

# Los Materiales de Carbono:

## Clave para el Futuro Sostenible de la Sociedad


Editor: Dr. José René Rangel Méndez

Elizabeth Diane Isaacs Páez  
Paola Elizabeth Díaz Flores  
Luis Felipe Cházaro Ruiz



# ***Los Materiales de Carbono: Clave para el Futuro Sostenible de la Sociedad***

Editor: Dr. José René Rangel Méndez



Elizabeth Diane Isaacs Páez  
Paola Elizabeth Díaz Flores  
Luis Felipe Cházaro Ruiz

“Los Materiales de Carbono: Clave para el Futuro Sostenible de la Sociedad”  
Editor: Dr. José René Rangel Méndez

Datos de catalogación de la publicación

Nombres: Isaacs Páez, Elizabeth Diane

Título: los materiales de carbono: clave para el futuro sostenible de la sociedad/  
Elizabeth Diane Isaacs Páez, Paola Elizabeth Díaz Flores, Luis Felipe Cházaro Ruiz,  
editor José René Rangel Méndez.

Descripción: Primera edición. | San Luis Potosí, S.L.P., México: Instituto Potosino de  
Investigación Científica y Tecnológica, A. C., 2025.

Incluye bibliografía.

Identificadores: ISBN 978-607-26762-7-5 (eBook-PDF)

Materias: Carbono. | Compuestos de carbono. | Materiales nanoestructurados.

Clasificación: TA418.9C6 M3 I7 2025

Primera edición, noviembre 2025

D.R. ©2025 Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.  
Camino a la Presa San José 2055. Lomas 4a sección  
San Luis Potosí, S.L.P., México  
C.P. 78216.

ISBN 978-607-26762-7-5 (eBook-PDF)



## **AGRADECIMIENTOS**

Agradecemos el invaluable apoyo que otorgaron las siguientes empresas, ya que sin ello no hubiera sido posible reunir el contenido de este libro e incrementar su visibilidad en el AMEXCarb2025. Sin duda, su participación con nosotros motiva el interés mutuo entre sus organizaciones y los grupos de investigación que conforman la autoría de los trabajos de este libro.

Distribuidora Rodval, S.A. de C.V.  
<https://distribuidorarodval.com/>

IS-ANALÍTICA (Instrumentación y Servicio en Analítica, S.A. de C.V.)  
<https://www.is-analitica.com/>

Nano Ciencias de México, S.A. de C.V.  
<https://nanociencias.mx>

ISASA (Instrumentación y Servicios Analíticos S.A. de C.V.)  
<https://www.isasa.com.mx/>

ANYOVER Instrumentación Científica S.A. de C.V.  
<https://www.anyover.com.mx>



## REVISORES

Dra. Ana Karina Cuentas Gallegos	(UNAM)
Dra. Elena Golovataya Dzhymbeeva	(UNAM)
Dra. Mildred Quintana Ruiz	(UASLP)
Dra. Margarita Miranda Hernández	(IER- UNAM)
Dr. Adrian Bonilla Petriciolet	(ITA)
Dr. Carlos Alberto Ávila Orta	(CIQA)
Dr. Felipe Caballero Briones	(CICATA)
Dr. Francisco Javier Rodríguez Varela	(CINVESTAV)
Dr. Gerardo García Naumis	(UNAM)
Dr. Javier Antonio Arcibar Orozco	(CIATEC)
Dr. José Ysmael Verde	(ITC)
Dr. Luis Armando Díaz Torres	(CIO)
Dr. Raúl Ocampo Pérez	(UASLP)
Dr. Roberto Leyva Ramos	(UASLP)

# ÍNDICE

## INTRODUCCIÓN

### Capítulo 1. Síntesis y Caracterización de Materiales de Carbono

Variación de la temperatura en la síntesis de nanotubos de carbono múltiple-capa dopados con nitrógeno usando el método de depósito químico de vapor: Actividad electroquímica .....	2
Tratamiento Láser como Estrategia Versátil para la Síntesis y Modificación de Carbones Funcionales .....	4
Síntesis y caracterización de carbón activado con una mezcla de especies de lantano para la remoción de fluoruro en agua .....	7
Funcionalización de óxido de grafeno con cisteamina usando una reacción tipo “Clic” TioL-Eno para el crecimiento de redes metal-orgánicas.....	11
Funcionalización orgánica covalente Sepiolita-Carbon dots: Una vía prometedora para el diseño de fotocatalizadores .....	15
Análisis sobre el comportamiento mecánico de plexoplegados de Óxido de grafeno en compresión uniaxial .....	19
Modelado y caracterización de nanocintas de óxido de grafeno: Influencia de la funcionalización y defectos puntuales sobre las propiedades electrónicas y magnéticas mediante DFT.....	23
Red de carbono porosa co-dopada con N/S a partir de polisacárido y plantilla inorgánica .....	26
Efecto de la relación de impregnación en el rendimiento y morfología de carbones activados de <i>Sargassum</i> spp. ....	32
Síntesis hidrotérmal de materiales tipo TMD funcionalizados con compuestos carbonados, con potencial aplicación en catálisis y almacenamiento energético .....	35
Fibras de Carbono Gráfitico: Síntesis, caracterización y aplicaciones .....	38
Síntesis asistida por microondas de biocarbón modificado con Calcio para capturar CO <sub>2</sub> a alta temperatura .....	41
Descripción teórica de las interacciones químicas entre moléculas fenólicas y superficies de carbono.....	44
Solución teórica y simulación del potencial de Fowler-Nordheim con corrección Gaussina debido a un dopaje homogéneo de nitrógeno en grafeno piridínico.....	48
Obtención de carbón activado a partir de la corteza de cuatro especies maderables .....	51

Estudio del efecto de temperatura y tiempo de residencia en la carbonización hidrotérmal de semilla de aguacate: caracterización estructural y su uso potencial en la adsorción de nitratos .....	55
---	----

**Capítulo 2. Materiales de Carbono en Procesos y Tecnologías Electroquímicas** 59

Efecto de las propiedades fisicoquímicas de materiales de carbono impregnados con azufre en el rendimiento de baterías Li-S .....	60
Excelente capacitancia de materiales de carbono producidos utilizando metanol como precursor y hematita como catalizador en un experimento de deposición química de vapor .....	64
Remoción de fluoruro mediante electroadsorción usando carbón activado modificado con La(III) en un reactor electroquímico de flujo continuo .....	67
Deconvolución y análisis de la fotoluminiscencia de Puntos de Carbono derivados de biomasa .....	70
Modificación de Fibras de Bagazo Agave Carbonizadas para su uso como ánodos en baterías metal-aire .....	74
Formulación de pastas de carbono mesoporoso dopadas con materiales bidimensionales para mejorar la eficiencia de celdas solares de perovskita .....	77
Alto desempeño de un catalizador de Co-ADC sobre carbono mesoporoso en baterías recargables de Zn-aire .....	80
Películas nanoestructuradas de óxido de grafeno reducido/Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> TX MXene con posible aplicación en almacenamiento de energía .....	84
Novedosos xerogeles de carbono dopados con molibdeno para la adsorción y electrodegradación de tetraciclina en solución acuosa .....	87
Supercapacitor de iones de sodio altamente estable fabricado a partir de un compuesto de óxido de cerio-titanato de cerio y óxido de grafeno reducido .....	90
Propiedades electroquímicas de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno producidos con ultra baja concentración de ferroceno .....	94
Modificación estructural del óxido de grafeno dopado con flúor: impacto en la conductividad eléctrica .....	98
Supercapacitores de carbón activado obtenido de lirio acuático .....	102
Electrodeposición de Ni-Co sobre un electrodo de carbono vítreo para la oxidación de urea.	106
Electrodo de carbono vítreo modificado con neodimio para la cuantificación de adrenalina .....	109
Recuperación electroquímica de Cu a partir de concentrados de mineral sulfurado empleando disolventes eutécticos profundos .....	112

Recuperación electroquímica de Ag a partir de concentrados de mineral sulfurado empleando disolventes eutécticos profundos .....	115
--	-----

### Capítulo 3. Materiales de Carbono en Aplicaciones Ambientales

Carboxilación del óxido de grafeno asistida por ondas de ultrasonido para su posible aplicación en la eliminación toxinas urémicas .....	119
Optimización de las características de biocarbón derivado de la semilla de guayaba para la remoción de sulfatos del agua .....	122
Calcium-Modified Biochar with High CO <sub>2</sub> Affinity Under Flue Gas Conditions.....	125
Comprensión del papel de los grupos funcionales piridínico y pirrólico en nanotubos de carbono de pared múltiple en la captura de CO <sub>2</sub> .....	128
Modificación de la Superficie de las Telas de Carbón Activado con Óxido de Titanio: para Remoción de Azul de Metileno .....	132
Síntesis de materiales carbonosos a partir de residuos textiles de la industria automotriz para la remoción de contaminantes en agua.....	135
Influencia de la delaminación de MXene a base de Ti y C en la captura de CO <sub>2</sub> .....	139
Aprovechamiento del Lirio Acuático ( <i>Eichhornia crassipes</i> ) como biomasa residual para la síntesis de carbón activado y su aplicación en la adsorción Pb(II) y cafeína en solución acuosa .....	143
Remoción de acetaminofén con Carbón Activado: Análisis FTIR.....	147
Captura de CO <sub>2</sub> mediante fibras de bagazo carbonizadas modificadas con nanofibras de carbono e impregnadas con líquido iónico .....	150
Nanocompuestos poliméricos a base de Polisulfona/Carbon black para la adsorción de toxinas urémicas .....	154
Funcionalización hidrotermal por microondas de carbón activado con soluciones bimetalicas para la remoción de arsénico y fluoruro del agua.....	158
Degradación de azul de metileno en agua utilizando fotocatalisis heterogénea con biochar .....	161
Remoción de Cr (VI) mediante material adsorbente de residuos de carbón mineral .....	164
Síntesis de Biocarbón a partir de Rastrojo de Maíz Modificado con Zirconio para la Remoción de Contaminantes Emergentes.....	167
Efecto de aniones inorgánicos y metales pesados en la adsorción de nanoplasticos sobre carbón activado granular .....	170
Hidrochar de hueso de mango para la adsorción de cadmio en agua contaminada	173



## INTRODUCCIÓN

La Ciencia de Materiales de Carbono continúa en constante evolución, recientemente con gran interés en las nanoestructuras conocidas como puntos cuánticos de carbono y compuestos con dimensión 2D a base de carbono. El estudio e implementación de las nanoestructuras de tipo fullerenos, nanotubos de carbono y grafeno siguen siendo muy relevantes e importantes en el desarrollo de la humanidad, lo cual le da aún más importancia a los tres Premios Nobel que se le otorgaron al área de materiales de carbono en las últimas décadas. También es importante destacar que los diversos campos del conocimiento que se abordan en la ciencia de los materiales de carbono, como son las nanoestructuras de carbono, adsorción, capacitores, aplicaciones médicas y ambientales, catálisis, electroquímica, síntesis de carbones activados y surfactantes, composites, materiales magnéticos, etc., siguen contribuyendo a la formación de recursos humanos, avance científico, y al desarrollo tecnológico de diversos sectores industriales.

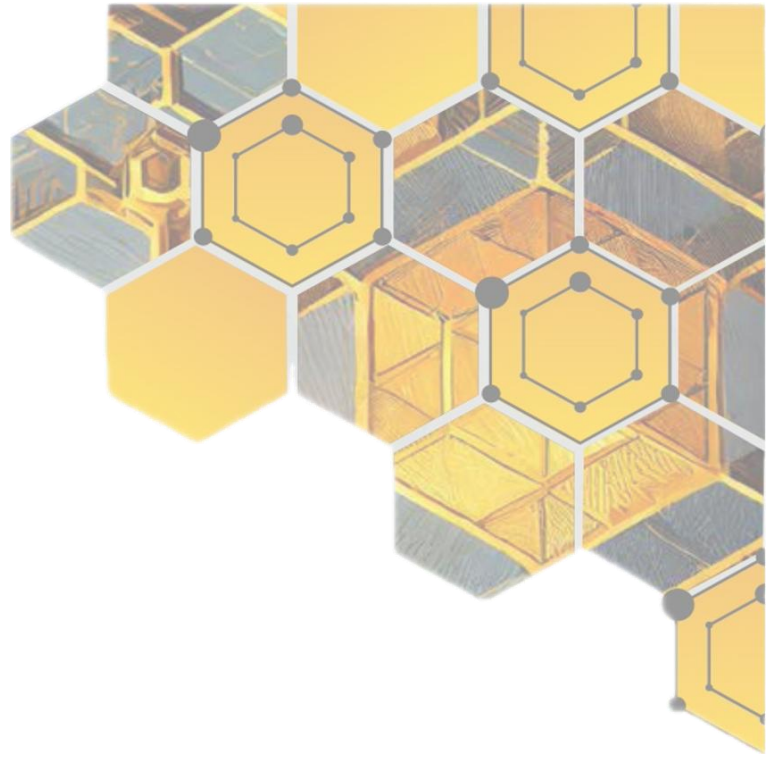
La presente obra trata sobre la investigación de frontera en materiales de carbono, los cuales han sido desarrollados por estudiantes e investigadores de México, miembros de la Asociación Mexicana de Carbono. En cada uno de los capítulos se encuentran resultados de investigaciones relevantes, los cuales fueron cuidadosamente seleccionados y agrupados en los siguientes grandes temas: Síntesis y caracterización de materiales de carbono, materiales de carbono en procesos y tecnologías electroquímicas, y materiales de carbono en aplicaciones ambientales.

El aporte científico de cada uno de los temas de investigación es de suma relevancia e importancia, ya que aportan conocimiento sobre aspectos de la síntesis y caracterización de materiales hasta proponer soluciones a problemas de gran relevancia nacional como los medioambientales, de la salud, y sociales. Esto enfatiza una vez más la gran aportación de la investigación que tanto estudiantes como investigadores mexicanos llevan a cabo con la ciencia y tecnología de los materiales a base de carbono en beneficio de la sociedad.

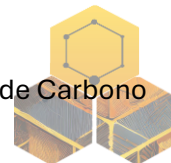
**Dr. José René Rangel Méndez**

Presidente de la AMEXCarb

<https://amexcarb.ipicyt.edu.mx/index.php>



**Capítulo 1.**  
**Síntesis y Caracterización de Materiales de Carbono**



## Variación de la temperatura en la síntesis de nanotubos de carbono múltiple-capa dopados con nitrógeno usando el método de depósito químico de vapor: Actividad electroquímica

B. V. Padilla-Teniente<sup>1</sup>, L. A. Macclesh del Pino Pérez<sup>1</sup>, E. Muñoz-Sandoval<sup>1</sup>, F. López-Urías<sup>1</sup>

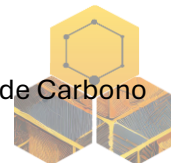
<sup>1</sup>División de Materiales Avanzados, IPICYT, Camino a presa San José 2055, Lomas 4a sección, San Luis Potosí 78216, México

**Palabras Clave:** dopaje, capacitores, baterías.

Se investigó la producción de nanotubos de carbono de múltiples capas dopados con nitrógeno (N-MWCNTs) mediante el método de depósito químico de vapor asistido por aerosol (AA-CVD). Se utilizó una solución de bencilamina y ferroceno, nebulizada y transportada por un flujo de gas Ar-H<sub>2</sub>. Los nanotubos se sintetizaron a diferentes temperaturas tales como 750, 800, 850, 900 y 950 °C. Por microscopía electrónica de barrido reveló las interesantes morfologías obtenidas en cada síntesis, donde se presentan defectos y nanopartículas que crecen alrededor de ellos, las longitudes de los nanotubos fueron de aproximadamente 9, 30, 60, 111 y 50 µm, respectivamente. La caracterización por electrones retrodispersados y SEM-EDS mostró que las nanopartículas estaban compuestas por carbono, hierro y oxígeno. La espectroscopia Raman indicó una estructura altamente defectuosa, con relaciones I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> entre 0.69 y 0.86. Los patrones de difracción de rayos X (XRD) confirmaron la presencia de materiales grafiticos y Fe<sub>3</sub>C. Los espectros de FTIR confirman el dopaje con nitrógeno de los nanotubos y destaca un mayor dopaje con nitrógeno a temperaturas más altas. Las muestras poseen propiedades electroquímicas prometedoras para aplicaciones en capacitores y baterías.

La microscopía electrónica de barrido reveló características morfológicas para cada temperatura. En la muestra obtenida a 750 °C, se observaron tapetes de nanotubos con un espesor promedio de ~10 µm y longitudes cercanas a 9 µm. Los nanotubos mostraron una alineación agrupada con crecimiento irregular, y se detectó una alta densidad de nanopartículas (NPs) adheridas a lo largo de los tubos, especialmente en sus extremos, donde formaron estructuras cónicas. En la muestra sintetizada a 800 °C, los tapetes alcanzaron aproximadamente 70 µm de espesor. Los nanotubos mostraron una mayor curvatura, desviándose de una alineación vertical debido posiblemente a la presencia de defectos inducidos por nanopartículas metálicas. A 850 °C, los tapetes crecieron hasta ~80 µm, y los nanotubos presentaron una mayor variabilidad en longitud (20–60 µm). Se observaron aglomeraciones de Fe-NPs embebidas en las capas grafiticas, particularmente concentradas en las puntas de los nanotubos. En la muestra sintetizada a 900 °C, se detectaron los tapetes más grandes, nanotubos crecieron con menor presencia de cúmulos de Fe-NPs. Finalmente, la muestra sintetizada a 950 °C mostró distribuciones de diámetros similares a las muestras previas, tanto para los N-MWCNTs como para las Fe-NPs.

Los espectros Raman de los N-MWCNTs mostraron perfiles consistentes de las bandas D y G en todas las muestras, con diferencias marcadas en intensidades, anchos de banda y desplazamientos. La banda D, relacionada con defectos estructurales como vacancias o funcionalización en bordes [1], fue más intensa en las muestras 750 °C y 950 °C, lo cual indica



una mayor densidad de defectos en estos casos. En contraste, la muestra 850 °C mostró la menor intensidad de la banda D, lo que sugiere una estructura más ordenada. La banda G, asociada con redes gráficas ordenadas [2], fue utilizada junto con la banda D para calcular el índice  $I_D/I_G$ , indicador del nivel de defectos. Un valor cercano a 1 sugiere una alta presencia de defectos. La muestra 950 °C presentó la razón ID/IG más alta, lo que confirma su carácter defectuoso. Asimismo, se identificaron bandas secundarias (D1, D2, D'), que reflejan la heterogeneidad estructural de las muestras.

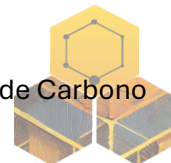
El análisis por difracción de rayos X evidenció un desplazamiento progresivo del pico (002) hacia ángulos menores con el aumento de la temperatura de síntesis (de  $26.26^\circ$  a  $25.89^\circ 2\theta$ ), indicando un aumento en el espaciamiento interplanar de los planos gráficas, de acuerdo con la ley de Bragg ( $n\lambda = 2d \sin\theta$ ). Se detectaron señales débiles de la fase de carburo de hierro ( $Fe_3C$ ) entre  $42^\circ$  y  $44^\circ 2\theta$ , siendo más prominentes en la muestra sintetizada a 750 °C (picos en  $42.93^\circ$ ,  $43.79^\circ$  y  $44.62^\circ$  para los planos (121), (210) y (022), respectivamente). Además, un pico transitorio a  $\sim 50^\circ 2\theta$ , más intenso entre 750–850 °C, sugiere una fase intermedia producto de la reacción del hierro con carbono, posiblemente formando  $Fe_3C$  o nanopartículas de Fe encapsuladas en carbono nitrogenado. Esto respalda la hipótesis de un entorno catalítico activo durante la síntesis, altamente dependiente de la temperatura.

Los perfiles de voltametría cíclica (CV) de los N-MWCNTs sintetizados a distintas temperaturas muestran una fuerte relación entre su comportamiento electroquímico y sus propiedades estructurales. A 750 °C y 950 °C, los voltamogramas rectangulares indican un comportamiento dominante de capacitancia de doble capa eléctrica (EDLC), asociado a una alta porosidad (750 °C) o mayor cristalinidad (950 °C). A 800 °C y 850 °C aparecen picos redox, señalando contribuciones pseudocapacitivas, impulsadas por grupos oxigenados y defectos tipo N-piridínico o N-pirrólico. El material sintetizado a 850 °C mostró la mayor actividad faradaica y equilibrio óptimo entre capacitancia y reactividad, ideal para dispositivos híbridos como supercapacitores y baterías. A 900 °C, los picos redox se intensifican, pero el mayor diámetro y menor contenido de Fe limitan la difusión de carga.

Los diagramas de Nyquist y Bode revelan propiedades interfaciales clave: las muestras a 750 °C y 950 °C presentan elementos de fase constante (CPE), reflejando heterogeneidad estructural. La resistencia de transferencia de carga ( $R_{ct}$ ) es moderada en 750 °C ( $3.57 \text{ k}\Omega/\text{cm}^2$ ) y menor en 950 °C ( $1.77 \text{ k}\Omega/\text{cm}^2$ ), asociada a Fe expuesto o fases de  $Fe_3C$  encapsuladas. Las muestras intermedias (800–900 °C) muestran colas de Warburg ( $45^\circ$ ) y altos ángulos de fase ( $\sim 80^\circ$  a 10 Hz), indicando control mixto por difusión iónica y transferencia de carga, atribuido a defectos tipo bambú y sitios activos nitrogenados.

## Referencias

1. Dresselhaus, M.S. (2010) Defect characterization in graphene and carbon nanotubes using Raman spectroscopy. *Trans. R. Soc. A.* **368**, 5355–5377.
2. Ferrari, A.C. (2007) Raman spectroscopy of graphene and graphite: disorder, electron-phonon coupling, doping and nanodiabatic effects. *Solid State Commun.* **143**, 47-57



## Tratamiento Láser como Estrategia Versátil para la Síntesis y Modificación de Carbones Funcionales

**Y. Esqueda-Barrón<sup>1</sup>, P.J. Pérez-Díaz<sup>2</sup>, S. Camacho-López<sup>1</sup>, A.K Cuentas-Gallegos<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California, México. Carretera Ensenada-Tijuana No. 3918, Zona Playitas, C.P. 22860, Ensenada, B. C. México.

<sup>2</sup> Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. Carretera Sierra Papacal-Chuburná Puerto, km 5. Sierra Papacal, Mérida, Yucatán, C. P. 97302, México.

<sup>3</sup> Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Km. 107 carretera Tijuana-Ensenada, Apdo. postal 14, C.P. 22800 Ensenada, Baja California, México.

**Palabras Clave:** carbonización, láser, espectroscopía Raman

En este trabajo se presentan los resultados del estudio de materiales de carbón obtenidos o modificados mediante tratamientos láser. La carbonización y la pirólisis se distinguen en función de la atmósfera utilizada durante el tratamiento láser. En la carbonización, la irradiación se lleva a cabo en presencia de aire, mientras que en la pirólisis se emplea una atmósfera inerte de nitrógeno. Ambos procesos se aplican a compuestos lignocelulósicos y permiten inducir transformaciones estructurales de forma localizada y controlada mediante el uso de distintas longitudes de onda. Además, se evaluó la modificación estructural de materiales comerciales y sintetizados como grafito, óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido (rGO). Este trabajo se enfoca en analizar cómo cambia la morfología, y estructura del carbón en función de la longitud de onda y de los parámetros de irradiación láser, con el objetivo de comprender los mecanismos de conversión y modificación inducidos por el láser.

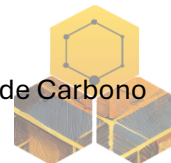
### Introducción

Actualmente, el tratamiento láser representa una alternativa prometedora para la obtención y modificación de materiales de carbón, con aplicaciones en diversas áreas tecnológicas. A diferencia de las técnicas tradicionales de pirólisis, los procesos láser no requieren equipos voluminosos como hornos ni precursores adicionales durante el proceso, lo cual reduce significativamente los costos de producción. Además, se consideran métodos ambientalmente amigables, ya que minimizan o eliminan la generación de residuos derivados de la síntesis.

Una de las principales ventajas de los tratamientos láser es la posibilidad de ajustar múltiples parámetros experimentales como la longitud de onda, la potencia y el tiempo de irradiación, lo que permite inducir modificaciones en la estructura del carbón. Esto facilita la obtención de materiales con diferentes características estructurales y propiedades fisicoquímicas ajustables.

Los carbones obtenidos mediante esta técnica son de gran interés en aplicaciones como supercapacitores, baterías, sensores, purificación de agua, degradación de contaminantes, producción de hidrógeno, detección de gases y biomoléculas, agricultura, industria aeroespacial, metalurgia y medicina, entre otras.

Para ser funcionales en estas aplicaciones, los materiales de carbón deben presentar propiedades específicas, como alta conductividad eléctrica, porosidad, presencia de defectos, organización estructural y grupos funcionales activos. En contraste, los tratamientos láser ofrecen una ruta más sencilla, económica y reproducible, utilizando equipos compactos y de bajo consumo energético, con alta versatilidad en el diseño estructural del material obtenido.



### **Materiales y métodos**

Para el desarrollo de este proyecto se utilizaron compuestos de lignina, alfa-celulosa, grafito comercial y biomasa proveniente de residuos de poda de la vid (uva). Los tratamientos láser se llevaron a cabo utilizando fuentes de emisión continua con longitudes de onda de 380 nm, 450 nm, 532 nm y 638 nm. La potencia óptica incidente en cada experimento fue medida y ajustada mediante un medidor de potencia de la marca Thorlabs, modelo PM100. Adicionalmente, se utilizó un pirómetro con capacidad de medición superior a 350 °C para estimar la temperatura alcanzada sobre la superficie del material durante el proceso de carbonización.

Para analizar los cambios estructurales inducidos por los tratamientos láser, se empleó un espectrómetro Raman de la marca Lambda Solutions, con una longitud de onda de excitación de 532 nm y control ajustable de potencia láser. La caracterización morfológica de las muestras carbonizadas se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), utilizando un equipo Hitachi SU3500.

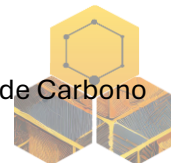
Los compuestos lignocelulósicos en polvo fueron compactados en forma de pastillas circulares con un diámetro de 1.2 cm. En el caso de los materiales de carbón, como grafito, óxido de grafeno y derivados, se prepararon en soluciones acuosas que fueron depositadas sobre sustratos de acero inoxidable. Tanto las pastillas como los recubrimientos sobre acero inoxidable se colocaron sobre una mesa automatizada con control de movimiento en los ejes XY, lo que permitió llevar a cabo barridos láser controlados para cubrir áreas amplias de manera uniforme. El tratamiento láser se empleó utilizando distintas longitudes de onda, ajustando parámetros clave como la potencia de irradiación y la velocidad de barrido del láser.

### **Resultados y discusión**

Los resultados obtenidos demuestran que los compuestos lignocelulósicos, como la biomasa y la lignina, pueden ser carbonizados o pirolizados utilizando cualquier longitud de onda de las antes mencionadas. No obstante, tanto la morfología superficial como la estructura del carbón resultante varían significativamente en función de la longitud de onda empleada durante el tratamiento láser. Este comportamiento evidencia que la longitud de onda es un parámetro clave para controlar las características estructurales del material carbonizado. En el caso específico de la alfa-celulosa, se observó un comportamiento más restrictivo, donde únicamente la longitud de onda de 450 nm logró su carbonización efectiva a un material con características gráficas. Esto sugiere una fuerte dependencia del tipo del compuesto con respecto a la interacción específica entre el láser y el material.

Por otra parte, los depósitos de grafito sobre acero inoxidable mostraron modificaciones estructurales y morfológicas únicamente cuando fueron tratados con longitudes de onda de 450 nm y 532 nm. Las demás longitudes de onda no generaron cambios significativos, lo que resalta nuevamente la importancia de seleccionar adecuadamente la longitud de onda del láser para lograr modificaciones efectivas y selectivas en materiales ya carbonizados.

Los resultados obtenidos en este estudio evidencian la efectividad del tratamiento láser como una técnica versátil para la síntesis y modificación estructural de materiales de carbón, tanto a partir de precursores lignocelulósicos como de materiales gráficas. Un hallazgo clave es la marcada dependencia de la estructura y morfología del carbón resultante con respecto a la longitud de onda empleada, lo que permite diseñar tratamientos dirigidos según las propiedades deseadas para aplicaciones específicas.



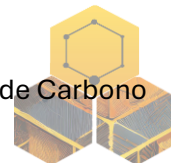
El tratamiento láser, al ser una técnica sin contacto, localizada, reproducible y libre de contaminantes, representa una alternativa eficiente a los métodos térmicos convencionales, especialmente en contextos donde se privilegia la sostenibilidad. Su capacidad para generar materiales con distintos grados de porosidad, defectos estructurales y grupos funcionales abre un amplio abanico de posibilidades en campos como el almacenamiento de energía, la remediación ambiental y la detección de compuestos.

### **Agradecimientos**

Agradecemos al SECIHTI por el apoyo otorgado mediante la beca de doctorado de PJPD y la beca posdoctoral de YEB. Asimismo, agradecemos al proyecto PAPIIT No. AG100923 por el financiamiento proporcionado para la realización de este trabajo.

### **Referencias**

1. Devi, M., Wang, H., Moon, S., Sharma, S., & Strauss, V. (2023). Laser-Carbonization – A Powerful Tool for Micro-Fabrication of Patterned Electronic Carbons. *Adv. Mater.* 35(38), 1-38.
2. Galvez, A., Herlin-Boime, N., Reynaud, C., Clinard, C., & Rouzaud, J.-N. (2002). Carbon nanoparticles from laser pyrolysis. *Carbon*, 40, 2775–2789.



## Síntesis y caracterización de carbón activado con una mezcla de especies de lantano para la remoción de fluoruro en agua

**W. I. García-García \*\*, J. R. Rangel-Méndez \*\*, L. F. Cházaro-Ruiz\*\***

\*\*,\*\* División de Ciencias Ambientales, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A. C, Camino a la Presa San José 2055, Col. Lomas 4a sección, San Luis Potosí, S.L.P, México

**Palabras Clave:** carbón, lantano, fluoruro.

### Resumen

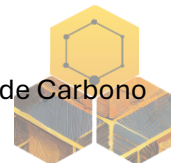
La explotación de acuíferos profundos como fuente de agua potable conlleva riesgos por la presencia de contaminantes inorgánicos como el fluoruro. En este estudio se desarrolló un adsorbente de bajo costo a base de carbón activado modificado con lantano, para mejorar su eficiencia en la remoción de fluoruro. El análisis por FTIR confirmó la presencia de  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}(\text{OH})_3$  y  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ . Con solo 0.57 % de lantano, el material alcanzó una capacidad de adsorción de 0.99 mg/g, seis veces mayor que el carbón prístino. Estos resultados sugieren un papel clave del carbonato de lantano en el mecanismo de adsorción y su potencial aplicación en plantas de tratamiento.

### Introducción

El crecimiento acelerado de la población, el cambio climático y la industrialización han incrementado la demanda de agua potable, acentuando la crisis global del agua. La explotación de acuíferos profundos se ha convertido en una alternativa común; sin embargo, estas fuentes pueden contener contaminantes inorgánicos como el fluoruro, cuya presencia en concentraciones elevadas representa un riesgo para la salud humana. Este problema es particularmente relevante en el estado de San Luis Potosí, donde se han reportado niveles de fluoruro superiores a los límites permisibles establecidos en la NOM-127-SSA1-2021. Entre las estrategias propuestas para la remoción de fluoruro, destaca el uso de compuestos de lantano, debido a su alta afinidad por los aniones fluoruro y su baja toxicidad ambiental. Los mecanismos de adsorción varían según la fase química del lantano: en  $\text{La}(\text{OH})_3$  predominan la interacción electrostática y el intercambio de ligandos; en  $\text{La}_2\text{O}_3$  se presenta una fuerte quimisorción y en  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$  se combinan procesos de quimisorción e intercambio de ligandos [1]. Una forma eficiente de aprovechar estas propiedades es anclar los compuestos de lantano sobre materiales porosos como el carbón activado, ampliamente utilizado en plantas de tratamiento de agua debido a su alta área superficial, estabilidad química y disponibilidad comercial. En este contexto, el lantano actúa como fase activa, mientras que el carbón sirve como soporte estructural y medio de dispersión. La funcionalización del carbón con  $\text{La}(\text{OH})_3$ , por ejemplo, puede incrementar su capacidad de adsorción de fluoruro hasta ocho veces respecto al material no modificado [2]. Además, la aplicación de métodos combinados, como la electroadsorción, puede mejorar la cinética del proceso y facilitar la regeneración del adsorbente [3].

### Materiales y métodos

**Modificación del adsorbente.** Se modificaron 1.5 g de carbón activado F400 por impregnación en 0.4 M de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  a 45 °C durante 24 h. Luego, se ajustó el pH a 8 con  $\text{K}_2\text{CO}_3$  para inducir la precipitación de  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ , manteniéndose la mezcla a 45 °C por 2 h y



posteriormente a 25 °C durante 72 h. La muestra fue lavada con agua desionizada y se denomina en adelante La-C.

**Caracterización.** El área superficial específica ( $S_{BET}$ ) y el tamaño de poro se determinaron mediante fisisorción de nitrógeno a 77 K. El contenido de lantano (%w) se cuantificó por espectroscopía de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). El punto de carga cero (PCZ) se evaluó por titulación potenciométrica. La morfología y composición elemental se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de dispersión de energía (SEM-EDS) y las especies superficiales mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

**Pruebas de adsorción.** Se estudió el efecto del pH (5–8) sobre la remoción de fluoruro (20 ppm, NaF) a 25 °C. Las pruebas cinéticas se realizaron a pH 7 y 25 °C, también a 20 ppm.

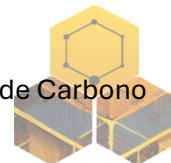
### Resultados y discusión

En este estudio se desarrolló un adsorbente a base de carbón activado bituminoso modificado con lantano, con el objetivo de mejorar la eficiencia en la remoción de fluoruro con potencial de aplicación a escala en plantas de tratamiento de agua. En la Tabla 1 se presentan las propiedades texturales y fisicoquímicas del material modificado (La-C), comparadas con el carbón prístino. Los resultados indican que la modificación con lantano no generó cambios significativos en el área superficial específica ( $S_{BET}$ ) ni en los volúmenes de poro micro y mesoporoso, lo cual sugiere que la funcionalización del lantano ocurrió principalmente sobre la superficie externa del carbón sin obstrucción sustancial de la porosidad. No obstante, se observó un cambio importante en el punto de carga cero, que se desplazó de 8.8 en el material prístino a 7.3 en el material modificado, lo cual indica una modificación de la química superficial asociada a la incorporación de especies de lantano.

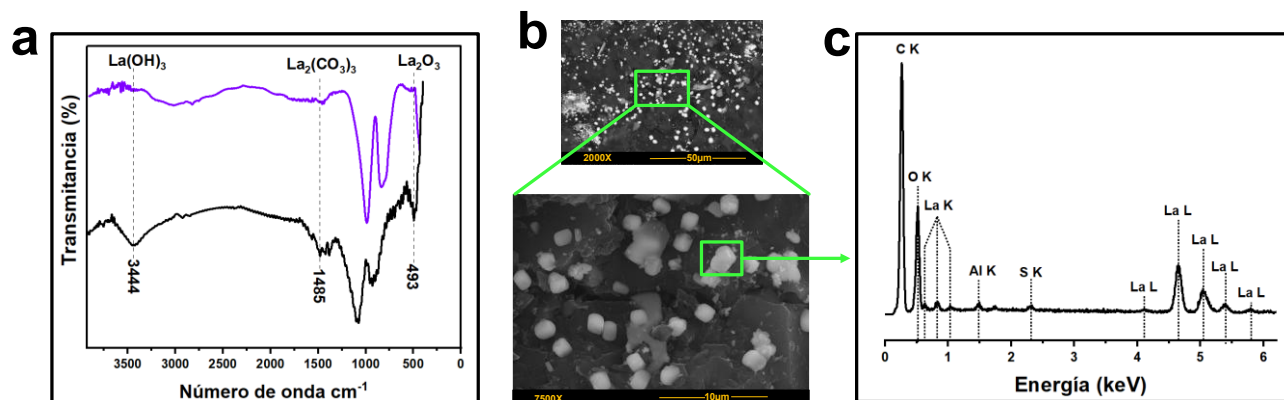
**Tabla 1.** Caracterización textural y fisicoquímica del carbono modificado con lantano.

Parámetro	Prístino	La-C
% w La <sup>3+</sup>	No detectado	0.58
$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	859	834
$V_{micro}$ (cm <sup>3</sup> /g)	0.316	0.312
$V_{meso}$ (cm <sup>3</sup> /g)	0.086	0.086
$V_{total}$ (cm <sup>3</sup> /g)	0.409	0.405
PCZ (pH)	8.8	7.3

El análisis FTIR del La-C mostró bandas características de La(OH)<sub>3</sub> (~3444 cm<sup>-1</sup>), La<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (~1485 cm<sup>-1</sup>) y La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (~493 cm<sup>-1</sup>), ausentes en el carbón prístino (Figura 1a), lo que indica la presencia de oxi-hidróxidos y carbonatos de lantano. Las imágenes SEM revelaron agregados amorfos de distintos tamaños en la superficie modificada (Figura 1b). El EDS confirmó la presencia superficial de lantano (series K y L) (Figura 1c), ausente en el material prístino (no mostrado). En análisis EDS a baja magnificación (2000X) se detectó silicio en el material modificado (La-C); sin embargo, dicha señal desaparece en zonas localizadas de alta concentración de lantano analizadas a 7500X. No obstante, en otras regiones evaluadas a mayores magnificaciones (15000X) (no mostrado), el silicio fue detectado consistentemente junto con señales intensas de lantano, a pesar del bajo contenido total de lantano (0.57 %). Estos hallazgos sugieren una posible interacción entre ambos elementos durante la modificación superficial. En particular, la coincidencia espacial de La y Si podría indicar una

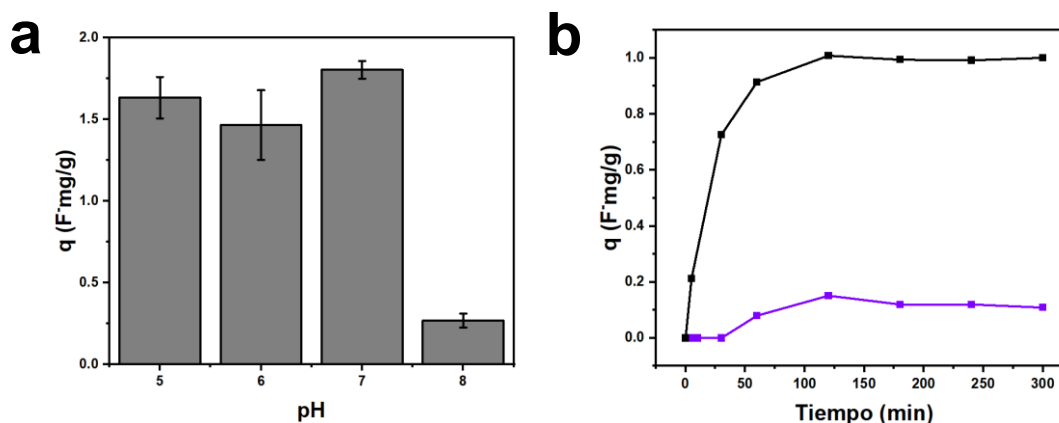


afinidad específica o un anclaje preferencial del lantano sobre sitios superficiales ricos en grupos silanol (Si–OH). Este comportamiento ha sido reportado en la literatura, donde se describe la formación de dominios de  $\text{La}_2\text{O}_3$  encapsulados por capas de silicato de lantano en presencia de sílice amorfa [4]. Aunque estos resultados son preliminares, respaldan la hipótesis de que el silicio actúa como sitio de nucleación para los agregados de lantano en la superficie del carbón. Esta posibilidad será evaluada en estudios futuros.

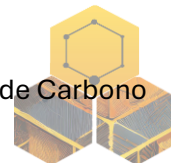


**Figura 1.** Caracterización química y morfológica del La-C. a) Espectros FTIR del carbón activado prístino (violeta) y La-C (negro). b) Micrografías SEM del La-C a 2000X y 7500X. El recuadro verde indica la región seleccionada para el análisis EDS. c) Espectro EDS correspondiente.

A diferencia de los materiales basados en  $\text{La}(\text{OH})_3$ , cuyo mecanismo de adsorción depende del intercambio de ligandos y opera a pH significativamente menores al PCZ [2], el material La-C presentó un pH óptimo cercano a su PCZ (7.3) (Figura 2a, Tabla 1), lo que sugiere un mecanismo distinto. La presencia de  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$  podría estar estabilizando el entorno químico del adsorbente, facilitando la adsorción bajo condiciones de carga superficial negativa. Además, la cinética mostró equilibrio rápido y una capacidad de adsorción constante, aproximadamente seis veces mayor que la del carbón prístino (Figura 2b). Estos resultados posicionan al La-C como un material prometedor para el tratamiento de agua con fluoruro.



**Figura 2.** Adsorción de fluoruro. a) Efecto del pH sobre la capacidad de adsorción. Se empleó una solución de 20 ppm de fluoruro a 25 °C. b) Cinética comparativa de adsorción entre carbón activado prístino (violeta) y La-C (negro). Se utilizó 0.1 g adsorbente en 0.03 L de 20 ppm de  $\text{F}^-$  a pH 7 y 25 °C.



## Conclusión

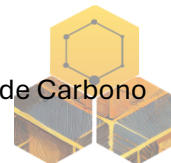
Si bien en numerosos sistemas la adsorción de fluoruro se ha atribuido principalmente a la presencia de óxidos e hidróxidos de lantano, los resultados de este estudio indican que la formación de carbonato de lantano puede desempeñar un papel predominante en el proceso. Este compuesto pudiera proporcionar sitios activos que favorecen la formación de complejos de tipo La-F o el intercambio aniónico directo con F<sup>-</sup>, incluso bajo condiciones cercanas al punto de carga cero del material. Estos hallazgos subrayan que no solo la presencia de lantano, sino su forma química superficial, es determinante para optimizar la eficiencia del adsorbente en la remoción de fluoruro.

## Agradecimientos

Los autores agradecen al COPOCYT por el financiamiento otorgado a través del Fideicomiso 23871, convocatoria 2023-01 “*Estudio e implementación a escala piloto de un proceso híbrido sostenible de electroadsorción para remediar la problemática de la elevada concentración de fluoruro en el agua subterránea de la ciudad de San Luis Potosí*”. Ciencia de Frontera CF-2023-I-981. Se agradece también el valioso apoyo técnico brindado por la M. en C. María del Carmen Rocha Medina y la Dra. Elizabeth Diane Isaacs Páez. A los Laboratorios Nacionales LINAN y LAMBAMA, así como a la M. en C. Ana Luz Romero García y al Dr. Ignacio Guadalupe Becerril Juárez.

## Referencias

1. Y. Zhang, Y. Qian, W. Li, X. Gao, B. Pan, (2019). Fluoride uptake by three lanthanum based nanomaterials: Behavior and mechanism dependent upon lanthanum species, *Sci. Total Environ.* **683**, 609–616.
2. Vences-Alvarez E., Velazquez-Jimenez L.H., Chazaro-Ruiz L.F., Diaz-Flores P.E., Rangel-Mendez J.R (2015). Fluoride removal in water by a hybrid adsorbent lanthanum-carbon, *J. Colloid Interface Sci.* **455**, 194–202.
3. Martinez-Vargas D.R., Rangel-Mendez J.R., Chazaro-Ruiz L.F., (2022). Fluoride electrosorption by hybrid La(III)-activated carbon electrodes under the influence of the La(III) content and the polarization profile, *J. Environ. Chem. Eng.* **10**, 106926
4. Ballinger B., Motuzas J., Miller C.R., Smart S., Diniz Da Costa J.C. (2015), Nanoscale assembly of lanthanum silica with dense and porous interfacial structures, *Sci. Rep.* **5**, 8210.



## **Funcionalización de óxido de grafeno con cisteamina usando una reacción tipo “Clic” Tiol-Eno para el crecimiento de redes metal-orgánicas**

**Raziel Martínez-Fuentes\*, Ferdinando Tristan\*, David Meneses-Rodríguez\*\*,  
Sofía Magdalena Vega-Díaz\*\*<sup>a</sup>**

\*Departamento de Ingeniería Química, Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Celaya, A. García Cubas # 600 esq. Avenida Tecnológico, CP 38010 Celaya, Guanajuato, México

\*\*Cátedras-CONACYT CINVESTAV – Mérida Km 6, Carretera Antigua a Progreso, Cordemex, CP 97310 Mérida, Yucatán, México

<sup>a</sup>Autor de correspondencia

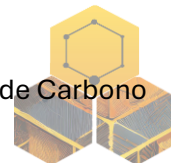
Dirección e-mail: sofia.vega@iqcelaya.itc.mx, sofia.mvega@gmail.com (S.M. Vega-Díaz).

**Palabras Clave:** Óxido de Grafeno; Reacción tipo “clic” tiol-eno; Redes Metal-Orgánicas.

El óxido de grafeno (GO) es un material bidimensional conformado por un arreglo hexagonal de átomos de carbono con hibridación  $sp^2$  con una química variable entre grupos oxigenados, alquenos y defectos en su red. En las reacciones tipo “click” tiol-eno, se aprovechan estos grupos alquenos para anclar una variedad de especies químicas, obteniendo altas eficiencias a condiciones ambiente, y dando accesibilidad a los grupos oxigenados para el crecimiento de otro tipo de estructura, como las redes metal-orgánicas (MOFs). En este trabajo, se propone la funcionalización fotoquímica de GO con cisteamina mediante reacciones tiol-eno, seguido de un crecimiento solvotermal de un MOF de Zn (ZnBTC). Los resultados obtenidos corroboran un anclaje a través del grupo tiol y los grupos alquenos del GO, así como un aumento en el porcentaje atómico del metal una vez que se hizo la síntesis del MOF en el material, a comparación de las muestras de GO en donde no se realizó la funcionalización.

### **Introducción**

La funcionalización del óxido de grafeno (GO) ha sido uno de los temas de interés en los últimos años, debido que permite adaptar la superficie y/o los bordes de las hojas de GO a diferentes aplicaciones como; almacenamiento de energía, tratamiento de aguas, biomedicina, catálisis, entre otras [1]. Gracias a la versatilidad y cantidad de grupos funcionales que contiene, usualmente se utilizan agentes nucleófilos para su funcionalización, como moléculas con grupos amino ( $-NH_2$ ) o tiol ( $-SH$ ) [2]. El principal inconveniente en este tipo de reacciones es la pérdida de selectividad, ya que pueden interactuar con los diferentes grupos oxigenados presentes en la lámina de GO [3]. Cuando el grafeno se somete al proceso de oxidación para obtener GO, se generan defectos en las láminas, como vacancias en la red grafitica, resultando en más grupos alqueno ( $C=C$ ) [4]. Aprovechando esto, las reacciones tipo “clic” tiol-eno son una fuerte alternativa para la funcionalización ortogonal de las láminas de GO en condiciones ambiente, obteniendo altos rendimientos de reacción y evitando la formación de subproductos [1], manteniendo la disponibilidad de los grupos oxigenados del GO para su posterior uso como, por ejemplo, en el crecimiento de redes metal-orgánicas (MOFs). En este trabajo se propone la funcionalización ortogonal del óxido de grafeno con cisteamina, utilizando una reacción “click” tiol-eno, donde la cisteamina se anclará al GO a través del grupo tiol en los grupos alqueno de la lámina, manteniendo los grupos oxigenados; seguido de un crecimiento



solvotermal *in-situ* del MOF. Al tener un material funcionalizado con grupos amino, existirán puntos de anclaje adicionales para el crecimiento del MOF, dando una mayor estabilidad en la estructura tridimensional, permitiendo una mayor accesibilidad y disponibilidad del MOF en diversas aplicaciones.

### **Materiales**

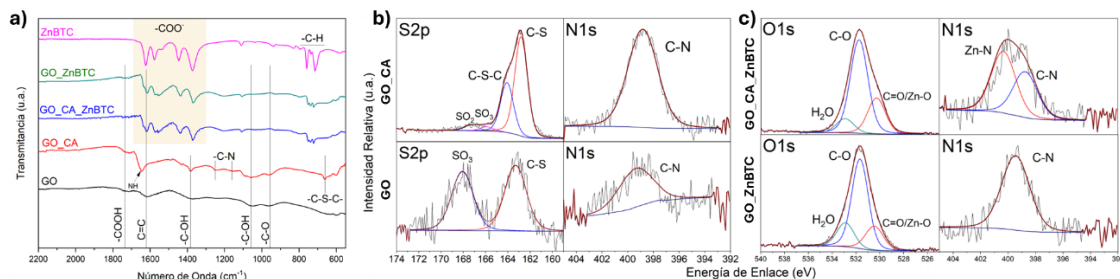
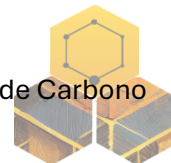
El grafito es marca Asbury Carbons. Ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ , 95 wt%), ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ), permanganato de potasio ( $KMnO_4$ , 99%), pentóxido de fósforo ( $P_2O_5$ , 99%), persulfato de potasio ( $K_2S_2O_8$ , 99%), peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ , 30 wt%) y ácido clorhídrico (HCl, 37 wt%), fueron todos obtenidos de Sigma-Aldrich y fueron usados para la síntesis de óxido de grafeno. Cisteamina hidrociorada (CA,  $\geq 98\%$ ), ácido trimésico ( $H_3BTC$ , 95%); y 2-bencil-2-(dimetilamino)-4'-morfolinobutirofenona (PI, 97%) se obtuvieron de Sigma-Alrich. Acetato de zinc dihidratado ( $Zn(AcO)_2 \cdot 2H_2O$ , 98%) se obtuvo de Karal, S.A de C.V.; cloruro de sodio (NaCl,  $\geq 99\%$ ) se adquirió en Reactivos Química Meyer; etanol ( $C_2H_5OH$ , 99.5%), obtenido de J.T. Baker. Agua desionizada (18.2 M $\Omega$ -cm) fue utilizada para los lavados y preparación de soluciones.

