

UNIVERSIDAD DE LAS AMÉRICAS PUEBLA

Escuela de Ciencias

Departamento de Ciencias Químico – Biológicas



Síntesis de nanomateriales de carbono para detección electroquímica

Tesis que, para completar los requisitos del Programa de Honores presenta la estudiante

Daniela Guadalupe Luna Gazcón

159781

Nanotecnología e ingeniería molecular

Directora: Dra. Jessica Rosaura Campos Delgado

Codirectora: Dra. Mónica Cerro López

San Andrés Cholula, Puebla.

Otoño 2021

Hoja de firmas

Tesis que, para completar los requisitos del Programa de Honores presenta el
estudiante **Daniela Guadalupe Luna Gazcón, 159781**

Director de Tesis

Dra. Jessica Rosaura Campos Delgado

Codirector de Tesis

Dra. Mónica Cerro López

Presidente de Tesis

Dr. Miguel Ángel Méndez Rojas

Secretario de Tesis

Dr. Felipe Córdova Lozano

Síntesis de nanomateriales de carbono para detección electroquímica

ÍNDICE

1. Introducción.....	5
2. Justificación	13
3. Objetivos.....	14
4. Marco teórico.....	15
4.1 Síntesis de nanomateriales de carbono	15
4.1.1 Nanotubos de carbono.....	15
4.1.1.1 Descarga de arco.....	15
4.1.1.2 Ablación láser	18
4.1.1.3 Deposición Química de Vapor	21
4.1.2 Grafeno.....	23
4.1.2.1 Exfoliación mecánica	23
4.1.2.2 Exfoliación química.....	26
4.1.2.3 Deposición Química de Vapor	27
4.1.3 Óxido de grafeno.....	30
4.1.3.1 Exfoliación Química. Método de Hummers.....	30

4.1.3.2 Hummers modificado	31
4.1.3.3 Hummers mejorado	32
4.2 CVD con biomasa como precursor	34
4.2.1 Nanotubos de carbono.....	35
4.2.2 Grafeno.....	37
4.2.3 Puntos cuánticos de grafeno.....	39
4.2.4 Nanofibras de carbono	39
4.2.5 Espuma de grafeno 3D.....	40
4.3 Aplicaciones electroquímicas de nanomateriales de carbono.....	41
4.3.1 Detección electroquímica.....	43
4.3.1.1 Sensores de fármacos.....	43
4.3.1.2 Sensores de gas.....	45
4.3.1.3 Sensores de contaminantes orgánicos.....	46
4.3.1.4 Sensores químicos	48
4.3.1.5 Biosensores	52
5. Metodología.....	56
5.1 Síntesis de nanomateriales de carbono llevada a cabo en el laboratorio	56
6. Resultados y discusión.....	61

6.1 Resultados obtenidos en el laboratorio	61
6.2 Propuesta de aplicación electroquímica.....	62
7. Conclusiones y recomendaciones	64
8. Bibliografía.....	66

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales denominados nanoestructurados, cuyas dimensiones varían entre aproximadamente 1 nm y 100 nm, han ganado en la actualidad una atención considerable en varios campos debido a sus propiedades únicas (Manawi, Y. M., et al., 2018). Estos se pueden construir a partir de un átomo sumamente conocido, el cual es el carbono, siendo uno de los elementos más abundantes de la naturaleza al estar presente en todos los seres vivos; a partir de dichos átomos de carbono se puede llevar a cabo la construcción de diferentes compuestos y estructuras necesarias para que los seres vivos puedan existir (Terrones, M., 2004). Este átomo posee cuatro electrones de valencia y cuatro vacantes en su capa exterior, teniendo una configuración electrónica fundamental de $1s^2 2s^2 2p^2$, la cual permite la formación de sus distintas formas alotrópicas, siendo éstas el grafito, el carbono microcristalino, el diamante y los fullerenos, cuyas características físicas y estructurales, a pesar de que están contruidos con el mismo bloque como base, varían (Pierson, H. O., 1999).

Los nanomateriales de carbono presentan diferentes propiedades relacionadas con su tamaño y estructura, permitiendo de esta manera que existan variadas aplicaciones para los mismos en el área de la electrónica, de las membranas, en el tratamiento de aguas residuales,

baterías, condensadores, en la catálisis heterogénea, en ciencias biológicas y médicas, entre muchas opciones más (Manawi, Y. M., et al., 2018). Existen diferentes tipos de técnicas en para la síntesis de nanomateriales de carbono 0D, 1D, 2D y 3D, siendo las más comunes la ablación láser, la descarga de arco y la deposición química de vapor (CVD), de las cuales, la última de ellas es actualmente la más empleada para sintetizar nanoestructuras de carbono (Manawi, Y. M., et al., 2018).

La deposición química en fase de vapor (CVD) es un proceso versátil y adecuado para la fabricación de revestimientos, polvos, fibras y componentes monolíticos, siendo esencial en la fabricación de semiconductores y otros componentes electrónicos, en el recubrimiento de materiales y en muchas aplicaciones ópticas y optoelectrónicas (Pierson, H. O., 1999). Esta técnica se puede definir como la deposición de un sólido, sobre una superficie calentada, a partir de una reacción química en fase de vapor, perteneciendo a la clase de procesos de transferencia de vapor de especies como átomos, moléculas o una combinación de las mismas (Pierson, H. O., 1999).

Existen diferentes tipos de procesos de deposición química de vapor diferenciados por el establecimiento de condiciones muy específicas, siendo los más importantes los expuestos a continuación (Carlsson, J. O., & Martin, P. M., 2010):

- APCVD (Atmospheric pressure CVD): Proceso de deposición que se lleva a cabo a presión atmosférica.
- LPCVD (Low - pressure CVD): Proceso de deposición que se lleva a cabo a una presión baja o subatmosférica.

- UHVCVD (Ultra-high vacuum CVD): Es un proceso que se lleva a cabo a ultra vacío, con presiones extremadamente bajas.
- AACVD (Aerosol – assisted CVD): En este caso, los precursores se transportan al sustrato por medio de un aerosol líquido - gaseoso, que se puede generar de forma ultrasónica.
- DLICVD (Direct liquid injection CVD): Los precursores están en forma líquida (o como sólidos disueltos en un solvente conveniente), los cuales se colocan en una cámara de vaporización para pasar a los inyectores, con el fin de que los vapores del precursor pasen al sustrato como en el proceso clásico de CVD.
- RPECVD (Remote plasma-enhanced CVD): Utiliza un plasma para mejorar las velocidades de reacción química de los precursores, permitiendo la deposición a temperaturas más bajas.
- ALCVD (Atomic layer CVD): Deposita capas sucesivas de diferentes sustancias para producir películas cristalinas.
- HWCVD (Hot wire CVD): También conocido como CVD catalítico (Cat-CVD) o CVD de filamento caliente (HFCVD). Utiliza un filamento caliente para descomponer químicamente los gases de origen.
- MOCVD (Metal-organic CVD): Es un proceso basado en precursores metal - orgánicos.
- HPCVD (Hybrid physical–chemical vapor deposition): Son procesos de deposición que involucran tanto la descomposición química del gas precursor como la vaporización de una fuente sólida.

- RTCVD (Rapid thermal CVD): Utiliza lámparas de calentamiento u otros métodos para calentar rápidamente el sustrato.

De manera general, el mecanismo de la deposición química de vapor se puede expresar como el paso de los reactivos gaseosos por un reactor (Fig. 1) que posee una superficie calentada de un sustrato en específico, generando de esta manera la siguiente reacción química (Carlsson, J. O., & Martin, P. M., 2010):

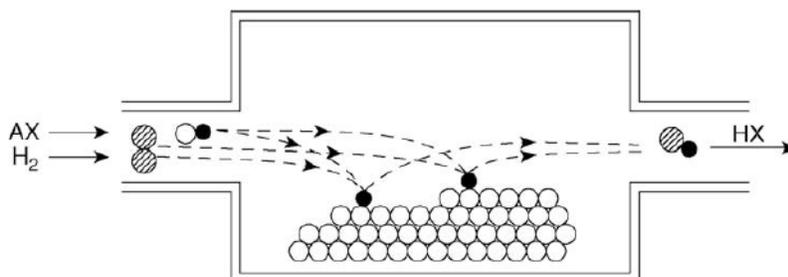
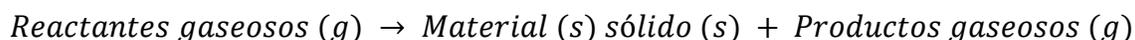


Figura 1: Esquema sobre el principio del funcionamiento del equipo de CVD (Carlsson, J. O., & Martin, P. M., 2010).

Entre los elementos puros de la tabla periódica, el carbono puede asumir diferentes estructuras, como se ha mencionado anteriormente, las cuales se pueden obtener a partir de distintas metodologías, siendo los nanotubos de carbono, el grafeno y el óxido de grafeno algunos de los productos más estudiados en distintos campos de aplicación.

Los nanotubos de carbono fueron observados y descritos por primera vez en 1952 por Radushkevich y Lukyanovich y, en 1976, por Oberlin y su grupo de investigadores, quienes fueron capaces de observar nanotubos de carbonos sencillos o dobles. Gracias a estos avances e investigaciones, para la década de 1970, Morinobu Endo y sus colaboradores pudieron

obtener las primeras imágenes de nanotubos de carbono (los cuales fueron sintetizados a partir de una pirólisis de benceno y ferroceno a 1000°C), tomadas a partir de la técnica de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, HRTEM (Terrones, M., 2004).

En la actualidad, el descubrimiento de esta nanoestructura se le atribuye a Sumio Iijima, quien, en 1991, fue el primer científico en describir el proceso de preparación de los nanotubos de carbono multicapas (MWCNT) tras una prueba aleatoria de la, en ese momento, nueva metodología de evaporación de arco para la fabricación de C₆₀, reacciones llevadas a cabo en el reactor de fullereno Krätschmer – Huffman (Prasek, J., et al., 2011; Terrones, M., 2004). Debido a estos experimentos, Iijima fue el primero en publicar sobre los CNTs en la revista *Nature*, quien, en conjunto con su equipo de trabajo y el grupo de Bethune, fueron capaces de describir la síntesis de nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT) (Prasek, J., et al., 2011).

Como se mencionó anteriormente, los CNTs se pueden construir en dos formas básicas: SWCNT y MWCNT, estando los primeros conformados por solo un tubo de grafeno, mientras que los segundos se componen de varios tubos concéntricos de grafeno acomodados uno dentro del otro. El diámetro de estas nanoestructuras varía desde unos pocos nanómetros, en el caso de los SWCNT, hasta varias decenas de nanómetros, en el caso de los MWCNT, ambos casos con longitudes en el rango micrométrico (Prasek, J., et al., 2011).

En el mismo año, se predijo teóricamente que los nanotubos de carbono de pared simple podrían ser metálicos o semiconductores, dependiendo de su helicidad y diámetro, cualidad que causó mucho interés, ya que el grafito solo puede comportarse como semimetal,

revelando así que las propiedades conductoras de los tubos dependen del grado de grafitización, quiralidad y diámetro (Terrones, M., 2004).

Además de dicha característica, estas nanoestructuras también poseen otras cualidades importantes, entre las cuales destacan sus propiedades mecánicas, como su alta resistencia a la tracción y rigidez, así como su baja densidad de masa, alta conductividad térmica, gran área de superficie y comportamiento electrónico versátil (Andrews, R., et al., 2002; Dervishi, E., et al., 2009).

Otra forma mencionada del carbono es el grafeno, el cual es, quizás, la más simple, siendo el material más delgado jamás producido, compuesto por láminas planas de un átomo de espesor, con carbonos con hibridación sp^2 unidos y densamente empaquetados en una red cristalina hexagonal (Shams, S. S., et al., 2015; Avouris, P. & Dimitrakopoulos, C., 2012). El término "grafeno" fue utilizado por primera vez por Boehm y su equipo mientras describían láminas de carbono de una sola capa, derivándose de las palabras "grafito" y del sufijo "-ene" (Shams, S. S., et al., 2015).

El aislamiento del grafeno fue llevado a cabo en 2004 por un grupo de investigadores de la Universidad de Manchester, que incluía a los dos ganadores del Premio Nobel de Física en 2010 (cabe recalcar que fueron galardonados debido a dicho descubrimiento), Andre Geim y Konstantin Novoselov, quienes lo lograron mediante la exfoliación mecánica a partir de grafito, técnica considerada simple y de bajo presupuesto (Lee, X. J., et al., 2019; Avouris, P. & Dimitrakopoulos, C., 2012). Usaron la exfoliación mecánica en un proceso conocido como el "scotch tape method" para dividir repetidamente los cristales de grafito en porciones

cada vez más delgadas, siendo un aspecto bastante novedoso (Shams, S. S., et al., 2015; Whitener Jr., KE & Sheehan, PE, 2014).

El grafeno es un material que tiene una gran superficie específica teórica, alta movilidad intrínseca (lo que lo convierte en un excelente conductor de electricidad), alta conductividad térmica, y buena capacidad para soportar densidades de corriente, siendo estas propiedades sumamente importantes para diferentes aplicaciones, entre las cuales se encuentran los electrodos transparentes conductores de electricidad, inhibidores de corrosión y sensores químicos y biológicos (Edwards, RS & Coleman, KS, 2013; Bhuyan, M. S. A., et al., 2016; Whitener Jr, K. E. & Sheehan, P. E., 2014).

En los últimos años se han establecido diversas metodologías para la síntesis de grafeno, sin embargo, la exfoliación mecánica, la exfoliación química y la síntesis por deposición química de vapor son los más utilizados en la actualidad (Bhuyan, M. S. A., et al., 2016).

A partir del grafeno se puede generar una nanoestructura igualmente importante y con un potencial considerable dentro del área de la electroquímica, conocida como óxido de grafeno (GO), siendo un nanomaterial hidrofílico cuya estructura exacta, a pesar de ser difícil de determinar, consta de una red aromática interrumpida por epóxidos, alcoholes, carbonilos de cetonas y grupos carboxílicos (Marcano, DC, et al, 2010; Zhu, Y., et al, 2010). Los átomos de carbono unidos covalentemente con grupos funcionales de oxígeno tienen hibridación sp^3 , representando a las regiones oxidadas, las cuales interrumpen a la red conjugada sp^2 extendida de la hoja de grafeno, es decir, a las regiones no oxidadas (Chen, D., 2012).

Dentro de la historia de esta nanoestructura, es importante mencionar algunos acontecimientos, estando el primero relacionado con Brodie, quien demostró por primera vez la síntesis de óxido de grafito en 1859, agregando una porción de clorato de potasio a una suspensión de grafito en ácido nítrico fumante, proceso que, en 1898, fue mejorado por Staudenmaier, quien usó ácido sulfúrico concentrado, así como ácido nítrico fumante y clorato en el transcurso de la reacción, produciendo grafito altamente oxidado en un solo recipiente de reacción, siendo así un mecanismo significativamente más práctico (Marcano, DC, et al, 2010).

Años después, en 1958, William S. Hummers Jr. y Richard E. Offeman reportaron el método más utilizado en la actualidad, el cual ha contribuido al desarrollo de numerosas metodologías para una síntesis con mejores resultados y rendimientos, comúnmente conocida como "método de Hummers", siendo establecido en un artículo en el que los científicos explicaron que la oxidación del grafito se puede lograr mediante el tratamiento con una mezcla de ácido sulfúrico concentrado, nitrato de sodio y permanganato de potasio, obteniendo láminas de óxido de grafito caracterizadas por la presencia dominante de epóxidos, alcoholes y grupos de ácido carboxílico (Hummers, W.S. & Offeman, R.E., 1958; Huang, X., 2011; Schniepp, H. C., et al., 2006).

