

UNIVERSIDAD DE LAS AMÉRICAS PUEBLA

Escuela de Ciencias

Departamento de ciencias químico-biológicas



**Síntesis de materiales laminares 2D a base de precursores
simples**

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

Jorge Alberto Pérez Pérez

155579

Nanotecnología e ingeniería molecular

Miguel Ángel Méndez Rojas

San Andrés Cholula, Puebla.

Primavera 2020

Hoja de firmas

Tesis que, para completar los requisitos del Programa de Honores presenta el
estudiante **Jorge Alberto Pérez Pérez 155579**

Director de Tesis

Miguel Ángel Méndez Rojas

Presidente de Tesis

Mónica Cerro López

Secretario de Tesis

Jessica Rosaura Campos Delgado

Agradecimientos

Quisiera dar mi más sincero agradecimiento a mi madre Sofía C. Pérez por darme los medios para poder llevar a cabo mi educación y por ende la posibilidad de participar en este programa, pues gracias a ella he podido construir la persona que soy y tener un ejemplo a seguir sobre la persona en la que me quiero convertir profesionalmente además de personalmente.

De igual forma, quisiera agradecer a todos los profesores que me han brindado la información para comprender mi carrera de nanotecnología e ingeniería molecular dentro y fuera de las aulas, por dedicarse el tiempo en resolver mis dudas y motivarme a continuar con mis proyectos aun cuando pensé que no tenía la oportunidad de culminarlos. Hago especial mención a los doctores que llevaron el peso del siguiente trabajo de investigación conmigo, el doctor Miguel Ángel Méndez Rojas y la doctora Jessica Rosaura Campos Delgado, cuyos conocimientos me brindaron la habilidad de entender los fenómenos que estaba observando en mis experimentos y alimentaron mi hambre por entender mejor la ciencia y poder aplicarla en mi vida diaria.

Finalmente agradezco a todos mis compañeros y amigos por hacer el proceso de formación más ameno y quienes me apoyaron en todas las ocasiones en las que pensé que no sería lo suficientemente bueno para llevar a cabo un proceso de investigación de tanta importancia como una tesis.

Muchas gracias a todos.

Índice

1.	Introducción.....	4
2.	Objetivos, problemática e hipótesis.....	9
	2.1 Objetivo general.....	10
	2.2 Objetivos específicos.....	10
	2.3 Problemática.....	10
	2.4 Hipótesis.....	11
3.	Antecedentes.....	12
	3.1 Nanotecnología.....	13
	3.2 Grafeno.....	18
	3.2.1 Generalidades.....	18
	3.3 Óxido de grafeno.....	27
	3.4 Nitruros de carbono.....	31
	3.5 Polimerización.....	34
	3.6 Catalizadores.....	37
4.	Metodología.....	40
	4.1 Equipo utilizado.....	41
	4.2 Reactivos.....	41
	4.3 Procedimiento general síntesis de grafeno y oxido de grafeno.....	42
	4.4 Procedimiento.....	42
	4.4.1 Ruta química.....	43
	4.4.2 Ruta térmica.....	43
	4.4.3 Purificación del producto.....	45
	4.4.4 Síntesis de nanopartículas de hierro cero valente.....	45
	4.4.5 Análisis actividad fotocatalítica.....	47
5.	Resultados y discusión.....	48
	5.1 Ruta química.....	49
	5.2 Ruta térmica.....	59
	5.3 Pruebas fotocatalíticas.....	72
6.	Conclusiones.....	78
7.	Referencias.....	83

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad existe una fuerte necesidad en la sociedad por nuevos materiales que puedan realizar las tareas de los presentes, pero con menores tamaños, mejores rendimientos y sin que se eleven los precios debido a los costos de producción. La nanotecnología tiene un futuro prometedor para cumplir estos requerimientos y se están estudiando nuevos materiales que, aun cuando existen en la naturaleza desde hace cientos o miles de años, nunca habían sido explotados por el hombre para cumplir sus necesidades. Entre los nuevos materiales con las características y calidad necesarias para la industria se encuentran aquellos basados en carbono como lo son el grafeno, los nanotubos de carbono y los fulerenos. El grafeno, por ejemplo, está atrayendo la atención de investigadores e inversionistas por sus propiedades únicas otorgadas por ser una estructura bidimensional formada por enlaces del tipo sp^2 arreglados de manera hexagonal, parecidos a un panal de abejas, las cuales a través de una serie de experimentos han sido clasificadas y comparadas con los componentes de las tecnologías actuales y han demostrado grandes capacidades para tareas como lo son la conducción eléctrica, fuerza mecánica, conductividad térmica, gran impermeabilidad en presencia de gases, transparencia óptica, entre otras (Chua & Pumera, 2014).

Entre las principales ventajas que podemos encontrar en establecer las nuevas tecnologías en estructuras basadas en carbono es que se trata del cuarto elemento más común en la tierra únicamente después de hidrogeno, helio y oxígeno, y aun cuando este no se ubica como uno de los elementos más abundantes, se trata de un componente básico en la mayoría de los organismos y objetos, por lo que no requiere de largos procesos de tratamiento o purificación para ser utilizado (Ambrosi, Chua, Bonanni & Pumera, 2014). El concepto de grafeno fue descrito por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC por sus siglas en inglés) como “una sola capa de carbono en su estructura de grafito, describiendo su

naturaleza por analogía a un hidrocarburo policíclico aromático de tamaño casi infinito” (Fitzer, Kochling, Boehm & Marsh, 1995, 47). Sin embargo, esta definición no abarca completamente los límites del grafeno producido hoy en día, pues este tipo de delimitaciones se alcanza principalmente a través del método de producción por deposición química de vapor (CVD por sus siglas en inglés), pero es posible obtener más de una monocapa de grafeno y la extensión de la malla está delimitada a un extremo final con el que no basta para alcanzar el tamaño casi infinito, suelen tenerse segmentos pequeños que logran unirse y formar enlaces entre ellos, además de que es muy sencillo que otros grupos funcionales, principalmente basados en oxígeno se unan a la red de carbonos cambiando su naturaleza a una red de heteroátomos. A esto puede sumarse que durante la síntesis se lleguen a crear defectos como la introducción de carbonos con hibridación sp^3 o inclusive ausencia completa de algún carbono en un sitio específico de la red que permita la creación de agujeros físicos que hacen que la estructura se asemeje más al carbono amorfo (Ambrosi, Chua, Bonanni, & Pumera, 2014).

No obstante, el óxido de grafeno ha atraído igual atención que su contraparte pura, pues cuentan con aplicaciones similares a pesar de sus diferencias químicas, e inclusive ha llegado a presentar ventajas con respecto al grafeno, esto debido a sus enlaces con oxígeno le permiten mantenerse en su forma exfoliada en agua como láminas de capas atómicas individuales, moldeadas como películas y aún más reducidas que el grafeno lo cual resulta útil en aplicaciones en el campo de la electrónica como películas conductoras, materiales de electrodos, entre otros (Dimiev & Tour, 2014).

Uno de los principales problemas de la síntesis de grafeno es la elección del método adecuado para nuestras necesidades, pues se debe encontrar el cómo desarrollar técnicas

superficiales que sean capaces de sintetizar grafeno de gran tamaño y una amplia área superficial a precios que aun sean rentables a nivel industrial, pues esto permitirá la sustitución de la electrónica basada en silicio o la unión de estos 2 tipos de electrónica para mejorar el rendimiento a menores escalas de tamaño que las actuales (Bhuyan, Uddin, Islam, Bipasha, & Hossain, 2016). El método más utilizado en la actualidad para llevar a cabo el proceso de síntesis es el método por escisión micromecánica, el cual se basa en el uso de cinta adhesiva para dividir los cristales de grafito en capas de menor tamaño hasta llegar a la estructura del grafeno, esto cuenta con la ventaja de poder observarse en un microscopio óptico pero consume demasiado tiempo y no es un método replicable en su totalidad, pues aunque produce el producto no siempre tiene las mismas condiciones (Whitener Jr, & Sheehan, 2014). Por otra parte, ha surgido el interés en llevar a cabo síntesis química a bajas temperaturas, pues facilitan el proceso de fabricar grafeno en múltiples tipos de sustratos a temperatura ambiente aun cuando presenta desventajas al igual que los otros métodos de producción como lo son la falta de uniformidad o la dispersión del grafeno cuando la producción es a gran escala (Bhuyan, Uddin, Islam, Bipasha, & Hossain, 2016). Es por esto que el método de CVD suele ser utilizado para realizar síntesis de grafeno de gran tamaño, además de que presenta una gran calidad con respecto a otros métodos, aunado a esto, variando las condiciones de síntesis y los reactivos se pueden causar cambios en la estructura laminar que tiene como resultado el cambio en las propiedades del material e inclusive nuevas estructuras que presentan aplicaciones distintas a las originales al grafeno, este es el caso de los nitruros de carbono grafíticos poliméricos.

En el siguiente trabajo de investigación se llevó a cabo la síntesis de estructuras laminares y helicoidales de nitruros de carbono grafíticos poliméricos por ruta térmica a partir

de precursores simples. Se prepararon utilizando melamina que funciona como bloque base para la polimerización además de cloruro de manganeso y nanopartículas de hierro para catalizar la reacción, los cuales se sometieron a calentamiento en una atmosfera inerte para generar la estructura laminar. Esto se basa en la eliminación de los grupos aminos de la melamina para propiciar la generación de sitios activos que inicien la polimerización en forma helicoidal de la estructura gráfica además de la estructura laminar del nitruro de carbono. En la segunda parte, se exploró una ruta química de polimerización radicalaria de precursores aromáticos moleculares (benceno y clorobenceno) a partir de distintos tipos de agentes catalíticos oxidantes (iones Fe(III) o nanopartículas de hierro cero Valente, FeNPs) en un sistema bifásico (ciclohexano/agua).

Para la caracterización se utilizaron distintas técnicas para determinar la identidad del compuesto obtenido, entre ellas espectroscopía infrarroja (IR), espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis), espectroscopia Raman, caracterización multianalítica por Microscopio electrónico de barrido y fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (SEM-EDX por sus siglas en ingles). Estas distintas técnicas ayudaron a determinar las características físicas y químicas del producto obtenido y así comparar con materiales con características similares reportados en la literatura con anterioridad.

2. OBJETIVOS, PROBLEMÁTICA E HIPÓTESIS

2.1 Objetivo general

Llevar a cabo la polimerización de estructuras aromáticas simples por medio de tratamiento químico y energía térmica apoyado de un catalizador metálico nanoestructurado para dar como resultado estructuras laminares 2D a base de carbono.

2.2 Objetivos específicos

1. Llevar a cabo la síntesis de materiales tubulares de nitruro de carbono polimerizado por la pirolisis de melamina en atmosfera de nitrógeno y argón.
2. Contrastar los efectos en el material obtenido al cambiar el catalizador utilizado durante la reacción llevando a cabo pruebas con cloruro de manganeso tetrahidratado y nanopartículas de hierro.
3. Síntesis de materiales laminares por medio de ruta química utilizando hierro en sus distintos estados de oxidación.
4. Llevar a cabo pruebas fotocatalíticas en el material obtenido a partir de síntesis térmica para conocer sus propiedades de conducción electrónica y estabilidad térmica para posibles aplicaciones en química verde.
5. Comparar los efectos de utilizar como precursor clorobenceno en lugar de benceno durante la síntesis por ruta química y su interacción con nanopartículas de hierro cero valente.

2.3 Problemática

Hay muy pocos métodos de síntesis química reportados en la literatura para generar materiales laminares 2D que tengan como base carbono dopado de otros elementos como el nitrógeno y el cloro que presenten características físicas y químicas adecuadas para llevar a cabo aplicaciones como la catálisis química verde y fotoelectrocatalisis.

2.4 Hipótesis

A través de métodos térmicos y químicos se puede llevar a cabo la preparación de materiales laminares 2D utilizando como base un precursor simple como lo es la melamina, el benceno y el clorobenceno apoyados de un catalizador metálico como lo es el cloruro de manganeso y las nanopartículas metálicas para propiciar la polimerización de la molécula hasta formar nanoestructuras de carbono.

3. ANTECEDENTES

3.1 Nanotecnología

El inicio de la nanotecnología se remonta al discurso realizado por Richard Feynman titulado *there's plenty of room at the bottom* en el cual mencionaba la importancia de utilizar la escala nanométrica para dar solución a problemas que afectan en la escala macroscópica y se unan al mercado y la industria aun cuando sus dimensiones se encuentren entre los 1 y 100 nm. Entre las propiedades que se ven comprometidas al disminuir el tamaño se encuentran el magnetismo, conducción eléctrica, cambios de color, entre otros, los cuales en combinación con técnicas de ingeniería de última generación pueden desarrollar nuevos productos, por ejemplo, carbón con una mejor dureza que el acero y sistemas de liberación de fármacos en sitios específicos para tratar el cáncer a nivel celular. Para el desarrollo de los ejemplos anteriores se requieren de distintos tipos de materiales que ya se están sintetizando en laboratorios alrededor del mundo, entre los que se encuentran las nanopartículas para el tratamiento médico, diseño espacial, energía solar y eólica, desinfección del agua, celulares, cámaras, y demás utensilios que tiene como base de funcionamiento la nanotecnología (Shatkin, 2017).

La idea general de la nanotecnología se basa en el principio de la “tecnología específica” donde el hombre entiende completamente lo que lo rodea y es capaz de explotar ese conocimiento para poder construir átomo por átomo y así poder controlar a su gusto la arquitectura, composición e inclusive las propiedades físicas con precisión atómica. Esto difiere con los métodos convencionales de fabricación donde se tiene la materia prima en un estado inicial sin modificaciones y se va moldeando hasta alcanzar la estructura deseada para la aplicación específica, por otro lado se abre una nueva forma de proceder en el mundo de la nanotecnología, pues se pueden tener los componentes esenciales de los materiales y con

un alto grado de precisión se ajustan y acomodan de acuerdo con la necesidad que se tiene en la escala visible, estos dos enfoques conocidos como *top-down* y *bottom-up* coexisten dentro del campo de la nanotecnología, pues aun cuando la precisión atómica para la construcción de nanomateriales presume de mejorar las características a la macroescala, teniendo un enfoque pragmático, la reproducción de condiciones y peculiaridades específicas requiere de un enfoque híbrido entre ambas corrientes, esto se ve específicamente reflejado en productos que incorporan la nanotecnología en aparatos de gran tamaño como lo son aviones y automóviles e inclusive la producción de alto nivel de alimentos (Ramsden, 2016).

No obstante, retomando la postura de Shatkin (2017), es importante destacar que los nanomateriales no son nuevos en el ambiente y hemos estado en presencia de nanomateriales a lo largo del tiempo, producidos de manera natural en procesos del medio o en fechas actuales para productos que ya se utilizan por un alto porcentaje de la población aun cuando no conocen su existencia, algunos ejemplos de estos materiales que involucran nanotecnología son pantallas táctiles en celulares y sistemas de MP3, tabletas inteligentes con recubrimiento anti rayones y polvo, procesadores más rápidos para disminuir los consumos de energía, pantallas con mejor definición.

Aunado a estos materiales que se encuentran naturalmente en el ambiente y las posibles mejoras industriales Koo, Rubinstein, & Onyuksel (2005) describen que la nanotecnología ha potenciado el suministro de fármacos y la obtención de imágenes in vivo, estos campos se encuentran en constante evolución, lo que demuestra que la nanotecnología tiene un futuro en aplicaciones fuera del campo industrial e influye en el desarrollo de una mejor calidad de vida como lo son los nanotransportes de fármacos y la nanomedicina.

Algunos de los principios que han catapultado el uso de nanomateriales se trata de principios de focalización pasiva y activa de los portadores de tamaño nanométrico a los tejidos inflamados y cancerosos con mayor fuga vascular, además de la sobreexpresión de epítomos específicos y la captación celular de estos sistemas a nanoescala. Algunos ejemplos de nanomateriales utilizados para la preparación de sistemas farmacéuticos se encuentran liposomas, micelas, emulsiones, nanopartículas y nanocompuestos de dendrímeros. La aplicación de la nanociencia en conjunto con el campo médico y biológico traen a un futuro no muy lejano los estudios preclínicos y clínicos.

Relacionado con la detección de enfermedades y otras aplicaciones que relacionan la biología con la nanociencia se trata de lo que Vaddiraju, Tomazos, Burgess, Jain, & Papadimitrakopoulos (2010) mencionan acerca de los biosensores, los cuales se pretenden mejorar con ayuda de esta fusión de disciplinas para convertirlos en dispositivos implantables con la finalidad de para el monitoreo continuo de metabolitos. Las mejoras en estos sistemas se deben a que se encuentran basados en principios de electroquímica con el uso de fuentes de energía lumínica, no obstante también hacen hincapié en que aun hace falta estudios para conocer los efectos relacionados con la toxicidad y la biocompatibilidad de los nanomateriales.

Asimismo, otro campo de interés para el desarrollo de la nanotecnología se trata de la remediación ambiental, la cual busca reducir los niveles de contaminación en los distintos ecosistemas del planeta con la aplicación de nanomateriales como oxidantes, adsorbentes y fotocatalizadores, Santhosh, Velmurugan, Jacob Jeong, Grace, & Bhatnagar (2016) enlistan y analizan algunos de estos materiales y sus principales características para llevar a cabo el tratamiento de aguas residuales, de igual forma explican que actualmente existe un

incremento en la demanda de agua principalmente por los sectores agrícola, industrial y doméstico con el 70, 22 y 8 % respectivamente lo que ha derivado en el aumento de aguas residuales, las cuales contienen una gran cantidad de contaminantes biológicos, químicos e inclusive radiológicos. Entre los contaminantes de mayor riesgo que pueden encontrarse en los mantos acuíferos se encuentran los iones y tintes de metales pesados, cuando entran en contacto con el agua eliminan la posibilidad de beberla y aun cuando se tienen métodos ya establecidos para el tratamiento de agua actualmente, muchas veces no son lo suficientemente eficaces para eliminar todos los contaminantes que pueden ser encontrados en las aguas residuales. Debido a esta problemática es que los nanomateriales representan una nueva fuente de inversión económica, pues se están estudiando diferentes métodos de producción y componentes para otorgarles distintas propiedades físicas y químicas que resuelvan las deficiencias de los métodos de purificación actuales. Una de las ramas que se está desarrollando es la creación de nanoadsorbentes, los cuales debido a su escala nanométrica presentan nuevas peculiaridades entre las cuales se destacan su alta porosidad, tamaño pequeño y superficie activa, en combinación pueden llevar a cabo la eliminación de contaminantes de diferentes tamaños moleculares, presentar hidrofobicidad e inclusive un comportamiento de carácter selectivo, por lo que además de poder trabajar rápidamente tiene una alta capacidad de fijación de los contaminantes.

Se han utilizado distintos tipos de nanomateriales para la remediación ambiental acuática, entre estos podemos encontrar materiales a base de carbono como los nanotubos, materiales a base de grafeno, nano óxidos metálicos, materiales a base de silsesquioxano y nanomateriales como fotocatalizadores, todos estos tienen distintas bases para su funcionamiento, además de presentar distintos porcentajes de efectividad en los

contaminantes presentes en las aguas residuales, esto se debe principalmente a su gran área superficial, lo que ocasiona que las nanopartículas tengan un mayor número de sitios activos para la interacción con diferentes especies químicas.

Respecto a este tema Adeleye, Conway, Garner, Huang, Su, & Keller (2016) enfatizan que “Algunos obstáculos a los avances en el uso de nanomateriales para el tratamiento y remediación del agua incluyen desafíos regulatorios, obstáculos técnicos, percepción pública, incertidumbres sobre el destino de los nanomateriales en el medio ambiente y la escasez de análisis detallados de costo-beneficio en comparación con las tecnologías existentes” (p. 641). Entre las técnicas que tienen como base la nanotecnología comparadas con la rentabilidad de los métodos actuales se encuentra el uso de carbón activado para llevar a cabo la absorción de compuestos contaminantes, específicamente de compuestos clorados con \$ 0.14 dólares por gramo para carbón activado, aunque son seguidos muy de cerca por tratamientos que usan óxidos metálicos soportados de otro metal pues tienen las capacidades más grandes de eliminación por peso eliminando hasta 500 mg de contaminante por gramo de nanopartícula, seguidas por las técnicas de fotocatalisis como por ejemplo TiO_2 con \$0.51 dólares por gramo. Los materiales carbonados han demostrado una gran capacidad de neutralización de compuestos orgánicos como hidrocarburos aromáticos policíclicos, herbicidas y colorantes industriales en aguas sintéticas y naturales, la adsorción de contaminantes hidrofóbicos se correlaciona indirectamente con el grado de oxidación de los adsorbentes carbonosos, sin embargo también se han utilizado como materiales de construcción para el desarrollo de filtros y membranas que tienen como línea base los nanotubos de carbono y el grafeno, pues son capaces de retener contaminantes por exclusión de tamaño además de poder ser incorporado a las membranas convencionales para

mejorar el rendimiento, además de demostrar una eliminación moderada a alta de tintes industriales como la rodamina B.

Debido a las posibles aplicaciones que se enlistaron anteriormente es que la nanotecnología está tomando cada vez más importancia para resolver problemáticas que otras ciencias no habían podido en el pasado, las propiedades que se tienen en la nanoescala abren un abanico de posibilidades al no ser regidas por las leyes físicas comunes. Los materiales que tienen como base carbono tienen diversas formas de emplearse según la característica que se quiere explotar, esto hace que su preparación y caracterización tenga una alta relevancia para continuar con el desarrollo de tecnologías, uno de los materiales grafíticos más utilizados se trata del grafeno y sus demás derivados, por lo que conocer sus métodos de síntesis además de sus limitaciones son de vital importancia.

