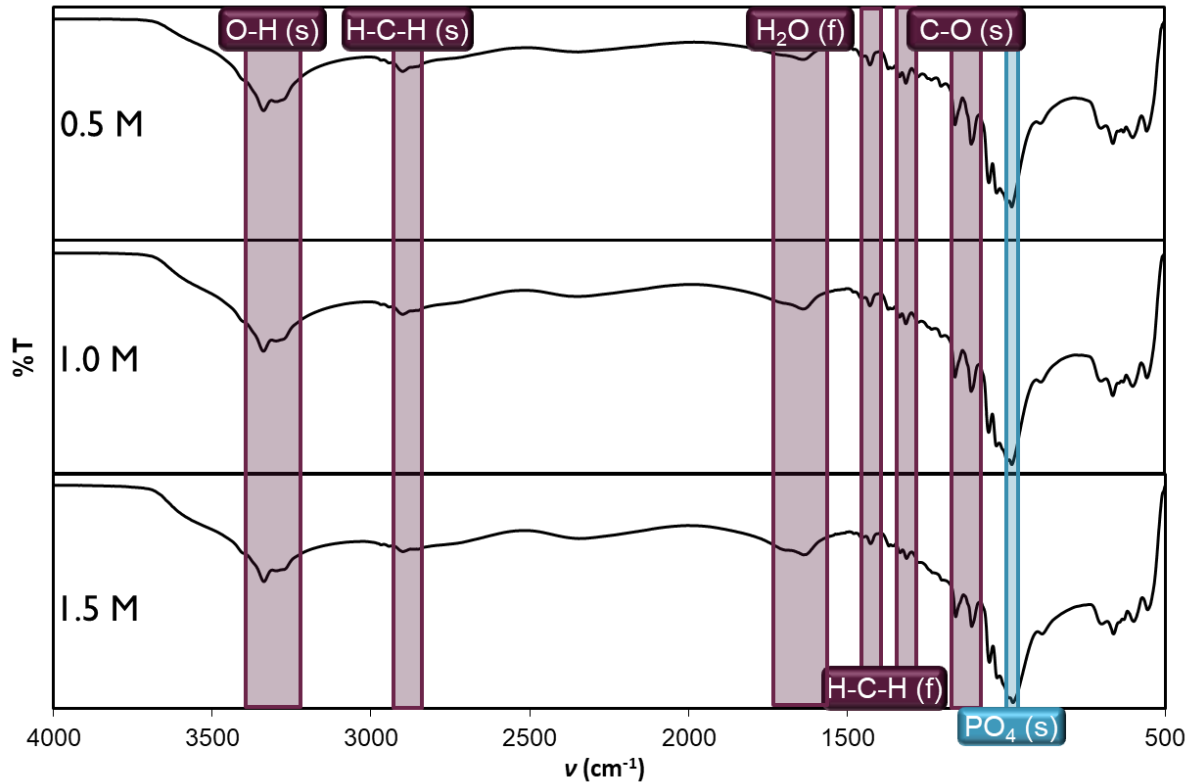


Figura 12 Espectros FTIR de fibras de algodón tratadas con ácido fosfórico.

También se obtuvieron micrografías SEM, las cuales se muestran en la Figura 13, donde se pueden observar tanto las fibras de algodón sin tratamiento como posterior al tratamiento ácido. Las fibras presentan un diámetro entre 8-15 μm con una superficie irregular, con el tratamiento con ácido fosfórico 0.5 M, Figura 13 c) y d), no se observaron cambios en la morfología de las fibras, sin embargo, al aumentar la concentración del ácido a 1.0 M, Figura 13 e) y f), se aprecia la aparición de pequeñas grietas en la superficie de las fibras, las cuales se incrementan considerablemente al aumentar la concentración del ácido a 1.5 M, Figura 13 g) y h), en este caso, además, se presenta la fractura de las fibras, por lo cual este tratamiento se descarta y no se llevará a cabo su pirólisis, ya que la estructura de las fibras no se mantiene.

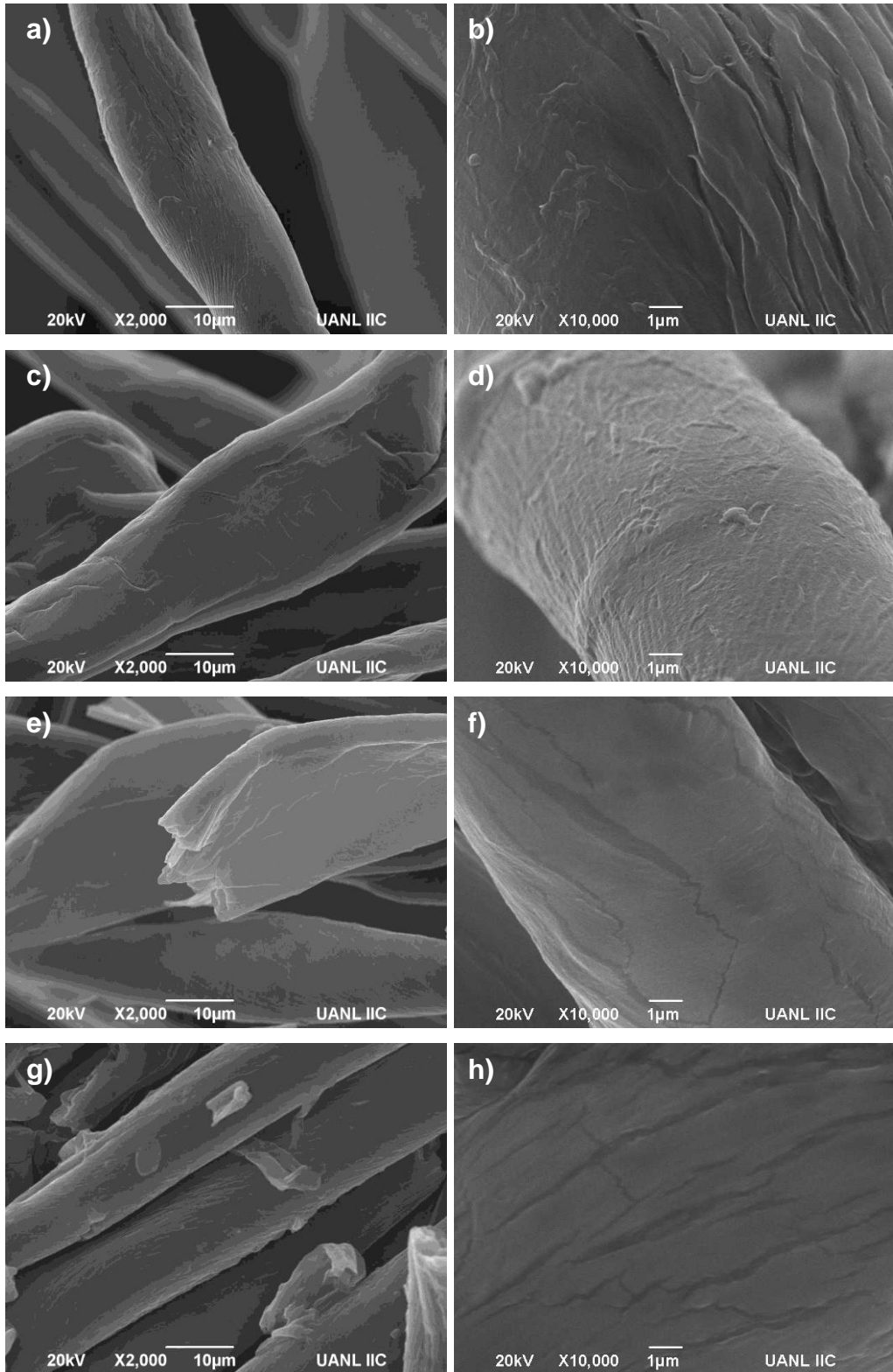


Figura 13 Micrografías SEM de a) y b) fibras de algodón sin tratamiento ácido y de fibras de algodón tratadas con ácido fosfórico c) y d) 0.5 M, e) y f) 1.0 M y g) y h) 1.5 M.

La pirólisis de las fibras de algodón se llevó a cabo a temperaturas de entre 600 y 800 °C. Las fibras pirolizadas se analizaron mediante espectroscopía IR, como se puede apreciar en la Figura 14, para las fibras de algodón sin tratamiento ácido pirolizadas a temperaturas de 600 y 700 °C se puede observar la banda correspondiente a la vibración de estiramiento de los enlaces C=C a 1576 cm⁻¹, mientras que en el espectro correspondiente a las fibras pirolizadas a 800 °C no se percibe la presencia de ninguna banda, lo que nos indicaría la ausencia de grupos funcionales en el material. Así mismo, para las fibras de algodón con tratamiento ácido 0.5 M (Figura 15) y 1.0 M (Figura 16) se pudo determinar la ausencia de grupos funcionales para todas las temperaturas de pirólisis. Cuando la temperatura de pirólisis aumenta se da un proceso de aromatización y condensación intramolecular, por lo que la banda correspondiente a los enlaces C=C desaparece, o gracias al tratamiento ácido este proceso ocurre a menores temperaturas, como se pudo comprobar.

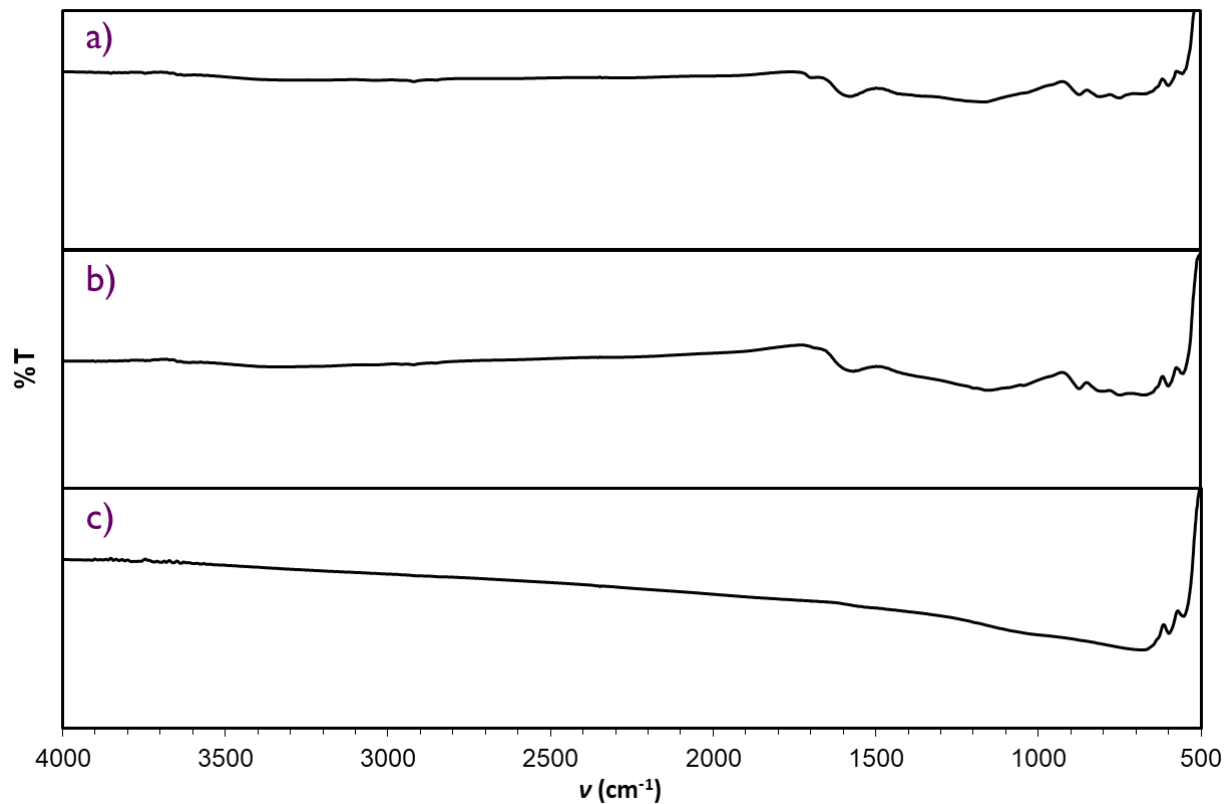


Figura 14 Espectros FTIR de fibras de algodón sin tratamiento ácido pirolizadas a temperaturas de a) 600, b) 700 y c) 800 °C.

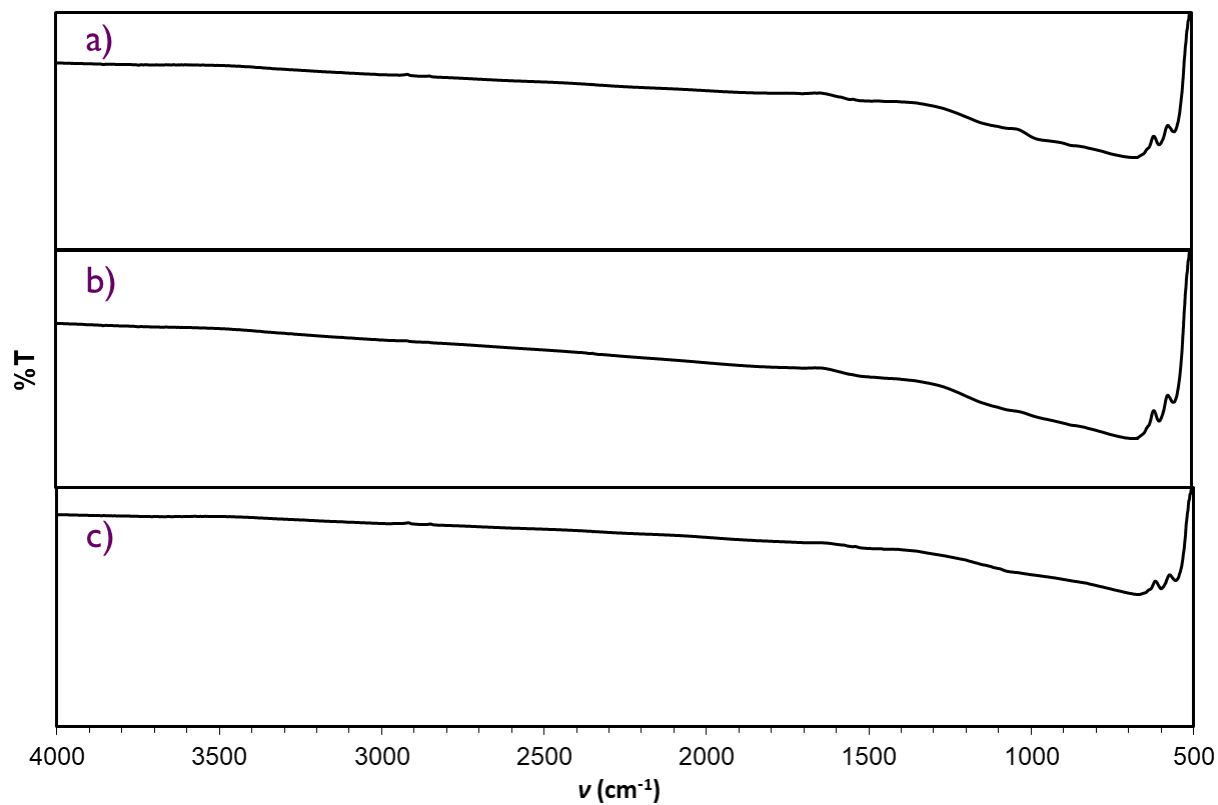


Figura 15 Espectros FTIR de fibras de algodón con tratamiento de ácido fosfórico 0.5 M pirolizadas a temperaturas de a) 600, b) 700 y c) 800 °C.

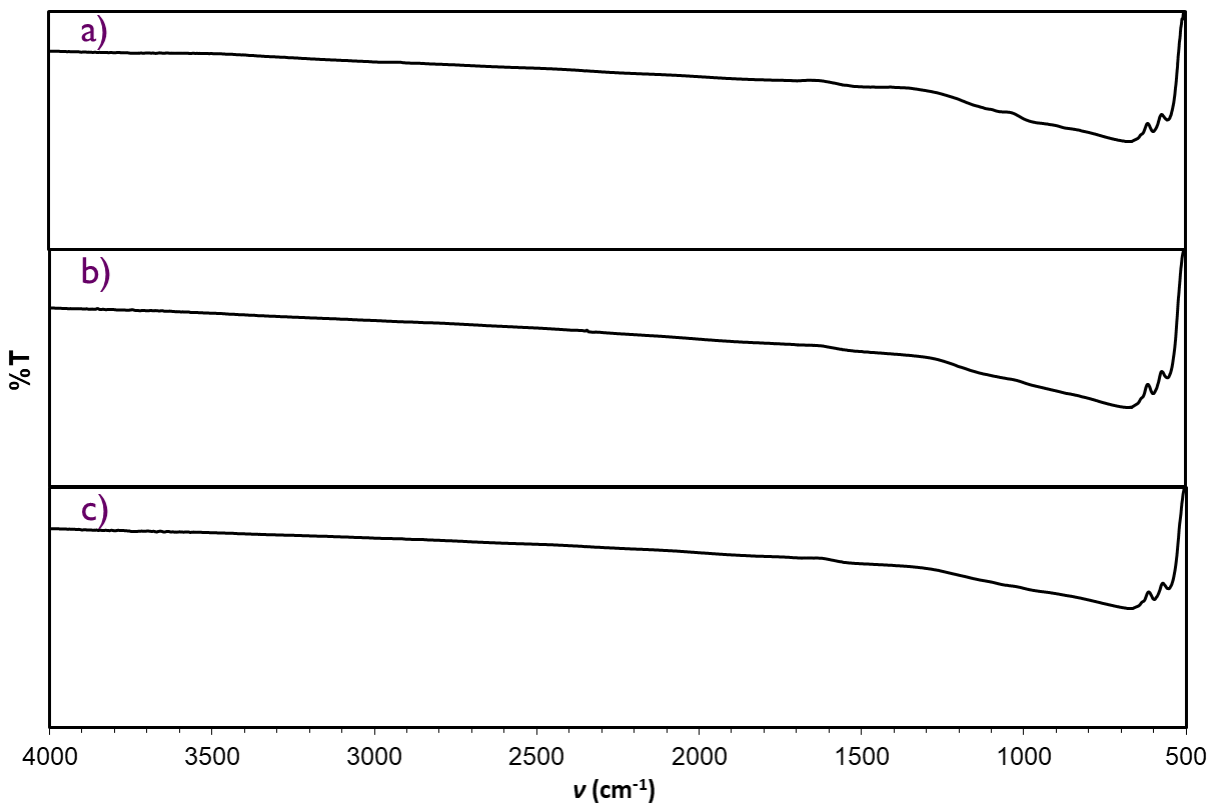


Figura 16 Espectros FTIR de fibras de algodón con tratamiento de ácido fosfórico 1.0 M pirolizadas a temperaturas de a) 600, b) 700 y c) 800 °C.

También se llevaron a cabo análisis mediante difracción de rayos X, en la Figura 17 se presentan los resultados para las fibras de carbono obtenidas mediante la pirólisis de fibras de algodón sin tratamiento ácido, para todas las temperaturas de pirólisis se obtuvieron tres señales de difracción, la primera señal presente entre 10.5 y 11.4° en 2θ podría atribuirse al plano (110) de la celulosa (precursor). La señal más intensa presente entre 23.2 y 28.4° en 2θ correspondiente al plano (002) y la señal presente entre 40.5 y 42.7° en 2θ correspondiente al plano (001) indican que el material cuenta con una estructura gráfica, la cual es característica de este tipo de materiales. La señal correspondiente a la celulosa desapareció con el tratamiento ácido dado a las fibras de algodón, como se puede apreciar en la Figura 18 para las fibras tratadas con ácido fosfórico 0.5 M y en la Figura 19 para las fibras tratadas con ácido 1.0 M, únicamente se presentan las señales correspondientes a los planos (002) y (001) correspondientes a

una estructura graffítica, por lo cual se puede atribuir una mejora en la carbonización del material gracias al tratamiento ácido dado a las fibras precursoras.

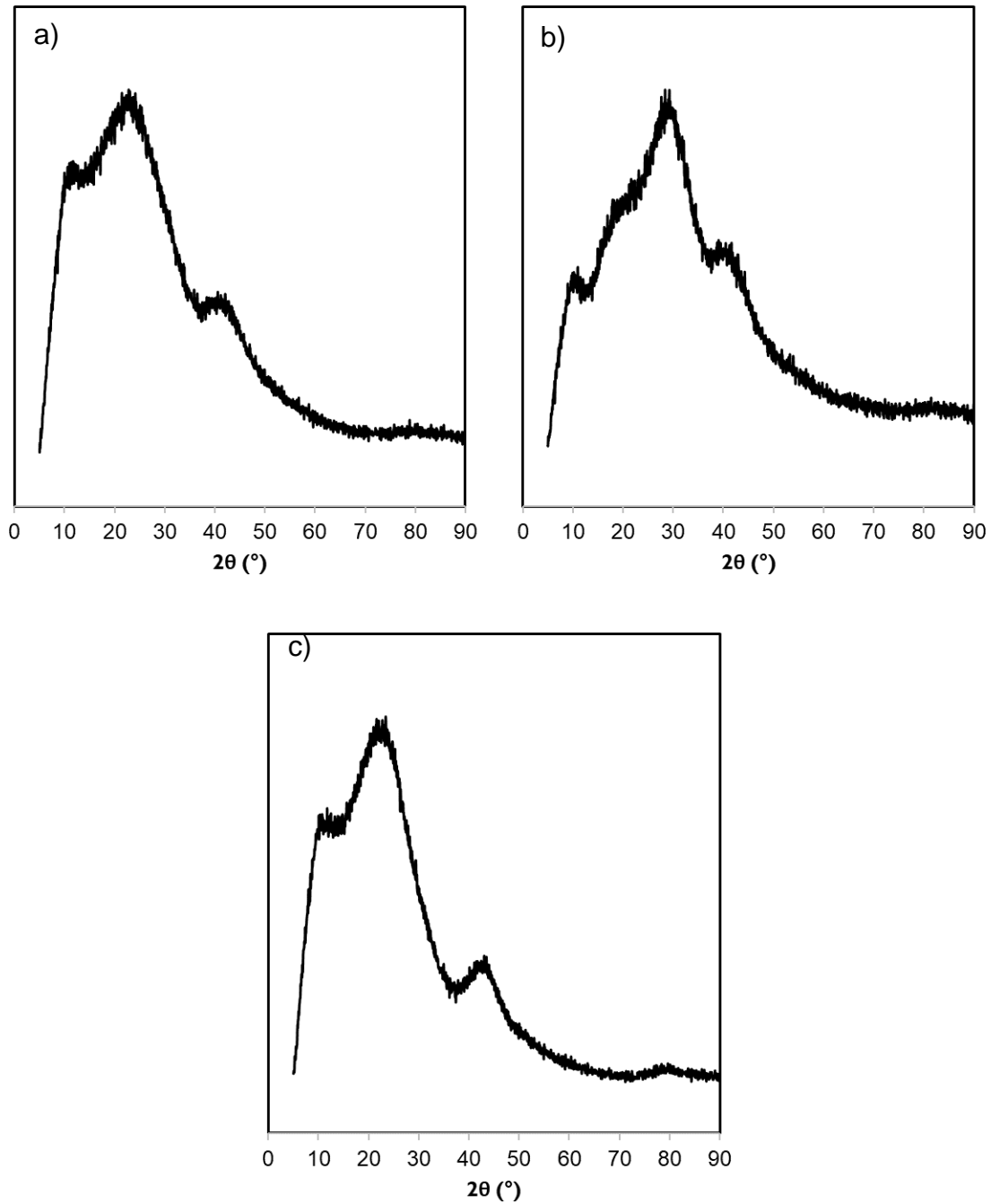


Figura 17 DRX para fibras de carbono obtenidas mediante la pirólisis de fibras de algodón sin tratamiento ácido a temperaturas de a) 600, b) 700 y c) 800 °C.

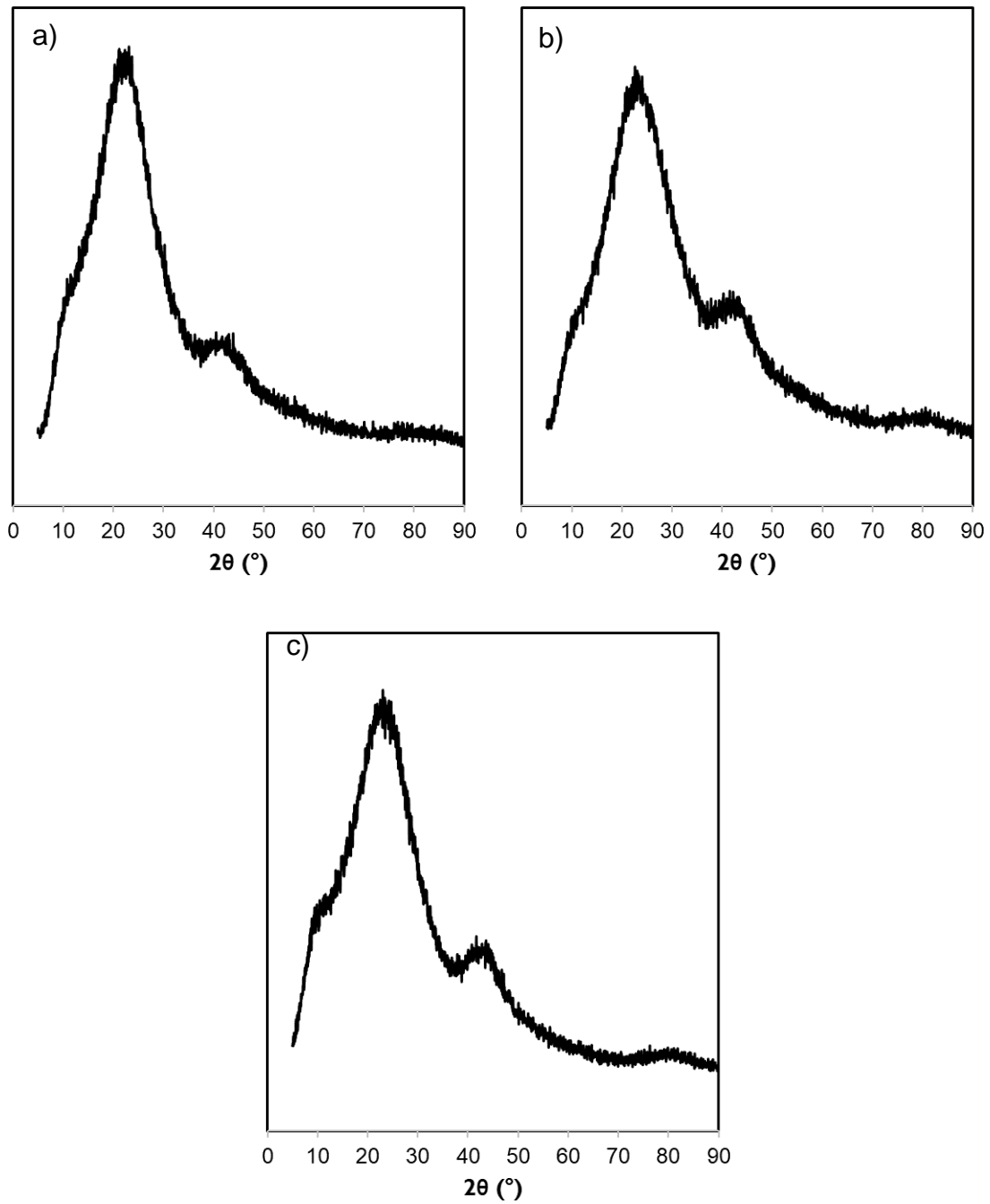


Figura 18 DRX para fibras de carbono obtenidas mediante la pirólisis de fibras de algodón con tratamiento de ácido fosfórico 0.5 M a temperaturas de a) 600, b) 700 y c) 800 °C.

