

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES
NANOESTRUCTURADOS DE CARBÓN A PARTIR DE
NANOCELULOSA LAMINAR**

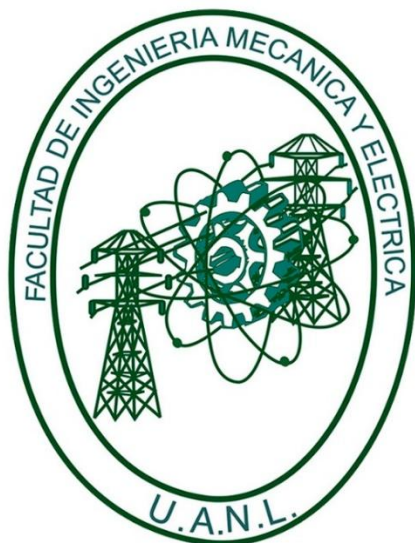
POR

Ing. Dalia Alicia Solis Llanas

**COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS
DE LA INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN NANOTECNOLOGÍA.**

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN Noviembre, 2024

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES
NANOESTRUCTURADOS DE CARBÓN A PARTIR DE
NANOCELULOSA LAMINAR**

POR

Ing. Dalia Alicia Solis Llanas

**COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS
DE LA INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN NANOTECNOLOGÍA.**

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN NOVIEMBRE, 2024

HOJA DE APROBACIÓN

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica
Posgrado

Los miembros del Comité de Evaluación de Tesis recomendamos que la Tesis "**Obtención y caracterización de materiales nanoestructurados de carbón a partir de nanocelulosa laminar**", realizada por el estudiante Dalila Alicia Solis Llanas, con número de matrícula 2033980, sea aceptada para su defensa comorequisito parcial para obtener el grado de Maestría en Ciencias de la Ingeniería con Orientación en Nanotecnología.

El Comité de Evaluación de Tesis

Dra. Selene Sepúlveda Guzmán
Director

Dr. Leonardo Chávez Guerrero
Co-director

Dr. René Fabián Cienfuegos Pelaes
Revisor

Dra. Sofia Vázquez Rodríguez
Revisor

Dr. Luis Ernesto Jasso Ramos
Revisor

Vo.Bo.


Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de Estudios de Posgrado

Institución 190001

Programa 557511

Acta Núm. 4456

Ciudad Universitaria, a 12 de septiembre de 2023.

DEDICATORIA

A MI HIJA ALICIA ISABELLA POR ACOMPAÑARME EN EL CAMINO Y SER EL PILAR QUE ME MOTIVÓ A CONTINUAR, A MIS PADRES ALEJANDRO SOLIS OYERVIES QUIEN SIEMPRE CREYÓ EN MI Y A MI MADRE ALICIA LLANAS OVALLE POR SU APOYO.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi familia por su apoyo incondicional, en especial a mis padres y a mi hija.

Al CIIDIT de la UANL por el acceso a las instalaciones para realizar el desarrollo experimental y de caracterización del proyecto de investigación.

Al CONAHCYT por la beca otorgada para realizar mis estudios de maestría.

A mi directora de tesis Dra. Selene Sepúlveda Guzmán por su apoyo en todo tiempo, su comprensión y enseñanzas.

A mi co-director el *Dr. Leonardo Chávez Guerrero* por su apoyo en el proyecto con sus conocimientos y material proveídos para el proyecto.

A mis compañeros Anahí, Alicia, Cristina y Raúl por su apoyo y compañerismo dentro y fuera del laboratorio.

INDICE

1 INTRODUCCIÓN	14
1.1 Marco Teórico	14
1.2 Antecedentes	21
1.3 Justificación.....	25
2 HIPOTESIS, OBJETIVO GENERAL Y OBJETIVO ESPECIFICO	26
2.1 Hipótesis	26
2.2 Objetivo General	26
2.3 Objetivos Específicos	26
3 DESARROLLO EXPERIMENTAL	27
3.1 Materiales.....	27
3.2 Obtención De La Nanocelulosa	27
3.3 Obtención Del Nanocarbón	29
3.3.1 Obtención Del Nanocarbón a partir de la Nanocelulosa	29
3.3.2 Obtención Del Nanocarbón-Pt	29
3.4 Caracterización	30
3.4.1 Microscopia electrónica de barrido (MEB).....	30
3.4.2 Microscopía de fuerza atómica (AFM).....	30
3.4.3 Microscopia electrónica de transmisión (TEM).	30
3.4.4 Difracción de Rayos X (DRX).....	30
3.4.5 Espectroscopia Raman	31
3.4.6 Caracterización Electroquímica.....	31
4 RESULTADOS	32
4.1 Obtención De Nanocelulosa.....	32
4.2 Caracterización Morfológica De La Nanocelulosa.	34
4.2.1 Microscopio electrónico de barrido de la nanocelulosa.	34
4.2.2 Análisis por Microscopía electrónica de transmisión (MET) de la nanocelulosa.	36
4.3 Caracterización Estructural de la Nanocelulosa.....	38
4.3.1 Difracción de Rayos X de la nanocelulosa	38
4.3.2 Espectroscopia Raman de la nanocelulosa.....	39
4.4 Obtención del Nanocarbón a partir de la Nanocelulosa.	40

4.5 Caracterización Morfológica Del Nanocarbón.....	40
4.5.1 Caracterización del nanocarbón mediante Microscopio Electrónico de Barrido	40
4.5.2 Caracterización del nanocarbón mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)	42
4.6 Caracterización Estructural Del Nanocarbón	44
4.6.1 Caracterización del nanocarbón mediante Difracción de Rayos X	44
4.6.2 Caracterización del nanocarbón mediante Espectroscopia Raman.....	45
4.7 Obtención De Nanocarbón-Pt.....	47
4.8 Caracterización Morfológica Del Nanocarbón-Pt	48
4.8.1 Caracterización del Nanocarbón-Pt mediante Microscopio Electrónico de Barrido.....	48
4.8.2 Caracterización del Nanocarbón mediante Microscopio Electrónico de Transmisión	50
4.9 Caracterización Estructural Del Nanocarbón-Pt.....	52
4.9.1 Caracterización del Nanocarbón-Pt mediante Difracción de Rayos X	52
4.9.2 Caracterización del Nanocarbón-Pt mediante Espectroscopia Raman.....	54
4.10 Caracterización Electroquímica del Nanocarbón y Nanocarbón-Pt.....	56
5 CONCLUSION Y RECOMENDACIONES	62
5.1 Conclusiones.....	62
5.2 Recomendaciones.....	64
6 REFERENCIAS	65

INDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 CATEGORIZACIÓN DE LOS NANOMATERIALES DE ACUERDO CON SUS DIMENSIONES. TOMADA DE LA REFERENCIA (ELHAM F. MOHAMED, 2017) [4].	15
FIGURA 2 ALÓTROPOS DEL CARBÓN. IMAGEN TOMADA DE LA REFERENCIA. GRAPHENO NANOTECHNOLOGIES [7].	16
FIGURA 3 DIAGRAMA DE LOS PRINCIPALES MÉTODOS DE LA SÍNTESIS DE GRAFENO. TOMADA DE LA REFERENCIA [6].	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
FIGURA 4 ETAPAS DEL PROCESO DE TRANSFORMACIÓN DE LA BIOMASA PARA LA OBTENCIÓN DE PRODUCTOS ÚTILES.	20
FIGURA 5 RELACIÓN ENTRE LAS CARACTERÍSTICAS DE MATERIALES TIPO GRAFENO OBTENIDAS A PARTIR DE BIOMASA Y LAS CONDICIONES DE PIRÓLISIS. TOMADA DE LA REFERENCIA (KONG ET AL. 2020) [22].	22
FIGURA 6 A) FOTO DIGITAL DE ÁRBOLES, B) CORTEZA DE LOS ÁRBOLES, C) IMAGEN MEB DE LA SECCIÓN TRANSVERSAL DE LA CORTEZA DE ÁRBOL, D) IMAGEN MEB DE LA SECCIÓN LONGITUDINAL DE LA CORTEZA DE ÁRBOL, E) IMAGEN MEB DEL CARBÓN OBTENIDO MEDIANTE LA CORTEZA DE ÁRBOL, F) MUESTRA DE LA CORTEZA DE ÁRBOL CARBONIZADA A 900°C, G) ISOTERMA DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN DEL CARBÓN OBTENIDO A DIVERSAS TEMPERATURAS (800°C, 900°C Y 1000°C) TOMADA DE LA REFERENCIA (ZHONGXIN ET AL. 2017) [13].	23
FIGURA 7 CURVAS CINÉTICAS DE ADSORCIÓN DE A) IBUPROFENO Y B) TETRACICLINA EN LOS ADSORBENTES PROBADOS. EFICIENCIA DE DESORCIÓN PARA LA ELIMINACIÓN DE C) IBUPROFENO Y D) TETRACICLINA EN LOS ADSORBENTES PROBADOS NAOH Y H ₂ O COMO AGENTES DE ELUCIÓN. TOMADA DE LA REFERENCIA (ÁLVAREZ- TORELLAS ET AL. 2015) [23].	24
FIGURA 8 MATRIZ FINA DERIVADA DEL AGAVE SALMIANA.	27
FIGURA 9 CENTRIFUGA ALLEGRA X-22R MARCA BECKMAN COULTER UTILIZADA PARA EL LAVADO DE LA CELULOSA.	28
FIGURA 10 FIGURAS DIGITALES DE DISPERSIONES DE A) CELULOSA EN MEDIO ACUOSO ANTES DE HIDROLISIS, B) CELULOSA DESPUÉS DE HIDROLISIS BÁSICA, C) DISPERSIÓN DE NANOCELULOSA.	33
FIGURA 11 MUESTRA DE NANOCELULOSA SECADA POR EL PROCESO DE LIOFILIZADO.	34
FIGURA 12 IMÁGENES MEB DE A) PENCA DE AGAVE MOLIDA A 4000X (30µM), B) NANOCELULOSA A 3000X (30µM) EXTRAÍDA DESPUÉS DEL TRATAMIENTO QUÍMICO.	35
FIGURA 13 A) PERFIL DE ALTURA DE LA NANOCELULOSA (AFM) B) IMAGEN TOPOGRÁFICA DE NANOCELULOSA MEDIANTE AFM.	36
FIGURA 14 IMÁGENES MET DE LA MUESTRA DE LA CELULOSA TRATADA CON HIDROLISIS ACIDA.	37
FIGURA 15 DIFRACCIÓN DE RAYOS X OBTENIDOS DE MUESTRAS TRATADAS CON HIDRÓLISIS.	38
FIGURA 16 ESTRUCTURA DE LA CELULOSA IMAGEN TOMADA DE [HTTPS://WWW.EII.UVA.ES/ORGANICA/QOI/TEMA-03.PHP], B) ESPECTRO RAMAN DE LA MUESTRA TRATADA CON HIDRÓLISIS.	39
FIGURA 17 MUESTRA DE NANOCARBÓN DERIVADO DE LA NANOCELULOSA DESPUÉS DEL PROCESO DE PIRÓLISIS.	40
FIGURA 18 MORFOLOGÍA POR MEB DEL NANOCARBÓN OBSERVADO A DIFERENTES MAGNIFICACIONES A) 400X, B) 1600X, C) 3000X, D) 6000X.	42
FIGURA 19 A) MORFOLOGÍA POR MET DEL NANOCARBÓN A 0.1 µM, B) MORFOLOGÍA POR MET DEL NANOCARBÓN A 0.2 µM,	43

FIGURA 20 DIFRACCIÓN DE RAYOS X DEL NANOCARBÓN OBTENIDO DE LA NANOCELULOSA DONDE SE MUESTRAN PICOS CARACTERÍSTICOS DEL CARBÓN.	45
FIGURA 21 ESPECTROSCOPÍA RAMAN DEL NANOCARBÓN.	46
FIGURA 22 A) MUESTRA DE NANOCELULOSA MODIFICADA CON $H_2PtCl_6 \cdot (H_2O)_6$ SECA DESPUÉS DEL PROCESO DE LIOFILIZADO, B) Y C) FOTOGRAFÍAS DEL NANOCARBÓN- PT	47
FIGURA 23 MORFOLOGÍA POR MEB DEL NANOCARBÓN-PT A) 2000X, B) 4000X, C) 15000X, D) 30000X.	49
FIGURA 24 IMÁGENES DE MET DE NANOCARBÓN-PT A) Y B) IMÁGENES DE BAJA MAGNIFICACIÓN 100NM Y 20NM RESPECTIVAMENTE, C) IMAGEN DE ALTA RESOLUCIÓN 2NM, D) DIFRACCIÓN DE ELECTRONES DE ÁREA SELECTA (SAED).	51
FIGURA 25 DIFRACCIÓN DE RAYOS X DEL NANOCARBÓN-PT.	53
FIGURA 26 ESPECTROSCOPIA RAMAN DEL NANOCARBÓN PT.	55
FIGURA 27 CURVAS VC RESULTANTES DE LA CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA EN AMBIENTE NEUTRO DEL NANOCARBÓN Y NANOCARBÓN-PT.	56
FIGURA 28 RELACIÓN LINEAL ENTRE LAS VELOCIDADES DE BARRIDO Y EL PROMEDIO DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE CAPACITIVA ($i_{cap} = i_c + i_a2$) DE A) NANOCARBÓN Y B) NANOCARBÓN-PT.	58
FIGURA 29 CURVAS VC RESULTANTES DE LA CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA EN AMBIENTE ÁCIDO DEL NANOCARBÓN Y NANOCARBÓN-PT.	59
FIGURA 30 VOLTAMETRÍA LINEAL EN AMBIENTE ÁCIDO DE A) NANOCARBÓN Y B) NANOCARBÓN-PT.	61

LISTA DE ABREVIACIONES

Difracción de Rayos X	DRX
Microscopia Electrónica de Barrido	MEB
Microscopio electrónico de transmisión	MET
Nanotubos de carbono	NTC
Cascara de arroz	ACRH
Hueso de melocotón	AC-PS
Carbón activado	AC-F400
Nanotubos de carbón de pared múltiple	MWNT
Dimetil formamida	DMF
Face-centered cubic	FCC

RESUMEN

Los nanomateriales de carbono representan una fracción importante del desarrollo de los materiales nanoestructurados y han impulsado la nanotecnología cuando son implementados en la preparación de dispositivos o en sistemas de investigación emergente como lo es la generación y almacenamiento de energía, tratamiento y recuperación del agua y el tratamiento y diagnóstico de enfermedades por mencionar algunas áreas relevantes. Dentro de los nanocarbones, se encuentran los fulerenos, nanotubos de carbón, grafeno y aunque son ampliamente utilizados uno de los principales campos de interés es la obtención a gran escala de estos. En el grafeno en particular una de las rutas más comunes en su obtención es a partir de la exfoliación química del grafito, lo que lo vuelve complejo por el número de pasos que involucra además un impacto negativo al ambiente por lo que se busca rutas alternativas para la obtención de nanomateriales de carbono. En este trabajo, se investigó el desarrollo de materiales similares al grafeno a partir de fuentes renovables, mediante la carbonización de biomasa. Para la obtención de un nanocarbón, se obtuvo primero nanocelulosa a partir de la penca de agave, esta mediante la hidrólisis para la eliminación de lignina, hemicelulosa, y otros componentes no deseados en el material. La nanocelulosa presenta una morfología de hojuela y fue carbonizada mediante pirólisis. Además, la nanocelulosa fue modificada con ácido cloroplatínico hexahidratado $H_2PtCl_6 \cdot (H_2O)_6$ y se carbonizó a las mismas condiciones. De dichos procedimientos se obtuvo material con características similares al grafeno y otro modificado con nanopartículas de platino. La caracterización morfológica mediante microscopía electrónica de barrido corroboró la presencia de nanocarbono con morfología de láminas. La caracterización estructural mediante Espectroscopia Raman presentó las bandas características G y D de materiales de carbono, en la que la relación de dichas bandas señala alto desorden en la muestra, dicha microestructura es consistente con el método de obtención y con las condiciones de tratamiento térmico al que se sometió. Sin embargo, la caracterización por difracción de rayos X mostró los picos de difracción correspondientes a planos turbostático y con orden hexagonal del

carbón. Se estudió además el desempeño electroquímico del nanocarbón modificado con platino hacia la reacción de evolución de hidrógeno.

1 INTRODUCCIÓN

1.1 Marco Teórico

La nanotecnología es un área con gran diversidad de aplicación que nos permite manipular y controlar la materia a escala nanométrica para poder influir en sus propiedades [1]. Los nanomateriales para ser considerados como tal deben cumplir con tres especificaciones las cuales son; contar por lo menos con una de sus dimensiones dentro de la escala nanométrica, la cual se considera 1 a 100 nm ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$), que las propiedades del material hayan cambiado en función al tamaño reducido, y por último tener un control y comprensión de lo que es dicho material para su aplicación como nanomaterial. Los materiales a escala nanométrica se clasifican principalmente de acuerdo con sus dimensiones: Los cero dimensional (0D); son aquellos en los que las tres dimensiones del material están dentro de la escala nanométrica, los unidimensional (1D) se refiere a los materiales en los que dos de las dimensiones del material están dentro de la escala nanométrica y una de sus dimensiones puede incrementar formando hilos, fibras, cintas, tubos, etc., los nanomateriales bidimensional (2D) son aquellos en los que el material puede incrementar sus dimensiones en dos direcciones y conserva solo una dentro de la escala nanométrica, siendo esta, el espesor en películas o recubrimientos [2, 3].