### **Metodología**

El óxido de grafeno fue sintetizado mediante la metodología previamente reportada [5]. Una solución de GO en DMF se mantuvo en agitación constante en un vaso de cuarzo junto con una solución de cisteamina (CA) y fotoiniciador (PI). Se mantuvo con irradiación de luz UV (365 nm, 60W) durante 5 h. El material se recuperó y se lavó mediante centrifugación con etanol, una solución de NaCl 2M con pH~2 (el pH se ajustó con HCl), y agua desionizada. El material se secó a 60° C durante la noche para su análisis. La muestra fue nombrada GO\_CA. Posteriormente, el material se dispersó en DMF junto con una solución de  $Zn(AcO)_2$  y se mantuvo en agitación durante la noche. Finalmente, la mezcla se traspasó a un reactor autoclave de teflón junto con una solución de  $H_3BTC$  en DMF; el reactor se calentó a 140° por 16 h. Los sólidos fueron recolectados y se lavaron mediante centrifugación con DMF y EtOH. El material se secó a 60° C para su caracterización. Esta muestra se etiquetó como GO\_CA\_ZnBTC. Este último procedimiento se repitió usando GO sin CA; esta muestra fue nombrada como GO\_ZnBTC. La síntesis de ZnBTC se realizó usando los precursores del MOF, a las mismas condiciones del método solvotermal previamente mencionado.

### **Resultados**

Los resultados obtenidos por FTIR se muestran en la **Figura 1a**, en donde es posible apreciar en 1735, 1620, 1382 y 1057, y 956  $cm^{-1}$ , las vibraciones asociadas a los grupos COOH, C=C, C-OH y C-O, respectivamente [6], de la muestra de GO. En la muestra GO\_CA se puede observar la aparición de una banda en 660  $cm^{-1}$  [7], debido al anclaje de la cisteamina mediante el grupo tiol y los grupos alquenos del GO (C-S-C). En 1648, 1247 y 1162  $cm^{-1}$ , se presentan las bandas del grupo amino [7], así como del enlace C-N en la CA. Una vez que se llevó a cabo el proceso solvotermal y el crecimiento del MOF, bandas entre 1655 y 1321  $cm^{-1}$  aparecen debido a los movimientos simétricos y asimétricos del  $COO^-$  [8] de los ligantes presentes en el ZnBTC. Estas bandas también son apreciables en las muestras GO\_CA\_ZnBTC y GO\_ZnBTC, indicando un crecimiento exitoso de la red metal-orgánica en la estructura.



**Figura 1.** a) Espectros FTIR de las muestras; b) Espectros de alta resolución XPS de GO\_CA y GO; c) GO\_CA\_ZnBTC y GO\_ZnBTC

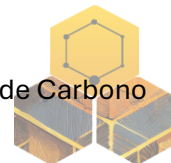
Los espectros de alta resolución de XPS de las muestras de GO\_CA y GO se muestran en la **Figura 1b**. En el espectro S2p de la muestra GO, se observan especies de SO<sub>3</sub> y C-S ubicadas en 163.29 y 168.07 eV, respectivamente, resultado de los remanentes provenientes de la síntesis del material [9]. Una vez que se realizó el anclaje fotoquímico, bandas en las energías de enlace 162.80, 164.06, 165.89 y 167.26 eV aparecen, pertenecientes a los enlaces C-S, C-S-C, SO<sub>3</sub> y SO<sub>2</sub> [1]; esto puede ser un indicativo de la funcionalización exitosa entre el GO y CA a través de los grupos alquenos. Se puede observar un aumento en la intensidad de la banda en 398.82 eV en el espectro N1s de la muestra GO\_CA, debido a la presencia de CA. Una vez que se realizó el crecimiento del MOF (**Figura 1c**), una nueva banda aparece en 400.32 eV, perteneciente a la interacción Zn-N [10]; lo que indica una coordinación del metal con la cisteamina; mientras que en el espectro del GO\_ZnBTC no se puede apreciar esta banda. En O1s, se puede observar un aumento en la intensidad de la banda en 530.28 eV (Zn-O) [11], debido al aumento de clústeres metálicos en el crecimiento del MOF. La energía de enlace de C-O se muestra en 531.75 eV, mientras que la banda en 532.93 eV se ha asociado a la presencia de agua adsorbida por el material [11]. El análisis elemental obtenido por XPS se presenta en la **Tabla 1**. En la muestra GO\_CA, un 2.03 at.% de S es obtenido, perteneciente a la cisteamina, al igual que el 1.51 at.% de N. Una vez que el material se sometió al proceso solvotermal, el porcentaje de Zn alcanza un 11.68 at.%, siendo un porcentaje mayor en comparación de su contraparte (GO\_ZnBTC), la cual no contiene cisteamina.

**Tabla 1.** Porcentajes atómicos de los elementos presentes en las diferentes muestras.

Muestra	C	O	N	S	Zn
GO	86.76	12.81	0.29	0.14	-
GO_CA	89.94	6.51	1.51	2.03	-
GO_ZnBTC	73.64	18.19	1.22	-	5.49
GO_CA_ZnBTC	62.05	22.83	1.17	0.16	11.68

## Discusión

Los resultados obtenidos por FTIR y XPS demuestran una exitosa funcionalización del GO y cisteamina utilizando una reacción tipo “click” tiol-eno, usando una aproximación fotoquímica. Al tener un material de carbono funcionalizado selectivamente a condiciones ambiente, abre la posibilidad de anclar una variedad de elementos o componentes para mejorar su desempeño en diversas aplicaciones. Una vez que la funcionalización del material se corroboró, el crecimiento de ZnBTC fue realizado exitosamente usando un método solvotermal convencional, en donde, de acuerdo con la información obtenida por XPS, se logró duplicar el porcentaje de Zn en la muestra, en comparación de la muestra de GO sin cisteamina; esto debido a presencia de grupos amino que fueron añadidos,



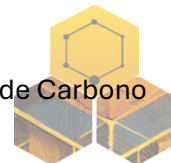
funcionando como puntos adicionales de coordinación de los clústeres metálicos de la red metal-orgánica.

### Agradecimientos

Los autores agradecen al CONAHCYT por la beca con referencia 000532. Al TecNM por el proyecto número 17369.23-P, CONAHCYT por el proyecto 319771 y FONCICYT CONAHCYT proyecto número 299044. Asbury por su amable donación. Los análisis se realizaron en el Laboratorio Nacional de Nano y Biomateriales del Departamento de Física Aplicada, CINVESTAV-IPN-Unidad Mérida; financiado por los proyectos FOMIX-Yucatán 2008-108160, CONAHCYT LAB-2009-01-123913, 292692, 294643, 188345 y 204822. Agradecemos a la Dra. Patricia Quintana por el acceso al LANNBIO. Asimismo, al Dr. Pascual Bartolo Pérez y al Ing. Willian Cauich Ruiz por los espectros XPS. Agradecemos, al Dr. Fernando Jonathan Lona Ramírez, a la M.C. Sandra Georgina González-Arellano y a la Ing. Elizabeth Mendoza Herrera por el apoyo en el acceso al espectrofotómetro FTIR en el laboratorio de Análisis Instrumental del TecNM-ITC.

### Referencias

- [1] A. Piñero-García, S. M. Vega-Díaz, F. Tristán, D. Meneses-Rodríguez, G. J. Labrada-Delgado, and V. Semetey, "Photochemical Functionalization of Graphene Oxide by Thiol-Ene Click Chemistry," *Ind Eng Chem Res*, vol. 59, no. 29, pp. 13033–13041, Jul. 2020
- [2] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff, "The chemistry of graphene oxide," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, no. 1, pp. 228–240, 2010
- [3] A. Piñero-García and V. Semetey, "The 'How' and 'Where' Behind the Functionalization of Graphene Oxide by Thiol-ene 'Click' Chemistry," Sep. 06, 2023, *John Wiley and Sons Inc.*
- [4] G. Shao, Y. Lu, F. Wu, C. Yang, F. Zeng, and Q. Wu, "Graphene oxide: The mechanisms of oxidation and exfoliation," May 2012.
- [5] A. Piñero-García, S. M. Vega-Díaz, F. Tristan, D. Meneses-Rodríguez, and V. Semetey, "Functionalization and soft photoreduction of graphene oxide triggered by the photoinitiator during thiol-ene radical addition," *FlatChem*, vol. 33, p. 100349, May 2022
- [6] H. L. Camargo-Carmona, F. Tristan, D. Meneses-Rodríguez, G. J. Labrada-Delgado, and S. M. Vega-Díaz, "Three-dimensional reduced graphene oxide support from spheric CaCO<sub>3</sub> as sacrificial template applied to in-situ growth of HKUST-1 metal-organic framework," *Carbon Trends*, vol. 19, Apr. 2025
- [7] Q. Chu *et al.*, "Thiol-ene Click Chemistry Synthesis of L-Cysteine-Grafted Graphene Oxide As a New Corrosion Inhibitor for Q235 Steel in Acidic Environment," *Langmuir*, vol. 40, no. 24, pp. 12526–12538, Jun. 2024
- [8] M. V. Timofeeva and A. N. Yankin, "Synthesis and characterization of ZnBTC-based MOFs: effect of solvents and salts," *Chimica Techno Acta*, vol. 10, no. 1, 2023
- [9] P. M. Shanthi, P. J. Hanumantha, K. Ramalinga, B. Gattu, M. K. Datta, and P. N. Kumta, "Sulfonic Acid Based Complex Framework Materials (CFM): Nanostructured Polysulfide Immobilization Systems for Rechargeable Lithium–Sulfur Battery," *J Electrochem Soc*, vol. 166, no. 10, pp. A1827–A1835, Jun. 2019
- [10] S. Feng, X. Jia, J. Yang, Y. Li, S. Wang, and H. Song, "One-pot synthesis of core-shell ZIF-8@ZnO porous nanospheres with improved ethanol gas sensing," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 31, no. 24, pp. 22534–22545, Dec. 2020
- [11] F. Tian *et al.*, "Surface and Stability Characterization of a Nanoporous ZIF-8 Thin Film," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 26, pp. 14449–14456, Jul. 2014



## **Funcionalización orgánica covalente Sepiolita-Carbon dots: Una vía prometedora para el diseño de fotocatalizadores**

**J. M. Sánchez-Silva\***, **J. L. Belmonte-Vázquez\*\***, **F. Carrasco-Marín\*\*\***, **R. Ocampo-Pérez\***, **E. Padilla-Ortega\***, **A. Aguilar-Aguilar\***

\* Centro de Investigación y Estudios de Posgrado (CIEP), Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí (FCQ-UASLP), San Luis Potosí 78260, México

\*\* Facultad de Química, Departamento de Química Orgánica, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Ciudad Universitaria, Ciudad de México 04510, México

\*\*\* Materiales polifuncionales Basados en Carbono (UGR-Carbon), Dpto. Química Inorgánica – Unidad de Excelencia Química Aplicada a Biomedicina y Medioambiente, Universidad de Granada (UEQ-UGR), 18071, Granada, España.

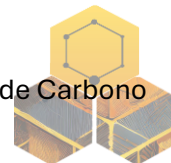
**Palabras Clave:** Carbon dots, Sepiolita, Fotocatálisis, Degradación.

### **Resumen**

Los puntos de carbono (Carbon Dots, CDs) han atraído una gran atención en diversas aplicaciones a causa de sus propiedades. Sin embargo, debido a su tamaño nanométrico, es crucial soportarlos en otros materiales para mejorar su uso en remediación ambiental. En este trabajo se ha desarrollado una metodología sencilla para la funcionalización orgánica covalente de CDs en una sepiolita modificada (Sep-NH<sub>2</sub>). El material resultante, Sep-NH<sub>2</sub>-CDs, se caracterizó mediante diversas técnicas; Las curvas TGA/DTG demostraron un desplazamiento en la temperatura de descomposición de los CDs cuando éstos fueron enlazados covalentemente. La microscopía TEM demostró la presencia de CDs con un tamaño medio de 2.81±0.8 nm dispersos en la estructura Sep-NH<sub>2</sub>. Los CDs se observaron visualmente mediante microscopía de fluorescencia con una emisión en un amplio rango del espectro electromagnético visible. La espectroscopia de reflectancia difusa demostró que los CDs favorecen la absorción de luz en un rango de 400-700 nm. La Sep-NH<sub>2</sub>-CDs demostró una eficiencia de fotodegradación visible de MB, CV y RhB > 90% en sólo 90 minutos y potencial de aplicación en mezclas complejas de colorantes. Finalmente, el uso de Sep-NH<sub>2</sub> es una alternativa para unir covalentemente los CDs y mejorar su aplicación en fotocatálisis heterogénea, además la ruta de síntesis mostrada en este trabajo es una alternativa para el tratamiento de aguas y una ruta de valorización de la sepiolita.

### **Introducción**

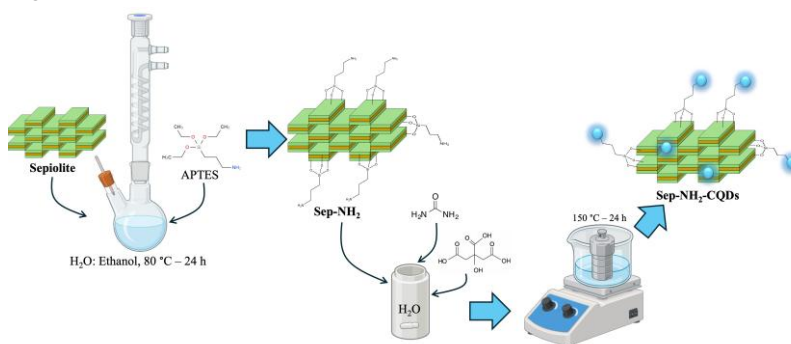
La remediación ambiental del agua ha recibido gran importancia debido a los impactos negativos del agua contaminada. Especialmente a causa del elevado número de contaminantes presentes en el agua, los colorantes representan un grave problema ya que las industrias textiles desechan sus aguas residuales sin ningún tratamiento. En este contexto, se han desarrollado diversos procesos para remediar el agua contaminada con colorantes. Uno de ellos es la fotocatálisis heterogénea, que ha ganado popularidad por poseer diversas ventajas en comparación con las tecnologías convencionales de tratamiento del agua [1]. Sin embargo, la principal desventaja de los materiales fotocatalíticos convencionales es que sólo pueden ser activados por irradiación UV, presentan una rápida recombinación del par electrón-hueco, y tienen una alta dispersión en agua; esto último provoca un sobre costo de operación debido a los problemas de separación del agua. Por lo tanto, es esencial desarrollar materiales fotocatalíticos eficientes que puedan separarse fácilmente del agua contaminada bajo irradiación visible. Los puntos de carbono (CDs) son



materiales nanométricos y se caracterizan por su fluorescencia prominente, no toxicidad, amplio rango de absorción y emisión desde el visible al infrarrojo, síntesis barata y sencilla, excelente conductividad eléctrica, buena fotoestabilidad, eficiente transferencia de carga y capacidad fotocatalítica [2]. Sin embargo, es importante destacar que una de las desventajas del uso de CDs es su manipulación debido a su tamaño nanométrico, por lo que, su soporte en otros materiales es indispensable para que puedan ser ampliamente utilizados en remediación ambiental. Por ello, la búsqueda de nuevos materiales de soporte para los CDs que ofrezcan un mayor potencial de aplicación es una vía de investigación atractiva y novedosa. En este estudio se realizó la unión covalente de los CDs en una sepiolita previamente modificada mediante silanización, obteniendo el material Sep-NH<sub>2</sub>-CDs. La unión covalente y la existencia de los CDs en la estructura del material obtenido fueron corroboradas mediante diversas técnicas de caracterización como: FTIR, TGA, TEM, UV-vis DRS, emisión de fluorescencia en estado sólido y microscopía de fluorescencia. Finalmente, se evaluó la aplicación de los Sep-NH<sub>2</sub>-CDs en la fotodegradación visible de colorantes en agua, tales como azul de metileno, cristal violeta, y rodamina-B.

### Materiales y métodos

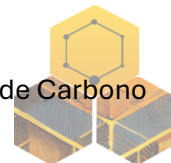
La síntesis del material Sep-NH<sub>2</sub>-CDs se muestra en el esquema de la Figura 1. Primero se realizó la silanización de la sepiolita con aminopropyltriethoxysilane (APTES) en reflujo y en atmosfera de nitrógeno a 80 °C durante 24 h, una vez que finaliza el tiempo de silanización se realizan lavados con etanol/agua y se seca 80 °C durante 12 h (Sep-NH<sub>2</sub>). El material previamente sintetizado (Sep-NH<sub>2</sub>) se incorpora a un reactor hidrotérmal con precursores de CDs (ácido cítrico/urea) y se somete a condiciones solvotermales de 150 °C durante 24 h. Finalmente se le realizan lavados con etanol y agua y se seca a 80 °C durante 12 h. Los experimentos de fotodegradación se llevaron a cabo implementando el sistema reportado por Sánchez-Silva et al. [3], que consiste en una caja cerrada con un compartimiento para una lámpara White-LED (Volteck, modelo LED-100F, 1500 Lumen, 14 W) que cubre el recipiente de reacción con 50 mL de solución (V) y una masa definida de material (β). En este trabajo, se evaluaron colorantes como el cristal violeta (CV), el azul de metileno (MB) y la rodamina B (RhB) con una concentración determinada mediante un espectrofotómetro de doble haz (Shimadzu, UV-1900) a longitudes de onda de 583, 663 y 553,5 nm, respectivamente



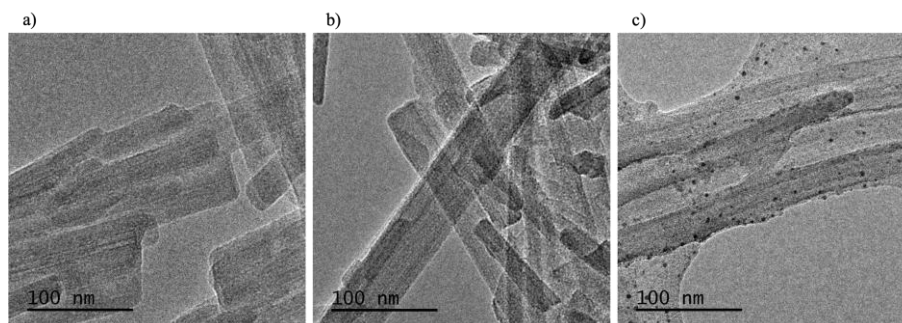
**Figura 1.** Diagrama esquemático de síntesis de Sep-NH<sub>2</sub>-CDs.

### Resultados y discusión

Este trabajo exploró una nueva funcionalización covalente orgánica de puntos de carbono (CDs) sobre sepiolita modificada mediante silanización. Las técnicas de caracterización de Sep-NH<sub>2</sub>-CDs mostraron la unión covalente y la existencia de CDs en Sep-NH<sub>2</sub>. El análisis de

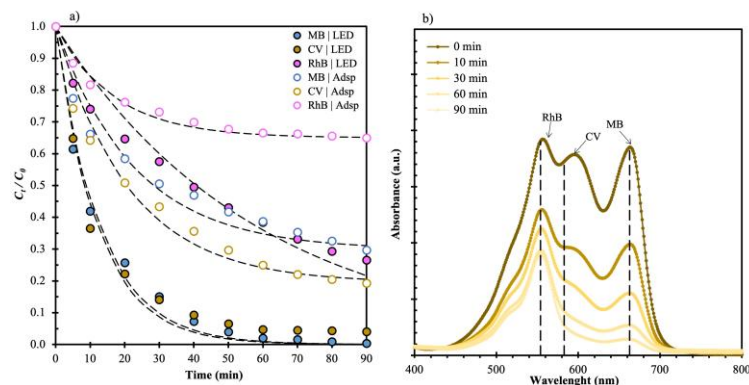


microscopía de fluorescencia reveló la presencia de CDs en los Sep-NH<sub>2</sub>-CDs con un amplio rango de emisiones en el espectro electromagnético (azul, verde y rojo). Según el DRS UV-vis, se observó una mayor absorción de luz en el rango 400-700 nm debido a la estructura carbonosa de los CDs. Además, el análisis TGA mostró que los CDs estaban unidos covalentemente, ya que se produjo un desplazamiento en la zona de descomposición de los CDs. Por último, la microscopía TEM reveló la presencia de CDs dispersos en el soporte de arcilla con un tamaño medio de 2,81±0,8 nm (Figura 2c).



**Figura 2.** Microscopías TEM: a) Sepiolita, b) Sep-NH<sub>2</sub>, c) Sep-NH<sub>2</sub>-CDs.

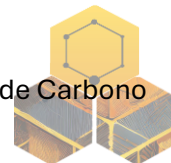
A partir de los resultados de fotocatalisis, se demostró que el material Sep-NH<sub>2</sub>-CDs mostró una excelente eficiencia de degradación de MB ( $\eta_D = 99,7\%$ ), CV ( $\eta_D = 95,9\%$ ) y RhB ( $\eta_D = 62,4\%$ ) utilizando luz LED,  $\beta = 10$  mg, pH 7,0, V = 50 mL, C<sub>0</sub> = 10 mg/L (Figura 3a). La fotodegradación visible también se demostró mediante una mezcla multicomponente de los tres colorantes (Figura 3b). Por otro lado, los experimentos de secuestrantes de radicales demostraron que los CDs unidos promueven la generación de especies radicales como el superóxido y los radicales de hidróxido.



**Figura 3.** a) Cinéticas de adsorción y fotodegradación de colorantes, b) espectros de absorción de fotodegradación multicomponente (LED: Fotodegradación visible, Adsp: Adsorción).

Finalmente, la sepiolita modificada demostró ser una excelente alternativa para soportar CDs y mejorar su aplicación en fotocatalisis heterogénea, así como una novedosa ruta para revalorizar la sepiolita. Por lo tanto, Sep-NH<sub>2</sub>-CDs puede considerarse una alternativa eficiente y sustentable para el tratamiento del agua. Especialmente el nanomaterial basado en carbono (CDs) fue fundamental e indispensable para la fotodegradación visible de colorantes explorados en este trabajo.

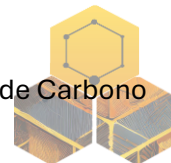
## Agradecimientos



J. M. Sánchez-Silva agradece a la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI) por la beca no. 1078765 otorgada para realizar estudios de Doctorado en Ingeniería Química.

### Referencias

1. Z. Yu, F. Li, Q. Xiang, Carbon dots-based nanocomposites for heterogeneous photocatalysis, *J. Mater. Sci. Technol.* 175 (2024) 244–257.
2. Long, C. Jiang, J. Shangguan, J. Qing, T. Zhang, P. Feng, B. (2021) Applications of carbon dots in environmental pollution control: A review, *Chem. Eng. J.* **406**, 126848.
3. Sánchez-Silva, J.M. Ojeda-Galván, H.J. Villabona-Leal, E.G. Labrada-Delgado, G.J. Aguilar-Maruri, S.A. Fuentes-Ramírez, R. González-Ortega, O. López-Ramón, M.V. Ocampo-Pérez, R. (2024) Synergistic photocatalysis of a hydrochar/CeO<sub>2</sub> composite for dye degradation under visible light, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **31**, 16453-16472.



## **Análisis sobre el comportamiento mecánico de plexoplegados de Óxido de grafeno en compresión uniaxial**

**Miguel Ángel García-Zúñiga\***, **Alejandro Alcaraz-Caracheo\***, **Ferdinando Tristán\***,  
**David Menses-Rodríguez\*\*\***, **Gladis Judith Labrada-Delgado\*\*\*\***, **Roberto Edu  
Arriaga Medina\*\***, **Sofía Magdalena Vega-Díaz\***

\* Departamento de Ingeniería Química, Instituto tecnológico de Celaya

\*\* Departamento de Ingeniería Mecánica, Instituto Tecnológico de Celaya.

\*\*\* Departamento de Física Aplicada, CINVESTAV Unidad Mérida

\*\*\*\* Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN), IPICYT

**Palabras Clave:** óxido de grafeno, Plexoplegados, compresión uniaxial

### **Resumen**

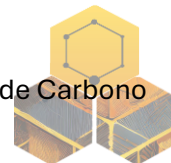
Los plexoplegados pueden ser definidos como estructuras tridimensionales conformadas por una hoja plegada aleatoriamente como bloque de construcción. Aunque el estudio sobre las propiedades mecánicas de materiales plegados, como metales y algunos polímeros, es bien conocido, poco se conoce sobre el comportamiento de otros materiales, más complejos, como el óxido de grafeno (GO). A diferencia de otras estructuras tridimensionales de GO reportadas, como los aerogeles los cuales por su estructura porosa y estocástica son inherentemente débiles mecánicamente y sumado a sus complicados métodos de síntesis que los hacen costosos de producir y limitan su escalabilidad; los plexoplegados de GO se presentan como una alternativa muy superior en términos de síntesis y respuesta mecánica. En este trabajo se presenta un análisis mecánico a plexoplegados de GO. Estas estructuras han mostrado destacadas propiedades mecánicas como alta compresibilidad, hasta 80% de deformación, y un módulo de Young de hasta 0.854 MPa. Aquí se reporta un método simple y directo para la fabricación de estructuras 3D de óxido de grafeno, plexoplegados, el cual puede ser fácilmente escalado para su uso en dispositivos de disipación-absorción de energía con excelentes propiedades mecánicas.

### **Introducción.**

Los plexoplegados se forman confinando una hoja de material por medio de una fuerza, formando una serie de dobleces aleatorios para formar una estructura tridimensional. El interés en estas estructuras se debe a su buena respuesta mecánica a la compresión, baja densidad, alta área superficial y, especialmente, a la facilidad de escalamiento en su producción. Los plexoplegados se han reportado en una variedad de materiales, como metales, polímeros, membranas biológicas y compuestos orgánicos, como el óxido de grafeno<sup>1,2</sup>.

El óxido de grafeno (GO) es una estructura laminar de redes aromáticas decorada con grupos oxigenados<sup>3</sup>. Los estudios sobre el plegado de hojas de GO se centran en dinámica molecular, limitándolos a hojas simples, libres de defectos y con pocos grupos oxigenados debido a la complejidad de la simulación<sup>4,5</sup>.

Sobre el estudio de estructuras 3D macroscópicas de GO, destacan los aerogeles por su baja densidad. Generalmente, la síntesis de aerogeles involucra el uso de secado supercrítico o liofilización, lo cual los vuelve poco escalables para su producción en



masa<sup>6</sup>. Una alternativa al uso de aerogeles es el uso de plexoplegados, los cuales tienen ventajas significativas en su manufactura.

En este trabajo se propone el estudio mecánico de plexoplegados cilíndricos de GO. Esta metodología tiene como objetivo el entendimiento del comportamiento mecánico de estos materiales, alejado del enfoque teórico comúnmente encontrado en la literatura.

### Materiales y Métodos

La síntesis del óxido de grafeno se realizó a partir de grafito puro por el método de Hummer<sup>7</sup>, resultado en una suspensión de GO, a partir de la cual se fabricaron películas por medio de casting. Estas películas fueron cortadas con dimensiones determinadas. En tiras de 1x12 cm para las pruebas de tensión y hojas cuadradas de 8.5, 10 y 11.5 cm para los plexoplegados. Las hojas de GO se plegaron dentro de un dado de forma cilíndrica para obtener probetas de tamaño y densidades relativas uniformes<sup>7,8</sup>. Véase Figura 1f.

El grafito, GO y las películas de GO fueron caracterizados mediante SEM, Raman, IR, XRD y XPS. Los ensayos mecánicos se realizaron en una máquina universal Zwick/Roell con celda de carga de 100N. Se evaluaron 5 tiras de GO y 3 probetas cilíndricas de cada densidad relativa bajo compresión uniaxial a una velocidad constante de 10 mm/min hasta un 70% de compresión.

### Resultados.

La Figura 1 muestra los difractogramas (a), espectros Raman (b) y espectros de IR (c) del GO empleado para producir las muestras analizadas; se muestran las bandas y picos característicos de los materiales<sup>3,9</sup>. La Figura 1 muestra las imágenes ópticas (d) y micrografías SEM (e) de las películas y plexoplegados de GO usadas para los ensayos de tensión y compresión.

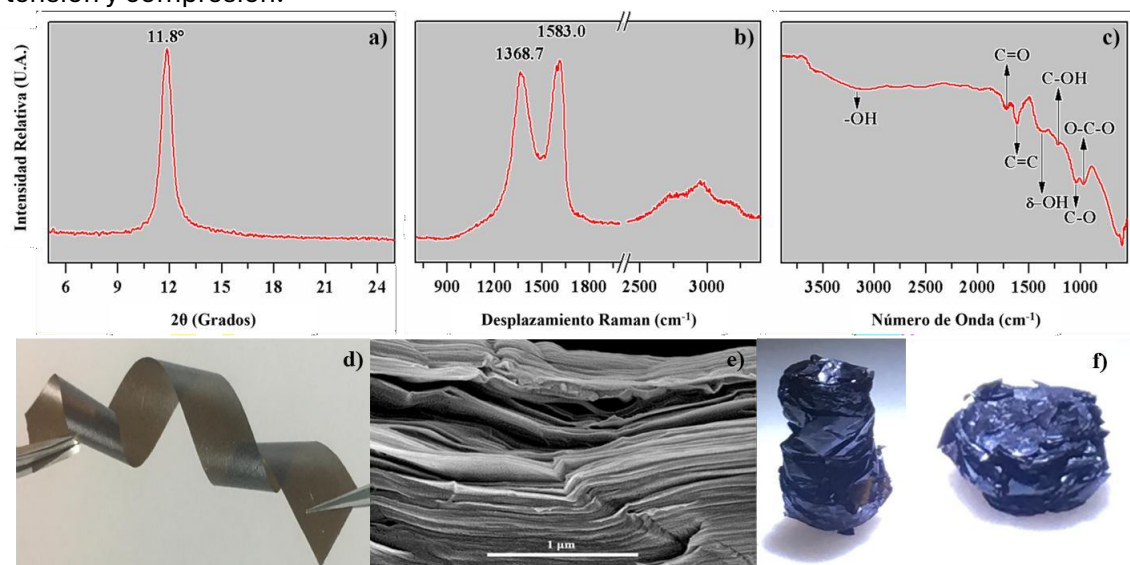
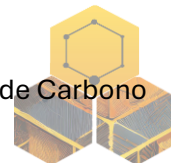
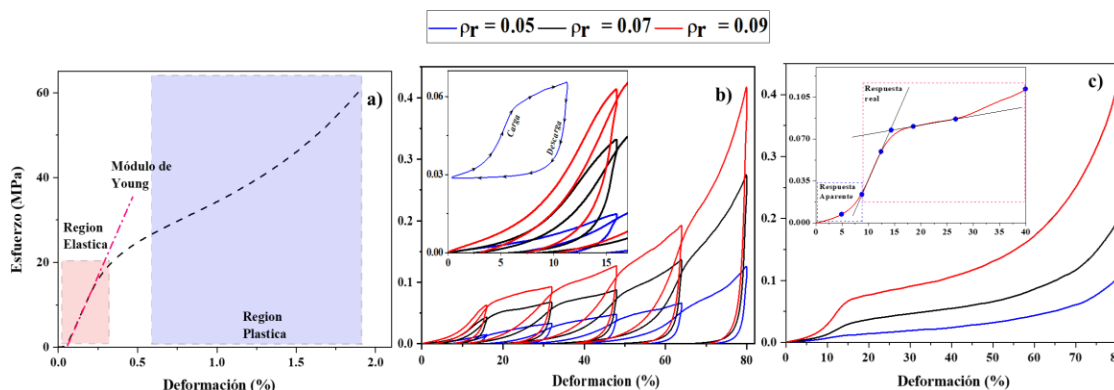


Figura 1. Caracterización de las películas y plexoplegados de GO.

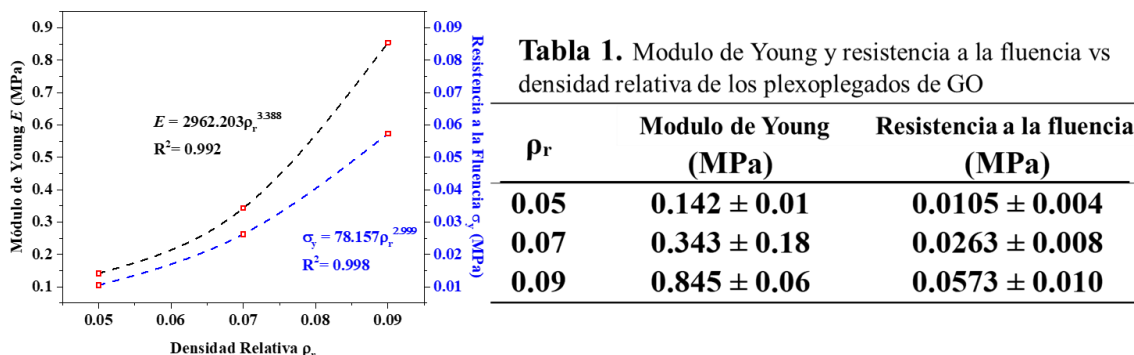


En la Figura 2 se muestra los ensayos de tensión (a) en las películas de GO y de carga-descarga en los plexoplegados de GO. El módulo de Young de las películas asciende a  $9794.89 \pm 232$  MPa, valor superior a lo reportado en la literatura.



**Figura 2.** Ensayos de tensión y compresión efectuados en las películas y plexoplegados, respectivamente, de GO

En la Figura 2b, se muestran los ensayos de ciclos de carga y descarga realizados en los plexoplegados de GO. Se puede observar la histéresis entre cada ciclo, Figura 2b, esto se debe a procesos irreversibles y pérdidas por disipación de calor. Además, se puede observar el aumento de la respuesta mecánica con la densificación de las probetas<sup>10</sup>, Figura 2c. También, se han calculado los módulos de Young y resistencia a la fluencia de los plexoplegados los cuales se presentan en la Tabla 1. Los ajustes de estas propiedades, a una ley de potencia de la forma  $E=A\rho^B$ , se pueden observar en la Figura 3<sup>11</sup>. Donde E es la propiedad evaluada,  $\rho$  es la densidad relativa, y A y B son los parámetros de la ecuación.



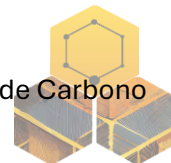
**Tabla 1.** Módulo de Young y resistencia a la fluencia vs densidad relativa de los plexoplegados de GO

$\rho_r$	Módulo de Young (MPa)	Resistencia a la fluencia (MPa)
<b>0.05</b>	<b><math>0.142 \pm 0.01</math></b>	<b><math>0.0105 \pm 0.004</math></b>
<b>0.07</b>	<b><math>0.343 \pm 0.18</math></b>	<b><math>0.0263 \pm 0.008</math></b>
<b>0.09</b>	<b><math>0.845 \pm 0.06</math></b>	<b><math>0.0573 \pm 0.010</math></b>

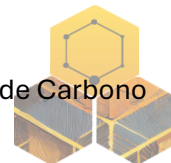
**Figura 3.** Gráfico del ajuste del módulo de Young y resistencia a la fluencia contra la densidad relativa.

### Referencias

- Balankin, A. S. *et al.* (2015) Mechanical properties and relaxation behavior of crumpled aluminum foils. *J Mater Sci* **50**, 4749–4761.
- Bouaziz, O. (2013) Compression of crumpled aluminum thin foils and comparison with other cellular materials. *Materials Science and Engineering: A* **570**, 1–7.
- Zhao, J. (2014) *Graphene Oxide: Physics and Applications*. doi:10.1007/978-3-662-44829-8.
- Ma, X. (2012) Crumpled nanopaper from graphene oxide. *Nano Lett* **12**, 486–489.
- Wang, W. N. (2012).Evaporation-induced crumpling of graphene oxide nanosheets in aerosolized droplets: Confinement force relationship. *Journal of Physical Chemistry Letters* **3**, 3228–3233.



6. Du, A. (2013) A special material or a new state of matter: A review and reconsideration of the aerogel. *Materials* **6**, 941–968.
7. Cruz-Silva, R. *et al.* (2019) Super-stretchable graphene oxide macroscopic fibers with outstanding knotability fabricated by dry film scrolling. *ACS Nano* **8**, 5959–5967 (2014).
8. Garcia-Zuñiga, M. A. *et al.* (2019) Self-assembled free-standing graphene oxide hybrid films modified by silane functionalized TiO<sub>2</sub> nanotubes to increase their final Young's modulus. *Mater Chem Phys* **231**, 114–120.
9. Ferrari, A. C. (2007) Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Commun* **143**, 47–57.
10. Hughes, D. (2019) Effect of relative density on compressive load response of crumpled aluminium foil mesh. *Materials* **12**.
11. Balankin, A. S. *et al.* (2008) Power law scaling of lateral deformations with universal Poisson's index for randomly folded thin sheets. *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* **77**, 1–22



## Modelado y caracterización de nanocintas de óxido de grafeno: Influencia de la funcionalización y defectos puntuales sobre las propiedades electrónicas y magnéticas mediante DFT

O. L. Ramírez-Ramírez\*, S. López-Moreno\*\*.

\*División de Materiales Avanzados, IPICYT, Camino a la presa de San José 2055 Col. Lomas 4a seccion, San Luis Potosí 78126, México [leticia.ramirez@ipicyt.edu.mx](mailto:leticia.ramirez@ipicyt.edu.mx)

\*\*Centro Nacional de Supercómputo, IPICYT, Camino a la presa de San José 2055 Col. Lomas 4a seccion, San Luis Potosí 78126, México [sinhue.lopez@ipicyt.edu.mx](mailto:sinhue.lopez@ipicyt.edu.mx)

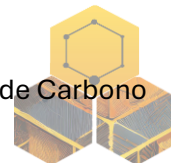
**Palabras Clave:** nanocintas de grafeno oxidadas, cálculos de primeros principios, estructura electrónica

Se desarrolló un modelo representativo de nanocinta de óxido de grafeno (GONR) con un 17.05 % de oxígeno en masa y proporción C:O de 4:1, incorporando grupos epóxido, hidroxilo, carboxilo y carbonilo. La estructura optimizada (170 átomos) presenta deformaciones localizadas en los bordes, pero mantiene una estabilidad superior frente a configuraciones menos funcionalizadas. Se estudiaron dos configuraciones: GONR sin defectos y GONR con vacancia monocarbono (GONR<sub>MV</sub>). La vacancia induce una distorsión tipo Jahn-Teller, curvatura cóncava en la región central y una magnetización neta de  $-0.081 \mu\text{B}$ . El análisis electrónico mediante ELF, orbitales HOMO-LUMO, estructura de bandas y DOS reveló un gap directo de 0.45 eV para la GONR, con simetría de espín y segmentación espacial de los orbitales frontera en los bordes. En GONR<sub>MV</sub> se observó ruptura de degeneración de los orbitales frontera, asimetría de espín y apertura de brechas de 0.92 eV (up) y 0.33 eV (down), junto con redistribución de densidad electrónica. Estos resultados demuestran que la funcionalización y los defectos puntuales permiten modular las propiedades electrónicas y magnéticas de GONRs, ofreciendo una estrategia para el diseño de materiales avanzados con potencial en espintrónica y catálisis.

### Introducción

Las nanocintas de grafeno (GNRs) han surgido como materiales de gran interés para la ingeniería de sistemas bidimensionales. Su valor reside en su notable conductividad, elevada relación superficie-volumen y la capacidad de ajustar sus propiedades electrónicas a través de la funcionalización química y la inducción de defectos estructurales. La oxidación parcial de las GNRs, formando nanocintas de óxido de grafeno (GONRs), introduce grupos funcionales que alteran de manera significativa su respuesta electrónica y magnética, un aspecto crucial para su aplicación en campos como la catálisis, los sensores y la espintrónica. Sin embargo, la interrelación precisa entre la distribución de los grupos oxigenados, los defectos puntuales y las propiedades electrónicas resultantes aún no ha sido completamente dilucidada.

El presente estudio aborda la construcción y la caracterización teórica de un modelo de GONR representativo, examinando configuraciones con y sin vacancias. Se utilizó la teoría del funcional de la densidad (DFT) para explorar de manera sistemática la geometría, la estabilidad y las propiedades electrónicas y magnéticas de estos sistemas. Los resultados obtenidos buscan clarificar el papel de la funcionalización y los defectos en la modulación del \*gap\* electrónico, la densidad de estados y la magnetización local, proporcionando una base sólida para el futuro diseño de materiales avanzados.



### Metodología

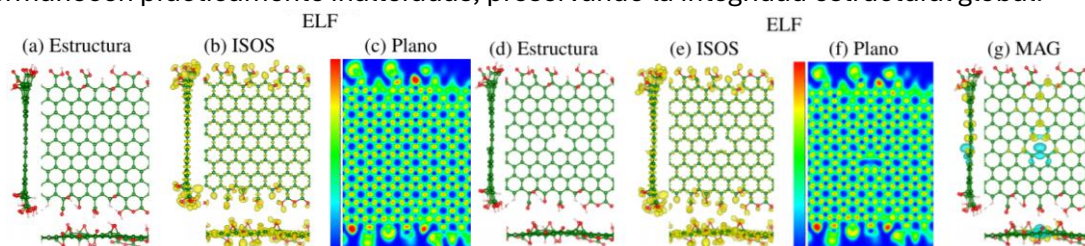
Las optimizaciones geométricas y cálculos electrónicos se realizaron mediante teoría del funcional de la densidad (DFT) usando [VASP](#)<sup>6</sup>, empleando pseudopotenciales ultrasuaves y el funcional de intercambio-correlación PBE para sólidos<sup>8</sup>, con corrección de van der Waals de Grimme<sup>9</sup> e inclusión de polarización de espín.

El modelo de GONR se diseñó con 17.05 % de oxígeno en masa<sup>1-5</sup>, seleccionando sitios de adsorción que minimizan la energía total para grupos COOH, CO, O y OH. Se analizaron dos configuraciones: GONR sin defectos y GONR con vacancia monocarbono central (GONR<sub>MV</sub>). Para ambos sistemas se evaluaron geometría, ELF, magnetización, orbitales frontera, estructura de bandas y densidad de estados proyectada.

### Resultados

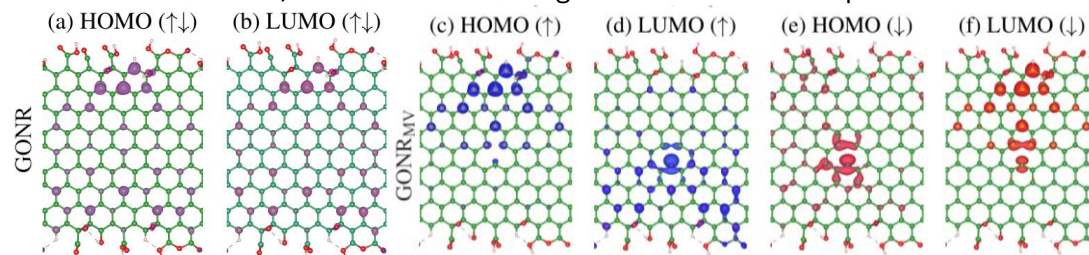
En la GONR sin defectos, las longitudes de enlace C–C se estabilizan en  $\approx 1.42$  Å hacia el centro, mientras que las principales deformaciones se concentran en los bordes, asociadas a la redistribución de grupos funcionales, especialmente en la región B1. Los grupos OH reorientan los COOH adyacentes, generando una red de enlaces de hidrógeno con distancias típicas de 2.01–2.09 Å.

En GONR<sub>MV</sub>, la vacancia monocarbono induce una reconstrucción local con distorsión tipo Jahn–Teller, distancias C–C de hasta 2.04 Å en átomos vecinos al defecto y curvatura cóncava en la región central. Pese a estas modificaciones, las longitudes de enlace en los bordes permanecen prácticamente inalteradas, preservando la integridad estructural global.

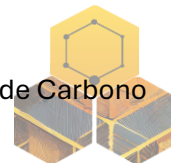


**Figura 1.** Estructura optimizada, Isosuperficie (ISOS) y plano bidimensional de la Función de localización electrónica y Magnetización (MAG) de las estructuras GONR(a-c) y GONR<sub>MV</sub>(d-g). Isosuperficies de la ELF con un valor de 0.7. Magnetización, el color amarillo indica los valores positivos y el cian los negativos. Isovalor 0.002 eV Å<sup>-3</sup>.

El análisis de la ELF muestra una distribución electrónica similar en ambos sistemas, salvo en la región de la vacancia, donde la densidad se concentra en el sitio defectuoso. La GONR sin defectos es no magnética, mientras que la GONR<sub>MV</sub> presenta magnetización localizada alrededor del defecto, con un momento magnético total de -0.081  $\mu_B$ .

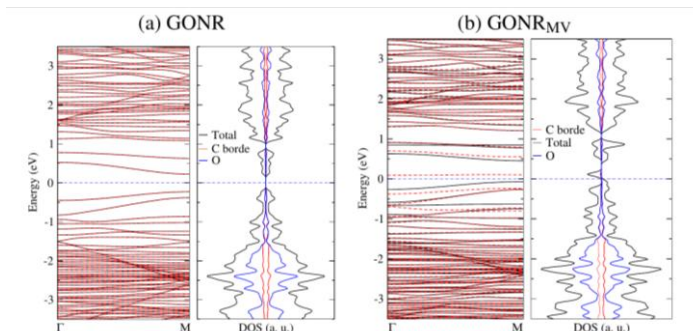


**Figura 2.** Orbitales moleculares HOMO y LUMO de los sistemas: GONR (a-b) y GONR<sub>MV</sub> (c-d). El color indica el canal del espín, azul y rojo corresponden a up y down respectivamente, mientras que el morado indica que los espines están degenerados. Isovalor 0.002 eV Å<sup>-3</sup>.



En la GONR, los orbitales HOMO y LUMO son degenerados y se distribuyen de forma segmentada entre los bordes, mientras que en  $GONR_{MV}$  esta degeneración se rompe y los orbitales se localizan en torno al defecto, generando confinamiento electrónico.

La DOS de la GONR muestra un gap directo de 0.45 eV y simetría de espín, en contraste con  $GONR_{MV}$ , donde se observa asimetría espín-dependiente, apertura de brechas de 0.92 eV (up) y 0.33 eV (down), así como un incremento significativo de la densidad de estados por encima de  $E_F$ .



**Figura 3.** Estructura de bandas y densidad de estados de los sistemas GONR (a) y  $GONR_{MV}$  (b).

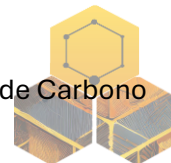
### Discusión

Los resultados muestran que la funcionalización controlada de GNRs permite modular sus propiedades electrónicas sin comprometer su estabilidad, creando sitios activos con potencial catalítico. La introducción de vacancias produce efectos más localizados, rompiendo la simetría de espín, generando magnetización neta y abriendo gaps dependientes del canal de espín, lo que habilita aplicaciones en espintrónica.

En conjunto, la combinación de funcionalización química y defectos estructurales se confirma como una estrategia eficaz para ajustar el transporte electrónico y la reactividad superficial, optimizando el desempeño de materiales basados en grafeno para aplicaciones en electrónica, sensores y catálisis.

### Referencias

1. Agrawal, S., Srivastava, A., & Kaushal, G. (2021, July). Understanding Electron Transport in oxygen decorated Zigzag Graphene nanoribbons for nanoscale interconnects. In *2021 IEEE 21st International Conference on Nanotechnology (NANO)* (pp. 21-24). IEEE.
2. Cataldo, F., Compagnini, G., D'Urso, L., Palleschi, G., Valentini, F., Angelini, G., & Braun, T. (2010). Characterization of graphene nanoribbons from the unzipping of MWCNTs. *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*, 18(3), 261-272.
3. Hod, O., Barone, V., Peralta, J. E., & Scuseria, G. E. (2007). Enhanced half-metallicity in edge-oxidized zigzag graphene nanoribbons. *Nano letters*, 7(8), 2295-2299.
4. Kolli, V. S. P. C., Kumar, V., Shukla, S., & Saxena, S. (2017). Electronic Transport in Oxidized Zigzag Graphene Nanoribbons. *MRS Advances*, 2(2), 97-101.
5. Yu, S. S., Zheng, W. T., & Jiang, Q. (2008). Oxidation of graphene nanoribbon by molecular oxygen. *IEEE transactions on nanotechnology*, 7(5), 628-635.
6. Kresse, G., & Hafner, J. (1994). Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium. *Physical Review B*, 49(20), 14251..
7. Vanderbilt, D. (1990). Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical review B*, 41(11), 7892.
8. Csonka, G. I., Perdew, J. P., Ruzsinszky, A., Philipsen, P. H., Lebègue, S., Paier, J., ... & Ángyán, J. G. (2009). Assessing the performance of recent density functionals for bulk solids. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 79(15), 155107.
9. Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S., & Krieg, H. (2010). A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *The Journal of chemical physics*, 132(15).



## Red de carbono porosa co-dopada con N/S a partir de polisacárido y plantilla inorgánica

Wendi Pérez-Vigueras\*, Ferdinando-Tristán\*, David Meneses-Rodríguez\*\* y Sofía Magdalena Vega-Díaz\*\*

\* Departamento de Ingeniería Química, Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Celaya, Avenida Tecnológico esq., A. García Cubas #600 Pt, CP 38010, Celaya, Guanajuato, México.

\*\* Cátedras-CONACYT CINVESTAV-Mérida Km 6, Carretera Antigua a Progreso, Cordemex, CP 97310, Mérida, Yucatán, México.

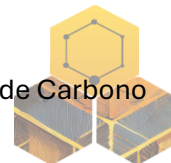
+Autor correspondiente. Tel. 52 461 6117575. E-mail: [sofia.vega@iqcelaya.itc.mx](mailto:sofia.vega@iqcelaya.itc.mx), [sofia.mvega@gmail.com](mailto:sofia.mvega@gmail.com) (Sofía M. Vega Díaz)

**Palabras Clave:** carbono poroso, plantilla, dopaje

**Resumen:** El carbón activado es un material ampliamente utilizado en adsorción, debido a su alta área superficial ( $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ ) y química superficial, sin embargo, el acceso a los sitios activos se ve limitado por la aleatoriedad y distribución del tamaño de poros. El diseño de materiales de carbono porosos de estructura controlada tiene como objetivo solucionar este problema. En este trabajo se preparó una estructura de carbono porosa dopada con nitrógeno a partir del ensamblaje de *goma Árábica* (AGb) y polietilenimina (PEIb) sobre una plantilla de sacrificio esférica de  $\text{CaCO}_3$  utilizando el método *Layer-by-Layer*. Las caracterizaciones FT-IR y XPS detectaron funcionalidades asociadas con O/N/S. A partir de XPS se cuantificó 1.50% de nitrógeno y 1.63% de azufre como dopantes. El material mostró una razón ID/IG de 0.68 indicando que el material es rico en planos grafiticos. Con difracción XRD y análisis termogravimétrico (TGA) se demuestra la completa remoción de la plantilla. Las micrografías SEM muestran que el material tiene una morfología de red porosa interconectada la cual podría permitir mayor acceso al área superficial y a los sitios de adsorción. De acuerdo con los métodos BET y BJH el material obtenido es mesoporoso con alta área superficial específica de  $1012 \text{ m}^2/\text{g}$  y diámetro de poro de 3.47 nm.