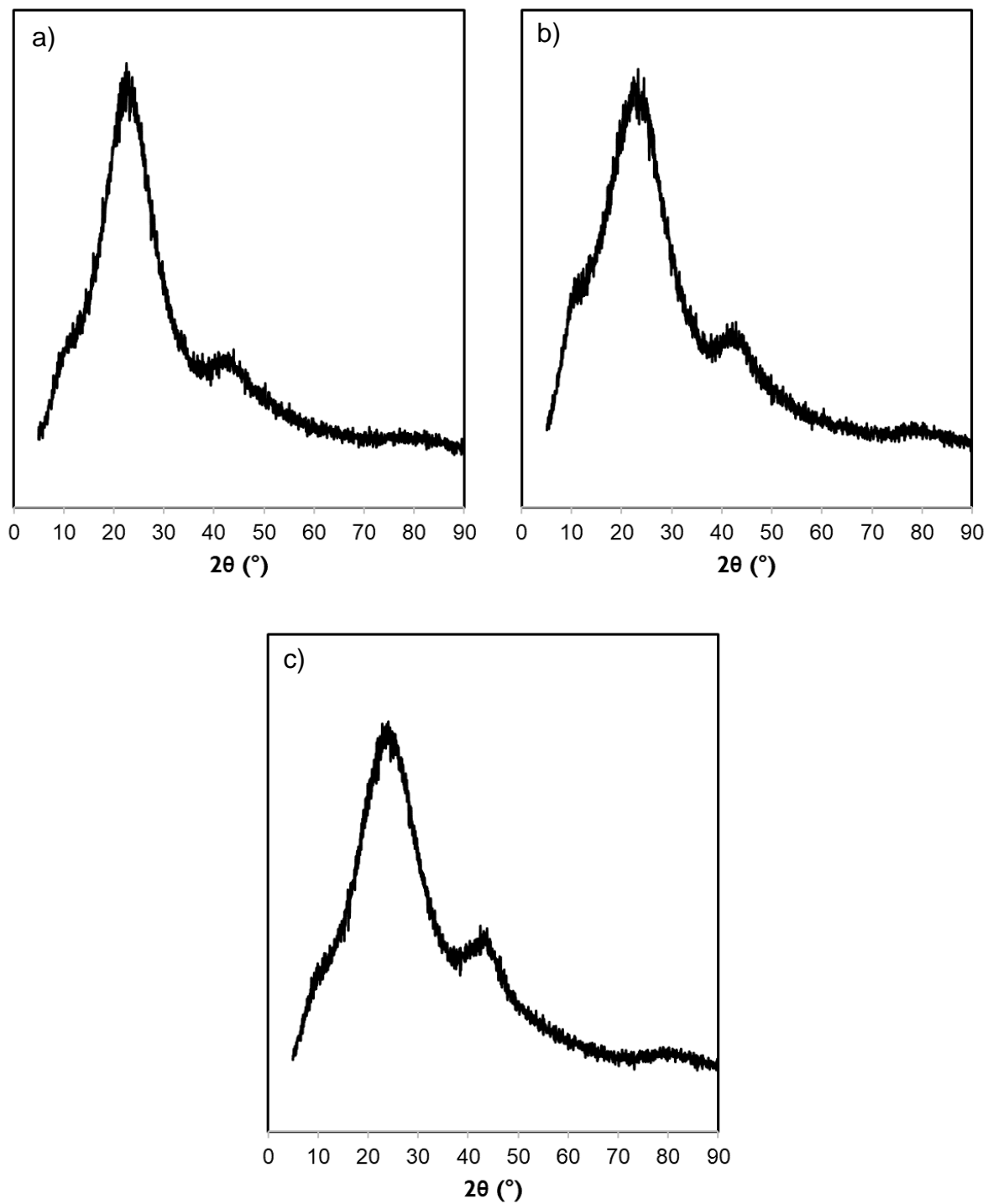


Figura 19 DRX para fibras de carbono obtenidas mediante la pirólisis de fibras de algodón con tratamiento de ácido fosfórico 1.0 M a temperaturas de a) 600, b) 700 y c) 800 °C.

Se pudieron observar las fibras huecas de carbono obtenidas mediante SEM. En la Figura 20 se observan las fibras obtenidas a partir de la pirólisis de algodón sin tratamiento ácido, para todas las temperaturas de pirólisis se obtuvieron fibras huecas con forma irregular, algunas de las fibras se presentan en forma de espirales y otras en forma recta, los diámetros varían entre los 5 y 17 μm , las paredes de las fibras también son irregulares en cuanto a forma y espesor.

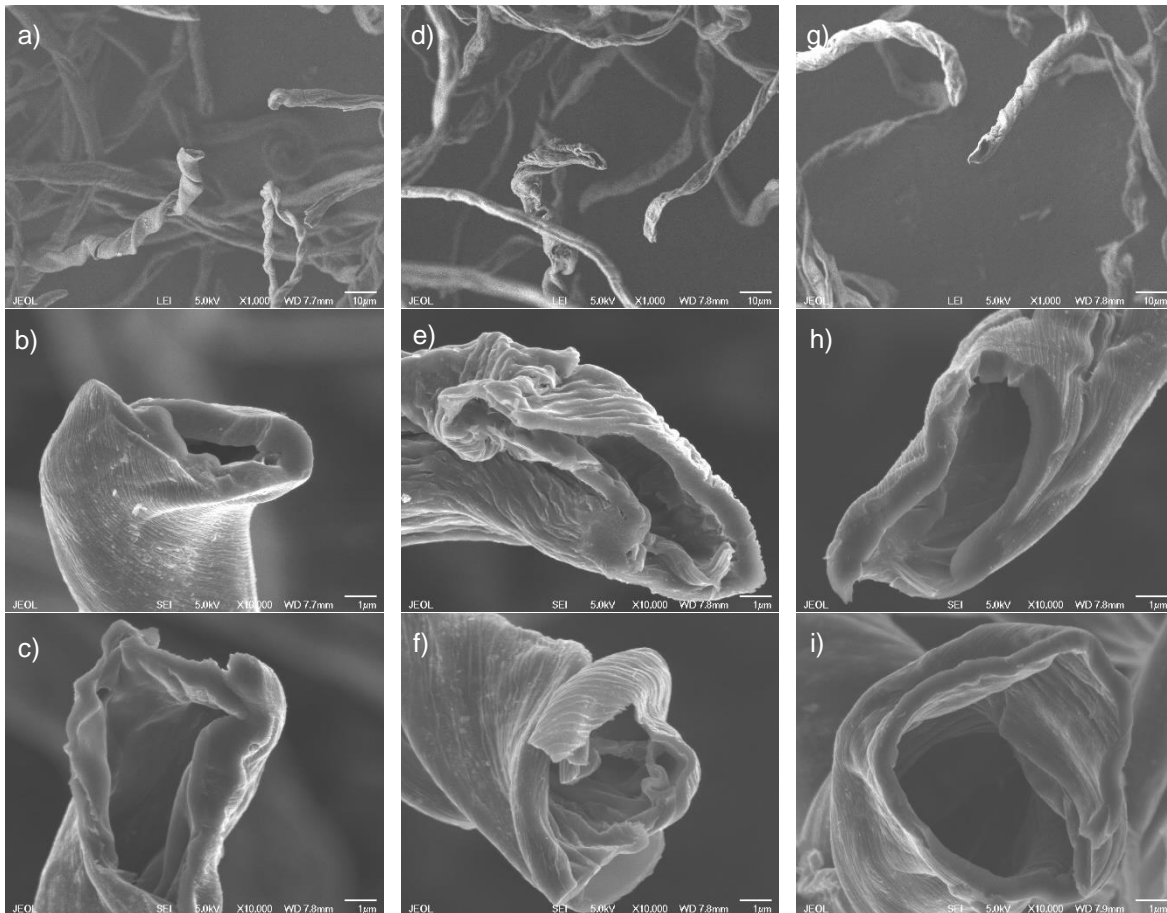


Figura 20 Fibras de carbono obtenidas mediante la pirólisis de fibras de algodón sin tratamiento ácido a temperaturas de (a-c) 600, (d-f) 700 y (g-i) 800 °C.

En la Figura 21 se pueden observar las fibras huecas obtenidas a partir de algodón tratado con ácido fosfórico 0.5 M, para todas las temperaturas de pirólisis se obtuvieron fibras huecas con forma irregular, los diámetros varían entre los 5 y 17 μm , las paredes de las fibras también son irregulares en cuanto a forma y espesor. Para los materiales

obtenidos a temperaturas de pirólisis de 700 y 800 °C se puede notar claramente el rompimiento de las fibras, por lo que, en estos casos, se obtienen tanto fibras huecas como fragmentos de las mismas, los cuales no tienen una morfología definida.

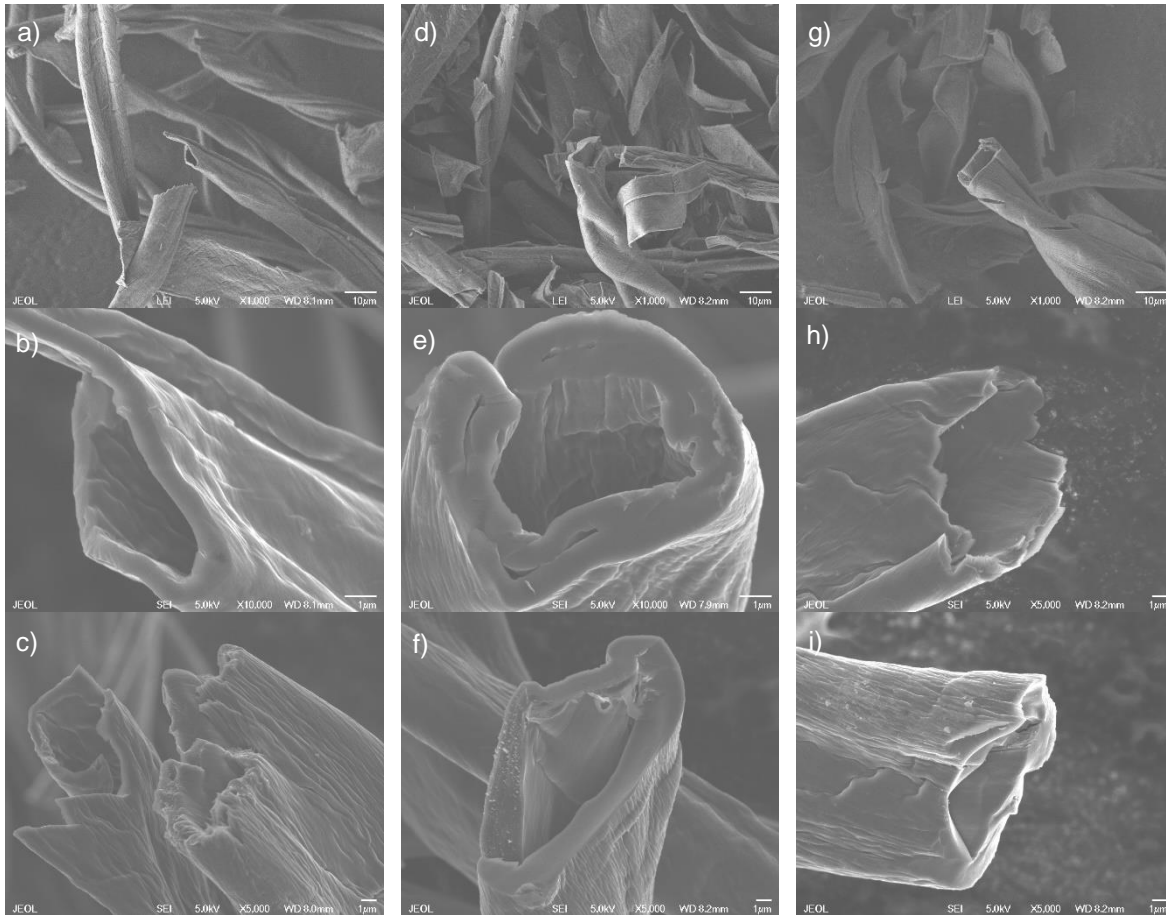


Figura 21 Fibras de carbono obtenidas mediante la pirólisis de fibras de algodón con tratamiento de ácido fosfórico 0.5 M a temperaturas de (a-c) 600, (d-f) 700 y (g-i) 800 °C.

Las fibras huecas obtenidas a partir de algodón tratado con ácido fosfórico 1.0 M se pueden observar en la Figura 22, debido al tratamiento ácido se puede notar que se obtienen tanto fibras huecas con características similares a las mencionadas anteriormente, así como fragmentos de las mismas, es decir, hay una ruptura importante de las fibras a todas las temperaturas de pirólisis debido al tratamiento ácido.

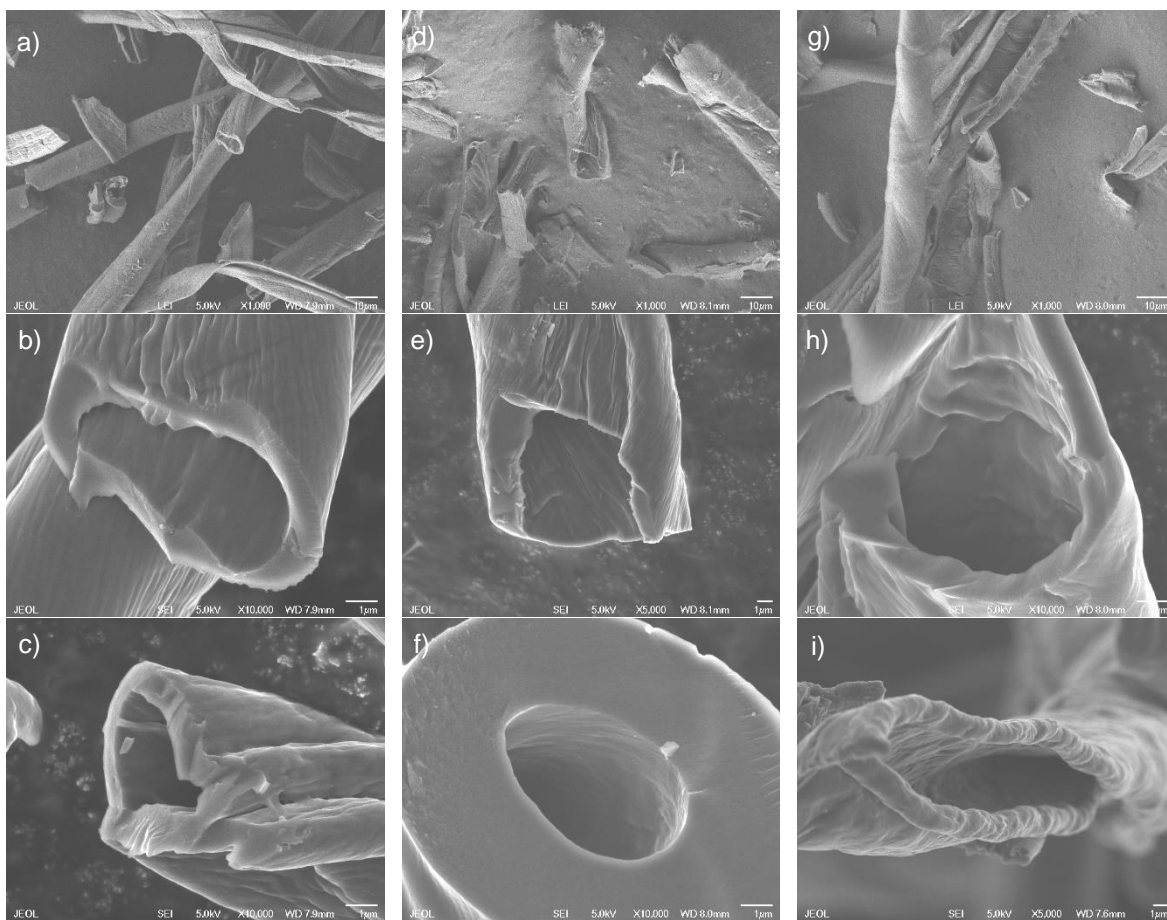


Figura 22 Fibras de carbono obtenidas mediante la pirólisis de fibras de algodón con tratamiento de ácido fosfórico 1.0 M a temperaturas de (a-c) 600, (d-f) 700 y (g-i) 800 °C.

Para las pruebas de adsorción se siguió el procedimiento de la ASTM F726-99, descrito anteriormente.

Las pruebas de adsorción se realizaron por triplicado, en la **Tabla 5** se condensan los resultados obtenidos para las fibras de carbono obtenidas a partir de la pirólisis de las fibras de algodón.

Tabla 5 Capacidad de adsorción para fibras huecas de carbono.

Tratamiento ácido	Temperatura de pirólisis (°C)	Q promedio (g/g)	Desviación estándar
Sin tratamiento ácido	600	58.63	0.594
	700	64.77	1.087
	800	47.49	1.042
Ácido fosfórico 0.5 M	600	17.23	1.194
	700	27.16	1.011
	800	25.65	1.929
Ácido fosfórico 1.0 M	600	3.230	0.255
	700	3.430	0.394
	800	20.13	0.449

La mejor capacidad de adsorción fue alcanzada por las fibras huecas de carbono obtenidas a partir de fibras de algodón sin tratamiento ácido y pirolizadas a 700 °C, como fue posible observar mediante los análisis de FTIR y DRX, la carbonización no fue completa, sin embargo, se lograron obtener fibras huecas de carbono con estructura gráfica, evitando la ruptura de las fibras. Además, estos materiales probaron ser hidrofóbicos, como se muestra en la Figura 23, por lo cual los materiales obtenidos mediante estas condiciones fueron elegidos para la formación de los aerogeles.

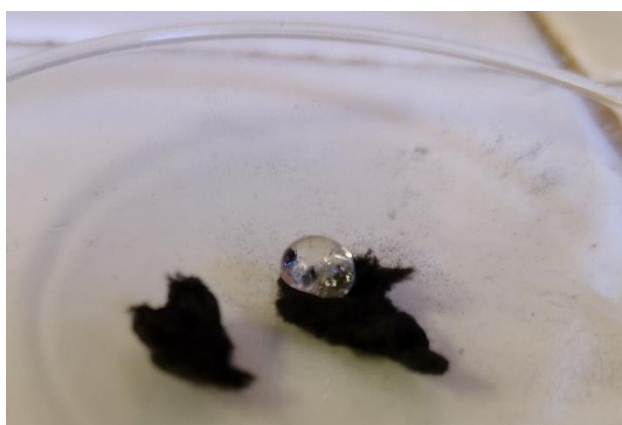


Figura 23 Fibras huecas de carbono obtenidas a partir de fibras de algodón sin tratamiento ácido y pirolizadas a 700 °C (lado izquierdo fibras/petróleo, lado derecho fibras/agua).

4.3 Síntesis de QDs de carbono

Los QDs de carbono, sintetizados de acuerdo a la metodología de la sección 3.3, se analizaron mediante FTIR, en la Figura 24 se aprecia el espectro obtenido, donde se observa una banda ancha centrada a 3389 cm^{-1} característica de la vibración de estiramiento de los grupos hidroxilo, a los 2935 cm^{-1} se encuentran las bandas de vibración de estiramiento de los enlaces C–H sp^2 y sp^3 , a los 1712 cm^{-1} se observa la banda que corresponde a la vibración de estiramiento del enlace C=O, a 1634 cm^{-1} la correspondiente a la vibración de estiramiento de los enlaces C=C aromáticos, entre $1157\text{-}1034\text{ cm}^{-1}$ se aprecian las bandas de vibración que se deben al estiramiento del enlace C–O y a 777 cm^{-1} se asigna a la vibración de estiramiento C–H aromático. Por el procedimiento empleado, los QDs se sintetizaron a través de los pasos de "polimerización" y "carbonización", en primer lugar, el ácido ascórbico se oxida, posteriormente se forman compuestos aromáticos y oligosacáridos, este es el paso de polimerización. La alta concentración de ácido ascórbico da como resultado la nucleación, donde los núcleos resultantes crecen por la difusión de solutos hacia las superficies de las partículas hasta que se alcanza el tamaño final. La obtención de bandas características de carbonos aromáticos a 1634 y 777 cm^{-1} , indican la aromatización mencionada en el proceso de síntesis, además, los grupos funcionales hidrófilos observados en el espectro son los principales responsables de la dispersión eficiente de los QDs en el agua. Estos resultados concuerdan con lo reportado por Javed *et al.* en 2019.⁴⁵

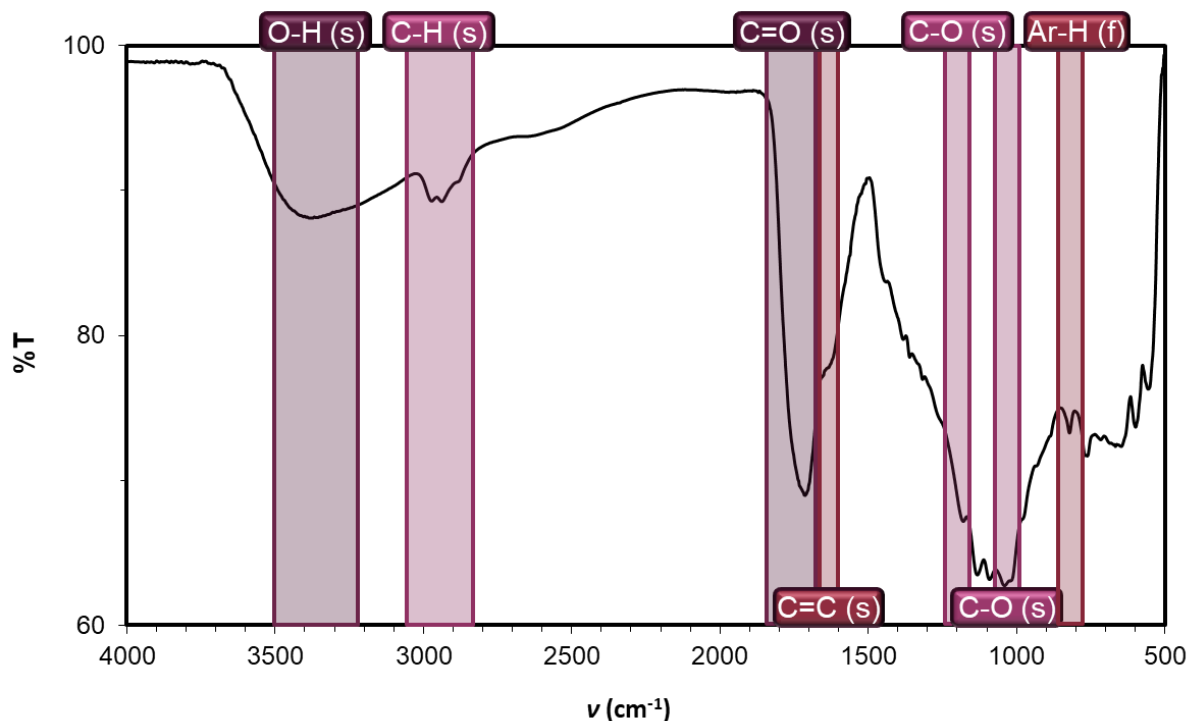


Figura 24 Espectro FTIR de QDs de carbono.

Se llevó a cabo la síntesis de los QDs de acuerdo a la metodología descrita anteriormente, sin embargo, mediante las micrografías SEM, mostradas en la Figura 25, se encontró que el producto obtenido eran nanopartículas de entre 60-130 nm aglomeradas en clusters de 0.12-0.8 μm para la síntesis realizada utilizando 1.5 ml de solución de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como catalizador, de entre 140-480 nm aglomeradas en clusters de 0.15-1.13 μm utilizando 2.0 ml de solución de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y de 90-440 nm aglomeradas en clusters de 0.35-1.3 μm utilizando 2.5 ml de solución de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Podemos observar que el tamaño de partícula se incrementó de acuerdo a la cantidad de catalizador utilizado, por lo cual se piensa que el tamaño de las partículas se va incrementando conforme se aumenta el tiempo de reacción y la cantidad de catalizador, debido a esto, se implementó un nuevo diseño de experimentos, el cual se muestra en la Tabla 6, mediante el cual se observará el efecto de la disminución de estas variables en el tamaño de partícula.