Por otro lado, se encuentran los nanomateriales tridimensionales (3D); los cuales tiene sus tres dimensiones fuera de la escala nanométrica pero su estructura interna es nanométrica, un ejemplo de ellos sería una red nanoporosa [4, 5].

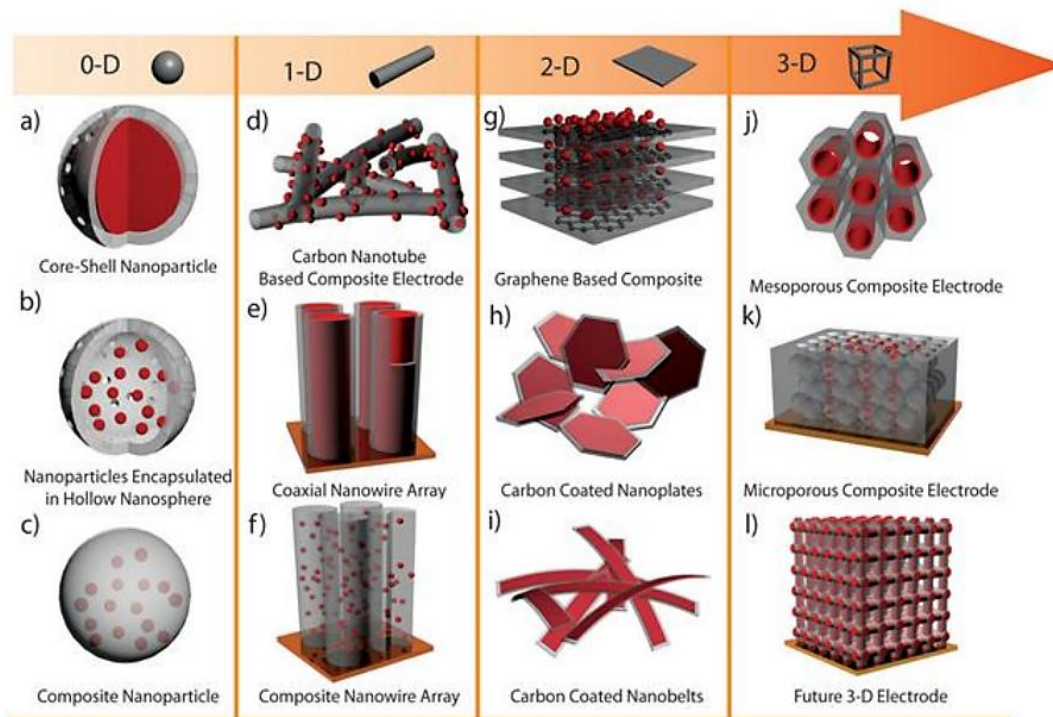


Figura 1 Categorización de los nanomateriales de acuerdo con sus dimensiones. Tomada de la referencia (Elham F. Mohamed, 2017) [4].

El carbono (C), es de los elementos más abundantes que existen en la tierra y, pero debido a que se encuentra en yacimiento y con otros minerales, se debe realizar la extracción, y en algunos casos la purificación, de este lo cual suele ser costoso y difícil. El carbón es además un material de flexible manipulación para su transformación a otros nanomateriales como los fullerenos, nanotubos de carbón, grafeno, y materiales tipo grafeno y aun que todos estos provienen del mismo material pueden llegar a tener propiedades diferentes [6].

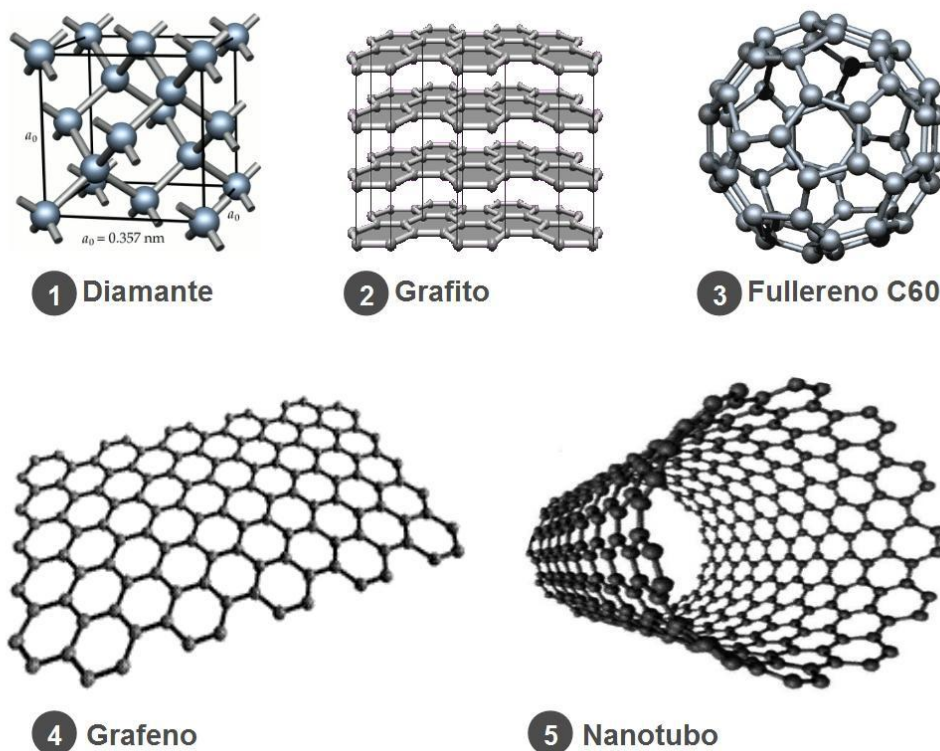


Figura 2 Alótropos del carbón. Imagen tomada de la referencia; Ocampo E. [7].

Los *fullerenos* son materiales alótropos de carbón que pueden contener de entre aproximadamente 30 y 1000 átomos de este mismo con una estructura similar a una pelota de fútbol. Estos materiales pueden ser muy estables debido a la ausencia de enlaces libres, de manera natural es un material aislante, pero en diversas condiciones con algunos metales puede llegar a ser semiconductor o hasta superconductor [6].

Los *nanotubos de carbón* (NTC) son un material formado de láminas de grafeno enrollada en sí misma y en función de estas mismas capas que lo conforman se derivan tipos de NTC. Estos se pueden clasificar como nanotubos de carbón de pared simple y nanotubos de carbón de pared múltiple. Los NTC pueden llegar a tener propiedades eléctricas como semiconductores o superconductores, además dentro de sus propiedades mecánicas esta la resistencia gracias a la estabilidad de sus enlaces además de deformarse de manera notable y mantener su elasticidad [6].

Los NTC han sido utilizados en los últimos años en aplicación de materiales compuestos como reforzantes gracias a que se pueden producir con un rendimiento alto y buena calidad. Además de estos dos beneficios también la adhesión NTC a algunos materiales aumenta significativamente tanto la resistencia mecánica como el módulo de elasticidad [9, 10].

El *grafeno* es otro alótropo del carbón de dos dimensiones, su estructura es un patrón hexagonal. El grafeno es un material con hibridación sp^2 con la cual hace dirección trigonal plana para formar enlaces covalentes con los átomos vecinos. Gracias a esta característica el grafeno tiene una alta conductividad eléctrica y térmica.

El grafeno es por definición un semiconductor, la superficie de Fermi en el grafeno se compone de 6 conos dobles y una banda prohibida de cero, en este caso la banda de conducción se une con la cima de la banda de valencia en un solo punto cerca del nivel de Fermi. El grafeno en condiciones intrínsecas llega a ser un material con conductividad térmica muy baja ya que en este caso en los puntos de unión está el nivel de Fermi. De manera general, dentro de un material la resistencia eléctrica depende de la colisión de los defectos de la red cristalina, a excepción del grafeno que en su caso no depende de este factor su resistencia eléctrica y gracias a esto los electrones pueden viajar por varias micras de distancia sin dispersarse, a este fenómeno se le llama “transporte balístico de electrones”. En el grafeno la movilidad electrónica esta entre aproximadamente $200\,000\text{ cm}^2/\text{Vs}$ [11, 12]. Dentro de las propiedades mecánicas del grafeno se encuentra su modulo elástico que es de entre 0.5 a 1 TPa , por lo que es un material muy rígido y que al mismo tiempo tiene una alta flexibilidad que le da un soporte a deformaciones con una reversibilidad hasta de un 20% [11].

El grafeno puede ser sintetizado de diversas formas (Figura 3) las cuales se clasifican en el método bottom up y el top down. Los métodos bottom se realizan mediante el crecimiento epitaxial y el depósito químico de vapor, dicho método es basado en un crecimiento de la estructura del grafeno. Mientras que la obtención del grafeno por los métodos top down es realizada a partir del grafito, estos métodos

permiten la obtención del grafeno a gran escala y promueve la generación de nuevos materiales híbridos (nanocompuestos de grafeno) [6].

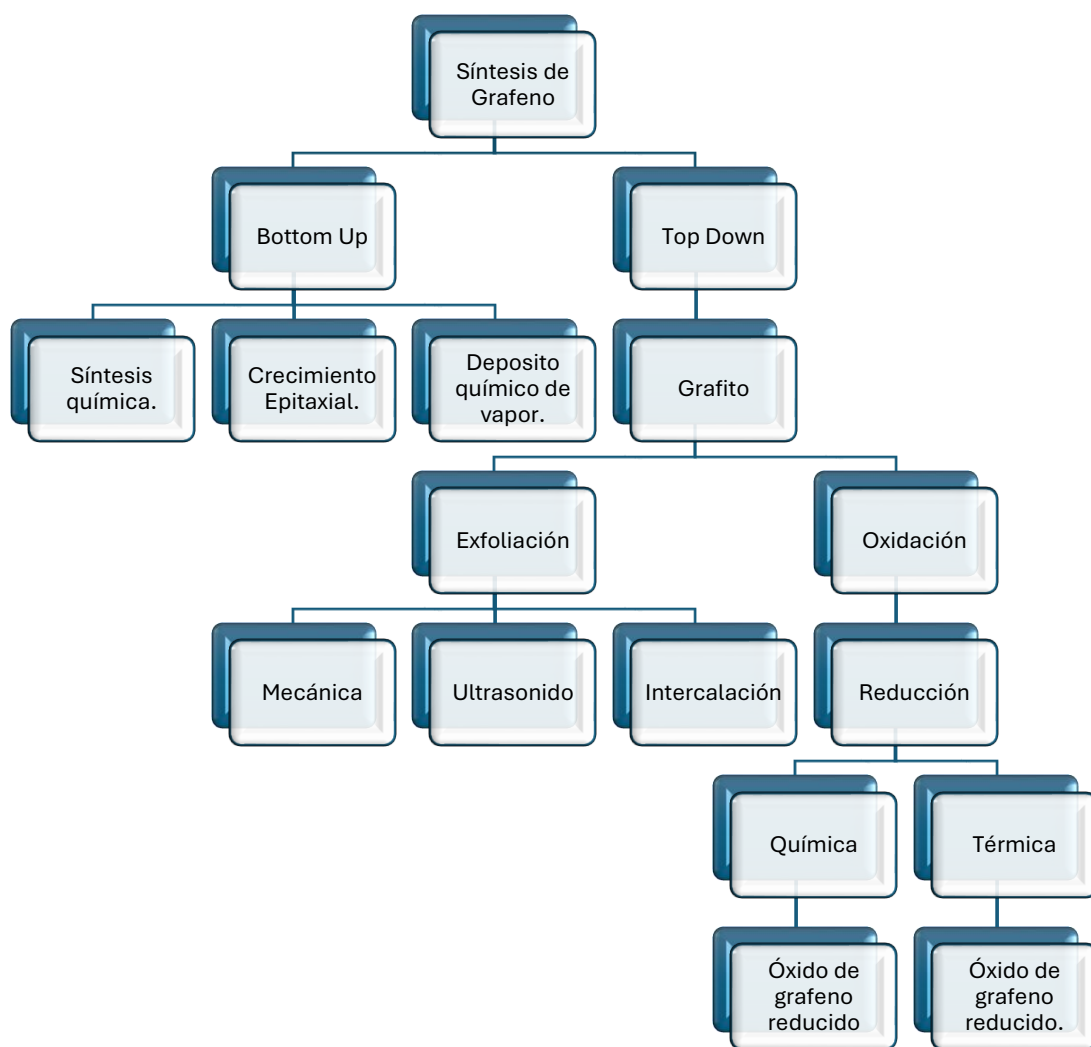


Figura 3 Diagrama de los principales métodos de la síntesis de grafeno. TOMADA DE LA REFERENCIA [6].

Gracias a sus excelentes propiedades los alótropos del carbón tienen inmensas áreas de aplicación, al mismo tiempo sus procesos de síntesis tienen diversas áreas de oportunidades las cuales repercuten en el medio ambiente [13-15].

Los materiales *similares al grafeno* son aquellos que cuentan con una morfología laminar, pero presentan diferencias microestructurales con variaciones en los

dominios cristalinos y amorfos, cambios en el espesor por el re-apilamiento de láminas y diferencias en los grupos funcionales en bordes o plano. Estos materiales son de gran interés de estudio gracias a su amplia variedad de propiedades fisicoquímicas, mecánicas, térmicas, de barrera, eléctricas y electroquímicas, lo cual le da una variedad inmensa de aplicaciones. Gracias a esto se ha estudiado la obtención de materiales tipo grafeno a partir de la pirólisis de la biomasa [16].

En todo proceso agrícolas se generan desechos, y el proceso de obtención del tequila o mezcal no es la excepción. Entre los residuos se incluye el bagazo y la penca del maguey, ya que solo se utiliza la cabeza de este, en muchas ocasiones estos desechos quedan expuestos en el campo durante la cosecha lo que a pesar de ser basura orgánica genera contaminación [17].

En México el último año ha aumentado el número de productores de agave. En el año 2018 se plantaron 163 millones de plantas de agave, y en el último año 2020 se estima que cerro alrededor de 310 millones [18]. Los desechos de esta producción son considerados como biomasa y pueden ser útiles como fuente de energía. La biomasa también puede ser un precursor para la obtención de nanocarbones por medio de pirólisis para su aplicación como adsorbente gracias a su alta superficie específica, a su porosidad y funcionalidades químicas [13, 19].

BIOMASA Y PIRÓLISIS

La biomasa es materia orgánica que puede ser procesada usualmente para su uso como combustible. Es una fracción biodegradable de desechos de origen vegetal o animal como desechos agrícolas, industriales, así como de actividades urbanas [20]. La biomasa puede ser procesada por medio de pirólisis para la obtención de productos como carbón, aceites y/o gas. La pirólisis es un proceso de descomposición termoquímico que ocurre en ausencia de oxígeno, existen diversos tipos de pirólisis los cuales se diferencian por las condiciones del proceso, dichas condiciones son variadas de acuerdo con el producto que se desea generar [21].

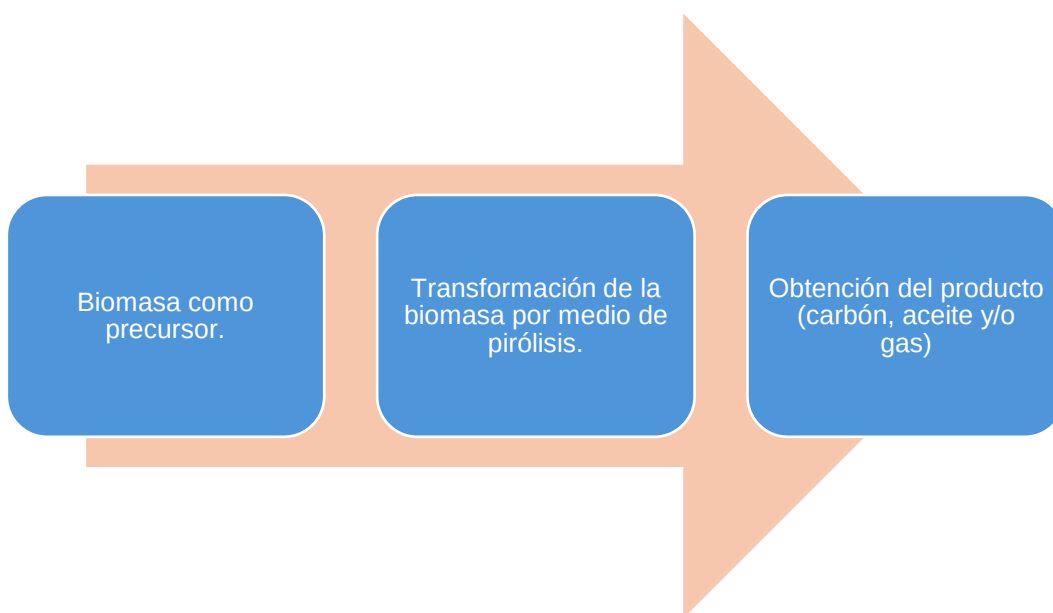


Figura 4 Etapas del proceso de transformación de la biomasa para la obtención de productos útiles.

La biomasa debido a su origen y propiedades puede ser un excelente candidato para la obtención de nanomateriales de carbono, incluyendo materiales similares al grafeno con características mejorada. Los materiales similares al grafeno obtenidos a partir de biomasa por medio de pirólisis pueden tener diversas aplicaciones como adsorbente, catalizador, superconductor y como combustible [22].