Recientemente, el GO se ha empleado en el estudio de las propiedades electroquímicas de las superficies de electrodos, ya que, debido a que su movilidad de electrones es favorable y a que posee propiedades de superficie únicas, puede acomodar las especies activas y facilitar su transferencia, razón por la cual se han empleado como sensores electroquímicos y de electroanálisis (Chen, D., 2012).

Como se mencionó con el GO, el grafeno, los nanotubos y más nanomateriales de carbono poseen propiedades de diferentes tipos que los hacen únicos al momento de investigarlos y emplearlos. Actualmente, una de las vertientes que más ha causado curiosidad para el uso de dichas estructuras es el área de la electroquímica, en específico, los sensores de medicamentos, fármacos, contaminantes orgánicos, entre muchos otros, siendo así nanomateriales que prometen un futuro importante en su aplicación para la detección electroquímica.

2. JUSTIFICACIÓN

El estudio de las nanoestructuras de carbono es sumamente importante en distintas áreas de la ciencia y de la vida, ya que, además de que se pueden sintetizar mediante múltiples metodologías, dependiendo del tipo de nanomaterial que se desea obtener, también se pueden aplicar en el campo de la electroquímica, en donde han impartido un papel innovador en el área de la detección.

Mediante el estudio y elaboración de diferentes tipos de sensores a base de diversas nanoestructuras de carbono, como nanotubos, grafeno y óxido de grafeno, se ha podido avanzar en la creación de sensores más viables, desde el punto de vista económico y laboral, ya que, al llevar a cabo la síntesis de los nanomateriales por medio de la técnica de CVD con biomasa como precursor, se pueden obtener los resultados buscados basándose en desechos orgánicos de distintos tipos, desde cáscaras de coco, paja y arroz, hasta basura natural generada en algunos procesos. Este aspecto en la metodología es sumamente llamativo, ya que permite sintetizar nanoestructuras aplicables en algunos rubros mediante el uso de

materia que ya no tenía otra función, cualidad que ayuda a contrarrestar, en cierto grado, la contaminación y disminuye en algún porcentaje los gastos de la síntesis.

De igual manera, estos nanomateriales sintetizados han ocasionado un mejoramiento de la aplicación de dichos sensores en distintos ámbitos, desde la detección de fármacos y químicos, que ayudan a mejorar la calidad de vida de las personas al poder permitir el estudio de enfermedades para su prevención o cura, hasta la identificación de contaminantes en el agua y vapores, lo cual posee una importancia muy alta en los tiempos actuales, al permitir buscar soluciones a la problemática ambiental actual, debido a que, una vez que se identifique qué es lo que está alterando la composición normal o natural del ambiente, se pueden idear diferentes estrategias para contrarrestar los daños causados, mejorando la vida de todos los seres que habitan el planeta.

3. OBJETIVOS

Mediante el análisis de diferentes artículos científicos, se buscará exponer las variadas técnicas de síntesis que existen dependiendo del tipo de nanomaterial de carbono que se quiere obtener (ya sean nanotubos de carbono, grafeno, óxido de grafeno, entre otros), con el fin de compararlas. Con dicha información, se establecerá un análisis más profundo sobre la técnica de Deposición Química de Vapor (o CVD) con biomasa como precursor químico, examinando las metodologías y resultados que diferentes grupos científicos han expuesto en artículos, ya que, mediante la misma, se realizaron síntesis de nanomateriales de carbono con diversas condiciones en el laboratorio a partir de algas recolectadas en el lago de la Universidad de las Américas Puebla.

Estas comparaciones de técnicas y productos se realizarán para poder analizar la posible aplicación de los nanomateriales de carbono, obtenidos por CVD con precursores de biomasa, y del óxido de grafeno dentro del campo de la electroquímica como sensores de fármacos, de contaminantes orgánicos, de medicamentos, entre muchos otros, destacando así la importancia de los mismos y generando una propuesta para su aplicación en el ámbito de la detección electroquímica.

4. MARCO TEÓRICO

4.1 Síntesis de nanomateriales de carbono

4.1.1 Nanotubos de carbono

Desde la publicación del descubrimiento de Iijima en 1991, los CNTs han comenzado a explorarse para uso en numerosas aplicaciones; los diferentes tipos de CNTs se distinguen por su estructura (número de paredes, diámetro, longitud, ángulo quirál, etc.) y propiedades específicas, pudiendo ser empleados en películas conductoras, celdas solares, celdas de combustible, supercondensadores, transistores, memorias, pantallas, membranas y filtros de separación, sistemas de purificación, sensores, ropa, etc. (Prasek, J., et al., 2011). Estas estructuras pueden obtenerse a partir de distintas metodologías, de las cuales las más importantes son la descarga de arco, la ablación láser y la deposición química de vapor.

4.1.1.1 Descarga de arco

La descarga de arco es la ruptura eléctrica de un gas para generar plasma, utilizada por primera vez para producir CNTs por Iijima en 1991. Este equipo está conformado por una cámara que se llena de gas o se sumerge dentro de un ambiente líquido, la cual consta de dos

electrodos que están montados horizontal o verticalmente, siendo uno ellos el ánodo, que generalmente se llena con un precursor de carbón en polvo junto con el catalizador (como Ni, Fe, Co, Pd, Ag, Pt, etc. o mezclas de Co, Fe, Ni con otros elementos como Co – Ni, Fe – Ni, Fe – No, Co – Cu, Ni – Cu, Ni – Ti, etc.) y el otro el cátodo, que normalmente es una varilla de grafito puro (Prasek, J., et al., 2011; Arora, N. & Sharma, N. N., 2014). Un ejemplo del montaje de este equipo se puede observar en la siguiente ilustración (Fig. 2):

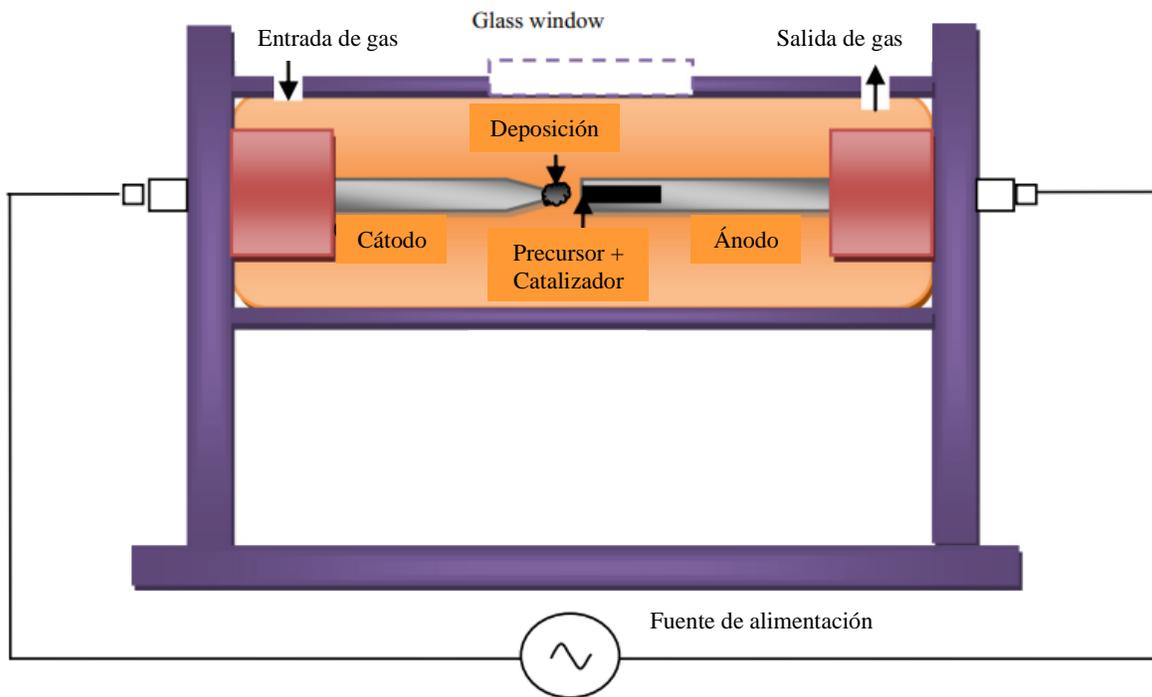


Figura 2: Configuración del equipo de descarga de arco (traducida y obtenida de Arora, N. & Sharma, N. N., 2014).

Después de encender la fuente de alimentación, los electrodos se colocan para poder generar un arco, manteniendo un espacio intermitente de 1 mm a 2 mm para lograr una descarga constante y obtener un arco no fluctuante, para el cual se emplea la automatización de circuito cerrado para ajustar el espacio automáticamente. La corriente del arco genera

plasma de muy alta temperatura (entre 4000 K a 6000 K aproximadamente), la cual sublima el precursor de carbono que se encuentra dentro del ánodo, provocando que los vapores de carbono se agreguen en la fase gaseosa y se desplacen hacia el cátodo, donde se enfrían debido al gradiente de temperatura, recolectando finalmente los nanotubos de las paredes de la cámara (Arora, N. & Sharma, N. N., 2014).

Las metodologías más utilizadas emplean una descarga de arco de DC (corriente directa o continua, empleada al generar un movimiento constante de electrones e iones en el plasma entre los electrodos) de 50 A – 100 A entre dos electrodos de grafito con una separación de aproximadamente 1 mm a 4 mm, generalmente refrigerados por agua, con diámetros exteriores entre 6 mm y 12 mm en una cámara llena de helio a presión subatmosférica (generalmente 500 Torr), no obstante, también se han reportado algunos otros trabajos con el uso de atmósfera de hidrógeno, metano o algún otro gas inerte (Prasek, J., et al., 2011; Terrones, M., 2004; Dervishi, E., et al., 2009; Arora, N. & Sharma, N. N., 2014). Para garantizar una alta eficiencia, el proceso también debe mantenerse en una distancia de separación constante entre los electrodos, lo que garantiza una densidad de corriente estable (Prasek, J., et al., 2011).

Cuando la corriente pasa a través de los electrodos, se forma un depósito a una velocidad de 1 mm/min en el cátodo (electrodo negativo), mientras que el ánodo (electrodo positivo) se consume, ya que los átomos de carbono se expulsan de este último para depositarse en el primero, formándose así una cáscara dura y gris por fuera, pero con un núcleo interno oscuro y suave, el cual contiene a los nanotubos de carbono y partículas de grafeno poliédricas anidadas. Como resultado, la longitud del ánodo disminuye a medida que

los nanotubos de carbono comienzan a formarse en el cátodo (Prasek, J., et al., 2011; Terrones, M., 2004; Dervishi, E., et al., 2009).

Un arco fluctuante puede dar como resultado un plasma inestable, provocando que la calidad del producto sintetizado se vea afectada, por lo que la adición de un catalizador (Fe, Co, etc.) a los electrodos puede conducir a una producción de nanotubos más certera (Gupta, N., et al., 2019), aunque la deposición de CNT se puede realizar sin o con el uso de los mismos. Por lo general, los MWCNT se producen cuando no se usa catalizador, a diferencia de los SWCNT, que generalmente se producen cuando se usa un metal de transición (Prasek, J., et al., 2011).

Las nanopartículas metálicas como Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Al, Pd, Pt, Fe/Co, Fe/Ni, Fe/Co/Ni, Co/Cu, Co/Ni, Co/Pt y Ni/Cu se utilizan para catalizar el crecimiento de SWCNT, produciendo estructuras con diámetros de 1 nm a 5 nm y una longitud de 1 μm (generalmente dispuestos en haces) y también MWCNT con una gran dispersión de sus diámetros exterior e interior, teniendo menos defectos estructurales debido a la alta temperatura de crecimiento, así como mejores propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas que los nanotubos producidos por otros métodos (Gupta, N., et al., 2019; Dervishi, E., et al., 2009).

4.1.1.2 Ablación láser

La técnica de ablación con láser fue utilizada por primera vez por el grupo de Smalley en la Universidad de Rice en 1995 para la producción de nanotubos de carbono de pared simple. En dicho procedimiento, se lleva a cabo la vaporización de un objetivo sólido, por lo que sus principios y mecanismos son similares a la descarga de arco, con la diferencia de que la

energía es proporcionada por un láser (normalmente se emplean Nd: YAG¹ y CO₂) que impacta una pastilla de grafito que contiene materiales catalizadores (generalmente níquel o cobalto) (Prasek, J., et al., 2011; Dervishi, E., et al., 2009; Gupta, N., et al., 2019).

En las técnicas empleadas hoy en día para la síntesis de este tipo de nanoestructuras de carbono se utiliza un láser potente para realizar la ablación de una muestra de carbono en una atmósfera caliente de helio (He) o argón (Ar), la cual es establecida en un tubo de sílice dentro de un horno. A medida que el grafito se calienta a aproximadamente 1200°C, un láser pulsado o continuo, que incide sobre el objetivo, comienza a evaporar el carbono del grafito, paso en el que el gas acarreador barre los átomos de carbono de la zona de alta temperatura a un colector de cobre frío, en donde se condensan en nanotubos, acomodo observado en la Figura 3 (Terrones, M., 2004; Dervishi, E., et al., 2009; Gupta, N., et al., 2019).

¹La notación Nd:YAG significa que en un cristal de granate de itrio-aluminio (Y₃Al₅O₁₂) (Trotec Laser GmbH, 2021).

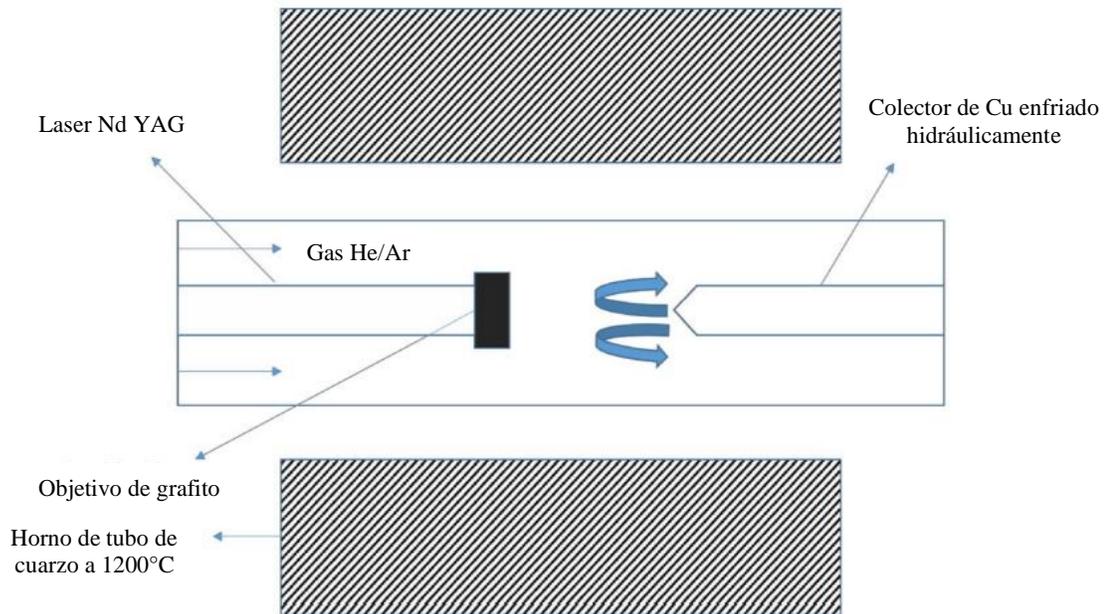


Figura 3: Configuración del equipo de ablación láser (traducida y obtenida de Gupta, N., et al., 2019).