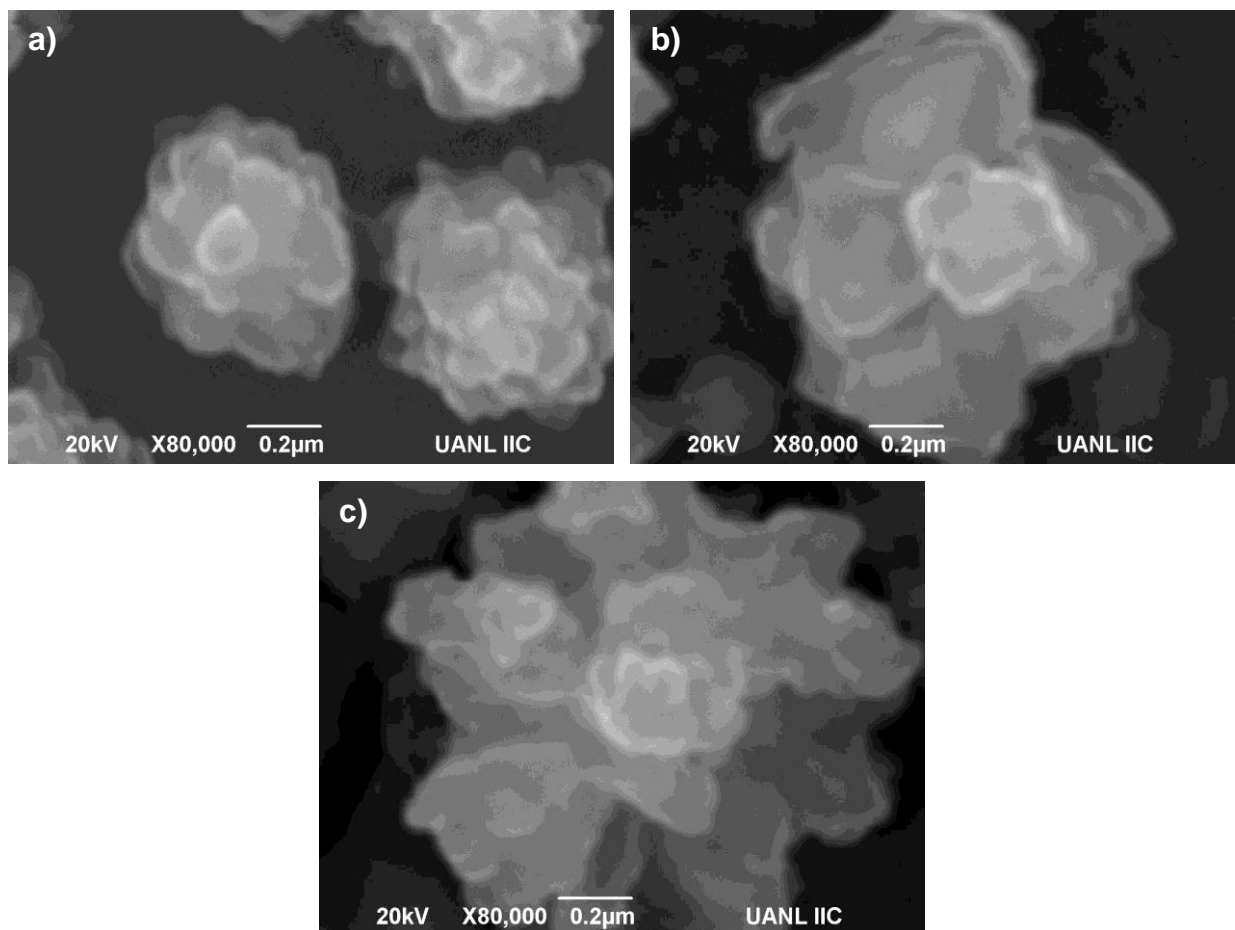


Figura 25 Micrografías SEM de productos de síntesis de QDs de carbono utilizando a) 1.5 ml, b) 2.0 ml y c) 2.5 ml de solución de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como catalizador.

Tabla 6 Nuevo diseño de experimentos QDs.

	Bajo	Medio	Alto
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.1 M (ml)	1.00	1.25	1.50
Tiempo (h)	1.0	1.5	2.0

Los QDs de carbono presentan la propiedad de luminiscencia, por lo cual se realizaron análisis de espectroscopía de fotoluminiscencia a los materiales obtenidos con los nuevos parámetros de síntesis, en los espectros de emisión de fotoluminiscencia (PL), mostrados en la Figura 26, podemos observar que, utilizando 1.50 ml de solución de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como catalizador, se obtiene una única banda de emisión en el espectro, lo cual es un comportamiento característico de los QDs de carbono, obteniéndose una

emisión máxima a 514 nm para un tiempo de reacción de 0.5 h, lo cual sugiere que estos materiales emiten en el verde.

Debido a los resultados obtenidos mediante la técnica de espectroscopía de fotoluminiscencia, se obtuvieron las micrografías para los materiales obtenidos utilizando 1.50 ml de solución de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como catalizador a tiempos de reacción de 0.5 y 1.0 h, las cuales se muestran en la Figura 27, donde se pueden apreciar, en ambos casos, clusters de alrededor de 290 nm, cuyo tamaño de partícula individual no se puede apreciar, lo cual podría habernos indicado la obtención de los QDs y que, debido a la resolución del instrumento no nos era posible determinar el tamaño de los mismos, sin embargo, mediante la técnica de EDXS, Figura 28, se obtuvo el mapeo elemental en el material obtenido con tiempo de reacción de 0.5 h, en el cual podemos observar que las partículas están compuestas principalmente de cobre, lo cual nos indica que, el producto secundario, producido debido a la presencia del catalizador no fue removido completamente durante la centrifugación y, en las micrografías de SEM, era este producto el que se estaba estudiando y no los QDs de carbono, esto debido a que el cobre es un material conductor, por lo cual se apreciará de una manera más brillante que un material de carbono, además, los QDs deben tener un tamaño máximo de 10 nm, un tamaño mucho menor que las nanopartículas de cobre, por lo tanto la presencia de estas últimas resaltarán más en las micrografías que los QDs de carbono, por consiguiente no se puede descartar la presencia de los QDs, sino que estos no se apreciaron debido a que resaltan más las nanopartículas de cobre, es decir, estas son más fáciles de observar en SEM.

Al identificar el cobre como el componente principal de los materiales observados mediante SEM, se podría explicar la presencia de las dos bandas de emisión en la mayoría de los espectros de emisión PL mostrados en la Figura 26. Una de las bandas podría obtenerse debido a la presencia de los QDs de carbono, los cuales, de acuerdo a la literatura, al ser excitadas a longitudes de onda entre 350-410 nm emiten a longitudes de onda de 421-540 nm¹¹⁴⁻¹¹⁹ y la otra debido a las nanopartículas de cobre, las cuales, de acuerdo a la literatura, al presentar un tamaño de 2-19 nm y ser excitadas a longitudes

de onda entre 325-373 nm emiten a longitudes de onda de 430-625 nm,¹²⁰⁻¹²³ lo cual concuerda con los resultados obtenidos en este trabajo.

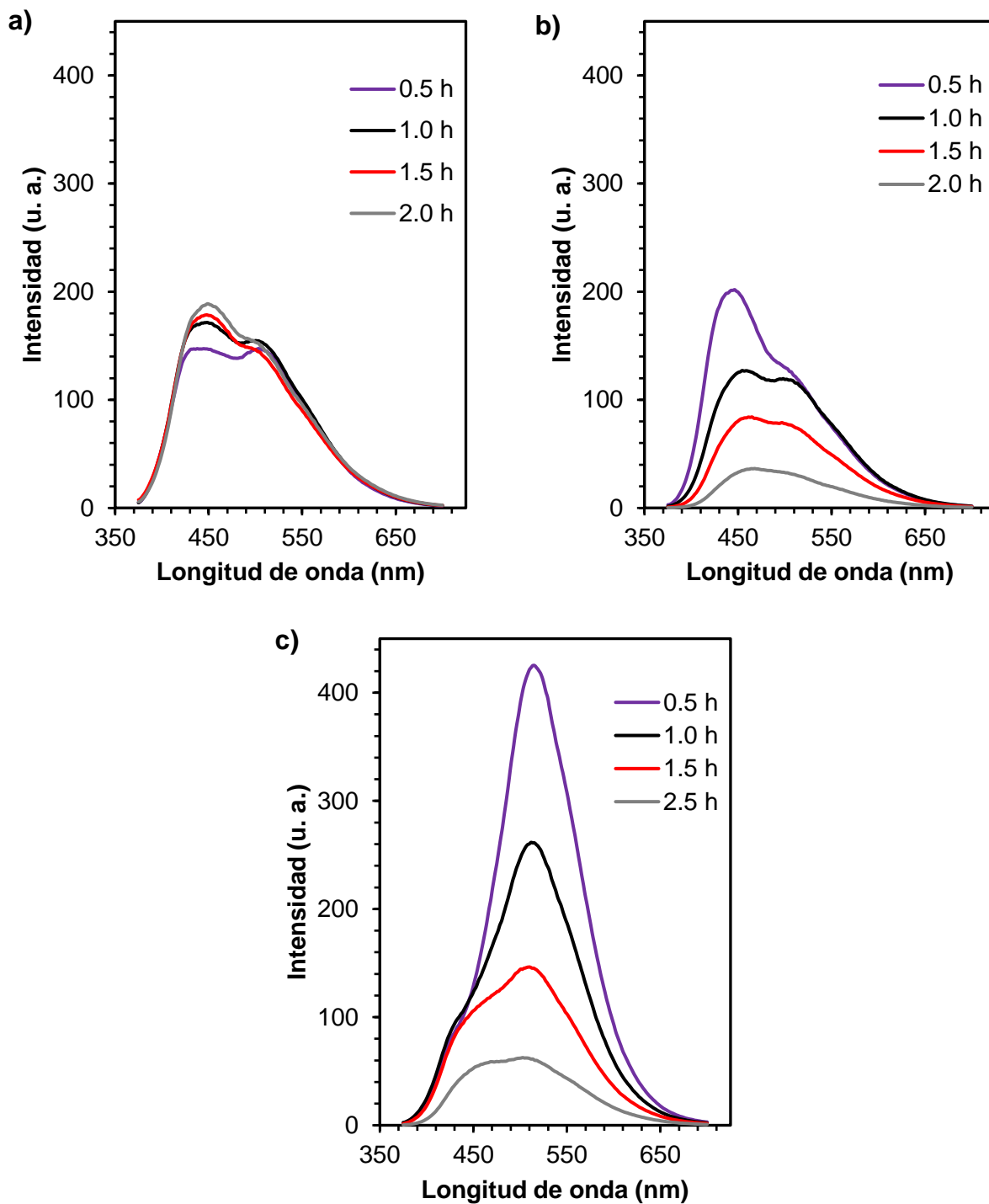


Figura 26 Espectros de emisión PL utilizando a) 1.00 ml, b) 1.25 ml y c) 1.50 ml de solución de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como catalizador ($\lambda_{\text{ex}}=371$ nm).

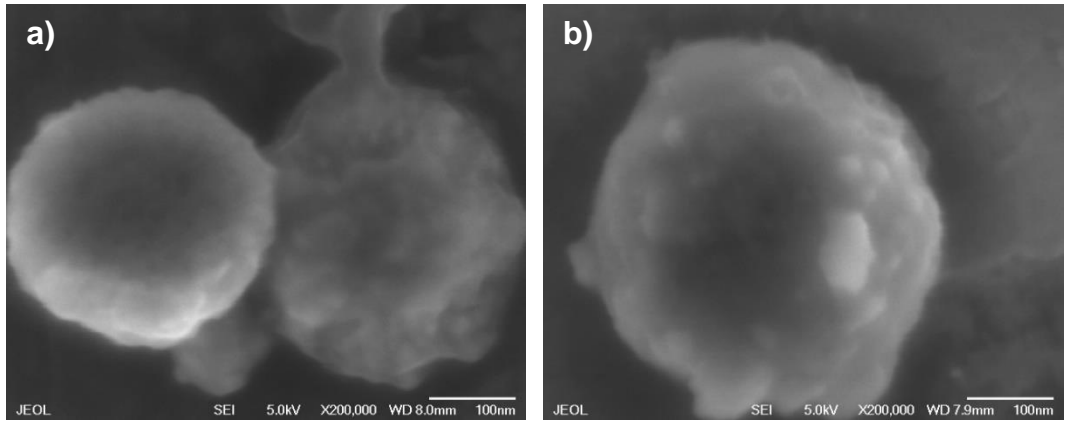


Figura 27 Micrografías SEM de productos de síntesis de QDs de carbono utilizando 1.5 ml de solución de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como catalizador con tiempos de reacción de a) 0.5 h y b) 1.0 h.

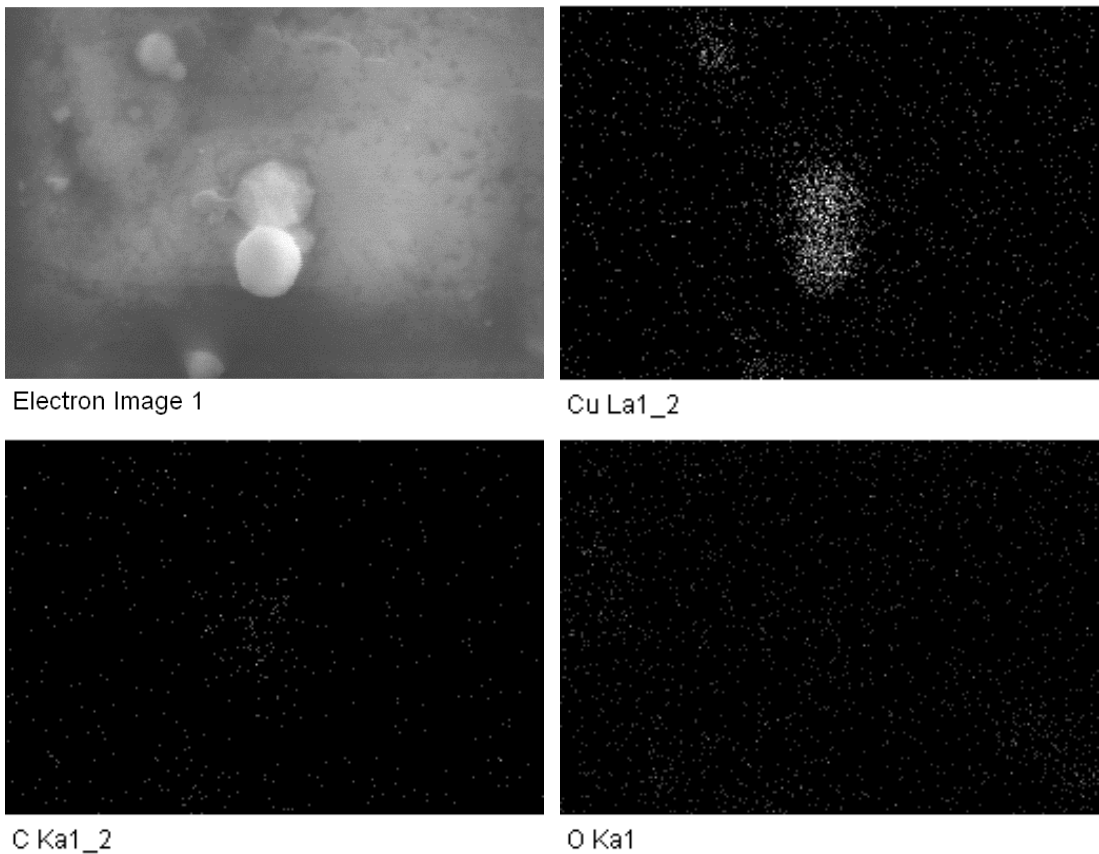


Figura 28 Micrografía de producto de síntesis de QDs de carbono utilizando 1.5 ml de solución de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como catalizador a 0.5 h y su mapeo elemental realizado con la técnica de EDXS.

Debido al problema que se presentó debido a la presencia del catalizador en la reacción, se llevaron a cabo pruebas en ausencia de este en la reacción. Se realizaron análisis de espectroscopía de fotoluminiscencia a estos materiales, en los espectros de emisión de fotoluminiscencia (PL), mostrados en la Figura 29, podemos observar que se obtiene una única banda de emisión en el espectro, lo cual, como se mencionó anteriormente, es un comportamiento característico de los QDs de carbono, obteniéndose una emisión máxima a 462 nm para un tiempo de reacción de 5.5 h, lo cual sugiere que estos materiales emiten en el azul, sin embargo, como era de esperarse se incrementaron los tiempos de reacción para la obtención de los QDs debido a la ausencia del catalizador.

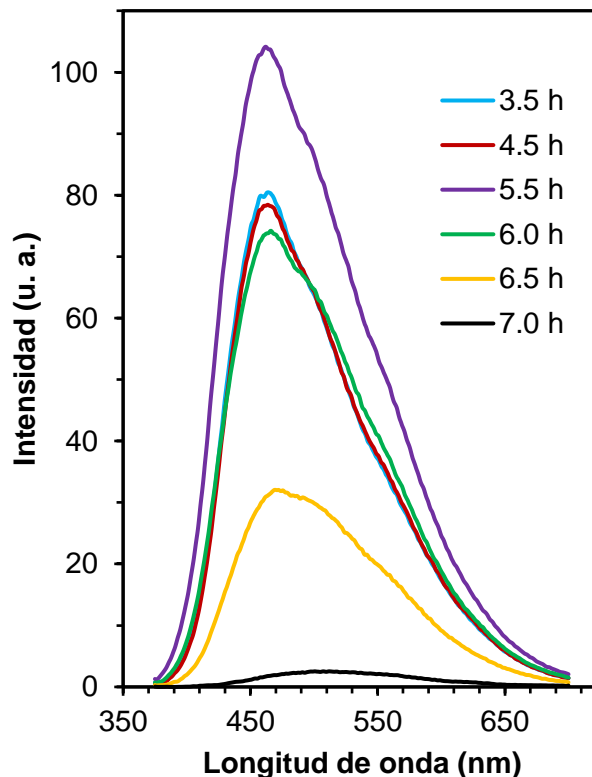


Figura 29 Espectros de emisión PL sin el uso de catalizador ($\lambda_{ex}=371$ nm).

Debido a los resultados obtenidos mediante la técnica de espectroscopía de fotoluminiscencia, se obtuvo la micrografía para el material obtenido a un tiempo de reacción de 5.5 h, la cual se muestra en la Figura 30, donde se pueden apreciar clusters de alrededor de 170 nm, cuyo tamaño de partícula individual no se puede apreciar.

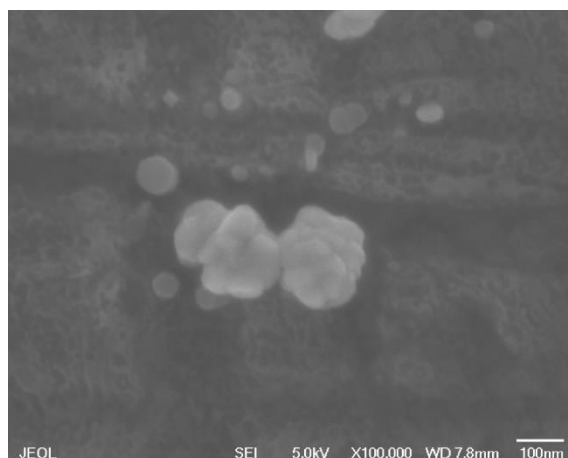


Figura 30 Micrográficas SEM del producto de síntesis de QDs de carbono sin el uso de catalizador.

4.4 Obtención de aerogeles

Previo a la liofilización los hidrogeles se dejaron en congelación (congelador convencional) durante 2 días. El proceso de liofilización se llevó a cabo a $-53\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 48 h.

Aerogel de Grafeno

El aerogel de grafeno (GA) se obtuvo a partir de la reacción de reducción del GO para la formación del hidrogel, el cual se liofilizó para la obtención de este material (Figura 31). El GA se analizó mediante FTIR, cuyo espectro se muestra en la Figura 32, donde se puede apreciar claramente la remoción de los grupos funcionales que estaban presentes en el GO, esto debido a la ausencia de las bandas características correspondientes a estos grupos funcionales.

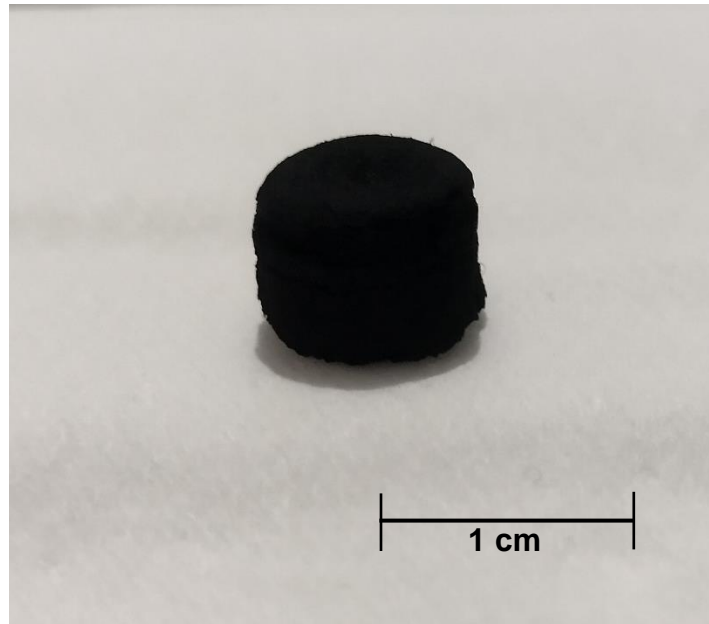


Figura 31 Aerogel de grafeno.

Es necesario resaltar la importancia de la reducción del GO, ya que mediante este proceso se lleva a cabo la formación del hidrogel producto de las interacciones π e hidrofóbicas en el rGO para dar lugar a una estructura tridimensional. Además, mediante este proceso se modifica la hidrofobicidad del GO, siendo este un material hidrofílico debido a la presencia de los grupos funcionales de oxígeno, por lo cual, al llevarse a cabo la reducción de este, se puede obtener el GA hidrofóbico debido a la remoción de estos grupos funcionales.

También se llevó a cabo el análisis de DRX para el GA, como se puede observar en la Figura 33 se presenta la señal de difracción a 26° en 2θ , correspondiente al plano (002). La distancia entre los planos (d) fue calculada por la ley de Bragg (Eq. 8), obteniéndose una d de 3.425 \AA . La disminución en la d obtenida por el GA en comparación con la del GO ($d = 7.68 \text{ \AA}$) es un indicativo de la reducción exitosa de este, ya que se debe a la remoción de los grupos funcionales oxigenados que estaban presentes entre las hojas del GO, siendo ahora la d del GA más cercana a la del grafito ($d = 3.37 \text{ \AA}$).

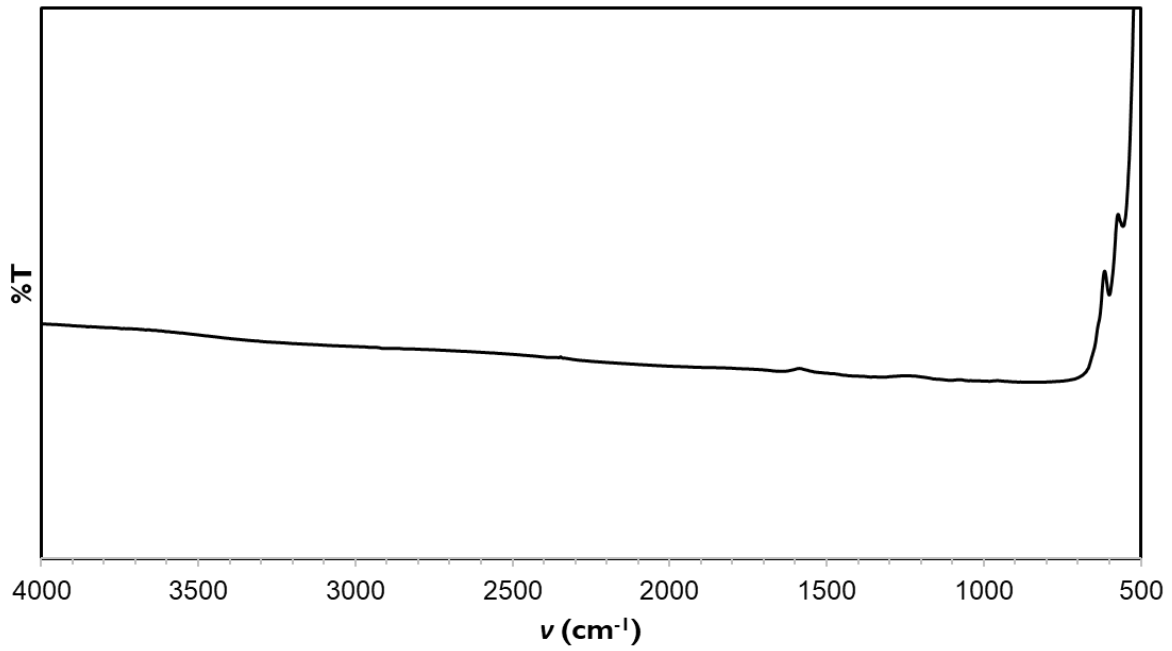


Figura 32 Espectro FTIR del aerogel de grafeno.

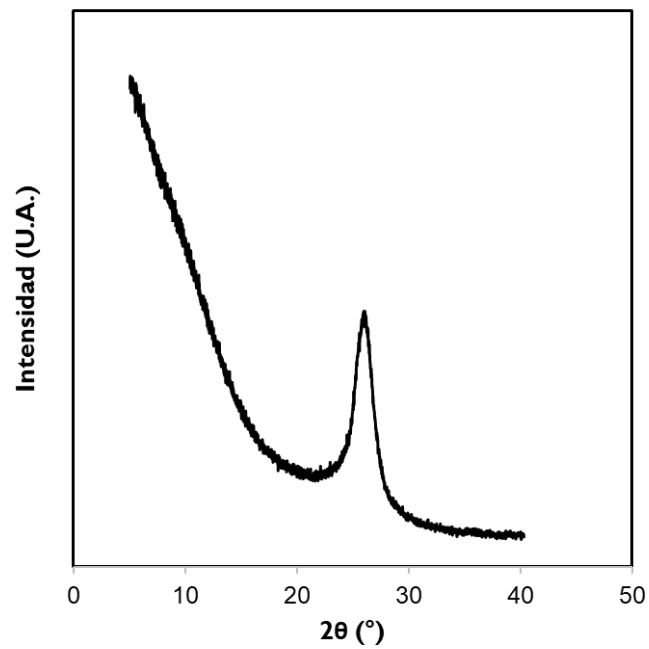


Figura 33 DRX del aerogel de grafeno.

Mediante SEM se obtuvieron las micrografías del GA, las cuales se muestran en la Figura 34, donde se puede observar una red tridimensional e interconectada compuesta de láminas de grafeno, las cuales están orientadas aleatoriamente, dando lugar a una estructura porosa.