1.2 Antecedentes

Existen una serie de investigaciones que muestran a la biomasa como un precursor viable para la obtención de materiales tipo grafeno gracias a que se observa en sus propiedades dicha similitud y en algunos casos incluso las mejora, además en estas investigaciones también se menciona la pirólisis como un proceso de obtención amigable con el medio ambiente.

Kong et al. (2020) destacan la importancia y necesidad de encontrar un proceso más sencillo y amable con el medio ambiente para obtención de materiales tipo carbono. En el trabajo de investigación incluyen la pirólisis como un proceso viable para la síntesis de materiales similares al grafeno a partir de la carbonización de la biomasa. También a lo largo de este artículo se mencionan algunos cambios en las condiciones de procesos típicos de preparación de síntesis de materiales similares al grafeno a partir de la carbonización de la biomasa mediante pirólisis que repercuten en las características morfológicas y microestructurales del material resultante [22].

El método de preparación basado en la *activación de sal* consiste en la adición de sales fundidas que incluyen especies de potasio (K) y tienen un efecto de activación química, fijación de forma, etc. En este método las sales tienen que cumplir con el requisito de presentar un punto de fusión bajo y una alta temperatura de descomposición, de tal manera que la pirólisis se lleva a cabo en un ambiente líquido que consiste en la mezcla inerte del precursor de carbono y las sales.

En el *método de confinamiento* de moldes es necesario utilizar moldes laminares que pueden ser *in situ* o previamente sintetizados. En esta técnica la fuente de carbón puede penetrar entre las capas de los moldes. Debido al espacio estrecho entre capas se pueden producir hojuelas muy delgadas o lo que se considera monocapas de grafeno después de la pirólisis.

El método de *soplado químico* se basa en el adelgazamiento durante la emisión de gases de NH_4Cl , NH_4HCO , etc. Gracias a que la energía liberada disminuye el arreglo paralelo de las láminas gráficas. En esta técnica es de suma importancia

la velocidad de calentamiento ya que de esta depende el equilibrio entre la liberación de gas y el curado del polímero debido a factores cinéticos.

La *carbonización hidrotermal* consta de dos partes, primero de una carbonización hidrotermal en la que la biomasa se somete a una serie de reacciones como deshidratación, condensación, polimerización y aromatización. En una primera etapa se eliminan la hemicelulosa y parte de la lignina, produciéndose así un carbón que puede ser exfoliado fácilmente. Posteriormente se lleva a cabo un segundo paso de activación donde se utiliza un agente promotor que pueda penetrar entre las capas del precursor carbonizado para contribuir a la porosidad y la formación de materiales de carbón.

La *Post exfoliación* esta principalmente enfocada en el tratamiento mecánico mediante zonificación a los materiales de carbono para exfoliar la estructura del grafeno del biocarbón mediante fuerzas de corte y cavitación. Debido a las fluctuaciones de presión se formaron y colapsaron burbujas o vacíos de un tamaño micrométrico, lo que induce la exfoliación de los materiales en bulk.

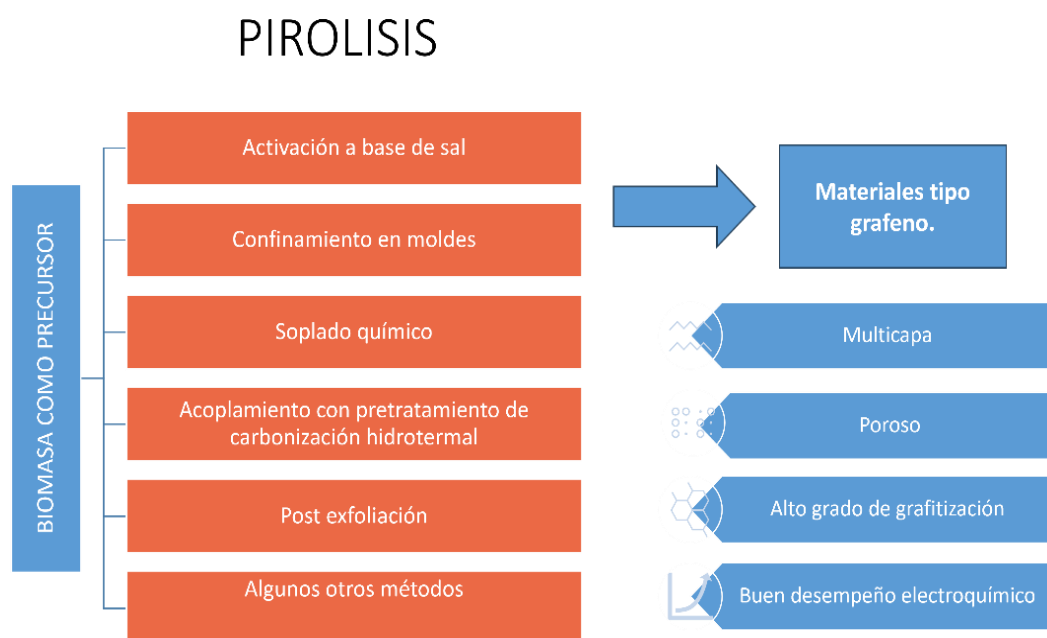


Figura 5 Relación entre las características de materiales tipo grafeno obtenidas a partir de biomasa y las condiciones de pirólisis. Tomada de la referencia (Kong et al. 2020) [22].

La figura 6 presenta los resultados obtenidos por Zhongxin et al. (2017) donde desarrollaron nano-hojas de grafeno alineadas verticalmente a partir de los residuos de la corteza de árbol como precursor por medio de carbonización hidrotérmica y la activación con KOH. Los números 800, 900 y 1000° representan la temperatura de reactivación del precursor carbonizado. Cuando evaluaron el desempeño como adsorbente observaron (figura 6g) que las nano hojas resultantes presentan propiedades similares al grafeno e incluso algunas de ellas mejoradas [13].

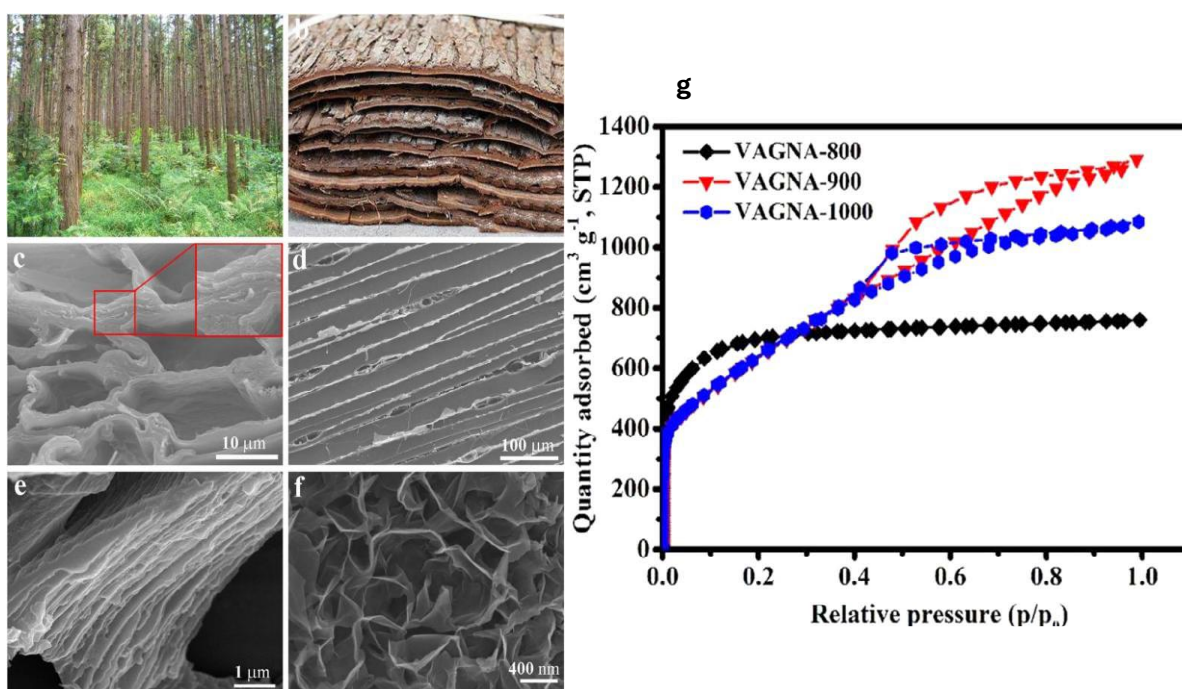


Figura 6 a) Foto digital de árboles, b) Corteza de los árboles, c) Imagen MEB de la sección transversal de la corteza de árbol, d) Imagen MEB de la sección longitudinal de la corteza de árbol, e) Imagen MEB del carbón obtenido mediante la corteza de árbol, f) Muestra de la corteza de árbol carbonizada a 900°C, g) Isotherma de adsorción/desorción del carbón obtenido a diversas temperaturas (800°C, 900°C y 1000°C) TOMADA DE LA REFERENCIA (Zhongxin et al. 2017) [13].

Álvarez-Torellas *et al.* (2015) realizaron una investigación sobre la capacidad de adsorción de ibuprofeno y tetraciclina por diversos carbonos. Para la obtención utilizaron biomazas como precursor los cuales fueron: cascara de arroz (ACRH) y hueso de melocotón (AC-PS). Para comparar los resultados tomaron dos carbonos comerciales, los cuales fueron; carbón activado (AC-F400) y nanotubos de carbón de pared múltiple (MWNT) [23].

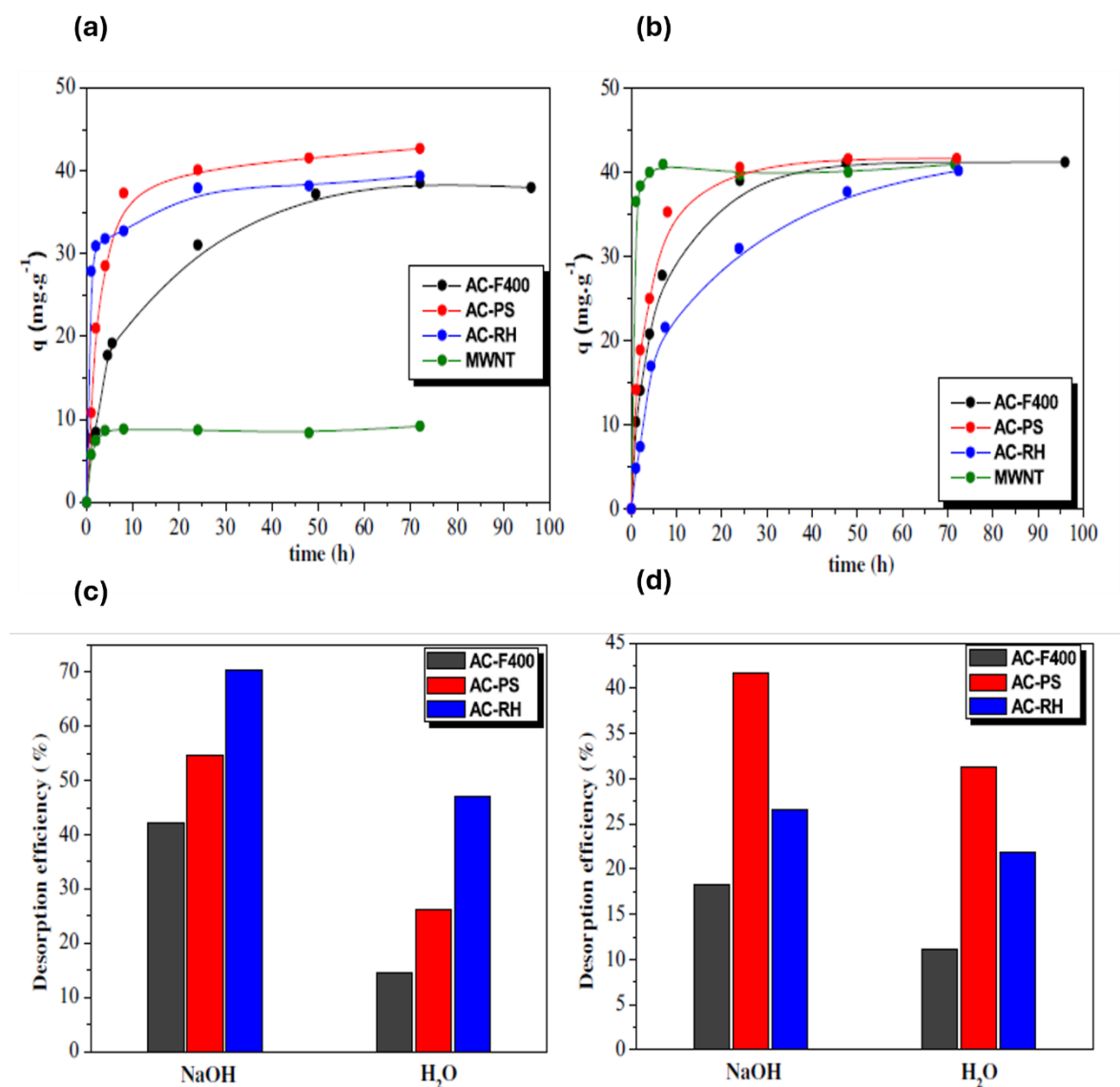


Figura 7 Curvas cinéticas de adsorción de a) Ibuprofeno y b) tetraciclina en los adsorbentes probados. Eficiencia de desorción para la eliminación de c) ibuprofeno y d) tetraciclina en los adsorbentes probados NaOH y H₂O como agentes de elución. TOMADA DE LA REFERENCIA (Álvarez-Torellas *et al.* 2015) [23].

En dichas investigaciones se tuvieron resultados favorables tanto de adsorción como de desorción en los carbonos obtenidos con biomasa como precursor, en las cuales solamente variaba en ciertas condiciones de la carbonización y/o tipo de biomasa aun así obteniendo resultados mejorados.

1.3 Justificación

Los nanomateriales de carbón tienen numerosas aplicaciones; no obstante, su producción enfrenta desafíos asociados a métodos de síntesis complejos y que permiten obtener únicamente pequeñas cantidades del material. En este contexto, la biomasa representa una alternativa viable, ya que puede ser tratada mediante pirólisis para producir nanocarbón con características similares a las del grafeno o de las fibras de carbono.

En este proyecto se utilizará una *biomasa* con una morfología laminar, con alta porosidad con los cuales se *espera* obtener materiales más eficientes, con más sitios activos y mayor área superficial parecidos al grafeno.

2 HIPOTESIS, OBJETIVO GENERAL Y OBJETIVO ESPECIFICO

2.1 Hipótesis

Nanocarbón con características similares al grafeno; con morfología laminar, estructura porosa, con sitios activos puede ser obtenidos mediante la pirólisis de nanocelulosa laminar obtenida de Agave.

2.2 Objetivo General

Obtener nanomateriales similares al grafeno, de morfología laminar, con alta porosidad, y sitios activos a partir de la nanocelulosa laminar.

2.3 Objetivos Específicos

- Preparación de la nanocelulosa laminar a partir de desechos agroindustriales.
- Obtención y caracterización de materiales de carbono similares al grafeno a partir de la nanocelulosa laminar mediante tratamientos térmicos.
- Evaluar el desempeño electroquímico de los nanomateriales de carbono obtenidos a partir de nanocelulosa.

3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Materiales

- Agua desionizada (filtrada en Easy-Pure II, Barnstead, con resistencia de 18 M Ω)
- Penca de Agave molida del *Agave Salmiana* se derivan dos materiales; la fibra y la celulosa (matriz fina), esta última es la utilizada como materia prima principal en el proceso de obtención del material tipo grafeno *
- Peróxido de hidrógeno (H_2O_2) al 30% de Aldrich.
- Hidróxido de sodio ($NaOH$) de Fermont
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4) de J.T. Baker
- Ácido cloroplátnico hexahidratado $H_2PtCl_6 \cdot (H_2O)_6$ de Aldrich.

3.2 Obtención De La Nanocelulosa

La nanocelulosa fue extraída del agave (matriz fina de la penca, Figura 8) mediante dos tratamientos químicos.



Figura 8 Matriz fina derivada del *Agave Salmiana*.

Hidrólisis básica

En un frasco de vidrio se colocaron 20 gr de matriz fina, 400 ml de agua desionizada, 12.5 gr de $NaOH$ y 20 ml de H_2O_2 al 30% los cuales son agitados y calentados a $50^{\circ}C$ en una parrilla por un tiempo de 90 min. Pasados los 90 min se dejó enfriar la muestra a temperatura ambiente y se lavó con agua desionizada en ciclos de centrifugación y redispersión, en una centrifuga (Allegra X-22R marca BECKMAN COULTER) a 9000 rpm por 40 min, repitiendo el proceso hasta neutralizar.

Hidrólisis ácida

La muestra neutralizada se dispersa en 300 mL de agua desionizada con 10 mL de H_2SO_4 y 15 mL de H_2O_2 al 30%. La dispersión fue agitada y se mantuvo a una temperatura de $60^{\circ}C$ en una parrilla durante 85 min. Pasados los 85 min se deja enfriar la muestra a temperatura ambiente para ser lavada hasta pH neutro mediante ciclos de centrifugación y redispersión en agua desionizada a 9000 rpm por 40 min.



Figura 9 Centrifuga Allegra X-22R marca BECKMAN COULTER utilizada para el lavado de la celulosa.

El secado de las muestras se llevó a cabo mediante liofilizado. La dispersión de nanocelulosa se colocó en tubos de 10 ml, se ponen a congelar a una temperatura aproximada de -3°C se sellan con Parafilm.