### Introducción

Los materiales de carbono porosos han encontrado una variedad de aplicaciones, ejemplos de estas son la adsorción de contaminantes, almacenamiento de energía, soporte de catalizadores, almacenamiento de gases, etc.<sup>1</sup> Se han reportado en la literatura aerogeles de óxido de grafeno, nanotubos de carbono, xerogeles y puntos de carbono<sup>2</sup>. Sin embargo, se han detectado limitaciones en cuanto al diseño de estos materiales, entre ellas la falta de orden de la estructura porosa que provoca acceso limitado a los sitios de adsorción, falta de control del tamaño de poro y baja estabilidad mecánica que permita facilidad de manipulación. El diseño de estructuras de carbono porosas tridimensionalmente ordenadas (3DMO) se ha enfocado a cubrir estas necesidades. Este enfoque ha permitido obtener mejores resultados en cuanto al acceso del área superficial, control de tamaño de poro, propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas. Estos materiales principalmente se han logrado obtener a partir de la combinación de precursores de carbono y plantillas que tienen la función de ser un molde y sustrato que después son removidas mediante diversos tratamientos. Por otro lado, la abundancia de sitios activos puede ser incrementada mediante el dopaje con heteroátomos como oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo, boro, entre otros para incrementar la capacidad de almacenamiento de moléculas/iones<sup>1</sup>. En este trabajo se



diseñó un material de carbono dopado con nitrógeno basado en polisacárido (*goma Arábica*) como principal precursor de carbono y polietilenimina como dopante de nitrógeno, estos fueron ensamblados sobre una plantilla de fácil remoción de  $\text{CaCO}_3$  que permite controlar el tamaño de poro además de generar una red porosa interconectada.

## Experimental

### Materiales

Todos los reactivos fueron preparados sin purificación adicional.  $\text{CaCl}_2$  anhidro (93-100.5%, Jalmek),  $\text{NaCO}_3$  (99.6%, J.T Baker), N, N-dimetilformamida (99.8%, High Purity) y HCl (37.8%, Fermont). El poli (4- estirenosulfonato sódico) (PSS,  $M_w=70\ 000$ ), *goma Arábica* ramificada (AGb, *Acacia Senegal*), polietilenimina ramificada (PEIb,  $M_w=25\ 000$  por LS), N-hidroxisuccinimida (NHS, purity 98%) y N-(3- dimetilaminopropil)-N'-etilcarbodiimida hidroclicorada (EDC) se obtuvieron de Sigma-Aldrich. Todas las soluciones se prepararon usando agua desionizada a menos que se indique lo contrario.

### Preparación del monolito $\text{CaCO}_3$ -PEIb-AGb

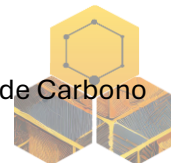
La preparación de la plantilla de  $\text{CaCO}_3$  se basó en la metodología reportado por Yu J et al.<sup>3</sup> Para el ensamblaje de PEIb y AGb sobre las partículas de  $\text{CaCO}_3$  se empleó el siguiente procedimiento. Una suspensión de  $\text{CaCO}_3$  fue goteada en una solución de PEIb bajo agitación, se dejó agitando por 15 minutos y se lavó con agua, después se resuspendió con agua. Enseguida se goteo a una solución de AGb, se dejó agitando 15 minutos, después se lavó con agua y se volvió a suspender en agua repitiendo el ciclo dedeposición de PEIb y AGb una vez más Después del último lavado de la última capa, el material se lavó con DMF para remover el agua residual. Se redispersó el material previamente lavado con DMF y se resguardo para el siguiente experimento.

### Reticulación del monolito $\text{CaCO}_3$ -PEIb-AGb

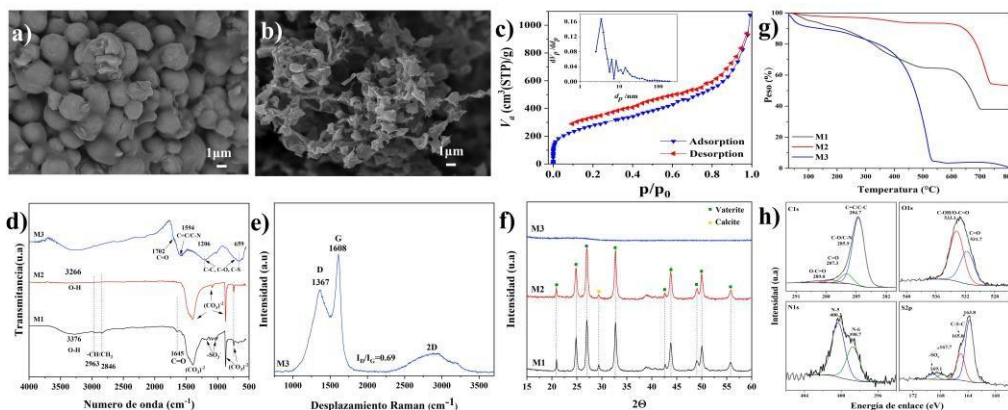
En esta etapa se usó DMF como solvente para preparar las soluciones. A la suspensión de  $\text{CaCO}_3$ -PEIb- AGb previamente preparada se le añadieron 10 mL de cada una de las soluciones de NHS y EDC preparadas. Enseguida se goteo a 25mL de solución de PEIb y se dejó agitando durante 30 minutos. Después, se añadieron 5mL más de NHS y EDC a la mezcla. Posteriormente se dejó reaccionando durante 18 horas más y después se lavó con agua. El material se secó a  $50^\circ\text{C}$  durante 24h. Este material se etiquetó como M1. La muestra M1 se sometió a pirólisis bajo flujo de nitrógeno a  $600^\circ\text{C}$  por 15 minutos y se etiquetó como M2. Posteriormente se sumergió en una solución de HCl (0.5M) durante cinco días y luego se lavó con agua destilada hasta alcanzar pH de 6. Finalmente, el material sin plantilla se congeló con  $\text{N}_2$  líquido y se liofilizo a  $-52^\circ\text{C}$ . Este material se etiquetó como M3.

## Resultados y discusión

La Figura 1 muestra las caracterizaciones hechas en los materiales preparados. En la Figura 1.a se observa la plantilla de  $\text{CaCO}_3$  recubierta con los polímeros AGb y PEIb reticulados. Después de la etapa de pirólisis y remoción de plantilla se obtuvo una red de carbono interconectada (Figura 1.b), esta caracterización además sugiere una exitosa remoción de la plantilla utilizada. De acuerdo con Brunauer-Emmett-Teller (BET) y Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (Figura 1.c), el área superficial específica del material M3 (SSABET), volumen total del poro ( $p/p_0$ , 0.99) y diámetro de poro promedio fueron de  $1012\ \text{m}^2/\text{g}$ ,  $1.63\ \text{cm}^3/\text{g}$  y  $6.43\ \text{nm}$ , respectivamente. Es importante mencionar que nuestro material tiene una mayor área superficial que otros materiales de carbono que fueron activados para incrementar su

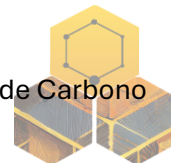


porosidad.<sup>4-6</sup> La muestra M3 mostró una combinación de isothermas tipo II y tipo IV<sup>7,8</sup>, cuya histéresis fue asociada con una morfología de poro en forma de cuña. Además, la histéresis en la isoterma se extiende a bajas presiones, este comportamiento se asocia con una estructura de microporos tal y como se observó en el análisis BJH. La caracterización FT-IR (Figura 1.d) mostró señales asociada con grupos N-H/-OH y estiramientos de CH/CH<sub>2</sub> de los polímeros ensamblados en M1.<sup>9-11</sup> También se observaron señales atribuidas al grupo -SO<sub>3</sub>- y anillos bencénicos del polímero PSS<sup>12</sup> usado en la síntesis de la plantilla. Por otro lado, las muestras M1 y M2 presentan bandas asociadas con (CO<sub>3</sub>)<sup>-2</sup> del CaCO<sub>3</sub><sup>13</sup>. En la muestra M3 se observan bandas asociadas con grupos O-H y enlaces C=C/C-N<sup>14,15</sup>. Los estiramientos a 1201cm<sup>-1</sup> y 659 cm<sup>-1</sup> podrían asociarse con enlaces C-C/C-O/C-S<sup>14,16</sup>. Esta caracterización concuerda con SEM en la que no se observó plantilla después de la remoción. El espectro Raman de M3 se muestra en la Figura 1.e. Presenta las bandas características D y G<sup>4</sup><sup>17</sup>. La banda D corresponde a la vibración A<sub>1g</sub> atribuida a hibridación sp<sup>3</sup>, mientras que la banda G, corresponde al modo vibracional E<sub>2g</sub> sp<sup>2</sup> de los anillos bencénicos, esta caracterización demuestra la formación de dominios grafíticos después del tratamiento térmico<sup>18</sup> a baja temperatura, además, se calculó la relación de grado de orden y desorden ID/IG teniendo un valor de 0.69. De acuerdo con la literatura los materiales de carbono amorfos/carbones activados dopados presentan mayor intensidad de la banda D<sup>19,20</sup>, sin embargo, nuestro material posee una gran cantidad de dominios grafíticos cuyo desarrollo podría estar asociado con los polímeros usados y a la reticulación que produce mejoras en las propiedades fisicoquímicas, térmicas y mecánicas.<sup>21,22</sup>



**Figura 1.** Micrografías SEM de M1 (a) y M3 (b). Isotherma BET-BJH (c) de M3. FT-IR, Raman, XRD, TGA(g) de M1, M2 y M3. Deconvolución XPS (h) de C1s, O1s, N1s y S2p de la muestra M3.

Con difracción de rayos X (XRD) se observó la remoción de la plantilla en el material M3 ya que no mostró planos cristalinos asociados con CaCO<sub>3</sub><sup>13</sup> como los que se observan en M1 y M2 (Figura 1.f), esta información concuerda con las caracterizaciones ya discutidas. Algo por resaltar es que la muestra M3 no muestra periodicidad de los planos grafíticos observados en Rama, lo que podría indicar que podrían ser muy accesibles y mejorar la rapidez de adsorción. En el análisis termogravimétrico (TGA) se muestran las pérdidas de masa en las muestras preparadas antes y después del tratamiento térmico, así como después de la remoción de la plantilla (Figura 1.g). Se observa que la muestra M3 tiene una pérdida aproximadamente del 100% de peso indicando que la plantilla ha sido removida, mientras que las muestras M1 y M2 adquieren una meseta después de los 700°C, lo cual se asocia a la



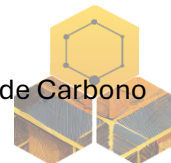
plantilla de  $\text{CaCO}_3$  aún presente.<sup>23</sup> Mediante espectroscopía de emisión de fotoelectrones de rayos X (XPS) se cuantificó el 1.50% de nitrógeno y 1.63% de azufre en el material M3. En la Figura 1.h se muestran las deconvoluciones de los elementos C1s, O1s, N1s y S2p del material M3. La deconvolución de C1s tiene energías de enlace correspondientes a enlaces C=C/C-C, C-O/C-N, C=O y O-C=O, respectivamente<sup>64</sup>. Estas señales podrían asociarse con planos grafiticos/amorfos, grupos nitrogenados y carboxílicos como fue sugerido por FT-IR. La deconvolución del O1s tiene energías de enlace relacionadas con grupos C=O y C-OH/O-C=O<sup>16</sup>. El tipo de dopaje en el material M3 (N1s) corresponde a energías de enlace de tipo piridínico (398.7 eV, N-6) y pirrólico (400.5 eV, N-5)<sup>24</sup>. La deconvolución S2p muestra señales asociadas con enlaces C-S-C y -SO - (sulfóxidos) que podrían incrementar la capacidad de adsorción<sup>4</sup>.

### Conclusiones

Se obtuvo una red de carbono poroso co-dopada de nitrógeno (1.50%) y azufre (1.63%) a partir del ensamblaje capas de *goma Arábica* y polietilenimina sobre plantillas de  $\text{CaCO}_3$ . Es importante resaltar los siguientes aspectos del material: la plantilla usada fue de fácil remoción bajo condiciones suaves en comparación con aquellas reportadas en la literatura ( $\text{SiO}_2$ ) tal como se observó por TGA y XRD, el material se sometió a pirólisis a una temperatura baja de 600 °C por solo 15 min y sin etapas adicionales de activación obteniéndose una alta área superficial específica de 1012 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, la cual es competitiva con otros materiales de carbono. La plantilla en conjunto con la etapa de reticulación de los polímeros permitió obtener una coraza de carbono lo suficiente rígida para mantener una estructura porosa homogénea e interconectada tal y como se observó por SEM. Por otro lado, se observó el favorecimiento de planos grafiticos en el material, resultado del proceso de pirólisis, de acuerdo con Raman la razón ID/IG fue de 0.69 indicando considerable orden estructural de la red de carbono. Por otro lado, el PSS contenido en las plantillas de  $\text{CaCO}_3$  contribuyó al dopaje de azufre en el material. La espectroscopía XRD demostró que no hay periodicidad entre los planos grafiticos indicando que podrían ser accesibles para otras moléculas. Este material es prometedor tanto en la adsorción de contaminantes como en el almacenamiento de energía debido a su alta área superficial, co-dopaje obtenido y estructura grafitica.

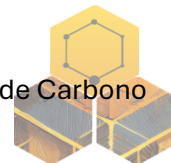
### Agradecimientos

Este trabajo fue soportado por los proyectos números 22079.25-P y TecNM proyecto número 17369.23-P, las becas 747914 y 832609. El análisis XRD se realizó en el Laboratorio Nacional de Nano y Biomateriales, Departamento de Física Aplicada, Cinvestav-IPN-Unidad Mérida; fundado por Fomix-Yucatán 200/-108160 y CONACYT LAB-2009-01-123913,292692,294643,188345 y 204822. Agradecemos a la Dra. Patricia Quintana por el Access al LANNIBIO, al M.C. Daniel Aguilar Treviño por la obtención de los difractogramas y al M.C. Mario Herrera Salvador por el mantenimiento correctivo del difractómetro D-8 Advance. Agradecemos al M.C. José Bante Guerra por el apoyo técnico de los espectros Raman tomados en el Laboratorio de Espectroscopía, CINVESTAV-IPN; al Dr. William Santiago González Gómez por el apoyo para obtener los termogramas TGA y las isothermas de fisisorción; al Dr. Pascual Bartolo Pérez y al Eng. Wilian Javier Cauich Ruiz por los espectros XPS; y al Dr. Victor Manuel Rejón Moo por el apoyo en la obtención de las micrografías SEM.

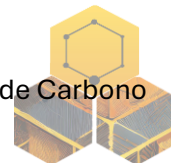


## Referencias

1. Feng X, Bai Y, Liu M, et al. Untangling the respective effects of heteroatom-doped carbon materials in batteries, supercapacitors and the ORR to design high performance materials. *Energy Environ Sci.* 2021;14(4):2036-2089. doi:10.1039/d1ee00166c
2. Han Q, Wang J, Goodman BA, Xie J, Liu Z. High adsorption of methylene blue by activated carbon prepared from phosphoric acid treated eucalyptus residue. *Powder Technol.* 2020;366:239-248. doi:10.1016/j.powtec.2020.02.013
3. Yu J, Lei M, Cheng B. Facile preparation of monodispersed calcium carbonate spherical particles via a simple precipitation reaction. *Mater Chem Phys.* 2004;88(1):1-4. doi:10.1016/j.matchemphys.2004.06.013
4. Wang B, Hu J, Zhang L. Nitrogen and sulfur co-doped hierarchical porous carbon as functional sulfur host for lithium-sulfur batteries. *Mater Today Commun.* 2021;27(April):102312. doi:10.1016/j.mtcomm.2021.102312
5. Lv D, Li Y, Wang L. Carbon aerogels derived from sodium lignin sulfonate embedded in carrageenan skeleton for methylene-blue removal. *Int J Biol Macromol.* 2020;148:979-987. doi:10.1016/j.ijbiomac.2020.01.136
6. Li Z, Xing B, Ding Y, Li Y, Wang S. A high-performance biochar produced from bamboo pyrolysis with in-situ nitrogen doping and activation for adsorption of phenol and methylene blue. *Chinese J Chem Eng.* 2020;28(11):2872-2880. doi:10.1016/j.cjche.2020.03.031
7. Thommes M, Kaneko K, Neimark A V., et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl Chem.* 2015;87(9-10):1051-1069. doi:10.1515/pac-2014-1117
8. Marjani A, Soltani R, Pishnamazi M, Rezakazemi M, Shirazian S. Functionalized pollen-like mesoporous silica. *Microporous Mesoporous Mater.* 2021;310(August 2020):110531. doi:10.1016/j.micromeso.2020.110531
9. Yang D, Li L, Chen B, Shi S, Nie J, Ma G. Functionalized chitosan electrospun nanofiber membranes for heavy-metal removal. *Polymer (Guildf).* 2019;163(December 2018):74-85. doi:10.1016/j.polymer.2018.12.046
10. Chen LY, Jiang MY, Zou Q, et al. Highly permeable carbon nanotubes/polyamide layered membranes for molecular sieving. *Chem Eng J.* 2021;425(June):130684. doi:10.1016/j.cej.2021.130684
11. Liu H, Zhou Y, Yang Y, et al. Synthesis of polyethylenimine/graphene oxide for the adsorption of U(VI) from aqueous solution. *Appl Surf Sci.* 2019;471(September 2018):88-95. doi:10.1016/j.apsusc.2018.11.231
12. Sun Z, Xiao M, Wang S, et al. Electrostatic shield effect: An effective way to suppress dissolution of polysulfide anions in lithium-sulfur battery. *J Mater Chem A.* 2014;2(38):15938-15944. doi:10.1039/c4ta03570d
13. Ferreira AM, Vikulina A, Cave GWV, Loughlin M, Puddu V, Volodkin D. Vaterite-nanosilver hybrids with antibacterial properties and pH-triggered release. *Mater Today Chem.* 2023;30:101586. doi:10.1016/j.mtchem.2023.101586
14. Zhou Q, Chen W, Jiang X, Liu H, Ma S, Wang B. Preparation of a novel nitrogen-containing graphitic mesoporous carbon for the removal of acid red 88. *Sci Rep.* 2020;10(1):1-15. doi:10.1038/s41598-020-57823-z
15. Zhang Y, Pan H, Murugananthan M, et al. Glucose and melamine derived nitrogen-doped carbonaceous catalyst for nonradical peroxymonosulfate activation process. *Carbon N Y.* 2020;156:399-409. doi:10.1016/j.carbon.2019.09.050
16. Zhang H, Zhou W, Huang D, et al. Functionalized hierarchical porous carbon with sulfur/nitrogen/oxygen tri-doped as high quality sulfur hosts for lithium-sulfur batteries. *J Alloys Compd.* 2021;858:157647. doi:10.1016/j.jallcom.2020.157647



17. Groppo E, Bonino F, Cesano F, Damin A, Manzoli M. CHAPTER 4: Raman, IR and INS Characterization of Functionalized Carbon Materials. *RSC Catal Ser.* 2018;2018-Janua(31):105-137. doi:10.1039/9781788013116-00103
18. Liu X, Li J, Wen Y, et al. Three-dimensional porous carbon with big cavities and hierarchical pores derived from leek for superior electrochemical capacitive energy storage. *Diam Relat Mater.* 2019;98(August):107522. doi:10.1016/j.diamond.2019.107522
19. Nagaraju G, Lim JH, Cha SM, Yu JS. Three-dimensional activated porous carbon with meso/macropore structures derived from fallen pine cone flowers: A low-cost counter electrode material in dye-sensitized solar cells. *J Alloys Compd.* 2017;693:1297-1304. doi:10.1016/j.jallcom.2016.10.015
20. McNulty D, Landgraf V, Trabesinger S. Simplifying the synthesis of carbon inverse opals. *RSC Adv.* 2020;10(40):24108-24114. doi:10.1039/d0ra03693e
21. Chen S, Meng G, Kong B, et al. Asymmetric alicyclic amine-polyether amine molecular chain structure for improved energy storage density of high-temperature crosslinked polymer capacitor. *Chem Eng J.* 2020;387:123662. doi:10.1016/j.cej.2019.123662
22. An Q, Huang T, Shi F. Covalent layer-by-layer films: Chemistry, design, and multidisciplinary applications. *Chem Soc Rev.* 2018;47(13):5061-5098. doi:10.1039/c7cs00406k
23. Bahrom H, Goncharenko AA, Fatkhutdinova LI, et al. Controllable Synthesis of Calcium Carbonate with Different Geometry: Comprehensive Analysis of Particle Formation, Cellular Uptake, and Biocompatibility. *ACS Sustain Chem Eng.* 2019;7(23):19142-19156. doi:10.1021/acssuschemeng.9b05128
24. Zhou C, Wang D, Li A, et al. Three-dimensional porous carbon doped with N, O and P heteroatoms as high-performance anode materials for sodium ion batteries. *Chem Eng J.* 2020;380(June 2019):122457. doi:10.1016/j.cej.2019.122457



## Efecto de la relación de impregnación en el rendimiento y morfología de carbones activados de *Sargassum* spp.

**O. Moreno-Anguiano, J. G. Rutiaga-Quiñones, J. J. Alvarado-Flores, L. F. Pintor-Ibarra**

Facultad de Ingeniería en Tecnología de la Madera, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Edif. D. Cd. Universitaria, Av. Fco. J. Múgica s/n, Col. Felicitas del Río, Morelia C.P. 58040, Michoacán, México.

**Palabras Clave:** Activación química, SEM, temperatura de activación.

### Resumen

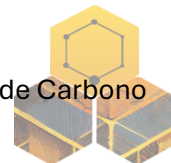
Los carbones activados son materiales versátiles que se caracterizan por grandes áreas superficiales y grandes volúmenes de poros que se utilizan ampliamente en numerosos campos, como la separación y purificación de líquidos y gases, entre otras aplicaciones. Pueden ser sintetizados a partir de materiales lignocelulósicos, tal como el *Sargassum* spp. En el presente trabajo se evaluó la viabilidad de obtener carbones activados utilizando el *Sargassum* spp. como material precursor. Se llevó a cabo una activación química con ácido fosfórico usando tres relaciones de impregnación (1:1, 2:1 y 3:1). Las temperaturas de activación utilizada fue 550 °C, y dos horas de tiempo de carbonización. Se determinó el rendimiento de los carbones activados y observó la morfología de los carbones. El carbón activado con mayor rendimiento fue el obtenido con una relación de impregnación de 3:1. Se observa un aumento en el rendimiento conforme incrementa la relación de impregnación. Las imágenes en microscopía mostraron que los carbones activados desarrollaron porosidad.

### Introducción

El carbón activado (CA) es un material poroso con una superficie muy desarrollada, ampliamente utilizado en numerosas aplicaciones [1]. El CA se ha utilizado en el tratamiento de aguas residuales para eliminar contaminantes inorgánicos u orgánicos debido a su superficie, su alta capacidad y velocidad de adsorción y su reactividad superficial específica [2,3]. La capacidad de adsorción está asociada a propiedades como la superficie, el volumen de poros y la distribución de los poros [4]. En la matriz de carbono pueden encontrarse varios heteroátomos, entre ellos oxígeno, hidrógeno, nitrógeno y otros, en forma de átomos individuales y/o grupos funcionales [5]. Pueden ser sintetizados a partir de materiales lignocelulósicos, tal como el *Sargassum* spp. [3]. En el presente trabajo se evaluó el rendimiento y la morfología de carbones activados utilizando el *Sargassum* spp. como material precursor.

### Materiales y métodos

La muestra de *Sargassum* spp. fue colectada en diferentes playas de la costa del municipio de Benito Juárez en el estado de Quintana Roo, México, fue lavado con agua corriente y después con agua destilada para eliminar arena, sales y otras impurezas. Se dejó secar bajo el sol y fue molido en una licuadora y tamizado. Las partículas utilizadas fueron de 1 mm aproximadamente. Los carbones activados de *Sargassum* spp. fueron preparados por activación química utilizando como agente activante  $H_3SO_4$  al 30%. Se emplearon tres relaciones de impregnación 1:1, 2:1 y 3:1. La relación de impregnación se refiere a la relación



entre la masa del  $H_3PO_4$  y del *Sargassum* spp. El rendimiento de los carbones activados se estimó con la siguiente expresión (1):

$$\text{Rendimiento (\%)} = (M_{CA}/M_i) (100) \quad (1)$$

Donde MCA es la masa final del carbón activado y  $M_i$  es la masa inicial de la muestra antes de la impregnación; ambos en base seca.

La morfología de los carbones activados fue analizada por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM). Las muestras se deshidrataron hasta peso constante, a una temperatura de  $100 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$  y se les aplicó un recubrimiento con cobre en un equipo Sputter Coater durante un tiempo de 15 min a 10 mA.

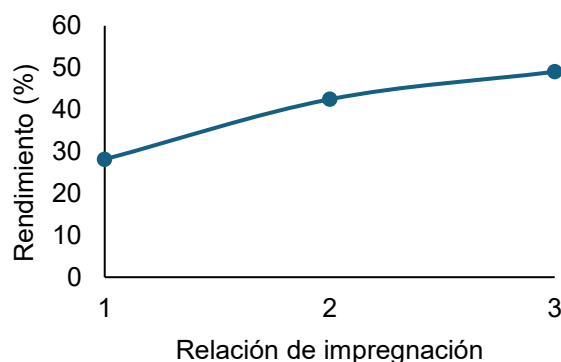
### Resultados y discusión

Los rendimientos de los carbones activados se muestran en la Tabla 1. El mayor rendimiento lo obtuvo el carbón activado con relación de impregnación 3:1, mientras que el menor rendimiento fue para la relación de impregnación 1:1.

**Tabla 1.** Rendimiento de los carbones activados de acuerdo con la relación de impregnación. Las literales diferentes indican diferencias estadísticamente significativas entre los carbones.

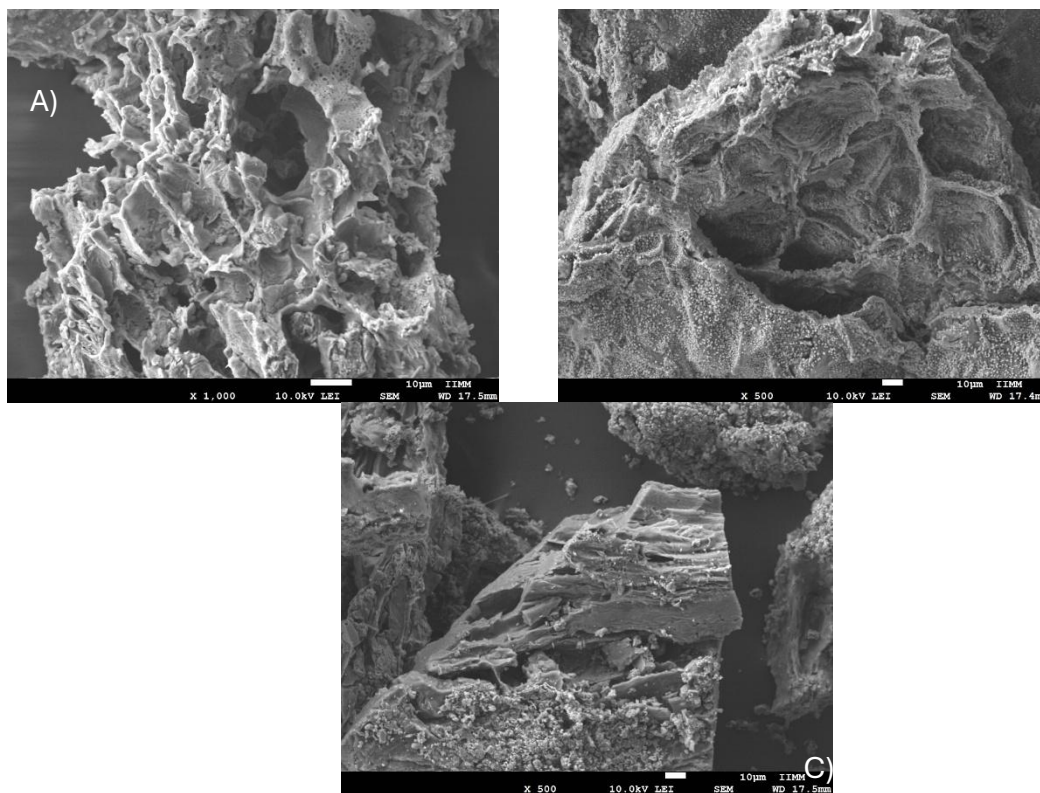
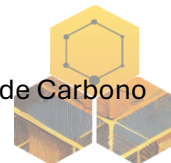
Relación de impregnación	Rendimiento (%)
1:1	28.14 (c)
2:1	42.44 (b)
3:1	49.01 (a)

El efecto de la temperatura en el rendimiento de los carbones se muestra en la Figura 1. Se puede observar que a mayor temperatura el rendimiento aumentó, comportamiento similar a lo reportado por Guo y Lua [6] para carbones activados de corteza de palma.



**Figura 1.** Efecto de la relación de impregnación en el rendimiento de los carbones activados.

La Figura 2 muestra la morfología de los carbones activados con las relaciones de impregnación 1:1, 2:1 y 3:1. Se puede observar que los carbones activados conservan parte de la estructura original del material precursor, presentando cavidades y poros visibles. El  $H_3PO_4$  como agente limpiador y deshidratante, eliminando los productos alquitranados en los poros del precursor [7]. En las imágenes SEM se distinguen poros tienen forma de túnel con tamaños variables que pueden actuar como conducto principal a los microporos en la superficie interna de los carbones activados [4].



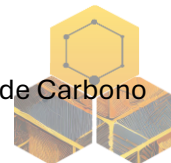
**Figura 1.** Morfología de los carbones activados. A) Carbón activado con relación de impregnación 1:1. B) Carbón activado con relación de impregnación 2:1. C) Carbón activado con relación de impregnación 3:1.

### Agradecimientos

O. Moreno-Anguiano agradece a la Facultad de Ingeniería en Tecnología de la Madera y a la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo por el apoyo y facilidades para la realización del este trabajo, así como a la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI) por la beca posdoctoral otorgada.

### Referencias

1. Kumar, A. and Jena, H.M. (2016). Preparation and characterization of high surface area activated carbon from Fox nut (*Euryale ferox*) shell by chemical activation with  $H_3PO_4$ . *Results in Phys.* **6**, 651.
2. Li, K., Zheng, A. and Li, Y. (2010). Characterization and lead adsorption properties of activated carbons prepared from cotton stalk by one-step  $H_3PO_4$  activation. *J. Hazard. Mater.* **181**, 440.
3. Hadoun, H., Sadaoui, Z., Souami, N., Sahel, D. and Toumert, I. (2013) Characterization of mesoporous carbon prepared from date stems by  $H_3PO_4$  chemical activation, *Appl. Surf. Sci.* **280**, 1.
4. Yorgun, Y. and Yıldız, D. (2015) Preparation and characterization of activated carbons from Paulownia wood by chemical activation with  $H_3PO_4$ . *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **53**, 122.
5. El-Hendawy, A.A. (2005). Surface and adsorptive properties of carbons prepared from biomass. *Appl. Surf. Sci.* **252**, 287.
6. Guo, J. and Lua, A. C. (2003). Textural and chemical properties of adsorbent prepared from palm shell by phosphoric acid activation. *Mater. Chem. Phys.* **80**, 114.
7. Puziy, A.M., Poddubnaya, O.I., Martínez-Alonso, A., Suárez-García, F. and Tascón, J.M.D. (2005). Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin. *Carbon* **43**, 2857.



## Síntesis hidrotermal de materiales tipo TMD funcionalizados con compuestos carbonados, con potencial aplicación en catálisis y almacenamiento energético

**O. F. De-León-Ibarra\***, **Eduardo Gracia-Espino\*\***, **A.L. Elías Arriaga\*\*\***, **Emilio Muñoz Sandoval**, **F. López-Urías\***

\**División de Materiales Avanzados, IPICYT, Camino a la Presa San José 2055, Lomas 4a Sección, 78216 San Luis Potosí, S.L.P., México*

\*\**Department of Physics, Umeå University, SE-901 87 Umeå, Sweden.*

\*\*\**Department of Physics, Applied Physics and Astronomy, Binghamton University, Science 2, 256, Binghamton, NY 13902, Estados Unidos*

**Palabras Clave:** MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub>, hidrotermal, octilamina

### Resumen

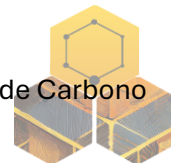
El disulfuro de molibdeno (MoS<sub>2</sub>) y el disulfuro de tungsteno (WS<sub>2</sub>) han emergido como materiales bidimensionales de gran relevancia por sus propiedades electrónicas, mecánicas y electroquímicas. En este trabajo se presenta la síntesis hidrotermal de nanoestructuras tipo MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> con proporciones variables de Mo:W (70:30, 50:50, 30:70), empleando octilamina como agente estructurante basado en carbono. La introducción de octilamina promueve la formación preferencial de la fase 1T en lugar de la más común 2H, lo cual genera un espaciado interlaminar mayor y mejora significativamente la densidad de sitios activos, haciendo a estos materiales altamente promisorios para aplicaciones catalíticas. Los productos se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), de transmisión (TEM/HRTEM), difracción de rayos X (XRD) y espectroscopía Raman. Además, se evaluó su comportamiento electroquímico mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

### Introducción

Los materiales bidimensionales basados en TMDs (transition metal dichalcogenides) ofrecen alta área superficial y propiedades únicas que los hacen atractivos para aplicaciones en energía y catálisis. En particular, MoS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub> tienen estructuras similares, permitiendo la formación de aleaciones o mezclas que pueden sintonizar sus propiedades. La síntesis hidrotermal representa una ruta controlada, reproducible y escalable para la obtención de estos nanomateriales.

### Materiales y Métodos

Las muestras híbridas MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> fueron sintetizadas por el método hidrotermal. Como precursores metálicos se emplearon (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O para Mo y Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O para W, en proporciones molares Mo:W de 70:30, 50:50 y 30:70. La fuente de azufre fue tiourea (CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S) y se utilizó octilamina (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>NH<sub>2</sub>) como agente estructurante con base en carbono, dada su capacidad para intercalarse en la red y favorecer la formación de la fase metálica 1T. Las soluciones precursoras se prepararon en agua desionizada, se mezclaron bajo agitación constante y se transfirieron a autoclaves de acero inoxidable con recubrimiento de teflón, donde reaccionaron a 220 °C durante 24 horas. Los productos sólidos obtenidos se lavaron varias veces con etanol y agua, y se secaron a 60 °C por 12 h. Las muestras se caracterizaron morfológicamente mediante microscopía electrónica de

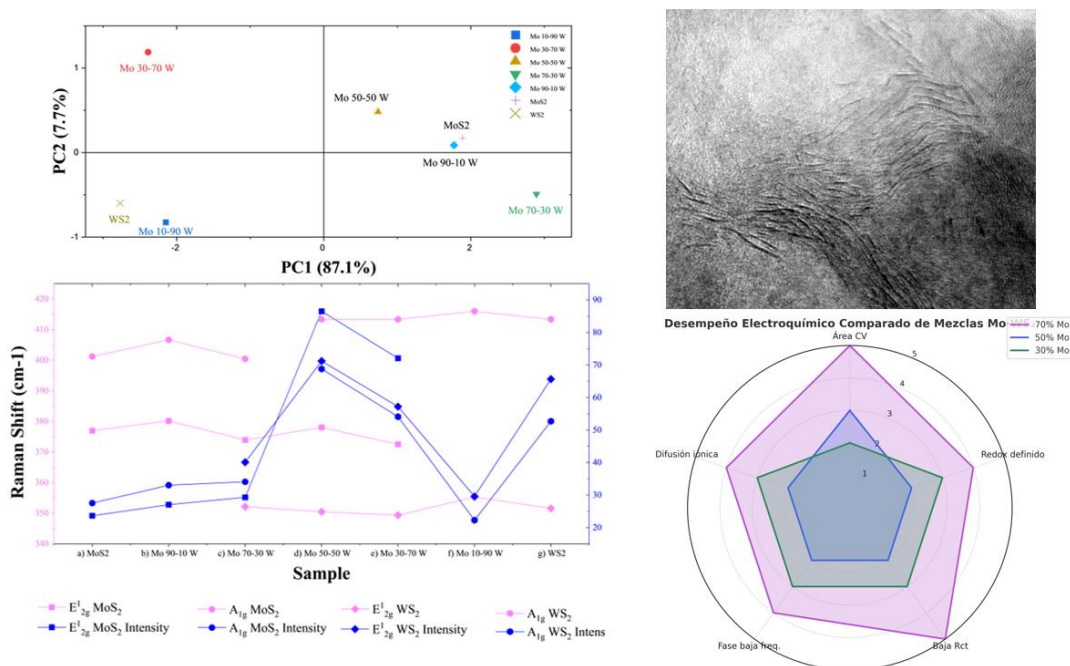


barrido (SEM, JEOL JSM-7600F) y transmisión (TEM, FEI Tecnai F30). La estructura cristalina se determinó mediante difracción de rayos X (Bruker D8 Advance) en un rango de  $5^\circ$  a  $80^\circ 2\theta$ . La espectroscopía Raman (Renishaw inVia) permitió identificar fases estructurales y desplazamientos de frecuencia asociados a la composición. Para evaluar la respuesta electroquímica, se realizaron mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) con un potenciostato Metrohm Autolab PGSTAT302N, usando electrodos de vidrio-carbono modificados con los materiales sintetizados en una celda convencional de tres electrodos.

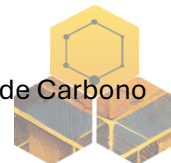
### Resultados y Discusión

Las imágenes SEM revelaron una morfología general en forma de agregados porosos con estructuras laminares tipo hojuelas, favorecidas por el uso de octilamina. El análisis TEM confirmó la formación de heteroestructuras  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  compuestas por capas finas y nanopartículas incrustadas. Mediante HRTEM se observaron regiones con distancias interplanares cercanas a 0.90 nm que corresponderían a estructuras con un espaciamiento interlamina. Además de zonas con valores intermedios que sugieren la coexistencia de fases 2H y 1T. Los espectros Raman mostraron los modos  $E_{2g}^1$  y  $A_{1g}$  de  $\text{MoS}_2$  y  $\text{WS}_2$ , pero con desplazamientos y ensanchamientos (FWHM) atribuibles a la aleación parcial y a tensiones por distorsión estructural. La fase 1T, promovida por la interacción de la octilamina con las capas de TMDs, se asoció a una intensificación relativa de señales de baja simetría y a la aparición de nuevos modos activados por desorden.

Desde el punto de vista electroquímico, las muestras híbridas presentaron comportamientos capacitivos sobresalientes. La muestra con proporción 50:50 mostró la menor resistencia a la transferencia de carga ( $R_{ct} = 212.55 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) y una capacitancia de doble capa elevada ( $C_{dl} = 1.279 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ). Estos resultados se atribuyen al efecto sinérgico entre ambas fases y al aumento de sitios activos superficiales generado por la estructura expandida de la fase 1T.



**Figura 1.** Caracterización de las mezclas  $\text{MoS}_2$  y  $\text{WS}_2$ . (a) Desplazamiento de los modos  $E_{2g}^1$  y  $A_{1g}$  según la composición. (b) Análisis PCA que separa las muestras por su respuesta espectral. (c) Variación de



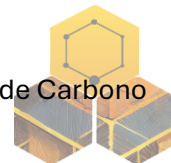
posición e intensidad de los modos Raman. (d) Imagen HRTEM con estructura en capas y distorsiones típicas de la fase 1T. (e) Gráfico radar del desempeño electroquímico comparado de las mezclas.

### **Agradecimientos**

Los autores agradecen a LINAN e IPICYT por las instalaciones, caracterizaciones y a M. C. Beatriz A. Rivera-Escoto, Dra. Gladis J. Labrada-Delgado, M. C. Ana Iris Peña-Maldonado y Dr. Héctor G. Silva-Pereyra por el apoyo técnico. Este trabajo de investigación fue apoyado por el CONAHCYT a través del proyecto CBF2023-2024-4119 (Ciencia Básica y de Frontera).

### **Referencias**

1. Chhowalla, M. et al. (2013). The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nat. Chem.*, 5(4), 263-275.
2. Voiry, D. et al. (2015). Phase engineering of transition metal dichalcogenides. *Chem. Soc. Rev.*, 44(9), 2702-2712.
3. Lee, Y.H. et al. (2012). Synthesis of large-area MoS<sub>2</sub> atomic layers with chemical vapor deposition. *Adv. Mater.*, 24(17), 2320-2325.



## Fibras de Carbono Gráfico: Síntesis, caracterización y aplicaciones

Z. D. Flores-López<sup>1</sup>, L. A. Macclesh del Pino-Pérez<sup>2</sup>, D. A. Martínez-Iniesta<sup>2</sup>,  
J. L. Fajardo-Díaz<sup>2</sup>, E. Muñoz-Sandoval<sup>1</sup>, F. López-Urías<sup>1</sup>

<sup>1</sup> División de Materiales Avanzados, IPICYT, Camino a presa San José 2055, Lomas 4a sección, San Luis Potosí 78216, México.

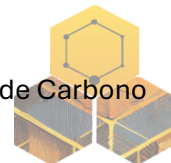
<sup>2</sup> Global Aqua Innovation Center and Research Initiative for Supra-Materials, Shinshu University, 4-17-1 Wakasato, Nagano, 380-8553, Japan.

**Palabras Clave:** síntesis, voltamperometría, carbono.

La investigación de nuevos materiales para el uso en baterías de iones de litio recargables que presenten carga rápida, ciclabilidad a largo plazo, y una capacidad reversible es campo muy activo debido a la fuerte demanda de dispositivos electrónicos y vehículos eléctricos. En este trabajo de investigación se presenta la síntesis de fibras de carbono gráfico (FCGs) dopadas con nitrógeno mediante la técnica de Depósito Químico en fase Vapor (CVD por sus siglas en inglés). Las FCGs fueron producidas a una temperatura de 1050 °C, usando diferentes precursores como fuente de carbono, nitrógeno y oxígeno. Las FCGs se caracterizaron por medio de las técnicas de espectroscopia Raman, XRD, FT-IR, XPS, SEM, HRTEM, voltametría cíclica y espectroscopia de Impedancia. Las FCGs formaron redes complejas tridimensionales tipo esponja. Su estructura está compuesta de carbono gráfico dopado con nitrógeno y con diversos grupos funcionales en su superficie. Los difractogramas mostraron el plano cristalográfico (002) asociado a materiales gráficos. Los espectros de Raman revelaron la presencia de la Bandas D y G, típicas de materiales gráficos. Se analizan ciclos de voltametría, procesos de oxido-reducción, diagrama de Nyquist, resistencia a la transferencia de carga, efectos capacitivos y el diagrama de fase de Bode.

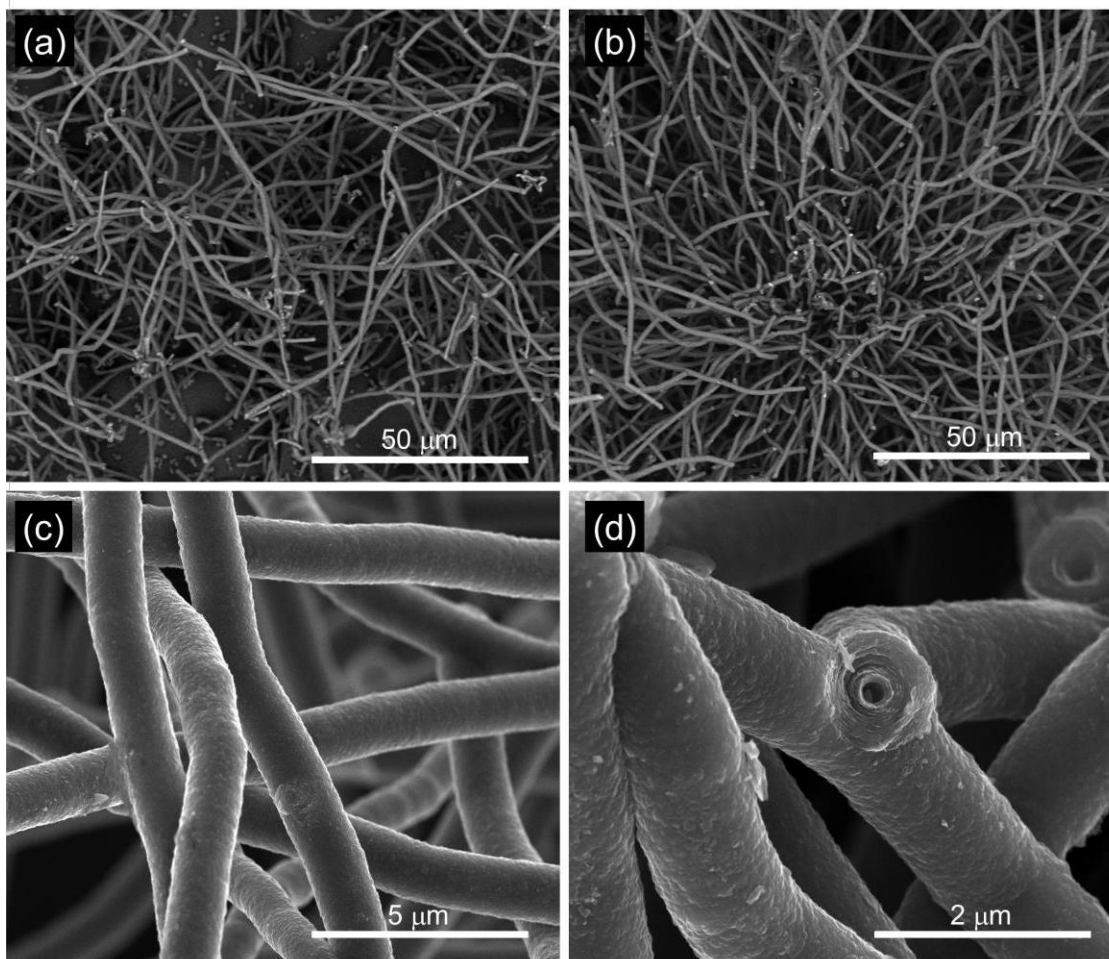
### Detalles experimentales

Se utilizó la deposición química en fase de vapor asistida por aerosol (CVD) para sintetizar FCGs. El montaje experimental consistió en un reactor o tubo de cuarzo de 65 cm de longitud y 2.15 cm de diámetro interior dentro de un horno tubular horizontal de 40 cm (Thermolyne serie 21100). El tubo de cuarzo se conectó a un generador de aerosol ultrasónico o un pulverizador (Pyrosol RBI 7901). La salida se conectó a un condensador de refrigeración y a una burbuja de acetona para atrapar los residuos. Los precursores fueron tolueno, N, N-dimetilformamida, tiofeno y ferroceno. El flujo de gas portador fue de 1 L/min, mezcla de Ar-H<sub>2</sub> (95 %-5 %) utilizada durante el proceso de síntesis. Las NFCs se caracterizaron mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) FEI Helios Nanolab 600. Los espectros Raman se obtuvieron con longitudes de onda láser de 514 nm en el espectrómetro Raman InVía Microraman Renishaw. Los patrones de difracción de rayos X (DRX) se obtuvieron con un difractómetro Bruker D8 Advance. Las mediciones electroquímicas se realizaron con el software EC-Lab (versión V11.60). Para todos los experimentos electroquímicos, el electrolito de soporte fue H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con una concentración 0.5 M.



### Principales resultados y discusión

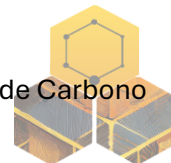
La Figura 1 muestra las FCGs sintetizadas a 1050 °C, note que las estructuras crecen de manera aleatoria, formando redes tridimensionales complejas con fibras entrelazadas (Figura 1c) y unidas covalentemente (Figura 1d). Las micrografías muestran fibras de longitudes superiores a 50 micrómetros y diámetros aproximados de 1 micrómetro, formando un entretejido aleatorio tipo esponja con ramificaciones y redes complejas tridimensionales. En algunos casos, las fibras se bifurcan o cambian la dirección de crecimiento. Las redes formadas sin ordenamiento aparente pueden ser aprovechadas para albergar iones o electrones.



**Figura 1.** Imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) mostrando el entrelazamiento de fibras de carbono gráfico (FCGs). Las FCGs consisten en tubos con múltiples capas gráficas. Las FCGs exhiben una superficie corrugada. Un análisis de espectroscopia de energía dispersiva (EDS) mostró un alto contenido de carbono (94 %) y oxígeno (6 %).

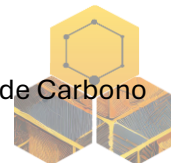
### Agradecimientos

Los autores agradecen a LINAN e IPICYT por las instalaciones, caracterizaciones y a M. C. Beatriz A. Rivera-Escoto, Dra. Gladis J. Labrada-Delgado, M. C. Ana Iris Peña- Maldonado y Dr. Héctor G. Silva-Pereyra por el apoyo técnico. Este trabajo de investigación fue apoyado por el CONACYT a través del proyecto CBF2023-2024- 4119 (Ciencia Básica y de Frontera).



### Referencias

1. Zhu, Q., Botello-Méndez, A.R., Cheng, L., Fajardo-Díaz, J.L., Muñoz-Sandoval, E., López-Urías, F., Wang, J., Gohy, J.F., Charlier, J.C. and Vlad, A. (2022) N-doped Carbon Nanotube Sponges and their Excellent Lithium Storage Performances. *Nano Select* 3, 864-873.
2. Martínez-Iniesta, A.D., Muñoz-Sandoval, E., Morán-Lázaro, J.P., Morelos-Gómez, A. and López-Urías, F. (2023) Zigzagging Graphitic Nanofibers: Synthesis, Characterization, and Acetone Vapor Sensing. *Diamond & Related Materials* 138, 110209.
3. Sánchez-Salas, R., Kashina, S., Galindo, R., Cuevas-Gallegos, A. K., Rayón-López N., Miranda-Hernández, M., Fuentes-Ramírez R., López-Urías, F. and Muñoz-Sandoval, E. (2021) Effect of pyrrolic-N defects on the capacitance and magnetization of nitrogen-doped multiwalled carbon nanotubes. *Carbon* 183, 743-762.



## Síntesis asistida por microondas de biocarbón modificado con Calcio para capturar CO<sub>2</sub> a alta temperatura

P. Arjona-Jaime\*, Luis F. Cházaro-Ruiz\*, V. Fierro\*\*, R. Rangel-Méndez\*

\* *División de Ciencias Ambientales, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., San Luis Potosí, México.*

\*\* *Université de Lorraine – Institut Jean Lamour (IJL), Épinal, Francia.*

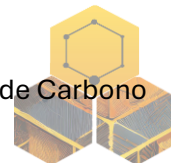
**Palabras Clave:** Captura de CO<sub>2</sub>, biocarbón, calcio.