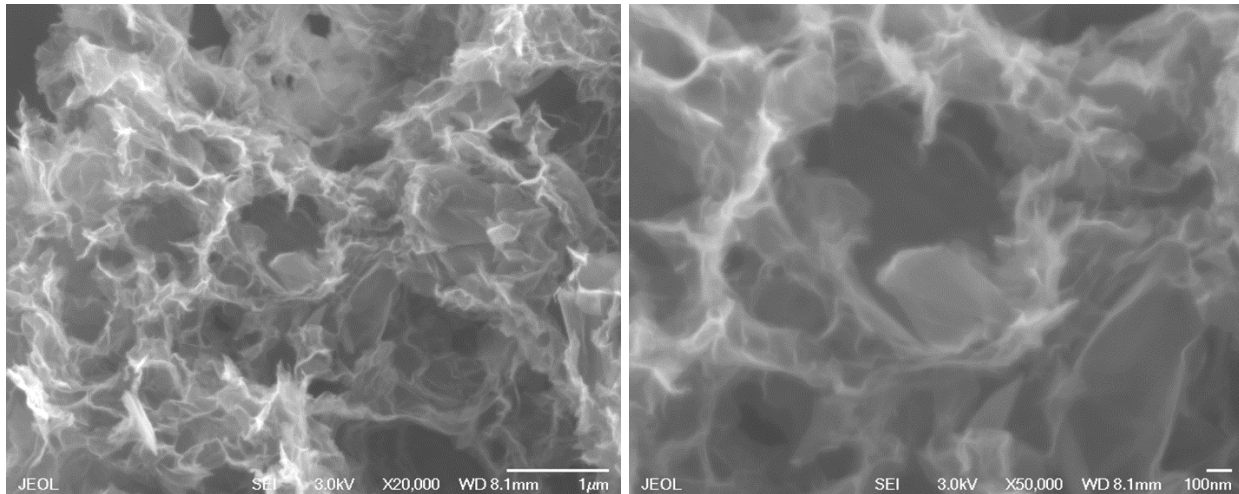


Figura 34 Micrografías SEM del aerogel de grafeno.

Mediante la técnica de fisisorción de nitrógeno se obtuvo la isoterma de adsorción-desorción para el GA, la cual se muestra en la Figura 35 a), donde podemos ver una isoterma tipo IV característica de materiales mesoporosos. Utilizando el método BET se calculó un área superficial de $153.248 \text{ m}^2/\text{g}$ y mediante el método BJH se obtuvo la distribución de tamaño de poro, la cual se muestra en la Figura 35 b), observándose que el material es predominantemente mesoporoso, con poros que tienen un radio entre 16.606 y 417.5792 \AA , con un radio de poro principal de 16.606 \AA .

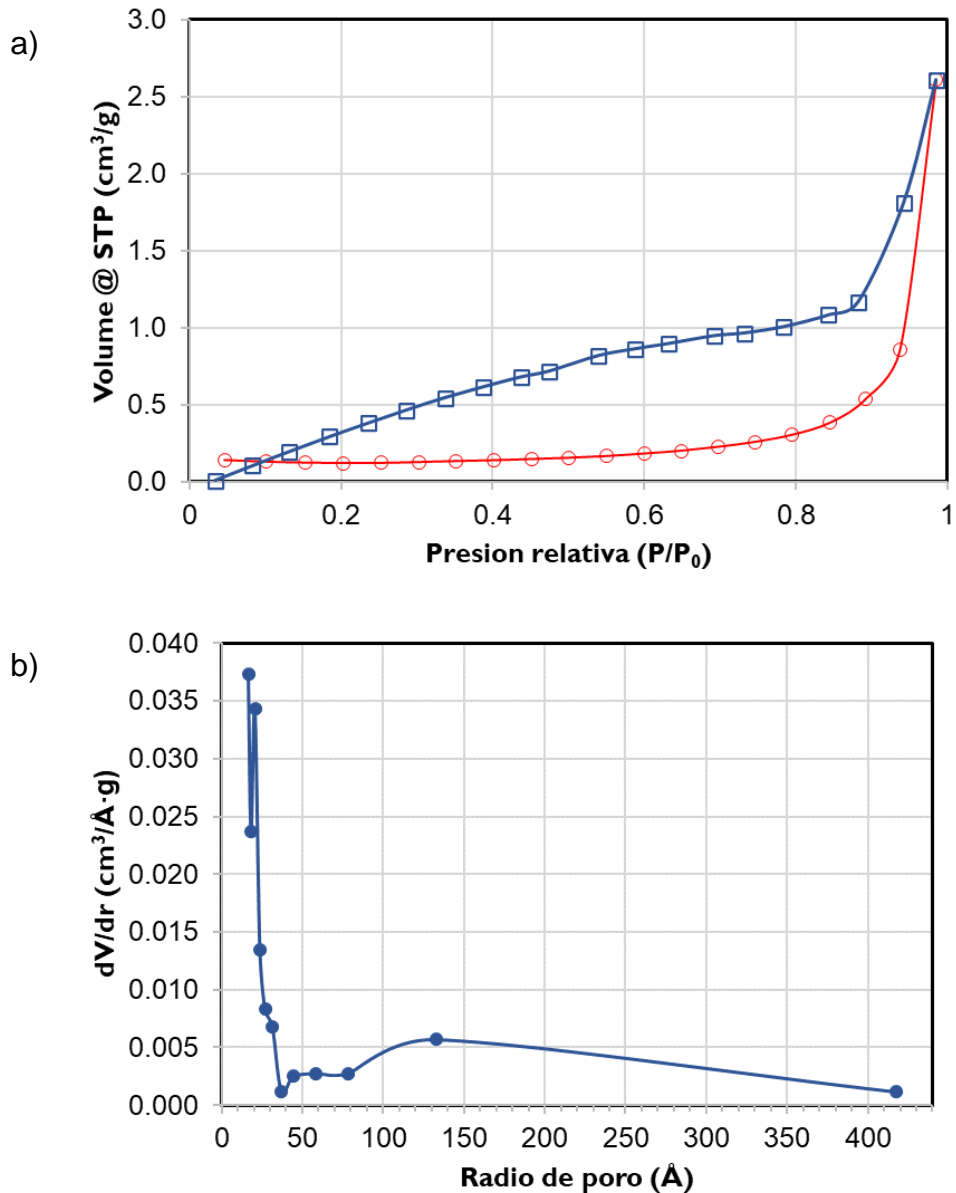


Figura 35 a) Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno y b) distribución de tamaño de poro del aerogel de grafeno.

Aerogeles de Grafeno/Fibras Huecas de Carbono

Los aerogeles de grafeno/fibras huecas de carbono obtenidos se analizaron mediante FTIR, cuyos espectros se muestran en la Figura 36, donde se puede observar claramente la ausencia de las bandas características correspondientes a grupos funcionales de oxígeno, lo que nos indica la reducción exitosa del GO, así como la carbonización de las

fibras de algodón, debido a la ausencia de los grupos funcionales característicos de la celulosa.

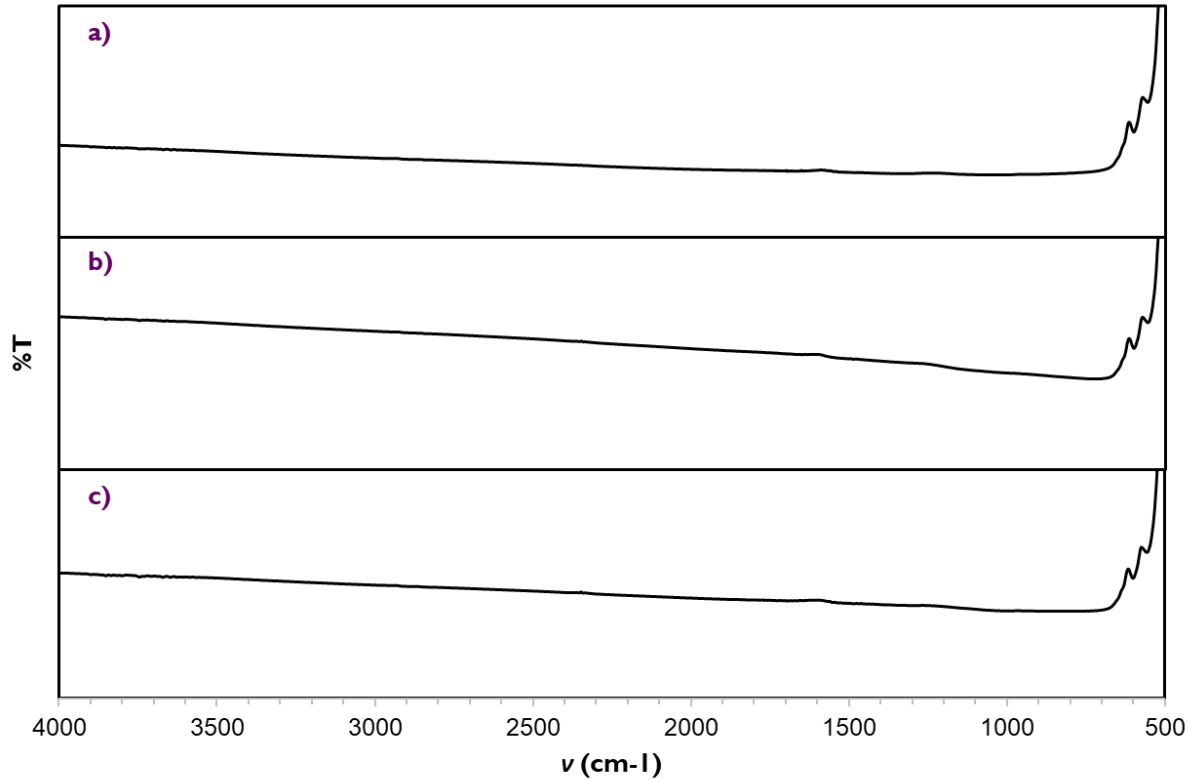


Figura 36 Espectro FTIR de los aerogeles de grafeno/fibras huecas de carbono con una relación de GO/CF (wt.) de a) 20, b) 10 y c) 6.6 para su síntesis.

También se llevó a cabo el análisis de DRX para los aerogeles de grafeno/fibras huecas de carbono, como se puede observar en la Figura 37 se presenta para todos los casos la señal de difracción correspondiente al plano (002), ubicada a 26° en 2θ , la señal de difracción correspondiente al plano (100) a 44.5° en 2θ y la señal de difracción correspondiente al plano (110) a 81.5° en 2θ , estas señales corresponden a una estructura gráfica.

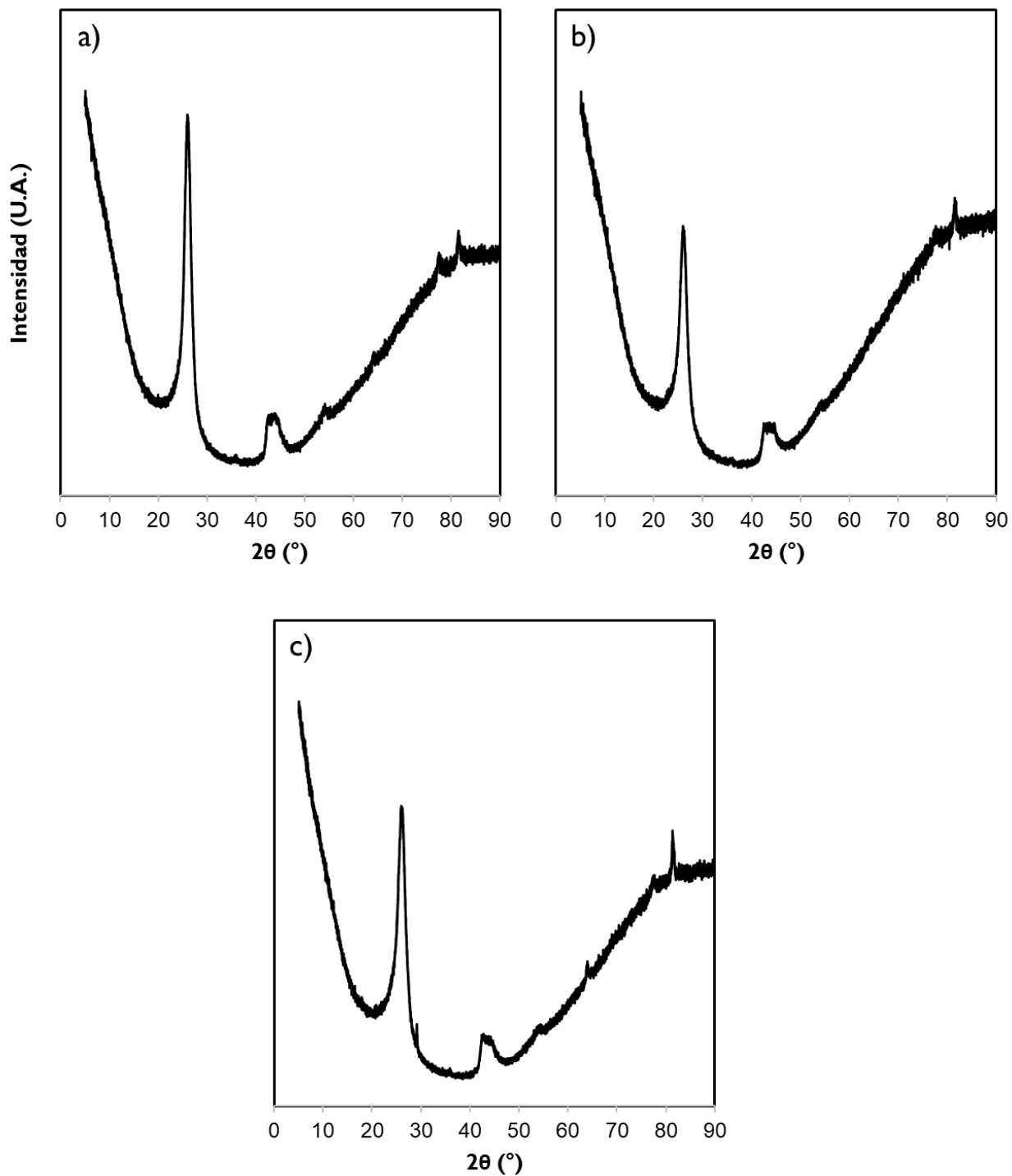


Figura 37 DRX de los aerogeles de grafeno/fibras huecas de carbono con una relación de GO/CF (wt.) de a) 20, b) 10 y c) 6.6 para su síntesis.

Igualmente se realizaron análisis SEM para obtener las micrografías de los aerogeles, las cuales se muestran en la Figura 38, donde se puede observar que en estos materiales se presenta una red tridimensional e interconectada compuesta de láminas de grafeno donde están embebidas las fibras huecas de carbono, tanto las láminas de grafeno como las fibras huecas de carbono están orientadas aleatoriamente, dando lugar a una estructura porosa.

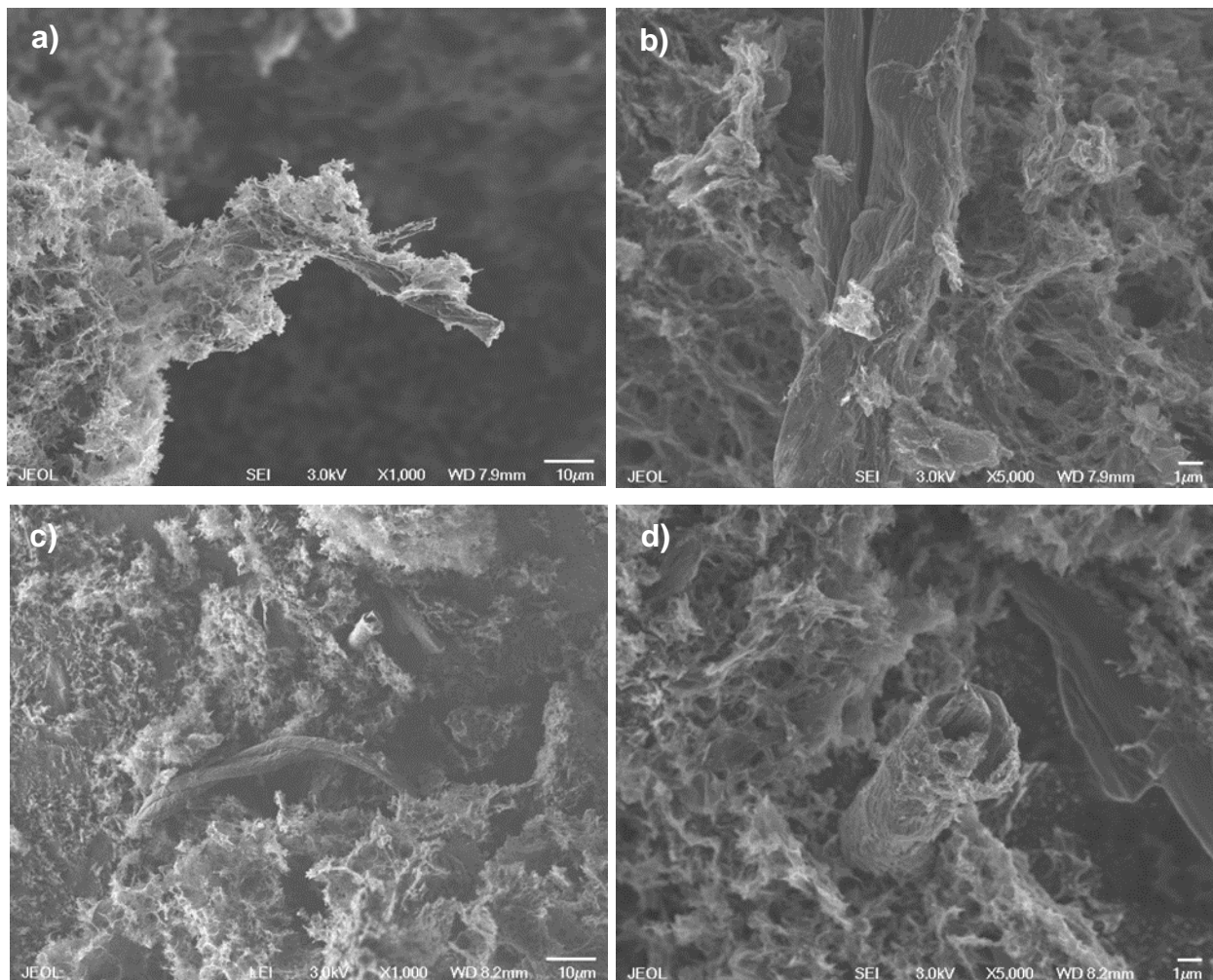


Figura 38 Micrografías SEM de los aerogeles de grafeno/fibras huecas de carbono con una relación de GO/CF (wt.) de a), b) 10 y c), d) 6.6 para su síntesis.

Mediante la técnica de fisisorción de nitrógeno se obtuvieron las isotermas de adsorción-desorción para los aerogeles de grafeno/fibras huecas de carbono, las cuales se muestran en la Figura 39 a) y Figura 40 a), para las muestras G-CF6 y G-CF10,

respectivamente, donde podemos observar isothermas tipo IV en ambos casos, las cuales son características de materiales mesoporosos. Utilizando el método BJH se obtuvieron las distribuciones de tamaño de poro, las cuales se muestran en la Figura 39 b) y Figura 40 b), observándose que estos materiales son predominantemente mesoporosos.

En la **Tabla 7** se presentan los resultados obtenidos de área superficial BET, radio de poro principal y volumen de poro total, tanto para las muestras G-CF6 y G-CF10, como para el GA y el aerogel de fibras huecas. Podemos observar que el área superficial se incrementa al añadir fibras huecas de carbono en una relación de GO/CF de 10 en la síntesis del material (G-CF10), en comparación con el GA prístino, sin embargo, el área superficial disminuye drásticamente al aumentar la relación de GO/CF a 6.6 en la síntesis del material (G-CF6), con esta relación el área superficial disminuye hasta ser más cercana al área superficial del aerogel de fibras huecas de carbono (CFA).

Tabla 7 Área superficial y porosidad de los del aerogeles de grafeno/fibras huecas de carbono

Nombre de la Muestra	Área BET (m²/g)	Volumen de poro total (cm³/g)	Radio de poro (Å)
GA	153.248	1.515	16.606
G-CF6	29.000	0.269	16.558
G-CF10	313.087	0.876	16.496
CFA	12.568	0.003	16.448

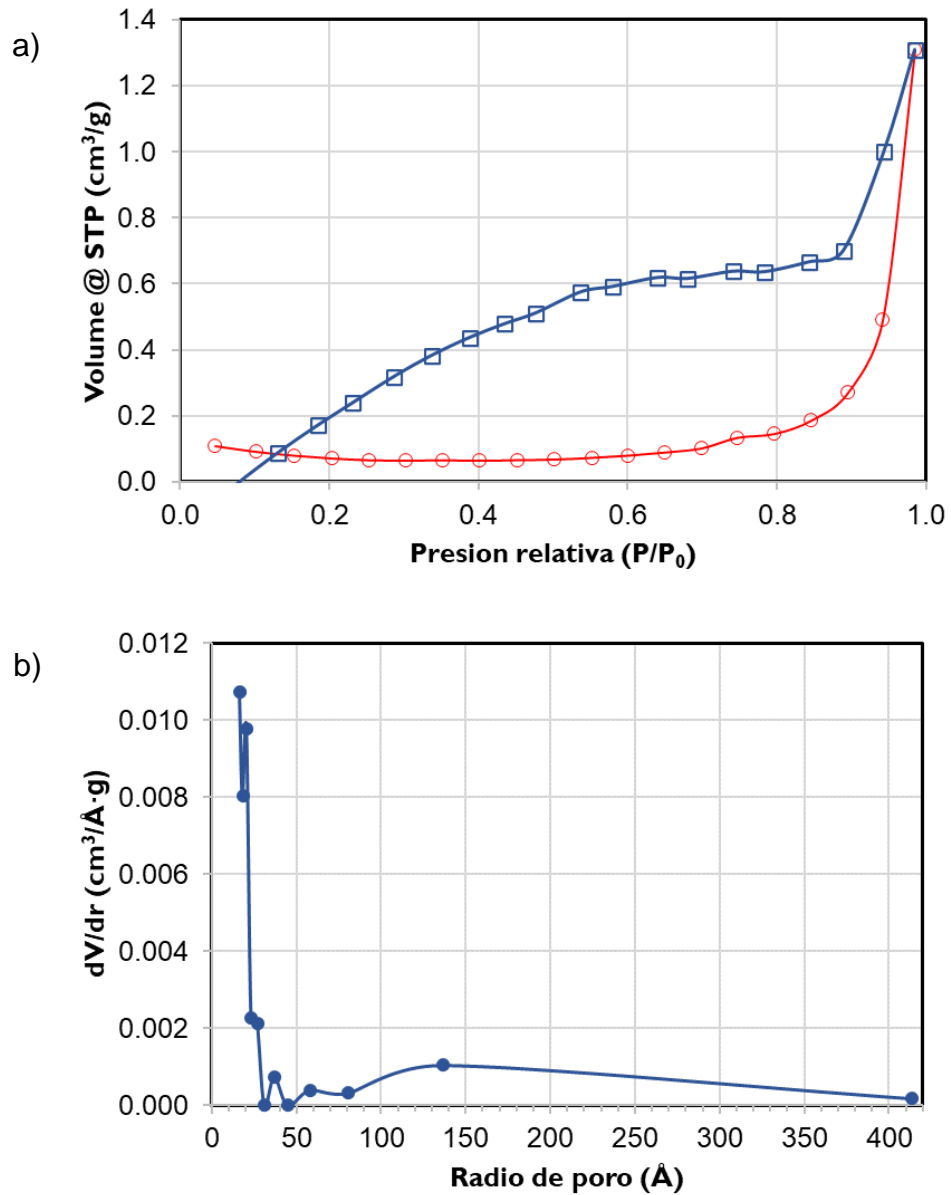


Figura 39 a) Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno y b) distribución de tamaño de poro del aerogel de grafeno/fibras huecas de carbono con una relación de GO/CF (wt.) de 6.6 para su síntesis.

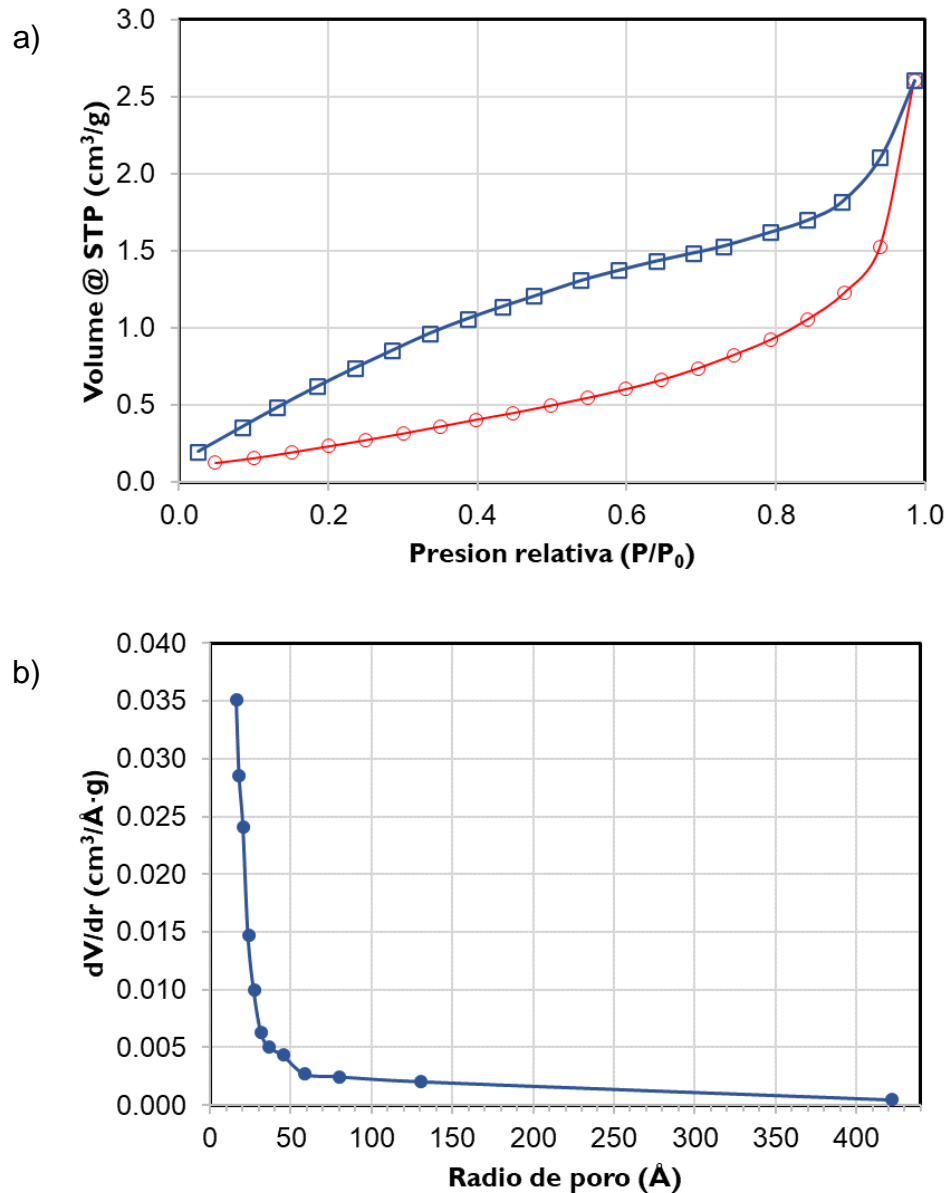


Figura 40 a) Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno y b) distribución de tamaño de poro del aerogel de grafeno/fibras huecas de carbono con una relación de GO/CF (wt.) de 10 para su síntesis.