3.3 Obtención Del Nanocarbón

3.3.1 Obtención Del Nanocarbón a partir de la Nanocelulosa

El proceso para la obtención de material tipo grafeno utilizando como precursor biomasa (en este caso penca de agave) por medio de pirólisis. La nanocelulosa obtenida de la penca de Agave se colocó en crisoles de porcelana y se llevó a tratamiento térmico a 800°C en un horno tubular (Lindberg/Blue M™ Mini-Mite™ de Thermo Fisher) a una velocidad de calentamiento de 12°C por minuto (tiempo de calentamiento de 60 minutos) manteniéndose a 800°C durante 90 minutos en presencia de flujo de nitrógeno. Para la captura de contaminantes se coloca una trampa de agua desionizada para la expulsión del nitrógeno.

3.3.2 Obtención Del Nanocarbón-Pt

Para la obtención de material de nanocarbón modificado con nanopartículas de Pt se pesaron 13.14 g de la nanocelulosa obtenida después de la hidrólisis. Adicionalmente se prepararon 60 mL de una solución de $H_2PtCl_6 \cdot (H_2O)_6$ en agua desionizada en una concentración 0.001M y se adicionaron junto con la nanocelulosa. La mezcla se agito mecánicamente en una parrilla por 15 minutos y posteriormente se secó por liofilizado. La muestra fue carbonizada a 800°C en un horno tubular a una velocidad de calentamiento de 12°C por minuto (tiempo de calentamiento de 60 minutos) manteniéndose a 800°C durante 90 minutos bajo atmosfera de nitrógeno. Para capturar los productos de la reacción se colocó una trampa de una solución acuosa de nitrato de plata en un matraz kitasato.

3.4 Caracterización

3.4.1 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Las muestras fueron caracterizadas por microscopia electrónica de barrido utilizando un Microscopio electrónico de marca FEI modelo NOVANOSEM 200. Las muestras fueron observadas a una distancia de trabajo de 5 mm, con voltaje de aceleración entre 5 KV y 10 KV y fueron observadas utilizando un detector de electrones secundarios. Las muestras fueron preparadas secando una gota de la dispersión del material en agua sobre un sustrato de silicio. Los sustratos fueron previamente lavados con acetona y etanol para remover los residuos de superficie y poder colocar exitosamente la muestra.

3.4.2 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

La muestra de dispersión de nanocelulosa fue analizada mediante microscopia de fuerza atómica utilizando un AFM-Model Solver Pro de NT-MDT en el modo de semicontacto. La muestra fue preparada secando a temperatura ambiente una gota de dispersión de la nanocelulosa en un sustrato de silicio. El sustrato fue limpiado previamente con acetona y etanol para remover residuos y así poder colocar de manera exitosa la muestra.

3.4.3 Microscopia electrónica de transmisión (TEM).

Las muestras fueron caracterizadas por microscopia electrónica de transmisión utilizando un Microscopio electrónico de marca FEI modelo Titan G2 80-300. Las muestras fueron observadas con voltaje de aceleración de 300 KV. Las muestras fueron preparadas secando una gota de la dispersión en una rejilla de carbono.

3.4.4 Difracción de Rayos X (DRX)

Las muestras fueron caracterizadas por Difracción de Rayos X utilizando un difractómetro D8 Advance Bruker. Los patrones de difracción fueron adquiridos utilizando una fuente de rayos X de $CuK \propto (\lambda = 1.5406 \text{ \AA})$ en un rango de 2θ de 8° - 40° , a un paso de 0.05° , y a un paso de tiempo de 0.7 s. Las muestras fueron colocadas en polvo directamente sobre el portamuestras del equipo y se llevó a cabo el análisis en preparadas secando una gota de la dispersión del material en

agua sobre un sustrato de silicio. Los sustratos fueron previamente lavados con acetona y etanol para remover los residuos de superficie y poder colocar exitosamente la muestra.

3.4.5 Espectroscopia Raman

Las muestras fueron caracterizadas por Espectroscopia Raman utilizando un Microscopio Raman DXR Thermo. El espectro Raman se adquirió a temperatura ambiente con una línea de excitación laser de 532 nm. Las muestras fueron preparadas secando una gota de la dispersión acuosa del material sobre un sustrato de silicio. Los sustratos fueron previamente lavados con acetona y etanol para remover los residuos de superficie y poder colocar exitosamente la muestra. Los datos del espectro fueron acumulados 39 veces con un tiempo de exposición al laser de 30 segundos.

3.4.6 Caracterización Electroquímica

La caracterización electroquímica fue realizada utilizando un potencióstato/galvanostato Epsilon en electrolitos de KCl y H_2SO_4 ambos a una concentración de 1M. La celda electroquímica estuvo conformada por tres electrodos: un electrodo de referencia (Ag/AgCl), un electrodo de trabajo (glassy carbon) y un contra electrodo (platino). Se llevaron a cabo experimentos de voltamperometría cíclica y lineal a velocidades de 25, 50, 100, 150, 200 y 250 mV/seg para ambos electrolitos. Para analizar las muestras se prepararon electrodos de carbón vítreo (GC) modificados. Se pesaron 20 mg de nanocarbón en un eppendorf con 0.5 ml de DMF y se dispersó durante 5 min en el ultrasonido, posteriormente se secó una gota del material sobre la superficie limpia del electrodo de GC y se secaron en estufa a 65°C aproximadamente por 24 hrs.

4 RESULTADOS

4.1 Obtención De Nanocelulosa

De la penca de *Agave Salmiana* se derivan dos materiales; la fibra y parénquima, esta última se utilizó como materia prima principal en el proceso de obtención del material de celulosa con una morfología de hojuela de acuerdo con lo reportado [24]. Para la extracción de la nanocelulosa se realizaron dos tratamientos químicos; hidrolisis básica y posteriormente una hidrólisis ácida. Estos tratamientos tienen como objetivo la eliminación de los elementos no deseados en el material. La fotografía digital a la dispersión del parénquima en medio acuoso se presenta en la Figura 10a y muestra una coloración café oscura la cual indica la presencia de elementos no celulósicos como la lignina, hemicelulosa y demás componentes minoritarios en el parénquima. Después de la hidrolisis básica (Figura 10b) se puede observar una coloración amarilla en la dispersión lo cual indica la eliminación parcial de algunos compuestos. Al finalizar la hidrolisis acida (Figura 10c) se puede observar una dispersión blanca, lo cual es típica de la presencia principalmente de material celulósico [25]. Estos resultados son consistentes con los reportados en la literatura donde se asocia la presencia de diferentes compuestos en la biomasa a la coloración de las dispersiones y a apariencia del producto final de extracción de la biomasa [24].

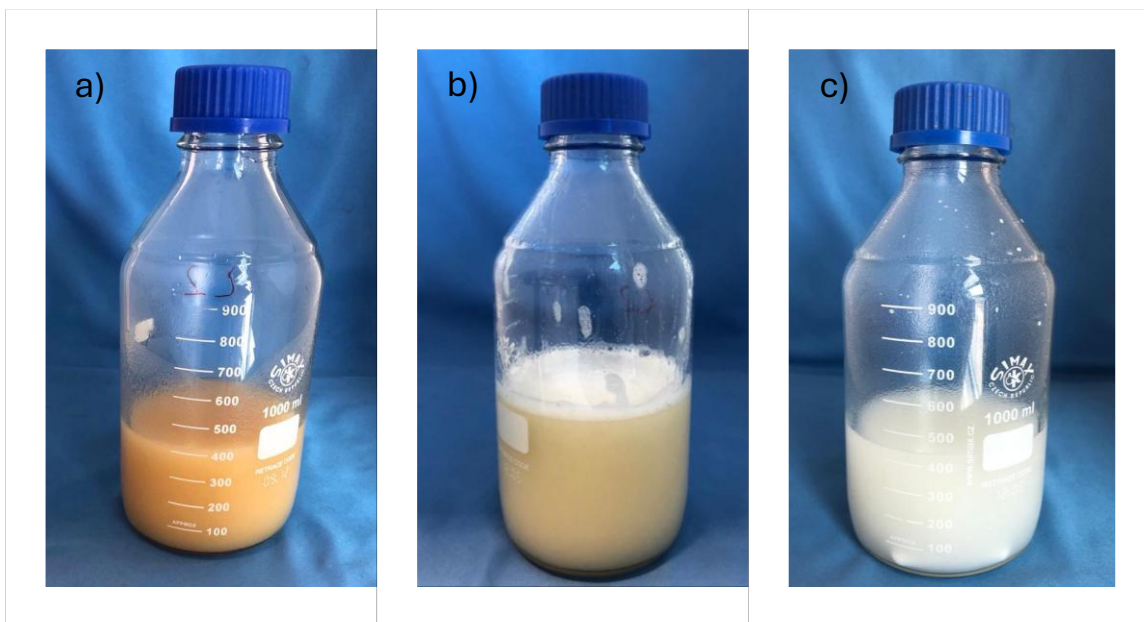


Figura 10 Figuras digitales de dispersiones de a) Celulosa en medio acuoso antes de hidrolisis, b) Celulosa después de hidrolisis básica, c) Dispersión de nanocelulosa.

Sin embargo, para corroborar la composición e identificar el material que se extrajo la dispersión color blanca fue secada y obteniéndose una muestra de apariencia esponjosa, porosa y ligera (Figura 11). Esta morfología se obtiene después de secar la dispersión por liofilización, ya que al secar el material a condiciones de presión atmosférica utilizando un horno de convección usualmente se obtiene una película. La muestra fue entonces caracterizada, almacenada y posteriormente se utilizó como material precursor de carbono.



Figura 11 Muestra de nanocelulosa secada por el proceso de liofilizado.

4.2 Caracterización Morfológica De La Nanocelulosa.

4.2.1 Microscopio electrónico de barrido de la nanocelulosa.

En la figura 12 se presenta el análisis por MEB del precursor de celulosa y el material que fue extraído después del tratamiento de hidrólisis ácida. En la imagen de MEB que corresponde al parénquima (Figura 12a) sobre un sustrato de silicio se observan las láminas apiladas que no presentan transparencia al haz de electrones debido a su espesor por lo cual las láminas que están por debajo no se pueden visualizar. Las láminas presentan una superficie rugosa en diversas áreas. En la figura 12b se muestra la imagen de MEB de la nanocelulosa, en donde se puede observar hojuelas apiladas. Se pueden visualizar las láminas que están por debajo, con los bordes menos definidos por la transparencia al haz de electrones por lo que se deduce que es un material más delgado que el parénquima.

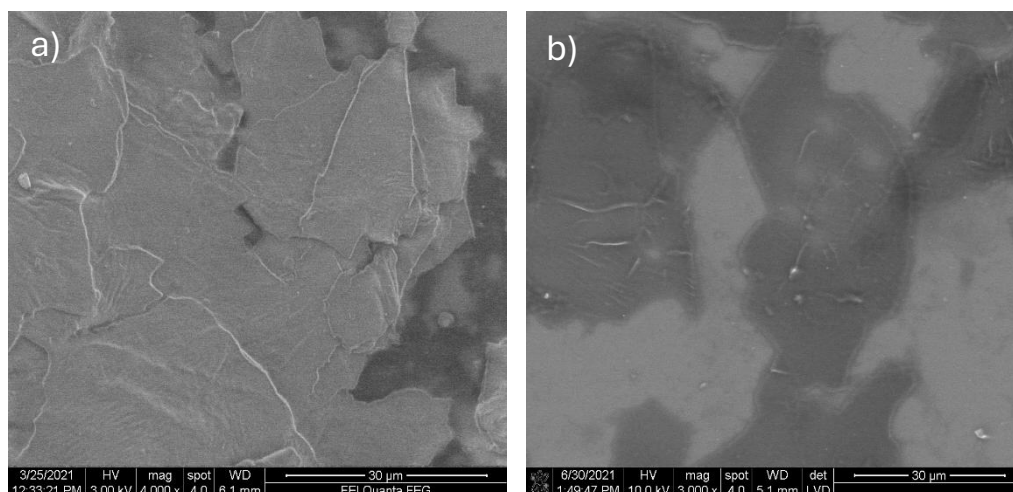


Figura 12 Imágenes MEB de a) Penca de agave molida a 4000X (30µm), b) Nanocelulosa a 3000X (30µm) extraída después del tratamiento químico.

Esta información es corroborada mediante un análisis de microscopia de fuerza atómica. La imagen 13 muestra la imagen de topografía (figura 13b) donde se observa el perfil de contraste con espesores de hasta 700 nm debido a que en la zona existen láminas apiladas y aglomeradas. La figura 13a presenta el perfil de altura de las láminas de nanocelulosa y se puede observar un escalón que representa el espesor de la lámina de entre 80 y 109 nm.

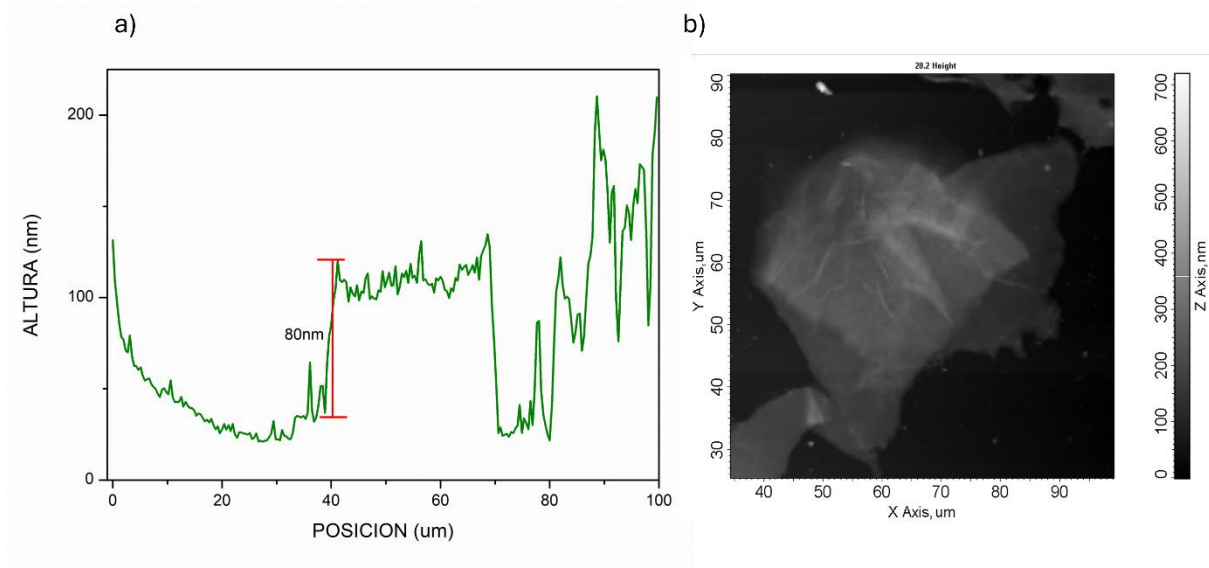


Figura 13 a) Perfil de altura de la nanocelulosa (AFM) b) Imagen topográfica de nanocelulosa mediante AFM.

4.2.2 Análisis por Microscopía electrónica de transmisión (MET) de la nanocelulosa.

En la Figura 14 se muestran las imágenes obtenidas por medio del MET de la nanocelulosa. En la Figura 14 a, b y c se puede visualizar que son láminas con espesor delgado ya que hay transparencia al haz de electrones. En la figura 14 d se puede observar las hojuelas de la nanocelulosa, están constituidas de material amorfo y material fibroso que da origen a la naturaleza cristalina de la celulosa.

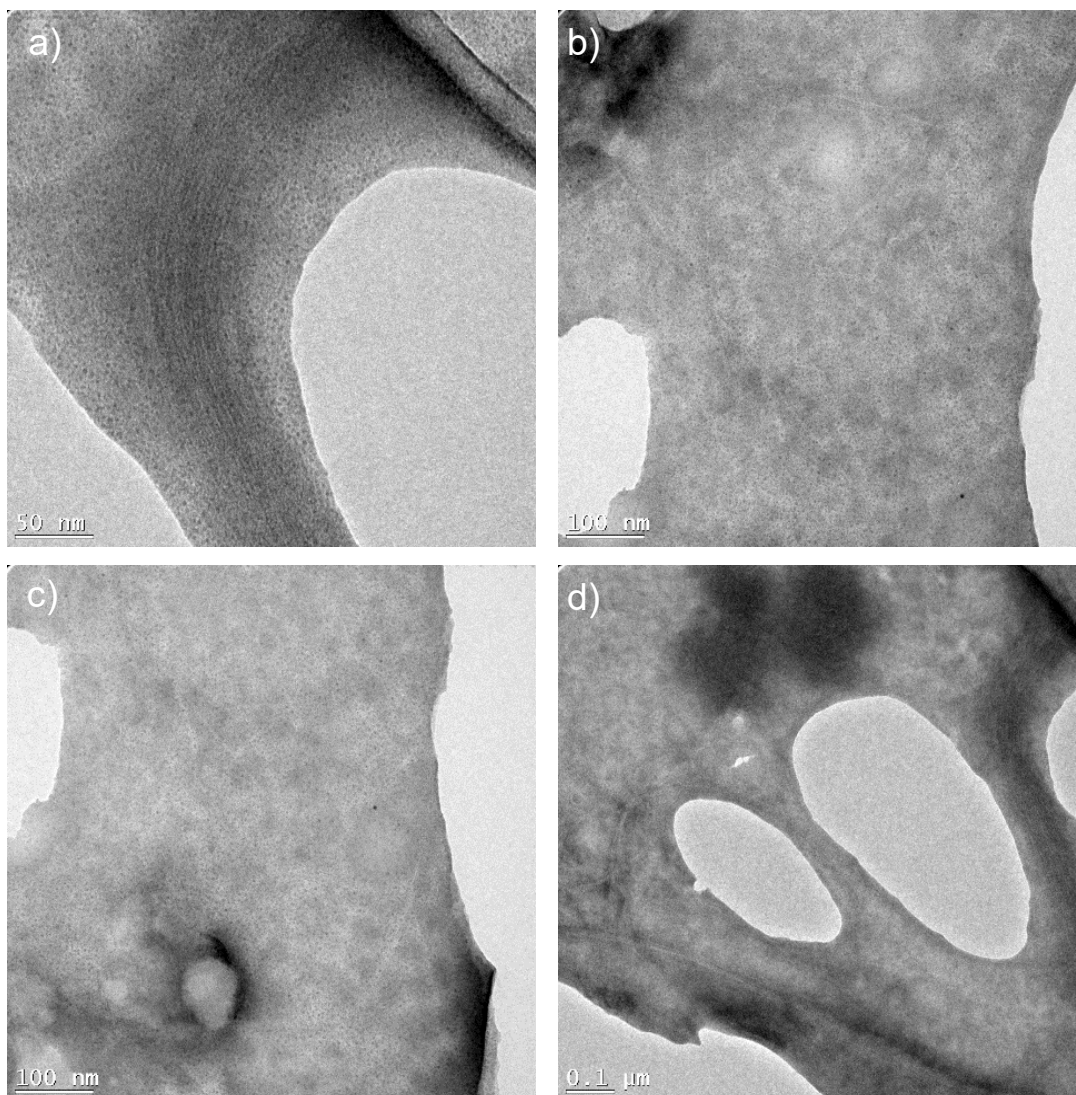


Figura 14 Imágenes MET de la muestra de la celulosa tratada con hidrólisis ácida.