### Resumen

En este trabajo se sintetizaron materiales a base de biocarbón macroporoso modificado con calcio mediante síntesis asistida por microondas, para la captura de CO<sub>2</sub> a altas temperaturas. Se estudió el efecto de parámetros de síntesis (incluyendo pH, concentración de calcio, tiempo y temperatura) sobre la capacidad de captura de 25 a 150 °C. Los materiales mostraron una incorporación efectiva de partículas de CaO y Ca(OH)<sub>2</sub>, con contenido de calcio de 1.04–2.33 % en peso. El material BC-Ca 0.5 alcanzó una capacidad de captura de 0.7 mmol/g a 80 °C, representando un incremento del 88 % respecto al biocarbón sin modificar. Además, se observó un aumento de la selectividad CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> con la temperatura, y una alta tasa de regeneración superior al 99 %, demostrando su potencial para aplicaciones de captura de CO<sub>2</sub> en condiciones de alta temperatura.

### Introducción

La captura y almacenamiento de carbono es una estrategia clave para reducir las emisiones de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y mitigar los efectos del cambio climático. Dentro de sus enfoques, la captura postcombustión es particularmente atractiva por su aplicabilidad en plantas existentes, permitiendo separar el CO<sub>2</sub> de los gases de combustión antes de su liberación a la atmósfera<sup>1</sup>. Los materiales de carbono se consideran adsorbentes prometedores debido a su alta área superficial, cinética favorable y facilidad de regeneración. Sin embargo, su rendimiento disminuye considerablemente a temperaturas típicas de los efluentes de combustión (50–150 °C)<sup>2</sup>. Para superar esta limitación, se ha propuesto su modificación con especies metálicas que incrementen la densidad de sitios activos y mejoren las interacciones gas–sólido<sup>3,4</sup>. El calcio, en forma de óxido (CaO) e hidróxido (Ca(OH)<sub>2</sub>), destaca por su capacidad de reaccionar con CO<sub>2</sub> y formar carbonatos estables<sup>5</sup>. No obstante, su tendencia a la aglomeración y sinterización reduce la accesibilidad a los sitios activos y dificulta su regeneración<sup>6</sup>. La obtención de una dispersión uniforme y morfología controlada de estas partículas sigue siendo un desafío. Los métodos de síntesis convencionales, como la impregnación o precipitación, suelen presentar problemas de dispersión de partículas y bloqueo de poros<sup>7</sup>. En contraste, la síntesis asistida por microondas surge como una alternativa eficaz, al ofrecer un calentamiento rápido y uniforme que favorece una mejor dispersión, control del tamaño de partícula e incorporación eficiente en un solo paso, reduciendo los tiempos de síntesis y mejorando la escalabilidad<sup>8</sup>.



El objetivo de este trabajo es incorporar de manera homogénea partículas de calcio en un biocarbón macroporoso mediante la síntesis asistida por microondas. Se evaluó sistemáticamente el efecto de parámetros clave de síntesis (pH, concentración de calcio, tiempo y temperatura) sobre la capacidad de captura de CO<sub>2</sub>, con el objetivo de desarrollar materiales más eficientes y regenerables para aplicaciones a altas temperaturas.

### **Materiales y métodos**

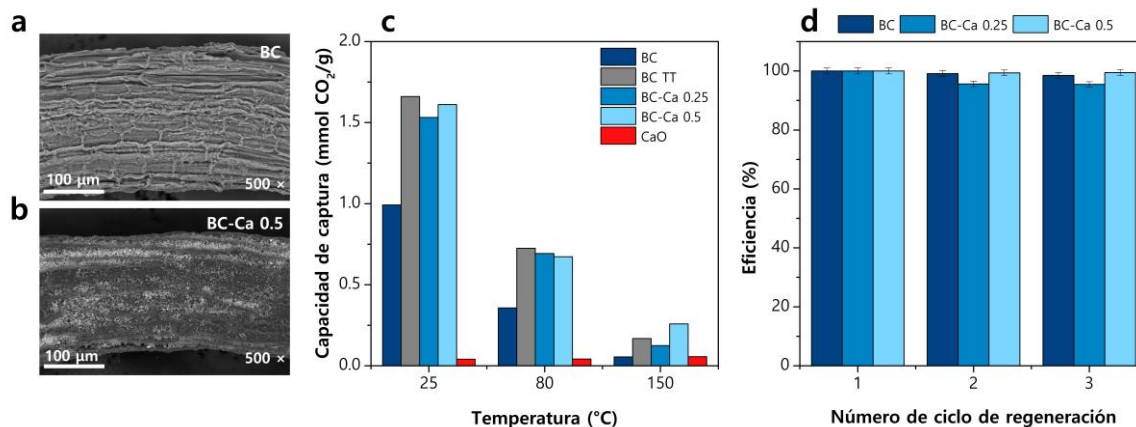
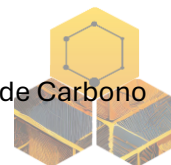
Se utilizó un biocarbón (BC) obtenido a partir de fibras de bagazo de agave, mediante la carbonización a 600 °C en atmósfera inerte utilizando un horno tubular rotatorio (HTR 11/75, Carbolite). La modificación con calcio se realizó por precipitación, variando la concentración inicial de Ca(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> entre 0.15 y 0.75 mol/L y ajustando el pH a 11–12. Posteriormente, la solución se sometió a irradiación con microondas (Anton Paar Monowave 400) a temperaturas de 110–140 °C durante 15–60 minutos, seguido de un tratamiento térmico a 800 °C en atmósfera inerte. El material resultante se denominó BC-Ca X, donde X corresponde a la concentración inicial de calcio.

Los materiales se caracterizaron mediante fisisorción de N<sub>2</sub>, SEM-EDS, ICP-OES, XRD, espectroscopia Raman, FT-IR y TG-DTG. La capacidad de captura de CO<sub>2</sub> se evaluó en un analizador termogravimétrico (TG/DSC SETSYS Evolution, SETARAM) a 25, 80 y 150 °C, y 1 bar. La selectividad CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> se estimó mediante el coeficiente molar de los componentes individuales. Además, se realizaron ciclos continuos de adsorción de CO<sub>2</sub> a 80 °C, y desorción a 135 °C en N<sub>2</sub>.

### **Resultados y discusión**

La caracterización fisicoquímica confirmó la incorporación exitosa de partículas de calcio en la superficie externa del biocarbón. Las imágenes SEM-EDS mostraron una morfología rugosa, con partículas casi cúbicas distribuidas a lo largo de los canales macroporosos, cuyo tamaño aumentó con la concentración inicial de calcio (**Figura 1a–b**). El análisis ICP-OES indicó un incremento en el contenido de calcio desde 0.04 % en BC hasta 1.04–2.33 %, en proporción directa con la concentración de la sal precursora. Los difractogramas de XRD revelaron la presencia de fases cristalinas de CaO y Ca(OH)<sub>2</sub>, con intensidades crecientes según el contenido de calcio. El espectro FT-IR mostró una disminución de grupos oxigenados después del tratamiento térmico y la aparición de bandas características de CaO y Ca(OH)<sub>2</sub>. Las curvas TG-DTG evidenciaron pérdidas de masa asociadas con la deshidroxilación de Ca(OH)<sub>2</sub> (350–500 °C) y la formación de CaO (600–750 °C)<sup>9</sup>. A concentraciones mayores de calcio, el comportamiento térmico se asemejó al del Ca(OH)<sub>2</sub> puro, lo que sugiere una incorporación superficial y débilmente anclada a la matriz carbonosa.

El estudio del efecto de las condiciones de síntesis sobre la captura de CO<sub>2</sub> a 80 °C y 1 bar reveló que tiempos prolongados de irradiación (60 min), un pH más bajo (~11) y temperaturas elevadas (170 °C) resultaron en una menor capacidad de adsorción. En general, los materiales mostraron una disminución del 50 y 90 % de su capacidad inicial al aumentar la temperatura a 80 y 150 °C, respectivamente (**Figura 1c**). El material BC-Ca 0.5 mostró un comportamiento similar al biocarbón tratado térmicamente (BC TT), alcanzando una capacidad de captura de 1.61 mmol/g a 25 °C, que representa un aumento del 62 % respecto a BC. A 80 °C, la capacidad disminuyó a 0.67 mmol/g, pero aún superó a BC en un 88 %. A 150 °C, la mejora fue de hasta cinco veces, lo que sugiere una contribución más significativa del calcio a temperaturas más altas.



**Figura 1.** Micrografías SEM del biocarbón sin modificar (BC) (a) y modificado con calcio (BC-Ca 0.5) (b). Comparación de la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> a diferentes temperaturas (c). Eficiencia de regeneración durante ciclos de adsorción a 80 °C y desorción en N<sub>2</sub> a 135 °C (d).

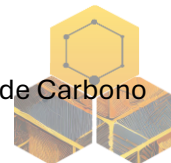
Los materiales modificados también presentaron una mayor selectividad CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> en comparación a BC. Además, al aumentar la temperatura, los materiales mostraron alta selectividad al CO<sub>2</sub>, con una adsorción despreciable de N<sub>2</sub>. Finalmente, los ciclos de adsorción-desorción indicaron una excelente estabilidad térmica y química, donde BC-Ca 0.5 mantuvo una eficiencia de regeneración del 99.4 % (**Figura 1d**), sin indicios de sinterización ni formación irreversible de carbonatos por quimisorción.

### Agradecimientos

P. Arjona-Jaime agradece al CONAHCYT-México por la beca otorgada. Los autores expresan su agradecimiento al personal técnico de los laboratorios del DCA-IPICYT y LINAN-IPICYT por el apoyo brindado durante la realización de este trabajo.

### Referencias

- Speight, J.G. (2019) 3 - Unconventional gas. In Speight, J.G. (Ed.), *Natural Gas*, 59–98.
- Kamran, U. and Park, S.J. (2021) Chemically modified carbonaceous adsorbents for enhanced CO<sub>2</sub> capture: A review. *J. Clean. Prod.* **90**, 125776.
- Kaneko, K., Murata, K., Shimizu, K., Camara, S. and Suzuki, T. (1993) Enhancement Effect of Micropore Filling for Supercritical Methane by MgO Dispersion. *Langmuir* **9**, 1165–1167.
- Song, H.K. and Lee, K.H. (1998) Adsorption of carbon dioxide on chemically modified carbon adsorbents. *Sep. Sci. Technol.* **33**, 2039–2057.
- Cazorla, C., Shevlin, S.A. and Guo, Z.X. (2011) Calcium-Based Functionalization of Carbon Materials for CO<sub>2</sub> Capture: A First-Principles Computational Study. *J. Phys. Chem. C* **115**, 10990–10995.
- Erans, M., Manovic, V. and Anthony, E.J. (2016) Calcium looping sorbents for CO<sub>2</sub> capture. *Appl. Energy* **180**, 722–742.
- Shafawi, A.N., Mohamed, A.R., Lahijani, P. and Mohammadi, M. (2021) Recent advances in developing engineered biochar for CO<sub>2</sub> capture: An insight into the biochar modification approaches. *J. Environ. Chem. Eng.* **9**, 106869.
- Fei, H. et al. (2018) Microwave-Assisted Rapid Synthesis of Graphene-Supported Single Atomic Metals. *Adv. Mater.* **30**, 1802146.
- Arjona-Jaime, P., Chazaro-Ruiz, L.F., Fierro, V., Nieto-Delgado, C. and Rangel-Mendez, R. (2025) Microwave-optimized synthesis of calcium particles for enhanced CO<sub>2</sub> capture and cyclic stability. *Chem. Eng. J.* **512**, 162614.



## Descripción teórica de las interacciones químicas entre moléculas fenólicas y superficies de carbono

**J. Delgado-Avilez\***, **R. Jaimes-López\*\***, **M. Miranda-Hernández\***

\* *Instituto de Energías Renovables (IER-UNAM). Priv. Xochicalco s/n Temixco, Morelos, México. C.P.62580.*

\*\* *Centro Interdisciplinario de Investigaciones y Estudios sobre Medio Ambiente y Desarrollo (CIEMAD-IPN). Calle 30 de junio de 1520 s/n, esq. Bandera, Col. La Laguna Ticomán, Alcaldía Gustavo. A Madero, Ciudad de México, México. C.P. 07340.*

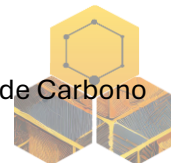
**Palabras Clave:** Fenoles, Inactivación Electroquímica, Superficies de Grafeno, Polimerización Fenólica

### Resumen

El amplio uso de moléculas fenólicas emergentes en la industria ha fomentado su presencia en efluentes y aguas naturales. La detección de estas moléculas muestra inconvenientes de inactivación del sensor, particularmente aquellos basados en electrodos de carbono utilizados en la detección electroquímica. Se cree que una de las causas es la formación de una capa aislante durante la oxidación de las moléculas. Una alternativa para evitar esta película aislante es el uso de una gran variedad de electrodos de carbono modificados; sin embargo, incluso en estas nuevas superficies, el problema persiste. Algunas hipótesis planteadas consideran la presencia de reacciones secundarias como las responsables de generar productos de inactivación que serían el resultado de posibles interacciones entre los materiales de carbono y las moléculas fenólicas. En este trabajo se presenta un estudio, mediante la teoría del funcional de la densidad (DFT), para describir las interacciones entre el carbono y moléculas fenólicas. Se emplean modelos de superficie del grafeno: plano basal, bordes tipo silla y zigzag, con presencia de grupos funcionales. Estudiar las reacciones secundarias indeseables involucradas en la inactividad electroquímica permitirá mejorar el diseño del sensor basado en carbono y aumentar su eficiencia. Los resultados muestran que algunas moléculas tienen mayor afinidad por procesos de quimisorción, mientras que otras presentan interacciones de fisorción dependiendo del tipo de grupo funcional presentes. La caracterización teórica confirma parte de lo establecido en la literatura.

### Introducción

Las moléculas fenólicas son ampliamente utilizadas en diversos procesos industriales; por ello, es común su presencia en efluentes y aguas naturales. Establecer metodologías sensibles y selectivas que permitan determinar su concentración es fundamental para su control efectivo. Los sensores electroquímicos aprovechan las propiedades redox de las moléculas fenólicas y ofrecen ventajas frente a otras metodologías analíticas. En particular, los sensores electroquímicos basados en electrodos de carbono presentan sobrepotenciales elevados para la reducción del protón y evolución de oxígeno, un amplio intervalo de potencial de trabajo, además de ser biocompatibles. Estas características han permitido el desarrollo de una gran variedad de electrodos de carbono modificados para la detección y cuantificación de moléculas fenólicas. El grupo de trabajo ha reportado que la detección del resorcinol presenta inactivación del sensor, provocando una disminución de la respuesta de corriente<sup>1</sup>. Otros autores informan comportamientos similares para el bisfenol A (BPA). Zhihong Yan y colaboradores propusieron un mecanismo de reacción para el sistema



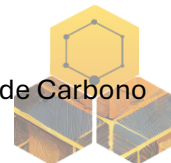
BPA/carbono, representado mediante una capa de grafeno y grupos funcionales OH. En su estudio, detallan que los productos oxidados del BPA pueden reaccionar entre sí, interactuar mediante fuerzas  $\pi$ - $\pi$  con el grafeno, e incluso formar puentes de hidrógeno<sup>2</sup>. No obstante, la superficie real del electrodo es mucho más compleja y las interacciones específicas del BPA con los distintos sitios activos aún no se comprenden completamente. Corroborar estos efectos superficiales mediante técnicas experimentales es complicado, por lo que se ha propuesto el uso de métodos de química computacional para estudiar dichas interacciones en detalle. Recientes publicaciones de teoría de funcionales de la densidad (DFT) aplicadas a la adsorción física del BPA sobre superficies de carbono muestran que los grupos funcionales como C=O,  $^-$ COOH y  $^-$ OH en la superficie son excelentes sitios de adsorción, ya que pueden formar puentes de hidrógeno con el BPA<sup>3</sup>. No obstante, son pocos los estudios que explican estos mecanismos considerando condiciones de superficie que favorezcan la transferencia de carga o la participación de sitios activos en procesos de quimisorción del BPA durante el sensado electroquímico. Dentro del grupo de trabajo, ya se han modelado algunas interacciones entre el BPA y los isómeros de la hidroquinona con diversos grupos funcionales presentes en materiales de carbono<sup>1,4</sup>. Como continuación de estos estudios, el presente trabajo considera al bisfenol A como molécula modelo para describir teóricamente las reacciones responsables de la formación de la capa inactiva sobre la superficie del material de carbono. Se realiza un estudio mediante DFT para analizar las interacciones entre el carbono representado por modelos de grafeno y BPA. Se emplean superficies de grafeno con plano basal, bordes tipo silla y zigzag, incluyendo la presencia de grupos funcionales. Comprender las reacciones secundarias indeseables que provocan la inactividad electroquímica permitirá mejorar el diseño de sensores basados en carbono y aumentar su eficiencia.

### Metodología

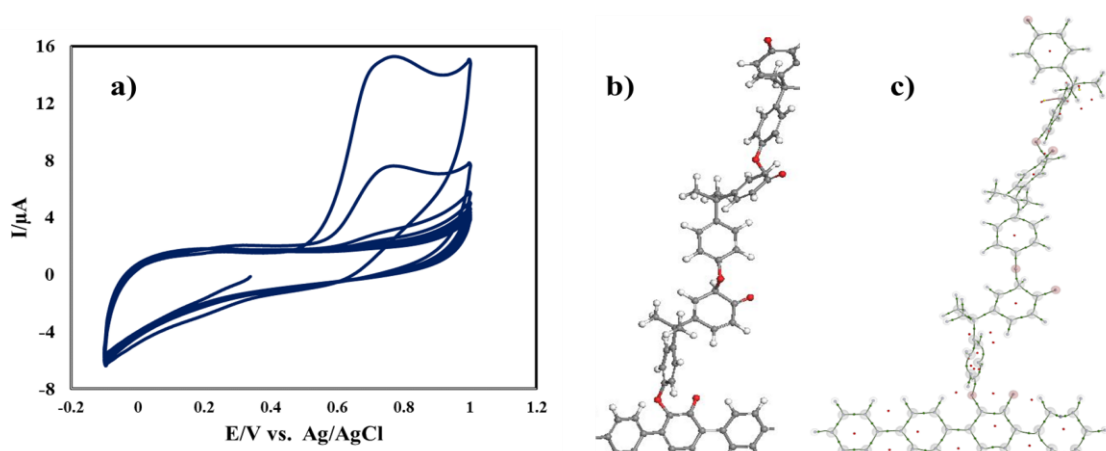
En este trabajo, se utilizó la Teoría del Funcional de la Densidad, siguiendo los parámetros reportados por Delgado et al. [1]. Con el propósito de analizar detalladamente los mecanismos de reacción entre el BPA y RS en sus diferentes estados —oxidado (O), reducido (R) y monoprotonado ( $r^*$ )— y el material del electrodo de carbono, se simuló sus respectivas interacciones utilizando grafeno funcionalizado como modelo representativo de la superficie del electrodo. Para ello, se consideraron tres configuraciones del grafeno: plano basal, borde tipo silla y borde tipo zigzag, cada una con distintos grupos funcionales. Se evaluaron las posibilidades de formación de dímeros, procesos de adsorción y/o polimerización del BPA sobre las diferentes superficies funcionalizadas. A partir de las geometrías optimizadas, se calcularon las energías de reacción ( $E_R$ ). Además, la estructura electrónica es analizada con índices de reactividad (índices de Fukui), la diferencia de densidad de carga ( $\Delta\rho$ ), la densidad de estados (DOS) y Átomos centrados en moléculas (AIM), Interacciones no covalentes (NCL), función de localización del electrón (ELF), indicador de región de superposición de la densidad (DORI), la densidad parcial de estados (PDOS) en los sitios activos de monómeros y dímeros de BPA y RS, incluyendo aquellas interacciones que resultaron en procesos de quimisorción sobre el carbono funcionalizado.

### Resultados

La figura 1, muestra un resumen de los resultados: a) respuesta del barrido de potencial que evidencia la inactivación del electrodo, b) relajación de geometría de moléculas de BPA sobre grupos epóxido en el borde del grafeno tipo silla y c) estructura electrónica del AIM del BPA quimisorbido. Es evidente que los modelos teóricos manifiestan que la quimisorción es la



posible causante de la inactivación electroquímica. Los grupos COOH y epóxido en el borde tipo silla son puntos de quimisorción y crecimiento de la cadena polimérica para el BPA oxidado, con la energía de reacción ( $E_R$ ) más negativas que otras interacciones. El análisis de reactividad de monómeros, dímeros y trímeros de BPA, mostraron que el estado oxidado (O) y radical ( $r^*$ ) del BPA son más susceptibles a reaccionar entre sí. El análisis de estructura electrónica del AIM del BPA quimisorbido en carbono demuestra que efectivamente se polimeriza por enlaces covalentes (Figura 1c) mostrado con puntos verdes.



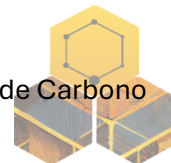
**Figura 1.** Quimisorción del BPA: a) muestra 10 ciclos de Voltamperometría Cíclica (CV) a concentración constante de BPA 200  $\mu$ M en solución 0.1 mM de  $K_2SO_4$ , GCE; b) Relajación de geometría de tres moléculas de BPA quimisorbidas consecutivamente, sobre grupos epóxido en grafeno tipo silla; c) análisis de estructura electrónica AIM del BPA quimisorbido, demostrando la polimerización por enlaces covalentes (puntos verdes), y zonas de repulsión (puntos rojos).

### Conclusiones:

La caracterización teórica confirma parte de lo establecido en la literatura. Se mostró que ciertos grupos funcionales favorecen la quimisorción del BPA. Se resalta la importancia de considerar el material del electrodo y las formas oxidadas del BPA, así como la reactividad de éstas. El conocer las reacciones secundarias negativas, puede contribuir a tomar medidas para evitar la inactivación. Contribuyendo de base para el diseño y la optimización de sensores electroquímicos con un desempeño más robusto.

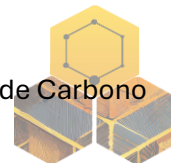
### Agradecimientos:

Los autores agradecen al Proyecto DGAPA PAPIIT- IN112724 por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación, así como a los recursos del proyecto LANCAD-UNAM-DGTIC-347 para el uso de Miztli. R.J.L agradece a Estancias Posdoctorales por México para la Formación y Consolidación de las y los Investigadores por México 2022. J. Delgado-Aviles agradece la beca SECIHTI de estudios de posgrado.



### Referencias

1. J. Delgado-Avilez, G.A.A. Huerta-Miranda, R. Jaimes-López, M. Miranda-Hernández, Theoretical study of the chemical interactions between carbon fiber ultramicroelectrodes and the dihydroxybenzene isomers for electrochemical sensor understanding, *Electrochim. Acta* 402 (2022) 139576.
2. Z. Yan, B. Fu, J. Chen, T. Liu, K. Li, Voltammetric Determination of Bisphenol A Based on Its Anodic Deposition at Chitosan-Graphene Modified Glassy Carbon Electrode under UV Irradiation, *Int. J. Electrochem. Sci.* 13 (2018) 1556–1567.
3. D. Cortés-Arriagada, L. Sanhueza, M. Santander-Nelli, Modeling the physisorption of bisphenol A on graphene and graphene oxide, *J. Mol. Model.* 19 (2013) 3569–3580.
4. J. Delgado-Avilez, Desarrollo de interfaces de electrodos para la detección electroquímica de Bisfenol A: Estudio teórico, M.S. thesis, Universidad Autónoma del Estado de Morelos (UAEM), México, 2023.



## Solución teórica y simulación del potencial de Fowler-Nordheim con corrección Gaussina debido a un dopaje homogéneo de nitrógeno en grafeno piridínico

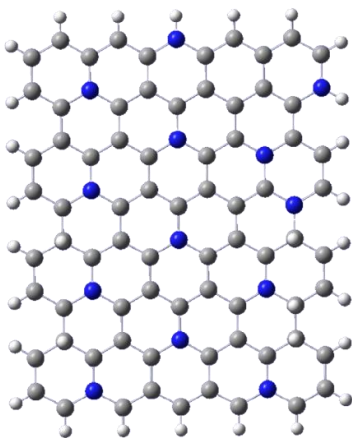
L.Y. Rendon-Sanchez\*, M.L. García-Betancourt\*, C.Morera-Boado\*, M.Hô\*,  
R.A.Méndez-Sánchez\*\*

\*Centro de Investigaciones Químicas, IICBA, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Av. Universidad 1001, Col. Chamilpa, C.P. 62209, Cuernavaca, Morelos, México.

\*\*Instituto de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Autónoma de México, Avenida Universidad s/n, Col. Chamilpa, C.P. 62210, Cuernavaca, Morelos, México.

**Palabras Clave:** emisión de campo, grafeno dopado, simulación cuántica.

### Introducción



**Figura 1.** Grafeno dopado uniformemente

La emisión de campo (field emission, FE) es un fenómeno cuántico mediante el cual electrones son extraídos desde un sólido al vacío aplicando un campo eléctrico intenso, sin necesidad de aportar calor<sup>1</sup>. Este proceso, descrito inicialmente por Fowler y Nordheim en 1928, se basa en la tunelización cuántica de electrones a través de una barrera de potencial<sup>2</sup>. Su eficiencia energética, junto con su aplicabilidad en tecnologías emergentes como pantallas planas, microscopía electrónica y sensores de alta precisión, ha motivado una intensa búsqueda de materiales emisores optimizados.

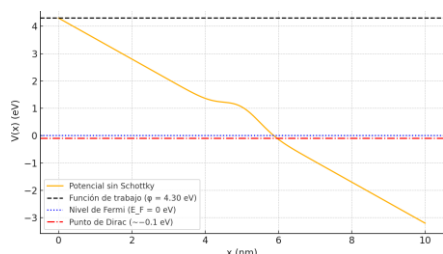
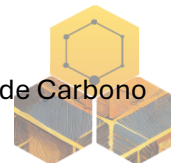
Las nanoestructuras de carbono como los nanotubos de carbono (CNTs) y el grafeno han demostrado un desempeño sobresaliente como emisores de campo debido a su alta relación de aspecto, excelente conductividad eléctrica, baja función de trabajo y gran estabilidad estructural

### Materiales y Métodos

La base teórica del trabajo se encuentra en la formulación de la ecuación de Schrödinger unidimensional dependiente del tiempo, aplicada a un sistema cuántico sometido a un campo eléctrico externo y modificado localmente por el dopaje. La forma general de la ecuación utilizada es la ecuación de Schrödinger unidimensional:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

El potencial total  $V(x)$  fue diseñado para modelar un grafeno dopado de manera uniforme, el cual es representativo de las superficies de nanoestructuras de carbono laminares dopadas, por ejemplo, con nitrógeno, como en la Figura 1 y sometido a un campo externo.



**Figura 2.** Potencial propuesto para grafeno dopado uniformemente. Se indican la función de trabajo, el nivel de Fermi y el punto de Dirac

La expresión del potencial incluye tres componentes:

- Una pendiente lineal producto del campo eléctrico aplicado:  $-\beta eFx$
- La función de trabajo del material:  $\phi$
- Una corrección gaussiana localizada que simula la perturbación introducida por el dopaje:

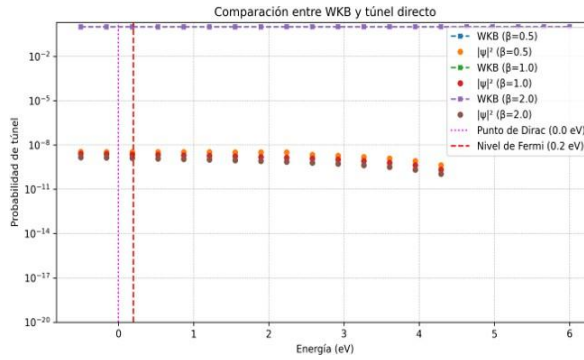
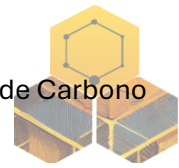
$$V(x) = \phi - \beta eFx + A \exp\left(-\frac{(x - x_0)^2}{\gamma^2}\right)$$

Para resolver la ecuación de Schrödinger con este potencial, se utilizó el método de diferencias finitas centradas, discretizando el dominio espacial en una malla uniforme. El sistema resultante es una matriz tridiagonal que representa la evolución de la función de onda. La solución se obtuvo utilizando una función optimizada para sistemas tridiagonales. El código desarrollado incluye: Cálculo de la probabilidad de túnel:  $T(E) = |t|^2$ , con  $t$  como coeficiente de transmisión, además de la estimación de la corriente emitida con la ley de Fowler–Nordheim:

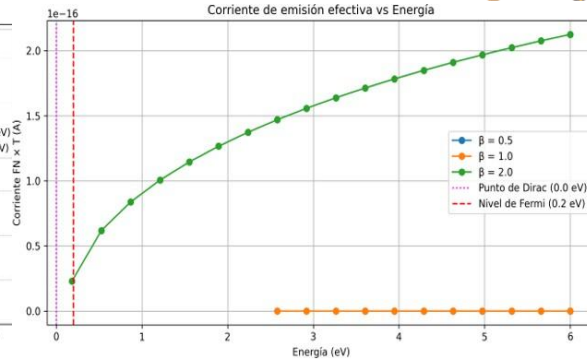
$$J(F) = \frac{A_{FN} F^2}{\phi} \exp\left(-\frac{B_{FN} \phi^{3/2}}{F}\right)$$

### Resultados

Mediante los cálculos del código, compararon los resultados numéricos con la aproximación (WKB) y con la ley de Fowler-Nordheim. Se observó una buena correspondencia cualitativa entre ambos enfoques, lo cual respalda la pertinencia del modelo en el rango de parámetros estudiado. En la Figura 4 se muestra la corriente efectiva de emisión calculada como el producto entre la densidad de corriente de Fowler–Nordheim y la probabilidad de túnel  $T(E)$ , en función de la energía del electrón incidente, para tres valores distintos del parámetro  $\beta$ , el cual representa la pendiente del potencial inducido por el campo eléctrico aplicado. Se observa que para valores bajos de  $\beta$  (por ejemplo,  $\beta=0,5$  y  $\beta=1,0$ ), la corriente efectiva es despreciable o nula en todo el rango energético considerado. En cambio, cuando  $\beta=2,0$ , se produce un incremento progresivo y significativo en la corriente conforme aumenta la energía. Esto indica que una mayor pendiente del potencial reduce la barrera efectiva para la emisión de electrones, favoreciendo la tunelación cuántica y, por ende, incrementando la eficiencia emisora.



**Figura 3.** Comparación entre WKB y Tunelaje directo



**Figura 4.** Emisión de corriente

### Discusión

El modelo desarrollado presenta varias ventajas importantes. Por un lado, su simplicidad matemática y bajo costo computacional lo hacen accesible. Por otro lado, su versatilidad permite extenderlo fácilmente a configuraciones más complejas, incluyendo múltiples regiones de dopaje, barreras superpuestas o potenciales asimétricos.

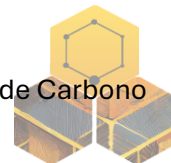
Este trabajo ofrece una herramienta robusta para analizar el papel de la geometría y el dopaje en la emisión de campo desde nanoestructuras de carbono.

### Agradecimientos

Este trabajo fue realizado con el apoyo del Centro de Investigaciones Químicas de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos. Se agradece a la Dra. María Luisa García Betancourt y al comité tutorial por su orientación y valiosas observaciones durante el desarrollo del proyecto.

### Referencias

1. María Luisa García Betancourt. *Producción de nanoestructuras de carbono con morfología controlada y sus aplicaciones*. PhD thesis, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICYT), San Luis Potosí, México, 2013.
2. R. H. Fowler and L. Nordheim. Electron emission in intense electric fields. *Proceedings of the Royal Society A*, 119(781):173–181, 1928.



## Obtención de carbón activado a partir de la corteza de cuatro especies maderables

**V. Villegas-Pérez, O. Moreno-Anguiano, J. G. Rutiaga-Quiñones**

Facultad de Ingeniería en Tecnología de la Madera, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Edif. D. Cd. Universitaria, Av. Fco. J. Múgica s/n, Col. Felicitas del Río, Morelia C.P. 58040, Michoacán, México.

**Palabras Clave:** Activación química, *Eucalyptus*, *Mangifera indica*.

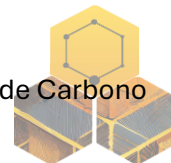
### Resumen

El carbón activado se utiliza ampliamente debido a su gran superficie específica, estructura de poros desarrollada, alta eficacia de adsorción y buena estabilidad química. Pueden ser sintetizados a partir de materiales lignocelulósicos, tales como la madera, residuos agrícolas o forestales. En el presente trabajo se produjeron carbones activados a partir de cortezas de las especies *Eucalyptus citriodora*, *E. robusta*, *E. saligna* y *Mangifera indica*. Se llevó a cabo una activación química con ácido fosfórico utilizando como relaciones de impregnación, 2:1 y 3:1. La temperatura de activación utilizada fue 500 °C, y dos horas de tiempo de carbonización. Se determinó el rendimiento de los carbones activados. Se comparó el rendimiento entre las relaciones de impregnación en general, y dentro de cada especie. En general la relación 3:1 presentó mayor rendimiento que la 2:1. Lo anterior también se observó dentro de las especies, excepto en *M. indica*, donde fue mayor el rendimiento con relación de impregnación 2:1. Sólo en *E. saligna* se encontraron diferencias estadísticas entre las dos relaciones de impregnación.

### Introducción

El carbón activado (CA) ha demostrado ser un adsorbente eficaz para la eliminación de una amplia variedad de contaminantes orgánicos e inorgánicos de medios acuosos o gaseosos. Su uso está muy extendido debido a su área superficial excepcionalmente alta (oscila entre 500 y 1500 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)<sup>1</sup>. El CA puede producirse mediante una técnica de activación química que implica la impregnación de la materia prima con un agente deshidratante fuerte a 400-600 °C para formar y activar simultáneamente el carbón<sup>1</sup>. La relación de impregnación muestra un papel significativo en el rendimiento de CA<sup>3</sup>. La relación en peso entre el ácido fosfórico y el precursor parece ser importante para controlar las propiedades del carbono, y se ha comprobado que se sitúa entre 1 y 4<sup>4</sup>. La biomasa es una materia prima que se puede utilizar como material precursor de carbones activados, dentro de esta cabe la posibilidad de utilizar corteza de especies maderables como pueden ser *Eucalyptus citriodora*, *E. robusta*, *E. saligna* y *Mangifera indica*.

El eucalipto es una planta de la familia de las *Myrtaceae*, muy cultivada en regiones tropicales y subtropicales<sup>5</sup>, y utilizada en México para plantaciones comerciales. Por su parte el *M. indica* comúnmente conocido como mango, es un árbol frutal de gran importancia económica y ampliamente cultivado en México. Es por ello que el objetivo del presente estudio fue determinar el rendimiento de carbón activado de acuerdo a la relación de impregnación, utilizando la corteza de las especies mencionadas como material precursor.



### Materiales y métodos

Para la elaboración de carbones activados se utilizó corteza de *E. citriodora*, *E. robusta*, *E. saligna* y *M. indica*. La corteza de los *Eucalyptos* y de *M. indica* se obtuvieron de árboles de una plantación comercial en el Municipio de Morelia y de un huerto del Municipio de Múgica, respectivamente, ambos en Michoacán. La corteza se obtuvo de forma manual a partir de árboles derribados, se dejó secar a la sombra durante dos semanas y fueron molidas y tamizadas. Las partículas utilizadas fueron de 1 mm aproximadamente. Los carbones activados fueron preparados por activación química utilizando como agente activante  $H_3SO_4$  al 30%. Se emplearon dos relaciones de impregnación 2:1 y 3:1. La relación de impregnación se refiere a la relación entre la masa del  $H_3PO_4$  y de las cortezas. La corteza se impregnó con el ácido y dejó reposar durante 24 horas. La temperatura y tiempo de activación fueron de 500 °C y dos horas, respectivamente. La Tabla 1 muestra la nomenclatura de los carbones obtenidos y condiciones. El rendimiento de los carbones activados se estimó con la siguiente expresión (1):

$$\text{Rendimiento (\%)} = (M_{CA}/M_i) (100) \quad (1)$$

Donde  $M_{CA}$  es la masa final del carbón activado y  $M_i$  es la masa inicial de la muestra antes de la impregnación, ambos base seca.

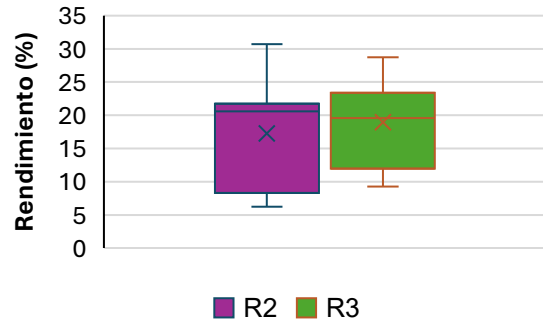
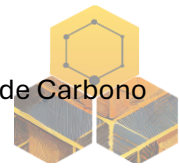
**Tabla 1.** Clave y condiciones de los carbones activados.

Clave	Especie	Relación de impregnación
EC-2	<i>E. citriodora</i>	2:1
EC-3		3:1
ER-2	<i>E. rugosa</i>	2:1
ER-3		3:1
ES-2	<i>E. saligna</i>	2:1
ES-3		3:1
MI-2	<i>M. indica</i>	2:1
MI-3		3:1

Se llevó a cabo la prueba t de Student para comparar el rendimiento de los CA entre las dos relaciones de impregnación. Además, se realizaron pruebas t de Student para comparar el rendimiento de los CA entre las relaciones de impregnación dentro de cada especie.

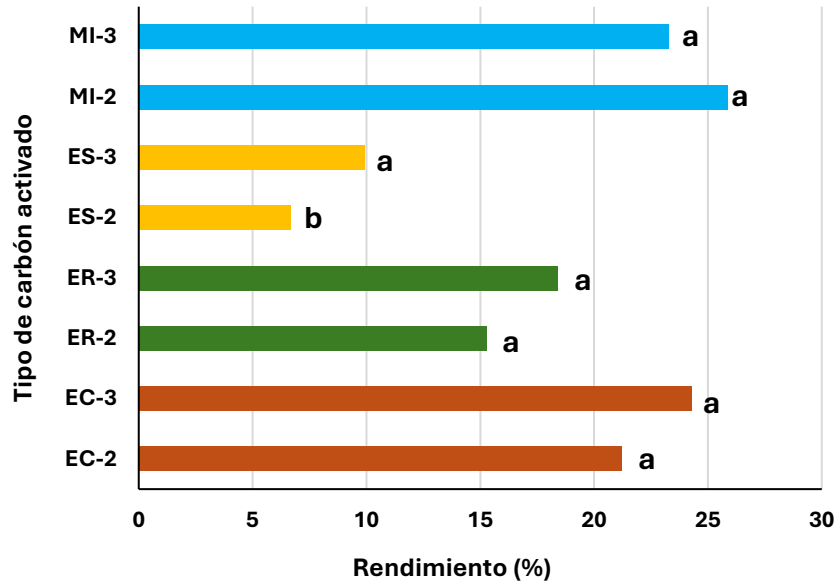
### Resultados y discusión

Los rendimientos de los carbones activados según la relación de impregnación se muestran en la Figura 1. La relación de impregnación 2:1 presentó un rendimiento de 17.26%, mientras que la relación 3:1 fue de 18.97%. Sin embargo, no existe diferencia estadísticamente significativa entre estas.



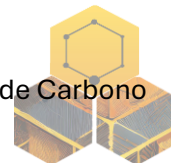
**Figura 1.** Rendimiento de carbones activados de acuerdo con su relación de impregnación ( $p \leq 0.05$ ) ( $p$  calculada por la prueba  $t$  de Student = 0.579).

La Figura 2 muestra la comparación de rendimientos dentro de cada especie. En las tres especies de *Eucalyptus* el mayor rendimiento se logró con la relación de impregnación 3:1. Estos resultados son similares a lo reportado por Guo y Lua<sup>6</sup>, donde también incrementa el rendimiento al igual que la relación de impregnación.



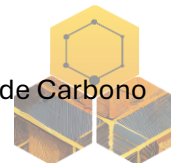
**Figura 2.** Comparación del rendimiento respecto a la relación de impregnación dentro de cada especie. Diferentes letras minúsculas muestran diferencias estadísticamente significativas.

En el caso de *M. indica* sucede lo contrario, el rendimiento disminuyó al aumentar la relación de impregnación, similar a lo reportado por Lim et al.<sup>7</sup>. No se encontraron diferencias estadísticamente significativas en el rendimiento con relaciones de impregnación 2:1 y 3:1 dentro de las especies *E. citriodora*, *E. rugosa* y *M. indica*, pero si en *E. saligna*, dónde la relación 3:1 mostró mayor rendimiento.



## Referencias

1. Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Gómez-Serrano, V., Álvarez, P.M., Alvim-Ferraz, M.C.M. and Dias, J.M. (2011). Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications. An overview. *Journal of Hazardous Materials*. **187**, 1-23.
2. Patnukao, P. and Pavasant, P. (2008). Activated carbon from *Eucalyptus camaldulensis* Dehn bark using phosphoric acid activation. *Bioresource Technology*. **99**, 8540-8543.
3. Sessa, F., Merlin, G. and Canu, P. (2022). Pine bark valorization by activated carbons production to be used as VOCs adsorbents. *Fuel*. **318**, 123346.
4. Derbyshire, F., Jagtoyen, M., Thwaites, M., (1995). Activated carbons production and applications. In: Patrick, J.W. (Ed.), Porosity in Carbons. Halsted Press, UK. Chapter 9.
5. Siramon, P., Ohtani, Y. and Ichiura, H. (2013). Chemical composition and antifungal property of *Eucalyptus camaldulensis* leaf oils from Thailand. *Rec. Nat. Prod.* **7**, 49-53.
6. Guo, J. and Lua, A. C. (2003). Textural and chemical properties of adsorbent prepared from palm shell by phosphoric acid activation. *Mater. Chem. Phys.* **80**, 114.
7. Lim, W.C., Srinivasakannan, C. and Balasubramanian, N. (2010). Activation of palm shells by phosphoric acid impregnation for high yielding activated carbon. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **88**, 181-186.



## Estudio del efecto de temperatura y tiempo de residencia en la carbonización hidrotermal de semilla de aguacate: caracterización estructural y su uso potencial en la adsorción de nitratos

**Leidy Paola Durán Plazas\*, Paola Elizabeth Díaz Flores\*\***

\* *Programa Multidisciplinario de Posgrado en Ciencias Ambientales, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Manuel Nava No. 6, Zona Universitaria, San Luis Potosí, S.L.P., 78000, México*

\*\* *Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Manuel Nava No. 6, Zona Universitaria, San Luis Potosí, S.L.P., 78000, México*

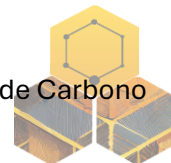
**Palabras Clave:** carbonización hidrotermal, Degradación lignocelulósica, semilla de aguacate

### Resumen:

En este estudio se evaluó el efecto de la temperatura (180, 200, 220 y 240 °C) y del tiempo de residencia (2 y 4 horas) sobre la carbonización hidrotermal de la semilla de aguacate y las propiedades fisicoquímicas de los materiales obtenidos. Los resultados mostraron que la temperatura y el tiempo son factores clave para la secuencia y desarrollo de reacciones hacia la formación del hidrochar. A la temperatura más baja y tiempo más corto (180 °C y 2 horas), la conversión fue limitada, en consecuencia, el material conservó un alto contenido lignocelulósico, mostrando baja estabilidad térmica, escasa química superficial y una menor área específica. Sin embargo, al aumentar la temperatura o prolongar el tiempo, se obtuvo un HC con mayor estabilidad térmica, una superficie con mayor intensidad de grupos funcionales y mejores propiedades de textura. Este estudio aporta al entendimiento de las transformaciones en residuos lignocelulósicos, orientadas al desarrollo de materiales carbonosos con potencial en aplicaciones ambientales, especialmente en la remoción de nitratos del agua. Destaca el alto desempeño del hidrochar obtenido a 200 °C y 2 horas de residencia.

### Introducción

El hidrochar es un sólido carbonoso obtenido a través de la carbonización hidrotermal de biomasa lignocelulósica. Este proceso se realiza en presencia de agua, dentro de un reactor hermético, a temperaturas entre 150 °C y 250 °C bajo presión autógena<sup>1</sup>. Durante la carbonización hidrotermal, los principales componentes de la biomasa celulosa, hemicelulosa, lignina, proteínas y lípidos sufren transformaciones químicas que generan tres productos: un sólido carbonoso (hidrocarbón), una fase líquida rica en compuestos orgánicos (bioaceite) y una fase gaseosa<sup>2</sup>. En este rango de temperatura, la lignina, al ser un polímero fenólico, experimenta principalmente la ruptura de enlaces éter, pero sus estructuras aromáticas permanecen estables<sup>3</sup>. Mientras que la hemicelulosa y la celulosa presentan mayor susceptibilidad térmica: a 180 °C la hemicelulosa se degrada a xilosa, y a 200 °C la celulosa se transforma en glucosa. Estos azúcares pueden deshidratarse, abriendo y cerrando anillos que derivan en compuestos como furfural y 5-hidroximetilfurfural, los cuales, al interactuar con fragmentos aromáticos de lignina, participan en reacciones de aromatización, polimerización que dan lugar a estructuras esféricas típicas del hidrocarbón<sup>4, 5, 6</sup>.



Por otra parte, la hidrólisis de la proteína requiere temperaturas cercanas a 230 °C, debido a la estabilidad de los enlaces peptídicos C–N, alcanzando una mayor conversión hacia aminoácidos u oligómeros en torno a 250 °C<sup>2</sup>. En cambio, los lípidos se hidrolizan con mayor facilidad, liberando glicerol y ácidos grasos<sup>7,8</sup>. Los productos intermedios generados a partir de proteínas y carbohidratos pueden reaccionar, dando lugar a estructuras heterocíclicas nitrogenadas que se integran a la matriz del hidrocarbón<sup>9</sup>. En este contexto, el presente estudio tiene como objetivo investigar cómo los parámetros temperatura y tiempo de residencia del tratamiento hidrotermal de la semilla de aguacate afectan las características fisicoquímicas finales del material y así mismo evaluar su potencial en la adsorción de nitratos en agua.

## Metodología

### Síntesis del hidrochar - Tratamiento hidrotermal de la semilla de aguacate

La carbonización hidrotermal de la semilla de aguacate se llevó a cabo sumergiendo muestras molidas, tamizadas y secas en una autoclave de acero inoxidable con una relación biomasa/agua de 1:10. Se aplicaron temperaturas de 180, 200, 220 y 240 °C, con tiempos de residencia de 2 y 4 horas para cada temperatura. Posteriormente, el sólido resultante fue recuperado por filtración y secado a 80 °C durante 12 horas. Los hidrochar obtenidos fueron etiquetados según las condiciones de síntesis, indicando temperatura y tiempo de residencia (por ejemplo, HC180-2).

### Caracterización

La caracterización de los hidrochar incluyó espectroscopía FT-IR y análisis termogravimétrico (TGA). titulación ácido-base Boehm (1996). Además, se evaluó el punto de carga cero (PZC) y las propiedades texturales, como el área específica y el volumen de poro, a través del análisis BET.

## Resultados

### Rendimiento de la carbonización hidrotermal

La Figura 1 muestra el rendimiento de los hidrochar. HC180-2 presentó el mayor valor, asociado a una baja degradación de la biomasa. Con el aumento de temperatura (2 h), el rendimiento disminuye por el avance de reacciones. Solo a 180 °C, extender el tiempo a 4 h redujo el rendimiento, mientras que a mayores temperaturas el efecto del tiempo fue mínimo

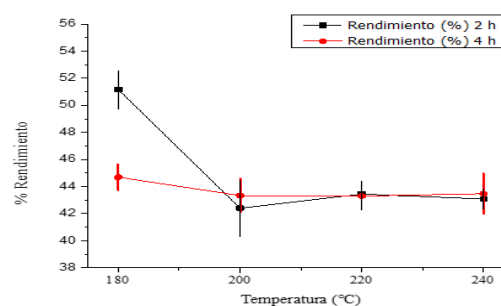


Figura 1. Distribución del rendimiento de hidrocarbonización

### Análisis de descomposición térmica

El análisis TGA (Figura 2) muestra que la semilla natural pierde masa entre 250–350 °C por descomposición de hemicelulosa. Los hidrochar tratados 2 h son más estables térmicamente con mayor temperatura, lo que indica mayor carbonización. El aumento de cenizas (hasta 50 %) refleja más contenido inorgánico.

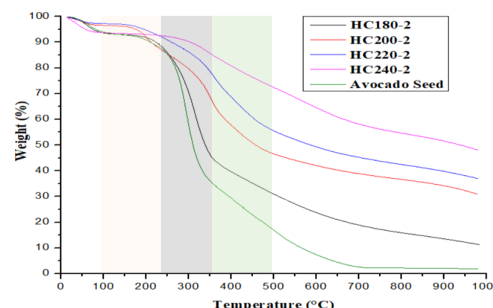
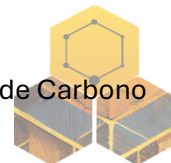


Figura 2. TGA Hidrochar síntesis de 2 horas



### Cambios en los grupos funcionales

El FTIR (Figura 3) revela cambios químicos durante la carbonización. El pico C=O ( $1720\text{ cm}^{-1}$ ) crece con la temperatura, pero disminuye a  $240\text{ °C}$  y 4 h por descarboxilación. El pico C=C ( $1600\text{ cm}^{-1}$ ) se mantiene o aumenta, indicando mayor aromaticidad. El C–O/C–N ( $1200\text{ cm}^{-1}$ ) sube al inicio y cae en condiciones severas, reflejando transformación de grupos oxigenados o nitrogenados.

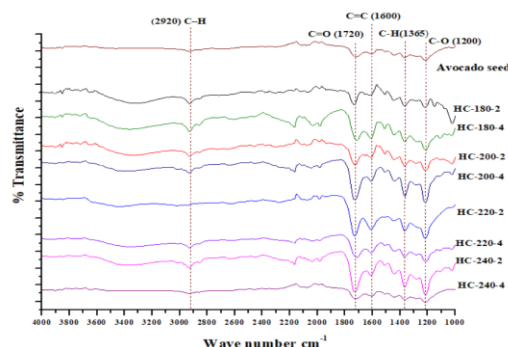


Figura 3. FTIR semilla de aguacate y Hidrochar

### Cambios en las propiedades de textura

Los hidrochar mostraron un aumento significativo en el área específica y el volumen de poro en comparación con la semilla natural ( $3,4\text{ m}^2/\text{g}$  y  $0,006\text{ m}^3/\text{g}$ ). Los valores más altos se alcanzaron a  $220\text{ °C}$  por 2 h ( $18,4\text{ m}^2/\text{g}$  y  $0,102\text{ m}^3/\text{g}$ ) y a  $200\text{--}240\text{ °C}$  por 4 h, lo que indica que tanto temperaturas intermedias como mayor tiempo de residencia favorecen el desarrollo de la porosidad del material.