Aerogeles de Grafeno/Puntos Cuánticos de Carbono

Los aerogeles de grafeno/QDs de carbono obtenidos se analizaron mediante FTIR, cuyos espectros se muestran en la Figura 41, donde se puede observar claramente la ausencia de las bandas características correspondientes a grupos funcionales de oxígeno, lo que

nos indica la reducción exitosa del GO, además se eliminaron los grupos funcionales que estaban presentes en los QDs de carbono.

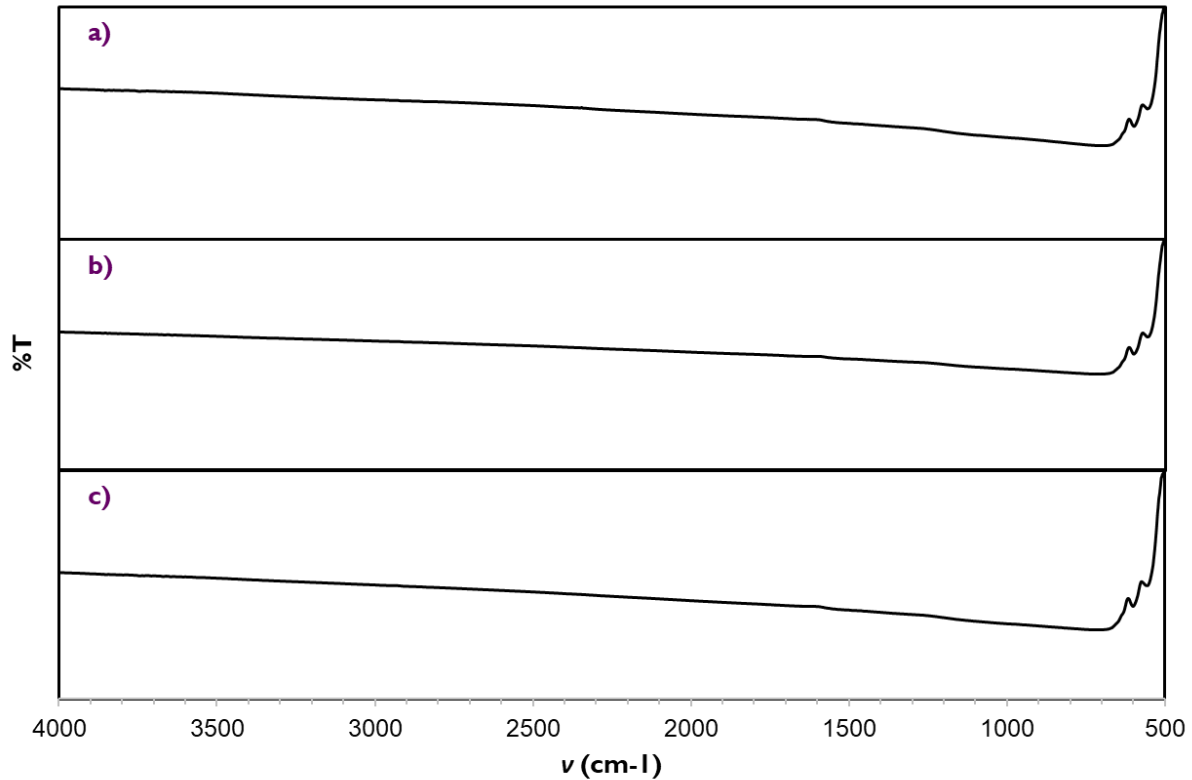


Figura 41 Espectro FTIR de los aerogeles de grafeno/QDs de carbono con una relación de solución de QDs:Agua (V/V) de a) 50:50, b) 75:25 y c) 100:0 para su síntesis.

También se llevó a cabo el análisis de DRX para los aerogeles de grafeno/QDs de carbono, como se puede observar en la Figura 42 se presenta para todos los casos la señal de difracción correspondiente al plano (002), ubicada a 26° en 2θ , la señal de difracción correspondiente al plano (100) a 44.5° en 2θ y la señal de difracción correspondiente al plano (110) a 81.5° en 2θ , las cuales son características de una estructura gráfica

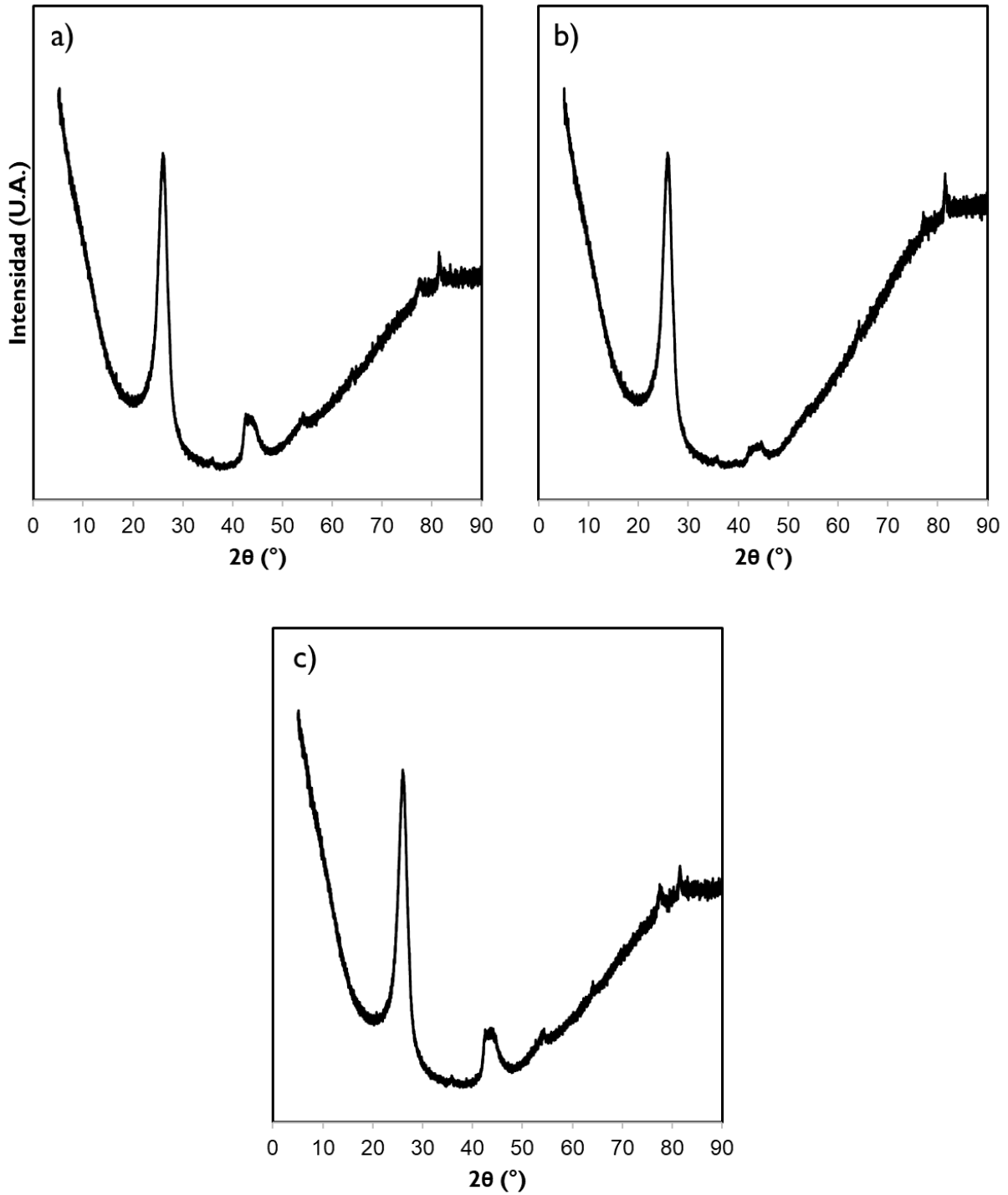


Figura 42 DRX de los aerogeles de grafeno/QDs de carbono con una relación de solución de QDs:Agua (V/V) de a) 50:50, b) 75:25 y c) 100:0 para su síntesis.

También se realizaron análisis SEM para obtener las micrografías de los aerogeles, las cuales se muestran en la Figura 43, donde se puede observar que en estos materiales se presenta una estructura porosa conformada por una red tridimensional e interconectada compuesta de láminas de grafeno, las cuales están orientadas aleatoriamente, para estos materiales se formaron aglomeraciones de QDs de carbono, es decir, no se logró una dispersión homogénea de los mismos sobre las hojas del grafeno.

Mediante la técnica de fisisorción de nitrógeno se obtuvieron las isothermas de adsorción-desorción para los aerogeles de grafeno/QDs de carbono, las cuales se muestran en la Figura 44 a) y Figura 45 a), para las muestras G-QD75 y G-QD100, respectivamente, donde podemos observar isothermas tipo IV en ambos casos, las cuales son características de materiales mesoporosos. Utilizando el método BJH se obtuvieron las distribuciones de tamaño de poro, las cuales se muestran en la Figura 44 b) y Figura 45 b), observándose que estos materiales son predominantemente mesoporosos.

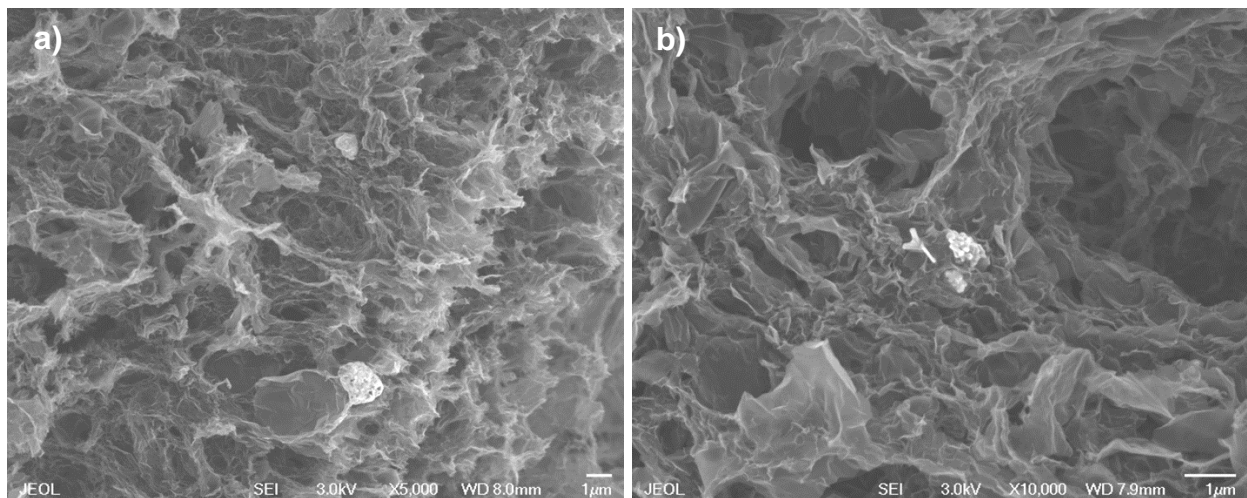


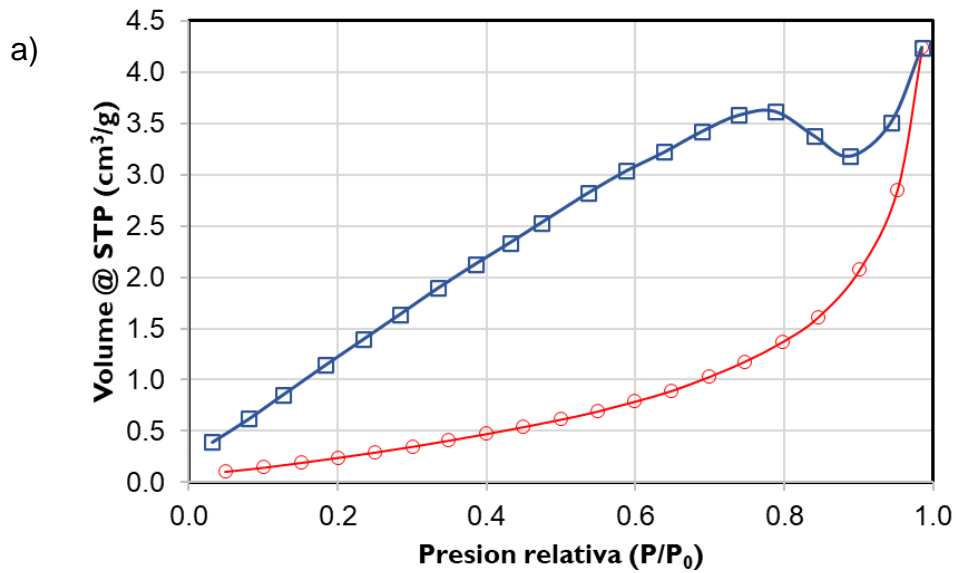
Figura 43 Micrografías SEM de los aerogeles de grafeno/QDs de carbono con una relación de solución de QDs:Agua (V/V) de a) 75:25 y b) 100:0 para su síntesis.

En la Tabla 8 se presentan los resultados obtenidos de área superficial BET, radio de poro principal y volumen de poro total, tanto para las muestras G-QD75 y G-QD100, como para el GA. Podemos observar que el área superficial se incrementa en gran medida al añadir los QDs de carbono, para la muestra G-QD75 se incrementa el área superficial un

108% con respecto al área superficial del GA y para la muestra G-QD100 se incrementa el área superficial un 95% con respecto al área superficial del GA.

Tabla 8 Área superficial y porosidad de los del aerogeles de grafeno/QDs de carbono

Nombre de la Muestra	Área BET (m ² /g)	Volumen de poro total (cm ³ /g)	Radio de poro (Å)
GA	153.248	1.515	16.606
G-QD75	319.509	1.364	16.420
G-QD100	299.077	0.384	16.494



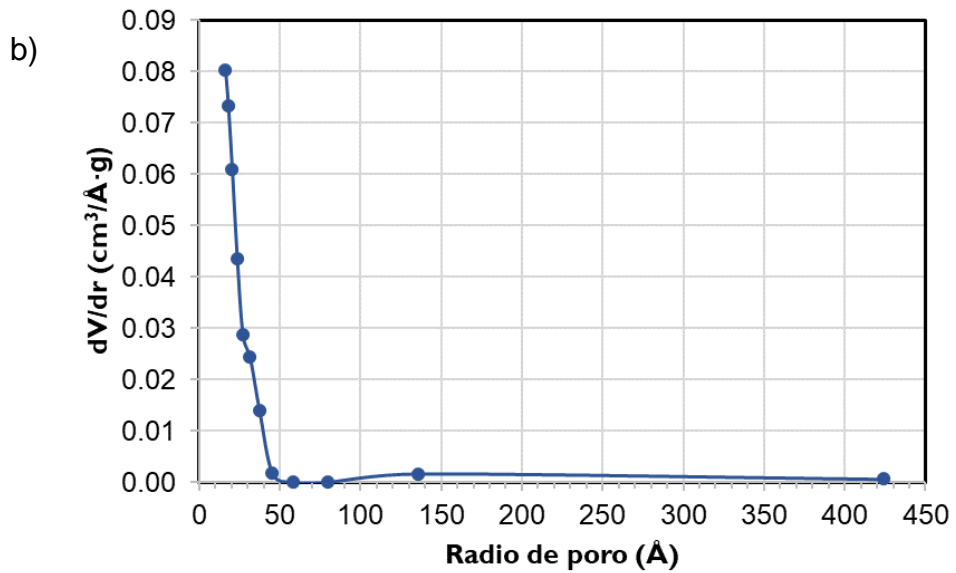


Figura 44 a) Isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno y b) distribución de tamaño de poro del aerogel de grafeno/QDs de carbono con una relación de solución de QDs:Agua (V/V) de 75:25 para su síntesis.

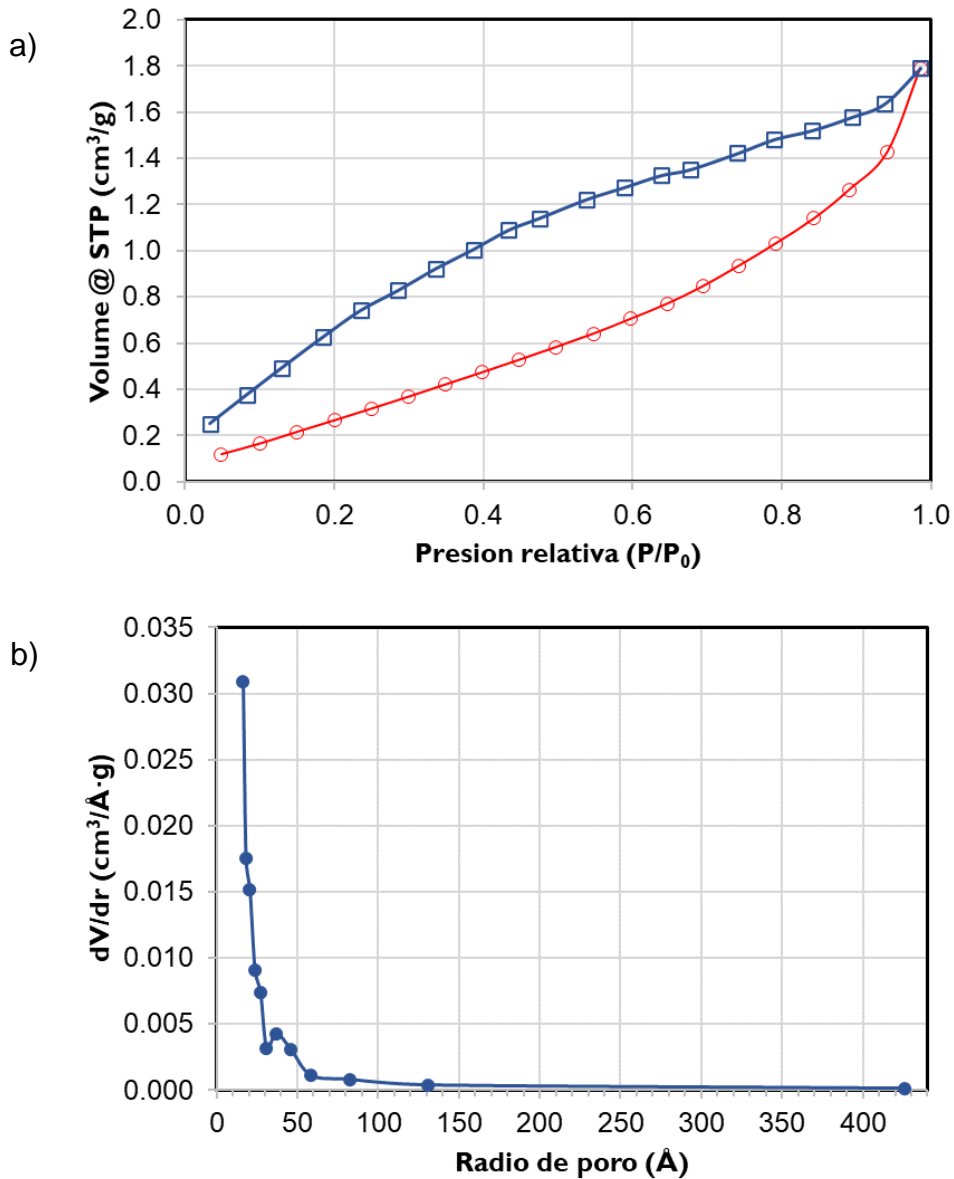


Figura 45 a) Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno y b) distribución de tamaño de poro del aerogel de grafeno/QDs de carbono con una relación de solución de QDs:Agua (V/V) de 100:0 para su síntesis.

Aerogeles de Fibras Huecas de Carbono/Puntos Cuánticos de Carbono

Los aerogeles de fibras huecas de carbono/QDs obtenidos se analizaron mediante FTIR, cuyos espectros se muestran en la Figura 46, donde se puede observar claramente la ausencia de las bandas correspondientes a los grupos funcionales característicos de la

celulosa, lo cual nos indica la carbonización de las fibras de algodón, además se eliminaron los grupos funcionales que estaban presentes en los QDs de carbono.

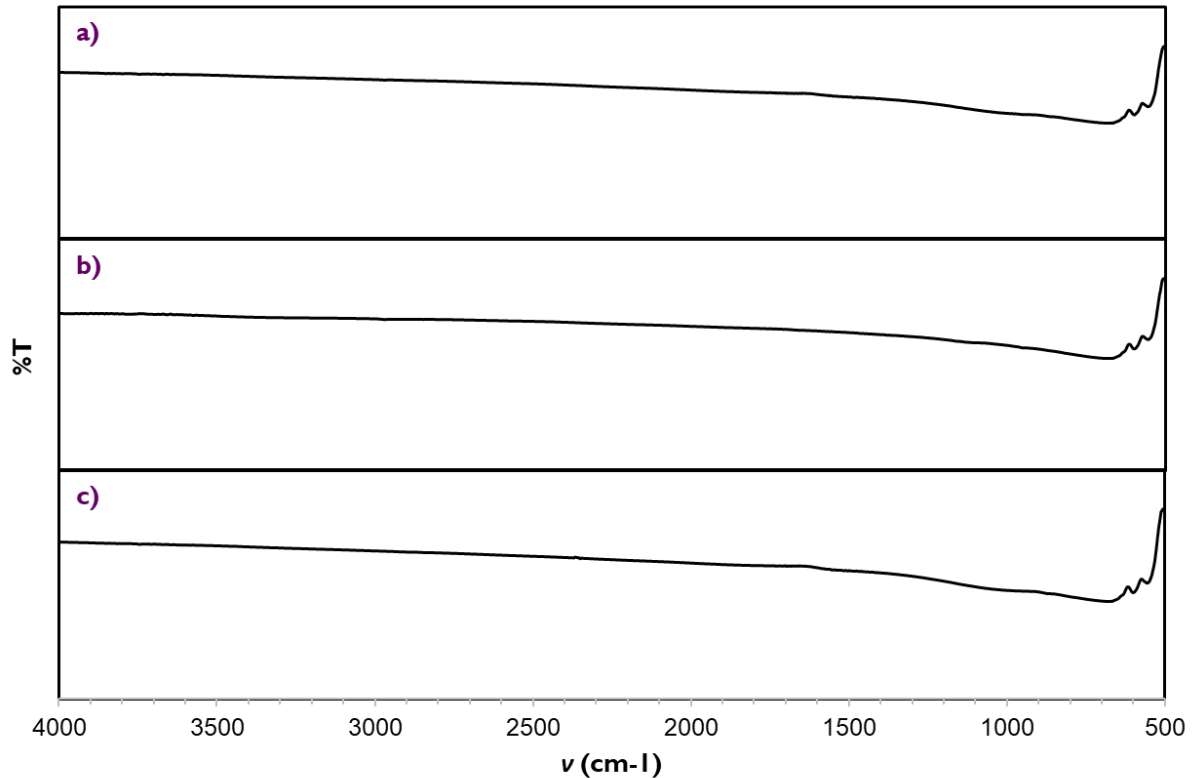


Figura 46 Espectro FTIR de los aerogeles de fibras huecas de carbono/QDs de carbono con una relación de solución de QDs:Agua (V/V) de a) 50:50, b) 75:25 y c) 100:0 para su síntesis.

También se llevó a cabo el análisis de DRX para los aerogeles de fibras huecas de carbono/QDs de carbono, como se puede observar en la Figura 47 se presenta para todos los casos la señal de difracción a correspondiente al plano (002), ubicada a 23.5° en 2θ , la señal de difracción a correspondiente al plano (100) a 44.4° en 2θ y la señal de difracción a correspondiente al plano (110) a 81.6° en 2θ , estas señales son características de una estructura gráfica.

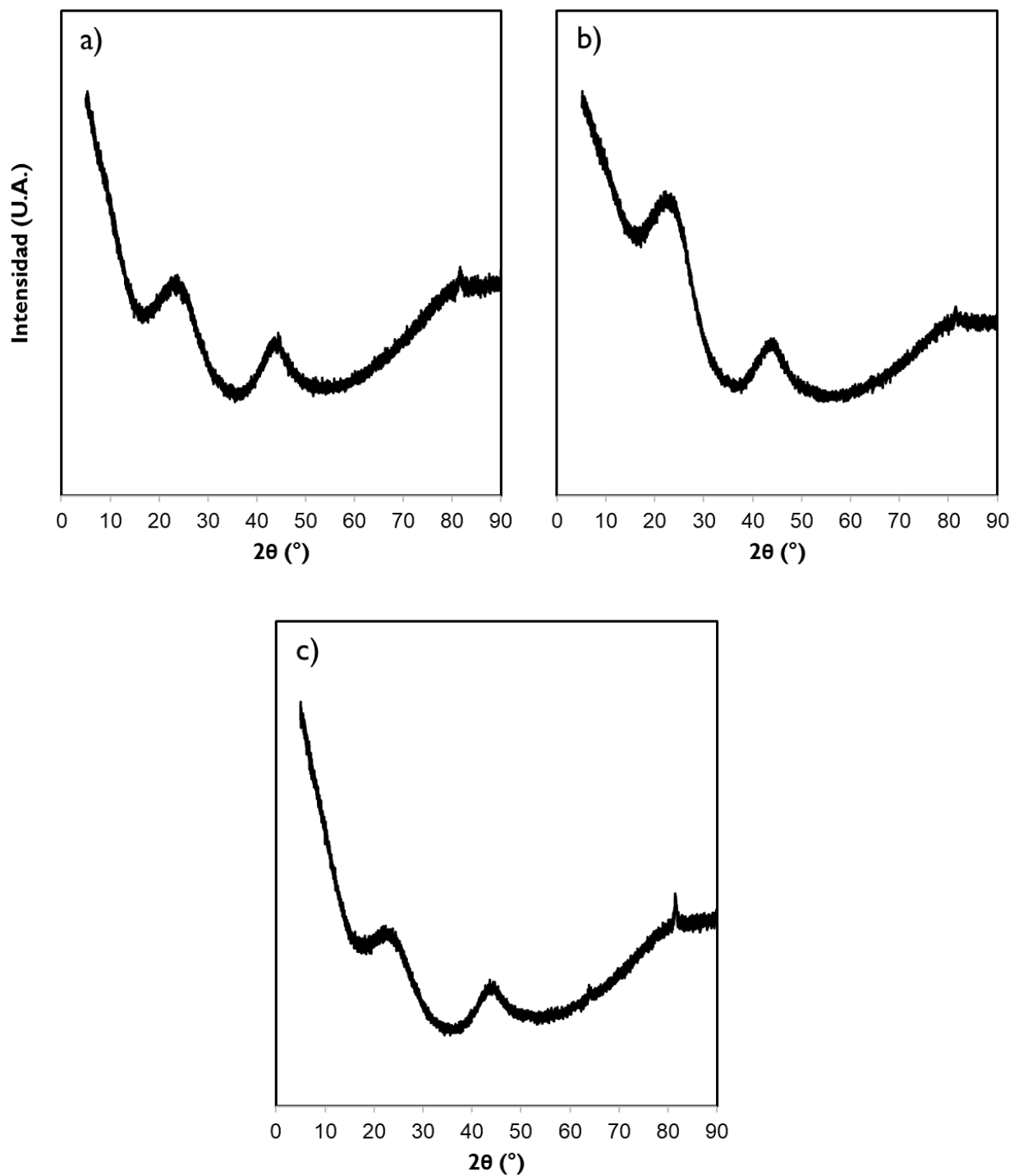


Figura 47 DRX de los aerogeles de fibras huecas de carbono/QDs de carbono con una relación de solución de QDs:Agua (V/V) de a) 50:50, b) 75:25 y c) 100:0 para su síntesis.