Este tipo de morfología es típico de fuentes de nanocelulosa, en la literatura se reporta el uso del parénquima de agave para la obtención nanofibrillas de celulosa a partir de la degradación enzimática [26]. Se observa también que, debido al origen natural de la muestra, ésta no es homogénea en espesor o tamaño lateral incluso, hay evidencia de la formación de poros que surgen de la remoción de material no celulósico por el tratamiento de hidrólisis.

4.3 Caracterización Estructural de la Nanocelulosa.

4.3.1 Difracción de Rayos X de la nanocelulosa

Para analizar la estructura de la muestra después de los tratamientos de hidrólisis y la confirmación de la obtención de la nanocelulosa a partir del parénquima se realiza la caracterización por medio de Difracción de Rayos X. En la figura 15 se muestran la gráfica con los patrones obtenidos de la caracterización de la nanocelulosa en donde se observan dos picos de difracción, uno en 2θ a 15.55° y el segundo en 22.55° con mayor intensidad. El patrón de difracción es característico de la celulosa donde los picos de difracción corresponden a los planos (100) y (200). No obstante, la muestra presenta una fracción con naturaleza amorfa, dicha contribución se observa como una desviación de la línea base del patrón de difracción y la contribución cristalina, asociada a las fibras presentes, tienen picos anchos. Estos resultados son consistentes con lo reportado en la literatura, y con el análisis de MET en donde se observa la fracción de fibras embebidas en una película de celulosa.

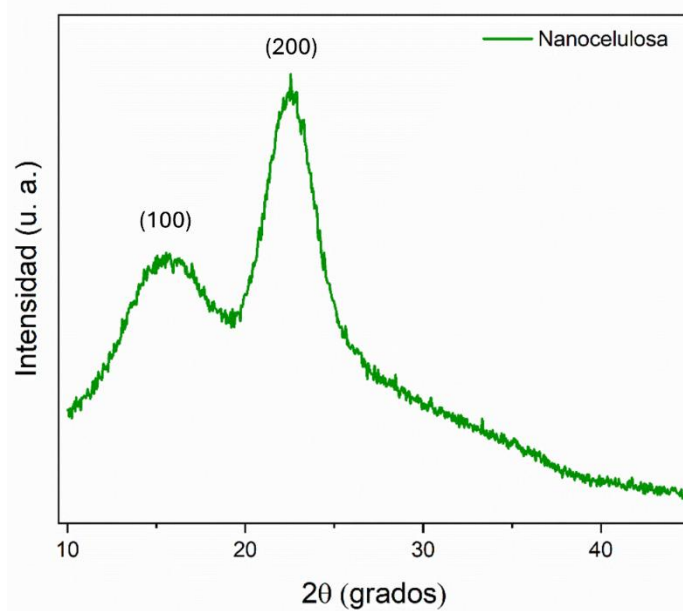


Figura 15 Difracción de Rayos X obtenidos de muestras tratadas con hidrólisis.

4.3.2 Espectroscopia Raman de la nanocelulosa.

La estructura de la nanocelulosa se estudió también mediante espectroscopia Raman. La figura 16 presenta el espectro obtenido del análisis de la muestra después de la hidrólisis ácida. En el espectro se pueden observar bandas intensas entre ellas la banda en 1120 cm^{-1} relacionada a materiales no celulosicos. La banda en 1095 cm^{-1} se atribuye al anillo de glucopiranos, señal característica de la celulosa. Las bandas localizadas en 2943.24 cm^{-1} y 2905.64 cm^{-1} son asignados generalmente a los grupos funcionales (CH_2) y (C-H) respectivamente. Estos resultados indican que se obtuvo un material más limpio por lo cual se podría decir que la biomasa proveniente del agave es un material de fácil remoción de impurezas lo cual se traduce en una fácil manipulación de este. Estos resultados son consistentes con lo observado por difracción de rayos X, donde la composición principal de la fuente de biomasa, en este caso el agave, es de celulosa.

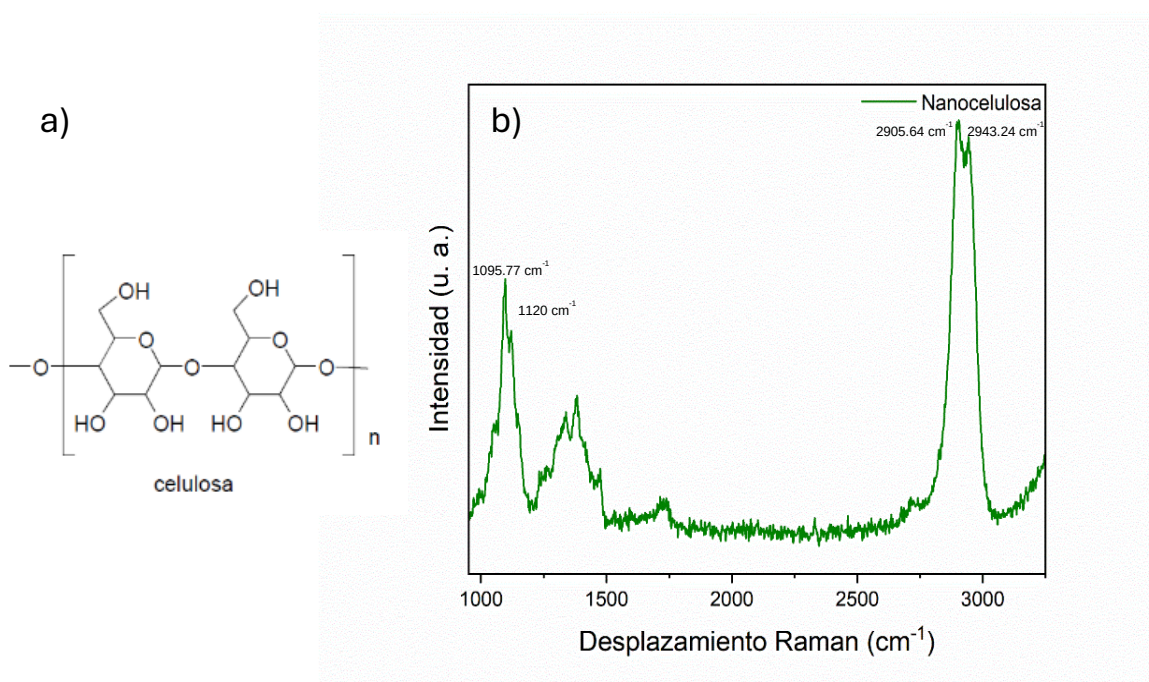


Figura 16 Estructura de la celulosa imagen tomada de [https://www.eii.uva.es/organica/qoi/tema-03.php], b) Espectro Raman de la muestra tratada con hidrólisis.

4.4 Obtención del Nanocarbón a partir de la Nanocelulosa.

La biomasa es utilizada para obtener materiales carbonosos, en este trabajo, la obtención del nanocarbón a partir de biomasa se llevó a cabo mediante pirólisis. Este es un proceso de descomposición térmica de materiales orgánicos bajo atmosfera inerte que permite obtener el producto de carbonización. En la figura 17 se observa material color negro, característico del carbón, ligero y con una consistencia esponjosa el cual, comparado con la muestra original, sufre una reducción de volumen visible. Este material fue caracterizado para conocer la estructura, morfología y las potenciales aplicaciones como soporte electrocatalítico.



Figura 17 Muestra de nanocarbón derivado de la nanocelulosa después del proceso de pirólisis.

4.5 Caracterización Morfológica Del Nanocarbón.

4.5.1 Caracterización del nanocarbón mediante Microscopio Electrónico de Barrido

En la figura 18 se observan las imágenes adquiridas de la caracterización morfológica del carbono obtenido a partir de la nanocelulosa. Se puede observar en la figura 18a de manera general que la morfología dominante en la muestra consiste en hojuelas de diferentes tamaños y se encuentran distribuidas de manera aleatoria. Analizando la muestra a mayor magnificación se pueden observar láminas y

hojuelas con tamaño lateral variable, dicha morfología es muy similar a los materiales grafénicos (figura 18). Esto se puede corroborar en las imágenes de mayor magnificación (figura 18 c y d). Existen trabajos reportados en la literatura sobre la obtención de materiales de carbono similares a los materiales grafénicos obtenidos utilizando otros materiales orgánicos como la biomasa de corteza de árbol, hueso de durazno, y cascara de arroz [13, 23]. La obtención de grafeno y sus derivados tiene un alto costo energético como ambiental, lo que limita la producción a gran escala. Por lo que la búsqueda de técnicas alternativas para la obtención de materiales grafenicos de alto interés.

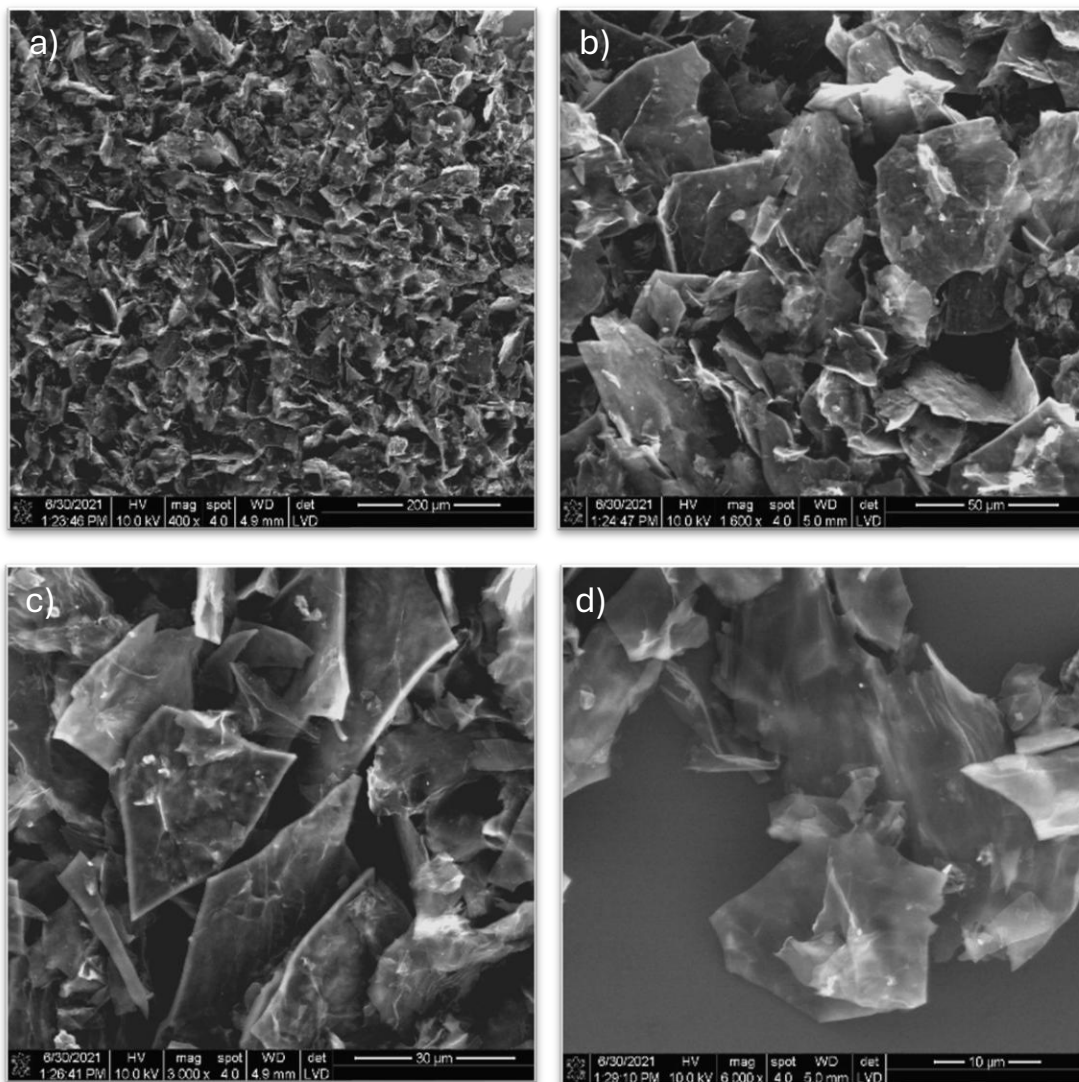


Figura 18 Morfología por MEB del nanocarbón observado a diferentes magnificaciones a) 400X, b) 1600X, c) 3000X, d) 6000X.

4.5.2 Caracterización del nanocarbón mediante Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)

En la Figura 19 se muestran las imágenes obtenidas por MET del nanocarbón obtenido de la carbonización de la nanocelulosa. En una vista general se puede observar que las láminas presentan una transparencia al haz de electrones (Figura 19 a y b lo cual sugiere un espesor delgado (~ 100 nm). Esto se debe a que el espesor de la biomasa utilizada, en este caso la nanocelulosa presenta espesores

en ese orden de magnitud, como se reportó en el análisis morfológico por AFM. Se observa además la presencia de material granulado, el cual sea producto de carbonización de material orgánico presente en la nanocelulosa también. Estas imágenes son muy similares a las que se reportan en materiales grafénicos y estos resultados son congruentes con lo observado mediante MEB. En la figura 19c se muestra el patrón de difracción de electrones de área selecta y es posible solo visualizar anillos de dispersión, lo que sugiere que se trata de un material amorfo. Estos resultados coinciden con lo reportado en la literatura para materiales de carbono que fueron obtenidos a partir de biomasa a bajas temperaturas ya sea por carbonización hidrotérmal a 180°C y carbonización con aditivos como el KOH a 800°C, 900°C y 1000°C [13]. En este trabajo la carbonización se llevó a cabo a 800°C a una velocidad de 12°C/min en presencia de nitrógeno y bajo estas condiciones no se logra la grafitización del material o la formación de otro orden atómico.

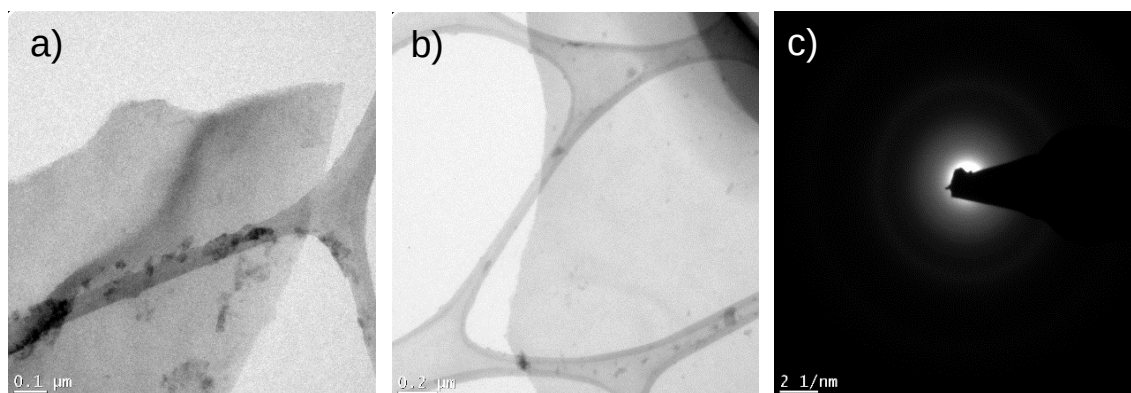


Figura 19 a) Morfología por MET del nanocarbón a 0.1 μm, b) Morfología por MET del nanocarbón a 0.2 μm, c) Difracción de electrones de área selecta (SAED).