Para generar SWCNT mediante esta técnica, es necesario impregnar la muestra de grafito con catalizadores de metales de transición, manteniendo la cámara a la misma temperatura y condiciones, con una presión a 500 torr (Prasek, J., et al., 2011; Gupta, N., et al., 2019). En el proceso, igualmente se genera una columna de vapor muy caliente que se expande y enfría, teniendo lugar la condensación de pequeños átomos y moléculas de carbono en grupos más grandes, paso en el que el catalizador se condensa a una velocidad mucho menor y se adhiere a los grupos de carbono para evitar que se cierren en las estructuras de la jaula. Las moléculas tubulares crecen como nanotubos de pared simple hasta que el tamaño de las partículas de catalizador se vuelve demasiado grande o las condiciones se han enfriado lo suficiente para que el proceso se detenga (Gupta, N., et al., 2019).

Es importante mencionar que la técnica de ablación láser no es económicamente ventajosa, ya que el proceso involucra varillas de grafito de alta pureza, las potencias láser

requeridas son altas (en algunos casos se necesitan incluso de dos láseres) y la cantidad de nanotubos que se pueden producir por día no es tan alta como en otros métodos de síntesis (Terrones, M., 2004).

4.1.1.3 Deposición Química de Vapor

El proceso de pirólisis para la síntesis de nanotubos de carbono se lleva a cabo por una termólisis de hidrocarburos (por ejemplo, metano, etano, xileno, benceno, acetileno, naftaleno, etileno, etc.) en presencia de catalizadores metálicos (por ejemplo, Co, Ni, Fe, Pt y Pd) depositados sobre sustratos como silicio, grafito o sílice (Prasek, J., et al., 2011; Terrones, M., 2004).

En caso de utilizar un hidrocarburo líquido como benceno, alcohol, etc., el líquido se calienta en un matraz y se purga con un gas inerte (como el argón), que a su vez lleva el vapor de hidrocarburo a la zona de reacción. De igual manera, si se va a utilizar un hidrocarburo sólido como precursor de CNT, se puede mantener directamente en la zona de baja temperatura del tubo de reacción (Gupta, N., et al., 2019).

El equipo es relativamente simple y consiste en un reactor de tubo de cuarzo dentro de un horno, en el cual la configuración del sistema implica arrastrar una mezcla de xileno y ferroceno (por ejemplo) en una corriente de gas inerte, cuya temperatura de descomposición se encontrará en el rango de 625°C - 1000°C (incluso hasta 1200°C), a presión atmosférica (Andrews, R., et al., 2002), equipo que puede apreciarse en el diagrama de la Figura 4. Durante el proceso, las nanopartículas de hierro se nuclean y comienzan a depositar carbono

como matrices de nanotubos de pared múltiple puros, alineadas en las superficies de cuarzo (Andrews, R., et al., 2002).

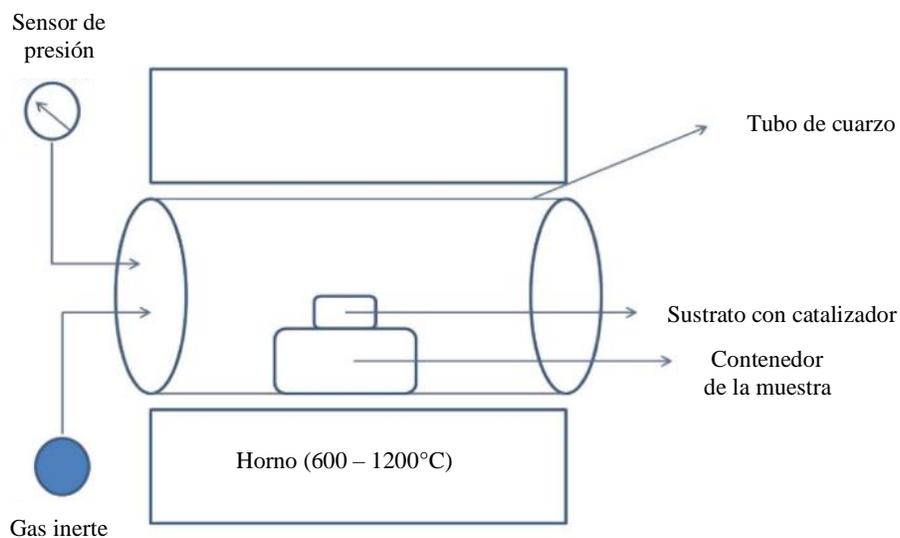


Figura 4: Configuración del equipo de CVD (traducida y obtenida de Gupta, N., et al., 2019).

A altas temperaturas, una vez que el hidrocarburo se descompone en hidrógeno y carbono, los átomos de carbono se disuelven y difunden en la superficie del metal y se reorganizan en una red que contiene hexágonos, precipitando en forma de CNT (Dervishi, E., et al., 2009). Una vez que la superficie del metal está cubierta por carbono amorfo, los átomos no pueden entrar en contacto con el catalizador metálico, lo que daría como resultado la terminación del crecimiento de los nanotubos, los cuales se podrán recolectar cuando el sistema se enfríe a temperatura ambiente (Dervishi, E., et al., 2009; Gupta, N., et al., 2019).

La técnica de CVD también puede llevarse a cabo para este tipo de síntesis con catalizador sembrado y catalizador flotante (FC-CVD), según la ubicación del mismo (Gupta, N., et al., 2019). En CVD sembrado, el catalizador se prepara y se reduce antes de la producción de SWCNT, lo que permite un área de crecimiento y un tamaño de dominio más

grandes (conservando la cristalinidad de la muestra), siendo un proceso selectivo en las zonas en donde se encuentra el catalizador sembrado, especialmente si hay un gas portador reactivo, lo cual quiere decir que la adsorción y disociación del precursor ocurre en la superficie catalíticamente activa, por lo que, tras la sobresaturación de la concentración de carbono, éstos precipitan y forman redes de carbono tubulares alrededor o sobre el catalizador (no generándose en las zonas en donde no hay un catalizador sembrado presente) (Utama, M. I. B., et al., 2014; Rashid, H. U., et al., 2015; Homma, Y., et al., 2009).

Por otro lado, FC-CVD es un método escalable y de un solo paso en el que todo el proceso de síntesis del catalizador y de los SWCNTs tiene lugar en un entorno gaseoso, produciendo nanotubos de pared simple de alta pureza, producto en el cual las partículas del catalizador juegan un papel importante en el control de su morfología y quiralidad (Gupta, N., et al., 2019).

4.1.2 Grafeno

Como explicaron Geim y su equipo, “el grafeno es un plano atómico único de grafito, que está lo suficientemente aislado de su entorno para ser considerado autónomo”, razón por la cual es una estructura extraordinaria para hacer nanocompuestos funcionales con excelentes propiedades. Además, el hecho de que su precursor (grafito) esté fácilmente disponible lo hace aún más tentador (Shams, S. S., et al., 2015).

4.1.2.1 Exfoliación mecánica

El método de exfoliación mecánica o micromecánica es en sí sencillo y no requiere de un equipo especializado, con el cual se pueden obtener láminas de grafeno de diferentes

espesores al colocar en la superficie de una muestra de materiales gráfiticos (como el grafito pirolítico altamente ordenado (HOPG), el grafito monocristalino o el grafito natural) un trozo de cinta adhesiva, para después despegarla, con el fin de que las hojuelas de grafito que se adhieren a la cinta se puedan cortar preferentemente a lo largo del plano del cristal, dejando las superficies atómicamente planas expuestas (Whitener Jr, K. E., & Sheehan, P. E., 2014; Bhuyan, M. S. A., et al., 2016).

Para obtener grafeno de una sola o pocas capas, se debe presionar un trozo de cinta limpia contra la primer cinta obtenida, con el objetivo de que, al despegarlos, el grafito se divida aún más, proceso que se puede repetir tantas veces como se desee, obteniendo en cada ocasión láminas de grafito más delgadas (Whitener Jr, K. E., & Sheehan, P. E., 2014; Bhuyan, M. S. A., et al., 2016). Como último paso, el grafeno producido se presiona contra un sustrato de SiO_2/Si , donde se puede llevar a cabo un procesamiento adicional o construcción de dispositivos (Whitener Jr, K. E., & Sheehan, P. E., 2014).

Este tipo de exfoliación se puede realizar utilizando una variedad de agentes, como cinta adhesiva (que es el caso expuesto arriba), ultrasonido, campo eléctrico, impresión por transferencia, entre otros (Bhuyan, M. S. A., et al., 2016). A su vez, es importante resaltar que, en ciertos estudios, el HOPG también se ha adherido al sustrato con adhesivos regulares, como la resina epoxi, para mejorar el rendimiento del grafeno de una o pocas capas (Bhuyan, M. S. A., et al., 2016).

La exfoliación mecánica para la síntesis de láminas de grafito es considerada el método más barato para producir grafeno de alta calidad y con una casi nula presencia de defectos, ofreciendo películas con un tamaño de $5\ \mu\text{m}$ a $10\ \mu\text{m}$ (Bhuyan, M. S. A., et al.,

2016). En cuanto a los productos, el grafeno monocapa generado tiene una alta transmitancia del 97.7%, siendo un material transparente, el cual puede ser observado y analizado mediante un microscopio óptico al ser depositado sobre un sustrato de SiO_2/Si , ya que, dependiendo del grosor del grafeno, se observará un contraste de color característico en este sustrato (como se puede apreciar en la Figura 5, ya que mientras más concentrado sea el color morado en la imagen, más capas de grafeno serán), el cual fue elaborado mediante una capa de 300 nm de grosor de SiO_2 crecida térmicamente encima de otra de Si (Bhuyan, M. S. A., et al., 2016).

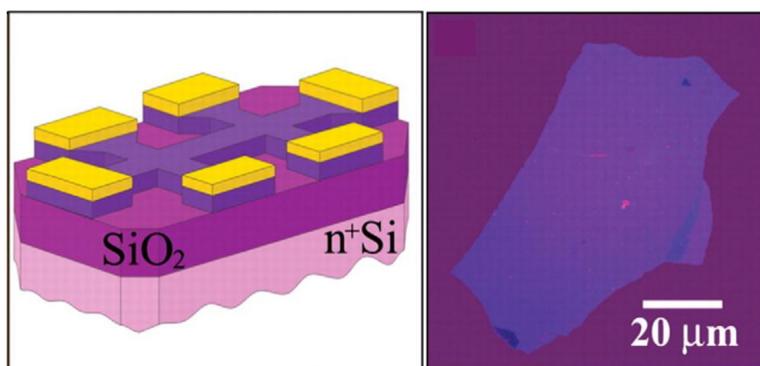


Figura 5: Esquema del dispositivo SiO_2/Si (izquierda) y una imagen de grafeno multicapa obtenida por microscopía óptica (derecha) (Novoselov, K. S., et al., 2004).

No es fácil obtener mayores cantidades de grafeno mediante este método de exfoliación, ya que, a pesar de que la dificultad de esta metodología es relativamente baja, es necesario identificar las láminas de grafeno en la superficie del sustrato (lo cual es una labor ardua que requiere tiempo) y purificar el producto generado (Bhuyan, M. S. A., et al., 2016; Lee, X. J., et al., 2019).

4.1.2.2 Exfoliación química

En cuanto a la técnica de exfoliación química, una solución de grafito disperso se somete a dicho proceso al introducir iones grandes entre las capas de grafito, produciendo una suspensión coloidal que modifica al grafeno a partir del grafito y el compuesto de intercalación de grafito, siendo uno de los métodos más apropiados para la síntesis de dicho nanomaterial (Bhuyan, M. S. A., et al., 2016). Este proceso ocurre mediante la sonicación de una solución de grafito en un surfactante, rompiendo las fuerzas de Van der Waals de los enlaces interlaminares y permitiendo a las moléculas del surfactante introducirse entre las capas (Fig. 6) (Paz Ortega, I., 2018).



Figura 6: Mecanismo general de la exfoliación química para la síntesis de grafeno (Paz Ortega, I., 2018).

El método propuesto por Liu y colaboradores para preparar el grafeno consiste en mezclar 10 mL de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) con 3 mL de ácido peroxiacético (PAA), para después agregar 0.1 g de grafito natural (GN) a la mezcla resultante y agitar, obteniendo así un líquido turbio compuesto de PAA, H_2SO_4 y GN (la realización de la mezcla propicia un desprendimiento de gas a partir de la descomposición parcial del ácido

peroxiacético) (Liu, M., et al., 2019). Después de un simple reposo durante cierto tiempo a temperatura ambiente, se logra la exfoliación completa en 4 h, inactivando la mezcla de reacción y lavando el producto turbio con agua desionizada hasta que el filtrado sea neutro, dejando secar al grafeno obtenido a temperatura ambiente (Liu, M., et al., 2019).

4.1.2.3 Deposición Química de Vapor

El grafeno se ha obtenido mediante deposición química de vapor a partir de gases que contienen carbono (como metano, acetileno, etileno, hexano) y de otros materiales de biomasa, en superficies metálicas catalíticas y/o mediante segregación superficial de carbono disuelto en la mayor parte de dichos metales, empleando el que convenga más dependiendo de la solubilidad (Avouris, P., & Dimitrakopoulos, C., 2012; Lee, X. J., et al., 2019).

La introducción de flujo de H_2 en el sistema de CVD es un paso fundamental en la metodología, ya que posee diferentes funciones esenciales en la preparación controlable del grosor, la forma, el tamaño, la configuración de los bordes y la calidad de la cristalinidad de las islas o dominios de grafeno (Jin, Y., et al., 2014). El empleo de este gas permite controlar la calidad del grafeno, ya que ésta puede aumentar con la disminución de la concentración de H_2 (Jin, Y., et al., 2014). De igual manera, se ha observado que las tasas de crecimiento y las densidades de las islas de grafeno aumentan al elevar la presión parcial de hidrógeno en el proceso de pretratamiento y tratamiento (Jin, Y., et al., 2014).

Para la síntesis de grafeno se pueden emplear precursores gaseosos, líquidos y sólidos, principalmente hidrocarburos y polímeros, los cuales siempre son los proveedores de carbono en el proceso, encontrándose en fase gaseosa justo antes de salir a la superficie,

razón por la cual un parámetro crítico en la síntesis de grafeno es la energía (calor, luz o descarga eléctrica, dependiendo del tipo de sistema de CVD empleado), la cual debe ser necesaria para realizar todo el proceso dependiendo del tipo de precursor (Munoz, R., & Gómez-Aleixandre, C., 2013).

Los precursores gaseosos más empleados para la síntesis de grafeno son el metano, etileno y acetileno, mientras que los líquidos pueden incluir al tolueno, el cual, por LPCVD, puede hacer crecer grafeno monocapa a una temperatura entre 500°C y 600°C en láminas de cobre planas y electropulidas (después de un tratamiento a 980°C) (Munoz, R., & Gómez-Aleixandre, C., 2013). En cuanto a los precursores sólidos, en las investigaciones actuales se han utilizado películas de polímeros (poliestireno), moléculas pequeñas (fluoreno), sólidos evaporados, entre otros, incluyendo incluso alimentos, insectos y desechos como fuente de carbono (Munoz, R., & Gómez-Aleixandre, C., 2013).

El crecimiento de grafeno se realiza con mayor frecuencia en superficies de cobre y níquel mediante un método térmico el cual, por lo general, empieza con un ciclo previo de calentando del sustrato a alrededor de 1000°C bajo un flujo continuo de una mezcla de hidrógeno y argón en una proporción volumétrica de 1:10 (Whitener Jr, K. E. & Sheehan, P. E., 2014). El crecimiento en sí se realiza entre 650°C y 1100°C (con el níquel tiende a ser un proceso un poco más frío que el del cobre, con una temperatura menor a los 1000°C), utilizando metano como fuente de carbono, hidrógeno para mantener un entorno reductor y argón como gas portador, ajustando la presión de los experimentos de crecimiento (Avouris, P., & Dimitrakopoulos, C., 2012; Whitener Jr, K. E. & Sheehan, P. E., 2014; Lee, X. J., et al., 2019).