3.2 Grafeno

3.2.1 Generalidades

El carbono está presente en el ambiente en sus distintas formas alotrópicas dependiendo de las características físicas del medio en donde se encuentra y esto puede derivar en estructuras tridimensionales como el grafito, el cual es la estructura cristalina encontrada más comúnmente o en forma de diamante. La forma bidimensional del carbono se trata del grafeno el cual siempre ha existido, pero fue descubierto hasta el año 2004 por los investigadores Novoselov y Geim. Los mejores ejemplos que se pueden encontrar para la forma unidimensional y cero dimensional son los nanotubos de carbono y los fullerenos respectivamente (Méndez, Medrano, Rosu & Torres González, 2012).

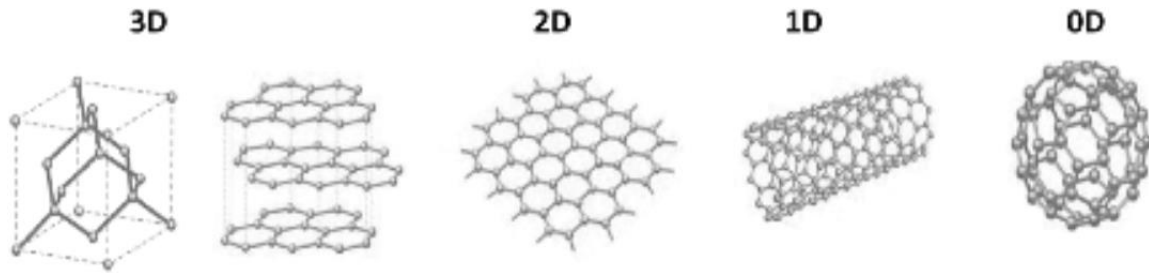


Figura 1 Distintos alótropos de carbono según sus dimensiones.

Obtenida de Grafeno: el alótropo más prometedor del carbono. Acta Universitaria, 2012.

Estos distintos alótropos (figura 1) cuentan con distintas propiedades según su estructura y el grafeno está siendo estudiado para ser introducido en el mercado y en la producción industrial por tres principales razones, el transporte electrónico en su estructura puede ser descrito por la ecuación de Dirac lo que permite el acceso de la electrodinámica cuántica en un simple experimento de materia condensada, por otra parte con la constante demanda de reducción de tamaño de los dispositivos electrónicos es importante la implementación de la nanotecnología y el grafeno es un material que podría sustituir a los utilizados como base de los aparato electrónicos actuales, como los que están basados en silicio, esto se debe básicamente por la capacidad del material grafitico de realizar trasporte balístico y su alta estabilidad química y mecánica a esta escala. Finalmente, como se mencionó anteriormente su único componente se trata del carbono, el cual cuenta con más alótropos que pueden ser llevados a la escala nanométrica como los nanotubos de carbono, los fullerenos entre otros y a su vez pueden ser formados a través del grafeno, pues si se lleva cabo una exfoliación hasta llegar a una lámina monoatómica se le pueden aplicar fuerzas externas las cuales sean capaces de deformar la estructura hasta llegar a la nueva forma seleccionada, por ejemplo un nanotubo de carbono (Ferrari, A. C., Meyer, J. C., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., ... & Geim, A. K., 2006).

Es esencial destacar que las propiedades físicas del grafeno están tomando gran importancia, pues cumplen con características que otros materiales en el bulto no tienen entre las cuales se pueden destacar su gran conductividad térmica del orden de 5000 W/mK, alta movilidad de electrones a temperatura ambiente ($250,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$), gran área superficial ($2630 \text{ m}^2/\text{g}$), alto módulo de elasticidad ($\sim 1 \text{ TPa}$), buena conductividad eléctrica además de una gran resistencia a pesar de ser un material muy ligero, esto ha abierto un mercado de nuevas aplicaciones que materiales convencionales se veían limitados para cumplir entre las que se encuentran los materiales compuestos de alta gama, transistores de efecto de campo, sistemas electromecánicos, sensores de tensión, electrónica, supercapacitores, almacenamiento de hidrógeno y celdas solares (Papageorgiou, Kinloch, & Young, 2017).

Al igual que los demás materiales, el grafeno puede presentar distintos defectos en su estructura cristalina, lo cual compromete el funcionamiento del material, respecto a este tema Akinwande, Brennan, Bunch, Egberts, Felts, Gao, ... & Liechti (2017) reconocen que existen generalmente dos tipos de defectos en los materiales 2D, los defectos puntuales como las vacantes, dislocaciones y defectos topológicos, el otro tipo de es llamado defectos de línea que incluye principalmente límites de grano. Aun cuando todos estos defectos pueden estar presentes en cualquier material 2D su aparición varía dependiendo la estructura reticular y las energías de enlace en la estructura base. De igual forma, los defectos no son únicamente estacionarios y pueden migrar causando diferencias en el comportamiento del cristal defectuoso, donde tiene cierta movilidad paralela al plano de grafeno, esta puede ser extremadamente baja para complejos de vacantes prolongados o muy alta por ejemplo para los adatomos en una red de grafeno no perturbada, esta depende de una energía de activación

que a su vez está controlada por el tipo de defecto y que aumenta exponencialmente con la temperatura (Liu, Qing, Wang & Chen, 2015).

Liu, Simon, & Sinsabaugh (2016) afirman que con la presencia de defectos el grafeno ya no puede utilizarse para aplicaciones de filtración, ya que se pierde la selectividad y pueden pasar otro tipo de moléculas que no sean deseadas a través del material, aunque los defectos son demasiado pequeños pueden funcionar para la permeabilidad, mientras no se afecte de manera negativa la integridad del grafeno, estas pueden tener distintos tamaños y formas, las más comunes son agujeros, rasgaduras, hendiduras, entre otras. Se puede llevar a cabo distintos procesos para reparar los defectos presentes en la estructura, lo cual incrementa la capacidad de aplicación como filtro membrana permeable, lo cual requiere de un material polimérico que evita el flujo a través del material grafítico.

Al igual que los nanotubos de carbono, el grafeno cuenta principalmente con 2 formas de bordes en la estructura: “arm chair” y “zigzag” los cuales interfieren en las propiedades electrónicas del material. Liu, Qing, Wang & Chen (2015) exponen que las aplicaciones en la electrónica que se le quiere dar al grafeno se ven comprometidas por el hecho de que este tipo de material en su estado puro no cuenta con una brecha semiconductor, lo que dificulta generar los distintos estados de encendido y apagado, perdiendo la capacidad de reducir su consumo a diferencia de los óxidos metálicos, por lo tanto, abrir un espacio de banda considerable y bien sintonizado en el grafeno es un desafío importante para los dispositivos electrónicos, ya que la introducción de defectos ha demostrado un gran potencial en este tema. Asimismo, se menciona que los defectos estructurales suelen aparecer durante el crecimiento o el procesamiento, lo cual deteriora el rendimiento de los dispositivos basados en grafeno, sin embargo, estos cambios en las funciones pueden explotarse para otro tipo de

aplicaciones, por lo que se ha buscado controlar la aparición de estos a través de irritación con microondas y tratamientos químicos.

Debido a las problemáticas que trae el uso de combustibles fósiles como el petróleo, el gas natural, y el carbón para la producción de energía eléctrica entre los cuales se puede destacar los altos niveles de contaminación producidos y el rápido agotamiento de los recursos debido a un consumo creciente, esto ha tenido como consecuencia el interés en el desarrollo de energías renovables en las últimas décadas, entre las cuales se encuentran la energía eólica, solar, mareas, etc. No obstante, este tipo de tecnologías requieren de tecnologías que sean eficientes para el almacenamiento y conversión de energía, actualmente se utilizan baterías de iones de litio, esto debido a que presentan una alta densidad de energía ($120\text{--}170 \text{ Wh kg}^{-1}$) y su capacidad depende principalmente de la velocidad a la que pueden migrar los iones litio y los electrones a través del electrolito y el electrodo, es aquí donde se abre una brecha de aplicación para el grafeno debido a su conductividad eléctrica superior, excelente flexibilidad mecánica, buena estabilidad química y alta superficie puede ser utilizado para fabricar electrodos que tengan la capacidad de transportar rápidamente electrones y una menor longitud de difusión para los iones Li. Sin embargo, las baterías de iones litio con ánodos de grafeno prístinos no pueden proporcionar resultados potenciales estables, lo que establece un obstáculo para sus aplicaciones prácticas, pero ya existen investigaciones para resolver estas problemáticas (Zhu, Yang, Yin, Yan, & Zhang, 2014).

De igual forma, la fotocatalisis heterogénea está atrayendo la atención para resolver problemas ambientales y de energía a nivel mundial de una manera sustentable, por lo que se ha buscado aplicar grafeno semiconductor para mejorar este tipo de aplicaciones. En este caso, la combinación del grafeno con semiconductores promueve la estabilidad del material.

Por su parte, los principales retos de este tipo de compósitos son actividad y la durabilidad, Li, X., Yu, J., Wageh, S., Al-Ghamdi, A. A., & Xie, J. (2016).

No obstante, el grafeno no obtiene sus propiedades únicamente en su forma monoatómica, Rozhkov, Sboychakov, Rakhmanov, & Nori (2016) explican que los sistemas de bicapa tienen propiedades electrónicas distintas a su forma más simple pero que de igual forma pueden ser implementados en los sistemas eléctricos, al agregar capas a la estructura se obtienen nuevas variables que pueden afectar el comportamiento del material. En los sistemas bifásicos se pueden encontrar principalmente tres distintas conformaciones:

AA, AB (o fase de Bernal), y bicapa retorcida. La forma más simple es la bicapa AA, en la que cada átomo de carbono de la segunda capa se coloca exactamente sobre el átomo correspondiente de la primera lámina de carbono. Sin embargo, es probable que esta estructura sea metaestable y solo unos pocos autores informaron que fabricaron muestras de AA. En la bicapa AB, o fase de Bernal, la mitad de los átomos de carbono de la capa superior se encuentran por encima de los átomos de carbono de la capa inferior, mientras que otros átomos se ubican por encima de los centros de los hexágonos de la capa inferior (en el grafito natural, los átomos de carbono se ordenan de manera similar). El grafeno bicapa de Bernal (o AB) es el más estable, y sus muestras de alta calidad se producen y estudian en muchos experimentos. En el tercer tipo de estructura de grafeno bicapa, la capa superior de carbono se gira con respecto a la capa inferior con algún ángulo. Dicha estructura también es estable, y las muestras torcidas se producen utilizando algunos procesos tecnológicos especiales (¶ 2).

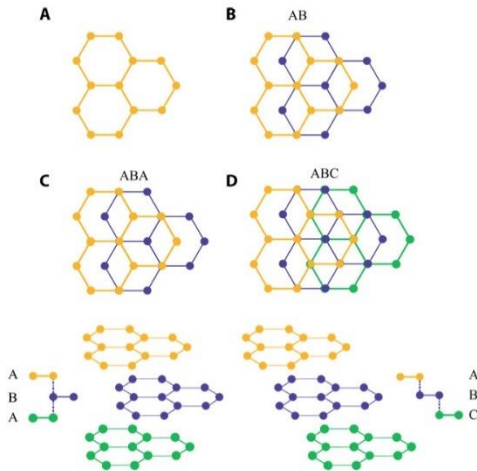


Figura 2 Conformaciones de las fases del grafeno.

Obtenido de Stacking symmetry governed second harmonic generation in graphene trilayers. *Science Advances*, 2018.

Se pueden estimar las propiedades de las distintas conformaciones por la estructura electrónica del grafeno monocapa que ha sido estudiado con anterioridad (figura 2). Principalmente el enlace σ que se produce entre los carbonos es el encargado de proporcionar estabilidad a la estructura gracias a la aparición de la banda de valencia, esto genera que el orbital que es perpendicular al plano del grafeno, lo cual hace que se unan covalentemente los átomos de carbono cercanos y formen la banda π . No obstante,

el grafeno conformado por dos capas es menos estable que el de una sola capa.

Papageorgiou, Kinloch, & Young (2017) exponen los distintos retos para incorporar el grafeno como material base de fabricación, una de las principales problemáticas es la falta de un método de fabricación en grandes cantidades con alta calidad y bien definido, además de que no existe manera de asegurar las dispersiones adecuadas de grafeno, lo que afecta el comportamiento a gran escala del grafeno, no existe una uniformidad en sus propiedades.

Como se mencionó anteriormente, uno de los principales retos del grafeno en la actualidad es la producción a gran escala con alta calidad para poder explotar en su máxima capacidad sus propiedades, Mittal, Dhand, Rhee, Park, & Lee, (2015) exponen que esta investigación se inició aproximadamente en 1975 y ha llevado a las rutas de producción que se usan para la investigación pero que no han demostrado resultados en la escala comercial. Existen 2 principales enfoques para la síntesis los cuales son “top-down” y “bottom-up” los cuales se diferencian por la manera de formación del material, en el primero se basan en

proceso de oxidación y escisión de la superficie mediante la penetración de moléculas de ácido dentro de las capas gráficas lo que resulta en la formación de capas alternas de un intercalado y grafito, esto hasta que el grosor disminuye hasta cuatro o cinco capas, el siguiente paso es exfoliar utilizando una técnica de evaporación ácida rápida a temperaturas más altas, esto trae como desventaja la formación de defectos que afecta la red cristalina del grafeno y por ende sus propiedades electrónicas. Finalmente, el método de CVD es el más popular y utilizado para la producción de grafeno de una o varias capas, la diferencia para producir nanotubos de carbono y grafeno por este método es la presencia de un catalizador que descompone el carbono en una estructura monoatómica, en este caso una capa metálica de cobre, las capas de grafeno formadas se retiran para colocarlas en un nuevo sustrato. Para obtener capas de grafeno de buena calidad en condiciones controladas y optimizadas, uno tiene que controlar varios factores de reacción, como la concentración de materia prima de carbono, la velocidad de enfriamiento, la temperatura de reacción, el tiempo de residencia, la elección del catalizador o la lámina.

Para solucionar la problemática sobre la falta de una brecha de banda para poder utilizar el grafeno como un semiconductor con ambos estados presentes de “encendido” y “apagado” Fang, Hsu, Song, & Kong (2015) afirman que puede ser solucionada utilizando una bicapa de grafeno en lugar de una monocapa, donde se encuentran los átomos de carbono de la capa superior en el centro de los anillos de la capa inferior y con la ayuda de un campo magnético externo se puede romper la simetría y dependiendo de los ángulos de rotación en los que se encuentren las capas podrán tener comportamiento distinto, entre más amplio el ángulo más parecidos a los del grafeno monocapa, y con ángulos más pequeños se tienen las propiedades del grafeno de bicapa. En este caso se han probado con los tres métodos

anteriormente descritos y se ha encontrado que el CVD es el más apropiado para la formación de grafeno de doble capa, pues tiene las ventajas de ser económico y puede producir bicapas de gran calidad y área grande que pueden transferirse fácilmente a otros sustratos para la caracterización y la fabricación del dispositivo.

3.3 Óxido de grafeno

El óxido de grafeno se trata de una estructura derivada del grafeno que presenta grupos funcionales de oxígeno, estos grupos son altamente reactivos y principalmente se encuentran epoxi, hidroxilo y grupos de ácido carboxilo. Esta lámina anfifílica altamente oxigenada contiene un gran plano basal hidrófobo y bordes hidrófilos, se diferencia del óxido de grafito por el número de capas, pues el óxido de grafeno puede existir desde la monocapa hasta un máximo de diez capas, mientras el óxido de grafito requiere de 10 capas en adelante, esto hace que sea un material altamente flexible (Kiew, S., Kiew, L., Lee, Imae, & Chung, 2016). Cuanta con una gran cantidad de defectos distribuidos al azar en una gran estructura basal lo que permite que sea una molécula permeable en agua y obtiene propiedades útiles para tamizado molecular, esto se debe a una red de canales de grafeno pristino que se desarrollan entre las áreas funcionalizadas de hojas de grafeno, donde aproximadamente el 40% a 60% del área se queda sin funcionalizar, este proceso define las propiedades de tamizado del material y genera espacios entre las capas dependiendo de la humedad (Abraham, Vasu, Williams, Gopinadhan, Su, Cherian, ... & Carbone, 2017).

Retomando a Kiew, S., Kiew, L., Lee, Imae, & Chung, (2016), estos mencionan que entre los principales beneficios del óxido de grafeno en comparación con el grafeno puro se encuentran los bajos costos de producción, una gran área superficial y menos impurezas metálicas tóxicas durante el proceso de fabricación. Aunado a esto, el grafeno tiene

importantes propiedades para transporte de fármacos que no han podido ser explotadas por su hidrofobicidad lo que facilita su agregación, sin embargo, en su forma oxidada tienen un mejor efecto de permeabilidad y retención que se podría atribuir a su estructura 2D y su diminuto tamaño lateral, otorgando otros efectos que podrían ser explotados inclusive en el campo biomédico como una puntería pasiva a los tumores notablemente mejorada e inclusive una mayor captación del tumor, además de que tiene superficies y bordes de una sola hoja que son accesibles para las interacciones biomoleculares. El área de superficial es de aproximadamente $2600 \text{ m}^2/\text{g}$, al menos un orden de magnitud mayor que el área de superficie de la mayoría de los otros nanomateriales.

Asimismo, Thakur & Karak (2015) explican que debido a la presencia de los grupos funcionales con oxígeno se amplía la distancia entre las capas, por lo que estas pueden exfoliarse en agua cuando se exponen a la ultrasonicación adecuada, además de cambiar ligeramente las propiedades que exhibe el óxido de grafeno en comparación del grafeno pristino, como es el caso de su conductividad eléctrica, sin embargo, no es una propiedad permanente pues se puede reducir estas hojas a través del proceso de desoxigenación, el cual consiste en retirar los grupos que contienen oxígeno de la estructura, se ha comprobado que este proceso se puede lograr de manera efectiva a través de la reducción química con hidracina, hidroquinona, borohidruro de sodio, etc. Las láminas obtenidas por estos procesos de reducción son conocidas como grafeno derivado químicamente y tienen como objetivo

producir una estructura con propiedades similares al grafeno obtenido por la exfoliación mecánica directa que se describe en la figura 4.

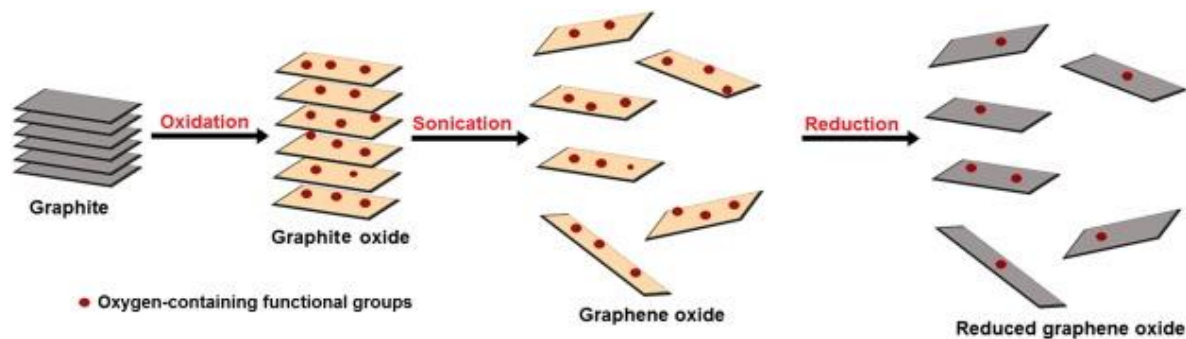


Figura 4 Preparación de óxido de grafeno reducido a partir de grafito.

Obtenido de Alternative methods and nature-based reagents for the reduction of graphene oxide: A review. Carbon, 2015.

Como se ha mencionado anteriormente, existen una gran cantidad de técnicas para la formación de grafeno, pero el uso de óxido de grafeno presenta cierta ventaja en comparación con las técnicas revisadas anteriormente: el grafeno se puede producir utilizando grafito barato como materia prima mediante métodos químicos rentables con un alto rendimiento, y al ser altamente hidrofílico y poder formar coloides acuosos estables se facilita el montaje de estructuras macroscópicas mediante procesos de solución sencillos y económicos, las cuales son características importantes para la producción a gran escala de grafeno. No obstante, los reactivos utilizados para llevar a cabo la reducción del grafeno son sustancias químicamente peligrosas en términos de salud humana y conciencia ambiental, por lo que se trata de una fuerte necesidad encontrar agentes reductores que sean sustentables para poder producir grafeno a gran escala a bajo costos con ayuda del óxido de grafeno.

Guex, Sacchi, Peuvot, Andersson, Pourrahimi, Ström, ... & Olsson, (2017) retoman el método de reducir óxido de grafeno para formar láminas de grafeno monocapa y explican que la facilidad de este método se debe a la polaridad de la superficie que a la vez sirve para separar las láminas en medios acuosos, esto se debe a que el óxido de grafeno se trata de una

red de átomos con hibridación sp^2 de carbono-carbono con una gran cantidad de enlaces sp^3 de carbono-oxígeno que ocupa aproximadamente el 55% de la estructura que permiten una dispersión acuosa facilitada, aunque en contraste tiene la desventaja de que estos grupos oxígeno disminuyen la conductividad del material, por lo que de no ser utilizado algún tipo de agente reductor no se puede aplicar en algún tipo de aplicación electrónica de alto rendimiento.