4.6 Caracterización Estructural Del Nanocarbón

4.6.1 Caracterización del nanocarbón mediante Difracción de Rayos X

El material carbonizado fue estudiado mediante la técnica de difracción de Rayos X y el patrón de difracción obtenido se presenta en la figura 20. Se puede observar picos de difracción con posición de 2θ a 29.83° y 31.09° los cuales corresponden a los planos turbostrático y (002) con orden hexagonal del carbono. En el pico 2θ a 41.09° hace referencia al plano (100) que coincide con lo reportado en otros materiales de carbono [13, 27]. Estos resultados, muestran que el material obtenido de la carbonización tiene arreglo cristalino y difiere de los resultados obtenidos por MET. Esta discrepancia se puede adjudicar al nivel de análisis de la estructura del material, la técnica de análisis DRX es sobre el material en polvo y es posible que dentro de la muestra exista fracciones ordenadas o partículas con orden cristalino las cuales tienen una gran contribución en el resultado. Sin embargo, cuando se realiza el análisis de difracción de electrones de área selecta la región seleccionada para este estudio es muy pequeña del orden de unas cuantas micras. Por lo que finalmente estos resultados llevan a concluir que la muestra a las condiciones de síntesis no es completamente homogénea, si bien en el estudio por DRX se trata de una muestra cristalina, en los resultados por MET nos indican que no toda la muestra tiene la misma naturaleza. Eso puede también inferirse del patrón de difracción donde la región amorfa tiene una alta contribución, como se puede ver por los picos anchos.

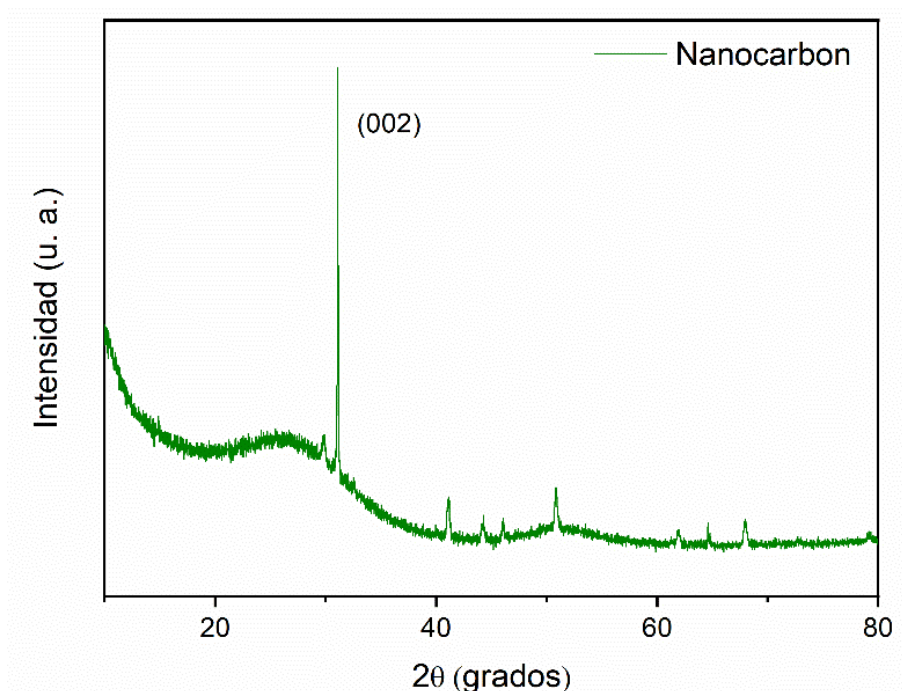


Figura 20 Difracción de Rayos X del nanocarbón obtenido de la nanocelulosa donde se muestran picos característicos del carbón.

4.6.2 Caracterización del nanocarbón mediante Espectroscopia Raman

En la figura 21 se muestra el espectro Raman obtenido del nanocarbón en donde se pueden observar las bandas D y G características de los materiales de carbono [13]. La banda G es asignada a la vibración del enlace de C-C sp^2 en una región de arreglo conjugado y designa los dominios gráficos u ordenados en unos materiales. La banda D, es por otra parte asociada a la vibración de enlaces C-C de sp^3 o en regiones donde el ordenamiento se pierde. La intensidad de la banda D indica la concentración de los dominios desordenados del material de carbono. En la misma gráfica también se observa la relación de la intensidad de las bandas ($\frac{I_D}{I_G}$).

NANOCARBÓN

RELACION DE BANDAS I_D/I_G

$$I_D=65$$

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{65}{46} = 1.41$$

$$I_G=46$$

Esta relación es alta debido a un mayor desorden en la muestra, ocasionado por la temperatura del proceso de carbonización (800°C). Para obtener un material grafitico se ha reportado la necesidad de una temperatura mayor a los 1100°C [22]. Estos resultados son consistentes con lo observado por DRX y MET donde existen dominios ordenados, con arreglo hexagonal y dominios que contribuyen a la región amorfa.

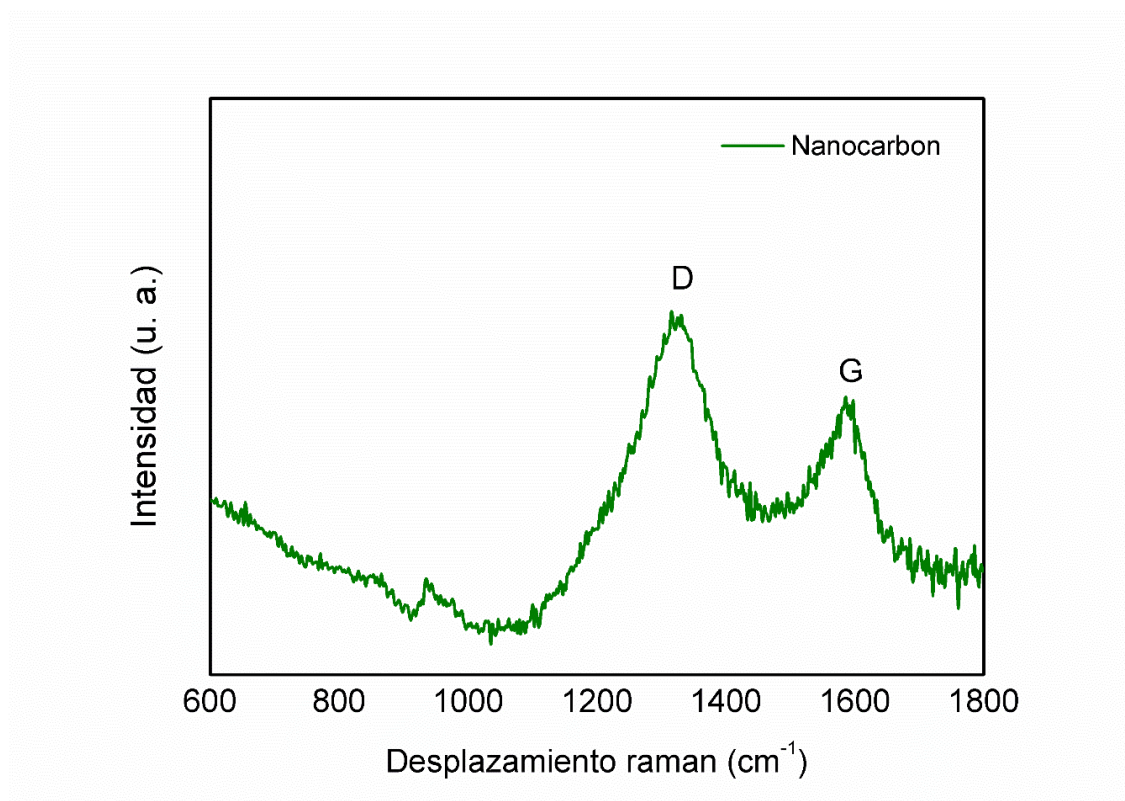


Figura 21 Espectroscopía Raman del nanocarbón.

4.7 Obtención De Nanocarbón-Pt

El nanocarbón obtenido se estudió como soporte de nanopartículas. Para la obtención del material de carbono modificado con platino, se llevó a cabo el proceso de carbonización de material celulósico modificado con precursor de platino. En la figura 22a se observa la celulosa modificada con $H_2PtCl_6 \cdot (H_2O)_6$ (ácido hexacloroplatinico) después del proceso de secado por medio de la liofilización. Se utilizó este método de deshidratación debido a que la muestra puede conservar la estructura laminar. Presenta un cambio en la coloración asociado a la presencia del precursor y tiene una apariencia frágil. Este cambio en el comportamiento mecánico se asocia con la formación de cristales entre la estructura polimérica durante el secado que incrementa la rigidez de la biomasa. En la figura 22b y c se observa la muestra de nanocarbón-Pt en un vial y en el tubo de cuarzo durante el enfriamiento después del proceso de pirólisis. Al sacar el nanocarbón-Pt del recipiente en el que se realizó la pirólisis se observa un material con mayor reducción de tamaño y fragilidad.

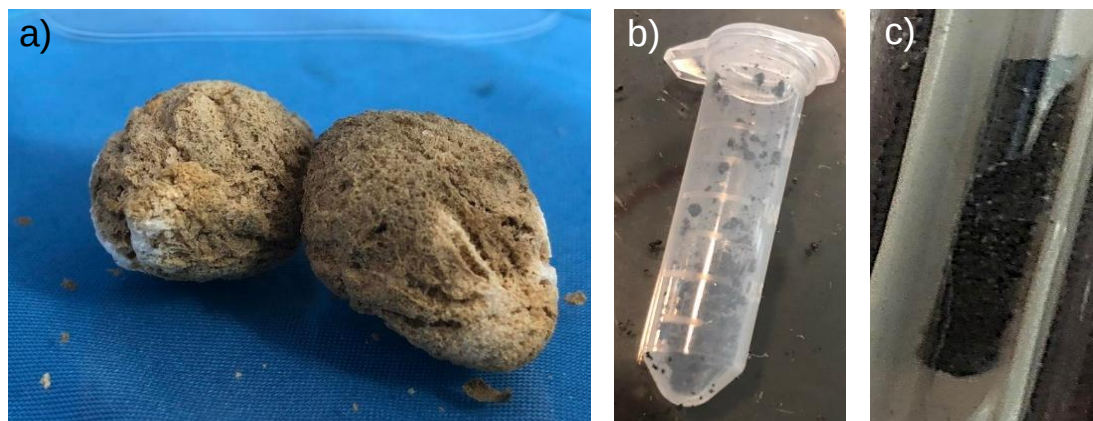


Figura 22 a) Muestra de nanocelulosa modificada con $H_2PtCl_6 \cdot (H_2O)_6$ seca después del proceso de liofilizado, b) y c) fotografías del nanocarbón-Pt.

4.8 Caracterización Morfológica Del Nanocarbón-Pt

4.8.1 Caracterización del Nanocarbón-Pt mediante Microscopio Electrónico de Barrido

En la figura 23 se presentan los resultados obtenidos de la caracterización morfológica del nanocarbón-Pt. En las imágenes de baja magnificación (Figuras 23 a y b) se observa la muestra en una región amplia donde el material se encuentra disperso y dispuesto de manera ordenada. El material conserva la morfología de hojuelas y presta una distribución de tamaños muy amplia. En la figura 21 c y d se pueden observar la muestra a una magnificación mayor, las láminas de nanocarbón obtenidas tienen características similares a las obtenidas sin el precursor de platino, pero se observa irregularidades en la superficie. En las imágenes de mayor magnificación se observa partículas de tamaño muy pequeño sobre superficie (figuras 23 c y d).

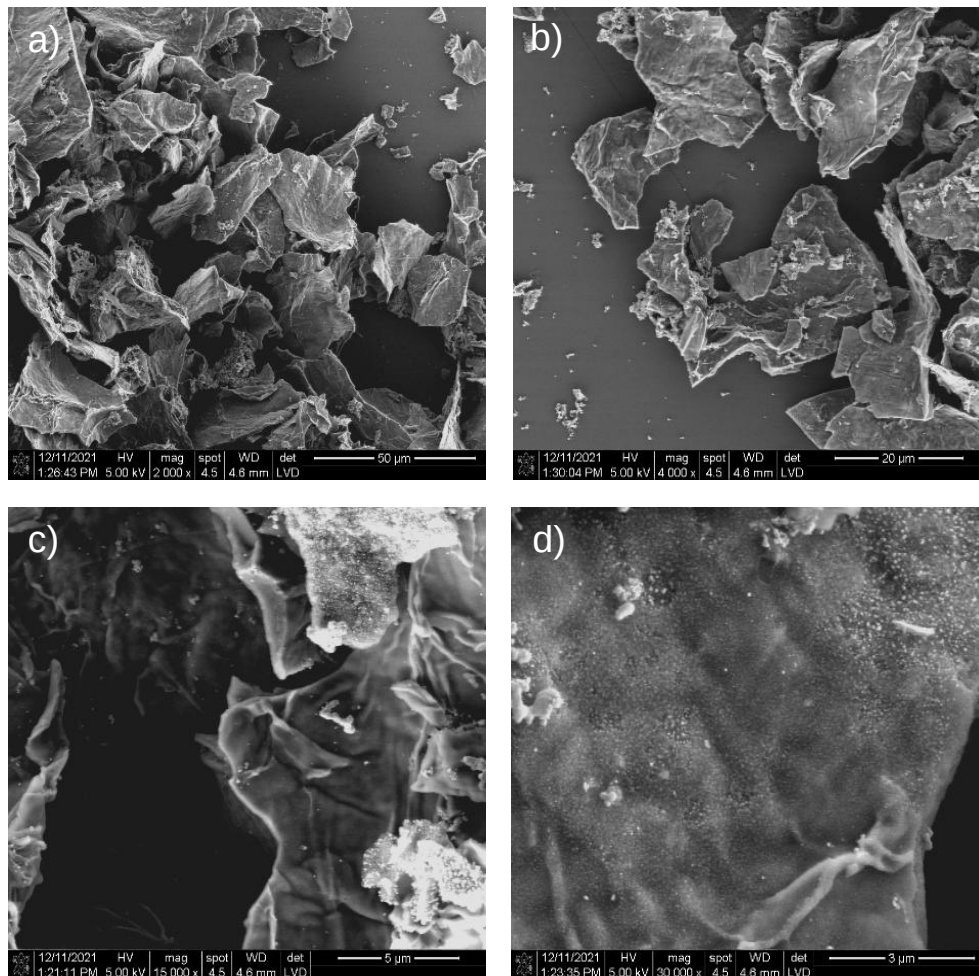


Figura 23 Morfología por MEB del nanocarbón-Pt a) 2000X, b) 4000X, c) 15000X, d) 30000X.

4.8.2 Caracterización del Nanocarbón mediante Microscopio Electrónico de Transmisión

En la Figura 24 se muestran las imágenes obtenidas por MET del nanocarbón-Pt. Se presentan imágenes a baja magnificación de las hojuelas de nanocarbón decorado con nanopartículas en la superficie. La cantidad de partículas es alta y recubre casi en totalidad el material, sin embargo, no se observa aglomeración de las nanopartículas, en su mayoría se encuentran distribuidas en la superficie con un tamaño promedio de 4 nm. En las imágenes de alta resolución (Figura 24d) fue posible medir la distancia en los arreglos cristalinos de la partícula, las distancias en las partículas son de 0.224 nm para el plano (111) y 0.204 nm para el plano (200) asociados a la estructura FCC del Pt. En la figura 24d se presenta el patrón de difracción de electrones de área selecta. En donde se presentan spots de difracción formando los anillos, debido a que en el área seleccionada se analizaron muchas nanopartículas. Los anillos fueron indexados a los planos (220), (200) y (111) planos característicos de las nanopartículas de Pt con estructura FCC [28].

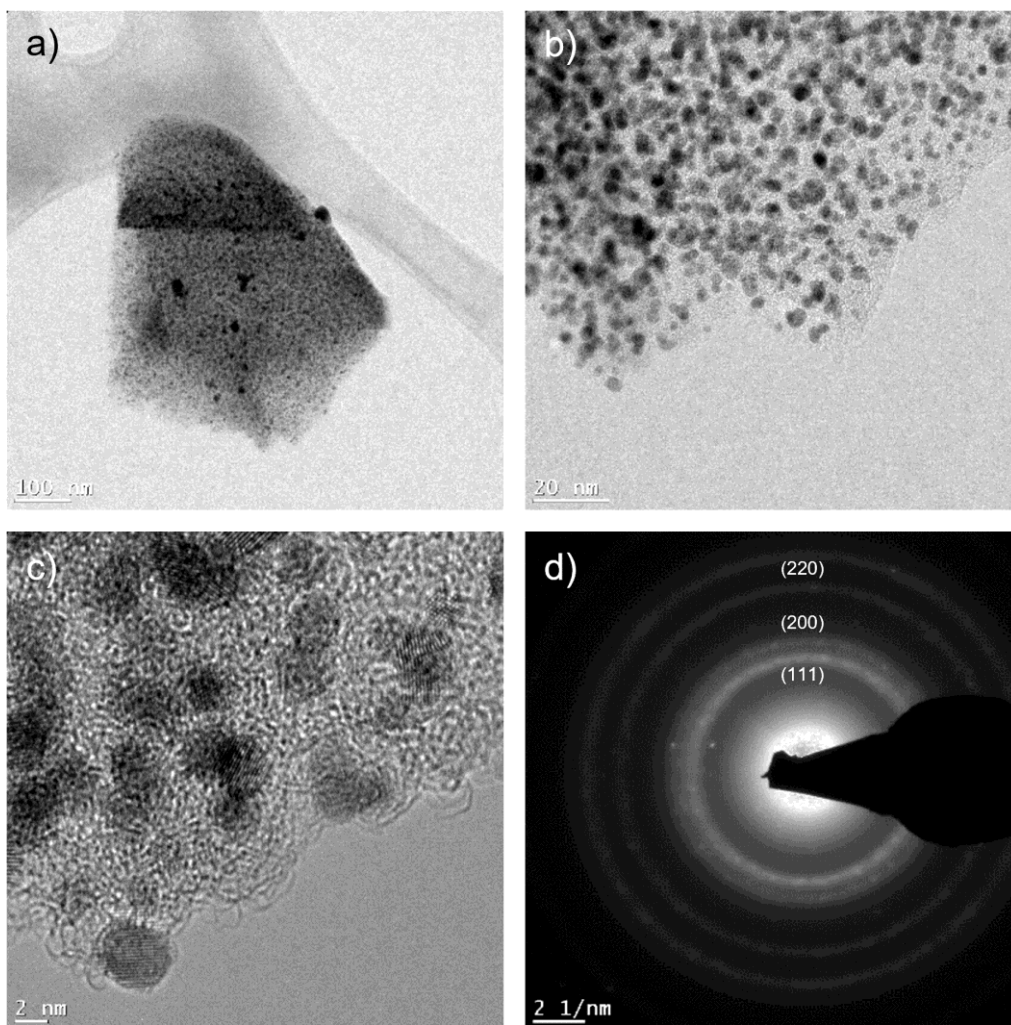


Figura 24 Imágenes de MET de Nanocarbón-Pt a) y b) Imágenes de baja magnificación 100nm y 20nm respectivamente, c) Imagen de alta resolución 2nm, d) Difracción de electrones de área selecta (SAED).