Tomando en cuenta las condiciones generales mencionadas para el uso de la técnica de CVD, un ejemplo empleando una superficie de níquel se puede observar mediante la grafitización en una mezcla de CH_4 - H_2 a temperaturas menores o iguales a los 1000°C , en donde la producción de especies de carbono en la superficie de Ni crea un gradiente de concentración entre la misma y el ambiente generado, provocando que los átomos de carbono se difundan en el metal y formen una solución sólida, la cual, después de la saturación, generará al grafito (Avouris, P., & Dimitrakopoulos, C., 2012). Al enfriarse, los átomos se precipitan y segregan en la superficie de Ni, formando capas de grafeno con pocos defectos, con una estructura muy interconectada y una gran superficie (Avouris, P., & Dimitrakopoulos, C., 2012; Lee, X. J., et al., 2019).

La deposición de grafeno de alta calidad en el proceso de CVD también se puede realizar sobre otros sustratos de metales de transmisión a parte del níquel y del cobre (los cuales son los principales), tales como el paladio, rutenio e iridio (Bhuyan, M. S. A., et al., 2016). De igual manera, este proceso también ha sido llevado a cabo con plasma, pero generalmente producen películas de menor calidad que los métodos térmicos (Whitener Jr, K. E. & Sheehan, P. E., 2014).

Sin embargo, la síntesis por este método expuesto también posee ciertas desventajas, las cuales son el alto costo de producción, el bajo rendimiento, la purificación adicional para eliminar el catalizador residual y la transferencia de grafeno a otros sustratos (Lee, X. J., et al., 2019).

4.1.3 Óxido de grafeno

4.1.3.1 Exfoliación Química. Método de Hummers

La metodología original, reportada en 1958 por William S. Hummers Jr. y Richard E. Offeman, constaba en primero mezclar y agitar 100 g de grafito en polvo y 50 g de NaNO_3 en 2.3 litros de H_2SO_4 , para después enfriar la mezcla a 0°C en un baño de hielo (Hummers, W.S., & Offeman, R.E., 1958). A continuación, mediante vigorosa agitación, añadieron cuidadosamente 300 g de KMnO_4 a la suspensión, con el fin de evitar que la temperatura superara los 20°C , retirando la mezcla del baño de hielo (Hummers, W.S., & Offeman, R.E., 1958). La temperatura permaneció a 35°C durante 30 minutos, paso en el que la mezcla se espesó gradualmente, con desprendimiento de solo una pequeña cantidad de gas de color gris (Hummers, W.S., & Offeman, R.E., 1958). Al final de los 30 minutos, agregaron lentamente 4.6 litros de agua desionizada en la pasta, provocando una efervescencia violenta y un aumento de temperatura a 98°C , la cual se mantuvo por 15 minutos, haciendo que la solución se volviera de color café (Hummers, W.S., & Offeman, R.E., 1958).

Adicionalmente, diluyeron la suspensión con agua tibia hasta aproximadamente 14 litros, para después tratarla con peróxido de hidrógeno al 3% para reducir el permanganato y el dióxido de manganeso restantes, obteniendo una mezcla de color amarillo brillante (Hummers, W.S., & Offeman, R.E., 1958). Finalmente, la suspensión fue filtrada mientras aún estaba caliente, para evitar la precipitación como reacción secundaria, y lavada tres veces con agua tibia, eliminando las impurezas salinas restantes mediante tratamiento con intercambiadores de aniones y cationes resinosos, obteniendo óxido de grafito mediante

centrifugación y deshidratación a 40°C sobre pentóxido de fósforo (P_2O_5) al vacío (Hummers, W.S., & Offeman, R.E., 1958).

4.1.3.2 Hummers modificado

Con el paso del tiempo y los nuevos experimentos, algunas condiciones del método de Hummers empezaron a cambiar, surgiendo una nueva variante conocida como “Hummers Modificado”, en la que las cantidades empleadas de los reactivos son diferentes al método original, como, por ejemplo, al utilizarse más permanganato de potasio ($KMnO_4$) en el proceso, cuya contaminación potencial por el exceso de iones se ha eliminado con el tratamiento y lavado con H_2O_2 (Martínez, E. T., 2017).

En esta metodología, se disuelven 1.0 g de grafito y 0.5 g de $NaNO_3$ en 23 mL de H_2SO_4 concentrado, en un baño de hielo y a constante agitación, hasta alcanzar una temperatura de 0°C, para después agregar lentamente 3 g a 18 g de $KMnO_4$, cuidando que la temperatura no supere los 20°C, para después agitar la solución continuamente durante 2 h a 35°C, asegurando así una oxidación completa (Akhavan, O. & Ghaderi, E., 2009; Perera, SD, et al., 2012; Lingappan N, et al., 2013; LC Sim, et al., 2014; Chen, Q., et al., 2017; Zhao, F., et al., 2015). Una vez que la solución se enfríe, se debe diluir mediante la adición lenta de 46 mL de agua desionizada, agitando la mezcla durante 30 min y manteniendo la temperatura alrededor de los 35°C, utilizando, al final del proceso, H_2O_2 para reducir el permanganato residual y detener el proceso de oxidación (Akhavan, O. & Ghaderi, E., 2009; Perera, SD, et al., 2012; Lingappan N, et al., 2013; LC Sim, et al., 2014; Chen, Q., et al., 2017; Zhao, F., et al., 2015).

Finalmente, la solución se filtra, lava y centrifuga con HCl 0.1 M y agua desionizada tibia en repetidas ocasiones, hasta alcanzar un pH 4 - 6, para después secar al vacío a 50°C - 80°C durante 24 h, exfoliando térmicamente el producto en un horno tubular a 1050°C durante 30 segundos (L.C. Sim, et al., 2014; Zhao, F., et al., 2015).

4.1.3.3 Hummers mejorado

Con el fin de mejorar el procedimiento de obtención de óxido de grafeno, desde el punto de vista del producto y del propio mecanismo (buscando mayor rendimiento y menor contaminación), se introdujo una metodología conocida como “Hummers mejorado”, establecida en 2010 por el grupo de Tour en la Universidad de Rice, cuyos cambios radican en evitar el uso de nitrato de sodio en el proceso, aumentar la cantidad de permanganato de potasio e introducir ácido fosfórico en la reacción, obteniendo como producto GO con un mayor grado de oxidación y un rendimiento final más alto, en un proceso en donde no hay generación de gases tóxicos como NO₂, N₂O₄ o ClO₂ (al no emplearse NaNO₃), siendo amigable con el medio ambiente (Martínez, E. T., 2017).

La metodología consta de tres pasos críticos: Intercalación de H₂SO₄ y preoxidación de KMnO₄ estabilizada con H₃PO₄ a baja temperatura, oxidación profunda con alimentación secundaria de KMnO₄ a temperatura media e hidrólisis y exfoliación de óxido de grafito en GO (Yu, H., et al., 2016; Marcano, DC, et al., 2010; Zaaba, NI, et al., 2017).

Explicado más detalladamente, este procedimiento comienza con una solución 9:1 de H₂SO₄/H₃PO₄ concentrado (360:40 mL), la cual se mezcla y agita durante algunos minutos, para después agregar lentamente 3.0 g de hojuelas de grafito (o 0.225 g en polvo) y KMnO₄

(con una cantidad dependiente del reactivo anterior) a baja temperatura (Marcano, DC, et al., 2010; Zaaba, NI, et al., 2017). A continuación, la mezcla se calienta a 50°C y se agita durante 6 - 12 horas y, con el fin de eliminar el exceso de KMnO_4 en el producto, se enfría y se vierte sobre hielo con H_2O_2 al 30% durante un tiempo estimado de 10 minutos a 6 horas (Marcano, DC, et al., 2010; Zaaba, NI, et al., 2017).

Una vez pasado el tiempo, la mezcla se debe filtrar a través de una fibra de poliéster y centrifugar a 4000 - 5000 rpm durante 4 h (el tiempo puede disminuir con el aumento de revoluciones), lavando la muestra entre 2 y 3 veces con 200 mL de agua desionizada, 200 mL de HCl al 30% y 200 mL de etanol (Marcano, DC, et al., 2010; Zaaba, NI, et al., 2017). Al final del proceso, el producto obtenido se puede coagular con 200 mL de éter y filtrar sobre una membrana de PTFE (politetrafluoroetileno, conocido comúnmente como teflón) con un tamaño de poro de 0.45 μm , siendo finalmente secado al vacío a temperatura ambiente o en un horno a 90°C durante 24 horas (Marcano, DC, et al., 2010; Zaaba, NI, et al., 2017).

Una comparación de las diferentes metodologías para la síntesis del óxido de grafeno se puede observar en la siguiente tabla:

Método	Condiciones			
	Proceso	Reactivos	Cantidad	Temperatura y tiempo
Hummers	Oxidación	NaNO_3	50 g	0°C
		H_2SO_4 conc.	2.3 L	
		KMnO_4	300 g	< 20°C
		H_2O desionizada	4.6 L	98°C por 15 min
		H_2O_2	-	-
	Lavado, filtrado y secado	H_2O desionizada	-	-
		P_2O_5	-	40°C
Hummers modificado	Oxidación	NaNO_3	0.5 g	0°C
		H_2SO_4 conc.	23 mL	

		KMnO ₄	3 – 18 g	A < 20°C y, después, 35°C por 2h
		H ₂ O desionizada	46 mL	35°C por 30 min
	Lavado, filtrado y secado	H ₂ O ₂	Hasta pH 4 - 6	50°C - 80°C por 24 h y 1050°C por 30 s
		HCl		
Hummers mejorado	Oxidación	H ₂ SO ₄ /H ₃ PO ₄	9:1	50°C por 6 – 12 h
		KMnO ₄	-	
		H ₂ O ₂	-	Baño de hielo
	Lavado, filtrado y secado	H ₂ O desionizada	200 mL	-
		HCl	200 mL	
		Etanol	200 mL	
Coagulación	Éter	200 mL	90°C por 24 h	

Tabla 1: Comparación de las condiciones de los métodos de síntesis del óxido de grafeno.

4.2 CVD con biomasa como precursor

La creciente demanda de recursos minerales ha provocado una escasez mundial de materiales y energía, así como el deterioro del medio ambiente, por lo que, una medida para poder contrarrestar estos y más efectos negativos ha sido el desarrollo de técnicas para tratar y poder emplear de manera eficiente y económica distintos recursos de biomasa.

La biomasa es un recurso abundante y natural, derivado del cultivo de plantas y desechos agrícolas, como la cáscara de coco, la cáscara de arroz, la cáscara de maní, la paja de trigo, entre otros, siendo utilizada ampliamente como fuente de carbono en distintos procesos debido a su bajo costo y escalabilidad (Araga, R. & Sharma, C. S., 2017; Zhu, J., et al., 2012).

Mediante el empleo de materiales de desecho, que van desde los desechos domésticos hasta los residuos industriales, se pueden contrarrestar los efectos perjudiciales sobre el medio ambiente y la salud que éstos causan, pudiendo explotarse como recursos útiles mediante una de las técnicas más empleadas en los pretratamientos, la pirólisis (Deng, J., et

al., 2016). Esta metodología pertenece a un tipo de descomposición térmica que, además de generar gases, permite obtener variadas fases líquidas y fuentes de carbono sólido mediante la manipulación de parámetros, como la temperatura de funcionamiento y la velocidad de calentamiento (Deng, J., et al., 2016).

Reciclar materiales de desecho en productos de alto valor es notablemente factible, lo que ha inspirado a los investigadores a sintetizar nanomateriales de carbono a partir de recursos de biomasa para diversas aplicaciones potenciales (Deng, J., et al., 2016).

4.2.1 Nanotubos de carbono

Una de las estructuras más analizadas para su síntesis a partir de biomasa son los nanotubos de carbono, pudiendo emplear, como en los casos a continuación, desechos a partir del coco (Fig. 7) y del bambú para su síntesis, siendo un paso esencial la pirolisis de la biomasa a emplear. Lo primero que se debe de realizar es la recolección de cáscaras de coco y de los tallos de bambú, triturándolos en trozos pequeños y lavándolos con agua desionizada durante 6 horas, para poder así secarlos en un horno a 110°C durante 48 horas (este último paso solo se lleva a cabo con el coco) (Araga, R. y Sharma, C. S., 2017; Zhu, J., et al., 2012).

Una vez listas ambas muestras secas, para el proceso de pirolisis se introducen en un horno tubular de alta temperatura (colocando el bambú sobre un sustrato de alúmina), purgando antes el sistema con nitrógeno de alta pureza a un flujo de 2.5 L/min, para el caso del coco, y con argón, para el bambú, con el fin de eliminar el aire atmosférico presente en el interior del tubo (Araga, R. y Sharma, C. S., 2017; Zhu, J., et al., 2012).

A continuación, en cuanto al tratamiento de la cáscara de coco, el flujo de N_2 se debe reducir a 0.8 L/min y mantener durante todo el proceso, elevando la temperatura del horno a $900^\circ C$, a una velocidad de calentamiento de $5^\circ C/min$, durante 2 h, con el fin de obtener, una vez terminado el proceso (y el horno se haya enfriado a temperatura ambiente), el carbón de la cáscara de coco (Araga, R. y Sharma, C. S., 2017). Después, se debe de cargar el carbón vegetal generado en una cámara PECVD, elevando la temperatura a $450^\circ C$ a $3^\circ C/min$, para después tratarlo con plasma de hidrógeno, aplicando una potencia de RF suficiente (13.56 MHz) al ánodo, mientras que el electrodo conectado a tierra (cátodo) actúa como soporte de sustrato y calentador simultáneamente (Araga, R., & Sharma, C. S., 2017).

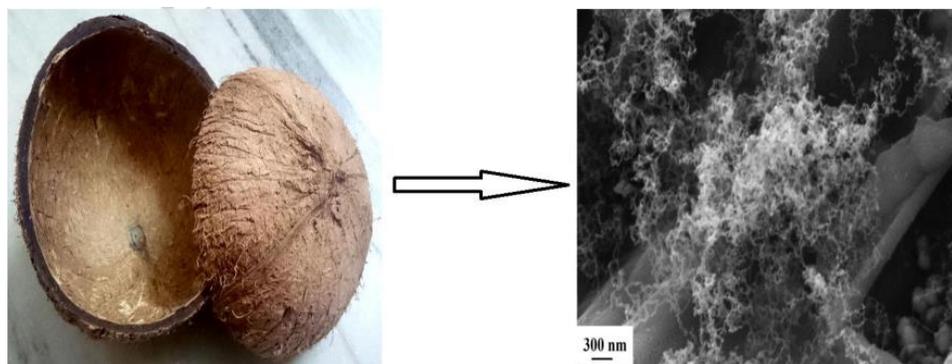


Figura 7: MWCNTs obtenidos a partir de CVD con coco (biomasa) como precursor por Araga, R., & Sharma, C. S. (2017).

En cuanto al caso del bambú, el sistema CVD se debe establecer a $1000^\circ C$, a una velocidad de calentamiento de $1^\circ C/min$, bajo un flujo de Ar de $50\text{ cm}^3/min$, manteniendo las condiciones durante 10 h, para igualmente recolectar el producto terminado el proceso (Zhu, J., et al., 2012). Por último, el carbón vegetal generado se debe colocar en el horno y calentar a temperaturas entre $1200^\circ C$ y $1500^\circ C$ a $10^\circ C/min$, para después introducir en el sistema gas

argón que proviene de un baño de etanol a 50°C, tratamiento llevado a cabo por 60 min, sintetizando CNTs (Zhu, J., et al., 2012).