En cambio, Wu, Zhang, Zhuang, & Yu (2014) enfatizan que aun cuando existen una gran variedad de métodos para reducir el óxido de grafeno entre los cuales se encuentran el recocido térmico, la reducción química y la reducción de varios pasos aún se tienen problemas para utilizarse para la producción industrial como lo son los altos costos, la toxicidad y el tiempo que requiere llevar a cabo los procesos mencionados anteriormente.

Debido a las problemáticas que presenta el óxido de grafeno para ser transformado en grafeno pristino en grandes cantidades, este nanomaterial puede ser utilizado en su forma oxidada de igual forma para otro tipo de aplicaciones, entre ellas la adsorción, la cual resulta de gran utilidad en estudios como la purificación del agua e inclusive para remover sustancias como fármacos, las cuales tienen efectos nocivos en la salud y en el medio ambiente como mencionan Khan, Wang J., Li, Wang X., Chen, Alsaedi, ... & Wang X. (2017). Este tipo de aplicaciones son posibles por la gran área superficial que presenta la estructura en donde pueden ocurrir adsorciones de las moléculas de fármacos e inclusive, se puede utilizar los grupos funcionales que contienen oxígeno para remplazarlos por otro tipo de molécula y así aumentar la selectividad y mejorar sus capacidades de adsorción. Otro punto que destacar para esta aplicación es la similitud entre el óxido de grafeno y alguna de las más importantes estructuras que contienen los fármacos que son depositados en las aguas residuales, entre

estas características comunes se encuentra anillos aromáticos y grupos funcionales como las tetraciclinas.

Por otra parte, Jia, Sun, Junaid, Yang, Ma, Cui, ... & Pei, (2019) dan a conocer que el grafeno y el óxido de grafeno pueden traer consigo efectos negativos en la salud cuando son liberados en el medio ambiente poniendo en riesgo la vida de humanos, animales y plantas que se encuentren en contacto con este material. Entre los efectos que se pudieron encontrar al estar en contacto con grandes concentraciones de materiales como grafeno y óxido de grafeno se encuentra el daño al ADN, generación de especies reactivas de oxígeno y activaron la vía de señalización de reparación por escisión de base en células y en larvas de pez cebra que se utilizaron para realizar pruebas de toxicidad in vivo. Como consecuencia de la generación de especies reactivas de oxígeno se tiene el crecimiento del estrés oxidativo en las células, lo cual se puede tomar como un indicador de toxicidad pues ocasiona el daño al ADN y reduce la tasa de supervivencia celular. Estos daños aparecen por el óxido de grafeno de tamaño nanométrico que ingresa en las células interactuando con las membranas plasmáticas y sus receptores de superficie, y debido a la forma afilada de los bordes podía ocasionar interacciones directas con la membrana celular y la ruptura en los modelos celulares y bacterianos. Otra variable que debe tomarse en cuenta para medir la toxicidad de los materiales se trata del tamaño que presenta las hojas de grafeno y óxido de grafeno que tienen contactos con células y organismos vivos, pues en conjunto con bajas concentraciones los tamaños más pequeños de grafeno y óxido de grafeno suelen causar mayor daño en el ADN.

3.4 Nitruros de carbono

Al igual que otros materiales a base de carbono, los nitruros de carbono en la nanoescala tienen relevancia para distintos procesos que ocurren en la industria y en la remediación ambiental, principalmente porque tienen propiedades catalíticas que otros materiales en la macroescala no presentan y que estos no contienen metales pesados, los cuales suelen ser dañinos para el ecosistema y que han sido considerados como una fuente constante de contaminación de las aguas que se pueden utilizar para consumo humano. Wang, Y., Wang, X., & Antonietti (2012) explican que los materiales poliméricos de nitruro de carbono grafitico han llamado la atención a distintos científicos por su capacidad de ser explotados como catalizadores heterogéneos, los cuales siguen los principios de la química verde al disminuir el impacto que estos procesos generan en el medio ambiente y presentar la facilidad para recuperar y reciclar el catalizador del entornos de reacción, lo que conduce a mejores pasos de procesamiento, una mejor economía del proceso y una fabricación respetuosa con el medio ambiente. Sin embargo, el diseño de estos polímeros no se trata de un producto nuevo, Berzelius ya hizo un derivado polimérico y Liebig lo nombró en 1834 como "melón" por lo que debe considerarse como uno de los polímeros sintéticos más antiguos, a pesar de esto al estar compuesto principalmente de carbono y nitrógeno, y debido a que su química orgánica proporciona formas de modificar su reactividad sin tener que cambiar demasiado la composición general es que este tipo de materiales siguen en constante explotación debido a sus aplicaciones potenciales en la conversión de energía, de hidrógeno y almacenamiento de dióxido de carbono, purificación de agua contaminada, en celdas solares, como sensores de humedad y gas, entre otras.

Wang, Blechert & Antonietti, M. (2012) describen que el nitruro de carbono grafitico es el alótropo más estable del nitruro de carbono (figura 5), se ha descrito que tiene una

topología altamente defectuosa que se encuentra puenteada por moléculas de nitrógeno, su formación tiene como base la poli (tri- s triazina) que debido a sus propiedades por ser una molécula aromática tienen a formar un polímero conjugado y bidimensional de s -triazina tiende a formar un plano conjugado en π como el de grafeno. Igualmente, destaca que los compuestos orgánicos o inorgánicos o metales podrían unirse a la matriz y permitir ajustar la reactividad del nitruro de carbono si se desea, esto se ha realizado con anterioridad y entre

los ejemplos realizados anteriormente incluyen protonación y boro, flúor, y dopaje con azufre. La introducción de tales átomos o grupos funcionales en la matriz o superficie del nitruro de

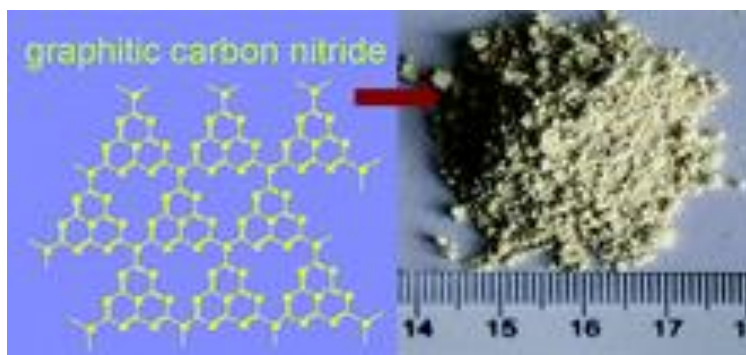


Figura 5. Estructura teórica del nitruro de carbono gráfico junto con su apariencia en la macroescala. Obtenida de Simple pyrolysis of urea into graphitic carbon nitride with recyclable adsorption and photocatalytic activity. Journal of Materials Chemistry, 2011.

carbono mejoró enormemente su rendimiento.

Cao, Low, Yu & Jaroniec (2015) analizan las principales características del material, entre las cuales destacan que debido a las fuertes interacciones de van der Waals entre las capas es químicamente estable en la mayoría de los solventes como “agua, alcoholes, *N, N*-dimetilformamida (DMF), tetrahidrofurano (THF), éter dietílico y tolueno, así como ácido acético glacial y solución acuosa de NaOH 0,1 M” (p. 2151), además es importante destacar que debido a la estructura en capas similar a la del grafito, el área de superficie específica teórica para la monocapa ideal de nitruro de carbono podría ser tan alta como $2500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Aunado a esto, se utilizan precursores simples para la síntesis del material, además de que su composición final está compuesta únicamente por carbono y nitrógeno, los cuales son dos

elementos que se encuentran con gran abundancia en la tierra, por lo que su preparación no requiere una amplia inversión, y sus propiedades pueden ajustarse mediante estrategias simples sin una alteración significativa de la composición general, su naturaleza polimérica permite el control sobre la química de la superficie mediante la modificación del nivel molecular y la ingeniería de la superficie, lo que asegura una flexibilidad suficiente de la estructura, que puede funcionalizarse como una matriz huésped de excelente compatibilidad con varias nanopartículas inorgánicas, lo que hace de este material un fotocatalizador muy prometedor para diversas aplicaciones.

Para la preparación de nitros de carbono Zhao, Z., Sun, Y., & Dong, F. (2015) afirman que pueden ser fabricados por condensación directa de precursores orgánicos que contienen nitrógeno algunos ejemplos que dan son urea, tiourea, melamina, dicianamida, cianamida e hidrocloreto de guanidina, son materiales a granel con una superficie pequeña, normalmente inferior a $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

3.5 Polimerización

La polimerización inducida por compresión de moléculas aromáticas podría proporcionar una ruta sintética viable para los nanomateriales de carbono, aunque en anteriores estudios con altas presiones solo ha podido sintetizar una variedad de materiales amorfos hidrogenados y cuando se utilizan bajas presiones se puede formar polímeros aromáticos al reaccionar en los seis carbonos del anillo para producir un nanomaterial saturado, ordenado, extendido, unidimensional (Fitzgibbons, Guthrie, Xu, Crespi, Davidowski, Cody, ... & Badding, 2015).

Hou, Hu, Narita, & Müllen, (2018) explican que el enfoque “bottom-up” está siendo altamente investigado debido a que presentan métodos de síntesis con gran precisión atómica, lo cual resulta útil para controlar las propiedades electrónicas, ópticas e incluso magnéticas para el uso del grafeno en otras aplicaciones en nanoelectrónica, optoelectrónica y espintrónica. Entre los métodos que se han utilizado para la fabricación de materiales 2D de carbono se encuentra la ciclación oxidativa tanto de superficie asistida como mediada por solución de polifenilenos semirrígidos con estructuras adecuadamente diseñadas. Los polímeros semirrígidos son una “clase de polímeros que consisten principalmente en unidades de fenileno que a menudo están sustituidos con grupos solubilizantes tales como cadenas de alquilo voluminosas y/o grupos arilo adicionales” las topologías de estos polímeros varían desde los polímeros unidimensionales como "cables" moleculares hasta bidimensionales y los dendrímeros tridimensionales. Estos polímeros totalmente conjugados pueden considerarse como los ejemplos más estrechos de nanocintas (nanoribbons en inglés) de grafeno, los cuales constituyen segmentos de grafeno casi unidimensionales con anchos menores a 100 nm y relación de aspecto mayores a 10.

A su vez, Kovacic & Koch (1963) enuncian que estructuras aromáticas como el benceno pueden sufrir procesos de polimerización para crear estructuras de mayor tamaño y con propiedades distintas a la molécula inicial, estos homopolímeros pueden ser generados por mecanismos de un solo paso que se apoyan de catalizadores metálicos como cloruro de aluminio o cloruro cúprico. No obstante, estos no son los únicos casos en los que se puede llevar a cabo la unión de moléculas aromáticas por procesos simples, pues con ayuda de cloruro de hierro se puede llevar a cabo la formación de poli(p-fenileno) con una relación molar de 1:1, esta estructura además de tener los anillos aromáticos puede contar con cloro

unido a la estructura, al igual que se promueve durante la reacción la formación de cloruro de hidrogeno y cloruro ferroso como se muestra en la figura 6.

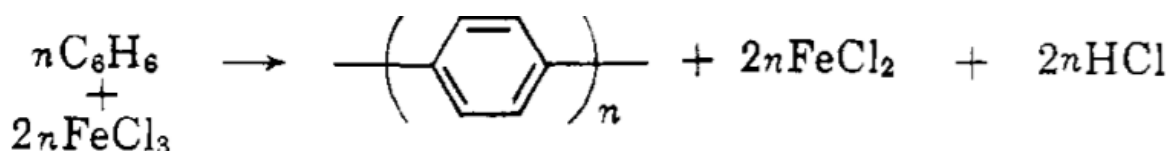


Figura 6. Mecanismo de polimerización de moléculas aromáticas como benceno utilizando catalizadores metálicos obtenido de Polymerization of Benzene to p-Polyphenyl by Ferric Chloride, The Journal of Organic Chemistry, 1963.

Esta estructura presenta un fuerte color a óxido y se explica que es fácil identificar el polímero por su insolubilidad extrema y la buena estabilidad térmica, debido a estudios basados en pirolisis y degradación oxidativa se obtuvo que se genera por esta metodología principalmente una estructura sustituida desde el enlace *para*, sin embargo debido a los estudios realizados por degradación térmica, también se indica una pequeña cantidad de irregularidades, probablemente por la ramificación o reticulación durante el proceso de polimerización, es por esto que se introduce el concepto de polimerización catiónica oxidativa para explicar el mecanismo de formación del polímero (figura 7).

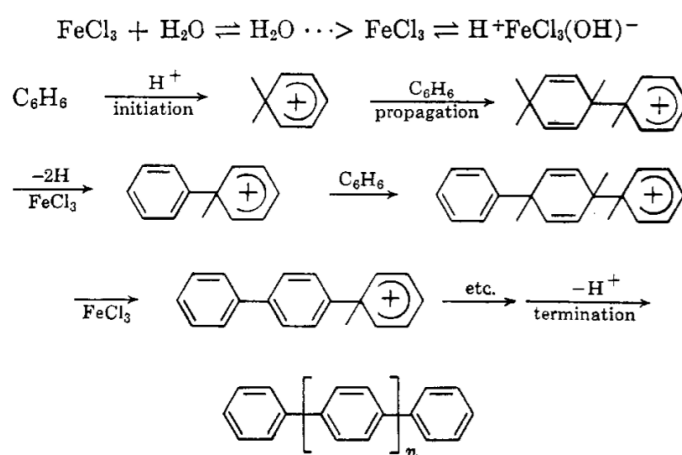


Figura 7. Mecanismo de formación del poli(p-fenileno) utilizando el cloruro ferrico como catalizador. Obtenida de Polymerization of Benzene to p-Polyphenyl by Ferric Chloride, The Journal of Organic Chemistry, 1963.

Zhang & Chen (2019) afirman que la formación del poli(para-fenileno) se debe a las interacciones de los electrones deslocalizados lo que genera que siempre exhiban comportamientos aislantes o semiconductores en su estado normal. Sin embargo, su conductividad puede aumentar en varios órdenes de magnitud con dopantes o aceptores de electrones. Esta estructura típica produce dos tipos de fuerzas contrarias, uno es la repulsión estérica entre los cuatro átomos de H vecinos, y el otro es la conjugación resultante de los electrones π deslocalizados, la competencia entre estas dos fuerzas conduce a fuertes libraciones térmicas alrededor del eje molecular largo. Sin embargo, la conformación de las moléculas individuales en condiciones ambientales es plana en promedio como se investigó en estudios previos.

3.6 Catalizadores

Los catalizadores suelen definirse como materiales que aceleran las reacciones químicas sin que estos sean consumidos durante el proceso, sin embargo, sus propiedades si se ven afectadas y por lo tanto cambian el mecanismo de reacción, sin embargo, el equilibrio de la reacción no se ve afectado (Twig, 2018).

Harris (1995) enuncia que el estudio de partículas metálicas ultrafinas, en el rango de tamaño aproximado de 1-100 nm, es importante tanto comercialmente como desde el punto de vista de la ciencia fundamental, la importancia económica de las partículas ultrafinas deriva en gran medida de su uso en catalizadores metálicos soportados, que juegan un papel esencial en la refinación de petróleo, en la industria química y en el control de la contaminación. Además de su importancia en la catálisis, las partículas metálicas finas tienen un interés científico más amplio, ya que representan un área aún poco conocida que se encuentra en el límite entre los metales a granel y los grupos moleculares.

A su vez, Kung & Ko (1996) explican que desde hace tiempo se reconoce que las propiedades de los catalizadores y los soportes del catalizador a menudo dependen de su método de preparación. Por ejemplo, la distribución de dispersión y tamaño de los cristalitas metálicos, su distribución espacial en el soporte, la homogeneidad de los componentes en un catalizador multicomponente, la porosidad, el área de superficie y la distribución del tamaño de poro de un soporte son funciones sensibles de los precursores utilizados y la temperatura y la atmósfera del tratamiento, así como otras variables de preparación, como el pH de la solución de preparación o el uso de medio acuoso u orgánico. Igualmente es importante destacar que las propiedades a enfatizar son las propiedades físicas, como el tamaño de los poros y las áreas de superficie, y la homogeneidad en muestras de múltiples componentes para el desarrollo de catalizadores, el poder explotar este tipo de propiedades abre el camino para mejorar procesos antes utilizados e inclusive abrir nuevos mercados, algunos ejemplos de esto se trata de los procesos de craqueo catalítico de hidrocarburos, óxidos estructuralmente altamente estables para uso como soporte de catalizador en convertidores de escape de automóviles y en otras condiciones extremas de temperatura y atmósfera, y membranas compactas de diámetros de poro bien controlados para su uso en reactores energéticamente eficientes o dispositivos de separación de gases.

A pesar de los distintos factores que mejoran el rendimiento de una reacción al ser empleados en su preparación los distintos tipos de catalizadores, una problemática que puede presentarse para su empleo es la desactivación de catalizadores heterogéneos, lo cual se trata de un problema omnipresente que causa la pérdida de la velocidad catalítica con el tiempo, Argyle & Bartholomew (2015) menciona que los costos para la industria por el reemplazo del catalizador y el cierre del proceso totalizan miles de millones de dólares por año. Las

escalas de tiempo para la desactivación del catalizador varían considerablemente; por ejemplo, en el caso de los catalizadores de craqueo, la mortalidad del catalizador puede ser del orden de segundos, mientras que en la síntesis de amoníaco el catalizador de hierro puede durar de 5 a 10 años. Sin embargo, es inevitable que todos los catalizadores se descompongan. Normalmente la pérdida de la efectividad se trata de un proceso bien controlado ocurre lentamente, alteraciones del proceso o la mala preparación del equipo a utilizar pueden llevar a efectos negativos, no obstante, algunas de sus consecuencias drásticas e inmediatas pueden evitarse, posponerse o incluso revertirse, esto ha llevado a investigar los mecanismos por los cuales se lleva a cabo la desactivación del catalizador, retomando el ejemplo del proceso de craqueo catalítico de hidrocarburos llevado a cabo se afirma que un catalizador sólido puede estar envenenado por cualquiera de una docena de contaminantes presentes en la alimentación. Su superficie, poros y huecos pueden ensuciarse con carbón o coque producido por reacciones de craqueo/condensación de reactivos de hidrocarburos, intermedios y/o productos. A su vez, es importante conocer el medio en el cual se va a llevar a cabo la reacción catalítica, pues resulta ser un factor que interviene con la actividad demostrada por el material, entre los escenarios que pueden ocurrir se encuentra la presencia de oxígeno o cloro en el gas de alimentación que pueda conducir a la formación de óxidos o cloruros volátiles de la fase activa, seguido del transporte en fase gaseosa desde el reactor. De manera similar, los cambios en el estado de oxidación de la fase catalítica activa pueden ser inducidos por la presencia de gases reactivos en la alimentación. Finalmente se tiene como mecanismos de desactivación se agrupan en seis categorías: envenenamiento, ensuciamiento, degradación térmica, formación y/o lixiviación de compuestos de vapor acompañados de transporte desde la superficie o partícula del catalizador, reacciones vapor-sólido y/o sólido-sólido, y desgaste/aplastamiento.

4. Metodología

4.1 Equipo utilizado

Equipo disponible en el Laboratorio de Análisis Instrumental (CI-110) y en el Laboratorio de Investigación en Nanotecnología (CI-010) de la Universidad de las Américas Puebla (UDLAP).

- Espectrofotómetro infrarrojo con transformadas de Fourier (FTIR), Agilent Cary 630.
- Espectrofotómetro de UV-Visible Varian Cary 100.
- Espectrofotómetro Raman X-Plora One, Horiba.
- Microscopio electrónico de barrido de alta resolución de emisión de campo con detector de análisis químico por espectroscopía de rayos X de energía dispersiva XFlash 6|30 (FEHRSEM-EDX).
- Lámpara UV365nm lamp (UV-A) of 15 W (UVP, B-100AP).

4.2 Reactivos

- Agua grado “High Pressure Liquid Chromatography” (HPLC).
- Melamina. $C_3H_6N_6$
- Cloruro de manganeso (II). $MnCl_2 \cdot 4 H_2O$
- Nitrógeno.
- Argón.
- Acetona. C_3H_6O
- Ácido clorhídrico. HCl 1 N
- Cloruro férrico hexahidratado. $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$
- Cloruro ferroso tetrahidratado. $FeCl_2 \cdot 4 H_2O$
- Borohidruro de sodio. $NaBH_4$

- Etanol. C_2H_5OH
- Benceno. C_6H_6
- N-hexano. C_6H_{14}
- Clorobenceno. C_6H_6Cl

Todas las sustancias y solventes fueron obtenidos de Sigma-Aldrich grado reactivo y no fueron purificados para su uso.

4.3 Procedimiento general de síntesis de grafeno y óxido de grafeno.

El grafeno y óxido de grafeno se sintetizaron por ruta química a partir de precursores simples en una interfaz líquido-líquido reportado previamente por Salvatierra, Souza, Matos, Oliveira & Zabin (2015), con ligeras modificaciones.

La síntesis del nitruro de carbono dopado con cloro se sintetizó por ruta térmica a partir de precursores simples por la descomposición térmica de la melamina y un catalizador metálico reportado previamente por Kang, Zhou, Duan, Sun, Ao, & Wang (2019), con ligeras modificaciones.

Por otra parte, para llevar a cabo la síntesis del hierro cero valente se siguió la metodología reportada por Tawfik (2013) donde se busca la reducción de cloruro de hierro (II) utilizando borohidruro de sodio, además del método de Huang y Ehrman (2007) que tiene la misma finalidad por una metodología distinta. Aunado a esto, con la metodología llevada a cabo anteriormente por Xu, Wang & Zhu (2013) se determinó la actividad fotocatalítica del sólido obtenido por la síntesis con ayuda de azul de metileno y luz visible e irradiación solar simulada.