4.9 Caracterización Estructural Del Nanocarbón-Pt

4.9.1 Caracterización del Nanocarbón-Pt mediante Difracción de Rayos X

La muestra del nanocarbón-Pt se analizó mediante difracción de rayos X y los resultados se presentan en la figura 25. El patrón de difracción adquirido tiene principalmente tres picos característicos con valores de 2θ en 46.76° , 54.37° y 80.52° correspondientes a los planos (111), (200) y (220) respectivamente características a la estructura cúbica centrada en las caras (FCC) del platino [20]. Estos resultados corroboran los obtenidos por MET en donde la presencia de Pt corresponde a la modificación superficial de las láminas de carbono con nanopartículas de Pt. Además de que la formación de Pt en el sistema nanoestructurado se debe a la reducción térmica del precursor $H_2PtCl_6 \cdot (H_2O)_6$ a través de la descomposición de este durante la carbonización de la nanocelulosa. Las características del material híbrido nanoestructurado que se obtuvo es muy similar a otros reportado como la modificación de materiales grafénicos con nanopartículas metálicas mediante la reducción simultánea de óxido de grafeno y los precursores metálicos en tratamiento térmico [19].

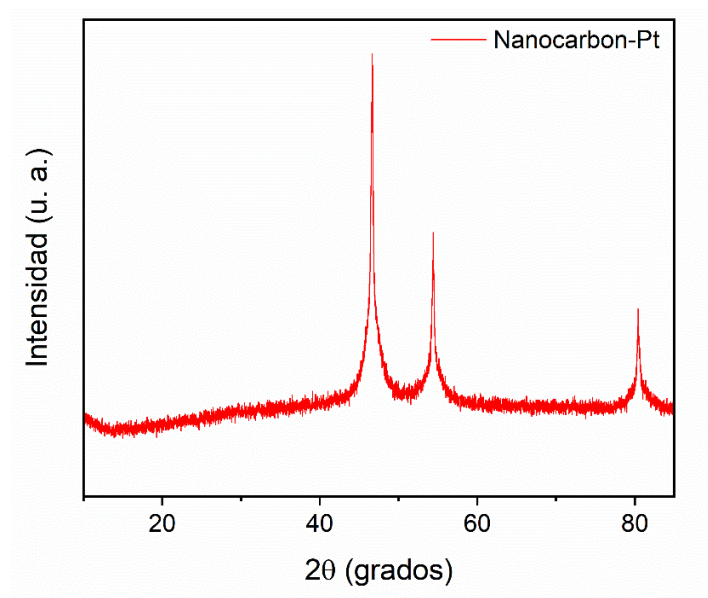


Figura 25 Difracción de Rayos X del nanocarbón-Pt.

4.9.2 Caracterización del Nanocarbón-Pt mediante Espectroscopia Raman

En la figura 26 se muestra el espectro Raman obtenido del nanocarbón-Pt donde se pueden observar las bandas D y G como en el material de carbono sin modificar. Sin embargo, en este espectro se observa que la banda G, asociada al orden grafitico del carbono, es más intensa que la banda D. Se llevó a cabo el cálculo de la relación de la intensidad de las bandas ($\frac{I_D}{I_G}$) y se observa que es menor al obtenido en el material sin modificar. Es posible que la presencia de partículas metálicas haya inducido un mayor orden en la muestra de carbono. Este efecto es muy documentado en experimentos in situ de microscopía electrónica de transmisión, donde bajo condiciones de observación la interacción de partículas metálicas con la película de carbón amorfo de la rejilla de MET llega a formar arreglos cristalinos alrededor de las partículas, lo que demuestra que la superficie del metal actual como un catalizador del reacomodo de la estructura del carbono [30, 31].

NANOCARBÓN-Pt

$$I_D = 182$$

$$I_G = 193$$

RELACION DE BANDAS I_D/I_G

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{182}{193} = 0.94$$

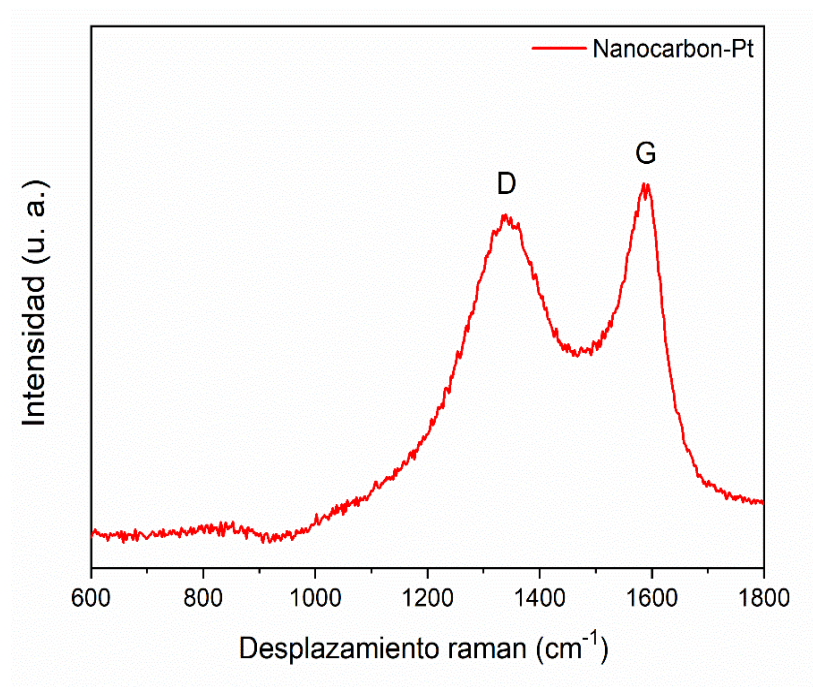


Figura 26 Espectroscopia Raman del nanocarbón Pt.

4.10 Caracterización Electroquímica del Nanocarbón y Nanocarbón-Pt

La caracterización electroquímica del nanocarbón y nanocarbón-Pt obtenidos se analizó mediante experimentos de voltamperometría cíclica en un electrolito neutro (KCl). En la figura 27 se muestra la gráfica obtenida de voltamperometría cíclica a una velocidad de 100 mV/seg. Se puede observar que las curvas presentan una forma típica de comportamiento capacitivo de doble capa. Se observa que el nanocarbón-Pt presenta una curva con mayor densidad de corriente, lo que sugiere que la presencia de nanopartícula de platino incrementa la superficie electroactiva del material y la capacitancia [13, 32].

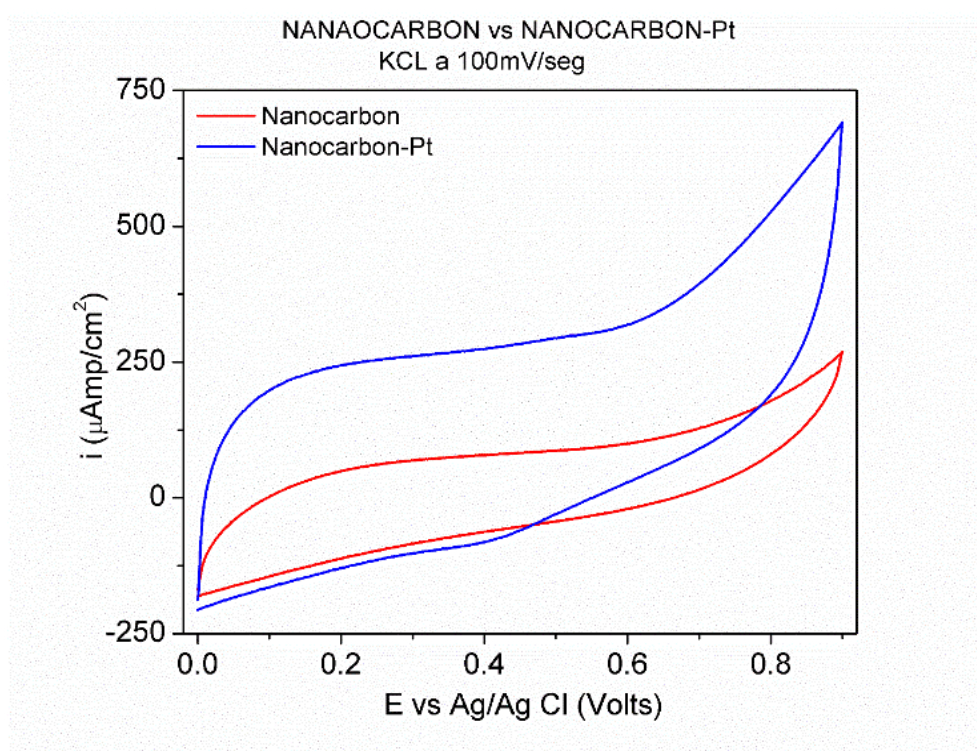


Figura 27 Curvas VC resultantes de la caracterización electroquímica en ambiente neutro del nanocarbón y nanocarbón-Pt.

En la Figura 28 se describe el comportamiento de la densidad de corriente contra la velocidad de barrido de voltaje en la cual se observa linealidad en el sistema para ambos materiales, nanocarbón y nanocarbón-Pt. Sin embargo, los valores de corriente son mayores en el nanocarbón-Pt y esto se ve reflejado en el cálculo de la capacitancia en donde se observan valores de 390 μF para el nano carbón y de hasta 781 μF para el nanocarbón-Pt. Estos resultados son consistentes con lo observado en las curvas VC, en donde se observa un aparente incremento en el área superficial del material que representa el incremento en el área electroactiva. Donde durante el experimento, al aplicar un potencial, los iones presentes en el electrolito se adsorben en la superficie del material en mayor proporción sobre nanocarbón-Pt generando un incremento en la corriente.

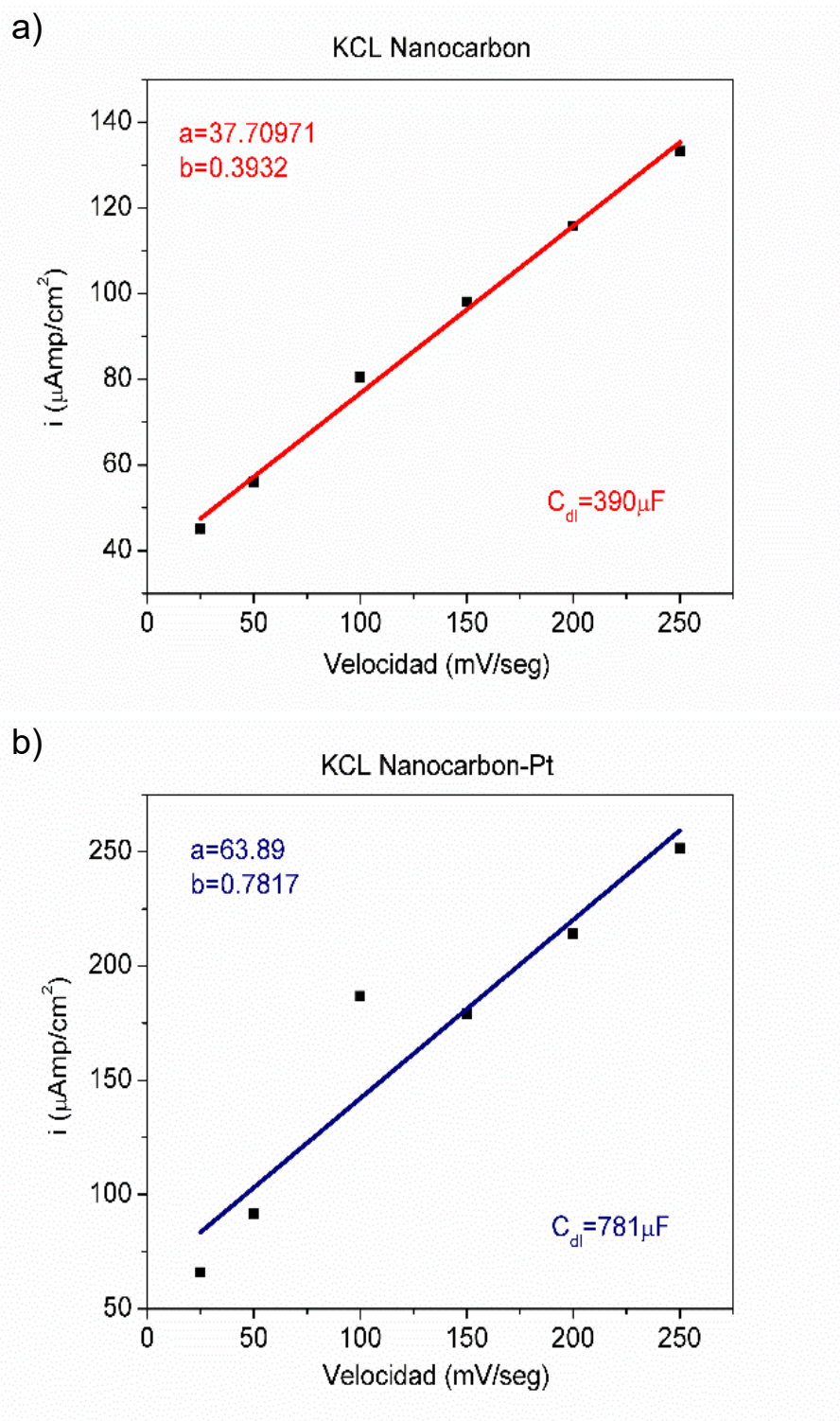


Figura 28 Relación lineal entre las velocidades de barrido y el promedio de la densidad de corriente capacitiva ($i_{cap} = \frac{i_c + i_a}{2}$) de a) Nanocarbón y b) Nanocarbón-Pt

Además de la caracterización electroquímica del nanocarbón y nanocarbón-Pt en un electrolito neutro, también se realizó la caracterización electroquímica de dichos materiales en un electrolito ácido (H_2SO_4), dicha caracterización se analizó mediante experimentos de voltamperometría cíclica. En la figura 29 se muestra la gráfica obtenida de voltamperometría cíclica a una velocidad de 100 mV/seg en un electrolito ácido (H_2SO_4). Se puede observar que las curvas presentan una forma típica de comportamiento capacitivo de doble capa. Se observa que el nanocarbón-Pt presenta una curva con mayor densidad de corriente, lo que sugiere que la presencia de nanopartícula de platino incrementa la superficie electroactiva del material y la capacitancia, además de presentar un tenue pico entre 0.3 y 0.4 V los cuales sugieren una reacción oxido reducción de los grupos funcionales en el material como el platino o grupos en el carbono [13, 32].

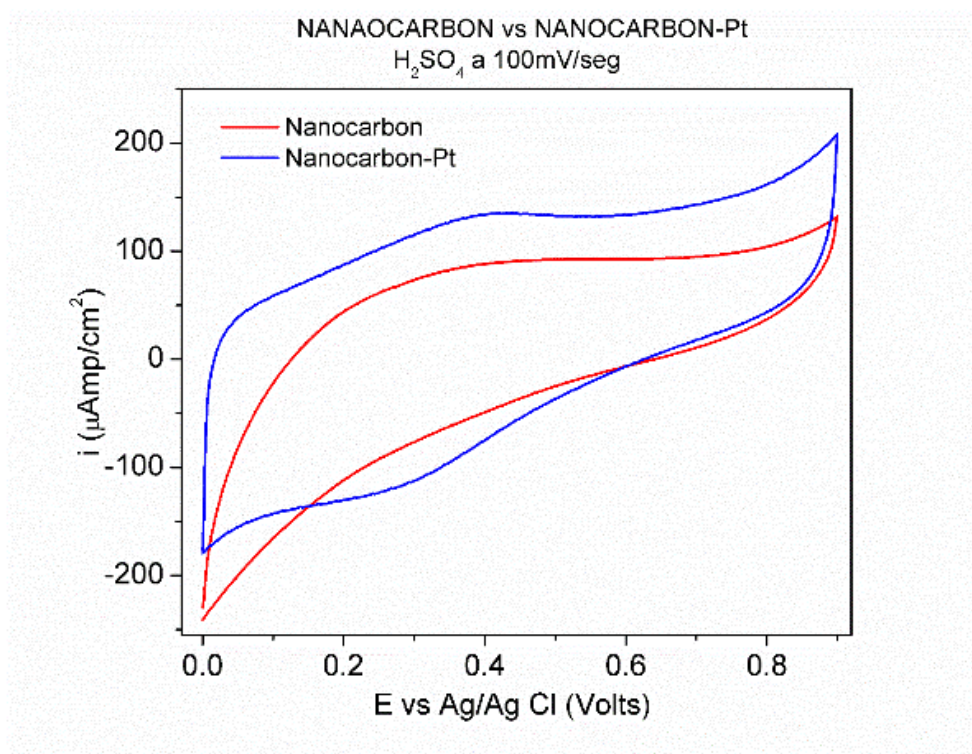
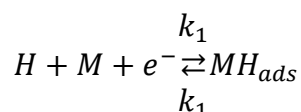


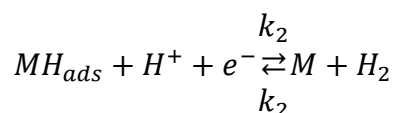
Figura 29 Curvas VC resultantes de la caracterización electroquímica en ambiente ácido del nanocarbón y nanocarbón-Pt.