4.2.2 Grafeno

Además de la obtención de nanotubos de carbono, también es posible sintetizar grafeno mediante sistemas de CVD con biomasa como precursor. Esta metodología se puede realizar a partir de cáscara de coco, utilizando aproximadamente 3 g del mismo y 9 g de $ZnCl_2$, actuando este último como agente activador, mezclándolos con 50 mL de una solución de $FeCl_3$ (precursor del catalizador) (Deng, J., et al., 2016). El precursor de carbono junto con el catalizador, se pudo obtener después de un proceso de evaporación a 80°C, durante 2 horas, y una etapa de secado a 100°C, con una duración de una hora. Una vez listo ese proceso, se debe calentar la muestra tratada a 900 °C durante 1 hora en un sistema CVD, bajo una atmósfera de N_2 , obteniendo grafeno como producto final (Deng, J., et al., 2016).

La síntesis de grafeno también se puede llevar a cabo empleando quitosano extraído de desechos de piel de crustáceos para la síntesis sin catalizador, preparándolo al calentarlo a 200°C (durante 2 horas) en atmósfera de Ar y realizando una pirolisis a 600°C - 800°C en condiciones libres de oxígeno (Deng, J., et al., 2016). El contenido de nitrógeno en el quitosano puede causar un efecto de dopaje en el grafeno, modificando sus propiedades de tal manera que su aplicación en dispositivos electrónicos sea más beneficiosa, pudiendo obtener grafeno monocapa de gran tamaño y con una transmitancia superior al 99% ajustando los parámetros del experimento (Deng, J., et al., 2016).

La obtención de esta nanoestructura (Fig. 8) también se puede realizar con paja de trigo, primero cortándola, lavándola con agua destilada y secándola a 60°C durante 12 h antes de su uso (Chen, F., et al., 2016). En cuanto al tratamiento posterior, se deben sumergir 4 g de paja de trigo lavada en una autoclave con 280 mL de KOH 3 M, estableciendo la temperatura a 150°C, calentamiento llevado a cabo durante 6 h (Chen, F., et al., 2016). Cuando el sistema se enfrió a temperatura ambiente, se pueden recolectar las muestras mediante filtración al vacío y lavado por ultrasonidos en 120 mL de agua desionizada durante 30 min, secando el producto en un horno a 80°C (Chen, F., et al., 2016). La deposición química de vapor se realiza a 800°C durante 3 h bajo una atmósfera de N₂, a una velocidad de calentamiento de 5°C/min y un flujo de 150 cm³/min (Chen, F., et al., 2016). El producto obtenido se debe lavar con una solución de HCl 0.5 M, para eliminar el KOH residual, y secar en un horno al vacío a 80°C durante 12 h, tratando la muestra generada a 2600°C durante 5 min en una atmósfera de argón (Chen, F., et al., 2016).

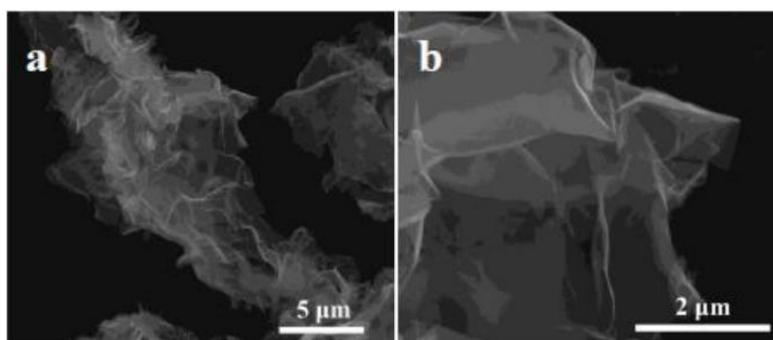


Figura 8: Imágenes SEM del grafeno de pocas capas obtenido en la metodología expuesta por Chen, F., et al. (2016).

4.2.3 Puntos cuánticos de grafeno

Además de los métodos y nanoestructuras mencionadas, también es posible obtener puntos cuánticos de grafeno, al recuperar carbono turbostrático² de hojas de neem mediante la pirólisis de estos desechos, limpiando y secando el producto obtenido (Deng, J., et al., 2016). Lo primero que se debe de llevar a cabo, una vez lista la muestra, es un proceso de pirólisis adicional a 1000°C durante 5 horas, moliendo el resultado hasta obtener un polvo ultrafino, los cuales se dispersaran en una solución de H₂SO₄/HNO₃ (3:1), seguido por un tratamiento térmico a 90°C durante 5 horas, generando así los puntos cuánticos de grafeno después de la neutralización y purificación del producto (Deng, J., et al., 2016).

4.2.4 Nanofibras de carbono

También se pueden obtener nanofibras de carbono (CNF), proceso que se puede llevar a cabo, primero, con la preparación de los catalizadores de hierro y carbón activado (AC) mediante un método de impregnación, ya que el Fe cataliza el crecimiento de las CNF (Chen, X. W., et al., 2009). Para garantizar un crecimiento homogéneo, el carbón activado obtenido a partir de cáscara de palmiste, coco y paja de trigo se debe calcinar en una mufla a 400°C durante 4 h (Chen, X. W., et al., 2009). Para preparar los compuestos CNFs/AC (Fig. 9), se colocarán 200 mg del carbón activado calcinado en un sistema de CVD con He durante 2 h, para

² Este acomodo indica que la ordenación de las capas de carbono es desordenada y suelta, a diferencia de la organización A – B (acomodo en grafeno obtenido por exfoliación), en donde una capa se encuentra encima de la otra, con el centro hexagonal de una de ellas encima de un átomo de carbono de otra capa, siendo difíciles de separar (Deng, J., et al., 2016).

después introducir una mezcla de etileno e hidrógeno (1:1) con un flujo de 200 cm³/min, aumentando la temperatura a 700°C (con una velocidad de 10°C/min) durante 2 h (Chen, X. W., et al., 2009).

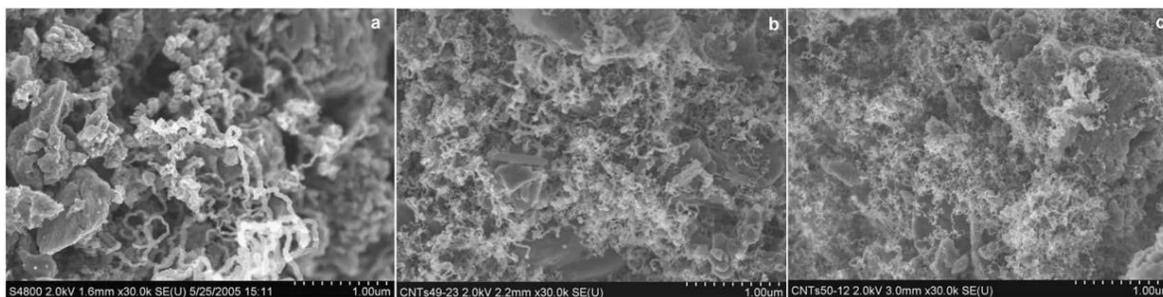


Figura 9: Resultados obtenidos en el experimento expuesto por Chen, X. W., et al. (2009): a) CNFs/AC-Palmiste, (b) CNFs/AC-Coco, (c) CNFs/AC-Trigo.

4.2.5 Espuma de grafeno 3D

Como último caso, es posible sintetizar espumas de grafeno tridimensionales mediante CVD con biomasa (Fig. 10) dividiendo la metodología, como se ha observado con otras nanoestructuras, en tres pasos principales: pirólisis rápida, purificación de gas y APCVD (Zhang, S., et al., 2020). En la pirólisis rápida, la biomasa (lignina, celulosa, paja de trigo y serrín) se piroliza en una mezcla de biocarbón, bioaceite y gas a 800°C, para después, ingresar el producto gaseoso al dispositivo de purificación de gas, que contiene una solución de absorción alcalina y un tamiz molecular a través de la tubería para obtener gases con moléculas pequeñas, los cuales se depositarán sobre el sustrato del catalizador (espuma de níquel), colocando éstos últimos en el centro de un horno de tubo CVD a presión atmosférica y una temperatura entre 500 y 800°C (Zhang, S., et al., 2020).

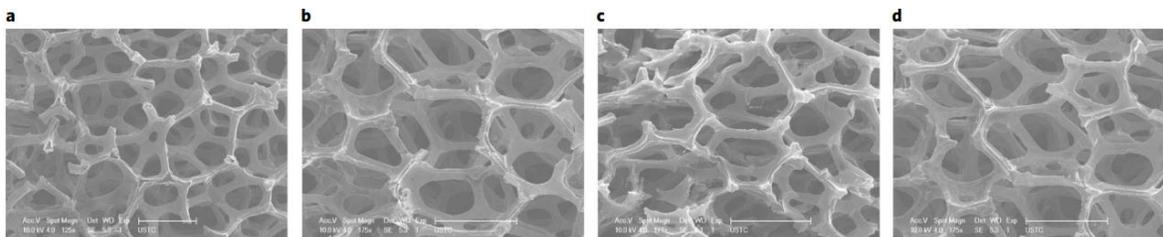


Figura 10: Imágenes SEM obtenidas en el experimento expuesto por Zhang, S., et al. (2020): Espumas de grafeno 3D elaboradas con a) celulosa, (b) lignina, (c) paja de trigo y d) serrín.

Durante algunas décadas, los carbones activados se han utilizado ampliamente para el tratamiento de agua y la adsorción de gases debido a su estructura porosa bien desarrollada y una gran superficie interna. La nueva generación de nanoestructuras de carbono, como nanotubos, grafeno, nanoliones, nanofibras, geles de carbono, entre otras, con áreas de superficie relativamente grandes y propiedades químicas y electrónicas novedosas, proporcionan nuevos horizontes para lograr un rendimiento superior en el medio ambiente y aplicaciones industriales como separación, purificación, recuperación, catálisis y almacenamiento de energía (Fathy, N. A., et al., 2020).

4.3 Aplicaciones electroquímicas de nanomateriales de carbono

Los nanomateriales a base de carbono, como se ha demostrado a lo largo del tiempo con distintas investigaciones, poseen propiedades únicas en cada una de sus posibles estructuras y formas, lo que los hace objetos de estudio versátiles e interesantes en distintos campos de investigación, resaltando su importancia, sobre todo, en el área de la electroquímica.

Uno de ellos son los nanotubos de carbono, los cuales, por sus uniformes dimensiones y especificidad de superficie, han sido utilizados en distintos rubros. En el área de

almacenamiento de hidrógeno se ha observado que la adsorción es extraordinariamente alta y reversible en materiales que contienen SWCNT y nanofibras de grafito (GNF), algo demostrado en el estudio de estructuras que poseen 0.1% a 0.2% de SWCNT, en las cuales se han estimado almacenamientos de 5% a 10%, lo cual implicaría que la densidad de empaquetamiento de H₂ dentro de los nanotubos es mucho más alta que la esperada a partir de la distancia normal del hidrógeno, sugiriendo que tienen la mayor capacidad de almacenamiento de hidrógeno en comparación con cualquier material de carbono (Ajayan, P. M. & Zhou, O. Z., 2001). De igual manera, se ha estimado una absorción de hidrógeno aún mayor, de hasta 14% a 20% en CNTs intercalados con metales alcalinos (Ajayan, P. M. & Zhou, O. Z., 2001).

Otra nanoestructura importante en la electroquímica es el grafeno, el cual es muy prometedor en el campo gracias a sus propiedades electroquímicas y físicas únicas (Brownson, DA & Banks, CE, 2010). Además del impacto que ha provocado en el campo de la detección, el cual se expondrá más adelante, también ha generado importantes avances en el almacenamiento de energía, en específico, en la composición de los supercondensadores (Brownson, DA & Banks, CE, 2010).

Los supercondensadores electroquímicos son dispositivos de almacenamiento de energía eléctrica pasiva y estática para aplicaciones como la electrónica portátil (teléfonos móviles) y carros híbridos (Brownson, DA & Banks, CE, 2010). Los materiales basados en grafeno han mostrado inmensas ventajas teóricas y prácticas, como costos de producción relativamente bajos (producción en masa), una gran superficie y excelente conductividad y capacitancia, siendo superior a los materiales existentes a base de carbono y polímero

(Brownson, DA & Banks, CE, 2010). Investigaciones han demostrado un nuevo material de alto rendimiento basado en una relación de masa de polianilina fibrilar (PANI)/grafeno de 100:1, el cual exhibió una alta capacitancia específica en comparación con el PANI individual, mostrando el potencial del grafeno en la aplicación para supercondensadores u otros sistemas de fuentes de energía (Brownson, DA & Banks, CE, 2010).

Dentro del área de la electroquímica, también resalta el estudio del óxido de grafeno debido a su conformación, ya que, por su movilidad de electrones favorable y propiedades de superficie únicas, puede acoplar especies activas y facilitar la transferencia de electrones en las superficies de los electrodos (Chen, D., et al., 2012). Se ha demostrado, a su vez, que el GO es capaz de facilitar la transferencia directa de electrones de enzimas y proteínas en un electrodo, haciendo, no solo posible comprender la termodinámica intrínseca y las propiedades cinéticas de especies electroactivas en interfaces de electrodos, sino que también permite llevar a cabo más estudios enfocados en los sensores electroquímicos y en electroanálisis (Chen, D., et al., 2012).

4.3.1 Detección electroquímica

4.3.1.1 Sensores de fármacos

Se han realizado estudios detallados sobre la "electrocatalisis" del grafeno, en los cuales se ha informado la detección de paracetamol utilizando grafeno preparado a partir de óxido de grafito, produciendo láminas "arrugadas" funcionalizadas con grupos hidroxilo y carboxilo (Brownson, DA & Banks, CE, 2010). De acuerdo a perfiles voltamperométricos, mediante esta estructura se obtuvo un proceso redox cuasi – reversible de paracetamol en el electrodo

de carbono vítreo modificado con grafeno, mostrando como el sobrepotencial del paracetamol se redujo significativamente en comparación con el que no fue alterado, lo cual ocurre debido a que esta nanoestructura de carbono "acelera" la reacción electroquímica, demostrando que la detección sensible y cuantitativa de paracetamol es posible con electrodos basados en grafeno (Brownson, DA & Banks, CE, 2010).

Además de dicha aplicación en el campo de la detección de fármacos, existen diferentes vertientes de investigación, siendo una de ellas el estudio de la pirazinamida (PZM), ya que su uso es vital para el tratamiento de la tuberculosis (TB), enfermedad causada generalmente por la *Mycobacterium tuberculosis*, una de las principales causas de mortalidad en adultos en todo el mundo. Por esta razón, el monitoreo de los cambios en el nivel de PZM en los fluidos corporales humanos es importante para proporcionar tratamientos seguros (Mani, S., et al., 2015).

En los últimos años, los nanotubos de carbono de pared múltiple dispersos en óxido de grafeno han sido ampliamente estudiados por sus propiedades excepcionales en varios campos, desarrollando, gracias a ellas, un sensor electroquímico para determinar la PZM en muestras de suero sanguíneo humano (Mani, S., et al., 2015). Dicho electrodo de carbono vítreo modificado con nanocompuestos MWCNT/GO mostró una buena reducción electrocatalítica hacia la pirazinamida, ya que las nanohojas del óxido de grafeno se pliegan junto con los MWCNT y hacen que el área de superficie sea más accesible y superior, aspecto que mejora la conductividad para la electrocatalisis del PZM (Mani, S., et al., 2015). El sensor explicado posee buena sensibilidad, selectividad, un límite de detección bajo y buena

estabilidad debido al efecto sinérgico de GO y MWCNT, lo que lo hace muy prometedor para la determinación de pirazinamida en muestras reales (Mani, S., et al., 2015).