### Cambios en la concentración de sitios activos

La carbonización hidrotermal reduce significativamente la concentración de sitios ácidos con respecto a la semilla de aguacate natural ( $4,6\text{ meq/g}$ ), mientras que incrementa los sitios básicos (de  $0,06$  a hasta  $2,2\text{ meq/g}$ ) en el HC180-2. A medida que sube la temperatura o el tiempo, los sitios ácidos se estabilizan y los básicos tienden a disminuir, aunque en condiciones más severas ( $240\text{ °C}$ , 4 h) vuelven a aumentar.

### Capacidad de Remoción de Nitratos del Agua

La figura 4 muestra que el hidrochar sintetizado a  $200\text{ °C}$  durante 2 horas presenta la mayor capacidad de adsorción de nitratos ( $\approx 13\text{ mg/g}$ ) a pH 5. A temperaturas mayores, la eficiencia disminuye, posiblemente por pérdida de grupos funcionales o colapso de la estructura porosa.

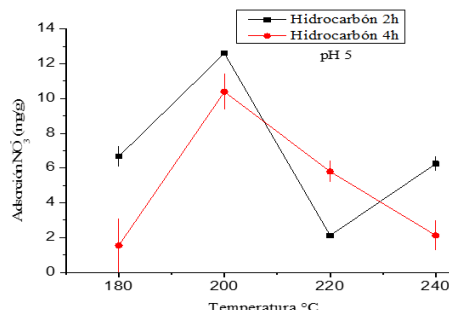
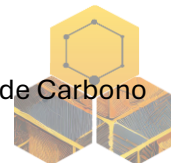


Figura 4. Adsorción N-nitrato en hidrochar pH5

### Conclusión.

La semilla de aguacate se trató mediante carbonización hidrotermal a una temperatura de proceso de  $180\text{--}200\text{--}220\text{--}240\text{ °C}$  y un tiempo de 1-2 h. La temperatura del proceso afectó sustancialmente al hidrochar, mientras que la influencia del tiempo de retención no fue significativa. Un aumento en la temperatura del proceso mejoró la degradación de la biomasa, la estabilidad térmica, la química superficial y las propiedades de textura. Esto sugiere que, mediante la aplicación de tratamiento hidrotermal, la biomasa de semilla de aguacate podría convertirse en un material con propiedades útiles para la adsorción de los contaminantes presentes en el agua.

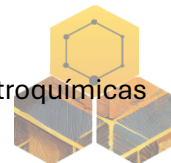


## Bibliografía

1. T. A. Khan, A. S. Saud, S. S. Jamari, M. H. A. Rahim, J. W. Park, and H. J. Kim, "Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass for carbon rich material preparation: A review," Nov. 01, 2019, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.biombioe.2019.105384.
2. M. Jalilian, R. Bissessur, M. Ahmed, A. Hsiao, Q. S. He, and Y. Hu, "A review: Hydrochar as potential adsorbents for wastewater treatment and CO<sub>2</sub> adsorption," Mar. 01, 2024, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.scitotenv.2023.169823.
3. S. Kang, X. Li, J. Fan, and J. Chang, "Hydrothermal conversion of lignin: A review," 2013. doi: 10.1016/j.rser.2013.07.013.
4. J. Jia *et al.*, "Interaction mechanism between cellulose and hemicellulose during the hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass," *Energy Sci Eng*, vol. 10, no. 7, pp. 2076–2087, Jul. 2022, doi: 10.1002/ese3.1117.
5. M. T. Reza *et al.*, "Hydrothermal Carbonization of Biomass for Energy and Crop Production," *Applied Bioenergy*, vol. 1, no. 1, May 2014, doi: 10.2478/apbi-2014-0001.
6. S. Yu, X. Yang, Q. Li, Y. Zhang, and H. Zhou, "Breaking the temperature limit of hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass by decoupling temperature and pressure," *Green Energy and Environment*, vol. 8, no. 4, pp. 1216–1227, Aug. 2023, doi: 10.1016/j.gee.2023.01.001.
7. S. S. Toor, L. Rosendahl, and A. Rudolf, "Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies," 2011, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.energy.2011.03.013.
8. J. E. Fangming, "Green Chemistry and Sustainable Technology Application of Hydrothermal Reactions to Biomass Conversion." [Online]. Available: <http://www.springer.com/series/11661>
9. R. Wang *et al.*, "Effect of lignocellulosic components on the hydrothermal carbonization reaction pathway and product properties of protein," *Energy*, vol. 259, Nov. 2022, doi: 10.1016/j.energy.2022.125063.
10. D. Sangaré, M. Moscosa-Santillan, A. Aragón Piña, S. Bostyn, V. Belandria, and I. Gökalp, "Hydrothermal carbonization of biomass: experimental study, energy balance, process simulation, design, and techno-economic analysis," *Biomass Convers Biorefin*, vol. 14, no. 2, pp. 2561–2576, Jan. 2024, doi: 10.1007/s13399-022-02484-3.
11. S. T. W. Amelia, T. Nurtono, H. Setyawan, and W. Widiyastuti, "Electrocapacitive and electrocatalytic performances of hydrochar prepared by one-step hydrothermal carbonization without further activation," *Mater Res Express*, vol. 10, no. 7, p. 075602, Jul. 2023, doi: 10.1088/2053-1591/ace75f.
12. F. Dhaouadi *et al.*, "Preparation of an avocado seed hydrochar and its application as heavy metal adsorbent: Properties and advanced statistical physics modeling," *Chemical Engineering Journal*, vol. 419, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.cej.2021.129472.
13. P. S. Pauletto, J. Moreno-Pérez, L. E. Hernández-Hernández, A. Bonilla-Petriciolet, G. L. Dotto, and N. P. G. Salau, "Novel biochar and hydrochar for the adsorption of 2-nitrophenol from aqueous solutions: An approach using the PVSDM model," *Chemosphere*, vol. 269, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.128748.



**Capítulo 2.**  
**Materiales de Carbono en Procesos y Tecnologías**  
**Electroquímicas**



## Efecto de las propiedades fisicoquímicas de materiales de carbono impregnados con azufre en el rendimiento de baterías Li-S

**M. A. Olvera-Sosa\***, **J. Laverde\*\***, **D. López\*\*\***, **J. A. Arcibar Orozco\*\*\*\***, **L. F. Chazar Ruiz\***, **J. R. Rangel-Mendez\***

\* Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, San Luis Potosí, San Luis Potosí, 78545, México.

\*\* Grupo de Materiales Avanzados y Energía-MATyER, Facultad de Ingeniería, Instituto Tecnológico Metropolitano-ITM, Carrera 31 # 54-10, Medellín 050013, Colombia.

\*\*\* Química de Recursos Energéticos y Medio Ambiente, Instituto de Química, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Antioquia, Calle 70 No. 52-21, Medellín 50010, Colombia.

\*\*\*\* CIATEC Centro de Innovación Aplicada en Tecnologías Competitivas, Omega 201, León, Guanajuato, 37545, México.

**Palabras Clave:** Carbono mesoporoso ordenado, batería Li-S, impregnación de azufre.

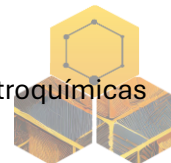
### Resumen

Se estudió un método de impregnación de azufre elemental mediante la sorción controlada del precursor sobre tres tipos de materiales carbonosos: un carbón activado comercial de origen mineral (F-400), un carbón mesoporoso ordenado (CMK-3) y un carbón mesoporoso ordenado funcionalizado con nitrógeno (CMK-3N), con el objetivo de optimizar su desempeño como cátodos en baterías de litio-azufre (Li-S). La cantidad de azufre impregnado se determinó mediante ICP-OES, mientras que la distribución del azufre y las propiedades texturales se analizaron mediante SEM-EDS y fisorción de  $N_2$ , respectivamente. La morfología de los materiales, con y sin azufre, se evaluó por TEM, y los cambios en la química superficial se identificaron mediante FTIR y valoraciones potenciométricas. Los resultados mostraron que los materiales CMK-3 y CMK-3N permitieron una impregnación homogénea de azufre, pese a las diferencias en su morfología y características texturales. Las pruebas electroquímicas revelaron una mejora significativa en la capacidad específica y la estabilidad ciclable, especialmente en el caso del CMK-3N/S, que alcanzó  $282 \text{ mA h g}^{-1}$  después de 200 ciclos, frente a los  $24 \text{ mA h g}^{-1}$  obtenidos con F-400/S, bajo una razón de carga-descarga de 1C. El método propuesto permitió una impregnación eficiente y uniforme del azufre, mejorando el rendimiento electroquímico de los cátodos con los materiales carbonosos mesoporosos funcionalizados, que brindaron baterías Li-S con alta capacidad y buena estabilidad.

### Introducción

En los últimos años, las baterías de litio-azufre (Li-S) han despertado un creciente interés en la comunidad científica debido a su alta capacidad específica teórica ( $1672 \text{ mA h g}^{-1}$ ), lo que las convierte en una opción prometedora para sistemas de almacenamiento de energía, especialmente en aplicaciones como la propulsión de vehículos eléctricos<sup>1</sup>. No obstante, este tipo de baterías aún enfrenta limitaciones importantes, como su baja conductividad eléctrica y la rápida pérdida de capacidad durante el ciclaje, atribuida principalmente a la formación de polisulfuros solubles e insolubles en el electrolito<sup>2</sup>.

Otro desafío relevante es la incorporación no uniforme del azufre en los materiales carbonosos, lo que puede provocar su desprendimiento durante la operación y, en consecuencia, una disminución en la capacidad específica del electrodo. Tradicionalmente, la preparación de cátodos se ha basado en el método de fusión-difusión del azufre dentro de



la estructura porosa del material carbonoso<sup>2</sup>. Sin embargo, la naturaleza eléctricamente aislante del azufre favorece su aglomeración superficial, generando el denominado “efecto lanzadera” de los polisulfuros, que compromete el rendimiento y la estabilidad de las baterías.

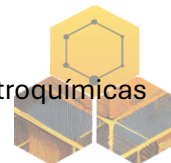
En este trabajo se propone un enfoque alternativo basado en la precipitación controlada de partículas de azufre elemental sobre materiales carbonosos, mediante la sorción regulada de un precursor en solución. Se investigó el efecto del área superficial específica y de los grupos nitrogenados de los adsorbentes sobre el rendimiento del cátodo. Se emplearon tres materiales carbonosos: un carbón activado comercial de origen mineral (F-400), un carbón mesoporoso ordenado (CMK-3), y un carbón mesoporoso ordenado funcionalizado con nitrógeno (CMK-3N). Los materiales mesoporosos fueron sintetizados mediante el uso de plantillas y precursores específicos de carbono y nitrógeno, como se detalla en la sección de metodología.

### **Materiales y métodos**

Síntesis de CMK-3 y CMK-3N. El material mesoporoso CMK-3 se sintetizó utilizando SBA-15 como plantilla. Inicialmente, 3 g de SBA-15 se dispersaron en  $\text{AlCl}_3$  (relación Si/Al = 1,75) durante 1 hora a temperatura ambiente, seguido de un secado a 80 °C por 12 horas. Posteriormente, la muestra se calcinó a 550 °C durante 3 horas (a una velocidad de calentamiento de 1 °C  $\text{min}^{-1}$ ). El sólido obtenido se impregnó con alcohol furfurílico y se sometió a un tratamiento térmico en tres etapas: 35 °C por 1 h, 100 °C por 5 h y 160 °C por 5 h. Finalmente, se realizó la carbonización bajo atmósfera de nitrógeno a 900 °C (3 °C  $\text{min}^{-1}$ ) durante 5 horas. La plantilla de sílice fue eliminada con una solución de HF al 10 % v/v. La síntesis de CMK-3N siguió una metodología similar, pero empleando tetracloruro de carbono ( $\text{CCl}_4$ ) y etilendiamina (EDA) como precursores en lugar de alcohol furfurílico. En ambos casos, los materiales obtenidos se lavaron con agua desionizada hasta alcanzar pH neutro.

Impregnación con azufre. Los materiales carbonosos se impregnaron con azufre mediante un método de sorción controlada. Para ello, 50 mg de cada adsorbente se dispersaron en 10 mL de una solución de tiosulfato de sodio y se agitaron a 25 °C durante 24 horas hasta alcanzar el equilibrio. Posteriormente, se añadió una solución de ácido sulfúrico para inducir la precipitación de azufre elemental, manteniéndose la agitación durante 5 horas adicionales a la misma temperatura. La mezcla se centrifugó a 3200 rpm y se decantó, tras lo cual el sólido se lavó repetidamente con agua desionizada hasta pH neutro y, finalmente, con etanol. El material obtenido se secó a 60 °C y se empleó posteriormente como componente del cátodo en baterías tipo moneda.

Caracterización de los materiales. La cantidad de azufre impregnado en los materiales se determinó mediante espectroscopía de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). La distribución del azufre se analizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) acoplada a espectroscopía de energía dispersiva (EDS), mientras que la morfología de las muestras se evaluó por microscopía electrónica de transmisión (TEM). Las propiedades texturales, incluyendo el área superficial específica y el volumen de poros, se determinaron mediante fisisorción de  $\text{N}_2$ , utilizando el modelo BET para el cálculo del área. Finalmente, se empleó difracción de rayos X (XRD) para identificar las fases cristalinas del azufre incorporado.



**Ensamble de la batería y mediciones electroquímicas.** El electrolito se preparó disolviendo 0.4 M de  $\text{LiNO}_3$  en una mezcla de metoxietano y éter dimetilico de tetraetilenglicol en proporción 1:4. Las baterías tipo moneda (CR2032) se ensamblaron en una caja de guantes (VIGOR LG 1200/750 TS) con atmósfera inerte de argón. Las mediciones electroquímicas se realizaron con un potenciostato VSP (BioLogic). La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) se llevó a cabo en un rango de 200 kHz a 10 mHz, con una amplitud de 10 mV y 10 puntos por década. Las curvas de voltamperometría cíclica (CV) se registraron entre 1.7 y 2.8 V vs.  $\text{Li/Li}^+$  a una velocidad de barrido de  $0.1 \text{ mV s}^{-1}$ , iniciando desde el voltaje de circuito abierto en dirección catódica. Las pruebas de carga-descarga galvanostática se realizaron a temperatura ambiente con un C-rate de 1C, en un intervalo de 1.7 a 3 V vs.  $\text{Li/Li}^+$ .

### Resultados y discusión

La Tabla 1 muestra las áreas superficiales específicas de los materiales carbonosos antes de la impregnación con azufre. El CMK-3 presentó el mayor valor ( $1460 \text{ m}^2/\text{g}$ ), asociado a una estructura mesoporosa ordenada (isoterma tipo IV-a y lazo de histéresis H2-a). En contraste, el CMK-3N mostró una menor área ( $750 \text{ m}^2/\text{g}$ ) y un lazo H3, indicativo de mesoporos desordenados, lo cual se corroboró por SEM y TEM al observar una estructura parcialmente colapsada.

La cantidad de azufre impregnado, determinada por ICP-OES, fue de 11.13 % en F-400/S, 8.51 % en CMK-3/S y 6.43 % en CMK-3N/S. Estas diferencias reflejan la influencia de la textura y la química superficial en la capacidad de impregnación. El F-400, debido a su carácter alcalino y contenido de compuestos inorgánicos (~5 %), mostró la mayor retención de azufre. Aunque el CMK-3N tuvo menor área y porosidad que el CMK-3, su superficie más alcalina y cargada positivamente a pH 5 favoreció la retención de azufre. En todos los casos, el análisis SEM-EDS confirmó una distribución homogénea del azufre.

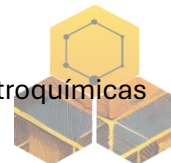
Electroquímicamente, la batería basada en F-400/S alcanzó una capacidad inicial de  $668 \text{ mA h g}^{-1}$ , mientras que la de CMK-3/S alcanzó  $1549 \text{ mA h g}^{-1}$ , atribuida a su mayor orden estructural. Notablemente, CMK-3N/S mostró el mejor desempeño con una capacidad específica de  $606 \text{ mA h g}^{-1}$  tras 100 ciclos a 1C, superando en hasta 10 veces la capacidad del F-400/S y siendo ligeramente superior a lo reportado por Li *et al.*<sup>1</sup>

**Tabla 1.** Área BET, volumen de poro y diámetro de poros de los materiales carbonosos, F-400, CMK-3 y CMK-3N y su capacidad específica en baterías Li-S después de 200 ciclos.

<b>Material</b>	<b><math>S_{BET}</math> (<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</b>	<b><math>V_p</math> (<math>\text{cm}^3/\text{g}</math>)</b>	<b><math>D_p</math> (nm)</b>	<b><math>V_{mic}</math> (%)</b>	<b><math>V_{mes}</math> (%)</b>	<b><math>V_{mac}</math> (%)</b>	<b>Capacidad (<math>\text{mA h g}^{-1}</math>)</b>
<b>F-400</b>	836	0.428	2	79.8	19.7	0.5	24
<b>CMK-3</b>	1460	1.553	4	13.5	86.0	0.5	153
<b>CMK3N</b>	750	1.264	7	16.1	75.6	8.3	282

### Conclusiones

Este método mejoró la distribución de azufre en los materiales. El CMK-3N permitió una mayor retención de azufre durante ciclos de carga-descarga para baterías Li-S.

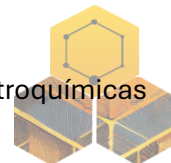


### **Agradecimientos**

Los autores agradecen al CONAHCYT por la beca posdoctoral otorgada a Miguel Olvera-Sosa, y por el financiamiento a través del proyecto de Ciencia de Frontera CF 2019-1727999. Se agradece el apoyo técnico de Ma. del Carmen Rocha, Elizabeth Isaacs, Ana Iris Maldonado, Ignacio Becerril, y Beatriz Rivera. Los autores agradecen a los laboratorios nacionales LINAN y LANBAMA. Los autores agradecen el apoyo financiero brindado por la Universidad de Antioquia UdeA y Minciencias a través del proyecto 890 82079.

### **Referencias**

1. Li, L., Li, L. Y., Guo, X. D., Zhong, B. H., Chen, Y. X., and Tang, Y. (2013) Synthesis and electrochemical performance of sulfur-carbon composite cathode for lithium-sulfur batteries. *J. Solid State Electrochem.* **17**, 115-119.
2. Huang, X., Wang, Z., Knibbe, R., Luo, B., Ahad, S. A., Sun, D., and Wang, L. (2019) Cyclic voltammetry in lithium-sulfur batteries—challenges and opportunities. *Energy Technol.*, **7**(8).



## Excelente capacitancia de materiales de carbono producidos utilizando metanol como precursor y hematita como catalizador en un experimento de deposición química de vapor

Francisco Javier Sánchez-Blanco<sup>1</sup>, Luis A. Macclesh del Pino Perez<sup>1</sup>, Julio C. Chacon-Torres<sup>2</sup>, Emilio Muñoz-Sandoval<sup>1</sup>, Florentino López-Urías<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Materiales Avanzados, IPICYT, Camino a presa San José 2055, Lomas 4a sección, San Luis Potosí, San Luis Potosí, 78216 México

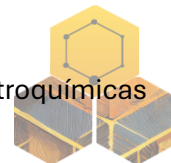
<sup>2</sup> Escuela de Ciencias Físicas y Nanotecnología, Universidad Yachay Tech, 100119-Urcuquí, Ecuador

**Palabras clave:** dopaje, nitrógeno, carbono, nanotubos, hematita.

En este estudio, los materiales de carbono dopados con nitrógeno (N-CM) se sintetizaron a través de CVD asistida por aerosoles utilizando hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) como catalizador, exhibiendo un rendimiento electroquímico sin precedentes, impulsado por su química de superficie única. Al pirolizar metanol mezclado con precursores de nitrógeno (acetonitrilo, bencilamina o piridina) a 850 °C, diseñamos N-CM con arquitecturas personalizadas: el carbono derivado del metanol logró una capacitancia récord de doble capa ( $C_{dl} \approx 3,03 \times 10^5 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ), superando a los análogos dopados con nitrógeno en dos órdenes de magnitud, mientras que los materiales a base de bencilamina minimizaron la resistencia a la transferencia de carga ( $R_{ct} = 750 \Omega$ ). A través de análisis combinados de SEM, XPS y EIS, revelamos que los grupos metilo del metanol dominan la química de la superficie, creando recubrimientos ricos en  $\text{sp}^3$  y tolerantes a defectos con una estabilidad ácida excepcional (retención de capacitancia del 92% en KOH 0.5 M). Por el contrario, el nitrógeno piridínico introducido por la piridina interrumpió la  $\pi$ -conjugación, aumentando el  $R_{ct}$  16 veces. Este trabajo no solo demuestra una ruta escalable y sin post-síntesis hacia carbonos de alto rendimiento, sino que también desacopla los roles de la configuración del nitrógeno (piridínico vs. pirrólico) y la funcionalización del metilo en el avance del almacenamiento de carga interfacial en este campo.

### Introducción

El metanol es uno de los alcoholes utilizados para producir nanomateriales de carbono, en el informe de Maruyama<sup>1</sup> se utilizaron este alcohol y algunas mezclas, también se realizaron algunos estudios para comprender el papel de los alcoholes en la producción de CNT. Wu et al.<sup>2</sup> informaron el papel de la mezcla de metanol en hexano como mediador de producción controlando los diámetros de los nanotubos de carbono, Las paredes y el rendimiento se modulan como una relación metanol-hexano, también se realizaron algunos estudios utilizando diferentes alcoholes como fuente de carbono en la producción de grafeno, Guermoune<sup>3</sup> produjo grafeno sobre cobre, donde se informa que el efecto de la temperatura en la intensidad de la banda D se reduce promoviendo un material menos defectuoso a medida que se incrementa la temperatura de síntesis, siendo la mejor temperatura de 850 °C utilizando metanol, Ordoñez-Casanova<sup>4</sup> estudió el efecto del metanol en comparación con otros alcoholes como etanol, propanol y butanol donde reportó un aumento en el número de paredes en CNT usando metanol y además este alcohol disminuye la longitud de CNT en comparación con los otros alcoholes utilizados. El dopaje nitrogenado de esta nanoestructura fue reportado por Bepete et al.<sup>5</sup> utilizaron una mezcla de alcoholes/acetonitrilo como solución precursora y estudiaron el tipo de dopaje de nitrógeno en CNTs, concluyendo que el dopaje de



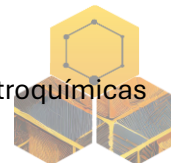
nitrógeno cuaternario es más estable utilizando metanol. El uso de dopantes de nitrógeno tiene una influencia importante en el rendimiento del material de carbono, una de las fuentes de nitrógeno más importantes es el acetonitrilo, reportado como uno de los dopantes de nitrógeno más altos, también la bencilamina tiene un papel importante en el dopaje de los materiales de carbono ya que se han producido diferentes nanoestructuras como nanotubos, esponjas, entre otras, finalmente la piridina también tiene un rol importante en la producción de nanoestructuras de carbono, es por ello que se utilizaron para este trabajo para conocer el efecto del precursor mezclado con metanol.

### **Método experimental:**

Las nanoestructuras de carbono se produjeron utilizando el método de síntesis de deposición química de vapores asistida por aerosol en modo catalítico, el cual consiste en un nebulizador en el cual se deposita la solución precursora, la solución precursora consiste en una mezcla de 90% de metanol y 10% de los precursores nitrogenados (acetonitrilo, bencilamina y piridina). El nebulizador se conecta al tubo de cuarzo donde se lleva a cabo la reacción se coloca el catalizador, hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), el tubo se encuentra dentro de un horno cilíndrico el cual se calienta a 850 °C. Dado que partimos de un óxido, se realizó la muestra en dos pasos una reducción en un tiempo de 20 min con un flujo de 1.5 l/min y el proceso de síntesis en un tiempo de 30 min a un flujo de 3.5 l/min. Una vez obtenidas las muestras, se prepararon para su caracterización por espectroscopia Raman, microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (XRD), espectroscopia de electrones fotoemitidos (XPS) y voltametría cíclica.

### **Resultados y discusión**

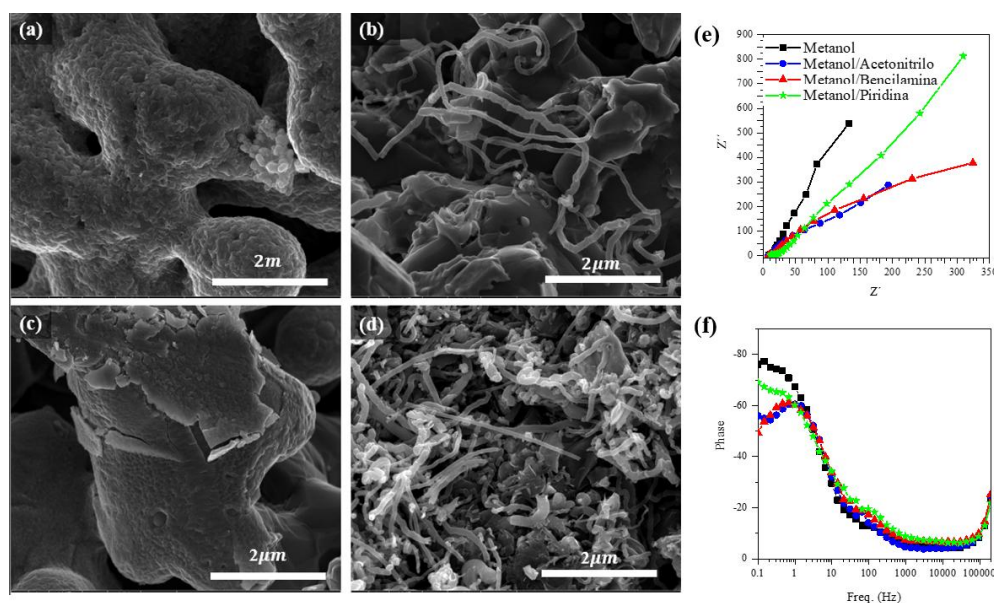
En las microscopías electrónicas de barrido presentan diferentes nanoestructuras, en el caso de la solución precursora de metanol aparece una estructura tipo arrecife donde la superficie es rugosa y compuesta principalmente por hierro, en el caso del metanol aparece el arrecife se encuentra cubierta por una capa de material grafitico así como algunos nanotubos que crecen sobre este, en el caso de la bencilamina nuevamente tenemos una estructura tipo coral de superficie rugosa similar a la muestra con metanol sin embargo con una textura diferente, la mezcla con piridina aparecen nanotubos de carbono así como algunas nanoestructuras gráficas Fig. 1 (a-d). En la difracción de rayos X se presentan las fases cristalinas de grafito en su señal (002), seguido por la señal del hierro alfa y aparecen las diferentes señales de carburos de hierro ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ), la mezcla con metanol presenta una señal (002) intensa en comparativa con la señal del ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ), y para el caso de la mezcla con acetonitrilo el carburo de hierro presenta una relación similar a la señal de  $\alpha\text{-Fe}$ . La espectroscopía Raman presenta las señales típicas de un material grafitico (D, G, 2D y D'), Los N-CM exhibieron valores de ID/IG en el rango de 0,46-0,58. Nótese que I2D/IG mostró un valor máximo para las muestras obtenidas con metanol, lo que indica una estructura grafitica probablemente de pocas capas. Los resultados de la espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) mostraron tendencias interesantes para las diferentes muestras, revelando los elementos principales (C, N y O) en N-CM. Las concentraciones de los elementos involucrados fueron sensibles a cada muestra. Las concentraciones altas de carbono (91,61 %), nitrógeno (4,25 %) y oxígeno (8,77 %) se observaron en muestras sintetizadas con metanol. En el análisis electroquímico se presentan los resultados de voltametría cíclica, así como espectroscopia de impedancia electroquímica, donde presenta las curvas voltamperométricas registradas en un medio alcalino (KOH). La muestra derivada del metanol muestra una capacitancia de doble capa excepcionalmente alta



( $Cdl \approx 3,03 \times 10^5 \mu F/cm^2$ ), casi dos órdenes de magnitud más alta que el siguiente material de mejor rendimiento Fig. 1 (e y f).

### Conclusiones

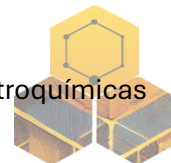
Demostramos que el carbono gráfico puede crecer en polvo de hematita reducido durante la pirólisis de soluciones de metanol, metanol/acetonitrilo, metanol/bencilamina y metanol/piridina. El polvo de hematita se transformó en alfa-Fe durante la reducción mediante la adopción de una estructura similar a un arrecife. La pirólisis de diferentes precursores a 850 °C en las estructuras del arrecife condujo a la formación de estructuras de carburo de hierro y gráficas (nanocopos y nanotubos de carbono de pared múltiple, entre otros). La voltamperometría cíclica reveló que todos los materiales exhibían una reducción que era altamente sensible a la posición e intensidad de la muestra. El aumento en la concentración de precursores de nitrógeno, la temperatura de síntesis y el efecto de otros alcoholes como el etanol y el isopropanol deben investigarse en el futuro.



**Figura 1.** Micrografías electrónicas de barrido por electrones secundarios de las muestras (a) metanol, (b) metanol/acetonitrilo, (c) metanol/bencilamina y (d) metanol/piridina, (e) EIS de las muestras de metanol, así como la (f) fase de las muestras.

### Referencias

1. S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi, M. Kohno. Low-temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol. *Chem. Phys. Lett.* 360 (3-4), 229-234, 2002.
2. Z. P. Wu, J. N. Wang, J. Ma. Methanol-mediated growth of carbon nanotubes. *Carbon* 47(1), 324-327, 2009.
3. A. Guerroune, T. Chari, F. Popescu, S. S. Sabri, J. Guillemette, H. S. Skulason, et al. Chemical vapor deposition synthesis of graphene on copper with methanol, ethanol, and propanol precursors. *Carbon* 49 (13), 4204-4210, 2011.
4. E. G. Ordoñez-Casanova, M. Román-Aguirre, A. Aguilar-Elguezabal, F. Espinosa-Magaña. Synthesis of carbon nanotubes of few walls using aliphatic alcohols as a carbon source. *Materials* 6(6), 2534-2542, 2013.
5. G. Bepete, Z. N. Tetana, S. Lindner, M. H. Ruemmeli, Z. Chiguvare, N. J. Coville. The use of aliphatic alcohol chain length to control the nitrogen type and content in nitrogen doped carbon nanotubes. *Carbon* 52, 316-325, 2013.



## Remoción de fluoruro mediante electroadsorción usando carbón activado modificado con La(III) en un reactor electroquímico de flujo continuo

J. J. Ruiz-Martínez\*, R. Rangel-Méndez\*, L. F. Cházaro-Ruiz\*

\*División de Ciencias Ambientales, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., Camino a la Presa San José 2055, Col. Lomas 4a. Sección, C.P. 78216 San Luis Potosí, SLP, México.

**Palabras Clave:** electroadsorción, flujo continuo, reactor electroquímico, carbón activado, lantano

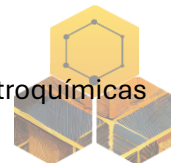
El fluoruro en el agua potable es una amenaza para la salud pública global, con la exposición prolongada a más de 1.5 ppm causando fluorosis. La electroadsorción con materiales carbonosos se perfila como una alternativa prometedora para su remoción, destacando el carbón activado modificado con La(III) por su eficiencia. No obstante, este material no había sido evaluado bajo condiciones de flujo continuo, cruciales para aplicaciones prácticas. Entonces, el enfoque de este estudio fue investigar la influencia del flujo volumétrico y la polarización aplicada en la eliminación de fluoruro en un reactor electroquímico de flujo continuo. Se realizaron experimentos variando el tiempo de contacto (EBCT), en ausencia y presencia de campo eléctrico, comparando el carbón activado prístino con el modificado con lantano. Los resultados permitieron determinar el flujo volumétrico óptimo para la operación continua. Además, confirmaron que el material modificado con lantano demostró un rendimiento superior en la electroadsorción de fluoruro en flujo continuo, logrando la mayor capacidad de adsorción y un mayor volumen de agua tratada. Además, se analizaron las modificaciones del mecanismo en contraste con una operación discontinua.

### Introducción

El fluoruro se ha convertido en uno de los contaminantes más preocupantes de la actualidad, debido a su toxicidad y su presencia generalizada en aguas subterráneas de diversos países. En México, este problema afecta particularmente en los estados ubicados en las regiones central y norte del país, donde el consumo humano de agua con concentraciones superiores a 1.5 ppm puede acarrear graves consecuencias para la salud, incluyendo fluorosis dental y esquelética, e incluso cáncer. Por ello, su remoción se ha convertido en una prioridad<sup>1</sup>.

En respuesta a este desafío, se han desarrollado diversas tecnologías para la remoción de fluoruro, entre las que destaca la electroadsorción, en la cual se usan materiales carbonosos como electrodos. Este proceso se fundamenta en la adsorción de especies tras la aplicación de una diferencia de potencial entre los electrodos de una celda electroquímica. De esta manera, los aniones se desplazan hacia el ánodo, permitiendo la remoción de iones de la solución inicial. Además, la electroadsorción presenta ventajas como su viabilidad económica, la ausencia de generación de contaminantes secundarios y bajo consumo eléctrico<sup>2</sup>.

Nuestro grupo de investigación ha realizado avances en la modificación superficial del carbón activado con La(III) para mejorar su capacidad de eliminación de fluoruro, tanto por adsorción<sup>3</sup> como por electroadsorción<sup>4</sup>. Sin embargo, hasta la fecha, estos materiales no han sido evaluados en sistemas de flujo controlado en un proceso de electroadsorción bajo régimen continuo, lo cual es la manera de implementarse para su aplicación en el tratamiento de agua



real. Este trabajo se enfoca en la remoción de fluoruro mediante el uso de carbón activado modificado con La(III) en un diseño de reactor electroquímico novedoso de flujo continuo.

### **Materiales y métodos**

Modificación del adsorbente: El carbón activado (AC) de origen bituminoso se modificó con hidróxidos de La(III). Para conseguir una impregnación inferior a 1% (p/p) se sumergieron 6.0 g de AC en 100 mL de una solución 0.1 M de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  durante 2 días a 25 °C con agitación constante (4). El material resultante se identificó como La-AC.

Caracterización electroquímica: Se utilizó una celda electroquímica con arreglo de tres electrodos. El electrodo de trabajo fue una muestra del material granular, con una malla de acero inoxidable 304 como contraelectrodo y un sistema de Ag/AgCl/NaCl 3 M como electrodo de referencia. Se realizó voltamperometría cíclica para evaluar la capacitancia de los adsorbentes y determinar la ventana de trabajo para elegir los valores de potencial a aplicar en la electroadsorción bajo flujo continuo. Además, se determinó el potencial de carga cero (EPZC) mediante espectroscopía de impedancia electroquímica, como parámetro de referencia para la elección del valor de potencial de operación a imponer.

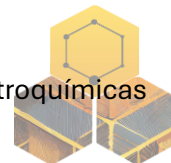
Electroadsorción de fluoruro bajo flujo continuo: Los experimentos se realizaron en un diseño propio de reactor electroquímico de flujo continuo desarrollado por nuestro grupo de investigación. El reactor, compuesto por columna de sección anular de 2.5 cm de largo y 0.5 cm de espesor, se empacó con 1.0 g de carbón. Se estudiaron los efectos del tiempo de contacto (EBCT: 5-15 minutos) y de la polarización del lecho empacado a un potencial de 0.5 V vs. Ag/AgCl/NaCl 3 M mediante soluciones con una concentración inicial de 5 ppm de fluoruro, pH 7 y temperatura ambiente.

### **Resultados y discusión**

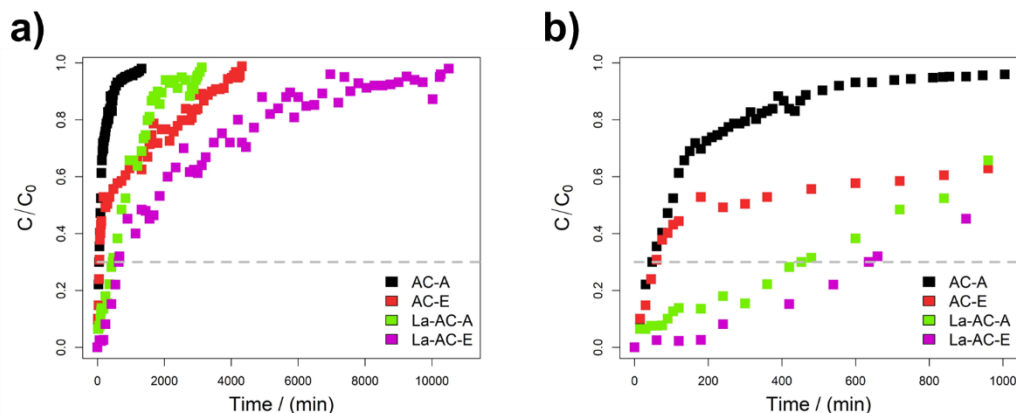
Las respuestas voltamperométricas mostraron un comportamiento típico de un capacitor electroquímico de doble capa eléctrica en el intervalo estudiado. Se observó un rápido incremento en la corriente eléctrica asociado con reacciones faradaicas rápidas desde 0.8 V vs. Ag/AgCl/3 M NaCl para ambos materiales, atribuibles a la evolución de oxígeno. Mientras que el EPZC para AC y La-AC fue de 0.1 V y 0.4 V vs. Ag/AgCl/NaCl 3 M, respectivamente, relacionado con su química superficial. Por lo cual se justificó la selección de un valor de potencial superior a 0.5 V vs. Ag/AgCl/NaCl 3M para favorecer la electroadsorción en régimen continuo.

Las curvas de ruptura mostraron que al aumentar el EBCT (de 5 a 15 min), se incrementó el tiempo de ruptura, de 6.5 a 45 min y el volumen de agua tratada, de 4.33 a 6.39 mL. Debido que el fluoruro cuenta con más tiempo para acceder a los microporos e interactuar con los sitios activos más internos. Las capacidades de adsorción también aumentaron con el tiempo de contacto. Las curvas para La-AC a EBCT=15 min revelaron un mayor tiempo de ruptura, de 45 a 453 min y un aumento en el agua tratada, de 6.39 a 64.33 mL, atribuido a la mayor afinidad del fluoruro por el La(III), el cual cuenta con grupos hidroxilo como ligantes superficiales que se intercambian por fluoruros durante la quimisorción.

Al polarizar el electrodo La-AC a un EBCT=15 min, se incrementó el tiempo de ruptura, de 453 a 636 min, con aumento del volumen de agua tratada, de 64.33 a 90.31 mL, ver Figura 1. Atribuido a la acumulación electrostática de fluoruro en la superficie de los materiales, permitiendo una mayor remoción del contaminante, mediante fisisorción. Además, los efectos del EBCT y la polarización aplicada en la altura y la velocidad de la zona de transferencia de masa, proporcionaron información sobre el posible mecanismo de adsorción de fluoruro en los materiales ensayados durante la electroadsorción. También se consideró que el fluoruro



podría enfrentar mayor resistencia a su difusión desde los macroporos hasta los microporos, debido al bloqueo físico y electrostático de los iones dentro de los poros.



**Figura 1.** a) Curvas de ruptura para electroadsorción de fluoruro a 0.5 V vs Ag/AgCl/NaCl 3 M en AC y La-AC a partir de una concentración inicial de 5 ppm de F<sup>-</sup>, pH 7, temperatura ambiente y EBCT= 15 min. b) acercamiento a los primeros minutos de la operación.

### Conclusiones

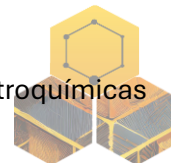
La capacidad de adsorción de fluoruro del La-AC permitió aumentar el volumen de agua tratada de 6.39 mL a 64.33 mL en comparación con el AC, lo cual se atribuye al incremento en la afinidad del material modificado debido a la presencia de oxihidróxidos de lantano. Al aplicar una polarización positiva al La-AC, fue posible tratar hasta 90.31 mL de agua debido a la atracción electrostática del fluoruro hacia el interior de los poros del material. Sin embargo, la resistencia a la difusión del fluoruro dentro de los poros aumentó debido a la acumulación de iones inducida por el campo eléctrico, de acuerdo con los valores de la zona de transferencia de masa.

### Agradecimientos

Jonathan Ruiz-Martínez agradece a SECIHTI la beca doctoral (CVU: 1023516). Los autores agradecen a CONAHCYT el financiamiento del proyecto de ciencia de frontera “Materiales funcionales heterogéneos (HeteroFoaMs)” (CF-2023-I-981); al Laboratorio Nacional LAMBAMA, y el apoyo técnico de M. Carmen Rocha, Guillermo Vidriales y Elizabeth Isaacs). Los autores agradecen al COPOCYT por el financiamiento otorgado a través del Fideicomiso 23871, convocatoria 2023-01 “Estudio e implementación a escala piloto de un proceso híbrido sostenible de electroadsorción para remediar la problemática de la elevada concentración de fluoruro en el agua subterránea de la ciudad de San Luis Potosí”.

### Referencias

1. Amini M, Mueller K, Abbaspour KC, Rosenberg T, Afyuni M, Møller KN, et al. Statistical modeling of global geogenic fluoride contamination in groundwaters. *Environ Sci Technol.* 2008 May 15;42(10):3662–8.
2. Tang W, Kovalsky P, He D, Waite TD. Fluoride and nitrate removal from brackish groundwaters by batch-mode capacitive deionization. *Water Res.* 2015 Nov 1;84:342–9.
3. Vences-Alvarez E, Velazquez-Jimenez LH, Chazaro-Ruiz LF, Díaz-Flores PE, Rangel-Mendez JR. Fluoride removal in water by a hybrid adsorbent lanthanum–carbon. *J Colloid Interface Sci.* 2015 Oct 1;455:194–202.
4. Martínez-Vargas DR, Larios-Durán ER, Chazaro-Ruiz LF, Rangel-Mendez JR. Correlation between physicochemical and electrochemical properties of an activated carbon doped with lanthanum for fluoride electrosorption. *Sep Purif Technol.* 2021 Aug 1;268:118702.



## Deconvolución y análisis de la fotoluminiscencia de Puntos de Carbono derivados de biomasa

**A. S. González-Vera\***, **C. O. Ania\*\***, **Jacques Botsoa\*\***, **Esidor Ntsoezok\*\***, **L. F. Cházaro-Ruiz\***, **R. Rangel-Méndez\***

\* Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C., División de Ciencias Ambientales, Camino a la Presa de San José 2055, Lomas 4ta Sección, C.P. 78216 San Luis Potosí, S.L.P., México.

\*\* CEMTHI (CNRS UPR 3079) Université d'Orléans, 45071, Orléans, France.

**Palabras Clave:** Puntos de carbono, fotoluminiscencia, deconvolución.

### Resumen

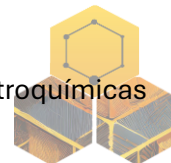
Los Puntos de Carbono (CDs) son nanoestructuras fotoluminiscentes que han atraído gran interés científico en los últimos años por sus posibles aplicaciones. El presente estudio muestra un análisis de la emisión de CDs sintetizados a partir de la fracción lignocelulósica de cáscara de naranja con el objetivo de definir sus mecanismos de fotoluminiscencia e identificar parámetros clave que permitan adaptarlos acorde a la aplicación deseada. Se obtuvieron espectros de emisión a partir de suspensiones acuosas a diferentes concentraciones de material carbonoso. Los espectros fueron deconvolucionados para identificar distintos centros de emisión en la partícula. Se evidenció la influencia de la concentración de CDs en suspensión tanto en la intensidad como en la longitud de onda de la emisión. Además, se determinó el diámetro hidrodinámico de las partículas mediante la técnica de Dispersión de Luz Dinámica y se discutió la relación entre las interacciones de las partículas en suspensión y su fotoluminiscencia.

### Introducción

Los Puntos de Carbono (CDs) son nanoestructuras que presentan diversas propiedades de interés, entre las que destaca su fotoluminiscencia. Las propiedades ópticas del material abren la posibilidad de su uso en un gran número de posibles aplicaciones en distintos campos, como en el de la medicina para su uso en bio imagen, en la remediación de efluentes acuosos a través de la fotocatalisis y en el aprovechamiento de energía renovable mediante su uso como sensibilizador en celdas solares de tercera generación. A lo largo de los últimos 20 años se han desarrollado diversas aproximaciones para generar CDs a partir de diferentes técnicas y precursores. Tal es el caso de su producción a partir de biomasa residual, por ejemplo, cáscaras de cítricos, frutas, plantas, etc. La generación de nanomateriales a partir de biomasa residual facilita el aprovechamiento de los residuos y disminuye el impacto de estos en el ambiente.

Diversos reportes han atribuido la fotoluminiscencia de los CDs a transiciones electrónicas entre los niveles energéticos de la partícula carbonosa, a la presencia de heteroátomos, y al estado de oxidación o grupos funcionales superficiales que actúan como centros de fotoluminiscencia en las partículas <sup>1</sup>. En el caso de los CDs obtenidos a partir de biomasa, la heterogeneidad del precursor dificulta la determinación precisa de su estructura química y la evaluación de sus mecanismos de fotoluminiscencia <sup>2</sup>.

El conocimiento respecto a los parámetros que afectan los procesos de absorción y emisión de luz de los CDs resulta crucial para optimizar la aplicación del material. Con el objetivo de analizar e incrementar la comprensión de los procesos de fotoluminiscencia de los CDs producidos a partir de cáscara de naranja, se obtuvieron los espectros de emisión de



fotoluminiscencia de suspensiones acuosas de CDs a diferentes concentraciones. Complementariamente, se discutió la relación entre las interacciones de las partículas en suspensión y su fotoluminiscencia.

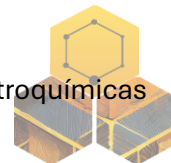
### **Materiales y métodos**

Los Puntos de Carbono (CDs) utilizados en este estudio fueron sintetizados mediante un método hidrotermal asistido por microondas a partir de la fracción lignocelulósica de cáscara de naranja, y purificados mediante un proceso de separación secuencial empleando membranas de distintas capacidades (0.22  $\mu\text{m}$ , 0.1  $\mu\text{m}$ , 100, 50, 5 kDa). El método de síntesis y la caracterización del material generado se describe a detalle en González-Vera *et al.* (2024). La suspensión resultante de la purificación se secó en una estufa a 60 °C para obtener los CDs en forma de polvo. El material sólido obtenido, que contiene una mayor cantidad de CDs, se usó para preparar suspensiones acuosas con diferentes concentraciones, las cuales fueron evaluadas mediante fotoluminiscencia, usando un espectrómetro *Horiba Jobin Yvon IHR320MST2*. Los espectros de emisión generados se deconvolucionaron empleando el software Fityk. Las mediciones de radio hidrodinámico se realizaron a temperatura ambiente mediante la técnica de Dispersión de Luz Dinámica con el equipo NANOTRAC WAVE II.

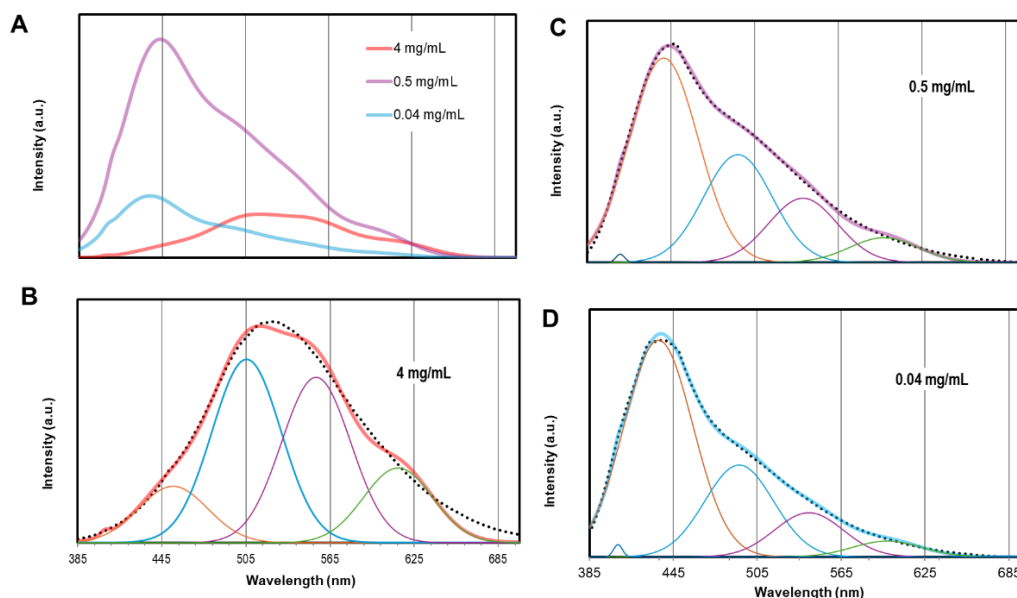
### **Resultados y discusión**

En la Figura 1 se presentan los espectros de suspensiones de CDs preparadas a concentraciones definidas (4, 0.5, 0.04 mg/mL). Las suspensiones de CDs fueron excitadas con luz a 375 nm. La longitud de onda de excitación a 375 nm se seleccionó porque genera una emisión más intensa a 450 nm en comparación con otras longitudes de excitación dentro del rango de 300 a 500 nm. Los espectros generados mostraron una banda ancha centrada alrededor de 450 o 500 nm, con intensidades de emisión variables en función de la concentración del material carbonoso en suspensión. Las suspensiones con concentraciones inferiores a 1 mg/mL presentaron emisiones intensas alrededor de 450 nm, mientras que concentraciones superiores dieron lugar a emisiones de menor intensidad y con un desplazamiento hacia el rojo. Los espectros de emisión se deconvolucionaron con base a criterios matemáticos y químicos para encontrar distintas contribuciones a la emisión total. Derivado de este análisis, se identificaron 4 picos centrados a 445, 500, 540 y 600 nm. Las contribuciones determinadas fueron asociadas a distintos centros de fotoluminiscencia. Tomando en cuenta estudios previos <sup>2-5</sup>, la emisión a 450 nm se atribuyó a los grupos funcionales situados en la superficie de las partículas, mientras que las emisiones por encima de 500 nm se asociaron principalmente a dominios de carbono con hibridación  $\text{sp}^2$ , influenciados por la presencia de heteroátomos como nitrógeno u oxígeno. De manera complementaria se midió el diámetro hidrodinámico de las partículas en suspensión, mediante la técnica de Dispersión de Luz Dinámica. Se observó que las muestras con mayor concentración de sólidos en suspensión presentaron partículas con diámetro hidrodinámico mayor, esto se atribuye a que el aumento de la concentración de CDs en suspensión promueve la proximidad entre las partículas y favorece fenómenos de aglomeración. En cambio, las muestras más diluidas presentaron partículas con diámetros inferiores a 10 nm en suspensión.

La suspensión de 0.5 mg/mL alcanzó la mayor intensidad de emisión en comparación con el resto de las suspensiones medidas (Figura 1), por ello, esta fue analizada bajo la excitación a distintas longitudes de onda y se determinaron sus espectros de excitación correspondientes.