4.4 Procedimiento

4.4.1 Ruta química.

En un matraz de bola de 50ml seco se llevó a cabo la interfaz liquido-liquido utilizando 5.0 ml de agua HPLC y 5.0 ml de solvente orgánico, en este caso se utilizó n-hexano, a este se le agrego 0.5ml de benceno y 2.0g de FeCl_3 , el sistema se dejó en agitación magnética durante 3 horas a 1000rpm y una vez transcurrido este tiempo se logra apreciar una pequeña capa gris en la interfaz por lo que se coloca 30 minutos en el ultrasonicador para incrementar el volumen de la película gris que se aprecia en la interface. Para recuperar el producto formado con ayuda de una pipeta Pasteur se remueve la fase acuosa para eliminar el exceso de Fe y se remplaza por agua HPLC nueva, este proceso se repite 10 veces.

Finalmente, para recuperar el producto se transfiere la solución a un vaso de precipitados y se coloca un sustrato de vidrio en el interior, el cual fue antes lavado con agua destilada y acetona, en este caso el sustrato se trata de un portaobjetos. En el sistema se introduce el portaobjetos intentando dejar pegada en las paredes la capa formada en el sistema para posteriormente eliminar el exceso de agua y dejar secar en el interior de una caja Petri para su posterior caracterización.

Este proceso se repitió en su totalidad únicamente sustituyendo el $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ por $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ y nanopartículas de Fe cero valente para comprobar la participación del estado de oxidación para catalizar la polimerización.

4.4.2 Ruta térmica.

En un vaso de precipitados de 50 mL se diluyen 1 mol de melamina junto con 1 mol de cloruro de manganeso tetrahidratado en agua destilada, una vez disminuida la cantidad de precipitado observable en el vaso se coloca en campana a calentar en parrilla para evaporar

el solvente a 80°C, con el paso del tiempo la solución toma un rosa pálido y deja de observarse sólido en el vaso. Una vez evaporado en su mayor parte el solvente, teniendo un volumen aproximado de 5 mL en el vaso se retira de la parrilla y de inmediato se lleva al horno de secado donde se deja evaporar el resto del agua durante toda la noche a una temperatura de 80°C. Al día siguiente, se retira el vaso de precipitado del horno donde se encuentra únicamente un sólido rosa que se raspa con ayuda de una espátula y se coloca en un mortero para llevar el sólido recuperado a un polvo fino, este se almacena en un tubo de microcentrífuga mientras se prepara el sistema para llevar a cabo la síntesis.

Por otra parte, se prepara el sistema para llevar a cabo la reacción con el uso de un horno con paso de gas inerte para poder establecer la atmósfera libre de oxígeno en el proceso. Una vez montado el sistema se procede a lavar el tubo de cuarzo que se introduce en el horno a calentar, se realiza un lavado con acetona y se deja secar a temperatura ambiente, este mismo tratamiento se realiza al bote de cuarzo en cual se colocan los reactivos una vez se seca la acetona del lavado. Este bote se introduce en el tubo el cual se sella con mangueras al paso del gas inerte con grasa de vacío y cinta de aislar, se coloca en el centro del horno el tubo con el bote en su interior y se cierra para comenzar a elevar la temperatura.

El calentamiento se establece una temperatura de 200 °C donde se dejó reposar durante 1 hora, este proceso se efectúa para eliminar toda humedad que se preserve en el sólido mientras que el segundo aumento de temperatura se realiza para descomponer la melamina y reaccione catalíticamente con el cloruro de manganeso. Transcurrida la primera hora del sistema en 200 °C se eleva nuevamente la temperatura a 800 °C, al final del sistema se coloca un burbujeador de acetona por donde pasan los gases después del calentamiento donde se deja durante dos horas para terminar la reacción.



Figura 8. Horno y tubo utilizado después del calentamiento, se puede observar la placa de alúmina con los restos carbonizados de la muestra en el centro del tubo.

Después de apagar el flujo de gas y dejar enfriar el sistema completo (figura 8), se retiran los sellos del tubo y se extrae lentamente la placa para no eliminar los productos formados en el tubo de cuarzo, se raspan del bote el sólido formado en el tubo y se almacena en un tubo de microcentrífuga, igualmente se raspa el sólido formado en el interior del tubo de cuarzo y se almacena en un tubo de microcentrífuga distinto a los sólidos del bote, se prepara para caracterización del producto y purificación.

4.4.3 Purificación del producto

Ambos sólidos resultantes de la reacción se colocan en vasos separados de precipitados distintos para lavar con HCl 1 N, los cuales se llevan nuevamente a campana a calentar en parrilla a 80 °C para eliminar el solvente y recuperar únicamente el sólido raspando el fondo del vaso de precipitados.

4.4.4 Síntesis de nanopartículas de hierro cero valente

Para llevar a cabo la síntesis se disolvieron 5.34 gramos de $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ en una mezcla 4:1 de etanol y agua donde con ayuda de un agitador magnético se disolvió en un matraz Erlenmeyer de 250 ml. Mientras tanto, en un vaso aparte de precipitados a parte se llevó a cabo la preparación de una solución 1 M de NaBH_4 , la cual consiste en 3.04 g disueltos en 100 ml de agua HPLC, esta solución se coloca en una bureta y se vertió lentamente (una gota cada dos segundos) sobre la solución preparada anteriormente de cloruro de hierro, la cual se mantuvo en agitación vigorosa durante todo el proceso, una vez terminada la adición se dejó otro diez minutos en agitación en la campana.

Una vez terminada la síntesis, con la finalidad de recuperar el producto formado se llevó a cabo una filtración al vacío, para después lavar con tres porciones de 100ml de agua desoxigenada para remover sales que pudieran estar presentes en la solución, posteriormente se llevó a cabo otros tres lavados en esta ocasión con 25 ml de etanol cada uno para eliminar el agua que pudiera quedar en las nanopartículas de hierro, finalmente la muestra se llevó al horno de vacío y se secó durante toda la noche a 323 °K.

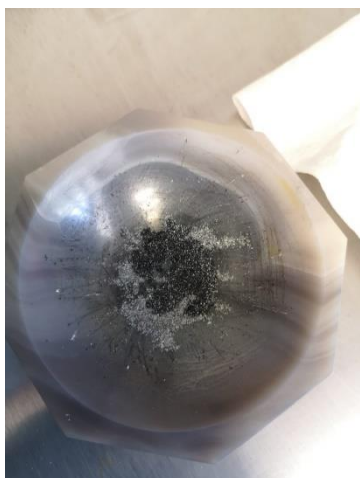


Figura 9. Nanopartículas de hierro preparadas por método de Huang y Ehrman (2007).

No obstante, para facilitar el proceso de síntesis de nanopartículas de hierro y poder producir en menor cantidad para ser utilizado tanto en ruta química como en la ruta térmica, en este caso se utilizan 0.267 g de $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ que se colocan en un mortero ágata con 0.15 g de Na_4HBr los cuales se muelen juntos para hacer reaccionar y reducir el hierro, el cual tiene un cambio de color de verde a negro intenso (figura 9), una vez terminado este paso se realizan dos lavados con agua destilada para eliminar el exceso de boratos presentes en el mortero,

finalmente se hace un último lavado con etanol para eliminar toda impureza presente, con ayuda de un imán recupera el sólido negro y se coloca en un tubo de microcentrífuga, con esto se pudo comparar la actividad magnética del material sintetizado.

4.4.5 Análisis de la actividad fotocatalítica.

Para analizar la actividad fotocatalítica del material grafítico se prepara una solución de azul de metileno de concentración 0.09 mM de 25 mL que se le agregaron 2.5 mg de fotocatalizador, esta solución se agito en oscuridad por 20 minutos para tener completamente homogénea la solución. Como primera prueba se utiliza la solución en oscuridad con ambos materiales sintetizados, posteriormente se prepara la misma solución, pero expuesta a radiación UV de una lampara.

Se tomaron alícuotas cada 15 minutos para medir la capacidad del fotocatalizador de degradar el azul de metileno, una vez concluida la toma de alícuotas se centrifugaron para retirar de la suspensión toda nanopartícula que pudo ser sustraída en conjunto con la muestra, para llevar a cabo el análisis se utilizó un espectrofotómetro de UV-Visible para medir la intensidad de absorción y compararla con el tiempo de exposición a la radiación. Es importante tomar la concentración inicial de la solución antes de colocar el material fotocatalítico, pues con esto se comprueba todo cambio que genere en la concentración inicial por fuerzas de atracción o adsorción que pueda ocurrir por la gran área superficial del material y no por su actividad fotocatalítica, por lo que se realizó esta prueba en completa oscuridad y posteriormente se realizó el experimento con exposición a luz.

5. Resultados y discusión.

5.1 Ruta química.

El método de ruta química tenía como resultado una solución de dos colores, un parte acuosa con un fuerte color naranja por el óxido de hierro disuelto en el agua, mientras que la parte orgánica presenta la misma decoloración que antes de llevar a cabo la reacción, y en el centro donde se forma la bifase se puede observar un sólido flotando en el medio, este no se observó al terminar directamente la agitación, se tiene que dejar reposar un tiempo la solución para poder observar este cambio en la bifase (figura 10). Para la recuperación para la caracterización del material se retiró la fase acuosa de la solución conservando una parte para no perder la bifase y se cambió por agua destilada nueva, con un portaobjetos limpio se intentó adherir a la superficie la mayor cantidad de material formado, sin embargo, este se pierde muy fácil por lo que la cantidad recuperada es muy poca. Debido a la poca formación del producto que es muy difícil llevar a cabo la



Figura 10. Sistema bifásico de hexano y agua después de la agitación.

caracterización, por lo que se buscó modificar la técnica para incrementar el porcentaje de producto formado y recuperable, en este caso se tuvieron dos enfoques, el cambio del estado de oxidación en el cual se encuentra el catalizador utilizado, esto se realiza con la sustitución del cloruro férrico hexahidratado por cloruro ferroso tetrahidratado, en este caso se utilizaron las mismas proporciones en molaridad que en el experimento anterior, se espera que debido al cambio del estado de oxidación del hierro este pueda romper más fácil la estructura aromática del benceno y polimerice de manera más efectiva que utilizando hierro Fe^{3+} .

No obstante, cuando se realizó el experimento con el Fe^{2+} no se observó un cambio significativo en la porción de producto obtenido, únicamente se observa el sólido ligeramente

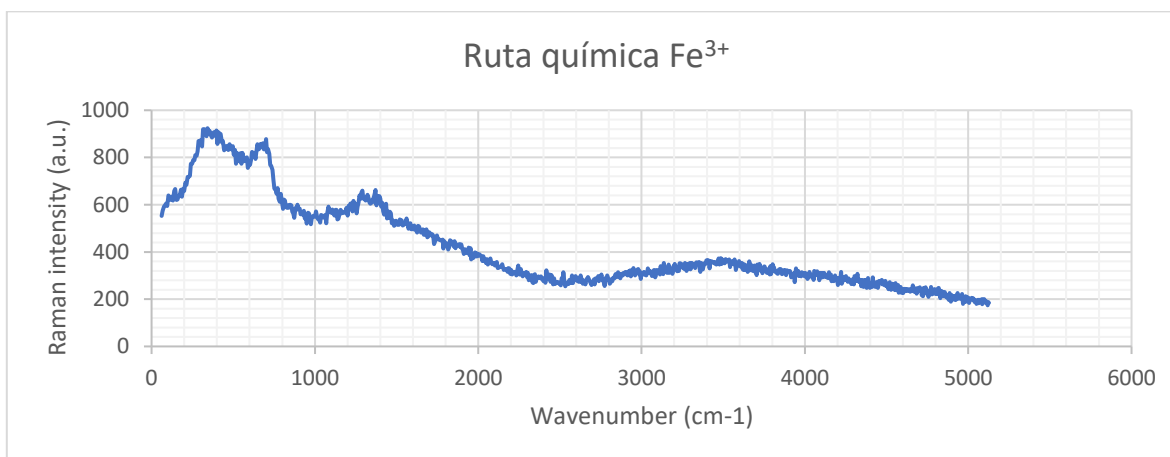
más denso suspendido entre ambas soluciones y el exceso de Fe en la fase acuosa (figura 11), el proceso para recuperar el producto formado en la solución fue el mismo que en el proceso pasado con ayuda de un portaobjetos limpio y la solución en un vaso de precipitados se



Figura 11. Sistema formado por agua y hexano para la polimerización de benceno a base de Fe^{2+} .

eliminó el exceso de Fe con ayuda de una pipeta Pasteur y se recolectó el sólido obtenido por agitación. Ambos productos obtenidos por Fe^{3+} y Fe^{2+} fueron caracterizados por espectroscopía Raman, no obstante, ambos productos carecían de las bandas características del grafeno y únicamente se observa una banda amplia que cubre todo el espectro, esta banda puede tratarse de una fuerte contaminación por el material donde está soportado el producto, en este caso el portaobjetos, o inclusive que el óxido de hierro presente en la solución no permite la

caracterización correcta del producto. Es importante denotar que, a diferencia de las primeras pruebas con hierro Fe^{3+} el volumen que se produce incremento, aun cuando este no fue suficiente para realizar una caracterización, por lo que se procedió a realizar las pruebas con Fe^0 .



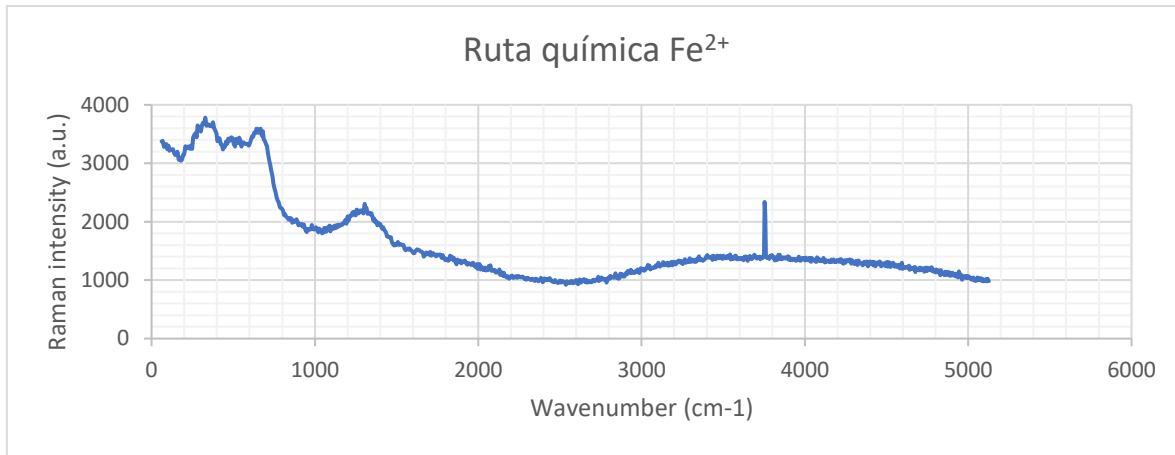


Figura 12. Espectroscopía Raman del sólido obtenido por ruta térmica.

En este caso se puede observar que hay 3 picos marcados de manera intensa, alrededor de 383, 690 y en 1,300 cm^{-1} , estos picos no concuerdan con el espectro usual del grafeno que presenta bandas en 1,500 y 2,600 cm^{-1} por lo que se descarta la posibilidad de un material grafitico, no obstante los picos presentes no coinciden con el espectro Raman del benceno, ciclohexano y hierro puro lo cual indica que el sistema si presentó una transformación, sumado a esto los picos observados son constantes en las distintas muestras analizadas, por

lo que se puede determinar la identidad del material obtenido comparándolo con los reportados antes en la literatura. En este caso, Colombari (2011) demuestra que al realizar el espectro de distintos compuestos que tienen como base Fe este se puede unir a distintos iones y formar compuestos (figura 13), entre estos se encuentra β -

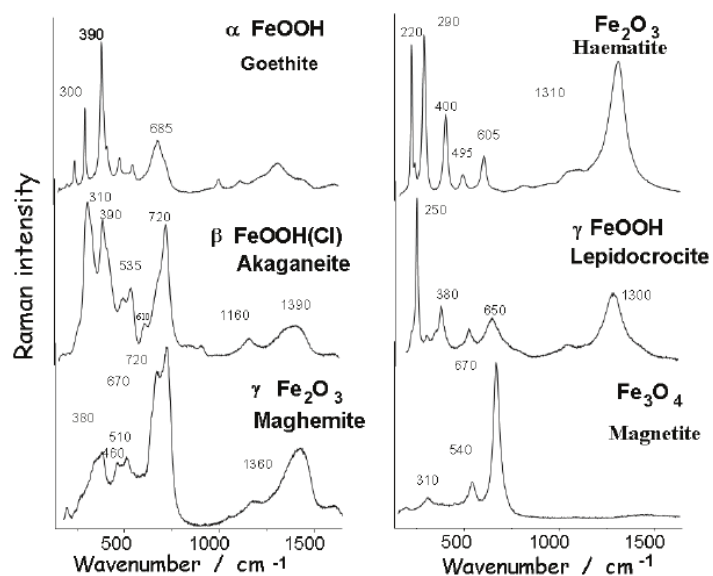


Figura 13. Raman del hierro observado en películas de corrosión. Obtenida de Potential and drawbacks of Raman (micro) spectrometry for the understanding of iron and steel corrosion. INTECH Open Access Publisher, 2011.

FeOOH(Cl) la cual al realizar los espectros de Raman coinciden con las bandas mostradas y su composición es por Fe unido a oxígeno, iones OH y enlazado a cloro, los cuales son elementos presentes en el sistema.

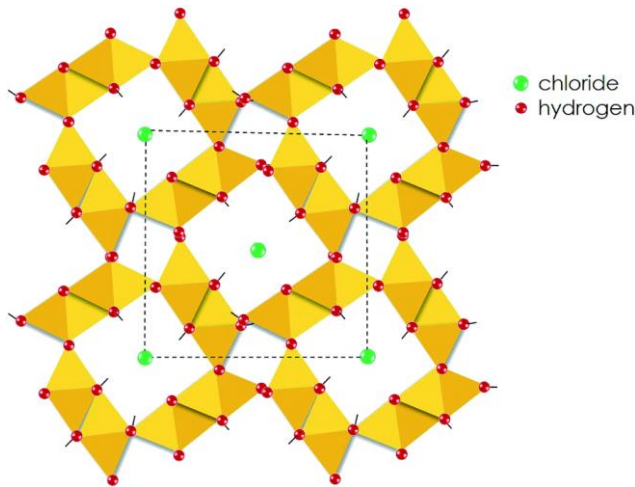


Figura 14. Estructura cristalina de β -FeOOH(Cl). Obtenida de Bromate removal by Fe (II)-akaganeite (β -FeOOH) modified red mud granule material. RSC advances, 2016.

Este material en la macroescala se trata de un sólido con un fuerte color amarillo con gris el cual por su forma cristalina puede crecer de manera laminar, lo cual coincide con el material laminar que se puede observar por medio de microscopía, esto se debe a que el cloro forma enlaces entre los átomos de hierro como se puede observar en la

figura 14.

Durante la síntesis de nanopartículas de hierro por el método de Tawfik (2013) se obtuvo un sólido ligero con un fuerte color negro el cual presentaba características magnéticas, no obstante antes de utilizarlo para la síntesis por ruta química se llevó a cabo su caracterización por SEM, en este momento se denota que el crecimiento de las partículas no era de nanopartículas de hierro sino en forma de estructuras tubulares como se puede observar en la figura 15, aun con este hallazgo se realizó la

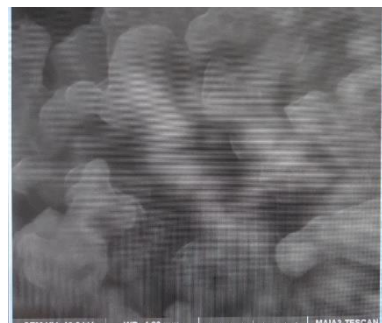


Figura 15. Nanopartículas de hierro obtenidas por el método de Tawfik (2013) observadas a través de SEM.

prueba química para ver efecto tenía en la formación del material, sin embargo después de llevar a cabo la síntesis se encontró que no se apreciaba ningún cambio en el sistema bifásico,

esto llevo a cambiar el método de síntesis de las nanopartículas de hierro y usar directamente las que se producen en el mortero de ágata (figura 17) por el método de Huang y Ehrman (2007), además de producir en menor cantidad y poder prepararlas momentos antes de utilizarlas para la síntesis sin tener que almacenarlas con riesgo a que se oxiden y pierdan sus propiedades.

Una vez caracterizadas las nanopartículas de hierro se preparó un sistema de ruta química para producir material laminar gráfitico, en este caso se utilizó un matraz de bola de

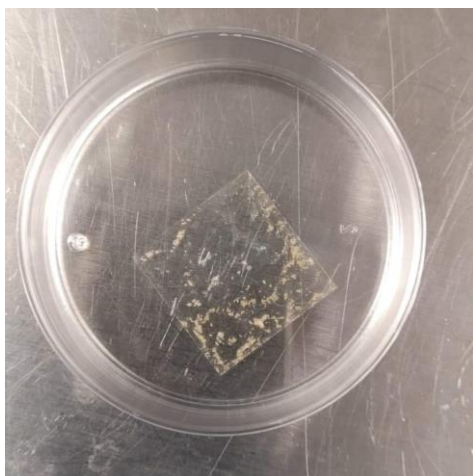


Figura 16. Solido recuperado del sistema bifásico con benceno.