4.3.1.2 Sensores de gas

Otra de las aplicaciones más prometedoras de los nanomateriales basados en GO es la detección de gases, área en la que la dificultad de aplicación se basa en la sensibilidad al gas (detección de concentraciones en ppm) y la selectividad del mismo (detección de gases específicos en un entorno de gas mixto) (Chen, D., et al., 2012). Como se explicó con anterioridad, el GO se encuentra como hojas planas de un átomo de carbono de espesor, con grupos funcionales de oxígeno en la superficie, por lo que, el transporte de electrones a través de estos materiales ultrafinos puede ser muy sensible a las moléculas adsorbidas, permitiendo la fabricación de sensores capaces de detectar trazas de vapor utilizando componentes electrónicos convencionales de baja potencia (Chen, D., et al., 2012).

El mecanismo de detección correspondiente se puede atribuir a los cambios en la conductancia o capacitancia cuando las moléculas gaseosas (que actúan como donantes o aceptoras de electrones) interactúan con estos nanomateriales, alteraciones causadas por la formación de una carga inducida por la adsorción de gas o por la formación de vacantes de oxígeno en la superficie, pudiendo alcanzar altas sensibilidades (Chen, D., et al., 2012).

Actualmente, han existido variadas investigaciones sobre sensores basados en GO para la detección de moléculas gaseosas como NO_2 , NO , NH_3 , Cl_2 , entre otros (Chen, D., et al., 2012). Un ejemplo de dichas aplicaciones son los sensores fabricados a partir de una red ultradelgada de hojas de GO exfoliadas y reducidas ante la exposición con hidrato de

hidracina. Dichos dispositivos rGO ofrecen sensibilidades (con concentraciones incluso en ppm) para reactivos presentes en guerras químicas, como cianuro de hidrógeno (HCN), sulfuro de cloroetiletilo (CEES) y fosfonato de dimetilmtilo (DMMP), y explosivos, como 2,4 - dinitrotolueno (DNT) (Chen, D., et al., 2012) (Brownson, D. A., & Banks, C. E., 2010). El mecanismo de detección se atribuyó a la respuesta rápida y lenta del dispositivo tras la exposición al vapor del analito, lo que conduce al cambio relativo en la conductancia eléctrica, reacción en la que la respuesta ante NO_2 y DNT se atribuyó a la conducción inducida por huecos, al perder el rGO un electrón por el mecanismo de transferencia de cargas entre el analito y el óxido de grafeno reducido, mientras que el de la detección de NH_3 se atribuyó a la conducción inducida por electrones, ya que se le dona un electrón al óxido de grafeno reducido (Chen, D., et al., 2012).

4.3.1.3 Sensores de contaminantes orgánicos

En el área de la detección de contaminantes orgánicos, actualmente ha causado interés la identificación de los compuestos fenólicos, siendo parte de los contaminantes prioritarios de muchos países, ya que éstos son venenos protoplásmicos que tienen efectos tóxicos en los seres vivos al poder ingresar al cuerpo a través del contacto con la piel, membranas, mucosas y por ingestión (Chen, K., et al., 2013). Estos reactivos pierden su actividad después de interactuar con las proteínas celulares, teniendo una gran afinidad por el sistema nervioso, por lo tanto, es muy importante determinar las cantidades de compuestos aromáticos como nitrobenzeno, nitrofenoles e hidroquinona en el agua natural y el efluente (Chen, K., et al., 2013).

Se han desarrollado diferentes métodos para identificar la concentración de fenoles en solución, tales como cromatografía, electroforesis capilar, espectrofotometría y métodos electroquímicos. Dentro de los últimos, ha surgido un tipo de sensor al modificar la superficie de un electrodo con grafeno – PANI y tirosinasa, el cual puede usarse para detectar la concentración de fenoles en muestras de agua (Chen, K., et al., 2013).

La estructura del grafeno tiene una gran superficie específica, cuyo número de sitios reactivos aumenta después del procesamiento con PANI, al contener grupos carboxilo que interactúan fácilmente con los grupos amino de las proteínas, pudiendo absorber un mayor número de moléculas enzimáticas y mejorar la señal de respuesta, así como promover la transferencia de electrones en los centros activos de moléculas biológicas (Chen, K., et al., 2013). Con la capacidad del sensor, se pudo identificar hidroquinona, fenol y *p*-clorofenol, obteniendo resultados idénticos a los de la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), un factor positivo, ya que el uso del sensor tiene un costo relativamente bajo, una fácil preparación y operación simple, con recuperaciones de 97.8% a 103.2% para hidroquinona, entre 99.52% y 105.79% para fenol y 98.12% a 104.24% para *p*-clorofenol, con una interferencia de otras especies en las muestras de agua casi insignificantes (Chen, K., et al., 2013).

De igual manera, con el fin de poder contrarrestar los efectos tóxicos de, en este caso, nitrocompuestos aromáticos (como nitrobenceno, nitrotoluenos y nitrofenoles), un grupo de científicos han investigado y fabricado un sensor electroquímico para la determinación ultrasensible de 4-nitrofenol (4-NP), cuyo electrodo de trabajo también se modificó con GO, mejorando el rendimiento del mismo (Li, J., et al., 2012). El electrodo resultante exhibió una

alta actividad electrocatalítica y buena selectividad hacia la reducción de 4-NP, en comparación con el electrodo desnudo, con recuperaciones satisfechas de 99.0% a 102.3% (Li, J., et al., 2012).

4.3.1.4 Sensores químicos

En cuanto al área de los sensores químicos, se han producido electrodos de carbono vítreo modificado con Nafion–Grafeno (Nafion-Gr/GCE) para la determinación sensible de cafeína, la cual es el componente alcaloide activo en el café, nueces de cola, granos de cacao, hojas de té, entre otros productos, caracterizada por provocar efectos fisiológicos importantes, como la secreción de ácido gástrico, la diuresis y la estimulación del sistema nervioso central. Sin embargo, en altas concentraciones, puede causar efectos de mutación adversos, como la inhibición de la reparación del ADN y la actividad de la fosfodiesterasa de AMP cíclica, entre más afecciones, por lo que su detección es sumamente importante (Sun, J. Y., et al., 2011). El sensor elaborado de Nafion-Gr/GCE muestra una buena actividad electrocatalítica hacia la oxidación de la cafeína, con un límite de detección bajo y con recuperaciones del 98.6% al 102.0%, sin interferencia de otras coexistencias (Sun, J. Y., et al., 2011).

De igual manera, diversos nanomateriales a base de carbono también se han empleado para la construcción de sensores electroquímicos para la identificación de otros compuestos, como los flavonoides, obteniendo excelentes propiedades como alta estabilidad química, alta conductividad térmica y eléctrica y alta relación superficie – volumen (Hu, J., & Zhang, Z., 2020). Los flavonoides se derivan de la 2 – fenilcromona como núcleo principal, es decir, una serie de reactivos con C6 – C3 – C6 como el esqueleto de carbono básico (Hu, J., & Zhang, Z., 2020). El núcleo madre de este tipo de compuestos naturales generalmente

contiene hidroxilo, metoxi, oxígeno hidrocarbonado, oxígeno isopreno y otros sustituyentes (Hu, J., & Zhang, Z., 2020).

Una de las aplicaciones con mencionado objetivo sería la elaboración de electrodos modificados con ftalocianina de paladio – MWCNTs – Nafion, el cual ha sido desarrollado para mejorar la identificación sensible de la rutina (Fig. 11) (también conocida como ritósido o quercetin – 3 – rutinósido, la cual es un flavonoide del tipo glucósido con una alta función como agente protector del sistema circulatorio, antioxidante y refuerzo del sistema inmunológico, razones por la cual es importante su identificación (Olivencia, J., 2019). Este electrodo modificado mostró como resultado un límite bajo de detección debido a la excelente actividad electrocatalítica de MWCNT y ftalocianina de paladio (Hu, J., & Zhang, Z., 2020). Es bien sabido que la modificación funcional de los nanotubos de carbono puede mejorar eficazmente su dispersabilidad en disolventes y ampliar sus campos de aplicación, por lo que se han empleado CNT helicoidales (HCNT) y nanopartículas de oro (AuNP) para fabricar sensores, cuyos resultados fueron satisfactorios, con un amplio rango de respuesta lineal y un límite bajo detectable (Hu, J., & Zhang, Z., 2020).

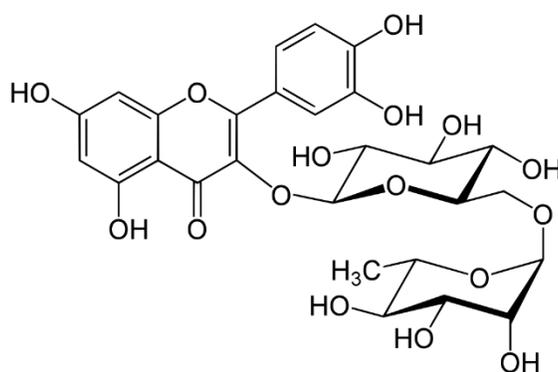


Figura 11: Estructura química de la rutina (Imagen de dominio público).

Con el continuo desarrollo de la tecnología electroquímica, los investigadores han comenzado a estudiar otros flavonoides, proponiendo sensores para la identificación de morina o morin (Fig. 12) basado en compuestos de NH_2 – MWCNT/ZnO, los cuales demostraron un límite bajo de detección (Hu, J., & Zhang, Z., 2020). De igual manera, también se desarrollaron nanocompuestos utilizando nanopartículas de paladio electrodepositadas sobre nanoesferas de carbono para la detección sensible de morina, mostrando resultados favorables que permiten detectar dicho flavonoide en muestras reales (Hu, J., & Zhang, Z., 2020).

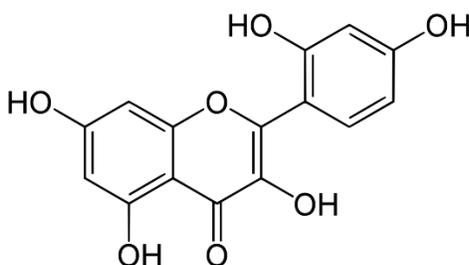


Figura 12: Estructura química de la morina (Imagen de dominio público).

Dentro de la misma área de detección también se han expuesto diferentes sensores para la identificación de puerarin (Fig. 13), la cual es un glucósido de isoflavona que se encuentra en la raíz de la Pueraria (*Radix puerariae*) y se ha utilizado para mejorar la circulación sanguínea en enfermedades cardiovasculares y cerebrovasculares, para el tratamiento de la dependencia del alcohol, hipertensión, convulsiones, fiebre, dolor de cabeza, rigidez de cuello y espalda, sequedad de boca, aparición precoz del sarampión, diarrea o disentería y trastornos de la función ocular, siendo importante su detección y estudio (Bacanli, M., et al., 2018; Yao, Y., et al., 2017). El sensor desarrollado para su identificación fue elaborado a base de grafeno funcionalizado con polietilenimina (PEI-GR), el cual mostró

un comportamiento electroquímico excelente, con un límite de detección bajo y un amplio rango de detección lineal, apropiados en muestras prácticas (Hu, J., & Zhang, Z., 2020).

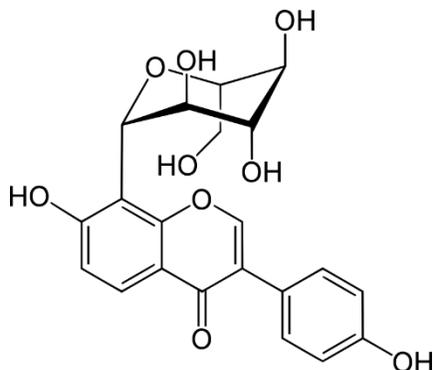


Figura 13: Estructura química del puerarin (Imagen de dominio público).

Otro biosensor electroquímico selectivo y sin marcaje fue desarrollado basado en puntos cuánticos de grafeno (GQD) y nanopartículas de Au, con el cual, la corriente de oxidación de la luteolina (Fig. 14) identificada fue 16 veces mayor que la del GCE desnudo, proporcionando más posibilidades para detectar dicho compuesto en aplicaciones pragmáticas, es decir, en estudios realistas que busquen el uso de los sensores en situaciones más prácticas que teóricas o literarias (Hu, J., & Zhang, Z., 2020).

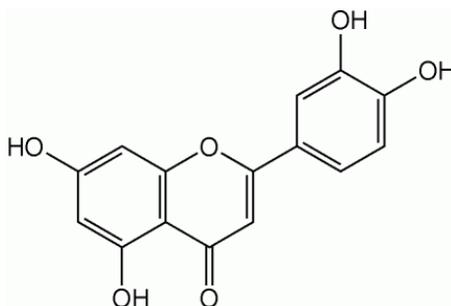


Figura 14: Estructura química de la luteolina (Imagen de dominio público).

4.3.1.5 Biosensores

Un biosensor electroquímico es un dispositivo analítico que convierte una respuesta biológica en una señal eléctrica, mediante diferentes estrategias, para determinar las concentraciones de sustratos y otros parámetros de interés incluso cuando no utilizan un sistema biológico directamente. (Chen, D., et al., 2012).

El empleo de grafeno en la detección electroquímica también se ha observado mediante el dopaje con nitrógeno (con un espesor medio de ~ 0.8 nm) a partir del tratamiento térmico de una mezcla de óxido de grafito y melamina, resultando en una muestra con excelente actividad electrocatalítica hacia la oxidación de ácido ascórbico, dopamina y ácido úrico, especies importantes en la función fisiológica de los organismos. La deficiencia o desajuste de sus niveles puede conducir a los síntomas de muchas enfermedades como el cáncer, Parkinson y enfermedades cardiovasculares, por lo tanto, su correcta determinación es útil para el desarrollo de la fisiología nerviosa, el diagnóstico y el control de la medicina (Sheng, Z. H., et al., 2012).

Esta información se ha aplicado en sensores de distintos tipos, entre los cuales resalta la preparación de electrodos de nanocompuestos de CNT/Nafion, los cuales poseen excelentes actividades electrocatalíticas hacia carbohidratos, peróxido de hidrógeno y NADH, construyendo así biosensores basados en oxidasa o deshidrogenasa con buena reproducibilidad y alta estabilidad, así como con interferencias minimizadas. A su vez, este electrodo es capaz de acelerar la oxidación de la homocisteína, pudiendo utilizarse para la detección de tales especies (Gong, K., et al., 2005).

Otra aplicación es observada con los electrodos formados por nanocompuestos CNT/sol – gel, empleados en el desarrollo de biosensores de enzimas o proteínas debido a la excelente biocompatibilidad de la matriz sol – gel y las buenas propiedades electroquímicas de los nanotubos de carbono, como en el caso del CNT/aminoácido oxidasa/sol – gel, el cual puede emplearse para la biodetección de aminoácidos (Gong, K., et al., 2005).

El grafeno también se ha empleado para desarrollar un inmunosensor electroquímico altamente sensible para cuantificar antígenos carcinoembrionarios (CEA) como un marcador tumoral, utilizando nanocompuestos de grafeno envueltos en oro (NGGN) como marcadores de trazas en inmunoensayos clínicos (Brownson, DA & Banks, CE, 2010). El dispositivo consiste en un GCE recubierto de azul de Prusia (PB), en cuya superficie se depositaron electroquímicamente las NGGN y luego se modificaron con los anticuerpos anti-CEA, cuyos resultados indicaron una amplificación de señal y un rango de trabajo dinámico de 0.05 – 350 ng/mL, con un límite bajo de detección de 0.01 ng/mL, es decir, que los resultados obtenidos son más sensibles y exhibieron una señal amplificada más alta que con otros dispositivos, por lo tanto, el uso de grafeno promete proporcionar sensores de ensayo ultrasensibles para aplicaciones clínicas en el futuro (Brownson, DA & Banks, CE, 2010).