La información obtenida permitió relacionar el comportamiento de las partículas en suspensión con la fotoluminiscencia exhibida por la muestra. Asimismo, se explicó el comportamiento de las muestras a distintas concentraciones con base a la exposición de las partículas en suspensión a la luz de excitación y a fenómenos de reabsorción de luz entre los distintos centros de fotoluminiscencia de los CDs.



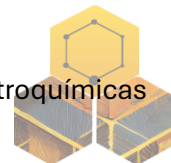
**Figura 1.** Comparación de la fotoluminiscencia de suspensiones de CDs a distintas concentraciones (A), espectros de emisión de fotoluminiscencia deconvolucionados a 4 (B), 0.5 (C) y 0.04 mg/mL (D)

### Conclusiones

Los resultados generados en este estudio permitieron demostrar la contribución de distintos centros de fotoluminiscencia en la emisión total de CDs producidos a partir de biomasa y la interacción de estos mediante fenómenos de reabsorción, los cuales ocurren en función de la concentración de CDs en suspensiones acuosas. Los centros de fotoluminiscencia detectados a 450, 500, 540 y 600 nm fueron atribuidos a grupos funcionales en la superficie de las partículas y a dominios de carbono con hibridación  $sp^2$  con presencia de heteroátomos como nitrógeno u oxígeno. La dinámica coloidal de las partículas y su influencia en las propiedades ópticas del material resaltan la importancia de la concentración de CDs en suspensión como parámetro a considerar al realizar caracterizaciones ópticas y al emplear CDs en aplicaciones dependientes de su fotoluminiscencia.

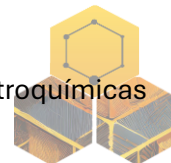
### Agradecimientos

A.S. González agradece a la SECIHTI la beca otorgada para la realización de estudios de posgrado (CVU 821870). Los autores agradecen el financiamiento del proyecto SEP CONACYT ANUIES-ECOS NORD (315202, M20P01) a los laboratorios de CEMTHI y a la Université d'Orléans por las facilidades brindadas.



### Referencias

1. Ai, L.; Yang, Y.; Wang, B.; Chang, J.; Tang, Z.; Yang, B.; Lu, S. Insights into Photoluminescence Mechanisms of Carbon Dots: Advances and Perspectives. *Science Bulletin*. Elsevier B.V. April 30, 2021, pp 839–856.
2. Gonzalez-Vera, A. S.; Pineda-Arellano, C. A.; Ramírez-Monroy, A.; Matos, J.; Chazaro-Ruiz, L. F.; Rangel-Mendez, J. R.; Ania, C. O. Influence of the Sequential Purification of Biomass-Derived Carbon Dots on Their Colloidal and Optical Properties. *Carbon Trends* 2025, 19, 100460.
3. Langer, M.; Zdražil, L.; Medved', M.; Otyepka, M. Communication of Molecular Fluorophores with Other Photoluminescence Centres in Carbon Dots. *Nanoscale* 2023, 15 (8), 4022–4032.
4. Gude, V.; Das, A.; Chatterjee, T.; Mandal, P. K. Molecular Origin of Photoluminescence of Carbon Dots: Aggregation-Induced Orange-Red Emission. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2016, 18 (40), 28274–28280.
5. Das, A.; Gude, V.; Roy, D.; Chatterjee, T.; De, C. K.; Mandal, P. K. On the Molecular Origin of Photoluminescence of Nonblinking Carbon Dot. *Journal of Physical Chemistry C* 2017, 121 (17), 9634–9641.



## Modificación de Fibras de Bagazo Agave Carbonizadas para su uso como ánodos en baterías metal-aire

Q. L. Reyes Morales\*, J. R. Rangel Méndez\* y L. F. Cházaro Ruiz\*

\* Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICYT), Cam. a La Presa de San José 2055, Lomas 4ta Secc, 78216 San Luis Potosí, México. quinik.reyes@ipicyt.edu.mx

**Palabras Clave:** Fibras naturales carbonizadas, manganeso, baterías.

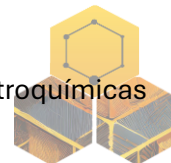
### Resumen

Los materiales carbonosos son ampliamente empleados como componentes de electrodos en baterías, al fungir como soporte para especies activas tanto en el cátodo como en el ánodo. En este trabajo se propone el uso de fibras carbonizadas de bagazo de agave (FBACs) como sustrato para el depósito de manganeso metálico, con miras a su aplicación como ánodos en baterías metal-aire (MABs). Las fibras fueron sometidas a tratamientos térmicos y químicos para optimizar su conductividad eléctrica y funcionalización química superficial. La caracterización incluyó titulaciones potenciométricas para evaluar el grado de modificación de las fibras. Adicionalmente, se investigaron sus propiedades electroquímicas mediante voltamperometría cíclica. Con base en estos estudios, se aplicaron polarizaciones lineales para favorecer la formación de depósitos de manganeso metálico sobre las fibras. Este enfoque busca desarrollar una ruta eficiente y sostenible para la fabricación de ánodos activos a partir de residuos agroindustriales.

### Introducción

Las baterías metal-aire (MABs) han despertado gran interés debido a su elevada capacidad de almacenamiento energético, larga vida útil, ensamblaje sencillo y el empleo de electrolitos acuosos seguros. Además, permiten el uso de diversos metales como ánodos —incluyendo zinc, hierro, aluminio y magnesio—, valorados por su estabilidad y seguridad bajo condiciones ambientales. Estas ventajas posicionan a las MABs como una alternativa superior frente a tecnologías convencionales como las baterías de plomo-ácido o ion-litio [1]. En este contexto, el manganeso ha emergido como un candidato prometedor para ánodos en sistemas que operan en medio acuoso, aprovechando la reacción  $\text{Mn} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$  como principal vía de descarga. Recientemente, nuestro grupo de trabajo evaluó por primera vez el potencial energético del manganeso en baterías metal-aire (MnABs), lo cual se manifestó mediante un mecanismo que involucra la oxidación progresiva de Mn(0) a especies de Mn(II) y posteriormente Mn(III). No obstante, estas baterías presentan desafíos importantes, como la escasa reversibilidad del proceso de descarga, atribuida al elevado sobrepotencial requerido para la reacción  $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}$  ( $-1.18 \text{ V vs. SHE}$ ) y a la formación de óxidos e hidróxidos insolubles. Estos subproductos no solo dificultan la recarga electroquímica, sino que también pueden dispersarse en la celda y obstruir el cátodo, comprometiendo la eficiencia y vida útil del dispositivo [2].

Una estrategia viable para mitigar estos problemas es el empleo de materiales carbonosos como soporte en los ánodos, ya que han demostrado capacidad para inmovilizar productos de descarga, limitar su dispersión y favorecer el proceso inverso que conlleva la reacción de reducción. Además, estos materiales permiten modular el área electroactiva y mejorar la eficiencia global del sistema. En este trabajo se propone el uso de fibras carbonizadas de bagazo de agave (FBACs) como soporte poroso para manganeso metálico en ánodos de MnABs. Estas fibras combinan accesibilidad económica con una estructura porosa



funcionalizada, capaz de estabilizar productos de reacción y prolongar la vida útil de las baterías [1–3].

### Materiales y métodos

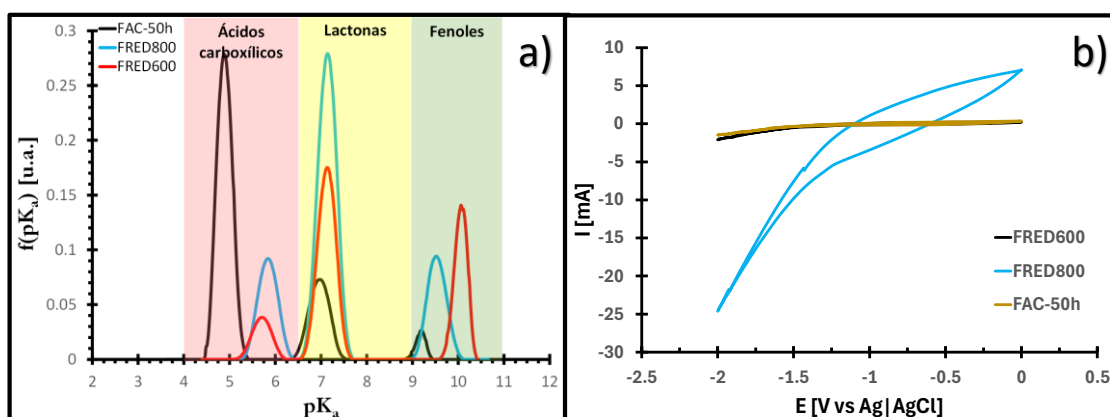
Las fibras de bagazo de agave fueron trituradas y tamizadas hasta obtener una fracción con tamaño promedio de 5 mm y diámetros entre 250 y 500  $\mu\text{m}$ . Posteriormente, se sometieron a un proceso de carbonización en un horno rotatorio bajo atmósfera de nitrógeno ( $\text{N}_2$ ) para favorecer un ambiente reductor. Las fibras carbonizadas (FBACs) fueron tratadas con ácido nítrico diluido para promover la introducción de grupos oxigenados en su superficie.

La caracterización química de las fibras se llevó a cabo mediante titulación potenciométrica, a fin de identificar los cambios en la funcionalización superficial inducidos por los tratamientos térmico, ácido y de impregnación con Mn(II). Asimismo, se empleó espectroscopía de absorción atómica (AA) para cuantificar el contenido de manganeso retenido en las fibras.

Finalmente, las muestras obtenidas en cada etapa fueron evaluadas electroquímicamente mediante microelectrólisis por voltamperometría cíclica. Los ensayos se realizaron en soluciones de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M en el intervalo de potencial de  $-2.0$  a  $0$  V vs. Ag|AgCl, comparando el comportamiento de las fibras antes y después de su modificación superficial.

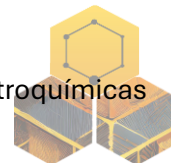
### Resultados y discusión

Las FBAC empleadas en este estudio fueron sometidas a tratamientos térmicos a 600 y 800  $^{\circ}\text{C}$  (denominadas FRED600 y FRED800, respectivamente) para mejorar su conductividad eléctrica, así como a un tratamiento ácido con una solución de  $\text{HNO}_3$  a 50  $^{\circ}\text{C}$  por una hora (FAC-50h), con el objetivo de incrementar la presencia de grupos carboxílicos en su superficie. La titulación potenciométrica reveló un punto de carga cero (PZC) de 7.42 para FRED600, 9.22 para FRED800 y 3.5 para FAC-50h. La Figura 1a muestra la distribución de los grupos funcionales según su pKa, mientras que la Figura 1b presenta la respuesta electroquímica de las muestras en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M.



**Figura 1.** Distribución de valores de pKas obtenidas a partir de titulación potenciométrica (a) y voltamperometrías cíclicas en sulfato de sodio 0.1 M en un intervalo de  $-2$  a  $0$  V vs. Ag|AgCl para las fibras FRED600, FRED800 y FAC-50h.

En la Figura 1a se observa que el tratamiento térmico incrementó la proporción de grupos carboxílicos y lactonas, y disminuyó la presencia de grupos fenólicos. El aumento de lactonas parece estar correlacionado con el desplazamiento del PZC hacia valores más alcalinos. Por otro lado, el tratamiento ácido disminuyó significativamente las concentraciones de lactonas



y fenoles, mientras que promovió un aumento marcado de grupos carboxílicos en la muestra FAC-50h.

En cuanto a la respuesta volamperométrica en la Figura 1b, las fibras FRED800 mostraron una respuesta con un incremento de la corriente catódica significativamente mayor, hasta diez veces superior que las observadas para FRED600 y FAC-50h; así como un incremento de la corriente anódica que confirma su superior conductividad eléctrica. En contraste, los bajos valores de corriente en la respuesta de FAC-50h son consistentes con su menor conductividad eléctrica.

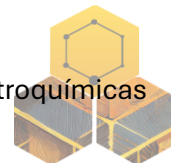
A pesar de su mejor desempeño eléctrico, el valor de PZC de FRED800 limita su capacidad para adsorber iones  $Mn^{2+}$ , ya que su superficie presenta carga positiva en medios con  $pH < 9$ . Dado que el  $Mn^{2+}$  precipita como hidróxido a  $pH > 7$ , esta incompatibilidad restringe la adsorción electrostática y, por tanto, podría incrementar la energía requerida para el depósito metálico. En consecuencia, fibras como FAC-50h, con un PZC más ácido, podrían ofrecer una superficie más favorable para facilitar la adsorción y posterior reducción electroquímica de  $Mn^{2+}$ . No obstante, su baja conductividad eléctrica limita su desempeño como electrodo, por lo que será necesario desarrollar una estrategia que permita combinar de forma sinérgica ambas propiedades como una funcionalización superficial adecuada y una buena conductividad eléctrica, a fin de favorecer el depósito eficiente de manganeso metálico.

### Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo del IPICYT, del Laboratorio Nacional de Biotecnología Agrícola, Médica y Ambiental (LAMBAMA), y del Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN). Se reconoce también la valiosa colaboración del personal técnico de la División de Ciencias Ambientales del IPICYT: Mtra. Ma. del Carmen Rocha Medina, Dra. Elizabeth Diane Isaacs Páez y M. en C. Guillermo Vidríales Escobar; así como del LINAN: M. en C. Beatriz Adriana Rivera Escoto y Dr. Ignacio Guadalupe Becerril Juárez. Finalmente, se agradece al CONAHCYT el apoyo otorgado mediante la beca del programa Estancias Posdoctorales por México, convocatoria 2023 (1).

### Referencias

- 1- Wang, H. F., & Xu, Q. Materials design for rechargeable metal-air batteries. *Matter*, 1(3), 565-595 (2019).
- 2- Liu, Q., Pan, Z., Wang, E., An, L., & Sun, G. Aqueous metal-air batteries: Fundamentals and applications. *Energy Storage Materials*, 27, 478-505 (2020).
- 3- Hang, B. T., Eashira, M., Watanabe, I., Okada, S., Yamaki, J. I., Yoon, S. H., & Mochida, I. The effect of carbon species on the properties of Fe/C composite for metal-air battery anode. *Journal of power sources*, 143(1-2), 256-264 (2005)



## **Formulación de pastas de carbono mesoporoso dopadas con materiales bidimensionales para mejorar la eficiencia de celdas solares de perovskita**

**S. Ramos-Reyes\*, D. Peralta-Domínguez\*, J. Alvarado Gil\*, D. Meneses-Rodríguez\*\***

\* Departamento de Física Aplicada, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Km 6 Carretera Antigua a Progreso, 97310, Cordemex, Mérida, Yucatán, México.

\*\* Investigadores por México-SECIHTI Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Km 6 Carretera Antigua a Progreso, 97310, Cordemex, Mérida, Yucatán, México.

**Palabras Clave:** Celdas solares de perovskita, óxido de grafeno, electrodo de carbono.

Las celdas solares de perovskita (CSP) en configuración directa (n.i.p) o invertida (p.i.n) utilizan típicamente electrodos metálicos de Au o Ag, que normalmente son evaporados térmicamente, lo que requiere condiciones de alto vacío para su depósito, dificultando la producción en masa y áreas grandes resultando en un costo de fabricación elevado. Como alternativa, surgen las celdas solares de perovskita basadas en carbono mesoporoso (CSPCM), donde la capa de carbono funciona como recolector de huecos y también como electrodo. Este material surge como una alternativa interesante porque presenta buenas propiedades de conductividad eléctrica y térmica, es un material muy abundante, presenta baja toxicidad y sobre todo bajo costo de fabricación, lo que puede facilitar el escalamiento de este tipo de tecnología fotovoltaica<sup>1</sup>.

La implementación de materiales bidimensionales de carbono, como el grafeno y sus derivados, en las CSPCM ha generado gran interés debido a su potencial y alta estabilidad química. Estos materiales pueden mejorar la estabilidad de las celdas debido a su naturaleza hidrofóbica, protegiendo así la capa de perovskita de la humedad externa y aumentando su vida útil<sup>2,3</sup>.

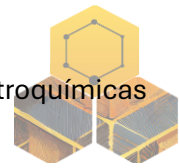
El óxido de grafeno (GO) destaca como material por sus propiedades, su incorporación en las CSP ha atraído particularmente un gran interés debido a su potencial prometedor por su alta estabilidad química y alta movilidad de carga. Se ha comprobado que su uso en estos dispositivos mejora la eficiencia fotovoltaica, ayuda a reducir los defectos de la capa de perovskita al participar en su proceso de formación y puede suprimir la recombinación en la interfaz pasivando los defectos<sup>2,3</sup>.

El grado de reducción/oxidación es una herramienta adicional para ajustar la conductividad del GO y esto ha generado interés debido a sus excelentes propiedades que lo vuelven adecuado para su funcionamiento como material transportador de huecos en celdas solares<sup>3,4</sup>.

Por tanto, este trabajo tiene como objetivo la formulación, caracterización y aplicación de pastas de carbono con distintos porcentajes de GO para su aplicación en CSP, medir su eficiencia y observar su comportamiento.

Se utilizó el método de Hummers para la síntesis del óxido de grafeno, el polvo obtenido fue caracterizado por XPS, Raman y FTIR-ATR para confirmar la obtención y calidad del GO y conocer sus propiedades.

Para su aplicación en la capa de carbono mesoporoso de las celdas, se formularon pastas haciendo uso de una mezcla de carbono amorfo, grafito y GO en diferentes proporciones en intervalos del 0 al 10%, con etil celulosa como polímero y  $\alpha$ -terpineol y etanol como solventes. Se utilizó una punta de ultrasonido para la dispersión de los componentes y la mezcla



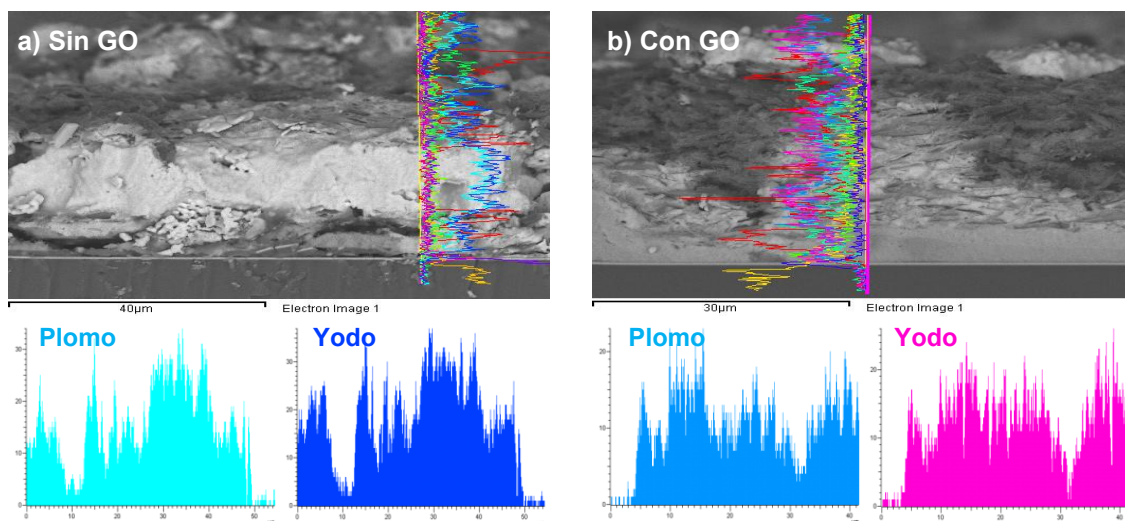
posteriormente se pasó por molino de bolas durante 5 horas para la finalización de las pastas. A las pastas se les realizaron caracterizaciones eléctricas, térmicas y de viscosidad con el fin de conocer sus propiedades.

Las celdas se fabricaron depositando una capa compacta de  $\text{TiO}_2$  por medio de spray pirólisis, las capas mesoporosas de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  y carbono se depositaron por serigrafía haciendo uso de pastas comerciales para las primeras dos capas y la pasta sintetizada para la de carbono mesoporoso. Finalmente, se infiltraron las celdas con una solución precursora de perovskita ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ ,  $\text{PbI}_2$  y 5-AVAI diluidos en  $\gamma$ -valerolactona y metanol) y se sometió a tratamiento térmico en parrilla eléctrica. Se caracterizaron por medio de curvas I-V para conocer su eficiencia y por SEM para verificar que se haya dado la infiltración y conversión de la perovskita. De las caracterizaciones que se llevaron a cabo, se determinó que se obtuvo GO por medio de la síntesis propuesta y fue posible aplicarlo en la formulación de pastas de carbono mesoporoso. Se encontraron las características ideales para la preparación de la pasta de carbono en cuanto a proporciones de materiales, solvente, método de preparación y depósito, así como la viscosidad y espesor ideales para su correcta aplicación en los dispositivos.

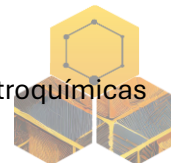
Al determinar las distintas propiedades del GO, de las pastas y capas de carbono por medio de las técnicas de caracterización mencionadas fue posible obtener las condiciones ideales para la fabricación y depósito de las pastas en las celdas al hacer las mejoras necesarias en la formulación de las pastas para llegar al espesor deseado de  $\approx 15 \mu\text{m}$  que permite la mejor infiltración y conversión de la perovskita.

Se determinó la fabricación y posterior medición de las celdas con distintas proporciones de GO que, a mayor proporción de este, aumentó la conductividad de la capa de carbono y mejoró la eficiencia del dispositivo.

En la Figura 1 se presenta un análisis SEM-EDS de dos celdas infiltradas en las que se puede observar cómo están presentes los principales elementos de la perovskita (plomo y yodo), el proceso de infiltración de la solución de perovskita es aquello que le da funcionamiento a la celda, por tanto, una infiltración homogénea a lo largo de las capas va a generar la mayor eficiencia. Se observa en la figura que la infiltración se da de manera correcta en ambos dispositivos, representada por las secciones más claras a lo largo del carbono.



**Figura 1.** Análisis SEM-EDS de los principales elementos de la perovskita.



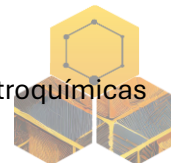
La mejor eficiencia presentada en aquellas celdas con GO se puede explicar con una infiltración más uniforme a lo largo de las capas como se observa en los diagramas de elemento presentados en la parte inferior de la imagen, en los cuales se distingue la mayor presencia de plomo y yodo en la capa de carbono.

Como **conclusión** del trabajo, se obtuvo GO por medio de la ruta de síntesis propuesta, este se incorporó a la pasta de carbono en diferentes concentraciones y se aplicó como contraelectrodo en celdas solares de perovskita, se encontró que ayuda a mejorar la eficiencia como y estabilidad de estas. En cuanto a la formulación de las pastas se obtuvieron pastas de carbono adecuadas para la aplicación deseada y se debe trabajar en mejorar sus propiedades para a la vez mejorar el funcionamiento de las celdas.

**Agradecimientos** a la SECIHTI por el apoyo económico brindado CVU: 1141836. Al Laboratorio Nacional de Nano y Biomateriales, Cinvestav-IPN; financiado por los proyectos FOMIX-Yucatán 2008-108160, CONACYT LAB-2009-01-123913, 292692, 294643, 188345 y 204822 por los análisis. Al proyecto FORDECYT-PRONACES/848260/2020. Al proyecto posdoctoral para personas indígenas 8108024.

### Referencias

1. González, L., Ramirez, D., Jaramillo, F. (2022). Current status and trends of carbon-based electrodes for fully solution-processed perovskite solar cells. *Journal of Energy Chemistry*, **68**, 222–246.
2. Widiyanto, E., Shobih, Rosa, E., Triyana, K., Nursam, N., Santoso, I. (2021). Graphene oxide as an effective hole transport material for low-cost carbon-based mesoscopic perovskite solar cells. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, **12**(3).
3. Bouclé, J., Herlin-Boime, N. (2016). The benefits of graphene for hybrid perovskite solar cells. *Synthetic Metals*, **222**, 3–16.
4. Wu, Z., Song, T., & Sun, B. (2017). Carbon-Based Materials Used for Perovskite Solar Cells. *ChemNanoMat*, **3**(2), 75–88.



## Alto desempeño de un catalizador de Co-ADC sobre carbono mesoporoso en baterías recargables de Zn-aire

Y. Audeves Audeves<sup>1</sup>, L. Álvarez Contreras<sup>2</sup>, N. Arjona<sup>\*1</sup>

\*Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico En Electroquímica S.C., Parque Tecnológico Querétaro, S/N, Col. San Fandila, Pedro Escobedo, Querétaro, C.P. 76703.

\*\*Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C., Av. Miguel de Cervantes Saavedra 120, Complejo Industrial Chihuahua, Chih. C.P. 31136

**Palabras Clave:** *carbono mesoporoso, atómicamente dispersos, baterías Zn-aire.*

El uso de oxígeno en las baterías de Zn-aire requiere el diseño inteligente de materiales con actividad bifuncional y con una estructura porosa para facilitar la difusión del gas oxígeno a los sitios activos. Se han propuesto estructuras porosas asistidas por plantillas Kit-6 para este fin; en este estudio, presentamos la síntesis de un catalizador de cobalto atómicamente disperso (Co-ADC) utilizando plantillas Kit-6 mesoporosas. Los resultados fisicoquímicos indicaron que se obtuvieron nanopartículas que contenían Co-ADC utilizando la metodología propuesta. Este ADC optimizado mostró una funcionalidad mejorada debido a las mejoras de difusión por la estructura mesoporosa, presentando una eficiencia de 100 ciclos de carga-descarga.

### Introducción

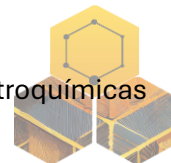
El almacenamiento eficiente de energía es un pilar clave de la transición energética y entre los dispositivos de almacenamiento de energía de próxima generación más prometedores, las baterías recargables de zinc-aire (ZAB) se consideran candidatos potenciales para su utilización<sup>1</sup>. Además, se necesita centrarse en el desarrollo de sustratos de soporte para mantener las propiedades intrínsecas de los átomos individuales con interacciones adecuadas<sup>2</sup>, como el metal de transición cobalto-nitrógeno-carbono (Co-NC) con sitios activos<sup>3</sup>. El uso de carbono mesoporoso como material de soporte puede reducir la resistencia de transferencia de masa y maximizar el número de sitios activos accesibles<sup>4</sup>, debido a la formación de una estructura porosa con capacidad autoportante para materiales catalíticos activos, lo que garantiza un rendimiento catalítico excepcional<sup>5</sup>. En este sentido, desarrollamos un catalizador de cobalto disperso atómicamente sobre un material de carbono mesoporoso con una estructura espacial abierta para facilitar la difusión de oxígeno del aire a los sitios activos y aumentar el rendimiento y la durabilidad de una batería recargable de Zn-aire.

### Materiales

Los reactivos utilizados para la síntesis incluyeron acetato de cobalto tetrahidratado (Sigma Aldrich, 98 %), melamina (Sigma Aldrich, 99 %), glucosa (Sigma Aldrich, 98 %), hidróxido de sodio (Sigma Aldrich, 98 %) y sílice mesoporosa Kit-6.

### Métodos

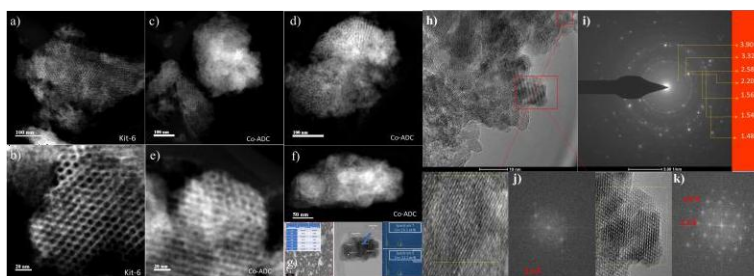
El Co-ADC se preparó utilizando 100 mg de Kit-6 como plantilla y se impregnaron con 20 mL de agua destilada con 50 mg de acetato de cobalto y 10 mg de melamina. La solución se agitó magnéticamente hasta la completa impregnación de los compuestos y se dejó evaporar hasta que el agua se evaporó gradualmente, dando lugar a la formación de cristales de color púrpura.



Posteriormente, se realizó la recuperación manual del polvo púrpura, seguida de molienda y pirólisis a 900 °C en un horno tubular bajo atmósfera de N<sub>2</sub> con una rampa de 10 °C min<sup>-1</sup> para transformar los precursores en una estructura de carbono mesoporosa ordenada. El método de eliminación de la plantilla fue de NaOH 0.5 M, se lavó con una solución de etanol-agua y se recuperó mediante centrifugación.

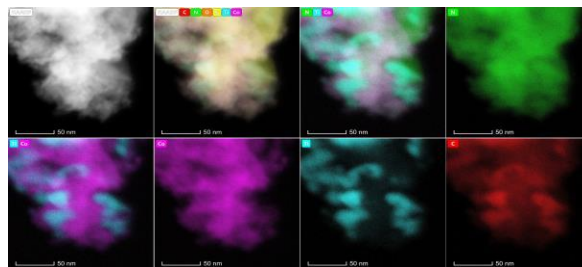
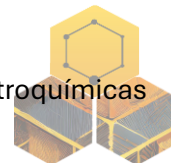
## Resultados

La formación de una estructura espacial abierta se confirmó utilizando HRTEM, como se muestra una estructura mesoporosa bien definida de Kit-6 con un dominio distintivo que exhibe diámetros de poro estrechos de 8±1 nm (Fig. 1b), el catalizador Co atómicamente disperso mostró dos tipos de morfologías: una similar a la estructura mesoporosa y otra con estructuras similares a gusanos (tubulares) (Fig. 1 c y d), además se encontraron varios poros colapsados en el material Co-ADC (Fig. 1e), el llenado de poros para producir estructuras tipo gusano se observa mejor en la (Fig. 1f), donde se puede observar que la penetración fallida del precursor en la estructura mesoporosa del Kit-6 resultó en hemisferios con tamaños de partícula de 2.8±0.7 nm. El análisis EDS se realizó en las zonas micrométricas y nanométricas del Co-ADC (Fig. 1 g), el análisis de una zona más grande confirma la eliminación del Kit-6 y la formación de material carbonoso (60.03 %), donde el cobalto está dopando el material (2.89 % at.), además, la presencia de oxígeno (29.85%) sugiere la posible activación de la superficie durante la eliminación del Kit-6 con el uso de NaOH, mientras que el uso de melamina como precursor de N, C a la concentración seleccionada no influyó significativamente en la producción de un material de carbono dopado con N (N=0.96 % at.). Se adquirieron imágenes STEM a dos escalas (Fig. 1 h y i), muestran la presencia de nanopartículas cristalinas, el patrón SAED muestra anillos bien definidos con puntos brillantes, que son característicos de los materiales cristalinos (Fig. 1 j y k) el espaciamiento de 3.90 Å se asoció con remanentes de Kit-6 que indexaban el valor al plano (101) del SiO<sub>2</sub> hexagonal y el espaciamiento de 3.32 Å se relacionó con el plano (002) de una estructura hexagonal de grafito. El espaciamiento de 2.58 Å se indexó al plano (100) de una estructura hexagonal de Ti, mientras que la distancia de 2.20 Å se ajustó mejor al plano (100) del cobalto, según las imágenes FFT, las regiones presentadas en ellas pueden ser ricas en Ti.



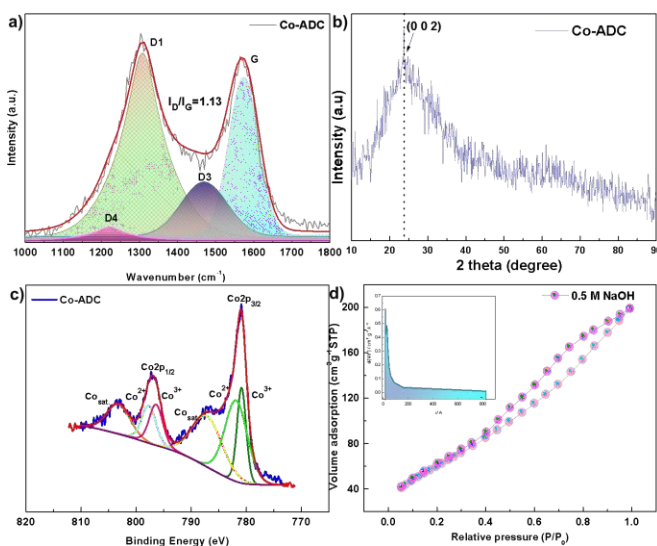
**Figura 1.** Micrografías HRTEM, STEM y patrón de difracción de electrones (SAED) de Co-ADC.

En la Fig. 2, los diferentes contrastes de color para Ti, O y Co indicaron que la mayoría de las nanopartículas observadas en el material están relacionadas con Ti, mientras que el cobalto está decorando la nanopartícula de Ti, así como la zona en la que se encuentra el material carbonoso, confirmando así la presencia de material de cobalto atómicamente disperso.



**Figura 2.** Microscopía HAADF-STEM de Co-ADC.

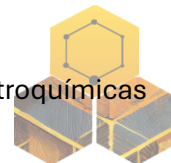
Los espectros Raman (Fig.3a) muestran relaciones  $I_D/I_G$  de 1.13 para Co-ADC lo que indica una disrupción más significativa en los dominios grafiticos. Adicionalmente, la cristalinidad del material Co-ADC fue determinada con XRD, confirmando en la (Fig.3 b) la naturaleza amorfa del carbono mesoporoso, se observa una joroba pronunciada en el pico (002). En el caso del Co-ADC el espectro XPS muestra los picos de  $Co_{2p}$ ,  $Co_{2p_{3/2}}$  y  $Co_{2p_{1/2}}$ ,  $Co^{3+}$  y  $Co^{2+}$  que confirma la presencia de Co. Las isothermas de adsorción-desorción de BET revelaron isothermas con un comportamiento de Tipo IV con bucles de histéresis, lo que confirma la naturaleza mesoporosa y exhibió un área superficial de  $230.35 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .



**Figura 3.** Raman, XRD, XPS y BET de Co-ADC.

### Discusión

El cobalto en forma de catalizador disperso atómicamente en presencia de nanopartículas de Co se obtuvo con éxito en una estructura de carbono mesoporosa obtenida utilizando una plantilla dura Kit-6. Según los resultados de EDS-TEM, este material tenía un contenido de cobalto del 2.89 %, manteniendo la estructura mesoporosa tras la eliminación de la plantilla Kit-6. El análisis HRTEM reveló que los precursores de Co llenaron algunos poros de Kit-6, formando nanopartículas de Co con forma de gusano, lo que se confirmó mediante HAADF-STEM.

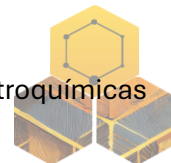


### Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero del Consejo Nacional de Ciencias Humanas y Tecnológicas (CONAHCYT) a través del proyecto “Fronteras de la Ciencia” (subvención n° 39569 ). También agradecen la asistencia técnica de CIMAV.

### Referencias

1. F. Dong, (2022), Atomically Dispersed Transition Metal-Nitrogen-Carbon Bifunctional Oxygen Electrocatalysts for Zinc-Air Batteries: Recent Advances and Future Perspectives, *Nanomicro Lett.* **14**, 185–192.
2. Q. Bian, (2024), Journal of Solid State Chemistry Mesoporous silica-supported Ni–Co composite metal oxide as a heterogeneous catalyst for air oxidation of benzyl alcohols, *J Solid State Chem.* **332**, 124-140
3. K. Xue, (2022), Single-atom catalysts supported on ordered porous materials: Synthetic strategies and applications, *InfoMat.* **28**, 122-136.
4. R. Pang, (2023), Recent Developments of Atomically Dispersed Metal Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction, *Chin J Chem.* **41**, 581–598.
5. H. Xu, (2020), Atomically dispersed M–N–C catalysts for the oxygen reduction reaction, *J Mater Chem A Mater*, **8**, 2308–2320.



## Películas nanoestructuradas de óxido de grafeno reducido/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene con posible aplicación en almacenamiento de energía

Antonio Ruiz-Flores<sup>1</sup>, Ferdinando Tristán López<sup>1</sup>, David Meneses-Rodríguez<sup>2</sup>,  
Sofía Magdalena Vega Díaz<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Tecnológico Nacional de México / Instituto Tecnológico de Celaya, Ingeniería Química. Av. Antonio García Cubas 600, 38010 Celaya, Guanajuato, México.

<sup>2</sup>Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN - CINVESTAV Unidad Mérida, Física aplicada. Carr. Mérida - Progreso, 97205 Mérida, Yucatán, México.

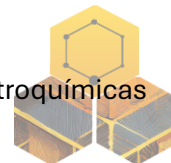
\*Autor de correspondencia. Tel. 52 461 6117575. E-mail: sofia.vega@iqcelaya.itc.mx, sofia.mvega@gmail.com (Sofía M Vega Diaz)

**Palabras Clave:** Óxido de grafeno reducido, MXene, nanoestructurado

La naturaleza intermitente de las fuentes de energía renovable requiere tecnologías eficientes de almacenamiento. Para tales aplicaciones, la alta conductividad eléctrica es una propiedad crucial. Los nanomateriales bidimensionales (2D), incluyendo al grafeno y los MXenes, han surgido como candidatos prometedores. Mientras que el óxido de grafeno reducido (rGO) es una alternativa rentable al grafeno puro, sus defectos estructurales limitan su rendimiento. La incorporación de MXenes, tales como Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>, pueden mitigar ese problema mejorando la conductividad del rGO. En este estudio se prepararon películas de GO/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> mediante *casting* usando dos cargas en peso de MXene (5% y 50%). Las películas fueron sometidas a reducción térmica en atmósfera de nitrógeno a tres diferentes temperaturas (350°C, 500°C y 700°C). Los datos de la caracterización espectroscópica revelaron una exitosa incorporación de Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> y rGO en la estructura de las películas. Las mediciones de conductividad eléctrica (*four-point probe*) mostraron mejoras significativas: aumento de ~31% con sólo 5 wt% de MXene y ~59.4% con 50 wt%. Las películas de rGO/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> exhibieron mayor conductividad que otros composites a base de carbono y grafito convencional utilizado en baterías de ion litio, lo cual es una gran ventaja para sistemas de almacenamiento de energía.

### Introducción

Debido al incremento de dispositivos electrónicos portátiles y vehículos eléctricos, la tecnología de las baterías y supercapacitores ha ganado mucha importancia<sup>1</sup>. Los nanomateriales bidimensionales son muy prometedores para las aplicaciones en almacenamiento de energía debido a sus propiedades fisicoquímicas, diferentes a los materiales microestructurados. El grafeno, con una estructura que consiste en una sola capa de átomos de carbono ordenados en forma hexagonal, es ampliamente utilizado en investigaciones de almacenamiento de energía, ya que posee excelentes propiedades eléctricas, electroquímicas y mecánicas<sup>2</sup>. La estrategia más explorada para la obtención a mayor escala del grafeno es la reducción del óxido de grafeno (GO) para obtener óxido de grafeno reducido (rGO)<sup>3</sup>. Otros materiales 2D que han sido estudiados además del grafeno son una familia conocida como MXenes, las cuales son arcillas conductoras compuestas de láminas de átomos de metales de transición intercaladas por átomos de carbono o nitrógeno y grupos funcionales hidrofílicos en su superficie<sup>4</sup>. Sin embargo, trabajar con películas nanoestructuradas conformadas únicamente de MXenes presenta limitaciones debido a la fragilidad mecánica inherente que presentan<sup>5</sup>, por lo que una



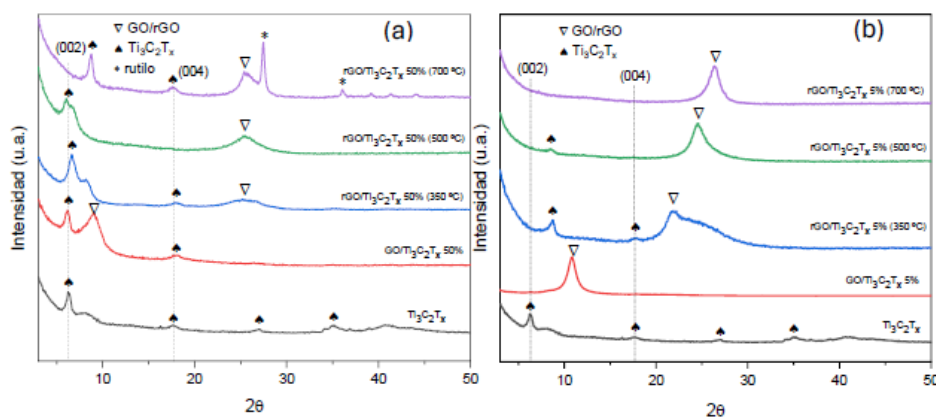
alternativa es fabricar composites que integren propiedades complementarias de los componentes individuales mejorando el material final<sup>6</sup>. En este estudio se obtuvieron películas nanoestructuradas de rGO/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>. Se midió la conductividad eléctrica para estudiar el impacto de Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene con dos cargas en peso en las películas: 5 wt% y 50 wt%.

### Materiales y métodos

Se utilizó la fase MAX *titanium aluminium carbide* 312 ( $\geq 90\%$ ,  $\leq 100 \mu\text{m}$ ) de SIGMA-ALDRICH, HF 48% y HCl 36% Fermont. El óxido de grafeno (GO) se obtuvo usando el método de Hummer's modificado<sup>7</sup>. Para la obtención de Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene se realizó un grabado químico con una mezcla de HCl, agua desionizada y HF en una proporción 6:3:1, respectivamente. Se añadió fase MAX Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> a la mezcla de ácidos (0.13 M) bajo una agitación de 300 rpm y 35 °C. Después de 24 horas se lavó y centrifugó el producto de reacción. El polvo de Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> se dispersó mecánicamente usando punta ultrasónica. Posteriormente, la dispersión de MXene se añadió a una solución de 4mg/ml de GO bajo sonicación. Las películas se generaron mediante *casting* y se sometieron a una reducción térmica en una mufla tubular con atmósfera de nitrógeno a tres diferentes temperaturas (350, 500 y 700°C).

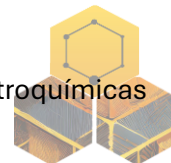
### Resultados y discusiones

Se puede observar en la Figura 1 los difractogramas de Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene, y las películas de GO/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> y rGO/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> (reducidas a 350, 500 y 700°C). Los difractogramas de las películas que contienen 50 wt% y 5 wt% de MXene se muestran en la Figura 1(a) y 1(b), respectivamente. El pico (002) en el difractograma de Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> mostrado en la Figura 1 se encuentra a un valor de  $2\theta = 6.2^\circ$ , indicando un espacio interlaminar de 14.2 Å, el cual es consistente con la literatura [9]. Se pueden observar en las películas nanoestructuradas picos característicos de Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene y rGO, lo cual indica la incorporación de ambos materiales en la estructura. El desplazamiento del pico (002) que se observa en los difractogramas de las películas puede ser atribuido al apilamiento de las láminas de Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> causado por la presencia de las láminas de rGO, dando como resultado, diferentes espaciamentos<sup>8</sup>.

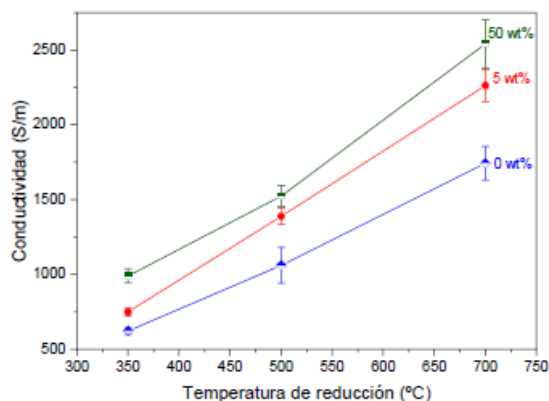


**Figura 1.** XRD de Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene, y películas de GO/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> y rGO/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> (reducidas a 350°C, 500°C y 700°C) (a) 50 wt% (b) 5 wt%

La figura 2 muestra la conductividad eléctrica de las películas, medidas con *four-point probe*. Se presenta un incremento en la conductividad de hasta ~31% con sólo 5 wt% de



MXene y ~59.4% con 50 wt%. Las películas de rGO/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> mostraron una conductividad eléctrica superior comparada a otros materiales compoisto a base de carbono y al grafito convencional<sup>9</sup> utilizado en baterías de ion litio, lo cual es una ventaja crítica para aplicaciones de almacenamiento energético.



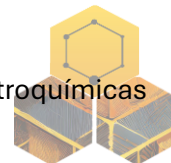
**Figura 2.** Conductividad eléctrica de las películas de rGO (0 wt%) y rGO/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> (5 wt% y 50 wt%) en función de la temperatura de reducción.

### Agradecimientos

Los autores agradecen a: TecNM Proyecto 22079.25-P. La beca 828688, FONCICYT-CONACYT proyecto 299044. Los análisis de rayos X se llevaron a cabo en el Laboratorio Nacional de Nano y Biomateriales (fundado por FOMIX-Yucatán y CONACYT), CINVESTAV-IPN Unidad Mérida. Agradecemos a Dr. Patricia Quintana por el acceso a LANNBIO y M.Sc. Daniel Aguilar por su apoyo obteniendo los difractogramas.

### Referencias

1. S. Zhang et al., "Mitigating irreversible capacity loss for higher-energy lithium batteries," Jun. 01, 2022, Elsevier B.V.
2. B. Guan et al., "Design and Heat Transfer Analysis of Graphene-Based Electric Heating Solid Wood Composite Energy Storage Flooring," *Materials*, vol. 18, no. 3, Feb. 2025.
3. L. Lin, H. Peng, and Z. Liu, "Synthesis challenges for graphene industry," Jun. 01, 2019, Nature Publishing Group.
4. Y. Gogotsi and B. Anasori, "The rise of MXenes," *MXenes: From Discovery to Applications of Two-Dimensional Metal Carbides and Nitrides*, pp. 3–11, Aug. 2023.
5. S. Iravani, "MXenes and MXene-based (nano)structures: A perspective on greener synthesis and biomedical prospects," *Ceram Int*, vol. 48, no. 17, pp. 24144–24156, Sep. 2022.
6. M. Q. Zhao, N. Trainor, C. E. Ren, M. Torelli, B. Anasori, and Y. Gogotsi, "Scalable Manufacturing of Large and Flexible Sheets of MXene/Graphene Heterostructures," *Adv Mater Technol*, vol. 4, no. 5, May 2019.
7. S. Gilje, S. Han, M. Wang, K. Wang, and R. Kaner, "Supporting Information to Accompany: A Chemical Route to Graphene for Device Applications."
8. C. Shen et al., "Synthesis and electrochemical properties of two-dimensional RGO/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> nanocomposites," *Nanomaterials*, vol. 8, no. 2, Feb. 2018.
9. T. N. Atiqah, S. J. Tan, K. L. Foo, A. G. Supri, A. M. M. Al Bakri, and Y. M. Liew, "Effect of graphite loading on properties of polyaniline/graphite composites," *Polymer Bulletin*, vol. 75, no. 1, pp. 209–220, Jan. 2018, doi: 10.1007/s00289-017-2031-1



## Novedosos xerogeles de carbono dopados con molibdeno para la adsorción y electrodegradación de tetraciclina en solución acuosa

**LA, Cavazos-Cuello\*, AF, Pérez-Cadenas\*\*, EB-García\*\*, FC-Marín\*\*, A-Elmouwahidi\*\*, JJ-Salazar-Rábago\*.**

\* Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León, Pedro de Alba S/N 66455, San Nicolás de los Garza.

\*\* UGR-Carbon, Materiales Polifuncionales Basados en Carbono, Dpto. Química Inorgánica-Unidad de Excelencia Química Aplicada a Biomedicina y Medioambiente - Universidad de Granada (UEQ-UGR), ES18071- Granada, España

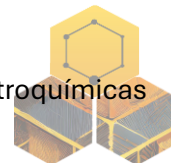
**Palabras Clave:** Xerogeles de Carbón, Electrodegradación, Tetraciclina.

### Resumen:

Los Xerogeles de Carbono (XC) son materiales de alta pureza utilizables en diversas aplicaciones debido a sus propiedades texturales y químicas fácilmente adaptables a la aplicación deseada. En este trabajo se desarrollaron XC sintetizados con molibdeno, dado que se ha reportado que su incorporación a los XC mejora las propiedades eléctricas del material, empleando Tetraciclina (TTC) como molécula modelo. Para esto, se empleó una relación RF estequiométrica incorporando un precursor de Mo para obtener porcentajes en peso de metal entre 3 y 15% caracterizando textural, fisicoquímica y electroquímicamente los xerogeles. Se estudió la reacción de reducción de oxígeno (ORR) para evaluar el desempeño electroquímico del material, así como evaluando la electrodegradación de 50 mg/L post adsorción de TTC en un sistema de tres electrodos con Ag/AgCl como electrodo de referencia y alambre de Pt como contraelectrodo. La caracterización textural y electroquímica demostraron un punto óptimo en área específica y corriente generada entre los xerogeles sintetizados ( $464.31 \text{ m}^2/\text{g}$  y  $-4.5 \text{ mA}/\text{m}^2$ ) con el área y la corriente generada disminuyendo al aumentar el contenido de molibdeno asociado a bloqueo de poros. Los xerogeles sintetizados siguen una combinación de las rutas de transferencia de dos y tres electrones, convirtiéndolos en materiales idóneos para la degradación de contaminantes. El análisis XPS, que demostró la presencia de las fases  $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$  y  $\text{MoO}_3$  que se formaron en los xerogel con Mo, estas también fueron evidenciadas a través del análisis con HRTEM así como los mapeos HAADF. Las pruebas de adsorción demostraron un incremento en la capacidad de adsorción de TTC de 67 a 330 mg/g al incrementar el %Mo de 3 a 15%, por otro lado, los xerogeles con Mo incrementaron la electrodegradación de TTC de 50 a 60% a las 8hrs al aumentar el %Mo de 3 a 15, demostrando la viabilidad de los xerogeles de Mo en la remoción física y eliminación química de contaminantes como la TTC del medio acuoso.

### Introducción

El desarrollo de materiales carbonosos novedosos es de vital importancia para atender la creciente demanda de opciones de saneamiento de aguas impactadas por contaminantes emergentes, estos son especies químicas no reguladas que se descargan a ríos y lagos debido a carencias tecnológicas en los sistemas de saneamiento. Los materiales carbonosos se involucran en el saneamiento de aguas residuales a través de procesos de adsorción y catálisis, donde las moléculas son retiradas del medio a través de procesos físicos de adhesión superficial o químicos de mineralización generando especies radicalarias de oxígeno que oxiden al contaminante, siendo estas especies generadas a través de la reducción del  $\text{O}_2$



en el medio a través de rutas de transferencia de dos o tres electrones<sup>1</sup>. El material carbonoso por excelencia es el carbón activado, ampliamente utilizado por su elevada área específica, así como su química superficial versátil, sin embargo, su producción conlleva altos costos operacionales y ambientales, así como problemas en la reproducibilidad de sus propiedades. Es por esto por lo que estudios recientes han optado por el empleo de xerogeles de carbono dopados con metales de transición, estos son materiales de sencilla síntesis que se han demostrado capaces de purificar aguas impactadas de forma eficiente. Más aún, doparlos con metales de transición como molibdeno ha demostrado mejorar las propiedades electroquímicas del xerogel<sup>2</sup>, sin estudios que hayan reportado su aplicación en tratamiento de aguas, es por esto que en el presente trabajo se sintetizarán y evaluarán los xerogeles de carbono dopados con molibdeno para su aplicación en procesos de adsorción y electrodegradación de contaminantes.