También se realizaron análisis SEM para obtener las micrografías de los aerogeles, las cuales se muestran en la Figura 48, donde se puede observar que en estos materiales se presenta una estructura porosa conformada por una red tridimensional e interconectada compuesta de fibras huecas de carbono, las cuales están orientadas aleatoriamente, para estos materiales se puede observar que los QDs de carbono se dispersaron en toda la superficie de las fibras, sin embargo, para la muestra CF-QD75 se presentan aglomeraciones de gran tamaño de QDs, esto debido al aumento en la concentración de QDs en la solución empleada durante la síntesis de este material, en cambio, la muestra CF-QD50, presenta pequeños clusters de QDs de carbono, pero se nota una mejor distribución de los mismos en toda la superficie de las fibras.

Mediante la técnica de fisisorción de nitrógeno se obtuvieron las isotermas de adsorción-desorción para los aerogeles de fibras huecas de carbono/QDs de carbono, las cuales se muestran en la Figura 49 a) y Figura 50 a), para las muestras CF-QD50 y CF-QD100, respectivamente, donde podemos observar isotermas tipo IV en ambos casos, las cuales son características de materiales mesoporosos. Utilizando el método BJH se obtuvieron las distribuciones de tamaño de poro, las cuales se muestran en la Figura 49 b) y Figura 50 b), observándose que estos materiales son predominantemente mesoporosos.

En la Tabla 9 se presentan los resultados obtenidos de área superficial BET, radio de poro principal y volumen de poro total, tanto para las muestras CF-QD50 y CF-QD100, como para el aerogel de fibras huecas de carbono (CF). Podemos observar que el área superficial se incrementa en gran medida al añadir los QDs de carbono para la muestra CF-QD50, esta área superficial disminuye en un 35% al incrementar la cantidad de QDs para la muestra CF-QD100, lo cual puede deberse a los clusters presentes de QDs y a una distribución poco uniforme de los mismos en las fibras.

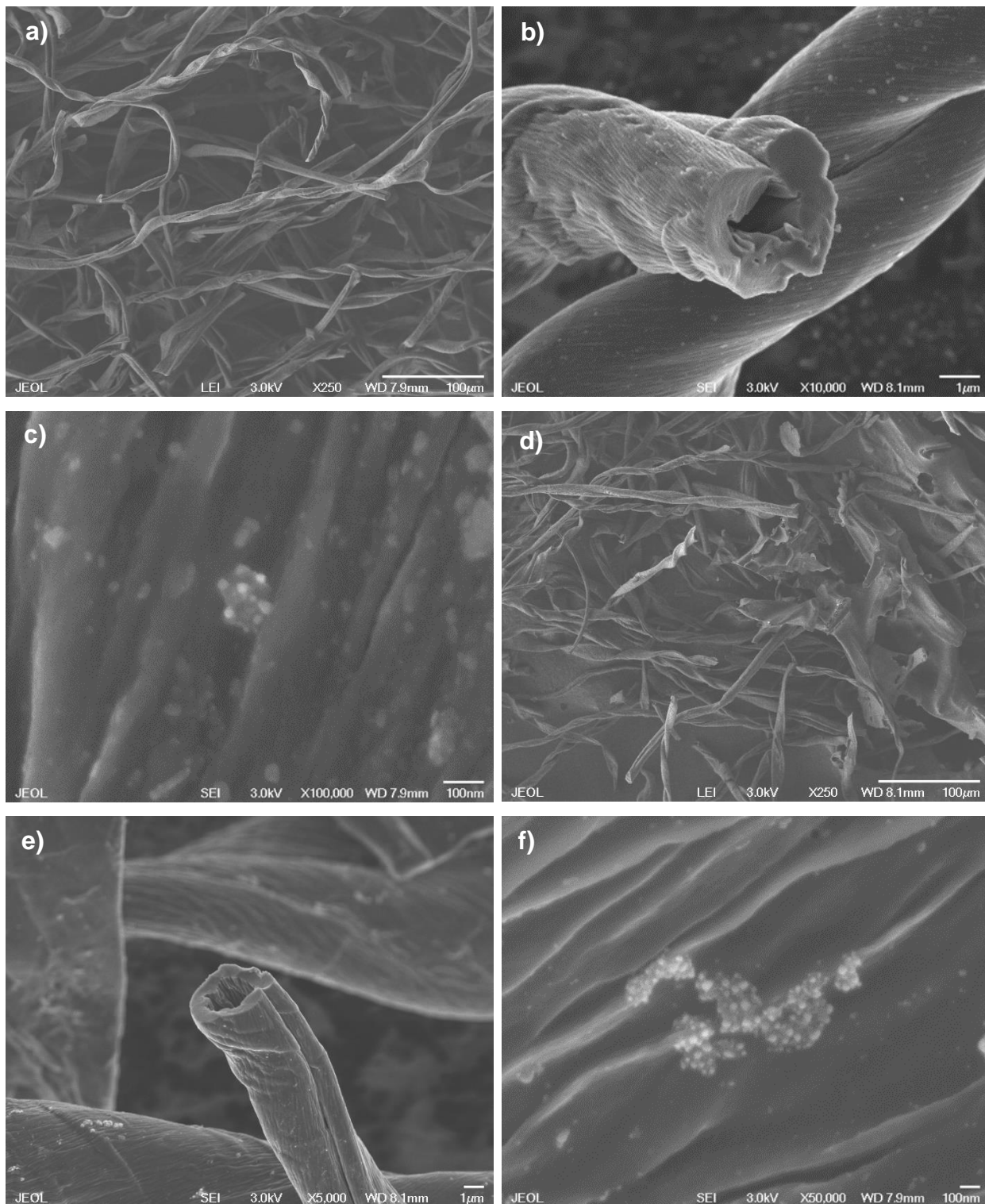


Figura 48 Micrografías SEM de los aerogelos de fibras huecas de carbono/QDs de carbono con una relación de solución de QDs:Agua (V/V) de a), b) y c) 50:50 y d), e) y f) 75:25 para su síntesis.

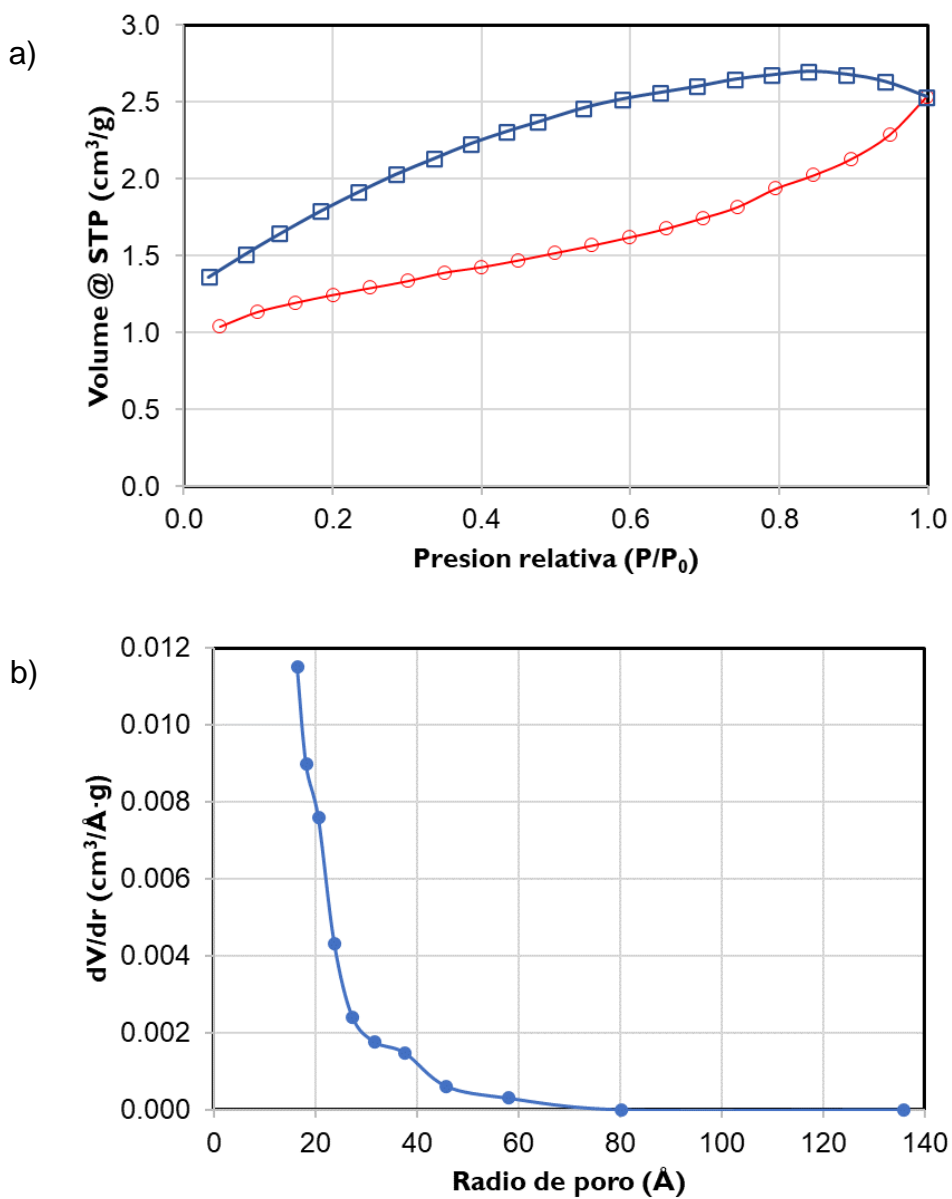


Figura 49 a) Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno y b) distribución de tamaño de poro del aerogel de fibras huecas de carbono/QDs de carbono con una relación de solución de QDs:Agua (V/V) de 50:50 para su síntesis.

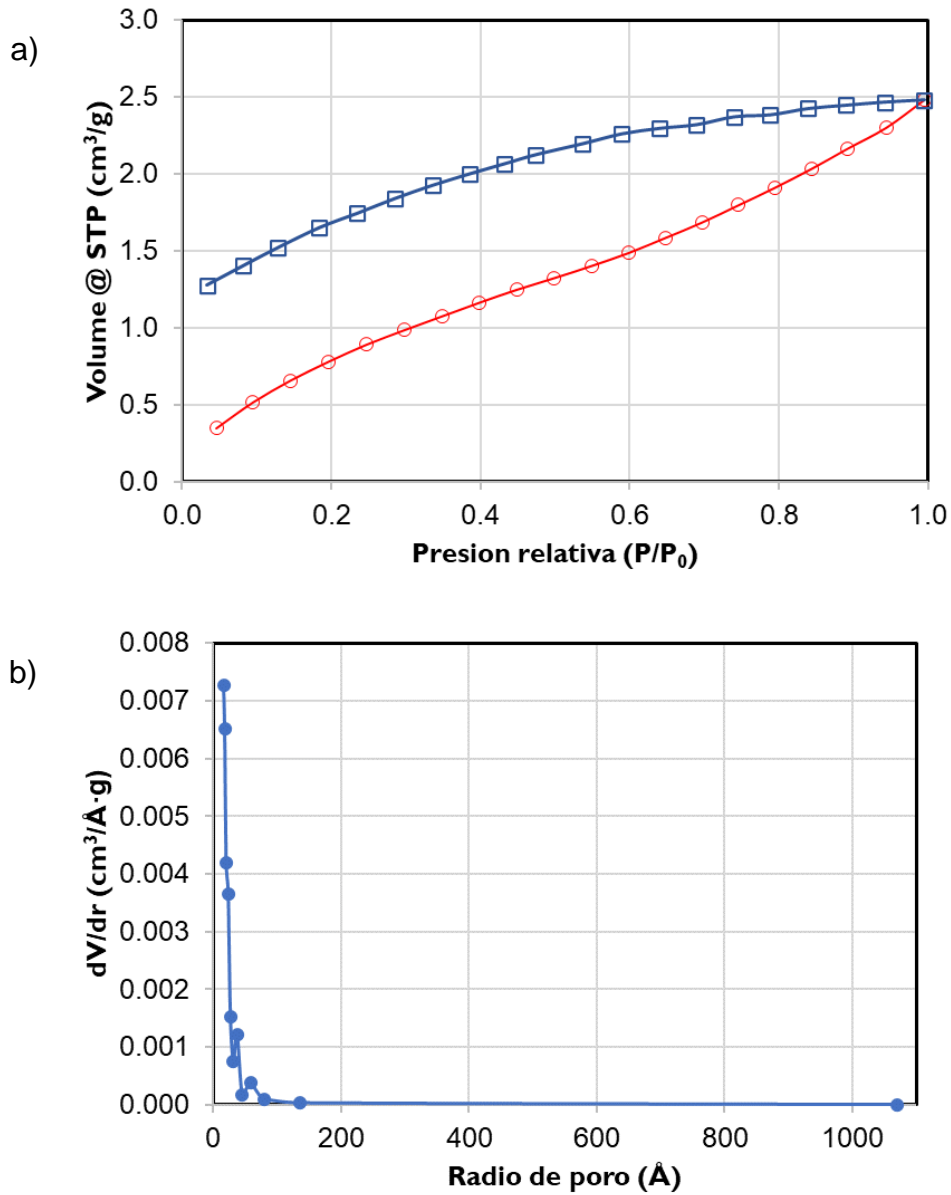


Figura 50 a) Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno y b) distribución de tamaño de poro del aerogel de fibras huecas de carbono/QDs de carbono con una relación de solución de QDs:Agua (V/V) de 100:0 para su síntesis.

Tabla 9 Área superficial y porosidad de los del aerogeles de fibras huecas de carbono/QDs de carbono

Nombre de la Muestra	Área BET (m²/g)	Volumen de poro total (cm³/g)	Radio de poro (Å)
CF	12.568	0.003	16.448
CF-QD50	360.786	0.111	16.464
CF-QD100	234.944	0.081	16.461

4.5 Pruebas de hidrofobicidad

La hidrofobicidad de los aerogeles es una propiedad de gran importancia para su aplicación como adsorbentes de petróleo, ya que es un indicador de la selectividad que presentan los materiales hacia los líquidos orgánicos y no hacia el agua.

Para los aerogeles de fibras huecas de carbono/QDs de carbono se observa que, en comparación con el aerogel de fibras huecas prístino, el ángulo de contacto se incrementa al añadir los QDs de carbono para la muestra CF-QD50 ya que se distribuyen los QDs de carbono a través de la superficie de las fibras huecas incrementando su nanorugosidad, sin embargo el ángulo de contacto disminuye al aumentar la cantidad de QDs de carbono presentes en la muestra CF-QD75, esto puede deberse a que no hay una buena distribución de los QDs de carbono en la superficie de las fibras, ya que estos se aglomeran dejando zonas en la superficie de las fibras que no presentan QDs, esto se soluciona al aumentar la cantidad de QDs de carbono en la muestra CF-QD100, la cual alcanza el mayor ángulo de contacto.

En los aerogeles de grafeno/QDs de carbono el ángulo de contacto se incrementa al añadir los QDs de carbono para la muestra G-QD50 en comparación con el aerogel prístino de grafeno, esto podría deberse a que la presencia de los QDs incrementa la rugosidad del material. Este mismo fenómeno se presenta al incrementar la cantidad de QDs para la muestra G-QD75 alcanzando un ángulo de contacto de 139°, sin embargo, cuando la cantidad de QDs de carbono se incrementa aún más el ángulo de contacto disminuye considerablemente.

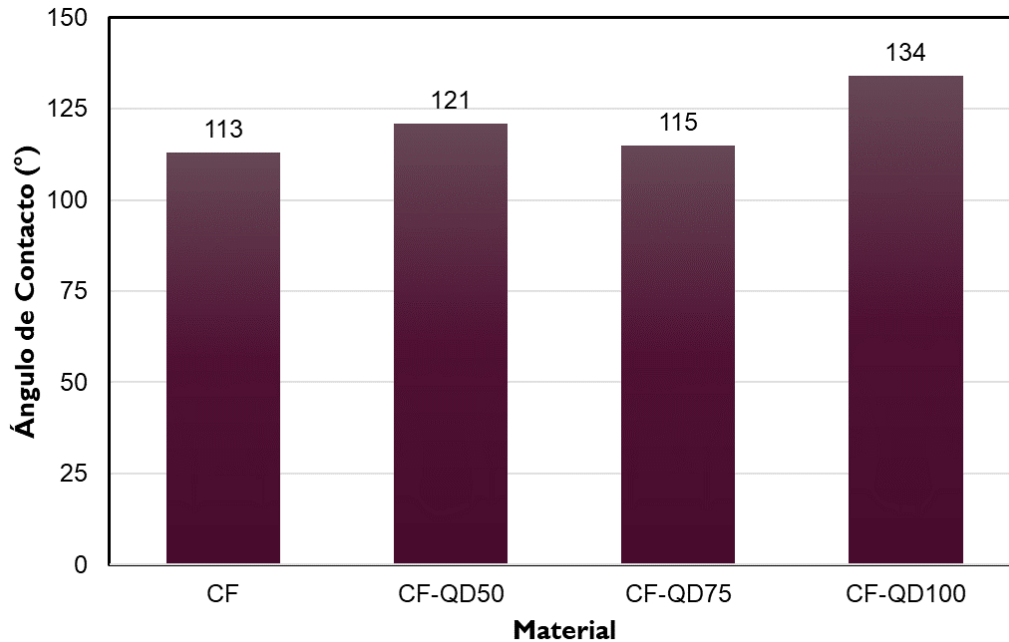


Figura 51 Ángulo de contacto para aerogeles de fibras huecas de carbono/QDs de carbono.

Para los aerogeles de grafeno/fibras huecas de carbono el ángulo de contacto disminuye al añadir las fibras huecas de carbono en la muestra G-CF20 en comparación con el aerogel prístino de grafeno, el ángulo de contacto se incrementa conforme aumenta la cantidad de fibras huecas de carbono hasta alcanzar los 120° en la muestra G-CF6.

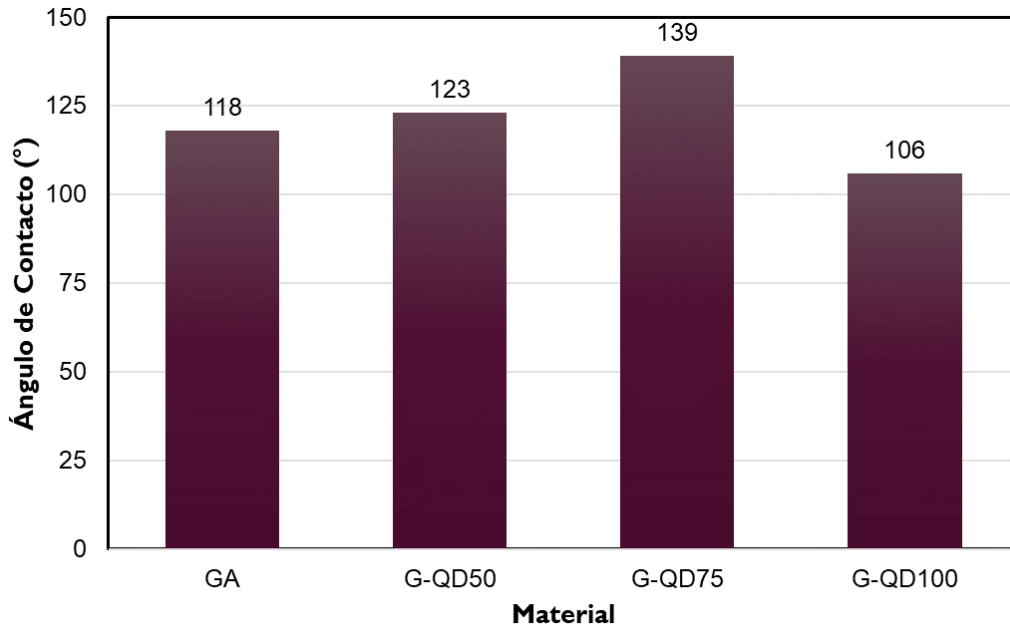


Figura 52 Ángulo de contacto para aerogeles de grafeno/QDs de carbono.

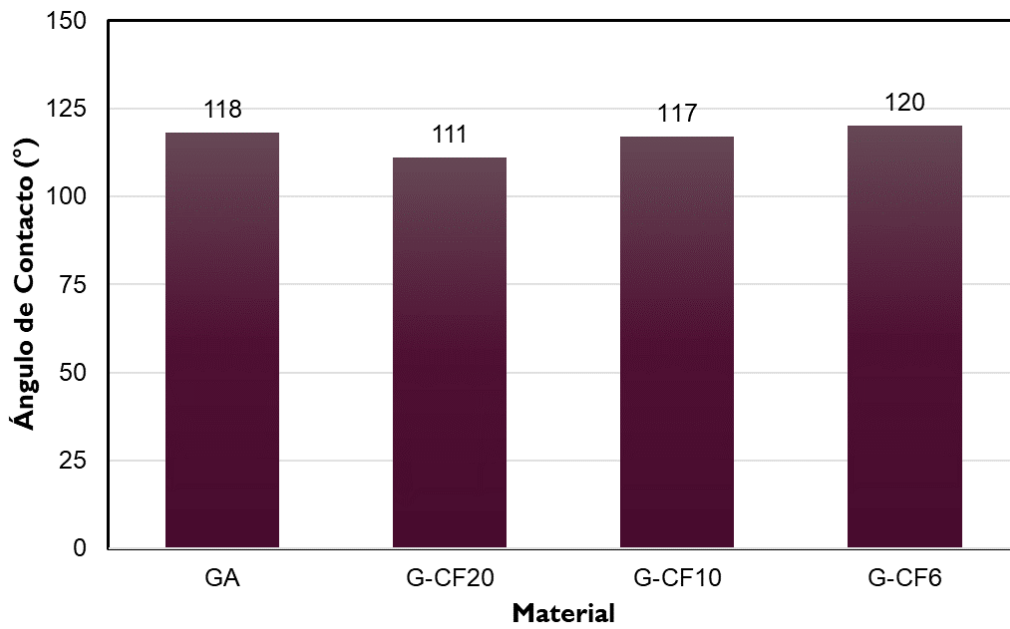


Figura 53 Ángulo de contacto para aerogeles de grafeno/fibras huecas de carbono.

4.6 Pruebas de adsorción de petróleo y reutilización

Los resultados de las pruebas de capacidad de adsorción para los para los aerogeles de fibras huecas de carbono/QDs de carbono se presentan en la Figura 54, donde se puede observar un notable incremento de la capacidad de adsorción al añadir los QDs a la muestra CF-QD50 en comparación con el aerogel de fibras huecas, esto puede deberse a una distribución homogénea de los QDs sobre las fibras, lo cual incrementa la nanorugosidad del material y le provee de un ángulo de contacto de 121° , es decir es un material hidrofóbico, además la presencia de los QDs aumenta el área superficial del material, por lo que este aerogel presenta la mayor área superficial de este grupo de materiales con $360.786 \text{ m}^2/\text{g}$, siendo esta un área superficial alta.

Al incrementar la cantidad de QDs de carbono presentes en el aerogel para la muestra CF-QD75 se aprecia una disminución en la capacidad de adsorción, esto podría deberse a que no hay una buena distribución de los QDs en la superficie de las fibras huecas, presentándose clusters de QDs y dejando zonas en la superficie de las fibras que no presentan QDs, por lo cual se nota una disminución igualmente del ángulo de contacto.

Al aumentar aún más la concentración de QDs para la muestra CF-QD100 se nota un incremento del ángulo de contacto en comparación con la muestra CF-QD75, de igual forma se da un aumento de la capacidad de adsorción, la cual no llega a alcanzar la capacidad obtenida por la muestra CF-QD50, esto podría deberse a que esta muestra presenta una menor área superficial, la cual es de $234.944 \text{ m}^2/\text{g}$.

Para los aerogeles de grafeno/QDs de carbono se presentan los resultados de las pruebas de capacidad de adsorción en la Figura 55, se puede observar que no hubo un cambio en la capacidad de adsorción al añadir los QDs en la concentración mas baja, muestra G-QD50, en comparación con el GA, esto puede ser debido a que la cantidad de QDs empleada en la síntesis de esta muestra es tan baja que a pesar de estar presentes no hace ninguna diferencia si se compara con el GA prístino.

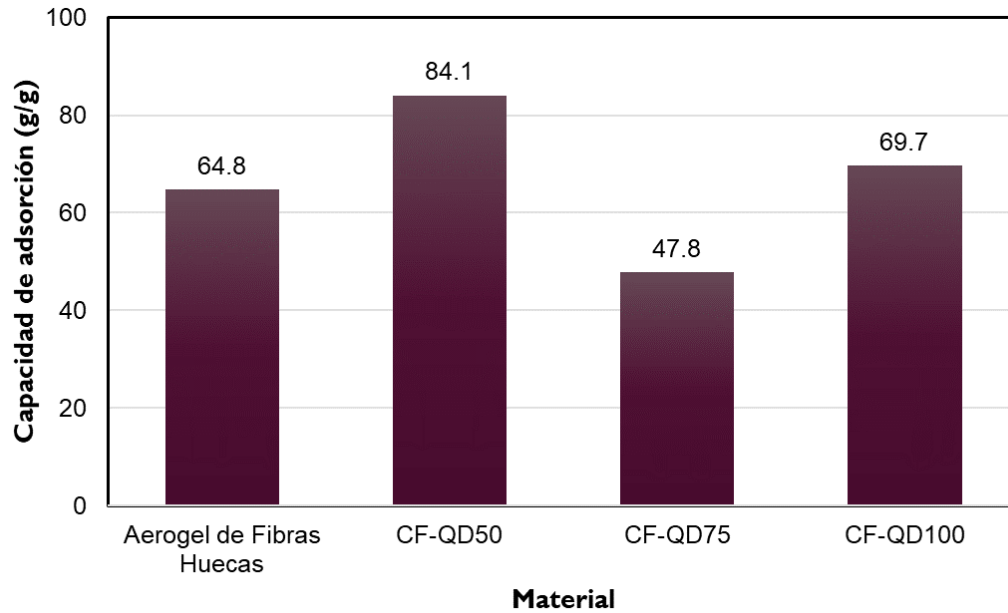


Figura 54 Capacidad de adsorción para aerogeles de fibras huecas de carbono/QDs de carbono.