Mediante el uso de otras nanoestructuras, como el óxido de grafeno, también es posible la construcción de electrodos que prometen límites de detección más bajos, tiempo de respuesta rápida, alta sensibilidad y mayores relaciones señal/ruido, por lo que la mayoría se pueden fabricar mediante la incorporación de especies bioactivas especiales (como enzimas y metaloproteínas) (Chen, D., et al., 2012). Los electrodos enzimáticos basados en GO han atraído un gran interés, como, por ejemplo, en la determinación de glucosa, jugando

un papel crucial en el diagnóstico y tratamiento de la diabetes (Chen, D., et al., 2012). Estudios recientes han indicado que los materiales basados en GO son capaces de detectar de manera sensible y selectiva la glucosa, utilizando la unión covalente entre los grupos de ácido carboxílico de las hojas de GO y las aminas de glucosa oxidasa (GOx), resultando en un electrodo con alta linealidad, buena sensibilidad, excelente reproducibilidad y estabilidad de almacenamiento (Chen, D., et al., 2012).

Empleando GO también se puede lograr la transferencia directa de electrones desde las proteínas hemo (distintas de las enzimas) a los sustratos de los electrodos, de material compuesto, en el uso de un biosensor de nitrito, que involucra una plataforma de detección que consiste en una película de GO/mioglobina, reflejando una electroquímica directa para el acoplamiento férrico/ferroso de la mioglobina en el electrodo y una excelente capacidad electrocatalítica para la reducción de óxido nítrico (Chen, D., et al., 2012).

Para la detección de ácido úrico (UA), se han desarrollado sensores a partir de un compuesto autoensamblado de nanopartículas de grafeno/polielectrolito dopado con nitrógeno y polidialildimetilamonio/oro, cuyos resultados experimentales mostraron una obvia actividad eléctrica, reproducibilidad y sensibilidad a la oxidación del UA, teniendo el sensor un buen potencial para diagnosticar enfermedades relacionadas (Zhang, C., & Du, X., 2020). Con el mismo objetivo, también se han modificado nanoesferas de óxido de grafeno reducido y óxido de hierro super activo para ensamblar un nuevo nanocompuesto, cuyo producto mostró un pico de reducción electroquímica eminente (Zhang, C., & Du, X., 2020).

A su vez, el fullereno (también conocido como C_{60}), debido a su configuración molecular y propiedades físicas y químicas únicas, tiene una amplia gama de aplicaciones,

entre las cuales se encuentran los biosensores electrocatalíticos no enzimáticos, con los cuales se han obtenidos resultados con ventajas claras en la estabilidad y sensibilidad (Zhang, C., & Du, X., 2020). Con esta nanoestructura de carbono se pueden detectar especies como la vitamina D3, aplicación para la cual se diseñó un electrodo de carbono vítreo modificado con una película de nanopartículas bimetálicas de fullereno y cobre – níquel como sensor electroquímico, mostrando resultados satisfactorios en muestras clínicas y farmacéuticas (Zhang, C., & Du, X., 2020).

Por último, una aplicación más de los nanomateriales de carbono en la elaboración de biosensores se encuentra en la detección de dopamina (DA), la cual juega un papel importante en la función de los sistemas nervioso central, renal, hormonal y cardiovascular, siendo de gran importancia clínica la medición de los niveles de la misma en el líquido extracelular, con el fin de poder monitorear los procesos de neurotransmisión y diagnosticar enfermedades (Manjunatha, R., et al., 2010).

Existe una intensa investigación en el desarrollo de métodos para la cuantificación de DA en sangre y fluidos biológicos, siendo los métodos electroquímicos los que han demostrado ser rápidos, sencillos y sensibles en la determinación de neurotransmisores (Manjunatha, R., et al., 2010). Sin embargo, se ha observado una respuesta voltamétrica superpuesta en los estudios realizados, ya que la oxidación de DA en los electrodos desnudos se produce junto con la oxidación de ácido ascórbico (AA) y ácido úrico (UA) en tejidos biológicos, siendo éste el principal desafío (Manjunatha, R., et al., 2010).

Por lo tanto, la determinación simultánea de AA, DA y UA se podría lograr mediante la modificación de los electrodos, razón por la cual los investigadores han estudiado el

ensamblaje capa por capa de MWCNTs, cargados negativamente, envueltos en sulfonato de poliestireno (PSS) y poli (cloruro de dialildimetilamonio) (PDDA), cargados positivamente, a través de interacción electrostática sobre un electrodo de grafito, denominado como Gr/(PDDA – [PSS – MWCNTs]) (Manjunatha, R., et al., 2010).

El estudio se llevó a cabo por voltamperometría diferencial de pulsos, técnica que tiene una sensibilidad de corriente mucho mayor y una mejor resolución en comparación con la voltamperometría cíclica, observando como los electrodos modificados mostraron actividad electrocatalítica hacia AA, DA y UA, con una separación del potencial del pico de oxidación grande y excelente selectividad (Manjunatha, R., et al., 2010).

5. METODOLOGÍA

5.1 Síntesis de nanomateriales de carbono llevada a cabo en el laboratorio

Con el objetivo de obtener nanomateriales de carbono a partir de un mecanismo de Deposición Química de Vapor a presión atmosférica empleando biomasa como precursor químico, en este caso algas de un lago, se utilizó un equipo de CVD montado en un laboratorio de investigación dentro de la Universidad de las Américas Puebla, el cual consta de una entrada controlada de gas argón, mangueras para conectar todo el sistema (las cuales deben de sellarse con teflón para evitar fugas y la entrada de oxígeno), una trampa de acetona para controlar el flujo y salida de gas, un tubo de cuarzo de diámetro grueso dentro de un horno (el cual constituye la cámara de reacción y puede mantener una temperatura en específico), así como dos tapas de acero inoxidable en los extremos, las cuales acoplan las mangueras a la cámara de reacción y ayudan a aislar el ambiente dentro del tubo, lugar en

donde se colocará una cápsula de porcelana que contendrá la muestra a tratar en los experimentos (Fig. 15).



Figura 15: Equipo de APCVD utilizado en el laboratorio de investigación de la UDLAP.

Para poder llevar a cabo el proceso de síntesis, lo primero que se realizó fue el recolectar algas del lago de la UDLAP, las cuales se introdujeron en un recipiente de plástico (Fig. 16) y, posteriormente, se colocaron al sol en una servilleta por un estimado de 6 horas, con el fin de que perdiera la mayor cantidad de agua posible (Fig. 17).



Figura 16: Fotografía de las algas recolectadas del lago de la UDLAP.



Figura 17: Fotografía de las algas recolectadas del lago de la UDLAP, las cuales se pusieron a secar al sol.

Al día siguiente, se recolectó el alga seca (Fig. 18), retirándole las ramas y basura del mismo lago que se encontraban incrustadas en la muestra. Después, éstas se cortaron en pequeñas porciones, con el fin de poder facilitar su manejo y medición en los experimentos, obteniendo un total de 3.661 g de alga (Fig. 19).



Figura 18: Fotografía de las algas recolectadas del lago de la UDLAP después de que se secaran al sol.



Figura 19: Fotografía de las algas secas y recortadas para su uso en los experimentos.

Ese mismo día se llevó a cabo el primer experimento, denominado AL1, en el cual se tomaron 0.201 g del alga seca y se introdujeron en una cápsula de porcelana, colocándola al centro de un tubo de cuarzo del equipo de CVD a presión atmosférica empleado. La muestra se mantuvo al principio a 110°C por 10 minutos y con poco flujo de argón, con el fin de eliminar la humedad del sistema. Pasado ese tiempo, la temperatura se subió a 744°C por 30 minutos para el tratamiento térmico.

Para el segundo experimento, denominado en este caso AL2, se tomaron 0.200 g de alga verde cortada anteriormente. En esta ocasión, no se calentó la muestra a 110°C por 10 minutos al inicio, si no que se llevó únicamente a cabo el tratamiento térmico a 740°C por 30 minutos. Cabe recalcar que, una vez que la temperatura había alcanzado los 721.6°C, se fue la luz en el campus, por lo que, cuando regreso, el equipo se encontraba en 600°C, esperando a que nuevamente alcanzara la temperatura adecuada para tomar el tiempo de tratamiento.

Para el tercer experimento, AL3, se pesaron 0.201 g de alga seca y se colocaron en la cápsula de porcelana dentro del CVD a 800°C por 30 min. A diferencia de los mecanismos realizados anteriormente, para el caso del AL4 se realizó el experimento con la adición de otro compuesto a la muestra, colocando en la cápsula de porcelana 0.197 g de alga seca y 0.005 g de ferroceno e introduciéndola en el equipo de CVD a 800°C por 30 min. En la caracterización de esta muestra se observaron estructuras de carbonatos, mucha presencia de calcio, posibles superficies de fibra de carbono, posible presencia de nanopartículas y regiones de fibras de carbono abiertas.

En el último experimento llevado a cabo, nombrado AL5, se tomó como muestra 95 % de alga seca (0.190 g) y 5% de ferroceno (0.010 g). En este caso, se trituroó la muestra hasta que quedará con una consistencia en polvo, con pequeños pedazos de alga, la cual se colocó en la cápsula para un tratamiento térmico a 900 °C por 30 minutos.

Todos los experimentos mencionados se llevaron a cabo en el mismo equipo de CVD, a presión atmosférica y con un flujo de argón controlado por una trampa de acetona al final del sistema, manteniendo un sistema purgado con el mismo gas y una atmósfera inerte. La comparación de todas las variaciones de condiciones establecidas para cada uno de los experimentos se puede observar en la tabla 2.

Muestra	Precusores		Pretratamiento		Tratamiento	
	Alga seca (g)	Ferroceno (g)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
AL1	0.201	-	110	10	744	30
AL2	0.200	-	-	-	740*	30
AL3	0.201	-	-	-	800	30
AL4	0.197	0.005	-	-	800	30
AL5	0.190	0.010	-	-	900	30

*Tabla 2: Resumen de las condiciones para el pretratamiento y tratamiento de las algas recolectadas en el lago de la UDLAP. El * indica que en dicho experimento se presentaron variaciones de temperaturas.*

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Resultados obtenidos en el laboratorio

Llevando la metodología mencionada para cada caso de tratamiento de alga, se analizaron algunos resultados producidos en los experimentos. Para el AL1, una vez que el equipo se enfriara, se recuperó la cápsula del CVD y se obtuvieron 0.076 g de muestra, la cual pasó de tener un color verde a uno negro (Fig. 20). Se separaron 0.030 g del producto para tritularlo en un mortero (siempre contando con un cubrebocas adecuado), obteniendo al final 0.015 g de polvo negro (Fig. 21). Esto se llevó a cabo con el fin de analizar los resultados en ambas presentaciones mediante las técnicas de caracterización SEM - EDS, mediante las cuales se observó mucha presencia de carbono en algunas partes de las muestras, lo cual podría indicar la posible formación de estructuras gráficas, y silicio en mayor proporción, lo cual podría ser por la posible formación de silicatos.

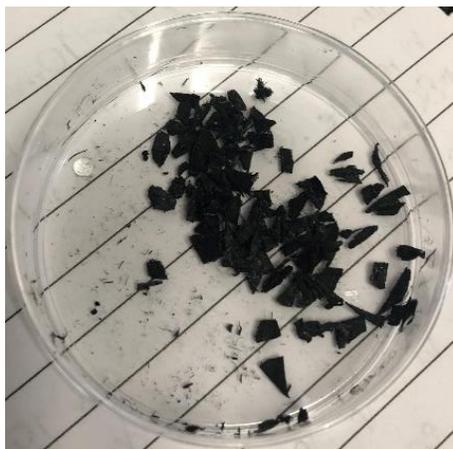


Figura 20: Producto obtenido del experimento AL1 después del tratamiento en el equipo de CVD.



Figura 21: Producto triturado de la muestra obtenida del experimento AL1.

En el caso del AL2, se obtuvieron 0.070 g de producto, el cual, a diferencia del caso anterior, era de color blanco. En este caso no se molió ninguna porción de la muestra resultante ni se realizó caracterización alguna.

Ya no se tuvo la oportunidad de pesar el producto final del resto de experimentos debido al inicio de la cuarentena. Es importante aclarar, a su vez, que no es posible mostrar las imágenes obtenidas del SEM – EDS debido a que éstas se encuentran guardadas en la computadora de dicho equipo, por lo que, tomando en cuenta la pandemia mundial actual, no es posible recuperarlas estando el campus cerrado.

6.2 Propuesta de aplicación electroquímica

El uso de nanoestructuras de carbono sintetizadas a partir de la técnica de deposición química de vapor con biomasa como precursor, en este caso en específico el alga del lago de la UDLAP, puede centrarse en la creación de sensores, los cuales, dependiendo de la calidad y tipo de nanomaterial obtenido, permiten identificar algún tipo de sustancia. El área que mayor

interés ha causado es la de la detección de contaminantes o químicos, ya que de esta manera se podrían contrarrestar los efectos negativos que éstos han causado en el medio ambiente y en la salud de los seres que los consumen.

Mediante la modificación de la metodología llevada a cabo para la síntesis de nanoestructuras de carbono, se podría intentar realizar un lavado del alga antes de su tratamiento térmico (identificando cuales condiciones en el CVD serían las más idóneas), también se podría usar, como en los últimos experimentos, ferroceno o algún otro compuesto que actúe como catalizador para asegurar la obtención más certera de un nanomaterial en específico, con el fin de, una vez obtenida y caracterizada la nanoestructura, poder realizar un electrodo modificado con la misma y así estudiar su comportamiento, evaluando que tan factible sería su aplicación para la detección de químicos, ya sea contaminantes o alguna droga o sustancia.

Tomando en cuenta las diferentes aplicaciones electroquímicas existentes, se podría llevar a cabo la síntesis y modificación de un electrodo, empleando grafeno, para la detección de fármacos como el paracetamol (siendo uno de los medicamentos más empleados en el mundo). Como primer paso, se debería de elaborar el sensor que se empleará para la identificación del químico, el cual podría hacerse a partir de la modificación de un electrodo de carbono vítreo mediante la adición de una solución de etanol (por ejemplo) con grafeno dispersado, para después enjuagar el electrodo una vez se encuentre seco, con el fin de eliminar residuos sueltos en el mismo. Para evitar interferencias futuras en los resultados, el electrodo deberá ser lavado y enjuagado previamente a su modificación con diferentes

soluciones como agua desionizada, etanol y/o algún ácido (como el ácido nítrico), como se realizó en los experimentos llevados a cabo por Xinhuang Kang y sus colaboradores (2010).

Los experimentos electroquímicos, como se han llevado a cabo por diferentes equipos de investigadores (Kang X., et al., 2010), podrían realizarse empleando un sistema de tres electrodos, entre los cuales el electrodo de trabajo sería el modificado con grafeno, el electrodo auxiliar podría ser platino, al ser un material inerte, y se podría emplear Ag/AgCl como electrodo de referencia, al ser de los más básicos por su gran estabilidad.

Una vez establecido el sistema, se podría analizar el comportamiento resultante mediante la técnica de voltamperometría cíclica (CV), comparando los parámetros de detección de un electrodo de carbono vítreo sin modificar y uno con grafeno, al ser una técnica de gran importancia en el campo de la electroquímica en el estudio de los procesos redox. Esta técnica es relevante en la identificación de paracetamol ya que se ha demostrado, con base en diferentes experimentos (Brownson, DA & Banks, CE, 2010), que el proceso que existe con el paracetamol en un electrodo de carbono vítreo modificado con grafeno es de tipo redox cuasi – reversible, mostrando detecciones sensibles y cuantitativas.