50 ml en el cual se añadieron 50 ml de n-hexano y 5 ml de agua destilada para crear la bifase además de 500 μ l de benceno para hacerlo reaccionar con el catalizador metálico, en este caso las nanopartículas de hierro. El sistema después de pasar un día completo en agitación se sónico durante 30 minutos y se deja precipitar el resto del hierro presente en la solución, se observaba una pequeña capa extra en la bifase color

gris casi transparente la cual se recuperó como se mencionó en la metodología con ayuda de un portaobjetos. El sólido obtenido se queda adherido a la superficie del portaobjeto y presenta una coloración blanca (figura 16) el cual se caracterizó por medio de espectroscopía Raman. El resultado de este método de caracterización dio como resultado una amplia banda que cubre la mayor parte del espectro, lo que determina que no se trata de un material gráfitico o este se encuentra en una

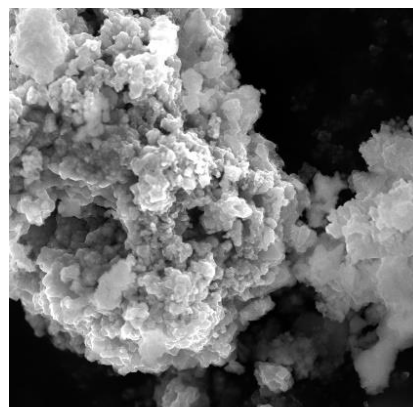


Figura 17. Nanopartículas de hierro obtenidas por el método de Huang y Ehrman (2007) observadas en el SEM.

estructura que no es regular, pues mientras se calibra el microscopio se pueden observar áreas más oscuras que tienen un espectro similar al que tiene el carbono, aunque las bandas se notan desplazadas y hay una banda muy marcada un poco antes de los 3,100 cm^{-1} . Aunado a esto, las imágenes obtenidas no son periódicas y variando del punto enfocado con el equipo las bandas pueden cambiar fuertemente.

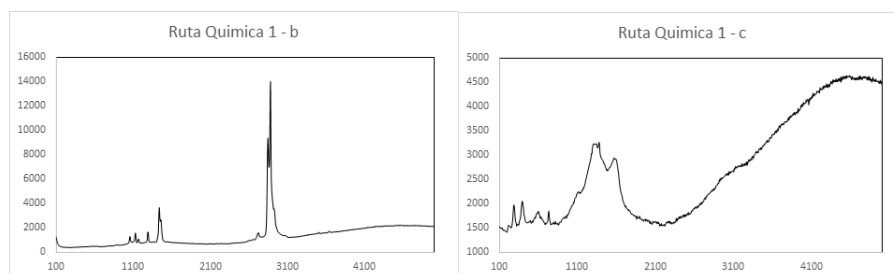


Figura 18. Espectros Raman obtenidos de la ruta química después de ser recuperado el producto en distintos puntos.

Debido a que se ha visto favorecida la formación de complejos de Fe y óxidos sobre la polimerización del benceno para su transformación a grafeno y la incapacidad para llegar a la energía de activación para generar el rompimiento del anillo aromático sin tener que aumentar la temperatura, pues esto traería consigo desventajas como la volatilización de los reactivos como el n-hexano y el mismo benceno o un aumento en los costos de producción como ocurre con métodos de producción como el CVD, es por esto que se decidió cambiar

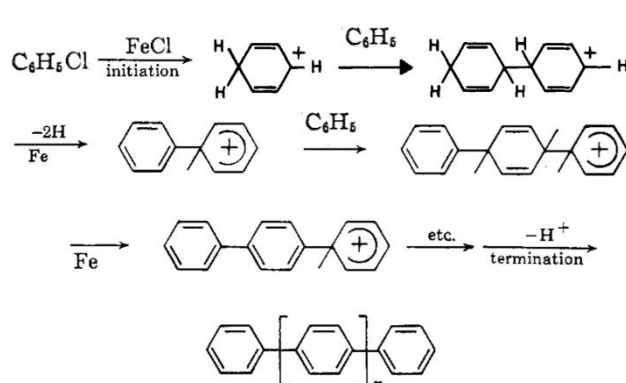


Figura 19. Formación de red polimérica a partir del clorobenceno y hierro cero valente.

el compuesto aromático utilizado de benceno a clorobenceno, el cual tiene el anillo bencénico para poder realizar la polimerización hacia una estructura gráfica pero facilitando este proceso por la participación del cloro que tiene una buena labilidad que a comparación del

hidrogeno, este presenta un mayor tamaño, por lo que en conjunto con un catalizador nanoestructurado facilitaría el proceso de polimerización (figura 19), es por esto que se preservó el sistema utilizado con el benceno y únicamente sustituyéndolo por clorobenceno.

Para la primera síntesis se dejó reaccionar durante 3 horas con el clorobenceno y el catalizador metálico, el sistema presentó una fuerte coloración oscura, como se aprecia en la figura 20 después de la agitación aún preservaba esa fuerte coloración, por lo que se dejó reposar para observar la presencia de sólidos metálicos y la formación de una capa

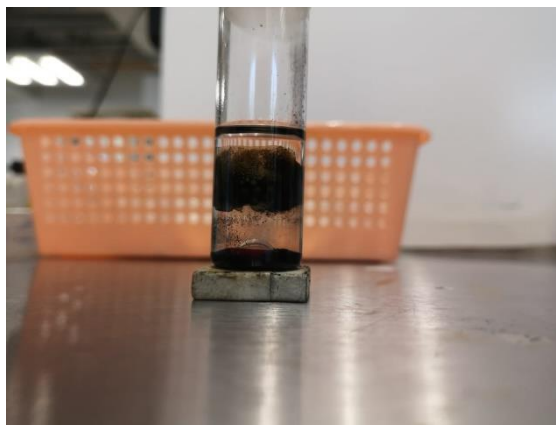


Figura 20. Sistema bifásico utilizando como precursor clorobenceno después de la agitación.

en la bifase. En este caso se observan una gran cantidad de burbujas en la bifase y el hierro nanoestructurado que precipita, para evitar el movimiento al recuperar el sólido oscuro de la bifase se retiene en el fondo con ayuda de un imán, se recuperó un sólido oscuro que al dejar secar presentaba una ligera coloración amarilla o naranja, parecido a la presencia de óxidos. Una característica importante que presentaba este sólido es la actividad magnética aun cuando no presenta la misma densidad que el óxido de hierro, pues este no se ve atraído hacia el fondo del vaso cuando interactúa con el campo magnético. En este caso se observa un aumento en la cantidad de sólido formado y que pudo ser recuperado para caracterizar por espectroscopía Raman (figura 21).

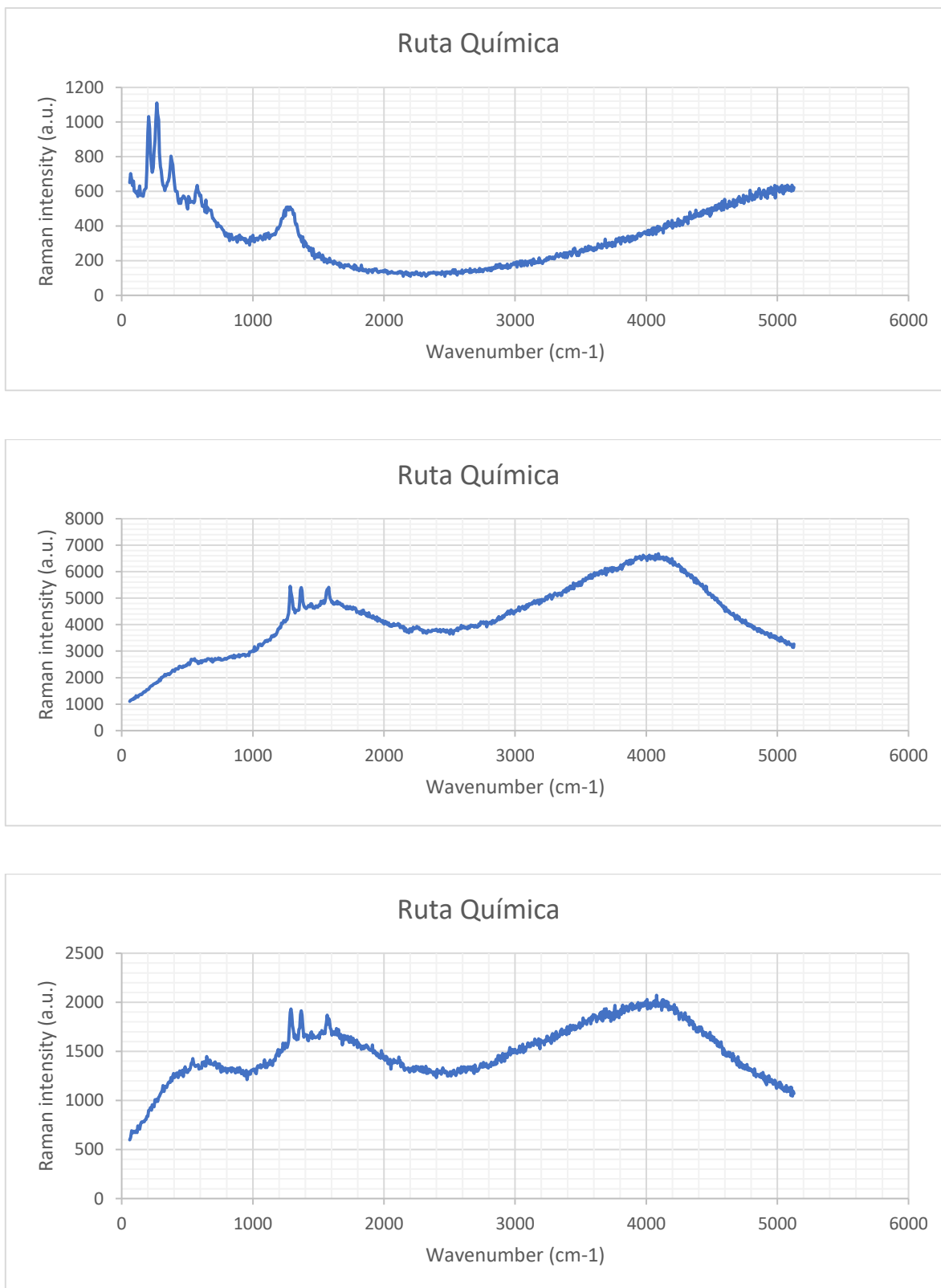


Figura 21. Espectros Raman obtenidos posterior a síntesis térmica sustituyendo el benceno por clorobenceno.

En este caso se pudo observar la presencia de dos hombros principales después de $1,000\text{ cm}^{-1}$ y después de $3,000\text{ cm}^{-1}$, lo cual denota una estructura uniforme, sin embargo, se tienen ciertos picos característicos que denotan la presencia de óxidos de hierro que tienen bandas en $1,300\text{ cm}^{-1}$, $1,400\text{ cm}^{-1}$ y $1,600\text{ cm}^{-1}$ que retomando el trabajo realizado por Colombari (2011) podría deberse a especies como hematita, maghemita (Fe_2O_3).

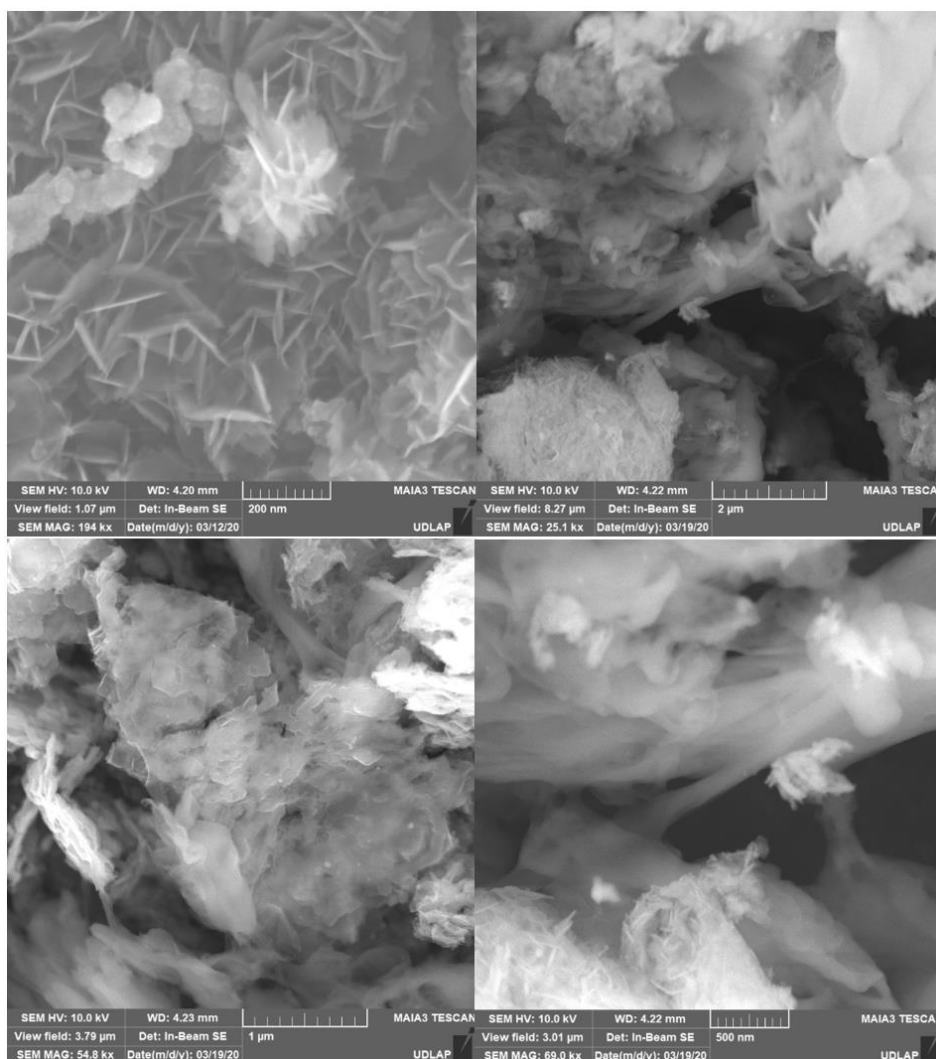


Figura 22. Imágenes SEM después de realizar la síntesis por ruta química usando clorobenceno y nanopartículas de hierro.

Pese a esto, al realizar microscopía SEM (figura 22) se encontró que el material cuenta con características laminares, en los cuales se pueden ver soportados los óxidos de hierro y

restos de nanopartículas del catalizador, por lo que se puede encontrar que estos no son los productos mayoritarios sino que se forma un material laminar el cual puede estar formado de carbono procedente del precursor aromático, la formación de este material laminar se ve afectada por las interacciones de los electrones π de los anillos. Con respecto al trabajo realizado por Huang, K. C., & Ehrman, S. H. (2007) realizan micrografías de las nanopartículas en las que se pueden observar estructuras similares a las obtenidas en el sistema bifásico después de ser sometido al proceso de agitación con el agente catalizador, mientras que la estructura laminar que se logra apreciar en el fondo de la micrografía tiene una morfología similar al *crumpled graphene* que se trata de una característica de los materiales 2D, de acuerdo con el trabajo realizado por Deng & Berry (2016) los nanomateriales 2D exhiben corrugaciones superficiales que pueden observarse como arrugas, ondulaciones y pliegues, esto suele presentarse en casos donde los materiales vibraciones

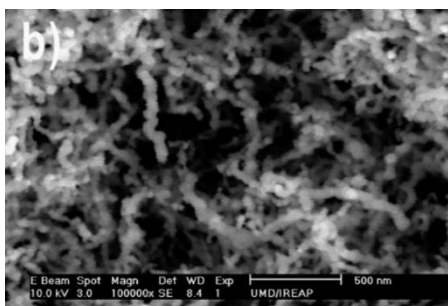


Figura 23. Nanopartículas de hierro observadas a través de SEM por el método de Huang & Ehrman. Obtenido de Synthesis of Iron Nanoparticles via Chemical Reduction with Palladium Ion Seeds. Langmuir, 2007.

térmicas, las inestabilidades de los bordes, las interacciones termodinámicamente inestables (interatómicas), la deformación en los cristales 2D, la contracción térmica, las dislocaciones, el atrapamiento de solventes, la relajación previa del sustrato, el anclaje de la superficie y la alta tensión de la superficie del solvente durante la transferencia. En este caso, aun cuando no se trata de una estructura laminar gráfica y

tenga naturaleza orgánica podría verse favorecido el crecimiento de esta estructura corrugada por una gran cantidad de defectos formados al polimerizar el clorobenceno sumado al posible atrapamiento de solventes y catalizador metálico que se observan en la superficie (figura 23).

Las características de este material una vez retirado de la solución igualmente corresponden con las características físicas típicas del poli(p-fenileno) como el fuerte color oxidado en macroescala y la estructura laminar plana que se observa en las microscopías, debido a la presencia del Fe presente por el catalizador metálico es que se puede promover la oxidación para formar a través de los electrones π del benceno y del clorobenceno la estructura laminar que atrapa en su interior los óxidos del catalizador resultantes del proceso.

5.2 Ruta térmica.

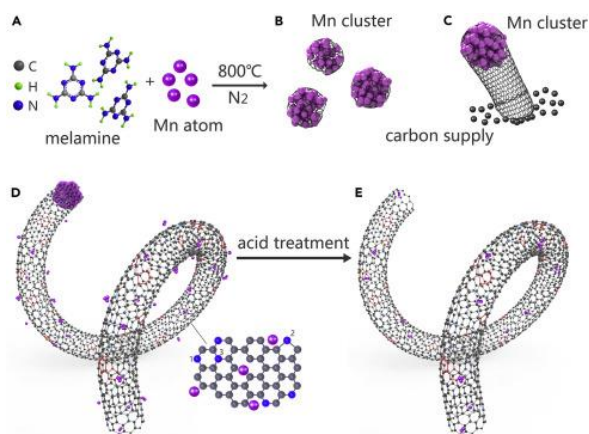


Figura 24. Estructuras helicoidales obtenidas a partir de la pirolisis de melamina. Obtenida de Degradation of cosmetic microplastics via functionalized carbon nanosprings. Matter, 2019.

Para llevar a cabo la primera síntesis térmica se utilizó como gas inerte nitrógeno que se mantuvo en un flujo constante dentro del sistema, posterior a realizar la síntesis se recuperaron dos sólidos, uno color negro que se encontró adherido a la placa, donde se colocaron los reactivos antes de realizar el calentamiento y otro adherido a las paredes del tubo en el extremo posterior al horno, este presentó una fuerte coloración blanca amarillenta, en ambos casos se rasparon con ayuda de una espátula y se colocaron en cajas Petri para su posterior caracterización. La molécula esperada durante la síntesis se trata de una estructura helicoidal compuesta principalmente de carbono, nitrógeno y nanopartículas de manganeso que pudieran catalizar la oxidación de microcontaminantes presentes en las aguas, similar a los nanotubos de carbono, como se muestra en la figura 24.

Para llevar a cabo la primera síntesis térmica se utilizó como gas inerte nitrógeno que se mantuvo en un flujo constante dentro del sistema, posterior a realizar la síntesis se recuperaron dos sólidos, uno color negro que se encontró adherido a la placa, donde se colocaron los reactivos antes de realizar el calentamiento y otro adherido a las paredes del tubo en el extremo posterior al horno, este

El proceso de purificación se realizó en ambos sólidos, cada uno se colocó en HCl 1N donde se solubilizo el sólido blanco rápidamente, lo que demuestra una estructura polar, una vez que se evaporó completamente el HCl en parrilla se recuperó nuevamente el sólido blanco. Por otro lado, el sólido oscuro recuperado de la placa no se observa que se solubilizara en el ácido, pero se perdió una gran cantidad de producto, esto indica que este producto se trata de una molécula no polar.