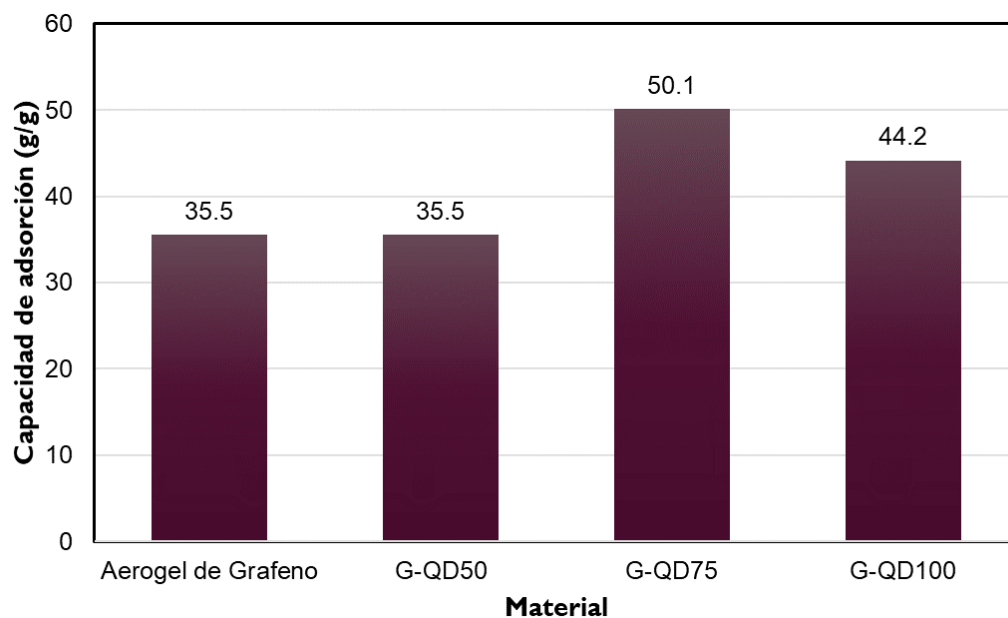


Figura 55 Capacidad de adsorción para aerogeles de grafeno/QDs de carbono.

Al aumentarse la concentración de QDs para la síntesis de la muestra G-QD75 se nota un aumento considerable en la capacidad de adsorción en comparación con el GA y el

G-QD50, siendo este el aerogel con mayor capacidad de adsorción se este grupo de materiales, esto puede explicarse por su alta área superficial de $319.509 \text{ m}^2/\text{g}$, la mayor obtenida para estos aerogeles y a su ángulo de contacto que de igual forma fue el mejor obtenido.

Al incrementar la cantidad de QDs de carbono presentes en el aerogel para la muestra G-QD100 se nota una disminución en la capacidad de adsorción, esto podría ser debido a que este material presenta una menor área superficial, la cual es de $299.077 \text{ m}^2/\text{g}$, así como un menor ángulo de contacto.

Los resultados de las pruebas de capacidad de adsorción para los para los aerogeles de grafeno/fibras huecas de carbono se presentan en la Figura 56, notándose que no hubo un incremento notable en la capacidad de adsorción al añadir las fibras huecas de carbono en la concentración más baja, muestra G-CF20, esto puede ser debido a que la cantidad de fibras huecas empleada en la síntesis de esta muestra es tan baja que a pesar de estar presentes no es lo suficiente para hacer una diferencia notable si se compara con el GA prístino. En cambio, al aumentar la cantidad de fibras huecas de carbono para la síntesis de la muestra G-CF10 si hay un aumento en la capacidad de adsorción, esto puede explicarse gracias a su alta área superficial de $313.087 \text{ m}^2/\text{g}$, un notable aumento en comparación con la del GA ($153.248 \text{ m}^2/\text{g}$). Para la muestra con el mayor contenido de Fibras huecas, G-CF6, se nota una disminución en la capacidad de adsorción, esto puede deberse a la notable disminución en su área superficial, la cual es de $29.000 \text{ m}^2/\text{g}$.

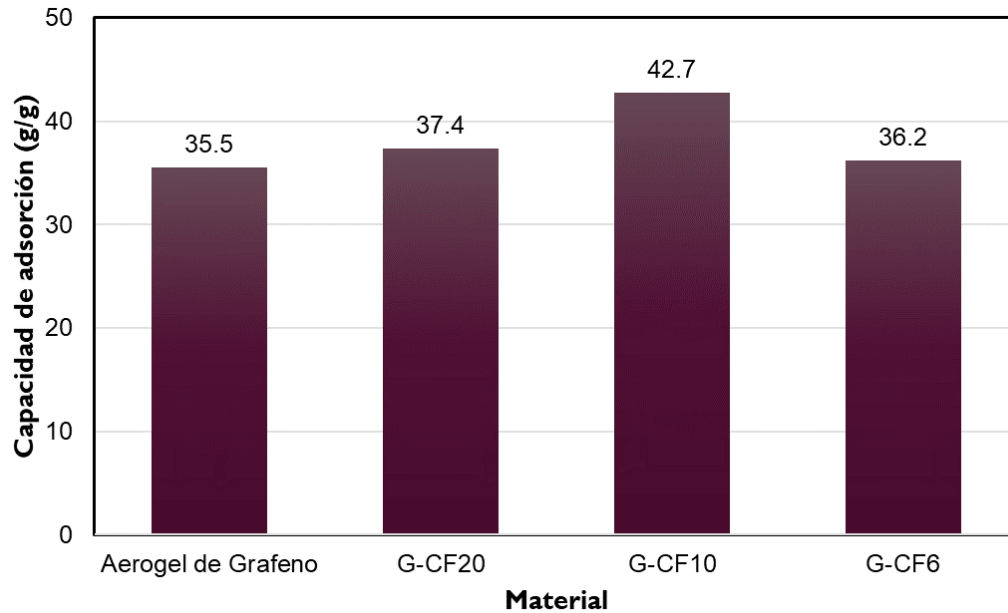


Figura 56 Capacidad de adsorción para aerogeles de grafeno/fibras huecas de carbono.

Un factor muy importante en la aplicación de un material como adsorbente de petróleo y/o líquidos orgánicos es su capacidad para ser utilizado en diversas ocasiones antes de desecharse, es decir su reusabilidad. Para cada tipo de aerogel se eligió el que obtuvo la mejor capacidad de adsorción para observar su comportamiento a lo largo de los ciclos de adsorción-combustión, los resultados de las pruebas de reutilización empleando petróleo y etanol como adsorbatos se presentan en la Figura 57.

Para los aerogeles de grafeno/QDs de carbono la mayor capacidad de adsorción se obtuvo por el aerogel designado como G-QD75, en las pruebas de reutilización para este material se observó que se mantiene un 85.5% de su capacidad de adsorción inicial al ser utilizado dos veces para adsorber etanol, posterior a esto se notó un comportamiento bastante estable, manteniendo un 81.3% de la capacidad de adsorción inicial en el ciclo diez de uso, es decir que del ciclo dos al ciclo diez hubo una disminución de la capacidad de adsorción del material de únicamente del 4.87%, por lo que la disminución de la capacidad de adsorción para este material que tiene mayor relevancia se da posterior al primer ciclo de adsorción-combustión, esto se puede explicar debido a que el etanol no se elimina por completo del adsorbente, lo que dificulta su uso posterior.

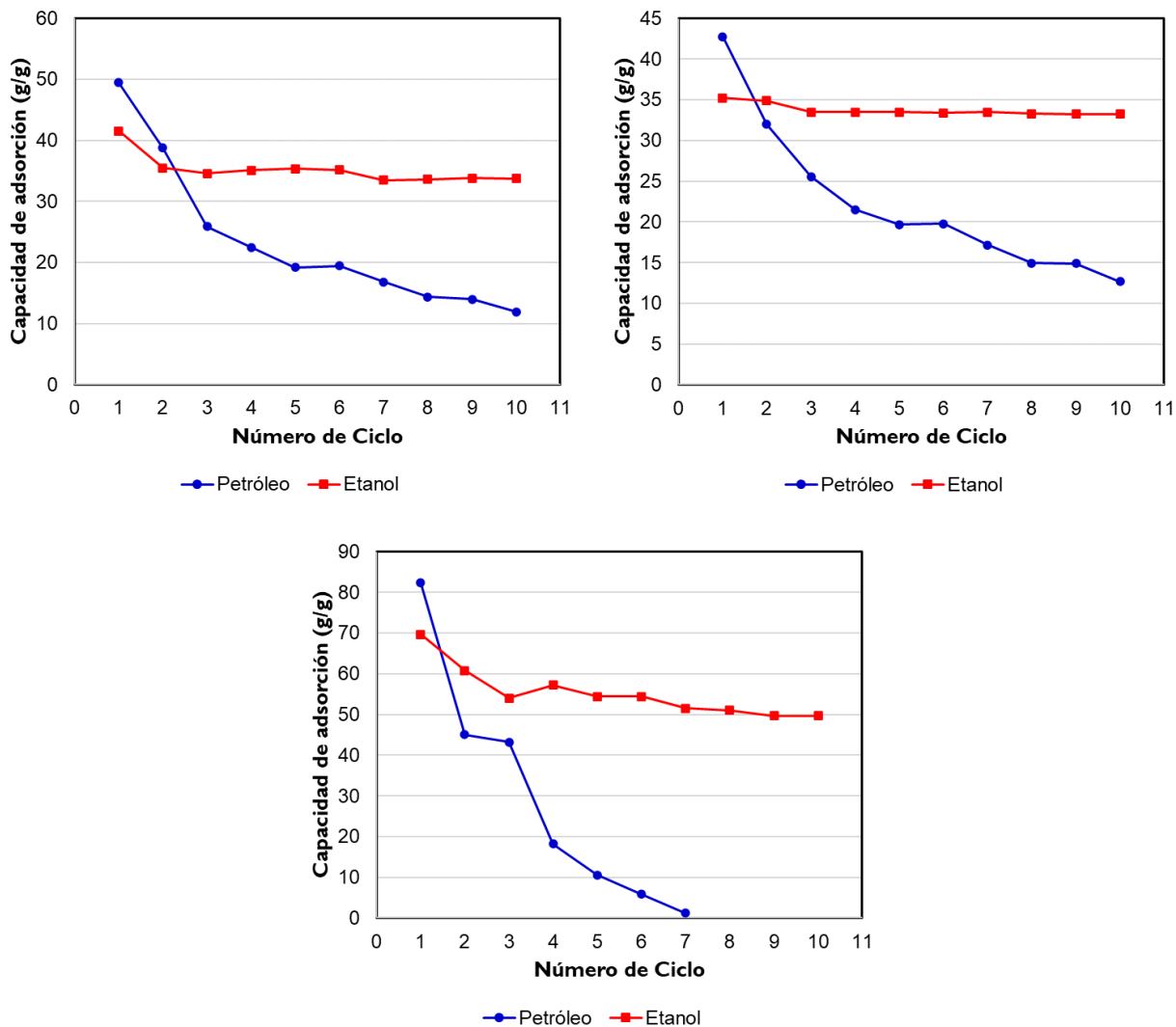


Figura 57 Pruebas de reutilización para a) G-QD75, b) G-CF10 y c) CF-QD50.

Para G-QD75 también se realizaron las pruebas de reutilización para el petróleo como adsorbato, en las cuales se nota que conforme se aumentan los ciclos de adsorción-combustión se disminuye la capacidad de adsorción del material, manteniéndose un 38.8% de la capacidad de adsorción inicial en el ciclo número cinco y un 24.1% en el ciclo número diez. Son diversos los factores que determinan la reusabilidad de un material adsorbente, como lo son factores estructurales, químicos y las características del adsorbato, como su volatilidad, viscosidad y densidad. Para este material se puede apreciar una notable diferencia en su reciclabilidad utilizándose como adsorbente de etanol y petróleo, esto debido a las notables diferencias entre estos

líquidos orgánicos, siendo el petróleo más viscoso y denso y menos volátil, además de que este puede presentar una fase residual sólida que es difícil de eliminar del adsorbente. Al retenerse una fracción del petróleo adsorbido se formaría una película que disminuiría el área superficial y el tamaño de poro del material, lo que daría como resultado una menor capacidad de adsorción.

El mismo comportamiento antes descrito se obtuvo para los aerogeles de grafeno/fibras huecas de carbono y para los aerogeles de fibras huecas/QDs de carbono. Para los aerogeles de grafeno/fibras huecas de carbono la mayor capacidad de adsorción se obtuvo por el aerogel designado como G-CF10, al adsorber etanol se nota un comportamiento estable a lo largo de los diez ciclos de adsorción-combustión, manteniendo un 94.4% de la capacidad de adsorción inicial en el ciclo número diez, en cambio, al adsorber petróleo se puede observar una disminución notable en la capacidad de adsorción, manteniéndose un 45.9% de la capacidad de adsorción inicial en el ciclo número cinco y un 29.6% en el ciclo número diez.

Para los aerogeles de fibras huecas/QDs de carbono la mayor capacidad de adsorción se obtuvo por el aerogel designado como CF-QD50, al emplearse este material para adsorber etanol se nota un comportamiento estable posterior al segundo ciclo de adsorción-combustión, manteniendo un 77.5% de la capacidad de adsorción inicial en el ciclo número tres y un 71.2% en el ciclo número diez. En cambio, al adsorber petróleo se puede observar una disminución muy notable en la capacidad de adsorción, habiendo perdido casi la mitad de su capacidad de adsorción para el tercer ciclo de uso (mantiene un 52.5% de la capacidad de adsorción inicial) y para el ciclo número siete se pierde su capacidad de adsorción prácticamente por completo (mantiene un 1.4% de la capacidad de adsorción inicial).

Capítulo 5: Conclusiones

Se sintetizó GO mediante el método de Hummers, mediante espectroscopía IR, se pudieron observar las bandas correspondientes a los grupos hidroxilo, C=O, C=C no oxidados, C–O–C y C–O, cuya presencia confirmó que se llevó a cabo la oxidación exitosa del grafito.

También se llevaron a cabo análisis mediante difracción de rayos X tanto para el grafito como el GO obtenido, obteniéndose la distancia entre los planos (d) para el GO (d de 7.68 Å) de acuerdo a la señal de difracción (001) y para el grafito (d de 3.37 Å) según la señal de difracción (002). El espaciado entre capas expandido del GO en comparación con el del grafito confirma la presencia de grupos funcionales oxigenados en las hojas del GO.

Así mismo se realizó el material mediante SEM, mostrándose en las micrografías las hojas del GO características de este material. Estas dos técnicas nos dan indicio de que la síntesis fue exitosa, sin embargo, aún es necesario llevar a cabo el resto de las caracterizaciones para poder asegurar que se obtuvo correctamente el GO.

Se llevó a cabo el tratamiento ácido a las fibras de algodón con tres concentraciones de ácido fosfórico, mediante el análisis de FTIR se comprobó la presencia de los grupos funcionales de la celulosa en las fibras tratadas, con lo cual se descartó la degradación de la composición de las fibras por el tratamiento, así mismo, se observó la banda característica de los grupos fosfato con la cual se comprueba su presencia en las fibras debido al tratamiento ácido.

Mediante SEM se descartó la pirólisis de las fibras tratadas con ácido fosfórico 1.5 M debido a que se observan grietas y fracturas en las paredes de las fibras, por lo cual no se conserva su estructura y no se podrán obtener las fibras huecas de carbono posterior a su pirólisis.

Las fibras pirolizadas se analizaron mediante espectroscopía IR, para las fibras de algodón sin tratamiento ácido pirolizadas a temperaturas de 600 y 700 °C aún se puede observar la banda correspondiente a la vibración de estiramiento de los enlaces C=C a 1576 cm^{-1} , mientras que en el espectro correspondiente a las fibras sin tratamiento ácido pirolizadas a 800 °C y para las fibras de algodón con tratamiento ácido se pudo determinar la ausencia de grupos funcionales para todas las temperaturas de pirólisis. Cuando la temperatura de pirólisis aumenta se da un proceso de aromatización y condensación intramolecular, por lo que la banda correspondiente a los enlaces C=C desaparece, o gracias al tratamiento ácido este proceso ocurre a menores temperaturas, como se pudo comprobar mediante esta técnica.

También se llevaron a cabo análisis mediante difracción de rayos X, para las fibras de carbono obtenidas mediante la pirólisis de fibras de algodón sin tratamiento ácido, para todas las temperaturas de pirólisis se obtuvieron tres señales de difracción, la señal presente entre 10.5 y 11.4° en 2θ podría atribuirse al plano (110) de la celulosa componente principal de nuestro precursor. Las señales presentes entre 23.2 y 28.4° en 2θ corresponden al plano (002) y (001) respectivamente, estas señales indican que el material cuenta con una estructura gráfica, la cual es característica de este tipo de materiales. La señal correspondiente a la celulosa desapareció con el tratamiento ácido dado a las fibras de algodón, cuyos resultados únicamente muestran las señales correspondientes a los planos (002) y (001) correspondientes a una estructura gráfica, por lo cual se puede atribuir una mejora en la carbonización del material gracias al tratamiento ácido dado a las fibras precursoras.

Se pudieron observar las fibras carbono obtenidas mediante SEM, confirmándose la obtención de fibras huecas con forma irregular, algunas de las fibras se presentan en forma de espirales y otras en forma recta, los diámetros varían entre los 5 y $17\ \mu\text{m}$, las paredes de las fibras también son irregulares en cuanto a forma y espesor. Sin embargo, debido al tratamiento ácido se puede notar el rompimiento de las fibras, por lo que, en estos casos, se obtienen tanto fibras huecas como fragmentos de las mismas, los cuales no tienen una morfología definida.

También se realizaron pruebas de capacidad de adsorción para las fibras huecas de carbono, encontrándose que la mejor capacidad de adsorción fue alcanzada por las fibras huecas de carbono obtenidas a partir de fibras de algodón sin tratamiento ácido y pirolizadas a 700 °C, con una capacidad de adsorción de 64.77 g/g. Como fue posible observar mediante los análisis de FTIR y DRX, la carbonización no fue completa, sin embargo, se lograron obtener fibras huecas de carbono con estructura gráfitica, evitando la ruptura de las fibras, por lo cual los materiales obtenidos mediante estas condiciones fueron elegidos para la formación de los aerogeles.

Se llevó a cabo la síntesis de QDs utilizando variando la cantidad de solución de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1.5, 2.0 o 2.5 mL) como catalizador, mediante la técnica de FTIR se observó la presencia de los grupos hidroxilo, de los enlaces C–H sp^2 y sp^3 , de los grupos C=O, C=C aromáticos, C–O y C–H aromático, los cuales concuerdan con lo ya reportado, sin embargo, la síntesis no fue exitosa en cuanto al tamaño de partícula obtenido, debido a esto, se propuso un nuevo diseño de experimentos mediante el cual se pudo observar el comportamiento de los QDs con respecto al tiempo y la cantidad de catalizador.

Se pudo observar mediante análisis de espectroscopía PL a los materiales obtenidos con los nuevos parámetros de síntesis, observándose que, utilizando 1.50 ml de solución de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como catalizador, se obtiene el espectro característico de los QDs de carbono, obteniéndose una emisión máxima a 514 nm para un tiempo de reacción de 0.5 h, lo cual sugiere que estos materiales emiten en el verde. También se obtuvieron las micrografías mediante SEM y el mapeo elemental en el material mediante EDXS, observándose que las partículas están compuestas principalmente de cobre, es decir, el producto secundario de la síntesis, esto nos indica que este producto no pudo ser removido durante la centrifugación y, en las micrografías de SEM, era este producto el que se estaba estudiando y no los QDs de carbono, esto debido a que, como se explicó en la sección 4.3, es más fácil encontrar las nanopartículas de cobre debido a sus características de conductividad y tamaño.

Debido al problema antes mencionado, originado por la presencia del catalizador, se decidió llevar a cabo la síntesis en ausencia de este, mediante el análisis de espectroscopía PL se pudo observar el espectro característico de los QDs de carbono, obteniéndose una emisión máxima a 462 nm para un tiempo de reacción de 5.5 h, lo cual sugiere que estos materiales emiten en el azul. También se obtuvo la micrografía para el material obtenido a un tiempo de reacción de 5.5 h, donde se pudieron apreciar clusters de alrededor de 170 nm, cuyo tamaño de partícula individual no se puede apreciar claramente. Los resultados obtenidos por la técnica de espectroscopía PL nos dan un gran indicio de la obtención de los QDs ya que la propiedad de luminiscencia es característica de este tipo de materiales.

Se obtuvieron los aerogeles de fibras huecas de carbono/QDs de carbono, grafeno/fibras huecas de carbono y grafeno/QDs de carbono, los cuales presentan propiedades hidrofóbicas y una alta área superficial, estas características son de gran importancia para su uso como adsorbentes de petróleo.

De los aerogeles de grafeno/QDs de carbono la mayor capacidad de adsorción se obtuvo por el aerogel G-QD75, el cual presentó una capacidad de adsorción de 50.1 g/g, un 41.13% superior a la mostrada por el GA prístino, esto ya que presenta un área superficial alta de 319.509 m²/g, la mayor obtenida por los aerogeles de grafeno/QDs de carbono y a su ángulo de contacto que de igual forma fue el mejor obtenido por este grupo de materiales, el cual fue de 139°. Este material presenta una buena capacidad para ser reutilizado para líquidos orgánicos con baja densidad y viscosidad como el etanol, ya que se mantiene un 81.3% de la capacidad de adsorción inicial en el ciclo diez de uso. Para la adsorción de petróleo se notó que conforme se aumentan los ciclos de adsorción-combustión también disminuye la capacidad de adsorción del material, manteniéndose un 38.8% de la capacidad de adsorción inicial en el ciclo número cinco y un 24.1% en el ciclo número diez.

Para los aerogeles de fibras huecas/QDs de carbono la mayor capacidad de adsorción se obtuvo por el aerogel CF-QD50, el cual presentó una capacidad de adsorción de 84.1 g/g, un 29.78% superior a la mostrada por el aerogel de fibras huecas prístino, esto se

debe a que en este material se logró una distribución uniforme de los QDs en la superficie de las fibras huecas, lo que nos da como resultado un material con un área superficial alta de $360.786 \text{ m}^2/\text{g}$, la mayor obtenida por los aerogeles de fibras huecas/QDs de carbono, y un ángulo de contacto de 121° . Este material presenta una buena reciclabilidad al emplearse para adsorber etanol manteniendo un 71.2% de la capacidad de adsorción inicial en el ciclo número diez. Lamentablemente su reciclabilidad no es tan buena en el caso de la adsorción de petróleo, donde se pierde casi la mitad de su capacidad de adsorción para el tercer ciclo de uso (se mantiene un 52.5% de la capacidad de adsorción inicial) y para el ciclo número siete se pierde su capacidad de adsorción prácticamente por completo (mantiene un 1.4% de la capacidad de adsorción inicial).

El aerogel G-CF10 fue el que obtuvo la mayor capacidad de adsorción de los aerogeles de grafeno/fibras huecas de carbono con 42.7 g/g , un 20.28% mayor que el del GA, esto debido a su alta área superficial de $313.087 \text{ m}^2/\text{g}$, un notable aumento en comparación con la del GA ($153.248 \text{ m}^2/\text{g}$). Este material presenta una excelente reusabilidad para la adsorción de etanol, manteniendo un comportamiento estable a lo largo de los diez ciclos de adsorción-combustión, conservando un 94.4% de la capacidad de adsorción inicial en el ciclo número diez, sin embargo, al adsorber petróleo se puede observar una disminución notable en la capacidad de adsorción, manteniéndose un 45.9% de la capacidad de adsorción inicial en el ciclo número cinco y un 29.6% en el ciclo número diez.

En este trabajo de tesis el material que obtuvo la mejor capacidad de adsorción fue el aerogel de fibras huecas/QDs de carbono CF-QD50, sin embargo, este presenta la desventaja de retener una mayor cantidad de petróleo posterior a la combustión, por lo que no es regenerado en su totalidad y pierde su capacidad de adsorción al séptimo ciclo de adsorción-combustión, por lo que los aerogeles G-CF10 y G-QD75 se presentan como mejores alternativas.

Para la adsorción de etanol se demostró que todos los materiales presentan una buena reciclabilidad, especialmente el aerogel G-CF10 demostró una excelente capacidad para ser reutilizado perdiendo únicamente 5.6% de su capacidad de adsorción en el ciclo diez

de uso, por lo que es posible conjeturar que otros líquidos orgánicos con una alta volatilidad y poco viscosos podrán ser adsorbidos y los aerogeles podrán ser regenerados de forma eficaz.

Referencias

-
- ¹ Wu, D., Yu, Z., Wu, W., Fang, L. (2014). RSC Advances Continuous oil–water separation with surface modified sponge for cleanup of oil spills. *RSC Advances*, 4, 53514–53519.
- ² Fraume, N., Palomino Torres, A., & Ramírez-Aza, M. (2006). *Abecedario ecológico*. Bogotá: Fundación Hogares Juveniles Campesinos.
- ³ Amusquívar Fernández, J., Flores Guzmán, A., & Montoya Choque, J. (2002). Efectos ambientales y socioeconómicos por el derrame de petróleo en el río Desaguadero. La Paz: Programa de Investigación Estratégica en Bolivia, PIEB.
- ⁴ Ma, W., Zhang, Q., Hua, D., Xiong, R., Zhao, J., Rao, W., Huang, S., Zhan, X. (2016). Electrospun fibers for oil–water separation. *RSC Adv.*, 6(16), 12868–12884.
- ⁵ Chen, P.-Y., & Tung, S.-H. (2017). One-step electrospinning to produce nonsolvent-induced macroporous fibers with ultrahigh oil adsorption capability. *Macromolecules*, 50(6), 2528–2534.
- ⁶ Ge, J., Zhao, H.-Y., Zhu, H.-W., Huang, J., Shi, L.-A. (2016), *Advanced Sorbents for Oil-Spill Cleanup: Recent Advances and Future Perspectives*. *Adv. Mater.*, 28, 10459–10490.
- ⁷ Liu, H., Geng, B., Chen, Y., & Wang, H. (2017). Review on the Aerogel-Type Oil Sorbents Derived from Nanocellulose. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5, 49–66.
- ⁸ Barron, R. and Nellis, G. (2017). *Cryogenic Heat Transfer*, Second Edition. 2nd ed.
- ⁹ Aramendía, M. and Bevy, L. (2005). *New developments in catalysis research*. New York: Nova Science Publ.
- ¹⁰ Mohaddespour, A., Atashrouz, S., & Ahmadi, S. J. (2017). Nanostructured Carbon Xerogels by Super-Fast Carbonization. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56, 6213–6220.