7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Los nanomateriales de carbono poseen diferentes características dependiendo de su conformación, tamaño y grupos funcionales unidos a ellos, siendo sumamente versátiles a la hora de su empleo en distintas áreas de aplicación. De igual manera, dependiendo de la nanoestructura que se desea obtener, existen diferentes técnicas para la síntesis de los mismos, desde la descarga de arco y la ablación láser, para los nanotubos de carbono, la

exfoliación mecánica y química, para el grafeno, y las variantes del método de Hummers, para el GO, en donde la técnica de deposición química de vapor resalta entre ellos, al poder llevarse a cabo para obtener diferentes tipos de nanomateriales al variar las condiciones.

Con este punto a considerar es que se llevó a cabo la síntesis de nanoestructuras de carbono a partir de alga como precursor en un sistema de CVD a presión atmosférica, obteniendo diferentes resultados con la variación de la temperatura y tiempos, en donde las muestras resultantes de alga tratada pasaron de una tonalidad verde a un color negro y blanco, dependiendo el caso, con presencia de carbono en algunas partes de las muestras (posible formación de estructuras gráficas) y silicio (posible formación de silicatos), datos obtenidos a partir del análisis de la caracterización realizada mediante la técnica de SEM – EDS. En futuros experimentos, se podrían implementar pasos previos a la metodología para limpiar el alga y evitar la obtención de contaminantes que no permitan que se lleve a cabo la formación de nanoestructuras de carbono, así como se podrían variar más las condiciones, analizando las muestras en cada caso, como la temperatura, tiempo o el uso de otros precursores como ferroceno.

Además de la variabilidad de la síntesis por medio de deposición química de vapor, la vertiente de emplear biomasa como precursor surgió al ser una iniciativa prometedora para la obtención de nanomateriales, al permitir generar nuevas estructuras a partir de desechos orgánicos, como cáscaras de alimentos (coco, paja, arroz, entre otros) y basura de la misma naturaleza producida en distintos procesos, cualidad que hace que esta técnica no solo tenga un valor monetario más bajo, al utilizar como precursor materia que ya no servirá en otros

procesos, si no que promete ayudar a contrarrestar los efectos negativos que la contaminación ha causado al medio ambiente al permitir generar nanomateriales útiles a partir de desechos.

Es importante resaltar que estas diferentes nanoestructuras, a su vez, pueden ser aplicadas en distintos ámbitos, principalmente, en la creación de sensores dentro del área de la detección electroquímica, permitiendo identificar contaminantes orgánicos en el agua, químicos y fármacos dentro y fuera de organismos biológicos, entre muchas otras cosas, cuestión que es importante al permitir delimitar la presencia de ciertos reactivos, con el fin de poder tratar problemas en específico con mayor probabilidad de que se puedan solucionar, ya sea enfermedades en seres vivos y/o al combatir la contaminación en distintos espacios, siendo un área de aplicación que actualmente sigue en investigación por los beneficios que promete.

8. BIBLIOGRAFÍA

Ajayan, P. M., & Zhou, O. Z. (2001). Applications of carbon nanotubes. *Carbon nanotubes*, 391-425.

Akhavan, O., & Ghaderi, E. (2009). Photocatalytic Reduction of Graphene Oxide Nanosheets on TiO₂ Thin Film for Photoinactivation of Bacteria in Solar Light Irradiation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(47), 20214–20220. doi:10.1021/jp906325q

Andrews, R., Jacques, D., Qian, D., & Rantell, T. (2002). Multiwall carbon nanotubes: synthesis and application. *Accounts of chemical research*, 35(12), 1008-1017.

Araga, R., & Sharma, C. S. (2017). One step direct synthesis of multiwalled carbon nanotubes from coconut shell derived charcoal. *Materials Letters*, 188, 205-207. CNT

- Arora, N., & Sharma, N. N. (2014). Arc discharge synthesis of carbon nanotubes: Comprehensive review. *Diamond and related materials*, 50, 135-150.
- Avouris, P., & Dimitrakopoulos, C. (2012). Graphene: synthesis and applications. *Materials today*, 15(3), 86-97.
- Bhuyan, M. S. A., Uddin, M. N., Islam, M. M., Bipasha, F. A., & Hossain, S. S. (2016). Synthesis of graphene. *International Nano Letters*, 6(2), 65-83.
- Brownson, D. A., & Banks, C. E. (2010). Graphene electrochemistry: an overview of potential applications. *Analyst*, 135(11), 2768-2778.
- Carlsson, J. O., & Martin, P. M. (2010). Chemical vapor deposition. In *Handbook of Deposition Technologies for films and coatings* (pp. 314-363). William Andrew Publishing.
- Chen, D., Feng, H., & Li, J. (2012). Graphene oxide: preparation, functionalization, and electrochemical applications. *Chemical reviews*, 112(11), 6027-6053.
- Chen, F., Yang, J., Bai, T., Long, B., & Zhou, X. (2016). Facile synthesis of few-layer graphene from biomass waste and its application in lithium ion batteries. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 768, 18-26.
- Chen, K., Zhang, Z. L., Liang, Y. M., & Liu, W. (2013). A graphene-based electrochemical sensor for rapid determination of phenols in water. *Sensors*, 13(5), 6204-6216.
- Chen, Q., Zhou, M., Zhang, Z., Tang, T., & Wang, T. (2017). Preparation of TiO₂ nanotubes/reduced graphene oxide binary nanocomposites enhanced photocatalytic

- properties. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(13), 9416–9422.
doi:10.1007/s10854-017-6683-2
- Chen, X. W., Timpe, O., Hamid, S. B., Schlögl, R., & Su, D. S. (2009). Direct synthesis of carbon nanofibers on modified biomass-derived activated carbon. *Carbon*, 47(1), 340-343.
- Dai, H. (2002). Carbon nanotubes: synthesis, integration, and properties. *Accounts of chemical research*, 35(12), 1035-1044.
- Deng, J., You, Y., Sahajwalla, V., & Joshi, R. K. (2016). Transforming waste into carbon-based nanomaterials. *Carbon*, 96, 105-115.
- Dervishi, E., Li, Z., Xu, Y., Saini, V., Biris, A. R., Lupu, D., & Biris, A. S. (2009). Carbon nanotubes: synthesis, properties, and applications. *Particulate Science and Technology*, 27(2), 107-125.
- Edwards, R. S., & Coleman, K. S. (2013). Graphene synthesis: relationship to applications. *Nanoscale*, 5(1), 38-51.
- Fathy, N. A., Basta, A. H., & Lotfy, V. F. (2020). Novel trends for synthesis of carbon nanostructures from agricultural wastes. In *Carbon Nanomaterials for Agri-Food and Environmental Applications* (pp. 59-74). Elsevier.
- Ghaemi, F., Ali, M., Yunus, R., & Othman, R. N. (2019). Synthesis of carbon nanomaterials using catalytic chemical vapor deposition technique. In *Synthesis, Technology and Applications of Carbon Nanomaterials* (pp. 1-27). Elsevier.

- Gong, K., Yan, Y., Zhang, M., Su, L., Xiong, S., & Mao, L. (2005). Electrochemistry and electroanalytical applications of carbon nanotubes: a review. *Analytical sciences*, 21(12), 1383-1393.
- Gupta, N., Gupta, S. M., & Sharma, S. K. (2019). Carbon nanotubes: Synthesis, properties and engineering applications. *Carbon Letters*, 29(5), 419-447.
- Homma, Y., Liu, H., Takagi, D., & Kobayashi, Y. (2009). Single-walled carbon nanotube growth with non-iron-group “catalysts” by chemical vapor deposition. *Nano Research*, 2(10), 793-799.
- Hu, J., & Zhang, Z. (2020). Application of electrochemical sensors based on carbon nanomaterials for detection of flavonoids. *Nanomaterials*, 10(10).
- Huang, X., Yin, Z., Wu, S., Qi, X., He, Q., Zhang, Q., ... & Zhang, H. (2011). Graphene-based materials: synthesis, characterization, properties, and applications. *small*, 7(14), 1876-1902.
- Hummers, W.S., & Offeman, R.E. (1958). Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80, 1339. doi:10.1021/ja01539a017.
- Jin, Y., Hu, B., Wei, Z., Luo, Z., Wei, D., Xi, Y., ... & Liu, Y. (2014). Roles of H₂ in annealing and growth times of graphene CVD synthesis over copper foil. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(38), 16208-16216.
- Kang, X., Wang, J., Wu, H., Liu, J., Aksay, I. A., & Lin, Y. (2010). A graphene-based electrochemical sensor for sensitive detection of paracetamol. *Talanta*, 81(3), 754-759.

- L.C. Sim, K.H. Leong, S. Ibrahim, P. Saravanan, Graphene oxide and Ag engulfed TiO₂ nanotube arrays for enhanced electrons mobility and visible-light driven photocatalytic performance, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 5315–5322.
- Lee, X. J., Hiew, B. Y. Z., Lai, K. C., Lee, L. Y., Gan, S., Thangalazhy-Gopakumar, S., & Rigby, S. (2019). Review on graphene and its derivatives: Synthesis methods and potential industrial implementation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 98, 163-180.
- Li, J., Kuang, D., Feng, Y., Zhang, F., Xu, Z., & Liu, M. (2012). A graphene oxide-based electrochemical sensor for sensitive determination of 4-nitrophenol. *Journal of hazardous materials*, 201, 250-259.
- Lingappan N, Gal Y-S, Lim KT (2013) Synthesis of reduced graphene oxide/polypyrrole conductive composites. *Mol Cryst Liquid Cryst* 585:60–66
- Liu, M., Zhang, X., Wu, W., Liu, T., Liu, Y., Guo, B., & Zhang, R. (2019). One-step chemical exfoliation of graphite to ~ 100% few-layer graphene with high quality and large size at ambient temperature. *Chemical Engineering Journal*, 355, 181-185.
- Manawi, Y. M., Samara, A., Al-Ansari, T., & Atieh, M. A. (2018). A review of carbon nanomaterials' synthesis via the chemical vapor deposition (CVD) method. *Materials*, 11(5), 822.
- Mani, S., Cheemalapati, S., Chen, S. M., & Devadas, B. (2015). Anti-tuberculosis drug pyrazinamide determination at multiwalled carbon nanotubes/graphene oxide hybrid composite fabricated electrode. *Int. J. Electrochem. Sci*, 10, 7049-7062.

- Manjunatha, R., Suresh, G. S., Melo, J. S., D'Souza, S. F., & Venkatesha, T. V. (2010). Simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid using polystyrene sulfonate wrapped multiwalled carbon nanotubes bound to graphite electrode through layer-by-layer technique. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 145(2), 643-650.
- Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., ... & Tour, J. M. (2010). Improved synthesis of graphene oxide. *ACS nano*, 4(8), 4806-4814.
- Martínez, E. T. (2017). Síntesis y caracterización de óxido de grafeno reducido y dopado con N mediante un proceso solvotérmico.
- Munoz, R., & Gómez-Aleixandre, C. (2013). Review of CVD synthesis of graphene. *Chemical Vapor Deposition*, 19(10-11-12), 297-322.
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D. E., Zhang, Y., Dubonos, S. V., ... & Firsov, A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, 306(5696), 666-669.
- Paz Ortega, I. (2018). El grafeno: posibilidades del grafeno en la arquitectura.
- Perera, S. D., Mariano, R. G., Vu, K., Nour, N., Seitz, O., Chabal, Y., & Balkus Jr, K. J. (2012). Hydrothermal synthesis of graphene-TiO₂ nanotube composites with enhanced photocatalytic activity. *Acs Catalysis*, 2(6), 949-956. doi:10.1021/cs200621c
- Pierson, H. O. (1999). *Handbook of chemical vapor deposition: principles, technology and applications*. William Andrew.

- Prasek, J., Drbohlavova, J., Chomoucka, J., Hubalek, J., Jasek, O., Adam, V., & Kizek, R. (2011). Methods for carbon nanotubes synthesis. *Journal of Materials Chemistry*, 21(40), 15872-15884.
- Rashid, H. U., Yu, K., Umar, M. N., Anjum, M. N., Khan, K., Ahmad, N., & Jan, M. T. (2015). Catalyst role in chemical vapor deposition (CVD) process: A review. *Rev. Adv. Mater. Sci*, 40(3), 235-248.
- Schniepp, H. C., Li, J.-L., McAllister, M. J., Sai, H., Herrera-Alonso, M., Adamson, D. H., Prud'homme, R.K., Car, R., Saville, D.A., & Aksay, I. A. (2006). Functionalized Single Graphene Sheets Derived from Splitting Graphite Oxide. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(17), 8535–8539. doi:10.1021/jp060936f.
- Shams, S. S., Zhang, R., & Zhu, J. (2015). Graphene synthesis: a Review. *Mater. Sci. Pol*, 33(3), 566-578.
- Sheng, Z. H., Zheng, X. Q., Xu, J. Y., Bao, W. J., Wang, F. B., & Xia, X. H. (2012). Electrochemical sensor based on nitrogen doped graphene: simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid. *Biosensors and Bioelectronics*, 34(1), 125-131.
- Sun, J. Y., Huang, K. J., Wei, S. Y., Wu, Z. W., & Ren, F. P. (2011). A graphene-based electrochemical sensor for sensitive determination of caffeine. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 84(2), 421-426.
- Terrones, M. (2004). Carbon nanotubes: synthesis and properties, electronic devices and other emerging applications. *International materials reviews*, 49(6), 325-377.

- Trotec Laser GmbH. (2021). Láseres Nd:YAG: terminología y funcionalidad. Sitio web: <https://www.troteclaser.com/es/tutoriales-ejemplos/wiki-laser/laser-nd-yag/>
- Utama, M. I. B., Lu, X., Yuan, Y., & Xiong, Q. (2014). Detrimental influence of catalyst seeding on the device properties of CVD-grown 2D layered materials: A case study on MoSe₂. *Applied Physics Letters*, 105(25), 253102.
- Whitener Jr, K. E., & Sheehan, P. E. (2014). Graphene synthesis. *Diamond and related materials*, 46, 25-34.
- Yu, H., Zhang, B., Bulin, C., Li, R., & Xing, R. (2016). High-efficient Synthesis of Graphene Oxide Based on Improved Hummers Method. *Scientific Reports*, 6(1). doi:10.1038/srep36143
- Zaaba, N.I., Foo, K.L., Hashim, U., Tan. S.J., Liu, W., & Voon, C.H. (2017). Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence. *Procedie Engineering*, 184, 469-477. doi: 10.1016/j.proeng.2017.04.118
- Zhang, C., & Du, X. (2020). Electrochemical sensors based on carbon nanomaterial used in diagnosing metabolic disease. *Frontiers in Chemistry*, 8, 651.
- Zhang, S., Jiang, S. F., Huang, B. C., Shen, X. C., Chen, W. J., Zhou, T. P., ... & Yu, H. Q. (2020). Sustainable production of value-added carbon nanomaterials from biomass pyrolysis. *Nature Sustainability*, 3(9), 753-760.
- Zhao, F., Dong, B., Gao, R., Su, G., Liu, W., Shi, L., Xia, C., & Cao, L. (2015). A three-dimensional graphene-TiO₂nanotube nanocomposite with exceptional photocatalytic

activity for dye degradation. *Applied Surface Science*, 351, 303-308. doi: 10.1016/j.apsusc.2015.05.121

Zhu, J., Jia, J., Kwong, F. L., Ng, D. H. L., & Tjong, S. C. (2012). Synthesis of multiwalled carbon nanotubes from bamboo charcoal and the roles of minerals on their growth. *biomass and bioenergy*, 36, 12-19.

Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J. W., Potts, J. R., & Ruoff, R. S. (2010). Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Advanced materials*, 22(35), 3906-3924.