### Metodología

La molécula por remover es la Tetraciclina Clorhidrato (TTC), un antibiótico modelo empleado para tratamiento de infecciones estomacales y de la piel, se monitoreó la concentración de este empleando espectrofotometría UV-Vis a 356 nm. Los xerogeles se sintetizaron siguiendo la metodología sol gel en moldes de vidrio partiendo de Resorcinol (R) y Formaldehído (F) en proporción estequiométrica añadiendo sal precursora de sodio molibdato para obtener %wt teóricos de metal entre 3 y 15%, colocando la mezcla en moldes cilíndricos de vidrio para obtener el material resultante en forma de monolito. Posterior a su extracción del moldé se intercambió el agua remanente en los poros con acetona durante tres días, para finalmente carbonizarlos a 900 °C durante 30 minutos con una tasa de calentamiento de 5 °C/min y flujo de N<sub>2</sub> de 150 mL/min.

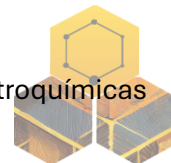
Los xerogeles se caracterizaron texturalmente mediante fisisorción de N<sub>2</sub> a 77K, así como electroquímicamente a través de Voltamperometría Cíclica (CV) y de barrido lineal (LSV) en un sistema de tres electrodos de disco rotatorio RDDE.

Las pruebas de adsorción se realizaron en adsorbedores de lote agregando 40 mL de solución de TTC a concentraciones iniciales entre 25 y 250 mg/L, contactando con 20 mg de xerogel durante una semana, midiendo la concentración al inicio y al final del experimento. Por otra parte, las pruebas de electrodegradación se realizaron preparando una pasta consistente de una mezcla 9/1 de carbón/PTFE que se adhirió a un electrodo de grafito de 1x3 cm, cubriendo un área de 1x1 con 50 mg de carbón. Este electrodo se empleó como electrodo de trabajo en un sistema de tres electrodos donde se empleó un electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia y alambre de Pt como contraelectrodo. Se permitió el equilibrio de adsorción con 100 mL de solución de TTC a pH6 durante 24 horas para que la concentración al inicio del experimento de degradación fuese de 50 mg/L, posterior a esto se indujo un potencial de -0.6 V y se determinó la concentración de TTC en intervalos definidos de tiempo.

### Resultados y discusiones

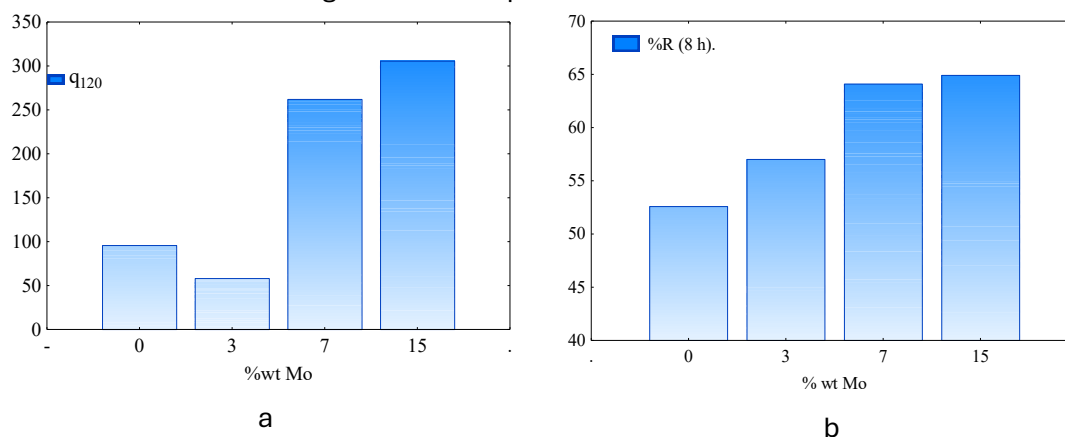
Las isothermas de N<sub>2</sub> obtenidas para los xerogeles son, en su mayoría, del tipo IV acorde a la clasificación de la IUPAC, evidenciando que los xerogeles obtenidos son una combinación, así como una disminución en el área BET tras incrementar el %wt del metal de 500 m<sup>2</sup>/g para el material blanco hasta 250 m<sup>2</sup>/g. También, se observó un incremento en el diámetro promedio de poro desde aproximadamente 3 hasta 7 nm debido a la presencia del metal en la superficie; esto permitirá la difusión más sencilla de la TTC a los poros del material.

Los resultados de la caracterización electroquímica por CV demostraron que no existen eventos faradaicos que interrumpa la reacción de reducción de oxígeno, por otra parte la



caracterización por LSV demostró que el potencial de arranque de la ORR se encuentra en torno a los  $-0.1$  V, se calculó adicionalmente el número de electrones transferidos, dado que se reporta en literatura que los materiales que transfieran 2 o 3 electrones son idóneos para la degradación de contaminantes dado que generan radicales hidroxilo así como  $H_2O_2$ , obteniendo que, en promedio, todos los materiales sintetizados intercambian entre 2 y 3 electrones con el oxígeno del medio, convirtiéndolos en candidatos idóneos para la electrodegradación de contaminantes en medio acuoso.

La Figura 1a presenta la capacidad de adsorción obtenida para los xerogeles a una concentración al equilibrio de  $120$  mg/L en donde se observa que existe una tendencia de crecimiento en la capacidad de adsorción al incrementar el porcentaje en peso del metal, esta tendencia se es la misma para los experimentos de electrodegradación, con la Figura 1b presentando los porcentajes de electrodegradación a las 8 hrs de muestreo, observando un incremento en la electrodegradación de aproximadamente 10% tras la inserción del metal.



**Figura 1.** Isotermas de adsorción (a) y cinéticas de electrodegradación (b) de los xerogeles con Mo.

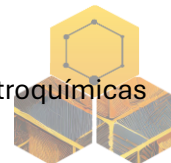
El incremento en la capacidad de adsorción y la electrodegradación se puede atribuir a el ensanchamiento de los poros tras incrementar el %wt de Mo presentado en la Tabla 1, así como el incremento en la corriente generada presentada en la Figura 2b, dado que la molécula de TTC se encuentra en forma neutra en el pH de trabajo, se descarta la presencia de interacciones electrostáticas, por lo que el mecanismo de adsorción posible son interacciones de apilamiento  $\pi$ - $\pi$ . Los resultados obtenidos tanto en adsorción como electrodegradación ponen en evidencia la viabilidad de los xerogeles de carbono en tratamientos de efluentes impactados por contaminantes emergentes como la TTC, esto al presentar capacidades de adsorción elevadas así como porcentajes de electrodegradación altos.

### Agradecimientos

Los autores quieren agradecer al SECIHTI (CVU: 180934) por la beca otorgada, así como a la Universidad de Granada por permitir la realización de estos experimentos en sus instalaciones.

### Referencias

1. Fajardo-puerto, E. *et al.* Journal of Environmental Chemical Engineering Bifunctional catalysts based on carbon-coated manganese microspheres applied in the heterogeneous electro-fenton process for tetracycline degradation. **13**, (2025).
2. Mentus, S. & Santos, D. M. F. Carbon-Supported Mo<sub>2</sub>C for Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysis. 1–12.



## Supercapacitor de iones de sodio altamente estable fabricado a partir de un compuesto de óxido de cerio-titanato de cerio y óxido de grafeno reducido

N. Gnanaseelan\*, P. Elumalai\*\*, S.K. Kamaraj\*, F. J. Espinosa-Faller\*\*\*, L. E. Arvizu-Rodríguez \*\*\*\*, and F. Caballero-Briones\*

\* Instituto Politécnico Nacional, GESMAT, CICATA Altamira, 89600 Altamira, México.

\*\* Department of Green Energy Technology, Madanjeet School of Green Energy Technologies, Pondicherry University, Puducherry, India

\*\*\* Escuela de Ingeniería, Universidad Marista de Mérida, 97310 Mérida, México

\*\*\*\* Tecnológico Nacional de México, Instituto Tecnológico de Cd Madero, 89460 Cd Madero, México

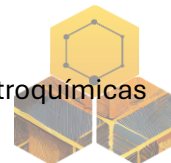
**Palabras Clave:** supercapacitor de iones de sodio; compuestos a base de grafeno; espectroscopía de absorción de rayos X.

### Resumen

Se sintetizó el compuesto  $\text{CeO}_2\text{-Ce}_2\text{Ti}_3\text{O}_{8.7}$ -óxido de grafeno reducido mediante un tratamiento alcalino de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  seguido de un tratamiento hidrotermal en presencia de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  y óxido de grafeno. TEM demostró que el titanato de cerio y las nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  se dispersan dentro de la lámina de óxido de grafeno y que las nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  decoran directamente los bordes de la lámina de grafeno, mientras que las nanopartículas de titanato de cerio se intercalan principalmente entre las hojas de grafeno. Se fabricó un prototipo de supercapacitor de ion sodio. La caracterización electroquímica mostró una respuesta faradaica debido al par redox  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ , un comportamiento no faradaico debido a la retención de carga electrostática y capacitancia por intercalación del Na. La espectroscopia de absorción de rayos X *ex situ* cerca del borde mostró las variaciones en la densidad electrónica tras la carga y la descarga. La intercalación de sodio se atribuye a las vacantes de cerio en la estructura del titanato de cerio, mientras que la estabilidad se debe a la reversibilidad de la reacción redox  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  y al papel del óxido de grafeno en amortiguar el cambio de volumen y permitir una rápida transferencia de carga. El dispositivo exhibió una densidad máxima de energía y potencia de  $50 \text{ Wh kg}^{-1}$  y  $645 \text{ W kg}^{-1}$ , respectivamente, con una retención de carga del 97% después de 5000 ciclos.

### Introducción

Los condensadores de iones de sodio (SIC) tienen el potencial de proporcionar alta energía, alta potencia y larga vida útil a vehículos eléctricos, drones y otros dispositivos portátiles<sup>1</sup>. Una ventaja de los SIC frente a los condensadores basados en Li es la mayor abundancia de Na en la corteza terrestre<sup>2</sup>, pero como el radio del ion Na es un 55% mayor que el radio del ion Li, se dificulta la intercalación dentro del material del electrodo anfitrión que lleva a la expansión de volumen tras la sodiación, reducción de la cristalinidad y pulverización del material activo [3-5]. Se ha estudiado una gran variedad de materiales para fabricar SIC, incluidos óxidos a base de titanio y vanadio, fosfatos, MXenes, materiales de carbono y zeolitas<sup>3,4-7</sup>. El grafeno y el óxido de grafeno reducido (rGO) han demostrado ser materiales eficaces para mejorar el rendimiento electroquímico del  $\text{TiO}_2$  y otros SIC cerámicos<sup>2,4-7</sup>. El rendimiento de los materiales basados en grafeno podría mejorarse mediante la introducción de sitios defectuosos para absorber más iones  $\text{Na}^+$ <sup>4,8-9</sup>.

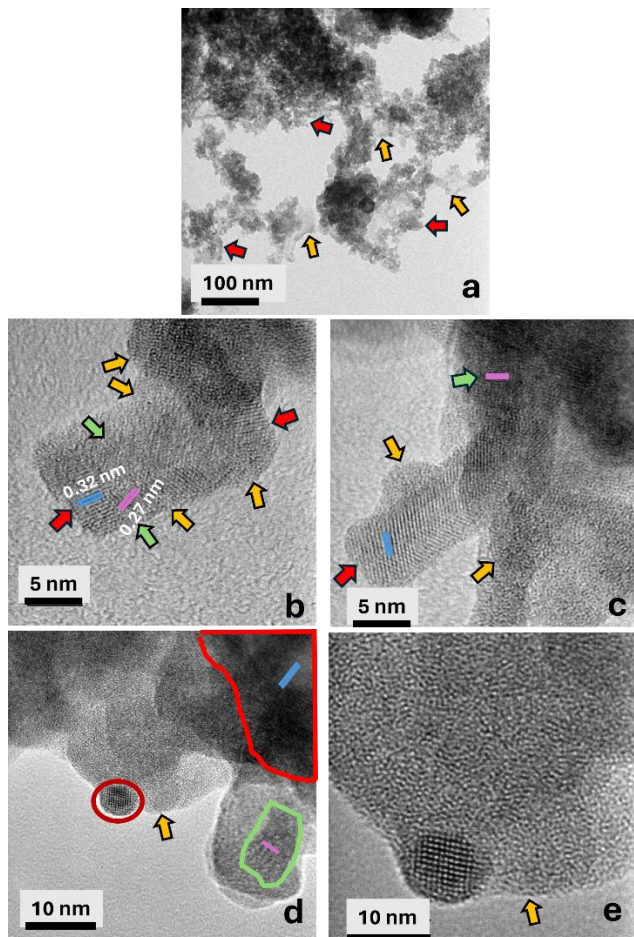


### Materiales y métodos

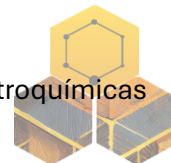
Se sintetizó titanato de potasio con nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  tratadas en una solución 6M KOH. Al producto se añadió una solución de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  y GO. La solución se transfirió a un reactor hidrotermal y se dejó 12 horas a 120 °C. El producto fue denominado CTG. Se fabricaron electrodos con CTG, negro de humo y teflón y NMP como solvente para generar la tinta. Los colectores fueron de espuma de níquel recubiertos por *doctor blade*. Se fabricó el SIC en una pila de botón estándar CR2032 con  $\text{NaClO}_4$  1M en DEC/PC como electrolito y papel filtro de vidrio como separador. El CTG se caracterizó por difracción de rayos X (XRD), espectroscopia de fotoelectrones de rayos X de alta resolución (HRXPS) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Se midieron por XANES los bordes K C, Ti L2-3, K O, Ce M4-5 y el K Na. La caracterización electroquímica del CTG se llevó a cabo en una configuración de tres electrodos y la del SIC en configuración de dos electrodos.

### Resultados y discusión

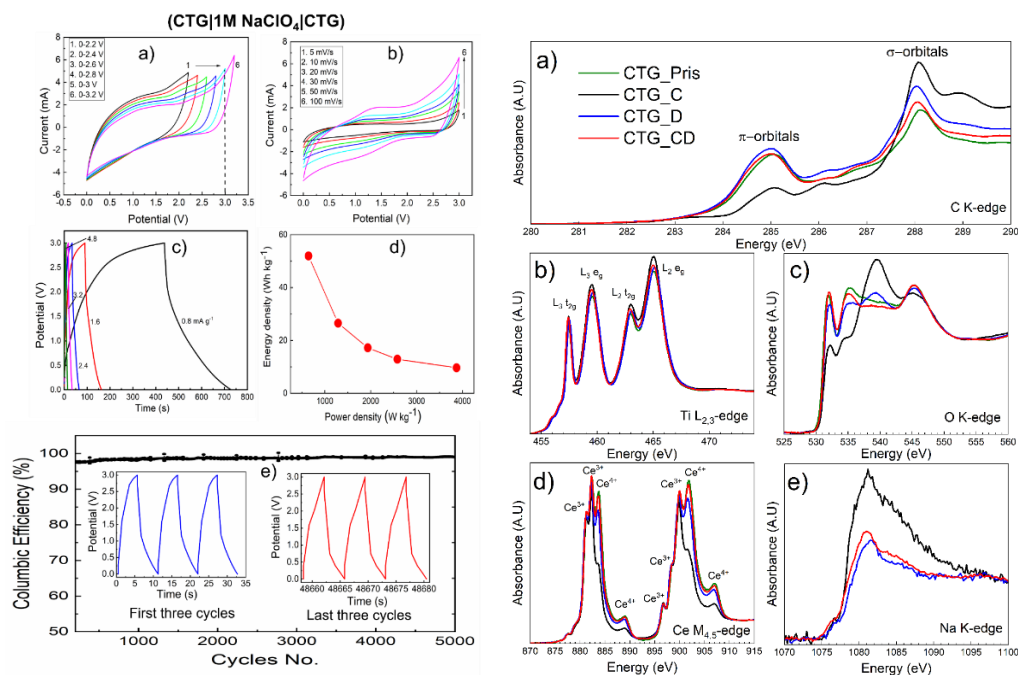
En la Figura 1 se presentan imágenes TEM del CTG. En la Figura 2 se presentan la caracterización electroquímica del dispositivo y de XANES del CTG con diferentes condiciones de carga y descarga.



**Figura 1.** Imágenes TEM del compuesto CTG. (a) Baja magnificación: las láminas de grafeno están marcadas con flechas amarillas, las partículas cuasiesféricas están marcadas con una flecha roja (b,c). Agregados cristalinos, las flechas rojas marcan 0.32 nm ( $\text{CeO}_2$ ) y flechas verdes 0.27 nm ( $\text{Ce}_2\text{Ti}_3\text{O}_{8.9}$ ) y (d) regiones marcadas con: línea roja con espaciado interplanar de 0.33 nm ( $\text{CeO}_2$ ), una nanopartícula



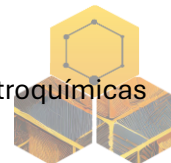
esférica en línea roja oscura, una flecha amarilla en el extremo de la lámina de grafeno y una línea verde con una región de 0.27 nm de espaciado interplanar, e) flecha amarilla: una nanopartícula por debajo de 5 nm nucleada en el extremo del grafeno con un espaciado interplanar de 0.33 nm ( $\text{CeO}_2$ ).



**Figura 2. Izq.:** (a) voltamogramas cíclicos del dispositivo variando la ventana de potencial, b) voltamogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido, c) perfiles de carga-descarga variando densidad de corriente, d) diagrama de Ragone y e) estabilidad del dispositivo a una densidad de corriente de  $2 \text{ mA g}^{-1}$ . El recuadro muestra el primer y el último ciclo de carga-descarga. **Der.:** espectros XANES en (a) C, K-edge, (b) Ti L<sub>2,3</sub>-edge, Na K-edge, (c) O K-edge, (d) Ce M<sub>4,5</sub>-edge y (e) Na K-edge de CTG. CTG\_Pristino, CTG\_C en estado cargado, después de la descarga CTG\_D y después de 10 ciclos de carga/descarga de CTG\_CD. Los cambios de carga/descarga en los espectros de XANES indican que los iones Na actúan como aceptores de carga, mientras que  $\text{Ce}_2\text{Ti}_3\text{O}_{8.7}$  actúa como donante para estabilizar la estructura. Luego, cuando el ion Na interactúa con  $\text{CeO}_2$ , el  $\text{Ce}^{4+}$  se reduce reversiblemente a  $\text{Ce}^{3+}$ ; los cambios en el borde K del C indican que el GO funciona para estabilizar la carga.

## Conclusiones

Se preparó un dispositivo SIC simétrico con estabilidad de 5000 ciclos a  $2 \text{ Ag}^{-1}$ , una energía específica de  $50 \text{ Wh kg}^{-1}$  y una potencia específica de  $645 \text{ W kg}^{-1}$ , con un compuesto  $\text{CeO}_2$ - $\text{Ce}_2\text{Ti}_3\text{O}_{8.7}$ -rGO sintetizado por una ruta hidrotermal. La presencia de las vacantes de  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  y oxígeno en  $\text{Ce}_2\text{Ti}_3\text{O}_{8.7}$ , así como la heteroestructura estratificada de CTG, aseguraron una forma faradaica y no faradaica de almacenamiento de carga, pero dominada por la intercalación y desintercalación de iones de Na-ion en la estructura del titanato. El rGO amortiguó la expansión de volumen durante la intercalación y desintercalación de  $\text{Na}^+$ . Las fracciones de oxígeno en el rGO también contribuirían a la absorción de iones Na en la superficie compuesta, como sugieren la ley de potencia y el método de Dunn. Este estudio describe el CTG como un candidato prometedor para los condensadores de iones de sodio.

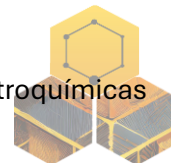


### Agradecimientos

Financiado por SECIHTI CBF2025-G-339. Se agradece a R. Colina-Ruiz y S. Archana por el soporte técnico. Se agradece a P. Quintana por el acceso a LANNBIO-CINVESTAV Mérida, así como W. Cauich por las mediciones XPS. This research used resources of the Advanced Light Source (ALS), with the ALS 12424 proposal. ALS is a DOE Office of Science User Facility under contract no. DE-AC02-05CH11231; support from J. Guo and R. Colina-Ruiz at ALS BL 7.3.1. is kindly acknowledged.

### Referencias

- 1 Zhao, X, et al. (2019) Battery-Type Electrode Materials for Sodium-Ion Capacitors, *Batter. Supercaps.* **2** 899–917.
- 2 Wang, B. et al (2021) Advanced Carbon Materials for Sodium-Ion Capacitors, *Batter. Supercaps.* **4**, 538–553.
- 3 Onoh, E.U, et al. (2023) Titanium materials as novel electrodes in sodium ion capacitors, *J. Energy Storage.* **70** 108061.
- 4 Zhang, Y. et al. (2019) Multiscale Graphene-Based Materials for Applications in Sodium Ion Batteries, *Adv. Energy Mater.* **9**, 1–35.



## Propiedades electroquímicas de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno producidos con ultra baja concentración de ferroceno

B. I. Orea-Calderón<sup>1</sup>, C. G. Castillo-Martin del Campo<sup>2</sup>, J. L. Varela-Caselis<sup>3</sup>,  
J. C. Chacon-Torres<sup>4</sup>, V. L. Medina Llamas<sup>5</sup>, L. A. McCladesh<sup>1</sup>, E. Muñoz Sandoval<sup>1</sup>,  
F. López Urias<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>División de Materiales Avanzados, IPICYT, Camino a la Presa San José 2055, Col. Lomas 4a sección, San Luis Potosí S.L.P., 78216, México

<sup>2</sup>Facultad de Medicina-CIACYT, UASLP, Av. Sierra Leona 550-2<sup>a</sup>, Lomas de San Luis, San Luis Potosí, S.L.P., 78210, México.

<sup>3</sup>Dirección de Innovación y Transferencia de Conocimiento, BUAP, Prolongación 24, Av. San Claudio, Ciudad Universitaria, Puebla, 72570, México

<sup>4</sup>Escuela de Ciencias Físicas y Nanotecnología, Yachay Tech University, Urcuquí, 100119, Ecuador

<sup>5</sup>Posgrado en Ingeniería y Tecnología Aplicada, Unidad Académica de Ingeniería Eléctrica, Universidad Autónoma de Zacatecas, Zac 98000, México

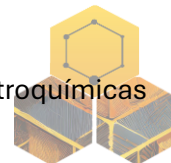
<sup>6</sup>Unidad Académica Preparatoria, Plantel VIII, Universidad Autónoma de Zacatecas, Zacatecas 98430, México

**Palabras Clave:** Nanotubos de carbono, dopaje, electroquímica.

**Resumen:** En este trabajo se realizó un estudio sistemático de nanotubos de carbono multipared dopados con nitrógeno (N-MWCNTs), sintetizados por depósito químico de vapor asistido por aerosol, empleando una baja concentración de precursor catalizador con el objetivo de evitar residuos metálicos. Los N-MWCNTs fueron analizados por SEM, TEM, DRX, Raman, TGA y XPS. El uso de una baja concentración de catalizador permitió explorar posibles mecanismos de crecimiento de los nanotubos de carbono. Se observó que la temperatura del proceso influye tanto en el grado de dopaje como en la funcionalización superficial. En particular, la funcionalización con grupos amina promovió la formación de sitios electroactivos, lo cual se evidenció mediante voltamperometría cíclica. Por otro lado, condiciones de síntesis a menor temperatura y con flujos de gas reducidos favorecieron el dopaje con estructuras tipo pirrol, lo cual resultó en un aumento significativo de la capacitancia areal, alcanzando un valor de  $300 \mu\text{F cm}^{-2}$  de acuerdo con las mediciones por espectroscopía de impedancia electroquímica.

### Introducción

En la última década, los nanotubos de carbono (CNTs) han experimentado importantes avances gracias a sus sobresalientes propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas, lo que ha impulsado su aplicación en áreas como sensores de gases, celdas de combustible y medicina. Un factor determinante en su crecimiento es el catalizador, siendo los metales como hierro, níquel y cobalto los más comúnmente empleados. En particular, el ferroceno ha mostrado resultados prometedores como precursor de hierro. Sin embargo, se ha observado que el uso de altas concentraciones de catalizador puede generar residuos de nanopartículas metálicas, las cuales afectan negativamente el desempeño de los CNTs en ciertas aplicaciones. Para mitigar estos efectos, se recurre a tratamientos oxidativos que no solo eliminan dichas impurezas, sino que también introducen grupos funcionales en la superficie de los CNTs, aumentando así la cantidad de sitios activos y, por ende, su capacitancia. Por otro lado, se ha demostrado que el empleo de bajas concentraciones de catalizador (0.5 wt %) [1,2] o incluso



menores, favorece la formación de estructuras más cristalinas y con menos impurezas [3]. No obstante, el crecimiento de CNTs utilizando concentraciones de ferroceno inferiores a 0.1 wt % aún no ha sido explorado en detalle. Además, un aspecto relevante en el diseño de CNTs para aplicaciones electroquímicas ha sido la incorporación de heteroátomos en su estructura. El dopaje con nitrógeno, en particular, induce defectos que incrementan el área superficial y la densidad de sitios activos, lo que mejora significativamente su actividad electroquímica. A pesar de estos beneficios, los mecanismos de crecimiento de los CNTs dopados con nitrógeno (N-CNTs) han sido poco estudiados [1,4].

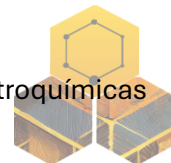
Este trabajo demuestra que es posible sintetizar N-CNTs multipared usando concentraciones muy bajas de ferroceno, evitando tratamientos agresivos de purificación y obteniendo una alta capacitancia areal ( $307 \mu\text{F cm}^{-2}$ ) sin necesidad de funcionalización adicional. Además, se ofrece un análisis detallado del mecanismo de crecimiento bajo estas condiciones, mostrando que el dopaje con nitrógeno influye directamente en los procesos electroquímicos del material.

### Metodología

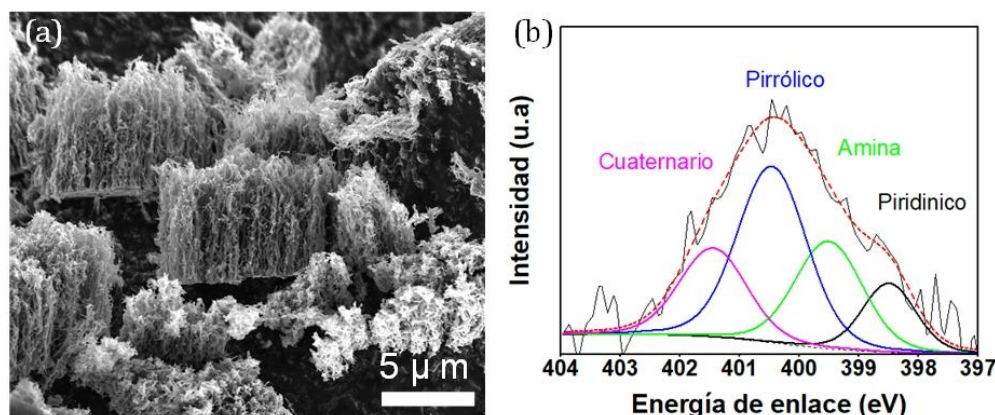
Los nanotubos de carbono multipared dopados con nitrógeno (N-MWCNTs) se sintetizaron mediante deposición química de vapor asistido por aerosol. Se utilizó un tubo de cuarzo de 90 cm de longitud y 2.54 cm de diámetro interno, colocado dentro de un horno tubular Thermolyne. La solución precursora, compuesta por ferroceno (0.05 % p/p) como catalizador y bencilamina (95.95 % p/p) como fuente de carbono y nitrógeno, fue nebulizada con un generador ultrasónico (Pyrosol). La síntesis se llevó a cabo durante 30 minutos, variando dos temperaturas (800 y 850 °C) y dos flujos de gas portador (3.0 y 3.6 L/min). Se obtuvieron cuatro muestras que permitieron analizar el efecto de estos parámetros sobre el crecimiento y propiedades de los nanotubos. Los N-MWCNTs sintetizados a 800° C con flujos de 3.0 y 3.6 l min<sup>-1</sup> fueron etiquetados como S1 y S2, respectivamente. Mientras que las muestras a 850° C con flujos de 3.0 y 3.6 l min<sup>-1</sup> fueron etiquetados como S3 y S4, respectivamente.

### Resultados y discusión

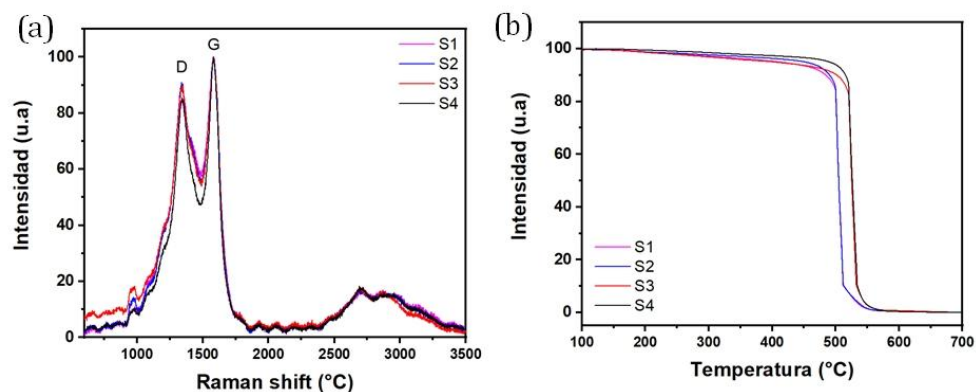
Las imágenes por microscopía electrónica de barrido confirmaron la obtención de CNTs, la morfología y diámetros externos dependen significativamente del flujo de gas portador y la temperatura de síntesis. A través de microscopía electrónica de barrido, se observó que el aumento del flujo de gas provoca nanotubos más gruesos, con mayor rugosidad superficial, lo cual sugiere un crecimiento más rápido y la redeposición de carbono sobre nanotubos ya formados. La microscopía electrónica de transmisión confirmó la presencia de nanotubos tipo bambú y estructuras concéntricas, con distancias interplanares que aumentan hacia las zonas externas, indicando desorden estructural. El aumento del flujo y temperatura favoreció la formación de más capas, estructuras rugosas y bucles superficiales, atribuidos a la incorporación de nitrógeno. El análisis por difracción de rayos X reveló una señal principal atribuida al plano (002) del grafito, por otra parte, señales débiles de Fe<sub>3</sub>C también fueron observadas. Los análisis térmicos mostraron tres etapas de pérdida de masa, asociadas a la oxidación, funcionalización y dopaje de los N-MWCNTs. Las muestras sintetizadas a mayor temperatura (S3 y S4) mostraron mayor estabilidad térmica, alcanzando una temperatura máxima de oxidación de 523 °C, en comparación con 503 °C para S1 y S2. Esto se relaciona con el porcentaje de dopaje y funcionalización. La baja cantidad de residuos inorgánicos sugiere una alta pureza de carbono en todas las muestras. La espectroscopía Raman evidenció la presencia de bandas D y G características de los nanotubos de carbono, además de una banda 2D ancha, lo cual indica desorden grafitico. La relación ID/IG aumentó con el flujo en la



muestra S2, reflejando más defectos, y disminuyó en S4, lo que sugiere cierta reorganización estructural. La deconvolución de bandas reveló señales adicionales relacionadas con defectos, como funcionalización con grupos amina. La proporción ID/ID' indica que los defectos predominantes están relacionados con límites de grano y la presencia de bucles de grafeno. Los análisis por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) confirmaron el dopaje con nitrógeno, observando señales de C1s, N1s y O1s. La mayor cantidad de nitrógeno se detectó en la muestra S1 (3.16 %), lo que sugiere que bajas temperaturas y menor flujo favorecen su incorporación.



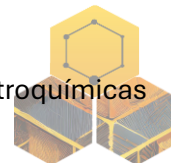
**Figura 1.** Imagen SEM de la muestra S1 donde se confirma la obtención de nanotubos de carbono, (b) XPS de alta resolución donde se confirma el dopaje con nitrógeno.



**Figura 2.** (a) Espectros Raman donde se observan las bandas principales G y D, y (b) análisis termogravimétrico de las muestras S1, S2, S3 y S4.

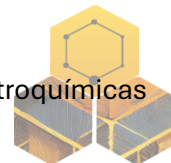
### Agradecimientos

EMS y FLU CONACYT-MÉXICO, Beca FORDECYT 156446. LINAN e IPICYT de San Luis Potosí, México, por las instalaciones de caracterización, y a la Mtra. Beatriz A. Rivera-Escoto, la Mtra. Ana Iris Peña-Maldonado y el Dr. Héctor G. Silva-Pereyra por su asistencia técnica. SECIHTI a través del proyecto CBF2023-2024-4119 (Ciencias Básicas y de Frontera). Agradecemos a la Universidad Tecnológica de Yachay por el acceso a sus equipos XPS, Raman y TGA, que contribuyeron significativamente al éxito de esta investigación.



### Referencias

- [1] Kumar, M., & Ando, Y. (2010). Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 10(6), 3739-3758.
- [2] Danilyuk, A. L., et al. (2015). Manifestation of coherent magnetic anisotropy in a carbon nanotube matrix with low ferromagnetic nanoparticle content. *New Journal of Physics*, 17(2), 023073.
- [3] Charon, E., et al. (2021). One-step synthesis of highly pure and well-crystallized vertically aligned carbon nanotubes. *Carbon* 173, 758–768
- [4] Cao, B., et al. (2021). Tailoring the d-band center of N-doped carbon nanotube arrays with Co<sub>4</sub>N nanoparticles and single-atom Co for a superior hydrogen evolution reaction. *NPG Asia Materials*, 13(1), 1-14., 173, 758-768.



## Modificación estructural del óxido de grafeno dopado con flúor: impacto en la conductividad eléctrica

Hassani Lizbeth Camargo Carmona<sup>\*</sup>, Sofía Magdalena Vega Díaz<sup>\*</sup>, Ferdinando Tristán<sup>\*</sup>, David Meneses Rodríguez<sup>\*\*</sup>

<sup>\*</sup> Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Celaya, Ingeniería Química, Avenida Tecnológico esq., A. García Cubas #600 Pt, CP 38010, Celaya, Guanajuato, México.

<sup>\*\*</sup> Cátedras-CONACYT CINVESTAV – Mérida Km 6, Carretera Antigua a Progreso, Cordemex, CP 97310, Mérida, Yucatán, México

<sup>\*\*\*</sup>Autor de correspondencia. Tel. 52 461 6117575. E-mail: sofia.vega@iqcelaya.itc.mx, sofia.mvega@gmail.com (Sofía M Vega Díaz)

**Palabras Clave:** óxido de grafeno, dopaje, flúor.

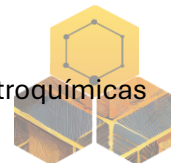
En la actualidad, los materiales a base de carbono son de gran interés debido a sus propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas, entre otras, su amplio campo de aplicación, así como su biocompatibilidad y escalabilidad. Algunos de estos materiales son el óxido de grafeno (GO), el cual destaca por sus aplicaciones y la posibilidad de modificar su química superficial. Algunas de estas aplicaciones, como las son sus aplicaciones eléctricas, se ven afectada por la presencia de los grupos funcionales en su superficie. Para mejorar la conductividad del GO se tiene la alternativa de dopar el material con algún elemento para lograr la sustitución de átomos en la red o la ocupación de vacancias. En el presente trabajo se describe la síntesis de óxido de grafeno dopado con flúor para el mejoramiento de la conductividad eléctrica. El material fue caracterizado por FTIR y XPS, las espectroscopías corroboraron la incorporación de flúor en la red del óxido de grafeno.

### Introducción

Los nanomateriales vienen del prefijo griego nano, que significa "enano", y hace referencia a un factor de  $10^{-9}$ , es decir, una milmillonésima parte. Un nanomaterial, entonces, se refiere a materiales que tienen al menos una de sus dimensiones en la escala nanométrica (nm). Lo nano es de gran interés en los últimos años debido a que se pueden obtener propiedades diferentes a esta escala en comparación con partículas más grandes. Los nanomateriales pueden clasificarse según su dimensionalidad: cerodimensionales (0D) (fulerenos, nanopartículas de Au y Ag, etc.); unidimensionales (1D) (nanofibras, nanotubos, etc.); bidimensionales (2D) (nanocapas, nanorrecubrimientos, etc.); y tridimensionales (3D) (policristales, materiales nanoestructurados, etc.)<sup>1-3</sup>.

Un ejemplo de nanomaterial 2D es el grafeno, el cual consiste en una lámina de átomos de carbono  $sp^2$  en una disposición hexagonal. El grafeno es destacable debido a sus excelentes propiedades electrónicas, térmicas y mecánicas. En aplicaciones eléctricas, destacan usos como baterías<sup>4</sup>, sensores y circuitos electrónicos<sup>5</sup>, entre otros<sup>6</sup>. Aunque existen diferentes métodos para obtener grafeno, aún no es posible producirlo a gran escala. Por ello, en ocasiones se recurre al óxido de grafeno, que puede fabricarse en grandes cantidades y a bajo costo en comparación con el grafeno<sup>7</sup>.

El óxido de grafeno (GO) consiste en una red de átomos de carbono  $sp^2$  con un patrón hexagonal similar al del grafeno, pero esta presenta una variedad de grupos funcionales oxigenados reactivos: cetonas, carboxilos, epoxi, hidroxilos, etc<sup>7</sup>. Estos grupos funcionales



suelen entorpecer las propiedades de conductividad eléctrica, por lo que en ocasiones se recurre al dopaje, el cual consiste en la incorporación de átomos de otros elementos a la red cristalina del material (en este caso, del GO), dando lugar a la sustitución de átomos en la red o la ocupación de vacancias<sup>8-10</sup>.

En los últimos años, el óxido de grafeno dopado con halógenos (flúor (F), cloro (Cl), bromo (Br) y yodo (I)) ha despertado gran interés en aplicaciones electrónicas. Entre estos halógenos, el flúor muestra mayor estabilidad en el GO, posicionándose como la opción más prometedora para aplicaciones en el ámbito energético<sup>11</sup>. En el presente trabajo se desarrolló la síntesis de óxido de grafeno fluorado (FGO) mediante el método de Hummers modificado con el objetivo de mejorar su conductividad eléctrica y obtener un material con potenciales aplicaciones en dispositivos electrónicos<sup>12</sup>.

### **Materiales y métodos**

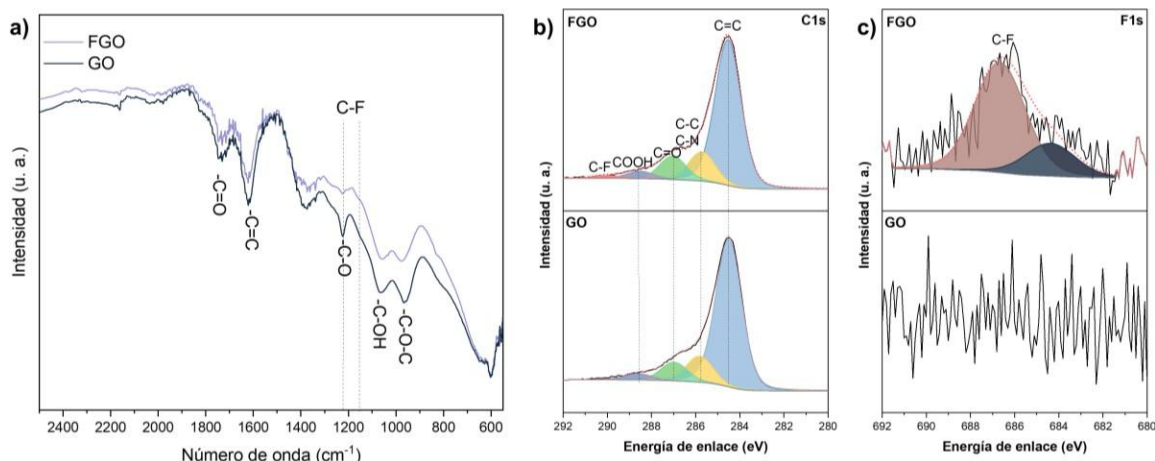
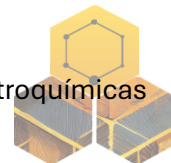
Todos los materiales fueron utilizados directamente sin ninguna purificación previa. Ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 98%), ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 85%), peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 30%) fueron adquiridos de Fermont. El permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ , 99%) fue obtenido de Sigma Aldrich mientras que el ácido fluorhídrico (HF, 51%) fue adquirido de Meyer. El Grafito fue adquirido de Asbury Carbons.

El grafito fue añadido a una mezcla ácida de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y HF (con proporción 9:1:2, respectivamente). La solución se dejó agitando hasta formar una mezcla homogénea. Posteriormente,  $\text{KMnO}_4$  en proporción 1:4.5 se agregó. La mezcla se mantuvo en constante agitación para agregar agua desionizada y  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Finalmente, el material fue lavado con agua desionizada hasta obtener un pH mayor o igual a 5, la muestra es nombrada como FGO. Con el objetivo de tener un análisis del dopaje, se repitió el experimento, pero esta vez sin usar HF (muestra nombrada como GO).

### **Resultados y discusión**

El material fue caracterizado por Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR). La Figura 1a muestra el espectro correspondiente al GO y FGO donde es posible observar el doble enlace C=C a  $1619\text{ cm}^{-1}$ . Igualmente, son visibles las bandas asociadas a algunos grupos funcionales oxigenados: C=O, C-O, C-OH y C-O-C, a  $1740\text{ cm}^{-1}$ ,  $1220\text{ cm}^{-1}$ ,  $1068\text{ cm}^{-1}$  y  $929\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente<sup>13</sup>. Adicional a los grupos funcionales es notable un ensanchamiento en las bandas alrededor de  $1200\text{ cm}^{-1}$ , lo cual puede ser atribuido a las bandas correspondientes al enlace C-F que se superponen<sup>14-15</sup>.

Para corroborar el dopaje del GO, se realizó la Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS). La Figura 1b presenta el espectro C1s de alta resolución, donde nuevamente son visibles los grupos funcionales característicos del material. Adicional a estos grupos, en la muestra FGO es visible el enlace C-F a 289 eV aproximadamente<sup>16</sup>. En la Figura 1c es posible observar el espectro F1s de alta resolución, como era de esperarse, en el GO no se tiene presente el elemento, mientras que en el FGO se tiene 0.36% de flúor, lo que confirma el dopaje del material.



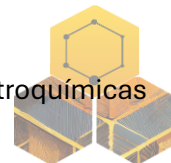
**Figura 1.** Análisis de GO y FGO a) FTIR, espectros b) C1s c) F1s de alta resolución.

### Agradecimientos

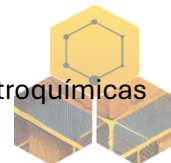
Este proyecto es apoyado por el TecNM proyecto 22079.25-P, así como la beca con CVU 1177507 y el proyecto 299044 del FONCICYT-CONAHCYT. El grafito fue adquirido de Asbury Carbons. Los análisis de rayos XPS se realizaron en el Laboratorio Nacional de Nano y Biomateriales (Financiado por FOMIX-Yucatán y CONACYT), CINVESTAV- IPN Unidad Mérida, agradecemos al Eng. Willian Cauich Ruiz por los espectros XPS.

### Referencias

- Zhang Y, Duan LF, Zhang Y, Wang J, Geng H, Zhang Q. Advances in Conceptual Electronic Nanodevices based on 0D and 1D Nanomaterials. *Nanomicro Lett.* 2013 Dec 30;6(1).
- Verma C, Berdimurodov E, Verma DK, Berdimuradov K, Alfantazi A, Hussain CM. 3D Nanomaterials: The future of industrial, biological, and environmental applications. *Inorg Chem Commun [Internet]*. 2023 Oct 1.
- Baig N. Two-dimensional nanomaterials: A critical review of recent progress, properties, applications, and future directions. *Compos Part A Appl Sci Manuf [Internet]*. 2023 Feb 1.
- Cai X, Lai L, Shen Z, Lin J. Graphene and graphene-based composites as Li-ion battery electrode materials and their application in full cells. *J Mater Chem A Mater.* 2017 Aug 1.
- Liu J,; Bao S,; Wang X, Duong Ngo H, Zhou G, Luo N, et al. Applications of Graphene-Based Materials in Sensors: A Review. *Micromachines* 2022, Vol 13, Page 184. 2022 Jan 26.
- Zhang F, Yang K, Liu G, Chen Y, Wang M, Li S, et al. Recent advances on graphene: Synthesis, properties and applications. *Compos Part A Appl Sci Manuf.* 2022 Sep 1.
- Smith AT, LaChance AM, Zeng S, Liu B, Sun L. Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites. *Nano Materials Science.* 2019 Mar 1;1(1):31–47.
- Wehling TO, Novoselov KS, Morozov S V., Vdovin EE, Katsnelson MI, Geim AK, et al. Molecular doping of graphene. *Nano Lett.* 2008 Jan;8(1):173–7.
- Kumar R, Sahoo S, Joanni E, Singh RK, Maegawa K, Tan WK, et al. Heteroatom doped graphene engineering for energy storage and conversion. *Materials Today.* 2020 Oct 1;39:47– 65.
- Yu W, Sisi L, Haiyan Y, Jie L. Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: A review. Vol. 10, *RSC Advances*. Royal Society of Chemistry; 2020. p. 15328–45.
- Tai XH, Hung WS, Yang TCK, Lai CW, Lee KM, Chen CY, et al. Fluorinated photoreduced graphene oxide with semi-ionic C–F bonds: An effective carbon based photocatalyst for the removal of volatile organic compounds. *Chemosphere.* 2024 Feb 1;349.



12. Thiruppathi AR, Sidhureddy B, Keeler W, Chen A. Facile one-pot synthesis of fluorinated graphene oxide for electrochemical sensing of heavy metal ions. *Electrochem commun.* 2017 Mar 1;76:42–6.
13. Piñeiro-García A, González-Alatorre G, Tristan F, Fierro-Gonzalez JC, Vega-Díaz SM. Simple preparation of reduced graphene oxide coatings for solid phase micro-extraction (SPME) of furfural to be detected by gas chromatography/mass spectrometry. *Mater Chem Phys.* 2018 Jul 1;213:556–61.
14. Chen L, Lei J, Wang F, Wang G, Feng H. Facile synthesis of graphene sheets from fluorinated graphite. *RSC Adv.* 2015;5(50):40148–53.
15. Zhu W, Wu C, Chang Y, Cheng H, Yu C. Solvent-free preparation of hydrophilic fluorinated graphene oxide modified with amino-groups. *Mater Lett.* 2019 Feb 15;237:1–4.
16. Min C, He Z, Song H, Liang H, Liu D, Dong C, et al. Fluorinated graphene oxide nanosheet: A highly efficient water-based lubricated additive. *Tribol Int.* 2019 Dec 1;140.



## Supercapacitores de carbón activado obtenido de lirio acuático

J. A. Ríos-González\*, C. E. Sánchez-Rodríguez\*, R. López-Sandoval\*

\*Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A. C. (IPICYT)

**Palabras Clave:** Carbón activado, activación química, supercapacitores.

Carbón activado (ACs) con buenas propiedades electroquímicas se obtuvo a partir del lirio acuático. La biomasa precursora fue carbonizada mediante calcinación a 300 °C en una atmósfera controlada. La impregnación del agente porogénico de la biomasa carbonizada fue realizada usando una solución KOH 2M en un sistema de reflujo. Con esta relación de molaridad y metodología se obtuvo un área superficial específica elevada de 1620 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> y, en consecuencia, se logró una alta capacitancia gravimétrica ( $C_g$ ) de 216 F g<sup>-1</sup> a 5 mV s<sup>-1</sup>. Con este material se obtuvo una densidad de potencia de 14.3 kW kg<sup>-1</sup> y una densidad de energía de 4.5 Wh kg<sup>-1</sup>.

### Introducción

Los supercapacitores (SCs) han surgido como alternativas prometedoras, generando un interés creciente debido a su capacidad distintiva para almacenar y liberar energía rápidamente con altas densidades de potencia y densidad. En diversas formas alotrópicas, como los nanotubos de carbono<sup>1</sup> y el grafeno<sup>1</sup>, el carbón ha ganado popularidad en los componentes de los electrodos, aunque su producción industrial es costosa e inaccesible. Por esta razón, se han buscado precursores de carbono más económicos para la síntesis de nanoestructuras de carbono que sirvan como electrodos en SCs, como las nanopartículas de carbono a partir de aceites comestibles<sup>2</sup>, la síntesis de esferas de carbono a partir de azúcares<sup>3</sup> o la obtención de carbón activado (AC) a partir de biomasa<sup>4</sup>.

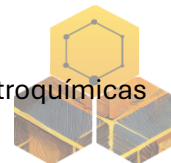
Diferentes residuos de biomasa se han utilizado para generar (AC), entre los que destacan el café usado, cáscara y fibras de coco, cáscaras de arroz y nuez, así como el uso de plantas marinas invasoras como algas y el sargazo. El lirio acuático (*eichhornia crassipes*) es una planta dañina que puede cubrir grandes superficies en presas, lagos y canales, afectando la fauna nativa y reduciendo el oxígeno en el agua. Esto potencia la descomposición anaeróbica, creando una barrera que limita la difusión de oxígeno desde la atmósfera hacia el agua, lo que favorece la generación de metano. Además, esta planta favorece la proliferación de mosquitos, vectores de enfermedades como el chikungunya, dengue y zika.

En este estudio, se reporta la obtención de carbón activado a partir del lirio acuático recolectado de la Presa San José, San Luis Potosí, México, para determinar su posible desempeño como supercapacitores.

### Materiales y métodos

#### *Síntesis de carbón activado y su activación química*

La biomasa fue secada en condiciones ambientales por 10 días y separadas en sus componentes tallo y hoja, los cuales fueron molidos y carbonizados en atmósfera controlada a 300 °C por 1h. La muestra carbonizada fue lavada con HCL al 5% por 20 h en agitación magnética y posteriormente lavadas con agua desionizada. El material carbonizado fue impregnado del agente porogénico. Para esto, 25 mg de biomasa carbonizada por 1 mL de solución KOH 2M fue utilizado en un sistema de reflujo a 100 °C durante 4h, dejando el sistema reposar por 20h. Posteriormente, la muestra fue filtrada y secada a 80 °C por 24h. Después, la



biomasa carbonizada + agente porogénico fue activada a 850 °C por 1h en una atmósfera de N<sub>2</sub>. Finalmente, se lavó con agua desionizada para remover compuestos de potasio remanentes y se secó a 80 °C durante toda la noche.