No obstante, al realizar pruebas de microscopía, en este caso con ayuda de un microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés), se pudo contrastar con ambos sólidos, la estructura reportada en la literatura con anterioridad como se puede observar en la figura 25 donde además se puede constatar que el crecimiento en ambos

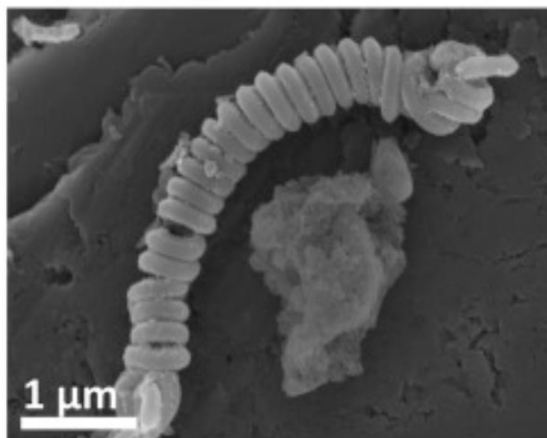


Figura 25. Imagen SEM de Mn @ NCNTs-800. Obtenida de Degradation of cosmetic microplastics via functionalized carbon nanosprings. Matter, 2019.

casos fue distinto, pues aun cuando se pueden apreciar ciertos ejemplos de estructuras tubulares (figura 26) en ambos sólidos, estas se encuentran en menor medida, la mayor parte de las moléculas se tratan de estructuras completamente laminares planas que tienen los

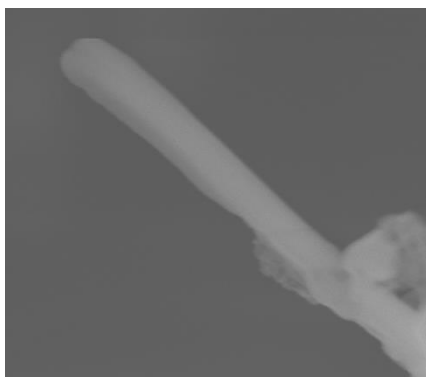


Figura 26. Imagen SEM de estructura tubular formada durante la síntesis a 800 °C en el tubo de cuarzo.

mismos elementos que los nanotubos de carbono dopados de nanopartículas de manganeso que se pueden apreciar en la figura 27, no obstante se puede constatar una diferencia en la composición del sólido amarillo, la estructura cuenta con una gran cantidad de defectos los cuales habían adherido moléculas de cloro y se habían

incorporado a la red, estas moléculas podían tener dos lugares de procedencia, durante el proceso de catálisis a 800 °C inducidos por el cloruro de manganeso o posterior a la síntesis, la estructura laminar podría contar con defectos que pueden formar enlaces y durante la purificación desplazaron el hidrogeno del HCl y se unió a la estructura gráfitica. Otro punto que destacar es la presencia de otras estructuras obtenidas en los residuos en la placa que no se encontraron en

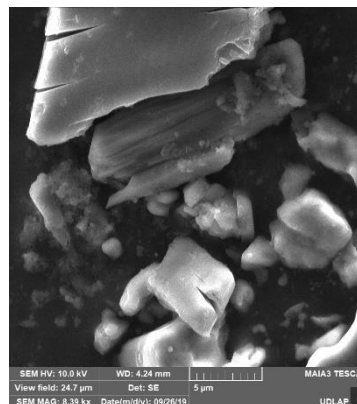


Figura 27. Estructuras laminares encontradas en el tubo de cuarzo después de la síntesis a 800 °C.

el sólido del tubo, se tratan de pequeñas nanopartículas de manganeso parcialmente oxidadas, estas no se observaron en igual cantidad que en la primera caracterización por SEM por la pérdida de material grafitizado debido a la purificación realizada con ayuda de HCl, durante la segunda caracterización se pudo constatar la presencia de estas nanopartículas unidas a la estructura laminar, esto indica que los reactivos cercanos al catalizador metálico tienden a transformarse en un material gráfitico de mejor manera que aquellos que son acarreados por el gas inerte que al contrario para eliminar los excesos de energía provocados por la salida de grupos aminos compiten entre la polimerización y las moléculas de cloro que se encuentran en el medio.

Durante la caracterización por SEM se observó el comportamiento del material cuando se somete a una fuente directa de electrones y su correspondiente calentamiento por la conducción, pues al enfocar el rayo de electrones en un punto específico de la red de átomos se podía observar la deformación de la pared del material con el paso del tiempo, se trata de un cambio ligeramente rápido que no se observaba al radiar con electrones directamente en una muestra tratada de igual forma de melamina en estado puro, lo que indica

la perfecta conducción de electrones sobre el material pero una mala estabilidad térmica, lo cual se debe tomar en cuenta si se busca utilizar este material para aplicaciones electroquímicas o que requieran de una conducción de electrones a temperaturas no tan reducidas que puedan mantener el material estable por largas aplicaciones de tiempo.

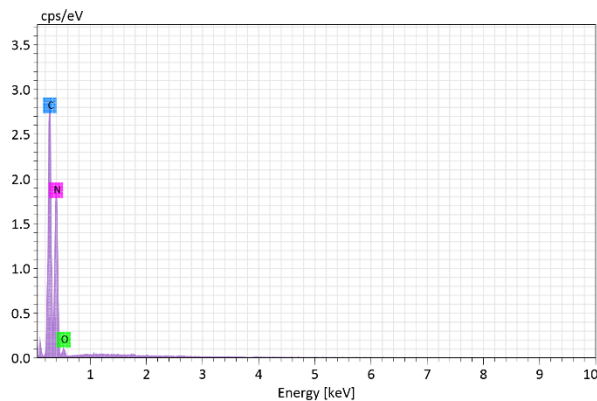


Figura 28. Análisis por método de EDX de la melamina en estado puro.

Para poder determinar los elementos presentes en ambas estructuras se llevó a cabo un análisis apoyado de un espectrómetro de fluorescencia. Los resultados de este análisis dieron dos composiciones similares, pero con ciertas diferencias en la naturaleza de los

elementos, lo que sustenta la hipótesis sobre el comportamiento del catalizador y los demás reactivos planteadas antes, e igualmente se pudo hacer un contraste con la melamina pura y determinar que no presenta algún componente externo que pudiera intervenir en la reacción. En el caso de la melamina pura se detectaron distintas concentraciones de Cl, N, O únicamente como se muestra en la figura 28, mientras que al realizar el análisis del material adherido a las paredes del tubo de cuarzo se encontraron además de los elementos presentes en la melamina altas concentraciones de Cl y en mucho menor proporción Mn, aun cuando esta muestra ya había sido purificada, esto se demuestra en la figura 29 denotando la intercalación del cloro en la estructura.

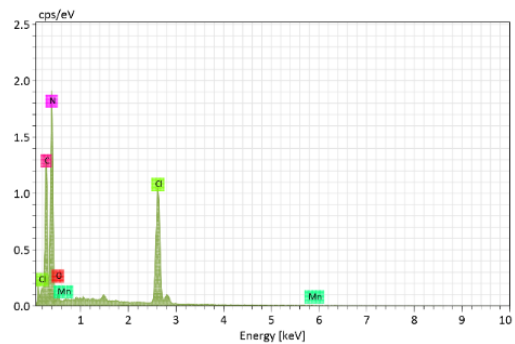


Figura 29. Análisis por EDX de producto adherido a las paredes del tubo después de tratamiento térmico y purificación.

Para aclarar la proveniencia de estos enlaces C-Cl y evitar la pérdida del producto, en la segunda síntesis se realizaron las pruebas de caracterización antes de llevar a cabo la purificación. Durante la segunda síntesis se llevó a cabo el mismo proceso con las mismas cantidades que en el primer intento, pese a esto, se cambió el gas inerte utilizado, en lugar de utilizar nitrógeno se llevó a cabo la síntesis con argón, el cual no ocasiono ningún cambio en el producto, al igual que en el proceso anterior se obtuvieron dos sólidos con colores negro y amarillo/blanco respectivamente, al igual que la acetona del burbujeador presentó coloración blanco, lo que indicaría que producto fue acarreado por el gas y terminó en la acetona.

Igualmente se procedió a caracterizar ambos productos y se encontró que efectivamente, al igual que en el anterior proceso, se presenta una estructura laminar 2D y no helicoidal, además de encontrar que las moléculas de cloro se encontraban unidas a la red del nitruro de carbono, esto ayudó a determinar que el Cl se unía desde la síntesis proveniente del cloruro de manganeso y no del proceso de purificación, esto indica que debido a que el experimento se lleva a cabo con ayuda de un flujo de gas inerte y no en una atmósfera estática, el mecanismo que ocurre y debido al cual no se produce la formación de los nanotubos puede provenir de la melamina descomponiéndose por las altas temperaturas y libera los grupos amino que activan la polimerización, sin embargo, estos sitios que pueden formar nuevos enlaces no son las únicas moléculas libres en el sistema, el cloro presente por el catalizador en el sistema pasiva estos sitios activos al unirse a la red, mientras que la parte más cercana al manganeso se cataliza de manera más rápida propiciando la grafitización, aun con este mecanismo se encuentran distintas concentraciones de cloro en ambas estructuras, esto nos lleva a dos principales cuestiones, conocer las propiedades para la fotocátalisis del material laminar obtenido dopado de cloro y cambiar la naturaleza del catalizador de la síntesis, una

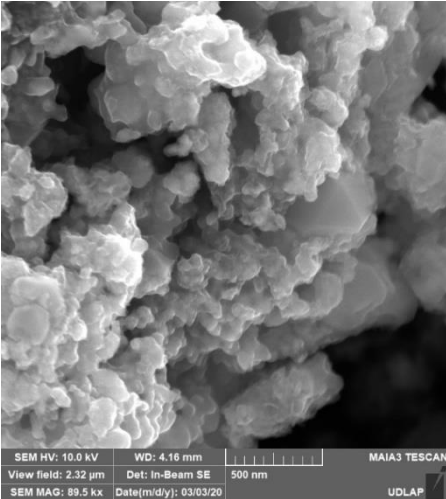


Figura 30. Estructuras de las nanopartículas de hierro obtenidas por el método de Huang y Ehrman (2007) observadas a través del SEM.

opción viable para este proceso se trata de sustituir el cloruro de manganeso utilizado para formar nanopartículas de manganeso y así eliminar la fuente de cloro que genera el dopaje del material por otro catalizador metálico, en este caso se decidió sintetizar directamente nanopartículas de hierro (figura 30) en estado sólido por el método de reducción de borohidruro de sodio reportada por Huang y Ehrman (2007) y una vez preparadas llevar a cabo la síntesis de nitruros de carbono combinando las nanopartículas de hierro con la melamina y sometiéndolas a las altas temperaturas.

Es importante destacar si la estructura cuenta con otros grupos funcionales unidos a la superficie, como en el caso del óxido de grafeno e inclusive conocer si se tratan ambos productos obtenidos de estructuras gráficas o se trata únicamente de los grupos que se volatilizan en el medio fácilmente los que están formando una capa laminar, en este caso se comprobaron por medio de espectros IR de la materia prima antes del proceso, el catalizador metálico utilizado en ambos procesos y espectros de ambos productos obtenidos después del tratamiento térmico.

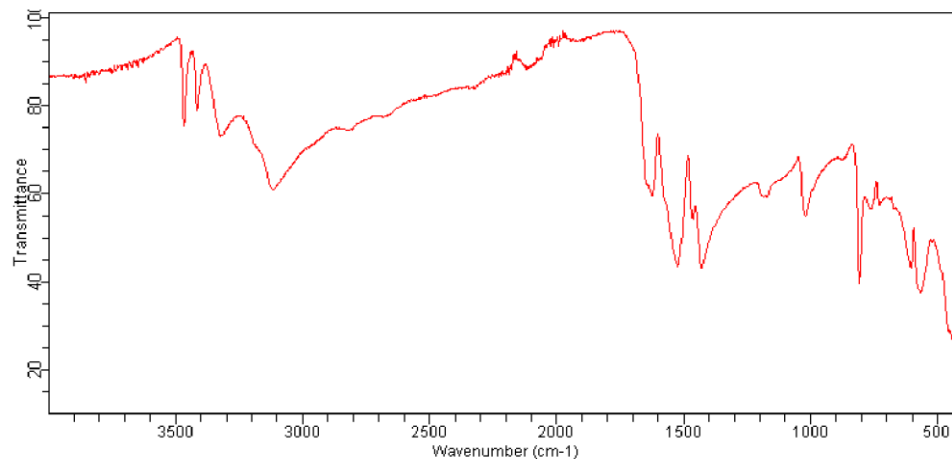


Figura 31. Espectroscopia IR de la melamina antes de someterse a tratamiento térmico.

En el espectro de la melamina (figura 31) podemos observar como punto importante la presencia de los grupos amino entre 3400, y 3,350 por los estiramientos simétricos y asimétricos, seguido del pico ancho en 3,100 que al comparar con los pares de picos entre 1,550 y 1,610 además de 900 y 650 comprueban que la molécula de melamina se trata de un compuesto aromático.

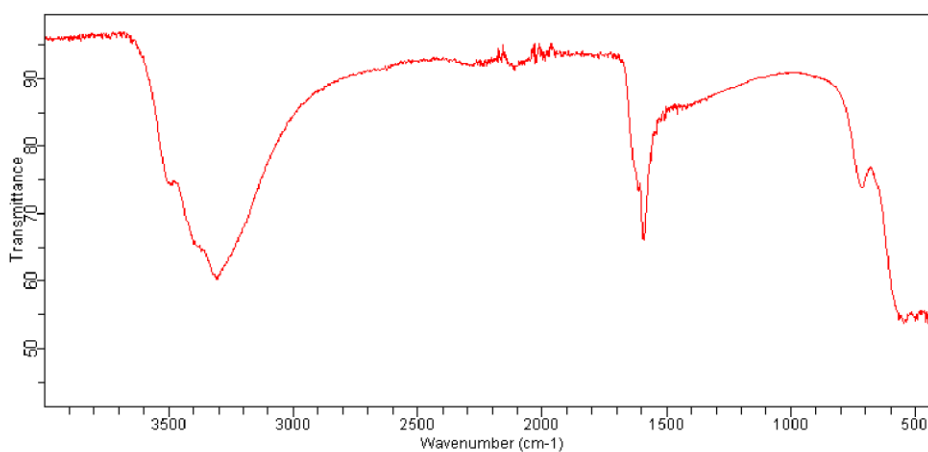


Figura 32. Espectroscopía IR cloruro de manganeso tetrahidratado antes de someterse al proceso térmico.

Este espectro de la figura 32 se trata del cloruro de manganeso, el cual se tiene tetrahidratado lo cual explica la fuerte banda después de los 3000 cm⁻¹, fuera de eso la única

señal es un pico mediano arriba de $1,600\text{ cm}^{-1}$ el cual puede deberse a la flexión del grupo OH.

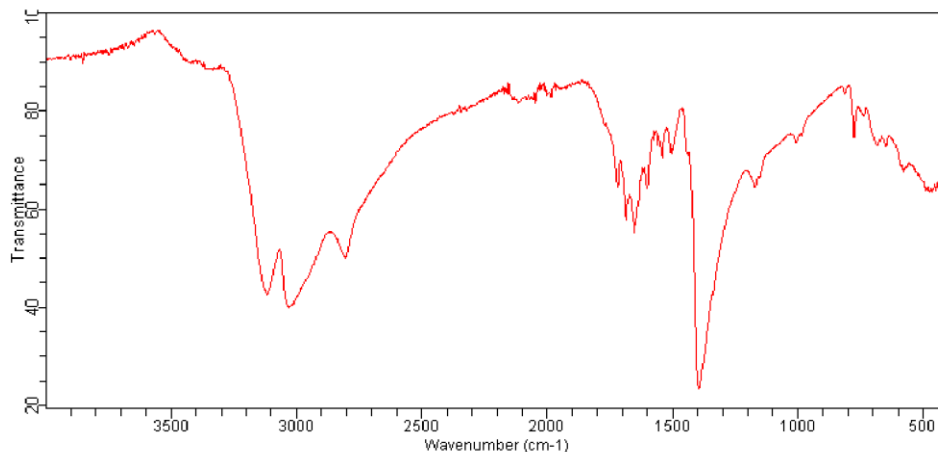


Figura 33. Espectroscopía IR sólido blanco obtenido después de realizar el tratamiento térmico.

El primero producto caracterizado se trata del sólido blanco unido al tubo el cual después de ser recuperado se procedió a realizar el espectro IR (figura 33) con el cual se pueden observar 2 principales picos entre $3,100\text{ cm}^{-1}$ y $3,000\text{ cm}^{-1}$ los cuales provienen de insaturaciones aromáticas o presencia de alquenos, debido a que se encuentra otro pico cercano a $1,680\text{ cm}^{-1}$ debe tratarse de un alqueno formado por la salida de los grupos amino, otra señal se puede observar en aproximadamente $2,800\text{ cm}^{-1}$ el cual corresponde a grupos CH_2 y debido a su fuerte banda en $1,400\text{ cm}^{-1}$ se tienen una gran cantidad de grupos $-\text{CH}_2-\text{N}^+$ los cuales serían los grupos nitro que perdieron los hidrógenos por las altas temperaturas, se propició la ruptura del anillo aromático pero no se realizó la polimerización en su totalidad.

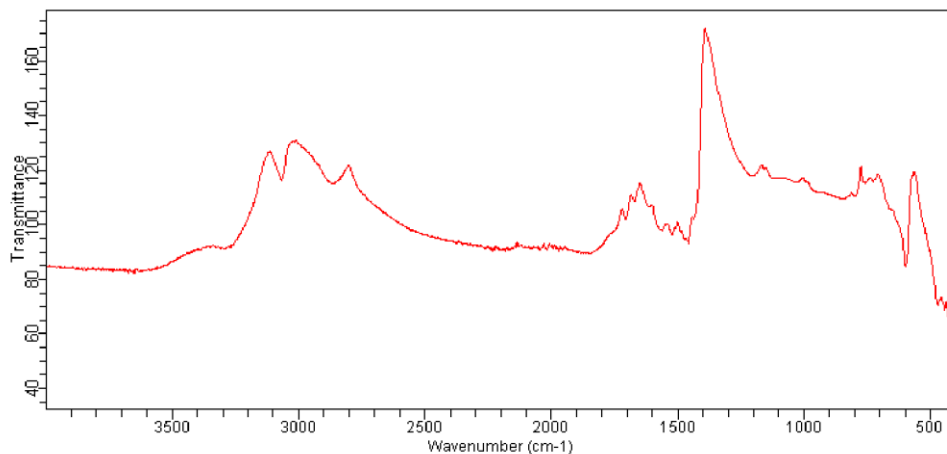


Figura 34. Espectro de IR de la muestra después de realizar el tratamiento térmico.

Finalmente, se realizó el espectro de IR (figura 34) de la muestra obtenida en la superficie de la placa la cual presenta un fuerte color negro, la cual presenta muy pocas bandas fuertemente marcadas y únicamente se puede observar bandas muy similares a las de la figura 32, la falta de la banda de $1,400\text{ cm}^{-1}$ observada en el espectro anterior, ahora se puede observar como una banda ancha entre los $1,400$ y los $1,500\text{ cm}^{-1}$ lo que disminuye la probabilidad de tener grupos $-\text{CH}_2-\text{N}^+$, existe una pequeña banda en $2,800\text{ cm}^{-1}$ y en $3,000\text{ cm}^{-1}$ por lo que la banda ancha en $1,500\text{ cm}^{-1}$ en combinación significa la presencia de grupos CH_2 y CH_3 . Con la imagen obtenida por SEM se pueden observar nanopartículas de Mn en la muestra, por lo que podrían estar interfiriendo con las vibraciones que se pueden generar durante el proceso de IR.

Debido a la aparición de estas bandas que presentan la aparición de cadenas carbonadas en ambos productos fue que se procedió a realizar la caracterización por Raman, en este se obtuvieron los siguientes resultados:

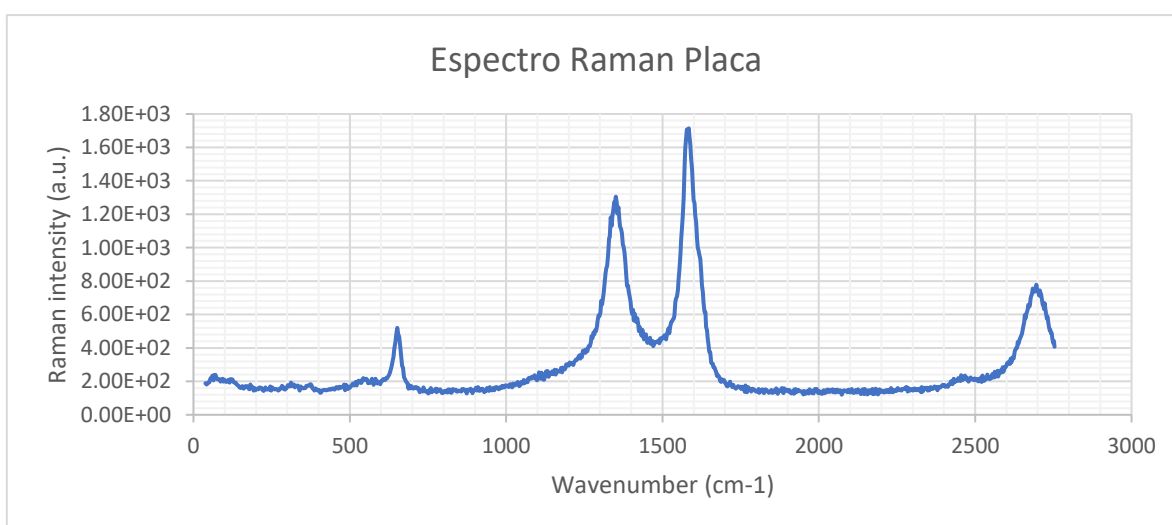
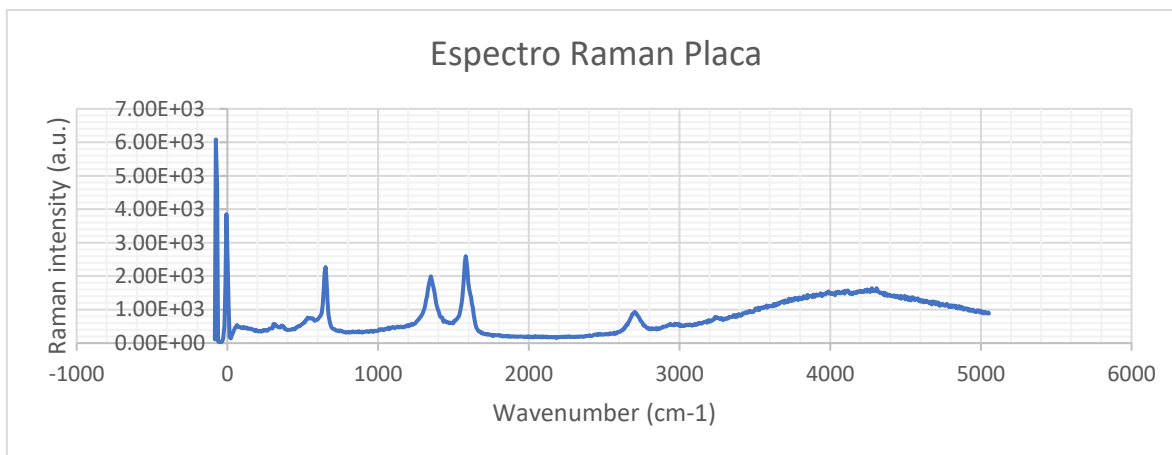


Figura 35. Espectros Raman obtenido de la muestra sólida obtenida en la placa después del tratamiento térmico.