Aparentemente, el material modificado con platino presenta una mayor actividad electroactiva, sin embargo, para corroborarlo se llevaron a cabo estudios por electrocatálisis hacia la reacción de la evolución de hidrógeno del nanocarbón y nanocarbón-Pt. Esto se realizó mediante la obtención del cambio de pendiente en las voltametrías lineales en el electrolito ácido (H_2SO_4) a una velocidad de barrido de 100 mV/seg. Se observa un incremento en la corriente hasta un valor de 10,000 mA/cm², a un potencial de -0.89 V para el nanocarbón y de -0.16 V para el nanocarbón-Pt. Por lo tanto, de acuerdo con esto se puede concluir que el Nanocarbón-Pt es más catalítico que el nanocarbón ya que requiere un potencial más positivo para producir un mismo valor de corriente. El incremento en la corriente se asocia a la electrólisis del agua y liberación de hidrógeno de acuerdo con los siguientes mecanismos:

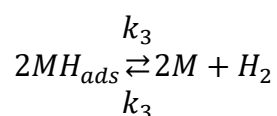
Ecuación 1 Reacción de Volmer



Ecuación 2 Reacción de Heyrovsky



Ecuación 3 Reacción de Tafel



El primer mecanismo que corresponde a la ecuación 1 se refiere a la adsorción del protón sobre la superficie del electrodo, el segundo mecanismo correspondiente a la ecuación 2 se refiere a una desorción electroquímica del hidrógeno y como tercer mecanismo correspondiente a la ecuación 3 representa la desorción del hidrógeno y esta puede ser o no realizada [33].

El incremento en la actividad catalítica se debe a la presencia de las partículas de platino que se ha demostrado presentan una actividad alta en esta reacción. Estos

resultados sugieren que el material de carbono cuenta con las características de un excelente soporte catalítico similares a los materiales de grafeno utilizados en estas aplicaciones [34].

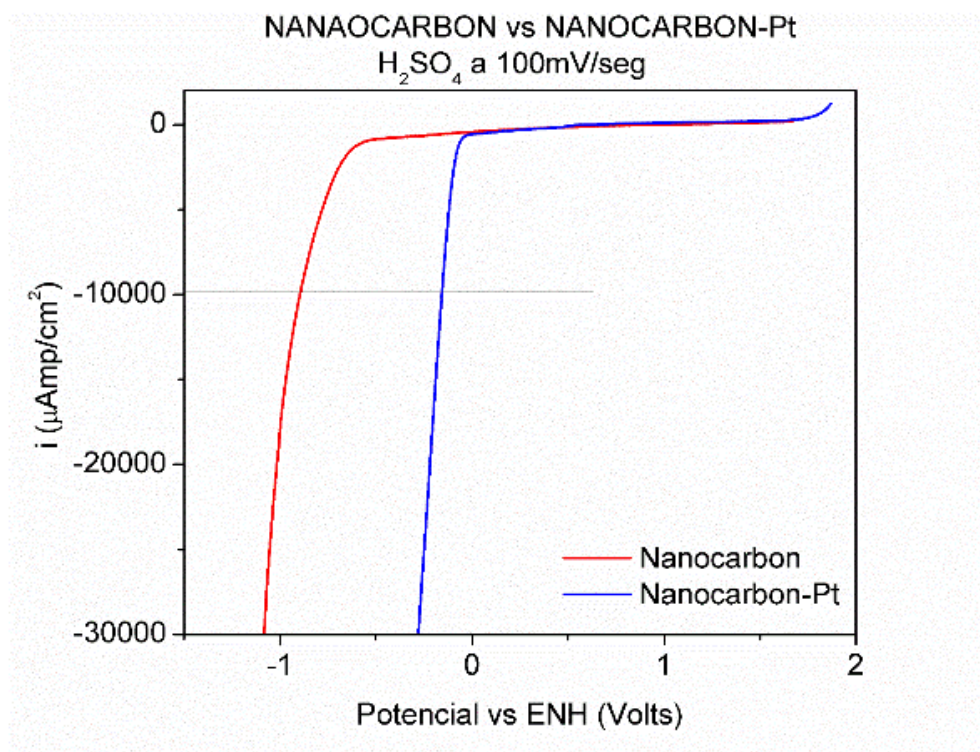


Figura 30 Voltametría lineal en ambiente ácido de a) Nanocarbón y b) Nanocarbón-Pt

5 CONCLUSION Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

- El uso de tratamiento químico en la celulosa (matriz fina) actúa exitosamente para la obtención de nanocelulosa
- La nanocelulosa es funcional como plantilla para la obtención del nanocarbón mediante procesos térmicos (pirólisis) con morfología laminar similar al grafeno. Se obtuvieron también materiales nanoestructurados de nanocarbón-Pt a partir de la carbonización de la nanocelulosa modificada con el $H_2PtCl_6 \cdot (H_2O)_6$.
- Los nanocarbónes obtenidos presentan morfología laminar y de hojuelas similar a los materiales grafenicos debido a la morfología inicial de la celulosa que actúa como plantilla además el nanocarbón presenta estructura similar a la de los materiales grafenicos con bandas G y D presentes en el espectro Raman por lo cual se sugiere que el método realizado fue adecuado para la obtención del material.
- La metodología utilizada para la obtención de materiales nanoestructurados de nanocarbón-Pt mediante la carbonización de la nanocelulosa modificada con el $H_2PtCl_6 \cdot (H_2O)_6$ resulta favorable para la obtención de un material homogéneo con una distribución de tamaño de partícula angosta.
- Las características superficiales del nanocarbón obtenido a partir de la nanocelulosa laminar son similares al desempeño electroquímico reportado en materiales grafenicos.
- Se observó un incremento en el área electroactiva del nanocarbón-Pt debido a la disminución de la interacción entre láminas y el incremento del área electroactiva por la presencia de nanopartículas de Pt.

- El nanocarbón-Pt presenta actividad electrocatalítica hacia la reacción de evolución de hidrógeno similar al desempeño observado en sistemas utilizando grafeno como soporte de nanopartículas metálicas.

5.2 Recomendaciones

- Explorar una carbonización bajo condiciones de tiempo y temperatura menores para promover una reacción de menor costo energético y analizar la morfología y eficiencia del producto obtenido de una pirólisis diferente.
- Llevar a cabo el estudio de los subproductos obtenidos de la pirólisis además de la nanocelulosa.

6 REFERENCIAS

- [1] Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. (2015). Seguridad y salud en el trabajo con nanomateriales. <https://www.icms.us-csic.es/sites/icms.us-csic.es/files/SST%20con%20nanomateriales.pdf>.
- [2] S. Mendoza. (2018). Nanociencia y nanotecnología en carreras de ingeniería. Educación en Ingeniería, 13(25), pp. 117-122. <https://doi.org/10.26507/rei.v13n25.872>.
- [3] B. Alonso-Gutierrez, A. López-Meléndez, C. Rodríguez-Liñan & D. Lázaro-López. La nanotecnología a 40 años de su aparición: Logros y tendencias. CIIDIT, FIME-UANL. http://eprints.uanl.mx/10563/1/66_la_nanotecnologia.pdf.
- [4] Elham F. Mohamed. (2017). Nanotechnology: Future of Environmental Air Pollution Control. <https://doi.org/10.5296/emsd.v6i2.12047>.
- [5] F. del C. Salinas-Pérez, A. Garrido-Hernández, I. Gómez-Alonso, M. del S. Ruíz-Palma, G. García-Domínguez & L. Chávez-Güitrón. (2013). Toxicological tests for the evaluation of nanomaterials: Review article. <https://doi.org/10.29057/icbi.v11iEspecial5.11825>
- [6] A. Huizar-Felíx. (2014). Estudio de las propiedades magnéticas microestructuradas de nanocompositos de nanopartículas metálicas de óxido de grafeno reducido térmicamente. <http://eprints.uanl.mx/id/eprint/3990>.
- [7] E. Ocampo-Ruiz. (2010). Nanotechnology applied to Architecture. The architectonic research of new materials and constructive systems as a break out in the creation of new labor niches for the architect. Revista Electrónica Nova Scientia, N° 5 Vol. 3 (1). https://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2007-07052011000100010.
- [8] Morones-Ibarra J. (2011). Centenario de la superconductividad. http://eprints.uanl.mx/10456/1/51_centenario.pdf
- [9] C. Isaza, S. Medina, G. Sierra-Gallego & J. Meza. (2014) ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DEL ALCOHOL POLIVINÍLICO

- REFORZADO CON NANOTUBOS DE CARBONO ORIENTADOS MECANICAMENTE.

<https://www.researchgate.net/publication/307856104> ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MECANICAS DEL ALCOHOL POLIVINILICO REFORZADO CON NANOTUBOS DE CARBONO ORIENTADOS MECANICAMENTE

- [10] L. Jin, C. Bower & O. Zhoua. (1998). Alignment of carbon nanotubes in a polymer matrix by mechanical stretching. <https://doi.org/10.1063/1.122125>.
- [11] P. Vargas-Torres. (2018). Grafeno. [https://bigbang.nucleares.unam.mx/~jimenez/FAMC/TrabajosFAMC2018/Vargas Paola Grafeno.pdf](https://bigbang.nucleares.unam.mx/~jimenez/FAMC/TrabajosFAMC2018/Vargas_Paola_Grafeno.pdf)
- [12] G. Asdrúbal-Valencia. (2011). El grafeno. <https://doi.org/10.17533/udea.rcm.9172>
- [13] Z. Sun, M. Zheng, H. Hu, H. Dong, Y. Liang, Y. Xiao, B. Lei & Y. Liu. (2017). From biomass wastes to vertically aligned graphene nanosheet arrays: A catalyst-free synthetic strategy towards high-quality graphene for electrochemical energy storage. Chemical Engineering Journal, 336, 550-561. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.12.019>.
- [14] M. Méndez-Medrano, H. Rosu & L. Torres-González. (2012). Grafeno: el alótropo más prometedor del carbono. Acta Universitaria, 22, 20-23. <https://doi.org/10.15174/au.2012.381>.
- [15] M. Terrones. (2003). La nanotecnología del carbono. Revista Ciencia, 1, 1-10.
- https://www.revistaciencia.amc.edu.mx/images/revista/54_1/nanotecnologia_del_carbono.pdf
- [16] A. Barra, O. Lazăr, G. Mihai, C. Bratu, C. Ruiz-García, M. Darder, P. Aranda, M. Enăchescu, C. Nunes, P. Ferreira & E. Ruiz-Hitzky. (2023). Graphene-like materials supported on sepiolite clay synthesized at relatively low temperatura. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2023.118767>.
- [17] L. Chávez-Guerrero, S. Sepúlveda Guzmán, J. Silva Mendoza, C. Aguilar Flores, & O. Pérez Camacho. (2017). Eco-friendly isolation of cellulose

nanoplatelets through oxidation under mild conditions. *Carbohydrate Polymers*, 181, pp. 642-649. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.11.100>.

- [18] K. Aguilera. (2021). Es tarea compartida cuidar valor del agave. <https://www.reforma.com/es-tarea-compartida-cuidar-valor-del-agave/ar2257478>
- [19] A. Huízar-Félix, C. Aguilar-Flores, A. Martínez-de-la-Cruz, J. Barandiarán, S. Sepúlveda-Guzmán, R. Cruz-Silva. (2019). Removal of Tetracycline Pollutants by Adsorption and Magnetic Separation Using Reduced Graphene Oxide Decorated with α -Fe₂O₃ Nanoparticles. *MDPI*, 313, 1-14. <https://doi.org/10.3390/nano9030313>.
- [20] J. L. Garcia & M. J. Martinez. (2014). Biomasa y Biotecnología. <https://digital.csic.es/handle/10261/137345>.
- [21] M. Klug. (2012). Pirólisis, un proceso para derretir la biomasa. *Revista De Química*, 26(1-2), 37-40. <https://revistas.pucp.edu.pe/index.php/quimica/article/view/5547>.
- [22] X. Kong, Y. Zhuc, H. Leia, C. Wanga, Y. Zhaoa, E. Huoa, X. Lina, Q. Zhanga, M. Qiana, W. Mateoa, R. Zoua, Z. Fangb & R. Ruand. (2020). Synthesis of graphene-like carbon from biomass pyrolysis and its applications. *Chemical Engineering Journal*, 399, pg 1-14. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125808>.
- [23] S. Álvarez-Torrellas, A. Rodríguez, G. Ovejero & J. García. (2015). Comparative adsorption performance of ibuprofen and tetracycline from aqueous solution by carbonaceous materials, *Chemical Engineering Journal*, 1385-8947, pg 936-947. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.023>.
- [24] L. Chávez-Guerrero, S. Sepúlveda-Guzmán, C. Rodríguez-Liñan, J. Silva-Mendoza, N. García-Gómez & O. Pérez-Camacho. (2017). Isolation and characterization of cellulose nanoplatelets from the parenchyma cells of *Agave salmiana*. <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1376-9>.
- [25] L. Chavez-Guerrero. (2018). Aplicaciones de la nanocelulosa obtenida del maguey. 223, pg 12-15. <https://repositorioinstitucional.uaslp.mx/xmlui/>.

- [26] L. Chávez-Guerrero, J. Silva-Mendoza, S. Sepúlveda-Guzmán, N. Medina-Aguirre, S. Vazquez-Rodriguez, M. Cantú-Cárdenas & N. García-Gómez. (2019). Enzymatic hydrolysis of cellulose nanoplatelets as a source of sugars with the concomitant production of cellulose nanofibrils, Carbohydrate Polymers, Volume 210, Pages 85-91, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.01.055>.
- [27] Y. Liu, X. Zhao, J. Li, D. Ma & R. Han. (2012). Characterization of bio-char from pyrolysis of wheat straw and its evaluation on methylene blue adsorption. <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.677408>.
- [28] H. Xiang, Y. Zheng, Y. Sun, T. Guo, P. Zhang, W. Li, S. Kong, M. Ouzounian, H. Chen, H. Li, T. Shihao-Hu, G. Yu, Y. Feng & S. Liu. (2020). Bimetallic and Postsynthetic Alloyed PtCu Nanostructures with Tunable Reactivity toward Methanol Oxidation Reaction. <https://doi.org/10.1039/d0na00076k>.
- [29] H. Anh-Huy , T. Van-Man, H. Thien-Tai & V. Thanh-Ho. (2015). Preparation and characterization of high-dispersed Pt/C nano-electrocatalysts for fuel cell applications. Journal of Science and Technology 53 (4) (2016) 472-482. <https://doi.org/10.15625/0866-708X/54/4/7308>.
- [30] Z. Lin, G. Shao, W. Liu, Y. Wang, H. Wang, H. Wang, B. Fan, H. Lu, H. Xu & R. Zhang. (2021). In-situ TEM observations of the structural stability in carbon nanotubes, nanodiamonds and carbon nano-onions under electron irradiation. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.02.079>
- [31] X. Feng, S. W. Chee, R. Sharma, K. Liu, X. Xie, Q. Li, S. Fan & K. Jiang. (2011). In Situ TEM observation of the gasification and growth of carbon nanotubes using iron catalysts. <https://doi.org/10.1007/s12274-011-0133-x>.
- [32] W. Li, F. Zhang, Y. Dou, Z. Wu, H. Liu, X. Qian, D. Gu, Y. Xia, B. Tu & D. Zhao. (2011). A Self-Template Strategy for the Synthesis of Mesoporous Carbon Nanofibers as Advanced Supercapacitor Electrodes. <https://doi.org/10.1002/aenm.201000096>.

- [33] L. Ortega–Chávez, E. Herrera–Peraza, G. Alonso–Núñez, L. Manzanarez–Papayanopoulos, Y. Verde–Gómez, A. Keer–Rendón. (2007). Modelación matemática de la reacción de evolución de hidrógeno utilizando $HClO_2$ y H_2SO_4 como electrolitos. https://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0188-49992008000100003.
- [34] L. Rakočević, I. Stojković, A. Maksić, V. Rajić, S. Štrbac & I. Srejić. (2021). PtAu Nanoparticles Supported by Reduced Graphene Oxide as a Highly Active Catalyst for Hydrogen Evolution. <https://doi.org/10.3390/catal12010043>.