-
- ¹¹ Zhang, T., Yuan, D., Guo, Q., Qiu, F. (2018). Preparation of a renewable biomass carbon aerogel reinforced with sisal for oil spillage clean-up: Inspired by green leaves to green Tofu. *Food and Bioproducts Processing*, 114, 154–162.
- ¹² Wang, Y., Zhu, L., Zhu, F., You, L., Shen, X., & Li, S. (2017). Removal of organic solvents/oils using carbon aerogels derived from waste durian shell. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 78, 351–358.
- ¹³ Rolle, K., & McIver, K. (2015). *Heat and mass transfer, SI (2nd ed.)*. Boston, MA: Cengage Learning.
- ¹⁴ Porta Casanellas, J., López-Acevedo Reguerín, M., & Poch Claret, R. (2014). *Edafología*. Madrid: Mundi-Prensa.
- ¹⁵ Silos Rodríguez, J. (2013). *Manual de Lucha contra la Contaminación por Hidrocarburos*. España: Servicio de Publicaciones de la Universidad de Cádiz.
- ¹⁶ Maleki, H. (2016). Recent Advances in Aerogels for Environmental Remediation Applications. *Chemical Engineering Journal*, 300, 98-118.
- ¹⁷ Fowkes, F. (2012). *Hydrophobic Surfaces*. Saint Louis: Elsevier Science.
- ¹⁸ Srinivasan, A., & Bandyopadhyay, S. (2016). *Advances in polymer materials and technology*. CRC Press.
- ¹⁹ Tiwari, A., & Syväjärvi, M. (2014). *Advanced materials for agriculture, food, and environmental safety*. John Wiley & Sons.
- ²⁰ Giacomello, A., Meloni, S., Chinappi, M., Casciola, C. M., Fisica, D., La, R., & Moro, P. A. (2012). Cassie – Baxter and Wenzel States on a Nanostructured Surface: Phase Diagram, Metastabilities, and Transition Mechanism by Atomistic Free Energy Calculations. *Langmuir*, 28, 10764–10772.
- ²¹ Bhushan, B. (2018). *Biomimetics: Bioinspired Hierarchical-Structured Surfaces for Green Science and Technology (3rd ed.)*. Springer.

-
- ²² Wandelt, K. (2020). Surface and interface science. John Wiley & Sons.
- ²³ Thomas, S., Pasquini, D., Leu, S., & Gopakumar, D. (2018). Nanoscale materials in water purification. Elsevier.
- ²⁴ Plaza, M. G., Thurecht, K. J., Pevida, C., Rubiera, F., Pis, J. J., Snape, C. E., & Drage, T. C. (2013). Influence of oxidation upon the CO₂ capture performance of a phenolic-resin-derived carbon. *Fuel Processing Technology*, 110, 53–60.
- ²⁵ Lopez-Ramon, M. V, Stoeckli, F., Moreno-castilla, C., & Carrasco-marin, F. (2000). On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. *Carbon*, 37, 1215–1221.
- ²⁶ Atkins, P., Paula, J. and Friedman, R. (2014). Physical chemistry. Oxford: Oxford University Press.
- ²⁷ Akinoglu, E., Kätelhön, E., Pampel, J., Ban, Z., Antonietti, M. (2018). Nanoscopic carbon electrodes: Structure, electrical properties and application for electrochemistry. *Carbon*, 130, 768-774.
- ²⁸ Dou, X., Hasa, I., Saurel, D., Vaalma, C., Wu, L. (2019). Hard carbons for sodium-ion batteries: Structure, analysis, sustainability, and electrochemistry. *Materials Today*, 23, 87-104.
- ²⁹ Radhakrishnan, K., Sivanesan, S., Panneerselvam, P. (2020). Turn-On fluorescence sensor based detection of heavy metal ion using carbon dots@graphitic-carbon nitride nanocomposite probe. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 389, 112204.
- ³⁰ Plácido, J., Bustamante-López, S., Meissner, K., Kelly, D., Kelly, S. (2019). Microalgae biochar-derived carbon dots and their application in heavy metal sensing in aqueous systems. *Science of The Total Environment*, 656, 531-539.
- ³¹ Palomar, Q., Gondran, C., Holzinger, M., Marks, R., Cosnier, S. (2017). Controlled carbon nanotube layers for impedimetric immunosensors: High performance label free

detection and quantification of anti-cholera toxin antibody. *Biosensors and Bioelectronics*, 97, 177-183.

³² Luo, X., Han, Y., Chen, X., Tang, W., Yue, T. (2020). Carbon dots derived fluorescent nanosensors as versatile tools for food quality and safety assessment: A review. *Trends in Food Science & Technology*, 95, 149-161.

³³ Wang, Z., Yao, X., Wang, R., Ji, Y., Yue, T. (2019). Label-free strip sensor based on surface positively charged nitrogen-rich carbon nanoparticles for rapid detection of *Salmonella enteritidis*. *Biosensors and Bioelectronics*, 132, 360-367.

³⁴ Huang, C., Hung, Y., Weng, Y., Chen, W., Lai, Y. (2019). Sustainable development of carbon nanodots technology: Natural products as a carbon source and applications to food safety. *Trends in Food Science & Technology*, 86, 144-152.

³⁵ Oliveira, T., Ribeiro, F., Sousa, C., Salazar-Banda, G., de Lima-Neto, P. (2020). Current overview and perspectives on carbon-based (bio)sensors for carbamate pesticides electroanalysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 124, 115779.

³⁶ Carneiro, S., de Queiroz, V., Cruz, A., Fachine, L., Denardin, J. (2019). Sensing strategy based on Carbon Quantum Dots obtained from riboflavin for the identification of pesticides. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 301, 127149.

³⁷ Song, S., Shen, H., Wang, Y., Chu, X., Xie, J. (2020). Biomedical application of graphene: From drug delivery, tumor therapy, to theranostics. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 185, 110596.

³⁸ Mamidi, N., Villela Castrejón, J., González-Ortiz, A. (2020). Rational design and engineering of carbon nano-onions reinforced natural protein nanocomposite hydrogels for biomedical applications. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 104, 103696.

³⁹ Wang, N., Deng, Z. (2019). Synthesis of magnetic, durable and superhydrophobic carbon sponges for oil/water separation. *Materials Research Bulletin*, 115, 19-26.

-
- ⁴⁰ Song, J., Han, W., Dong, S., Fang, C., Cheng, Y. (2020). Constructing hydrothermal carbonization coatings on carbon fibers with controllable thickness for achieving tunable sorption of dyes and oils via a simple heat-treated route. *Journal of Colloid and Interface Science*, 559, 263-272.
- ⁴¹ Banhart, F., Kotakoski, J., and Krasheninnikov, A. V. (2011). Structural Defects in Graphene, *ACS Nano*, 5 (1), 26-41.
- ⁴² Saitō, Y. (2010). *Carbon nanotube and related field emitters*. Weinheim: Wiley-VCH.
- ⁴³ Ko, F. and Wan, Y. (2014). *Introduction to nanofiber materials*. [Warrendale, PA]: Materials Research Society.
- ⁴⁴ Vajtai, R. (2013). *Springer handbook of nanomaterials*.
- ⁴⁵ Mohsin Javed, Ahmad Nauman, Shah Saqib (2019). Carbon quantum dots from glucose oxidation as a highly competent anode material for lithium and sodium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 297, 250-257.
- ⁴⁶ Litts, B. S., Eddy, M. K., Zaretsky, P. M., Ferguson, N. N., Dichiara, A. B., & Rogers, R. E. (2018). Construction of a Carbon Nanomaterial-Based Nanocomposite Aerogel for the Removal of Organic Compounds from Water. *ACS Applied Nano Materials*, 1, 4127–4134.
- ⁴⁷ Dai, J., Zhang, R., Ge, W., Xie, A., Chang, Z., Tian, S., Yan, Y. (2018). 3D macroscopic superhydrophobic magnetic porous carbon aerogel converted from biorenewable popcorn for selective oil-water separation. *Materials & Design*, 139, 122–131.
- ⁴⁸ Zhan, W., Gao, L., Fu, X., Hussain, S., Sui, G., & Yang, X. (2019). Green synthesis of amino-functionalized carbon nanotube-graphene hybrid aerogels for high performance heavy metal ions removal. *Applied Surface Science*, 467–468, 1122–1133.
- ⁴⁹ Alatalo, S., Pileidis, F., Ma, E., Sevilla, M., Repo, E., Salonen, J., & Titirici, M. (2015). Versatile Cellulose-Based Carbon Aerogel for the Removal of Both Cationic and Anionic Metal Contaminants from Water. *ACS Applied Materials Interfaces*, 7, 25875–25883.

-
- ⁵⁰ Xiao, J., Lv, W., Song, Y., & Zheng, Q. (2018). Graphene/nano fiber aerogels: Performance regulation towards multiple applications in dye adsorption and oil/water separation. *Chemical Engineering Journal*, 338, 202–210.
- ⁵¹ Hoang, T., Thi, P., Cam, N., Trong, L. Van, Thanh, M., Minh, H., & Huu, N. (2019). Synthesis and application of graphene oxide aerogel as an adsorbent for removal of dyes from water. *Materials Letters*, 238, 134–137.
- ⁵² Wang, R., Lu, K., Zhang, F., Tang, Z., & Xu, Y. (2018). 3D carbon quantum dots/graphene aerogel as a metal-free catalyst for enhanced photosensitization efficiency. *Applied Catalysis B: Environmental*, 233, 11–18.
- ⁵³ Cai, X., Zhou, L., Tan, B., Yang, C., Sun, L., Wang, Y., Yuan, Y. (2018). Heteroatom-doped carbon nanospheres derived from cuttlefish ink: A bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and evolution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(37), 17708–17717.
- ⁵⁴ Vedhanarayanan, B., Huang, T., & Lin, T. (2019). Fabrication of 3D hierarchically structured carbon electrode for supercapacitors by carbonization of polyaniline/carbon nanotube/graphene composites. *Inorganica Chimica Acta*, 489, 217–223.
- ⁵⁵ Liu, K., Jiao, M., Chang, P., & Wang, C. (2018). Pitch-based porous aerogel composed of carbon onion nanospheres for electric double layer capacitors. *Carbon*, 137, 304–312.
- ⁵⁶ Fu, Y., Wang, G., Mei, T., Li, J. (2017). Accessible Graphene Aerogel for Efficiently Harvesting Solar Energy. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5, 4665–4671.
- ⁵⁷ Hoecker, C., Smail, F., Pick, M., & Boies, A. (2017). The influence of carbon source and catalyst nanoparticles on CVD synthesis of CNT aerogel. *Chemical Engineering Journal*, 314, 388–395.
- ⁵⁸ Wang, N., Hei, Y., Liu, J., Sun, M., Sha, T. (2019). Low-cost and environment-friendly synthesis of carbon nanorods assembled hierarchical meso-macroporous carbons

networks aerogels from natural apples for the electrochemical determination of ascorbic acid and hydrogen peroxide. *Analytica Chimica Acta*, 1047, 36-44.

⁵⁹ Zhu, G., Wang, H., Xu, H., & Zhang, L. (2018). Enhanced capacitive deionization by nitrogen-doped porous carbon nanofiber aerogel derived from bacterial-cellulose. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 822, 81–88.

⁶⁰ Yang, X., Fei, B., Ma, J., Liu, X. (2018). Porous nanoplatelets wrapped carbon aerogels by pyrolysis of regenerated bamboo cellulose aerogels as supercapacitor electrodes. *Carbohydrate Polymers*, 180, 385–392.

⁶¹ Sha, T., Li, X., Liu, J., Sun, M., Wang, N., Bo, X., & Guo, Y. (2018). Biomass waste derived carbon nanoballs aggregation networks-based aerogels as electrode material for electrochemical sensing. *Sensors & Actuators: B. Chemical*, 277, 195–204.

⁶² Fu, S., Zhu, C., Song, J., Engelhard, M. H., & Xiao, B. (2017). Nitrogen and Fluorine-Codoped Carbon Nanowire Aerogels as Metal-Free Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. *Chemistry - A European Journal*, 23, 10460–10464.

⁶³ Li, L., Hu, T., Sun, H., Zhang, J., & Wang, A. (2017). Pressure-Sensitive and Conductive Carbon Aerogels from Poplars Catkins for Selective Oil Absorption and Oil/Water Separation. *ACS Applied Materials Interfaces*, 9, 18001–18007.

⁶⁴ Li, Y., Samad, Y. A., Polychronopoulou, K., & Liao, K. (2015). Lightweight and Highly Conductive Aerogel-like Carbon from Sugarcane with Superior Mechanical and EMI Shielding Properties.

⁶⁵ Zhu, L., Yao, M., Dong, J., Hu, K., Liu, R., Gong, C., Liu, B. (2018). Direct Conversion of Graphene Aerogel into Low-Density Diamond Aerogel Composed of Ultrasmall Nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122, 13193–13198. research-article.

⁶⁶ Yuan, G., Zhao, X., Liang, Y., Peng, L., Dong, H., Xiao, Y. (2019). Small nitrogen-doped carbon dots as efficient nanoenhancer for boosting the electrochemical performance of three-dimensional graphene. *Journal of Colloid and Interface Science*, 536, 628–637.

⁶⁷ Zhuo, H., Hu, Y., Tong, X., Chen, Z., Zhong, L., Lai, H. (2018). A Supercompressible, Elastic, and Bendable Carbon Aerogel with Ultrasensitive Detection Limits for Compression Strain, Pressure, and Bending Angle. *Advanced Materials*, 30, 3-11.

⁶⁸ Xin, Z., Li, W., Fang, W., & He, X. (2017). Enhanced specific surface area by hierarchical porous graphene aerogel/carbon foam for supercapacitor. *Journal of Nanoparticle Research*, 19, 386.

⁶⁹ Farhan, S., Wang, R., Jiang, H., Li, K., & Wang, C. (2016). A novel combination of simple foaming and freeze-drying processes for making carbon foam containing multiwalled carbon nanotubes. *Ceramics International*, 42(7), 8980–8989.

⁷⁰ Dourani, A., Hamadani, M., Haghighi, M., Jahannama, M. R., & Goudarzi, H. (2015). Morphology and electrical properties of multi-walled carbon nanotube / carbon aerogel prepared by using polyacrylonitrile as precursor, *RSC Advances*, 5, 49944–49952.

⁷¹ Liu, J., Xu, X., Lu, W., Xiong, X., Ouyang, X. (2018). A high performance all-solid-state flexible supercapacitor based on carbon nanotube fiber/ carbon nanotubes/polyaniline with a double core-sheathed structure. *Electrochimica Acta*, 283, 366–373.

⁷² Fan, Z., Zhi, D., Tng, Y., Xue, C., Lim, T., Liu, P., Duong, H. M. (2014). Thermal and electrical properties of graphene/carbon nanotube aerogels. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 445, 48–53.

⁷³ Lei, Q., Song, H., Chen, X., Li, M., Li, A., Tang, B., & Zhou, D. (2016). Effects of graphene oxide addition on the synthesis and supercapacitor performance of carbon aerogel. *RSC Advances*, 6, 40683–40690.

⁷⁴ Luo, G., Wang, Y., Gao, L., Zhang, D. (2018). Graphene bonded carbon nanofiber aerogels with high capacitive deionization capability. *Electrochimica Acta*, 260, 656–663.

⁷⁵ Li, Y., Samad, Y. A., Polychronopoulou, K., Alhassan, S. M., & Liao, K. (2014). Carbon Aerogel from Winter Melon for Highly Efficient and Recyclable Oils and Organic Solvents Absorption. *ACS Sustainable Chemistry Engineering*, 2, 1492–1497.

-
- ⁷⁶ Li, Y., Zhu, X., Ge, B., Men, X. (2015). Versatile fabrication of magnetic carbon fiber aerogel applied for bidirectional oil – water separation. *Applied Physics A*, 120, 949–957.
- ⁷⁷ Wang, C., Yang, S., Ma, Q., Jia, X., & Ma, P. (2017). Preparation of carbon nanotubes/graphene hybrid aerogel and its application for the adsorption of organic compounds. *Carbon*, 118, 765–771.
- ⁷⁸ Dong, S., Xia, L., Guo, T., Zhang, F., Cui, L., Su, X., Sun, J. (2018). Controlled synthesis of flexible graphene aerogels macroscopic monolith as versatile agents for wastewater treatment. *Applied Surface Science*, 445, 30–38.
- ⁷⁹ Hou, P., Xing, G., Tian, L., Zhang, G., Wang, H., Yu, C., Wu, Z. (2019). Hollow carbon spheres/graphene hybrid aerogels as high-performance adsorbents for organic pollution. *Separation and Purification Technology*, 213, 524–532.
- ⁸⁰ Long, S., Feng, Y., He, F., He, S., Hong, H., Yang, X., Long, M. (2020). An ultralight, supercompressible, superhydrophobic and multifunctional carbon aerogel with a specially designed structure. *Carbon*, 158, 137-145.
- ⁸¹ Meng, Y., Young, T. M., & Liu, P. (2015). Ultralight carbon aerogel from nanocellulose as a highly selective oil absorption material. *Cellulose*, 22, 435–447.
- ⁸² Yuan, D., Zhang, T., Guo, Q., Qiu, F., Yang, D., & Ou, Z. (2018). Recyclable biomass carbon@SiO₂@MnO₂ aerogel with hierarchical structures for fast and selective oil-water separation. *Chemical Engineering Journal*, 351, 622–630.
- ⁸³ Yuan, D., Zhang, T., Guo, Q., Qiu, F., Yang, D., & Ou, Z. (2018). Superhydrophobic Hierarchical Biomass Carbon Aerogel Assembled with TiO₂ Nanorods for Selective Immiscible Oil/Water Mixture and Emulsion Separation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57, 14758–14766.
- ⁸⁴ Liu, R., Li, X., Liu, H., Luo, Z., Ma, J. (2016). Eco-friendly fabrication of sponge-like magnetically carbonaceous fiber aerogel for high-efficiency oil–water separation, *RSC Advances*, 6, 30301–30310.

-
- ⁸⁵ Cai, T., Wang, H., Jin, C. (2018). Fabrication of nitrogen-doped porous electrically conductive carbon aerogel from waste cabbage for supercapacitors and oil/ water separation. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(5), 4334–4344.
- ⁸⁶ Khoshnevis, H., Myo, S., Yedinak, E., Tran, T. Q., Zadhoush, A., Youssefi, M., Duong, H. M. (2018). Super high-rate fabrication of high-purity carbon nanotube aerogels from floating catalyst method for oil spill cleaning. *Chemical Physics Letters*, 693, 146–151.
- ⁸⁷ Kabiri, S., Tran, D. N. H., Altalhi, T. (2014). Outstanding adsorption performance of graphene – carbon nanotube aerogels for continuous oil removal. *Carbon*, 80, 523–533.
- ⁸⁸ Shen, Y., Zhu, X., Zhu, L., & Chen, B. (2017). Synergistic effects of 2D graphene oxide nanosheets and 1D carbon nanotubes in the constructed 3D carbon aerogel for high performance pollutant removal. *Chemical Engineering Journal*, 314, 336–346.
- ⁸⁹ Zhan, W., Yu, S., Gao, L., Wang, F. (2018). Bioinspired Assembly of Carbon Nanotube into Graphene Aerogel with “Cabbagelike” Hierarchical Porous Structure for Highly Efficient Organic Pollutants Cleanup. *ACS Applied Materials Interfaces*, 10, 1093–1103.
- ⁹⁰ Chen, L., Li, Y., Du, Q., Wang, Z. (2017). High performance agar/graphene oxide composite aerogel for methylene blue removal. *Carbohydrate Polymers*, 155, 345–353.
- ⁹¹ Li, S., Wang, R., Tang, Z. (2018). Efficient visible-light-driven water remediation by 3D graphene aerogel-supported nitrogen-doped carbon quantum dots. *Catalysis Today*, 0-1.
- ⁹² Martín-Pacheco, A., Del Río Castillo, A. E., Martín, C., Herrero (2018). Graphene Quantum Dot-Aerogel: From Nanoscopic to Macroscopic Fluorescent Materials. Sensing Polyaromatic Compounds in Water. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 10(21), 18192–18201.
- ⁹³ Li, H., Liu, L., & Yang, F. (2013). Oleophilic Polyurethane Foams for Oil Spill Cleanup. *Procedia Environmental Sciences*, 528–533.
- ⁹⁴ Barrow, G. & Senent Pérez, S. (1977). *Química física para las ciencias de la vida*. Barcelona: Reverté.

-
- ⁹⁵ Kittle, C. (1995). *Introducción a la física del sólido* (3rd ed.). Barcelona: Reverté.
- ⁹⁶ Yasuda, H. (2005). *Luminous chemical vapor deposition and interface engineering*. New York: Marcel Dekker.
- ⁹⁷ Jlassi, K., Chehimi, M., & Thomas, S. (2017). *Clay-polymer nanocomposites*. Amsterdam: Elsevier.
- ⁹⁸ Thomas, S., Grohens, Y., & Pottathara, Y. (2019). *Industrial applications of nanomaterials*. Amsterdam: Elsevier.
- ⁹⁹ Ballesteros, R., Hierro Morales, I., & Sierra Alonso, I. (2011). *Design and applications of novel titanium and copper containing mesoporous organic-inorganic hybrid materials*. Madrid: Dykinson.
- ¹⁰⁰ Carberry, J., & Varma, A. (1987). *Chemical reaction and reactor engineering*. New York: Dekker.
- ¹⁰¹ Thomas, J., & Thomas, W. (2015). *Principles and practice of heterogeneous catalysis* (2nd ed.). Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- ¹⁰² Joshi, S. & Ranade, V. (2016). *Industrial catalytic processes for fine and specialty chemicals* (pp.161-162). Amsterdam: Elsevier.
- ¹⁰³ Hornyak, G., Tibbals, H., Dutta, J. & Moore, J. (2008). *Introduction to nanoscience & nanotechnology* (pp.164-167). Boca Raton: CRC Press.
- ¹⁰⁴ Ratke, L. & Gurikov, P. (2021). *The chemistry and physics of aerogels: Synthesis, Processing, and Properties* (pp.270-276). Reino Unido: Cambridge University Press.
- ¹⁰⁵ Skoog, D., Holler, F., & Nieman, T. (2001). *Principios de análisis instrumental*. 5ta. Edición. Madrid: McGraw-Hill.
- ¹⁰⁶ Valcárcel Cases, M., & Gómez Hens, A. (1988). *Técnicas analíticas de separación*. Barcelona: Reverté.

-
- ¹⁰⁷ Ayora Ibáñez, C. (2004). Los sistemas terrestres y sus implicaciones medioambientales. España: Ministerio de Educación.
- ¹⁰⁸ Goldstein, J., Newbury, D., Echlin, P., Joy, D., Romig, A., & Lyman, C. et al. (2012). Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis (2nd ed.). Boston, MA: Springer Science & Business Media.
- ¹⁰⁹ Marturi, N. (2013) Vision and visual servoing for nanomanipulation and nanocharacterization in scanning electron microscope. Micro and nanotechnologies/Microelectronics (Doctorado). Université de Franche-Comté.
- ¹¹⁰ Baer, D. & Thevuthasan, S. (2010). Characterization of Thin Films and Coatings. In: P. Martin, ed., Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, 3rd ed. Elsevier Ltd, pp.749-864.
- ¹¹¹ Iyer, S. N. et al. (2019). Study of photoluminescence property on cellulosic fabric using multifunctional biomaterials riboflavin and its derivative Flavin mononucleotide. Scientific Reports, 9(1), 1–16.
- ¹¹² Alshehawy, A. M. et al. (2021). Photoluminescence spectroscopy measurements for effective condition assessment of transformer insulating oil. Processes, 9(5), 1–15.
- ¹¹³ Carneiro, P., & Morais, S. (2019). Nanomaterials towards Biosensing of Alzheimer's Disease Biomarkers. Nanomaterials, 9, 1663.
- ¹¹⁴ Zhou, L., Qiao, M., Zhang, L., Sun, L., Zhang, Y., & Liu, W. (2019). Green and efficient synthesis of carbon quantum dots and their luminescent properties. Journal of Luminescence, 206, 158–163.
- ¹¹⁵ Zhou, J., Sheng, Z., Han, H., Zou, M., & Li, C. (2012). Facile synthesis of fluorescent carbon dots using watermelon peel as a carbon source. Materials Letters, 66(1), 222–224.

-
- ¹¹⁶ Che, Y., Pang, H., Li, H., Yang, L., Fu, X., Liu, S., Hou, J. (2019). Microwave-assisted fabrication of copper-functionalized carbon quantum dots for sensitive detection of histidine. *Talanta*, 196, 442–448.
- ¹¹⁷ Liang, J. Y., Han, L., Liu, S. G., Ju, Y. J., Gao, X., Li, N. B., & Luo, H. Q. (2019). Green fluorescent carbon quantum dots as a label-free probe for rapid and sensitive detection of hematin. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 212, 167–172.
- ¹¹⁸ Das, A., Roy, D., De, C. K., & Mandal, P. K. (2018). “Where does the fluorescing moiety reside in a carbon dot?” – Investigations based on fluorescence anisotropy decay and resonance. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20, 2251–2259.
- ¹¹⁹ Jia, X., Li, J. and Wang, E. (2012). One-pot green synthesis of optically pH-sensitive carbon dots with upconversion luminescence. *Nanoscale*, 4, 5572–5575.
- ¹²⁰ Wang, Z., Cheng, C., Gao, J., & Wang, Q. (2017). Copper clusters-based luminescence assay for tetracycline and cellular imaging studies. *Journal of Luminescence*, 190, 115–122.
- ¹²¹ Zhao, M., Qian, Z., Zhong, M., Chen, Z., Ao, H., & Feng, H. (2017) Fabrication of Stable and Luminescent Copper AIE Particles and Their Application in β -Galactosidase Activity Assay. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9, 38, 32887-32895.
- ¹²² Das, R., Nath, S. S., & Bhattacharjee, R. (2011). Luminescence of copper nanoparticles. *Journal of Luminescence*, 131(12), 2703–2706.
- ¹²³ Suresh, Y., Annapurna, S., Bhikshamaiah, G., & Singh, A.K. (2016). Green Luminescent Copper Nanoparticles. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 149, 012187.