En este caso se pueden observar las bandas de G y D distintivas del entre $1,400\text{ cm}^{-1}$ y $1,600\text{ cm}^{-1}$ en distintas partes de la muestra en la figura 35, lo que demuestra que la

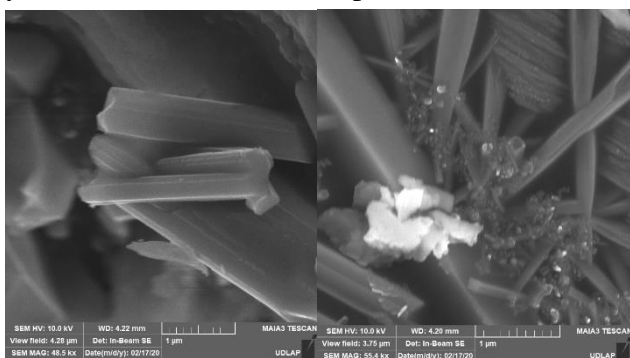
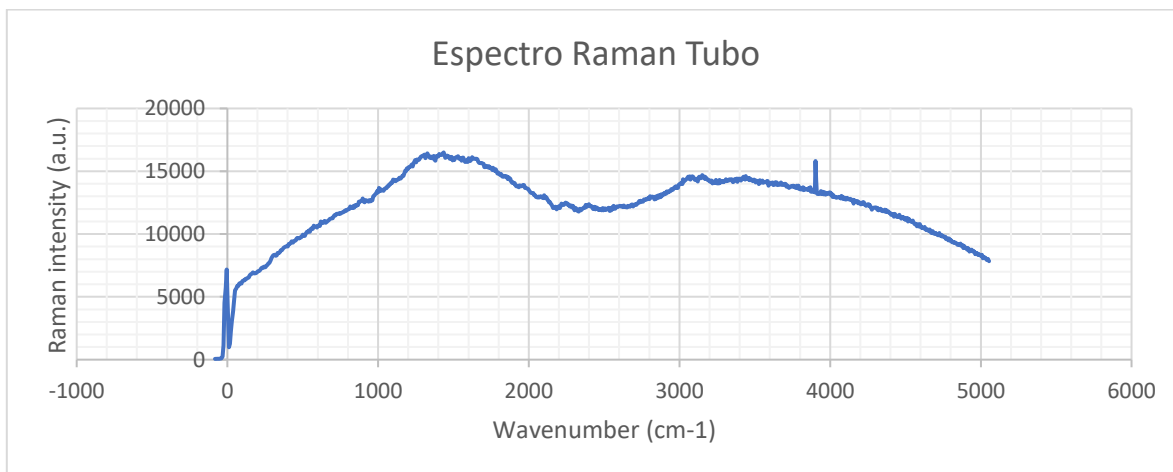


Figura 36. Micrografías del material de la placa y nanopartículas del catalizador.

estructura es periódica en la mayor parte del material y que se trata de una estructura gráfica, además de tener un fuerte color negro correspondiente, lo que en conjunto con las micrografías obtenidas por SEM donde se observa un

material laminar se puede deducir que se tiene una estructura 2D similar al grafeno pero con enlaces con N en distintos puntos de la estructura y una gran cantidad de defectos (figura 36). Asimismo, en este mismo material se pueden observar unas bandas por debajo de los 1,000 cm^{-1} , los cuales se tratan de nanopartículas del catalizador utilizado, el cual debido a las altas temperaturas alcanzadas durante el proceso ocasiona que estas partículas queden atrapadas dentro de la red de láminas.

Pese a que los dos materiales obtenidos se sometieron al mismo tratamiento no cuentan con las mismas características, esto se demostró anteriormente con la caracterización por IR, pero se observaron también cambios en la espectroscopía por Raman como se demuestra a continuación.



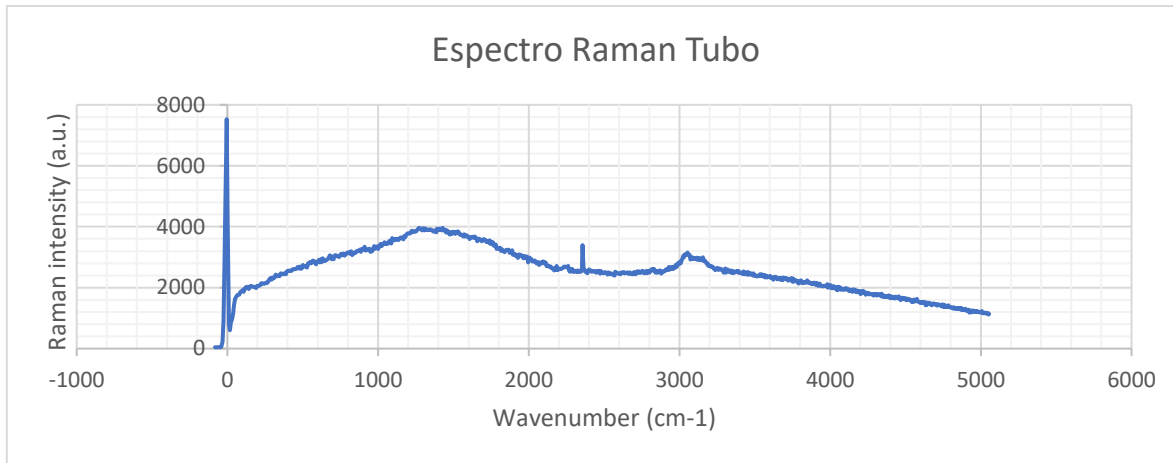


Figura 37. Espectroscopías obtenidas del material blanco que se obtiene después del tratamiento térmico.

En este caso (figura 37) no se observan las dos bandas características del grafeno en ninguno de los sitios escaneados con ayuda del Raman, aunque se aprecia que la estructura es periódica en la mayor parte de la superficie, las bandas que se observan más fuerte son un

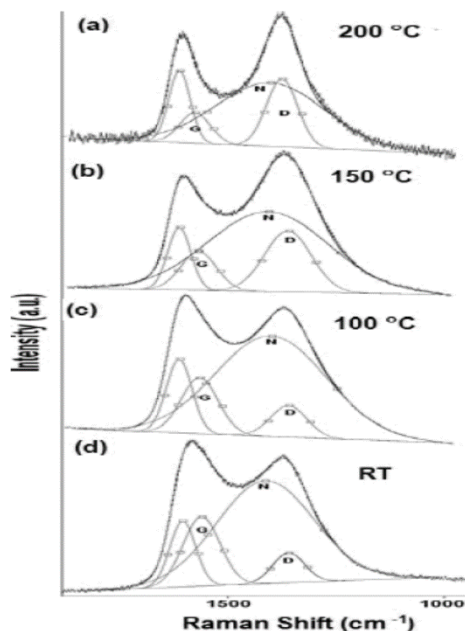


Figura 38. Obstrucción de las bandas características del grafeno por la aparición de una banda por la presencia de nitrógeno. Obtenida de Carbon nitride films grown by cathodic vacuum arc for hemocompatibility applications/Películas de nitruro de carbono crecidas por arco catódico en vacío para aplicaciones en hemocompatibilidad, DYNA, 2014.

par de hombros, una parte alrededor de 1,500 cm^{-1} mientras que la otra se observa que tiene su pico más alto en 3,000 cm^{-1} , en el primer caso puede tratarse de lo explicado por Galeano-Osorio, Vargas, S., Ospina-Ospina, R., Restrepo-Parra, E., & Arango (2014) donde se puede observar que en compuestos que presentan unión de carbono y nitrógeno se puede traslapar la banda G y D con la banda de nitrógeno que las cubre por completo y dependiendo de la temperatura a la que se lleva a cabo la reacción puede estar más marcada las bandas G y D por detrás de la banda de N (figura 38), esto podría deberse a que el aumento en el contenido de nitrógeno podría

favorecer la formación de anillos de piridina, lo que bloquea el crecimiento, además, puede producirse un aumento en el número de enlaces de nitrilo $-C\equiv N$ a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ porque, como grupos terminales, evitan el crecimiento de grupos de grafitos, este proceso se facilita por la temperatura del sustrato, pues favorece la migración de la superficie atómica de las especies C y N, acelerando las reacciones químicas entre las diferentes especies y aumentando la concentración de nitrógeno. La concentración de nitrógeno disminuye nuevamente a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, este comportamiento puede atribuirse al hecho de que las especies C y N pueden ser desorbidas.

La posterior caída en el contenido de nitrógeno a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ puede deberse a un aumento en la desorción de algunas especies volátiles, como C_2N_2 y nitrilos. Además, las temperaturas más altas del sustrato son desfavorables para la incorporación de especies más volátiles como el CN. La transición a una fase más cristalina a medida que aumenta la temperatura del sustrato puede ser causada por un proceso de relajación en la estructura de la película provocado por el tratamiento de calentamiento, esta relajación también puede estar relacionada con la desorción de N especies observadas, porque la desorción de N átomos de los anillos puede hacer que los átomos de C tomen su lugar, estabilizando y relajando la estructura.

Cada espectro contiene un pico más allá de 1600 cm^{-1} , retomando a Galeano-Osorio et al (2014), este hallazgo puede estar relacionado con el pico D de carbono vítreo, que corresponde al estiramiento $C=C$ en anillos aromáticos, lo que indica que las películas tienen una mayor tendencia a la grafitización.

Igualmente, con las nanopartículas de hierro cero valente se realizó una síntesis por método térmico donde se respetaron las condiciones originales y únicamente se suplantó el

catalizador utilizado por las nanopartículas de hierro cero valente, en este caso se prepararon, se dejaron secar en el vial y a estas se añadió la melamina, bien mezclados ambos reactivos se llevaron al bote de cuarzo. Una vez terminada la reacción dentro del horno se pudo observar que se formaron nuevamente los productos obtenidos en las primeras reacciones, un cambio importante a destacar se trata del cambio de proporción en el material obtenido, pues utilizando el catalizador reportado originalmente se promovía la formación del nitruro de carbono soportado en el tubo de cuarzo, mientras que utilizando las nanopartículas de hierro se incrementó el volumen de material unido a la placa, el cual se trata de un material gráfitico de un intenso color negro. Estos dos productos fueron caracterizados por Raman para conocer su identidad (figura 39) y se pudo denotar que no se tiene un cambio significativo en la naturaleza de ambos materiales y nuevamente el material unido a la placa presentaba las bandas correspondientes a una estructura gráfitica.

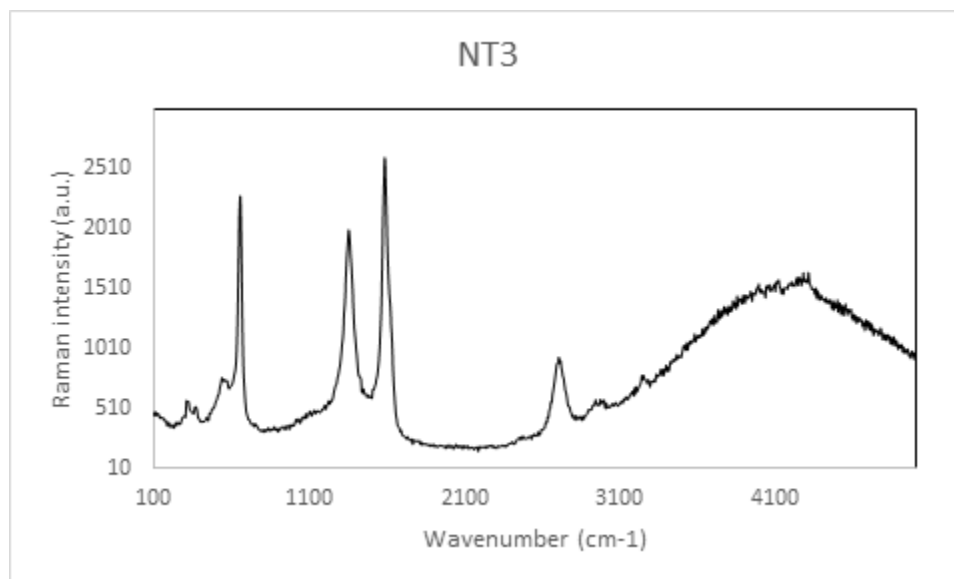


Figura 39. Espectro Raman sólido placa después de realizar tratamiento térmico.

5.3 Pruebas fotocatalíticas.

De acuerdo con la literatura (Liu, Zhang, Wang, Dawson, & Chen, 2011), el nitruro de carbono debe poseer actividad fotocatalítica. Para comprobar la identidad del nitruro de carbono obtenido se comparó con los resultados propuestos por Liu et al donde explica que este material puede utilizarse para degradar azul de metileno en agua, por lo que a través de una prueba con azul de metileno y el material expuesto a radiación ultravioleta se determinó el porcentaje de azul de metileno que se degrada. En este caso al ser un material nanoestructurado puede ocurrir proceso de adsorción y descomposición del azul de metileno al entrar en contacto con el material disuelto por lo que se realizó inicialmente una prueba en oscuridad para descartar este proceso, estos fueron los resultados.

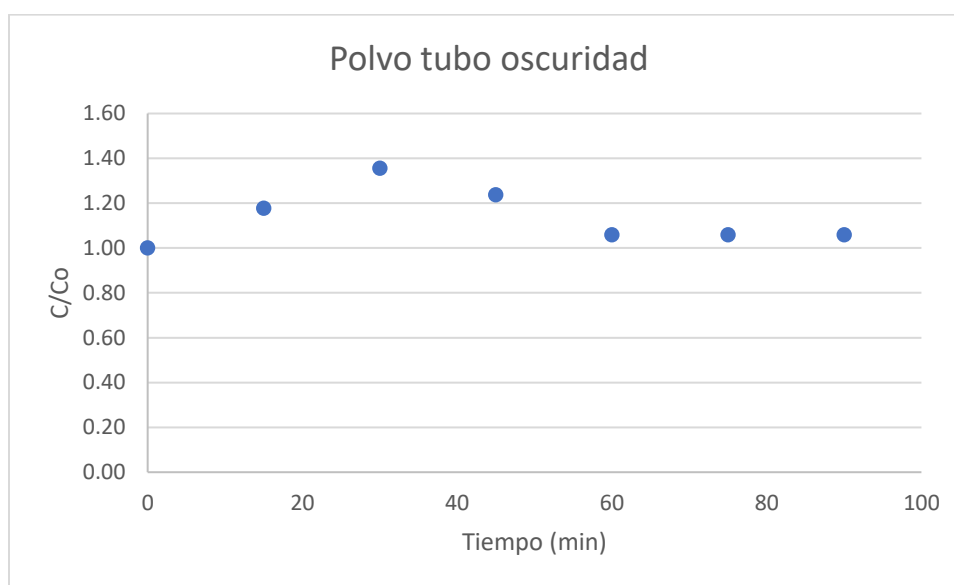


Figura 40. Concentración de azul de metileno después de disolver el sólido del tubo.

Al realizar la prueba en completa oscuridad se observa (figura 40) que no existe un cambio significativo en la absorción registrada por la medición del espectrofotómetro de UV/Vis respecto a la absorbancia de la alícuota recuperada cada 15 minutos dividida por la absorbancia que registro la solución antes de estar en contacto con el catalizador, se observa un ligero aumento en la absorción con respecto a la absorción inicial que podría deberse a

procesos de adsorción y desorción de las especies químicas presentes en la solución e inclusive formación de especies secundarias al interactuar moléculas de azul de metileno con el producto sólido antes de encontrar un equilibrio, este fenómeno se deja de observar después de los primeros 60 minutos de análisis que podría indicar que se alcanzó el equilibrio entre ambos elementos de la solución.

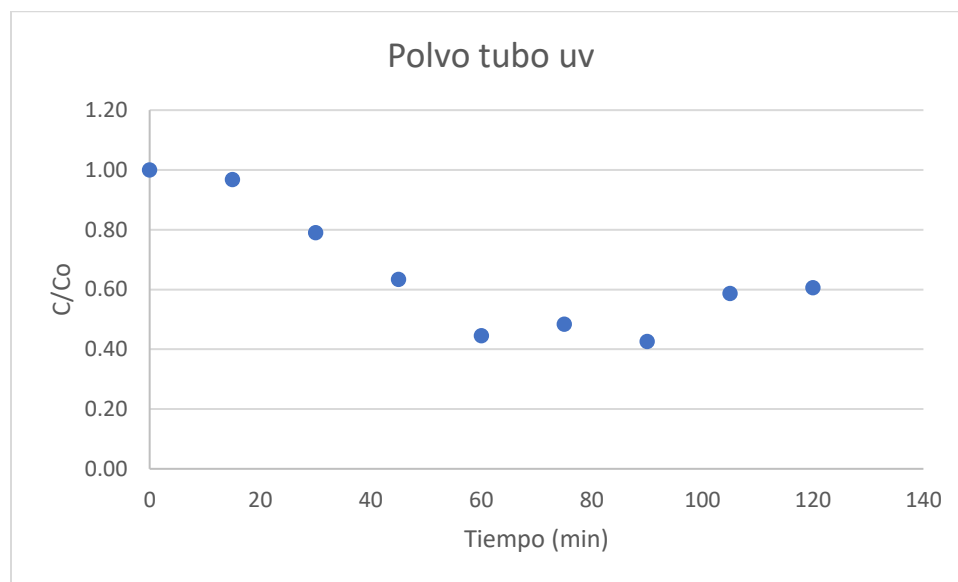


Figura 41. Absorción de las alícuotas de azul de metileno al ser expuestas a radiación UV después de disolver el material laminar en la solución.

Por otro lado, al ser expuesto el material a una fuente de radiación UV y extraer las alícuotas según el intervalo de tiempo (figura 41) se observa una disminución de la absorción después de los primeros 30 minutos donde se reduce en un 20% la absorbancia original, después de los 90 minutos de exposición se alcanza un mínimo de la absorción donde el azul de metileno reduce su concentración aproximadamente a 43% de su concentración original, sin embargo al igual que en el caso de la prueba realizada en oscuridad ocurre el aumento de la absorción en un 20% el cual podría deberse a un nuevo equilibrio generado por nuevas especies generadas por las interacciones moleculares e inclusive podría verse afectada la

absorción medida por el volumen de solución que se está retirando del experimento, pues se tiene un volumen inicial de 25 mL y al retirar la última alícuota se tiene volumen final 16 mL por lo que se retiró de la solución el 36% de su volumen inicial, lo cual puede generar afectaciones en la solución. No obstante, aun con el aumento de este valor de absorción, se demostró que el material es capaz de degradar el azul de metileno e inclusive sufrir proceso de adsorción de las moléculas de azul de metileno sobre la superficie laminar de carbono con moléculas de nitrógeno, aun cuando este material presenta defectos en su estructura.

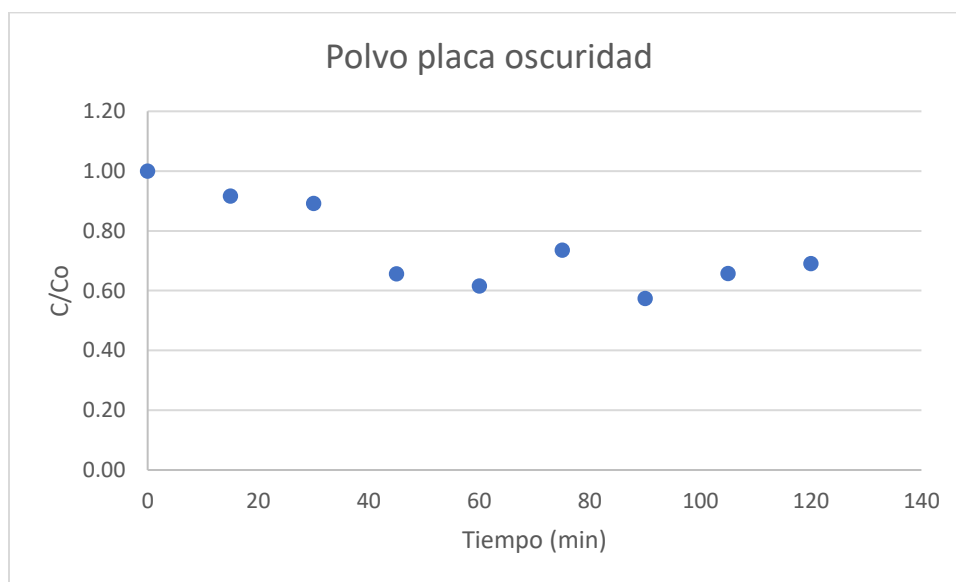


Figura 42. Concentración de azul de metileno con respecto al tiempo después de estar en contacto con el material gráfico en completa oscuridad.

En este caso se realizó el experimento en la oscuridad pero cambiando el sólido obtenido en el tubo después de realizar el tratamiento térmico por el material que presenta características gráficas obtenido en la placa, a pesar de no tener exposición a radiación se observa una disminución en la concentración de azul de metileno con respecto al tiempo en contacto con el material catalizador de la degradación y al transcurrir los 120 minutos de la prueba se tiene una concentración del 69% en relación con la concentración con el tiempo

cero (figura 42), lo cual demuestra que el material sintetizado cuenta con área superficial mayor en comparación con el nitruro de carbono formado por las especies volátiles además de ser capaz de realizar procesos de adsorción que disminuyen la absorción captada por el espectrofotómetro de UV/Vis. En aproximadamente 90 minutos se alcanzó un mínimo de concentración aun mayor que después de los 120 minutos, disminuyendo la concentración en un 57% con respecto a la concentración inicial, por lo que nuevamente se observa un aumento en la concentración con el paso del tiempo, esto indicaría nuevamente procesos de adsorción y desorción de las especies químicas.

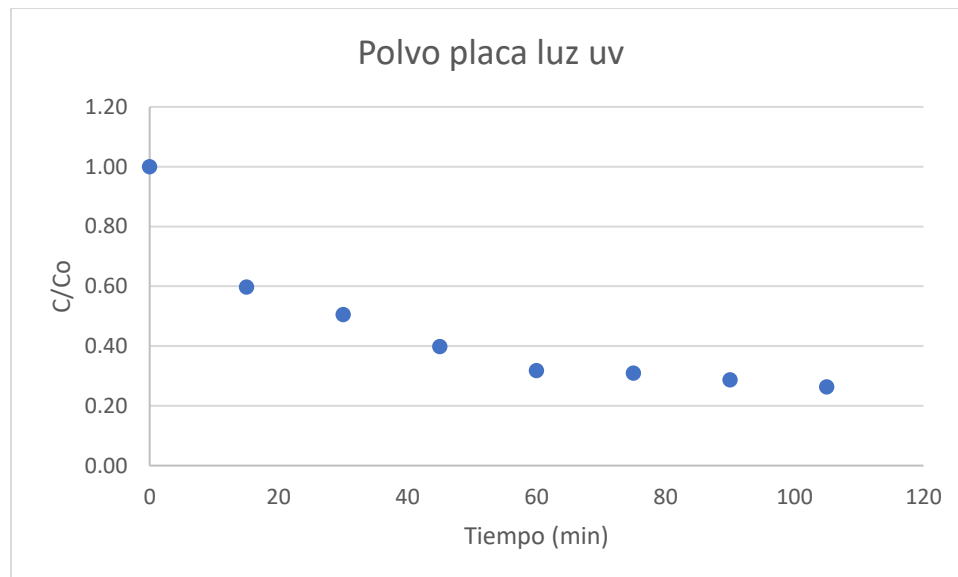


Figura 43. Concentración de azul de metileno con respecto al tiempo después de disolver material gráfico y exponer a radiación UV.

En este caso se observa una disminución casi instantánea de la concentración de azul de metileno con el paso del tiempo y se observa que dentro de los primeros 15 minutos se alcanza el 60% de la concentración con respecto a la concentración inicial y continua decreciendo con el paso del tiempo hasta alcanzar los 120 minutos con una concentración final de 26% en comparación con la concentración inicial (figura 43), por lo que este proceso

no se ve únicamente favorecido por el proceso de adsorción que puede generar el área superficial del material grafitico, sino que por su composición puede llevar a cabo la degradación de azul de metileno disuelto en agua con ayuda de radiación ultravioleta. Los resultados de este experimento no generan variaciones positivas respecto a la concentración del material, por lo que se ven favorecidos los procesos de degradación del material en comparación con los procesos de desorción de las moléculas de azul de metileno con respecto al tiempo.

6. Conclusiones

En el presente trabajo de investigación se llevó a cabo la síntesis y caracterización de materiales laminares 2D provenientes de la polimerización de estructuras aromáticas para la formación de un polímero de base de carbono llamado poli(p-fenileno) además de otros óxidos metálicos presentes en el sistema por el uso de catalizadores metálicos provenientes de hierro, las cuales después de reaccionar en el sistema compuesto de dos fases con agua y n-hexano quedaban atrapadas dentro de la red de estructuras planas. Estas estructuras pudieron ser caracterizadas con ayuda de espectroscopía Raman y microscopias SEM.

Para poder optimizar el proceso de síntesis fue necesario cambiar el estado de oxidación del hierro, pues con esto se observó un incremento en la cantidad de material formado, por lo que inicialmente se utilizó hierro en estado de oxidación 3+ el cual después se sustituyó por hierro 2+, el cual tenía un aumento en el producto generado pero aún no se podía recuperar suficiente material sólido para realizar una caracterización distinta a Raman, el cual descarto la formación de material gráfico como el grafeno y el óxido de grafeno. Es por esto que se realizó la síntesis de nanopartículas de hierro, pues estas al tener área superficial mayor a sus contrapartes en la macroescala lo que favorece su actividad catalítica además de presentar estado de oxidación cero valente el cual favorece la formación de producto.

Durante la síntesis utilizando benceno con nanopartículas de hierro se notó un aumento en la formación de material sólido observado en la interfaz del sistema, lo que indico que el uso de nanopartículas fomenta la interacción del hierro con el oxígeno presente en el sistema, lo que se pudo apreciar durante la espectroscopía por las bandas características de óxidos de hierro como Fe_2O_3 , principalmente en su forma de maghemita y hematita. Para poder recuperar el catalizador utilizado después de la reacción y fomentar la formación de

materiales gráfiticos se cambió el precursor utilizado, en este caso se reemplazó el benceno por clorobenceno, pues este conservaba la estructura aromática, pero tiene un grupo con mejor labilidad para propiciar la polimerización. Se tuvieron los resultados esperados, pues se incrementó la formación del material sólido oscuro en la interfaz el cual después de recuperar y secar se pudo caracterizar por microscopía SEM y se observa que efectivamente existe un material laminar que está soportando los restos del catalizador en la superficie además de otras especies de óxido que se encuentran en menor proporción en comparación con los resultados anteriores donde los óxidos son los productos mayoritarios. No obstante, por las bandas observadas durante la caracterización se pudo descartar la formación de grafeno y óxido de grafeno y se determinó la formación de poli(p-fenileno) que se propicia por la interacción de la deslocalización electrónica que forma polímeros de la estructura aromática.

Por otra parte, se llevó a cabo la síntesis de materiales gráfiticos por medio de la ruta térmica utilizando un catalizador metálico de manganeso y melamina los cuales son expuestos en una atmósfera libre de oxígeno, en este caso argón y nitrógeno, a un aumento de temperatura de 800 °C en promedio, esto propicia la salida de los grupos volátiles de la melamina, como los enlaces amino, lo cual en presencia del catalizador fomenta la formación de estructuras gráficas, en este caso se fomenta la formación de dos productos distintos, en primer lugar una red de carbono con átomos de nitrógeno unidos a la estructura y una gran cantidad de defectos los cuales fueron sustituidos por átomos de cloro provenientes del cloruro de manganeso, estos al ser expuestos a las altas temperaturas liberaron las moléculas de Mn y se volatilizaron uniéndose al material de carbono y nitrógeno. Por otra parte, se forma una red de carbono dopado de átomos de nitrógeno el cual tiene atrapado en su estructura

nanopartículas de manganeso, en este caso el rompimiento de la estructura aromática propicia la unión con otros fragmentos de carbono para reducir la energía de la molécula formando una lámina 2D que por caracterización Raman se puede observar las bandas características de un material grafitico lo que indica la formación de un material grafitico dopado de nitrógeno que corresponde al fuerte color negro del sólido, sin embargo existen partes de la estructura que al realizar la caracterización por IR muestran presencia de grupos CH_3 , CH_2 , por lo que la estructura más adecuada se trata de nitruros de carbono con grupos funcionales unidos a la red cristalina con defectos y moléculas de nitrógeno.

Debido a que utilizar cloruro de manganeso introduce moléculas de cloro en la red de nitruros de carbono y propicia la formación de nitruros de carbono sobre la formación de óxido de grafeno, es por esto se utilizó como catalizador nanopartículas de hierro cero valente que evitara la presencia de este elemento en la red del nitruro de carbono y fomentara la formación de óxido de grafeno por su mayor reactividad al tener mayor área superficial. Los resultados fueron los esperados pues aumentaron la producción del material grafitico aun cuando se encontraba en gran proporción los nitruros de carbono y aun cuando este no presentaba una estructura helicoidal se trataba de láminas de carbono bien definidas.

Finalmente, para comprobar la identidad de ambos productos se llevaron a cabo pruebas fotocatalíticas degradando azul de metileno. En este caso se midió la capacidad de degradar el azul de metileno del nitruro de carbono obtenido por método térmico además de los procesos que adsorción que pudieran propiciar ambos materiales por su gran área superficial. En este caso se realizaron pruebas en oscuridad para conocer el efecto directo del material en el azul de metileno donde se comprobó que el nitruro de carbono mantenía la misma concentración de azul de metileno después de los 120 minutos de exposición y una

vez expuesto a la luz UV la concentración disminuía al 61% con respecto a la concentración inicial de azul de metileno. Por otro lado, el nitruro de carbono que en completa oscuridad cambio la absorbancia de la solución en un 69% por lo que se tiene comprueba el gran área superficial del nitruro de carbono donde se pueden tener procesos de adsorción y desorción de las moléculas de azul de metileno, mientras que al exponer la solución conteniendo el material grafítico la concentración disminuye hasta el 26% de la concentración inicial lo que indica la fotoactividad de nitruro de carbono por la presencia de grupos funcionales como N que pueden dar electrones para generar pares electrón-hueco que degraden las moléculas de azul de metileno mientras la red de carbono sirve para transportar electrones por su buena conducción.

En conclusión, los métodos utilizados en este trabajo de investigación fueron capaces de llevar a cabo la síntesis de nanomateriales laminares 2D con lo que se cumplieron los objetivos, además de comprobar el efecto del estado de oxidación del catalizador utilizado y el aumento del área superficial con respecto a los catalizadores metálicos en la macroescala, no obstante, es importante continuar la investigación con la caracterización de los materiales obtenidos de la ruta química pues por motivos de la pandemia de covid-19 se vio detenida la caracterización de este material además de buscar metodologías para poder escalar estos experimentos y poder producir nanomateriales a nivel de la escala industrial para aplicación en la química ambiental.

7. Referencias

- Abraham, J., Vasu, K. S., Williams, C. D., Gopinadhan, K., Su, Y., Cherian, C. T., ... & Carbone, P. (2017). Tunable sieving of ions using graphene oxide membranes. *Nature nanotechnology*, *12*(6), 546.
- Adeleye, A. S., Conway, J. R., Garner, K., Huang, Y., Su, Y., & Keller, A. A. (2016). Engineered nanomaterials for water treatment and remediation: Costs, benefits, and applicability. *Chemical Engineering Journal*, *286*, 640-662.
- Akinwande, D., Brennan, C. J., Bunch, J. S., Egberts, P., Felts, J. R., Gao, H., ... & Liechti, K. M. (2017). A review on mechanics and mechanical properties of 2D materials—Graphene and beyond. *Extreme Mechanics Letters*, *13*, 42-77.
- Ambrosi, A., Chua, C. K., Bonanni, A., & Pumera, M. (2014). Electrochemistry of graphene and related materials. *Chemical reviews*, *114*(14), 7150-7188.
- Argyle, M. D., & Bartholomew, C. H. (2015). Heterogeneous catalyst deactivation and regeneration: a review. *Catalysts*, *5*(1), 145-269.
- 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.
- Callejas, F. R. (2000). Tablas de Espectroscopía Infrarroja. *Departamento de física y química, UNAM*.
- Cao, S., Low, J., Yu, J., & Jaroniec, M. (2015). Polymeric photocatalysts based on graphitic carbon nitride. *Advanced Materials*, *27*(13), 2150-2176.
- Chen, S., Fang, L., Zhu, Q., Li, L., & Xing, Z. (2016). Bromate removal by Fe (II)–akaganeite (β -FeOOH) modified red mud granule material. *RSC advances*, *6*(34), 28257-28262.
- Chua, C. K., & Pumera, M. (2014). Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. *Chemical Society Reviews*, *43*(1), 291-312.
- Colomban, P. (2011). *Potential and drawbacks of Raman (micro) spectrometry for the understanding of iron and steel corrosion*. INTECH Open Access Publisher.

- Deng, S., & Berry, V. (2016). Wrinkled, rippled and crumpled graphene: an overview of formation mechanism, electronic properties, and applications. *Materials Today*, 19(4), 197-212.
- Dimiev, A. M., & Tour, J. M. (2014). Mechanism of graphene oxide formation. *ACS nano*, 8(3), 3060-3068.
- Fang, W., Hsu, A. L., Song, Y., & Kong, J. (2015). A review of large-area bilayer graphene synthesis by chemical vapor deposition. *Nanoscale*, 7(48), 20335-20351.
- Ferrari, A. C., Meyer, J. C., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., ... & Geim, A. K. (2006). Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical review letters*, 97(18), 187401.
- Fitzer, E., Kochling, K. H., Boehm, H. P., & Marsh, H. (1995). Recommended terminology for the description of carbon as a solid (IUPAC Recommendations 1995). *Pure and Applied Chemistry*, 67(3), 473-506.
- Fitzgibbons, T. C., Guthrie, M., Xu, E. S., Crespi, V. H., Davidowski, S. K., Cody, G. D., ... & Badding, J. V. (2015). Benzene-derived carbon nanothreads. *Nature materials*, 14(1), 43.
- Galeano-Osorio, D. S., Vargas, S., Ospina-Ospina, R., Restrepo-Parra, E., & Arango, P. J. (2014). Carbon nitride films grown by cathodic vacuum arc for hemocompatibility applications / Películas de nitruro de carbono crecidas por arco catódico en vacío para aplicaciones en hemocompatibilidad. *DYNA*, 81(186), 94-101. <https://doi.org.udlap.idm.oclc.org/10.15446/dyna.v81n186.39121>
- Guex, L. G., Sacchi, B., Peuvot, K. F., Andersson, R. L., Pourrahimi, A. M., Ström, V., ... & Olsson, R. T. (2017). Experimental review: chemical reduction of graphene oxide (GO) to reduced graphene oxide (rGO) by aqueous chemistry. *Nanoscale*, 9(27), 9562-9571.
- Harris, P. J. F. (1995). Growth and structure of supported metal catalyst particles. *International materials reviews*, 40(3), 97-115.

- Hou, I. C. Y., Hu, Y., Narita, A., & Müllen, K. (2018). Diels–Alder polymerization: a versatile synthetic method toward functional polyphenylenes, ladder polymers and graphene nanoribbons. *Polymer Journal*, 50(1), 3.
- Huang, K. C., & Ehrman, S. H. (2007). Synthesis of iron nanoparticles via chemical reduction with palladium ion seeds. *Langmuir*, 23(3), 1419-1426.
- Jia, P. P., Sun, T., Junaid, M., Yang, L., Ma, Y. B., Cui, Z. S., ... & Pei, D. S. (2019). Nanotoxicity of different sizes of graphene (G) and graphene oxide (GO) in vitro and in vivo. *Environmental Pollution*, 247, 595-606.
- Kang, J., Zhou, L., Duan, X., Sun, H., Ao, Z., & Wang, S. (2019). Degradation of cosmetic microplastics via functionalized carbon nanosprings. *Matter*, 1(3), 745-758.
- Khan, A., Wang, J., Li, J., Wang, X., Chen, Z., Alsaedi, A., ... & Wang, X. (2017). The role of graphene oxide and graphene oxide-based nanomaterials in the removal of pharmaceuticals from aqueous media: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(9), 7938-7958.
- Kiew, S. F., Kiew, L. V., Lee, H. B., Imae, T., & Chung, L. Y. (2016). Assessing biocompatibility of graphene oxide-based nanocarriers: a review. *Journal of Controlled Release*, 226, 217-228.
- Koo, O. M., Rubinstein, I., & Onyuksel, H. (2005). Role of nanotechnology in targeted drug delivery and imaging: a concise review. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 1(3), 193-212.
- Kovacic, P., & Koch, F. W. (1963). Polymerization of Benzene to p-Polyphenyl by Ferric Chloride¹. *The Journal of Organic Chemistry*, 28(7), 1864-1867.
- Kung, H. H., & Ko, E. I. (1996). Preparation of oxide catalysts and catalyst supports—a review of recent advances. *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal*, 64(2), 203-214.
- Li, X., Yu, J., Wageh, S., Al-Ghamdi, A. A., & Xie, J. (2016). Graphene in photocatalysis: a review. *Small*, 12(48), 6640-6696.

- Liu, H., Simon, S. M., & Sinsabaugh, S. L. (2016). *U.S. Patent Application No. 16/247,207*.
- Liu, J., Zhang, T., Wang, Z., Dawson, G., & Chen, W. (2011). Simple pyrolysis of urea into graphitic carbon nitride with recyclable adsorption and photocatalytic activity. *Journal of Materials Chemistry*, *21*(38), 14398-14401.
- Liu, L., Qing, M., Wang, Y., & Chen, S. (2015). Defects in graphene: generation, healing, and their effects on the properties of graphene: a review. *Journal of Materials Science & Technology*, *31*(6), 599-606.
- Lopes, L. C., da Silva, L. C., Vaz, B. G., Oliveira, A. R., Oliveira, M. M., Rocco, M. L., ... & Zarbin, A. J. (2018). Facile room temperature synthesis of large graphene sheets from simple molecules. *Chemical science*, *9*(37), 7297-7303.
- Méndez Medrano, M. G., Rosu, H. C., & Torres González, L. A. (2012). Grafeno: el alótropo más prometedor del carbono. *Acta Universitaria*, *22*(3).
- Méndez Medrano, M., & Rosu, H., & Torres González, L. (2012). Grafeno: el alótropo más prometedor del carbono. *Acta Universitaria*, *22* (3), 20-23.
- Mijatovic, D., Eijkel, J. C., & van den Berg, A. (2005). Technologies for nanofluidic systems: top-down vs. bottom-up—a review. *Lab on a Chip*, *5*(5), 492-500.
- Mittal, G., Dhand, V., Rhee, K. Y., Park, S. J., & Lee, W. R. (2015). A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *21*, 11-25.
- Papageorgiou, D. G., Kinloch, I. A., & Young, R. J. (2017). Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. *Progress in Materials Science*, *90*, 75-127.
- Ramsden, J. (2016). *Nanotechnology: an introduction*. Netherlands: William Andrew.
- Rozhkov, A. V., Sboychakov, A. O., Rakhmanov, A. L., & Nori, F. (2016). Electronic properties of graphene-based bilayer systems. *Physics Reports*, *648*, 1-104.

- Salvatierra, R. V., Souza, V. H., Matos, C. F., Oliveira, M. M., & Zarbin, A. J. (2015). Graphene chemically synthesized from benzene at liquid–liquid interfaces. *Carbon*, *93*, 924-932.
- Salvatierra, R. V., Souza, V. H., Matos, C. F., Oliveira, M. M., & Zarbin, A. J. (2015). Graphene chemically synthesized from benzene at liquid–liquid interfaces. *Carbon*, *93*, 924-932.
- Santhosh, C., Velmurugan, V., Jacob, G., Jeong, S. K., Grace, A. N., & Bhatnagar, A. (2016). Role of nanomaterials in water treatment applications: a review. *Chemical Engineering Journal*, *306*, 1116-1137.
- Shan, Y., Li, Y., Huang, D., Tong, Q., Yao, W., Liu, W. T., & Wu, S. (2018). Stacking symmetry governed second harmonic generation in graphene trilayers. *Science Advances*, *4*(6), eaat0074.
- Shatkin, J. A. (2017). *Nanotechnology: health and environmental risks*. United Kingdom: Crc Press.
- Sun, Z., James, D. K., & Tour, J. M. (2011). Graphene chemistry: synthesis and manipulation. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, *2*(19), 2425-2432.
- Tawfik, A. (2013). Potentials of Using Sand Immobilized on Zero Valen Iron Nanoparticles for Water Treatment. Seventeenth International Water Technology Conference. Istanbul: Egypt-Japan University of Science and Technology.
- Thakur, S., & Karak, N. (2015). Alternative methods and nature-based reagents for the reduction of graphene oxide: A review. *Carbon*, *94*, 224-242.
- Twigg, M. V. (2018). *Catalyst handbook*. USA: Routledge.
- Vaddiraju, S., Tomazos, I., Burgess, D. J., Jain, F. C., & Papadimitrakopoulos, F. (2010). Emerging synergy between nanotechnology and implantable biosensors: a review. *Biosensors and Bioelectronics*, *25*(7), 1553-1565.
- Wang, X., Blechert, S., & Antonietti, M. (2012). Polymeric graphitic carbon nitride for heterogeneous photocatalysis. *Acs Catalysis*, *2*(8), 1596-1606.

- Wang, Y., Wang, X., & Antonietti, M. (2012). Polymeric graphitic carbon nitride as a heterogeneous organocatalyst: from photochemistry to multipurpose catalysis to sustainable chemistry. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(1), 68-89.
- Whitener Jr, K. E., & Sheehan, P. E. (2014). Graphene synthesis. *Diamond and related materials*, 46, 25-34.
- Wu, X. F., Zhang, J., Zhuang, Y. F., & Yu, X. Y. (2014). Synergetic reduction of graphene oxide by sodium hydroxide and microwave irradiation. *Micro & Nano Letters*, 9(11), 804-806.
- Xu, J., Wang, Y., & Zhu, Y. (2013). Nanoporous graphitic carbon nitride with enhanced photocatalytic performance. *Langmuir*, 29(33), 10566-10572.
- Zhang, K., & Chen, X.-J. (2019). Identification of the incommensurate structure transition in biphenyl by Raman scattering. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 206, 202–206. doi:10.1016/j.saa.2018.07.104
- Zhao, Z., Sun, Y., & Dong, F. (2015). Graphitic carbon nitride based nanocomposites: a review. *Nanoscale*, 7(1), 15-37.
- Zhong, Y. L., Tian, Z., Simon, G. P., & Li, D. (2015). Scalable production of graphene via wet chemistry: progress and challenges. *Materials Today*, 18(2), 73-78.
- Zhu, J., Yang, D., Yin, Z., Yan, Q., & Zhang, H. (2014). Graphene and graphene-based materials for energy storage applications. *Small*, 10(17), 3480-3498.