### **Caracterización del material**

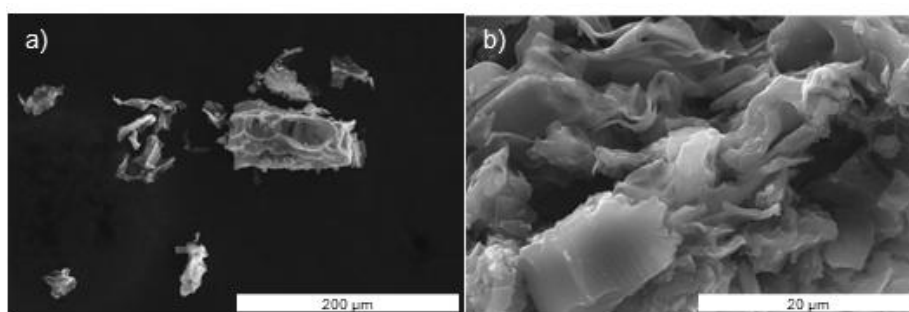
El microscopio electrónico de barrido (SEM) utilizado fue el FEI QUANTA 250 FEG con 20 kV. Para calcular el área superficial específica se utilizó el método BET mediante isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> usando el equipo Micromeritics ASAP 2020. Las mediciones electroquímicas se realizaron utilizando un potenciostato/galvanostato Bio-Logic y el software EC-Lab.

### **Fabricación de electrodos y mediciones electroquímicas**

El electrodo de trabajo de la muestra se fabricó mezclando el carbón activado obtenido y fluoruro de polivinilideno (PVDF) como aglutinante en una proporción de 8:2, utilizando dimetilformamida (DMF) como disolvente para obtener una tinta, la cual fue depositada en 1 cm<sup>2</sup> de carbón vítreo. Una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M fue utilizado como electrolito, utilizando un sistema de tres electrodos, con una malla de Pt como contraelectrodo y un electrodo de referencia de Ag/AgCl con KCl saturado. La caracterización por voltametría cíclica (CV) se realizó con tasas de barrido de 5, 10, 20, 30, 50 y 100 mV s<sup>-1</sup>.

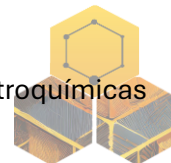
### **Resultados y discusión**

Después de la activación química de las muestras carbonizadas, la mezcla de hojas y tallos proporciona un carbón activado con mayor porosidad. Como se puede observar en la **Figura 1a**, las muestras carbonizadas después de 300 °C presentan baja porosidad en comparación con las muestras activadas con KOH (**Figura 1b**). Las muestras carbonizadas sin activar presentan una porosidad intrínseca debido a su naturaleza. Sin embargo, cuando estas son activadas químicamente con KOH, la porosidad aumenta debido a las diversas reacciones químicas que ocurren durante el proceso de activación. El potasio metálico (K) se vaporiza en condiciones estándar a temperaturas superiores a 758 °C [5]. Por lo tanto, una de las causas de la expansión de la red de carbono durante la activación química es la vaporación del K metálico intercalado entre las láminas de grafeno cuando se utilizan temperaturas superiores al punto de ebullición del K metálico en el proceso de activación, por lo que, a 850 °C, este proceso es llevado a cabo generando una gran porosidad en el material.

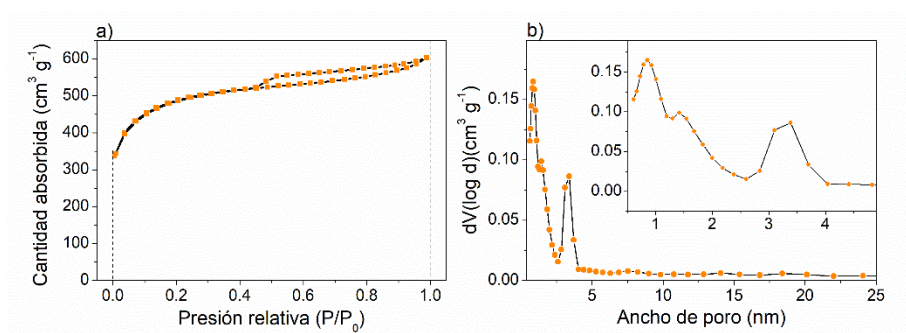


**Figura 3.** Imágenes SEM de las diferentes muestras. a) Lirio calcinado. En b) Carbón activado.

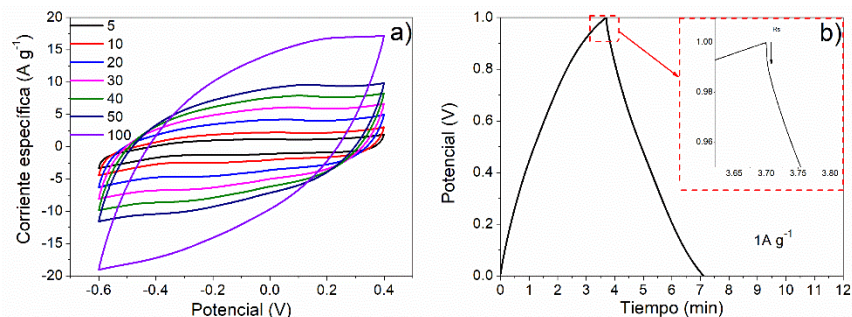
Usando la isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> en la muestra (**Figura 2a**), se observa que se presenta la isoterma de tipo I según la IUPAC, lo cual está relacionado con la presencia de microporosidad (< 2 nm), concordando con la distribución del tamaño de poro (**Figura 2b**) determinado con el método QSDFT, a partir de la isoterma de adsorción.



La **Figura 3a** muestra las mediciones de voltametría cíclica (CV) para todas las tasas de barrido de 5 a 100  $\text{mV s}^{-1}$ . La figura muestra una forma rectangular, típicas de los supercapacitores de doble capa eléctrica, con una ligera inclinación debido a la resistividad interna del material. Este comportamiento indica una combinación de capacitancia de doble capa y una contribución de pseudocapacitancia. Así mismo, la resistividad interna del material es posible visualizarlo en la caída de voltaje en la **Figura 3b** ( $R_s$ ), cuya medición se hizo mediante carga-descarga galvanostática a corriente constante (GCD) a  $1 \text{ A g}^{-1}$ . De los datos obtenidos de las mediciones de CV, se obtuvo una capacitancia de  $216 \text{ F g}^{-1}$ , lo cual es un excelente resultado compitiendo con resultados de otros materiales similares<sup>1-5</sup>.



**Figura 4.** Isothermas de  $\text{N}_2$  del carbón activado. (b) Distribución del tamaño de poro obtenida con el modelo QSDFT.



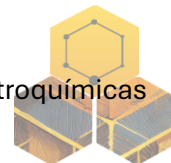
**Figura 5.** Caracterización electroquímica en el sistema de tres electrodos. a) CV b) GCD.

### Agradecimientos

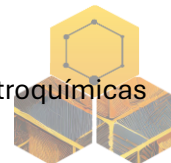
Los autores agradecen a la M. en C. Beatriz A. Rivera, M. en C. Ana I. Peña, Dra. Gladis J. Labrada, Dr. Ignacio G. Becerril y Dr. Héctor G. Silva por su asistencia técnica, así como al LINAN-IPICYT por brindar acceso a sus instalaciones. También agradecemos a María del Carmen Rocha por su apoyo técnico en la caracterización electroquímica, y a la M. en C. Brianda Gabriela Robledo Trujillo del Laboratorio de Nuevos Materiales y Catálisis Ambiental Heterogénea-IPICYT.

### Referencias

1. Fekri Aval, L.; Ghoranneviss M.; Behzadi Pour, G. (2018) High-performance supercapacitors based on the carbon nanotubes, graphene and graphite nanoparticles electrodes. *Heliyon*, **4** (11), e00862. DOI: 10.1016/j.heliyon.2018.e00862



2. Sanchez-Rodriguez, C.E.; Elisea-Espinoza, J.J.; Portillo-Rodríguez, B.; Reyes-Reyes M.; Lopez-Sandoval, R. (2024) Effect of temperature on the chemical activation of carbon nanospheres and their efficiency in supercapacitors. *Diamond Relat. Mater.*, **146**, 111213. DOI: 10.1016/j.diamond.2024.111213
3. Sanchez-Rodríguez, C.E.; Tovar-Martínez, E.; Lopez-Sandoval, R. (2024) Oxidative calcination-enhanced KOH activation of D-glucose-derived carbon spheres for high microporosity in supercapacitor electrodes. *Electrochim. Acta*, **507**, 145151. DOI: 10.1016/j.electacta.2024.145151
4. Jiang, G.; Arumugam Senthil, R.; Sun, Y.; Rajesh Kumar, T.; Pan, J. (2022) Recent progress on porous carbon and its derivatives from plants as advanced electrode materials for supercapacitors, *J. Power Sources*, **520**, 230886. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2021.230886
5. Guo, F.; Jia, X.; Liang, S.; Jiang, X.; Peng, K.; Qian, L. (2019) Design and synthesis of highly porous activated carbons from sargassum as advanced electrode materials for supercapacitors. *J. Electrochem. Soc.* **166** (14), A3109. DOI: 10.1149/2.0191914jes



## Electodepósito de Ni-Co sobre un electrodo de carbono vítreo para la oxidación de urea

**N. Sánchez Piñon, D. Hernández Pérez, J. Aldana González, M. Romero Romo, M. Palomar Pardavé**

\* Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Materiales, Av. San Pablo 420 Col. Nueva el Rosario, CP 02128, Ciudad de México

**Palabras Clave:** DES, carbono vítreo, urea.

En el presente trabajo se estudió la oxidación electroquímica de urea utilizando un electrodo de carbono vítreo (GCE) modificado con un depósito metálico de la aleación Ni-Co obtenida utilizando como medio electrolítico un disolvente eutéctico profundo (DES) formado por cloruro de colina y etilenglicol (ethaline). La electro-oxidación de urea se llevó a cabo empleando una solución de Urea 0.33 M en KOH 1 M empleando los electrocatalizadores a base de la aleación Ni-Co obtenida sobre el GCE. La evaluación catalítica de la electro-oxidación de urea se llevó a cabo empleando pruebas electroquímicas de voltamperometría lineal (VL) y VC.

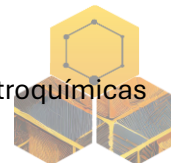
### Introducción

La urea ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) es naturalmente encontrada en la orina y presenta características tales como: alta densidad de energía, estabilidad, biodegradabilidad, nula inflamabilidad, nula toxicidad. Debido a lo anterior, la urea ha sido propuesta como un medio en la producción de hidrógeno a través de electrolisis<sup>1,2</sup>. Debido al uso elevado de este compuesto su desecho ha generado un problema ya que llega a ingresar al medio ambiente con las aguas residuales de las plantas de producción<sup>3</sup>.

De aquí surge la necesidad de encontrar métodos para lograr remover la urea. En la actualidad existe una gran cantidad de métodos en los cuales se destaca la hidrólisis con una efectividad hasta del 94%, sin embargo, su aplicación a nivel industrial se ve afectada por la elevada temperatura y presión a la cual el método se desarrolla. Un método más directo es el electroquímico<sup>4</sup>. Se ha estudiado la oxidación electroquímica para la eliminación de contaminantes tóxicos orgánicos y no biodegradables<sup>5</sup>. Este método de electro-oxidación consiste en llevar a cabo la oxidación utilizando energía eléctrica y electrodos especiales a base de carbono.

### Materiales y métodos

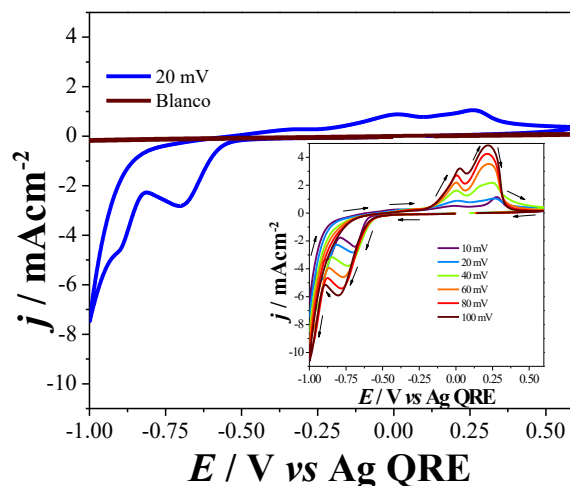
El disolvente eutéctico profundo (DES) se formó mezclando cloruro de colina y etilenglicol en una relación molar 1:2, dicha mezcla se mantuvo en agitación constante por un tiempo de 4 horas hasta formar un líquido transparente. Posteriormente se agregó a dicho DES una concentración de 50 mM de  $\text{NiCl}_2$  (cloruro de níquel) y  $\text{CoCl}_2$  (cloruro de cobalto). La caracterización electroquímica se realizó en una celda de tres electrodos donde el electrodo de trabajo corresponde al carbono vítreo, un alambre de plata como pseudo referencia y grafito como auxiliar. Con las técnicas de voltamperometría y cronoamperometría se determinaron los potenciales de reducción de las especies y el depósito de la aleación sobre el sustrato respectivamente, los anteriores estudios se trabajaron a 70°C.



Para la oxidación de urea se preparó una solución con 0.33 M de urea y 1 M de KOH en agua desionizada, se utilizó el electrodo de carbono vítreo modificado con la aleación Ni-Co obtenido mediante el pulso de potencial de 0.76 V por 360 segundos.

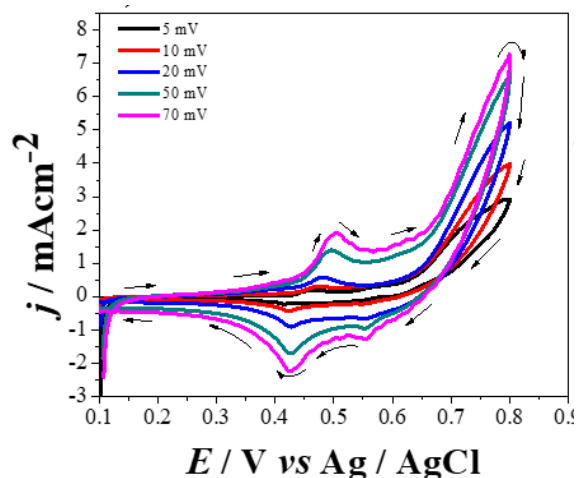
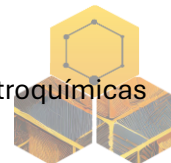
### Resultados y discusión

La Figura 1, muestra una comparación de los voltamogramas a  $20 \text{ mVs}^{-1}$  a  $70^\circ\text{C}$  del blanco ethaline y el sistema GCE/ Ni-Co en ethaline, donde se observa la formación de un pico en la zona catódica relacionada a la reducción de las especies sobre la superficie del sustrato y posteriormente en la inversión del barrido la formación de dos picos de oxidación relacionados a las especies previamente reducidas. Además, se puede observar en la imagen insertada que la velocidad de barrido tiene un efecto sobre la respuesta de la densidad de corriente, teniendo un aumento al aplicar una velocidad más rápida. Una vez determinada la zona de reducción de las especies metálicas sobre el carbono vítreo, se realizó un depósito mediante la técnica de cronoamperometría a un potencial de  $-0.76 \text{ V}$  por un tiempo de 360 segundos para realizar la oxidación de urea.



**Figura 1.** Comparativo de blanco con voltamograma del sistema GCE/ Ni-Co en ethaline a  $70^\circ\text{C}$  y una velocidad de  $20 \text{ mVs}^{-1}$  y familia de voltamogramas a diferentes velocidades de barrido (insert).

En la Figura 2, se observa el estudio mediante voltamperometría cíclica de la oxidación de la urea en 1 M de KOH utilizando el electrodo de carbono vítreo modificado con el depósito de la aleación Ni-Co, el estudio se realizó a diferentes velocidades de barrido llegando a tener un aumento en la densidad de corriente relacionado con la oxidación de la urea en potenciales de 0.5 V. Teniendo así una importante aplicación de estos sustratos de carbono para el soporte de especies metálicas que pueden tener como aplicación la remoción de compuestos contaminantes para el medio ambiente.



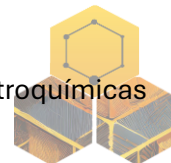
**Figura 2.** Voltamogramas de la electro-oxidación de Urea empleando un electrocatalizador de Ni-Co soportado en carbón vitreo a diferentes velocidades de barrido.

### Agradecimientos

Los autores externan su gratitud a la SECIHTI. A la UAM-Azc y al laboratorio de electroquímica e ingeniería de materiales (LIEIM) por la facilidad de material y equipos para realizar el proyecto.

### Referencias

1. J. G. Bocarando-chacón, A. Dector, D. Vargas-vázquez, J. M. Olivares-ramírez, and M. Diana (2020) Desarrollo y evaluación de una microcelda de combustible de urea que emplea ánodo de níquel / zeolita, *Rev. Nthe*, 28–35.
2. Y. Ma, C. Ma, Y. Wang, and K. Wang (2022) Advanced Nickel-Based Catalysts for Urea Oxidation Reaction: Challenges and Developments, *Catalysts*, 12, 337.
3. E. Urbańczyk, M. Sowa, and W. Simka (2016) Urea removal from aqueous solutions- a review, *J. Appl. Electrochem*, 46, 1011–1029.
4. A. D. Béjar (2020) Eliminación de nitrógeno de aguas residuales. Método electroquímico y alternativas convencionales.



## Electrodo de carbono vítreo modificado con neodimio para la cuantificación de adrenalina

**D. Hernández Pérez, N. Sánchez Piñon, J. Aldana González, S. Corona Avendaño  
M. Romero Romo, M. Palomar Pardavé**

\* Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Materiales, Av. San Pablo 420 Col. Nueva el Rosario, CP 02128, Ciudad de México

**Palabras Clave:** tierra rara, carbono vítreo, catecolamina.

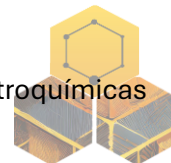
En el presente trabajo realizo el estudio de la cuantificación de adrenalina utilizando como electrodo de carbono vítreo (GCE), dicho electrodo se estudió adicionalmente con una modificación superficial con partículas de neodimio metálicas para determinar su probable uso como sensor electroquímico. Para la modificación se utilizó como electrolito un disolvente eutéctico profundo (DES) al cual se le adicionó una concentración de 20 mM de Nd(III), usando las técnicas electroquímicas de voltamperometría cíclica y cronoamperometría se caracterizó el sistema de Nd sobre el carbono vítreo a una temperatura de 70°C. Con dicho estudio se calculó los límites de detección (LOD) y cuantificación (LOQ) para cada sistema teniendo un LOD =  $2.70 \pm 0.25 \mu\text{M}$  y LOQ =  $4.20 \pm 0.13 \mu\text{M}$  para electrodo modificado, mientras que el GCE presentó un LOD =  $3.65 \pm 0.05 \mu\text{M}$  y LOQ =  $9.14 \pm 0.02 \mu\text{M}$

### Introducción

Los neurotransmisores juegan un papel fundamental en el funcionamiento del cuerpo humano, ya que son los encargados de realizar la transmisión de las señales entre las neuronas que se encuentran en el sistema nervioso central. La adrenalina es una de las principales hormonas secretadas por las glándulas suprarrenales las cuales desempeñan un papel crucial en la respuesta fisiológica al estrés del cuerpo humano. Por lo anterior, también se le ha dado el nombre de “hormona de lucha o huida”. Dentro de los métodos para identificación, cuantificación o determinación de estas moléculas o neurotransmisores, está la implementación de sensores electroquímicos mediante el uso de electrodos a base de carbono como lo pueden ser pasta de carbono<sup>1</sup>, carbono vítreo y también el uso de grafeno. Que adicionalmente se les realiza una modificación con metales o aleaciones para obtener sensores con mejores características, un ejemplo es el uso de neodimio (Nd) para la determinación de adrenalina<sup>2</sup>, así como el uso de cobalto para modificar un electrodo de carbono vítreo y también se han realizado estudios modificando con aleaciones como la de Co-Nd<sup>3</sup>.

### Materiales y métodos

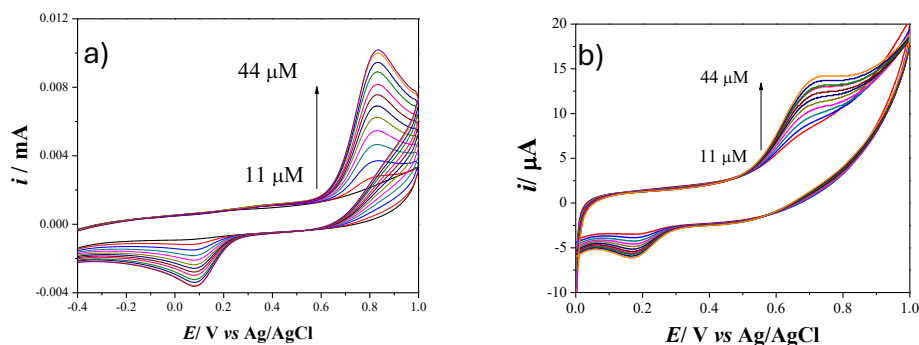
El disolvente eutéctico profundo (DES) se formó mezclando cloruro de colina y urea en una relación molar 1:2, dicha mezcla se mantuvo en agitación constante y bajo una temperatura de 90 °C por un tiempo de 24 horas hasta formar un líquido transparente. Posteriormente se agregó a dicho DES una concentración de 20 mM de NdCl<sub>3</sub> (cloruro de neodimio). La caracterización electroquímica se realizó en una celda de tres electrodos donde el electrodo de trabajo corresponde al carbono vítreo, un alambre de plata como pseudo referencia y grafito como auxiliar. Con las técnicas de voltamperometría y cronoamperometría se determinaron los potenciales de reducción de Nd sobre el sustrato respectivamente, los anteriores estudios se trabajaron a 70°C.



Para la cuantificación de adrenalina se utilizó una solución tampón (PBS) de fosfato a un pH 3 y se realizaron adiciones a partir de una solución madre con 0.1 mM de adrenalina para obtener parámetros analíticos como límite de detección y límite de cuantificación.

### Resultados y discusión

La Figura 1a muestra la familia de voltamperogramas cíclicos obtenidos mediante VC para el estudio de adrenalina empleando un electrodo de GCE sin modificar en una solución PBS a un pH 3, las concentraciones de estudio corresponden a 11-44  $\mu\text{M}$ , la respuesta de corriente aumenta respecto a la adición de concentraciones mayores. Además, es importante notar que la diferencia entre los potenciales de pico se encuentra alrededor de los 700 mV. Para la Figura 1b se muestra el estudio realizado con la modificación del sustrato mediante electrodeposición de Nd por 10 segundos y podemos observar que se agregaron las mismas concentraciones, pero el resultado de la corriente es mucho mayor, además que la diferencia de potenciales entre los picos de oxidación y reducción es menor, por lo que mejora el estudio de dicho compuesto.

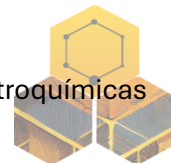


**Figura 1.** Familia de voltamperogramas cíclicos obtenidos en el sistema a) GCE y b) GCE/ 20 mM Nd, 0.1 mM AD a pH 3.

De la Figura 1 se pueden obtener una curva de calibración correspondiente a la intensidad de corriente del pico anódico en función de la concentración de adrenalina. Con una linealización de los datos experimentales obtenidos es posible determinar los parámetros de LOD y LOQ siguiendo la metodología descrita por la IUPAC, donde se menciona que el límite de detección corresponde al cociente de tres veces desviación estándar de las señales del blanco y la pendiente de la curva de calibración. Mientras que para el de cuantificación es el cociente de diez veces la desviación estándar de las señales del blanco y la pendiente de la curva de calibración. Teniendo dichos resultados tanto para el GCE como para el sistema de GCE/ Nd mostrados en la Tabla 1. Donde se puede observar que para ambos parámetros el valor disminuye, teniendo así resultados mejores al modificar el electrodo de carbono vítreo ya que los límites disminuyen.

**Tabla 1.** Comparativo de los resultados obtenidos a partir de los estudios por voltamperometría cíclica con el electrodo de GCE y GCE/ Nd para la adrenalina.

Electrodo	LOD/ $\mu\text{M}$	LOQ/ $\mu\text{M}$
GCE	$3.65 \pm 0.05$	$9.14 \pm 0.02$
GCE/ Nd 60 s	$2.70 \pm 0.25$	$4.27 \pm 0.13$

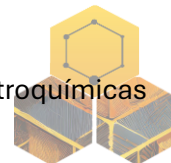


### Agradecimientos

Los autores externan su gratitud a la SECIHTI. A la UAM-Azc y al laboratorio de electroquímica e ingeniería de materiales (LIEIM) por la facilidad de material y equipos para realizar el proyecto.

### Referencias

1. S. Biswas, H. Naskar, S. Pradhan, Y. Wang, R. Bandyopadhyay, and P. Pramanik (2020) Simultaneous voltammetric determination of Adrenaline and Tyrosine in real samples by neodymium oxide nanoparticles grafted graphene, *Talanta*, **206**, 120176.
2. I. Š. Rončević, M. Buzuk, N. Vladislavić, and J. Dugeč (2025) Application of a cobalt(II) coordination complex in the electrochemical detection and quantification of adrenaline: Original scientific paper, *Journal of Electrochemical Science and Engineering*, 2828–2828.
3. S. Agrahari, A. K. Singh, R. K. Gautam, and I. Tiwari (2023) Voltammetric analysis of epinephrine using glassy carbon electrode modified with nanocomposite prepared from Co-Nd bimetallic nanoparticles, alumina nanoparticles and functionalized multiwalled carbon nanotubes, *Environ Sci Pollut Res Int*, **30**, 224866–124883.



## Recuperación electroquímica de Cu a partir de concentrados de mineral sulfurado empleando disolventes eutécticos profundos

**A. Sampayo-Garrido\***, **J. Aldana-González\***, **S. Rivera-Hernández\***, **A. Ezeta-Mejía\*\***, **M. Romero-Romo\***, **M. Palomar-Pardavé\***

\* Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Materiales, San Pablo 420, Col. Nueva El Rosario, Ciudad de México, C. P. 02128, Alcaldía Azcapotzalco, CDMX.

\*\* Departamento de Ingeniería Metalúrgica y Materiales, ESIQIE, Instituto Politécnico Nacional, UPALM, C.P. 07738, Ciudad de México.

**Palabras Clave:** Disolventes eutécticos profundos, electrodeposición, cobre.

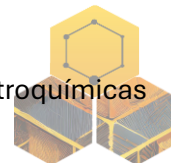
El presente estudio aborda la implementación de un esquema solvometalúrgico orientado a la recuperación de cobre (Cu) a partir de sulfuros, empleando Disolventes Eutécticos Profundos (DES) como medio lixivante y electrolítico. Una etapa clave de este trabajo consiste en la electrodeposición controlada del metal sobre electrodos de carbono vítreo, cuya superficie ofrece un soporte inerte y altamente reproducible para evaluar la nucleación y el crecimiento de los depósitos metálicos. Para ello, se recurrirá a técnicas electroquímicas como la Voltamperometría Cíclica (VC) y la Cronoamperometría (CA), con las que se establecerán los potenciales ( $E$ ) y densidades de corriente ( $i$ ) más favorables para la reducción del Cu (II) a Cu (0). Finalmente, los electrodepósitos de cobre obtenidos sobre el carbono vítreo serán evaluados en cuanto a su morfología, adherencia y composición elemental mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX).

### Introducción

El cobre es un metal estratégico con gran importancia industrial, tecnológica y económica. Su producción se realiza principalmente mediante procesos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos a partir de concentrados de sulfuros, incluyendo minerales complejos como cuprita, tenorita, enargita y azurita. México se ubica como el cuarto productor mundial, con Sonora aportando más del 85 % de la extracción nacional<sup>1</sup>. Debido a su relevancia, se han explorado lixiviantes más sostenibles; los líquidos iónicos (ILs) presentan limitaciones por costo y toxicidad, mientras que los Disolventes Eutécticos Profundos (DES) ofrecen menor impacto ambiental y se aplican, en síntesis, catálisis y electrodeposición, facilitando la recuperación de metales difíciles, como el cobalto de baterías de ion-litio<sup>2,3</sup>. Este proyecto aborda la extracción electroquímica de cobre a partir de sulfuros mediante DES, enfocándose en los mecanismos de nucleación y crecimiento metálico durante la electrodeposición.

### Metodología

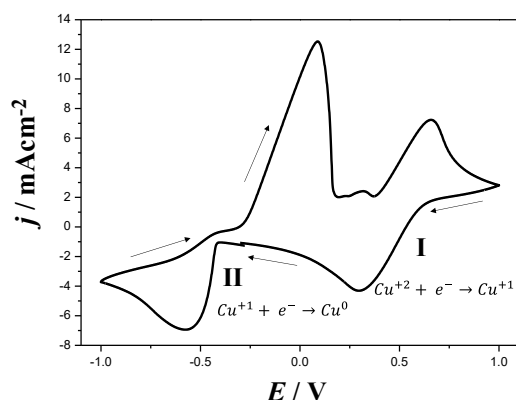
Se preparó el disolvente eutéctico profundo (DES) mezclando cloruro de colina y urea (1:2) a 70 °C durante 2 h hasta obtener una solución homogénea. El mineral pulverizado se incorporó al DES en relación sólido-líquido 1:10 a 90 °C con agitación y recirculación de enfriamiento para minimizar evaporación, variando los tiempos de reacción. Las pruebas electroquímicas se realizaron a 70 °C en celda de tres electrodos, utilizando electrodo de trabajo de carbono vítreo (GCE), referencia de plata y contraelectrodo de grafito, aplicando voltamperometría cíclica y cronoamperometría. Los transitorios potencioestáticos se analizaron mediante modelos de nucleación y crecimiento para estimar parámetros cinéticos. Finalmente, los



depósitos metálicos se caracterizaron por SEM y EDX para determinar morfología y composición elemental.

### Resultados

El voltamperograma cíclico sobre el electrodo de carbono vítreo (GCE) durante la lixiviación de sulfuro de cobre en relina (DES) a 70 °C mostró en la región catódica dos picos (0.3 V y -0.5 V) asociados a la reducción de cobre, y en la anódica dos picos (0.0 V y 0.7 V) correspondientes a la oxidación del cobre depositado, evidenciando nucleación y crecimiento metálico, figura 1. Se seleccionó la región catódica entre -0.4 V y -0.7 V y se aplicaron pulsos dobles de potencial según P. Sebastián *et al.*<sup>4</sup> para favorecer la reducción de especies metálicas.



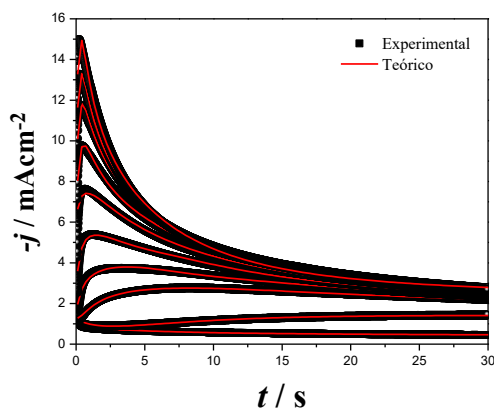
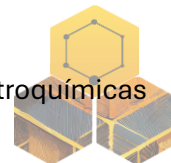
**Figura 1.** Voltamperometría cíclica a 20 mV/s en dirección catódica sobre el GCE en el licor de lixiviación del sulfuro de cobre en relina después de 72 h a 70 °C.

Los transitorios potenciostáticos sobre el GCE concordaron con el modelo teórico de Palomar-Pardavé *et al.*<sup>5</sup>, la cual estudia la nucleación y crecimiento tridimensional controlados por difusión, permitiendo extraer parámetros cinéticos de la electrodeposición mostrados en la Tabla 1. La caracterización SEM mostró depósitos cuasi-esféricos y uniformemente distribuidos tras aplicar -0.45 V durante 72 h, mientras que EDX confirmó la presencia de cobre, evidenciando la idoneidad del GCE como sustrato para estudiar nucleación y crecimiento del metal, Figura 3.

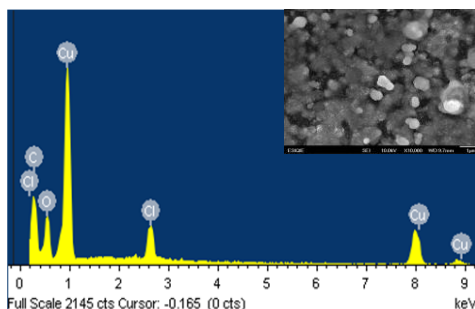
$$j(t) = \left( P_1 + P_4 t^{-\frac{1}{2}} \right) \left( 1 - \exp \left\{ -P_2 \left[ t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right] \right\} \right)$$

**Tabla 1.** Parámetros de los ajustes y datos cinéticos obtenidos a partir de los transitorios potenciostáticos de densidad de corriente experimentales a partir del licor de lixiviación del sulfuro de cobre en un intervalo de tiempo de 72 horas a 70 °C usando relina.

$-E / V$	$A / s^{-1}$	$10^{-6} N_0 / cm^{-2}$	$10^7 D / cm^2 s^{-1}$
<b>0.50</b>	2.95E+22	1.45 ± 0.12	4.37 ± 0.43
<b>0.54</b>	5.71E+25	2.19 ± 0.14	4.96 ± 0.57
<b>0.58</b>	1.41E+16	2.77 ± 0.16	5.61 ± 0.14
<b>0.62</b>	1.04E+15	3.37 ± 0.18	6.11 ± 0.18
<b>0.66</b>	1.04E+16	4.38 ± 0.18	6.02 ± 0.15
<b>0.70</b>	6.23E+16	5.33 ± 0.12	6.16 ± 0.24



**Figura 2.** Comparación de los transitorios potenciostáticos s de los ajustes obtenidos a partir de los transitorios potenciostáticos de densidad de corriente experimentales a partir del licor de lixiviación del sulfuro de cobre sulfurado en un intervalo de tiempo de 72 horas a 70°C usando relíne.



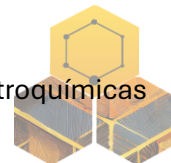
**Figura 3.** Imágenes por SEM y EDX obtenidas a -0.45 V en el sistema GC/relíne en el licor de lixiviación del sulfuro de cobre en un intervalo de tiempo de 72 horas a 70°C con electrones secundarios y a un aumento de 10,000X.

### Agradecimientos

AASG agradece a SECIHTI por la beca otorgada, al área de Ingeniería de Materiales de la Universidad Autónoma Metropolitana por el apoyo brindado, así como a sus asesores por la orientación y acompañamiento durante el desarrollo de este trabajo. JAG, SRH, AEM, MRR y MPP desean agradecer al SNI por la distinción de su membresía y el estipendio recibido.

### Referencias

1. Lane, D. J., Cook, N. J., Grano, S. R., & Ehrig, K. (2016). Selective leaching of penalty elements from copper concentrates: A review. *Minerals Engineering*, 98, 110-121.
2. Smith, E. L., Abbott, A. P., & Ryder, K. S. (2014). Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. *Chemical Reviews*, 21(114), 11060–11082. doi: 10.1021/cr300162p.
3. Aldana-González, J., et al. "Electrochemical Nucleation and Growth of Cobalt after Leaching Waste Lithium-Ion Batteries Using a Deep Eutectic Solvent." *Journal of The Electrochemical Society* 169.10 (2022): 102504.
4. Sebastián, P., Torralba, E., Vallés, E., Molina, A., & Gómez, E. (2015). Advances in copper electrodeposition in chloride excess. A theoretical and experimental approach. *Electrochimica Acta*, 164, 187-195.
5. Palomar-Pardavé, M., et al. "Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers: Reduction of protons during cobalt electrodeposition." *Electrochimica Acta* 50.24 (2005): 4736-4745



## Recuperación electroquímica de Ag a partir de concentrados de mineral sulfurado empleando disolventes eutécticos profundos

A. Sampayo-Garrido\*, J. Aldana-González\*, S. Rivera-Hernández\*, A. Ezeta-Mejía\*\*, M. Romero-Romo\*, M. Palomar-Pardavé\*

\* Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Materiales, San Pablo 420, Col. Nueva El Rosario, Ciudad de México, C. P. 02128, Alcaldía Azcapotzalco, CDMX.

\*\* Departamento de Ingeniería Metalúrgica y Materiales, ESIQIE, Instituto Politécnico Nacional, UPALM, C.P. 07738, Ciudad de México.

**Palabras Clave:** Disolventes eutécticos profundos, electrodeposición, plata.

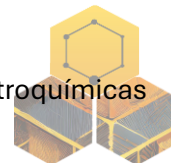
Esta investigación se centra en diseñar un proceso más sostenible para la recuperación de plata (Ag) a partir de sulfuros, empleando Disolventes Eutécticos Profundos (DES) como agente lixiviante. El enfoque contempla la electrorecuperación de plata metálica, utilizando técnicas electroquímicas como Voltamperometría Cíclica (VC) y Cronoamperometría (CA). Además, se analizarán los transitorios de densidad de corriente bajo condiciones potencioestáticas mediante modelos teóricos, con el fin de comprender los mecanismos cinéticos y termodinámicos involucrados en el proceso. Particularmente, se evaluará la formación de depósitos metálicos sobre carbono vítreo mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX), proporcionando información detallada sobre la morfología y composición de los depósitos.

### Introducción

La plata es un metal de gran relevancia por su versatilidad en conducción eléctrica, joyería y baterías de óxido de plata<sup>1</sup>. Se obtiene principalmente mediante procesos hidrometalúrgicos y pirometalúrgicos a partir de minerales sulfurados como argentita ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ), pirargirita ( $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ ), galena ( $\text{PbS}$ ) con contenido de plata y cerargirita ( $\text{AgCl}$ )<sup>2,3</sup>. México figura entre los principales productores mundiales, con Zacatecas, Durango y Guanajuato como los estados líderes<sup>2</sup>. Para optimizar la recuperación de plata y reducir el impacto ambiental de los lixiviantes tradicionales, se han explorado líquidos iónicos (ILs), aunque su costo y limitaciones prácticas restringen su uso<sup>4</sup>. Como alternativa, los Disolventes Eutécticos Profundos (DES) combinan componentes que generan un punto eutéctico más bajo, siendo eficaces, en síntesis, electrodeposición y catálisis, y permitiendo la recuperación de plata desde residuos como pilas desechadas<sup>1,4</sup>. El presente proyecto se enfoca en la extracción electroquímica de plata a partir de sulfuros utilizando DES, lo cual lo convierte en una alternativa de alto valor agregado.

### Metodología

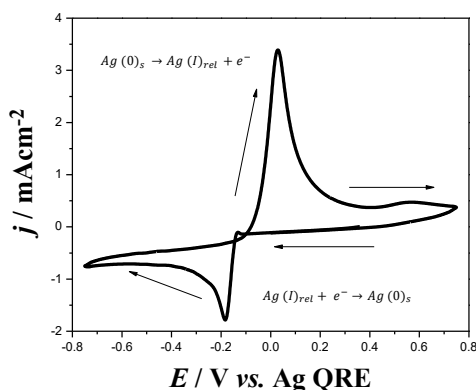
Se preparó el DES combinando etilenglicol y urea (relación molar 1:2), agitando la mezcla a 70 °C hasta obtener homogeneidad. Para la lixiviación, el polvo del mineral se incorporó al DES con una relación sólido-líquido de 1:10, manteniendo la mezcla a 90 °C con control de evaporación mediante recirculador. Los estudios electroquímicos se realizaron mediante voltamperometría cíclica (VC) y cronoamperometría (CA) en una celda de tres electrodos, destacando el electrodo de carbono vítreo (GCE) como electrodo de trabajo, con referencia de plata y contraelectrodo de grafito, a 70 °C. Los transitorios potencioestáticos de densidad de corriente se analizaron usando modelos de nucleación y crecimiento para obtener parámetros cinéticos como la densidad de sitios activos y la frecuencia de nucleación. Finalmente, los



depósitos metálicos se caracterizaron mediante SEM y EDX, evaluando morfología y composición elemental de los electrodepositos.

### Resultados

El voltamperograma cíclico registrado en el electrodo de carbono vítreo (GCE) durante la lixiviación de sulfuro de plata en DES a 70 °C muestra, en la región catódica, un pico alrededor de -0.2 V asociado a la reducción de plata en solución, mientras que en la región anódica aparece un pico cerca de 0.1 V, relacionado con la oxidación de la plata depositada durante los procesos de nucleación y crecimiento, Figura 1.



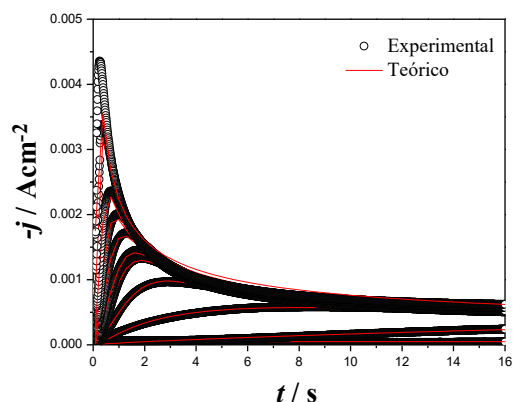
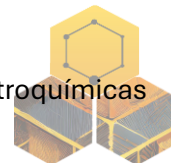
**Figura 1.** Voltamperometría cíclica a una velocidad de barrido de 20 mV/s en dirección catódica, sobre GCE en el licor de lixiviación del polvo del sulfuro de plata usando relíne después de 72 horas a 70°C.

Los transitorios potenciostáticos en la región catódica se analizaron usando el modelo de Palomar-Pardavé *et al.*<sup>5</sup>, que combina la nucleación y crecimiento tridimensional controlados por difusión con la reducción de protones, Figura 2. La densidad de corriente total se ajustó satisfactoriamente al modelo, permitiendo determinar parámetros cinéticos de la electrodeposición de plata sobre el GCE mostrados en la Tabla 1. La caracterización mediante SEM reveló una distribución uniforme de los núcleos metálicos, mientras que el análisis EDX confirmó la presencia de plata, Figura 3. Además, se destacó la eficacia del electrodo de carbono vítreo (GCE) como sustrato para la electrodeposición de metales, en este caso, la plata.

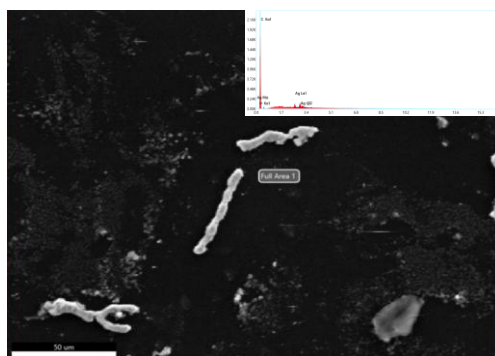
$$j(t) = \left( P_1 + P_4 t^{-\frac{1}{2}} \right) \left( 1 - \exp \left\{ -P_2 \left[ t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right] \right\} \right)$$

**Tabla 1.** Parámetros de los ajustes y datos cinéticos obtenidos a partir de los transitorios potenciostáticos de densidad de corriente experimentales sobre GCE en un lixiviado de sulfuro de plata usando ethaline después de 60 horas con ajustes del modelo de Palomar-Pardavé *et al.*

-E / V	A / s <sup>-1</sup>	10 <sup>-6</sup> No / cm <sup>-2</sup>	10 <sup>7</sup> D / cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
0.14	0.13± 0.04	0.30± 0.08	1.27± 0.08
0.16	0.29± 0.04	1.41± 0.04	1.52± 0.06
0.18	0.75± 0.02	2.23± 0.02	1.60± 0.02
0.2	0.98± 0.06	2.52± 0.03	1.76± 0.02
0.22	1.20± 0.02	2.74± 0.02	1.80± 0.01
0.24	1.27± 0.02	2.96± 0.03	1.82± 0.01



**Figura 2.** Transitorios potencioestáticos de densidad de corriente sobre GCE en un lixiviado de sulfuro de plata usando ethaline después de 60 horas con ajustes del modelo de Palomar-Pardavé *et al.*



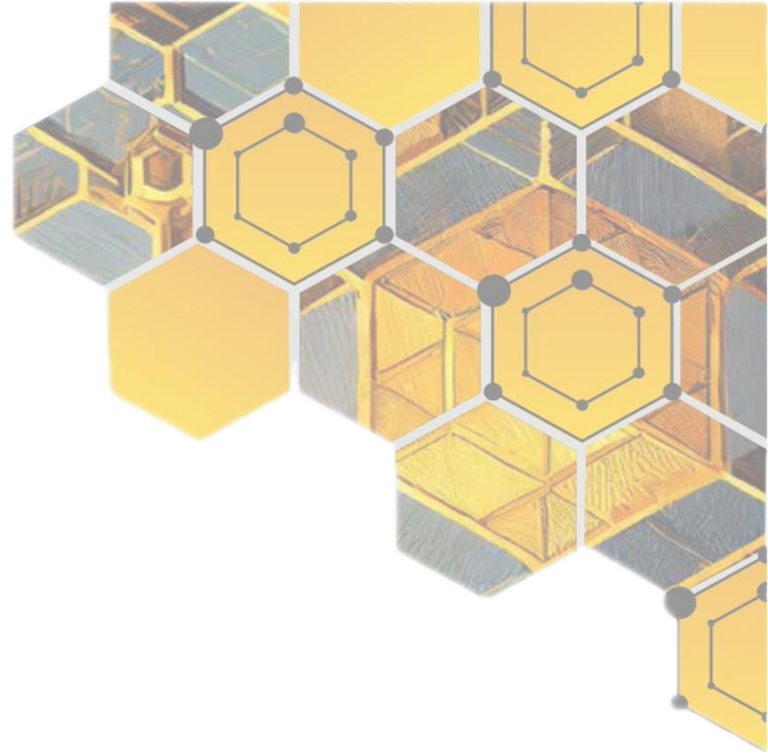
**Figura 3.** Imágenes por SEM y EDX obtenidas a  $-0.28$  V en el sistema GCE en el licor de lixiviación del sulfuro de plata en un intervalo de tiempo de 60 horas en ethaline con electrones secundarios.

### Agradecimientos

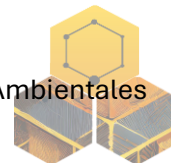
AASG agradece a SECIHTI por la beca otorgada, al área de Ingeniería de Materiales de la Universidad Autónoma Metropolitana por el apoyo brindado, así como a sus asesores por la orientación y acompañamiento durante el desarrollo de este trabajo. JAG, SRH, AEM, MRR y MPP desean agradecer al SNI por la distinción de su membresía y el estipendio recibido.

### Referencias

1. W. Sánchez-Ortiz *et al.*, "A Deep Eutectic Solvent as Leaching Agent and Electrolytic Bath for Silver Recovery from Spent Silver Oxide Batteries A Deep Eutectic Solvent as Leaching Agent and Electrolytic Bath for Silver Recovery from Spent Silver Oxide Batteries," vol. 168, 2021.
2. A. Kolodziejczak-Radzimska and T. Jesionowski, "Zinc oxide-from synthesis to application: A review," *Materials (Basel)*, vol. 7, no. 4, pp. 2833–2881, 2014.
3. I. Birloaga and F. Vegliò, "Overview on hydrometallurgical procedures for silver recovery from various wastes," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 2, pp. 2932–2938, 2018.
4. Smith, E. L., Abbott, A. P., & Ryder, K. S. (2014). Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. *Chemical Reviews*, 21(114), 11060–11082.
5. Palomar-Pardavé, M., *et al.* "Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers: Reduction of protons during cobalt electrodeposition." *Electrochimica Acta* 50.24 (2005): 4736-4745.



**Capítulo 3.**  
**Materiales de Carbono en Aplicaciones Ambientales**



## Carboxilación del óxido de grafeno asistida por ondas de ultrasonido para su posible aplicación en la eliminación toxinas urémicas

R. Castellanos Espinoza\*, B. L. España Sánchez\*\*, Minerva Guerra-Balcázar\*  
[minbalca@yahoo.mx](mailto:minbalca@yahoo.mx)

\*División de Investigación Y Posgrado, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Querétaro, C.P. 76010, Querétaro, México

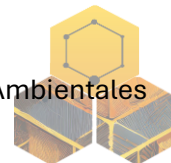
\*\*Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, Parque Tecnológico Querétaro, Sanfandila, Pedro Escobedo Querétaro, C.P. 76703, México.

**Palabras Clave:** Carboxilación, Ondas de ultrasonido, optimización.

En este trabajo de investigación se llevó a cabo la carboxilación de óxido de grafeno (GO), usando ácido cloroacético en un medio básico asistido con ondas de ultrasonido. Con el propósito de agregar la mayor cantidad posible de ácidos carboxílicos (-COOH) a la estructura del GO. Después de la funcionalización del GO se empleó la técnica de Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía Infrarroja por Transformada Fourier (FTIR) y Espectroscopía de Fotoelectrones emitidos con Rayos X (XPS). Los datos de DRX enseñaron un descenso notable en la distancia entre capas, pasando de 8.08 Å a 3.57 Å, y en el número de capas, fue de 11 a 4, lo que sugiere una exfoliación y desorden del material durante la funcionalización. El análisis FTIR mostró señales nuevas correspondientes a los enlaces del ácido carboxílico, mientras que el XPS afirmó que el incremento de los ácidos carboxílicos fue de un 5.6 % a 10.7 %. Estos cambios indican una funcionalización exitosa y abren la puerta a posibles aplicaciones biomédicas, especialmente en la eliminación de toxinas urémicas.

### Introducción

El óxido de grafeno (GO) ha adquirido gran relevancia gracias a su estructura bidimensional, elevada área superficial y a sus grupos oxigenados (hidróxido, epóxido y ácidos carboxílicos) en particular los ácidos carboxílicos. Sin embargo, en la estructura del GO, estos grupos se localizan principalmente en los bordes y en una proporción relativamente baja<sup>1</sup>. La incorporación de ácidos carboxílicos al plano basal del GO mejora notablemente su reactividad, dispersabilidad y capacidad de interacción con otras moléculas, lo que lo convierte en un material ideal para diversas aplicaciones. Entre estas destacan la fabricación de sensores electroquímicos, materiales compuestos con propiedades mecánicas y térmicas mejoradas, la adsorción de metales pesados en agua así como en aplicaciones biomédicas, como la bio-conjugación de proteínas<sup>2-4</sup>. Una estrategia común para la carboxilación del GO es su reacción con ácido cloroacético a un pH básico (NaOH)<sup>2</sup>. Sin embargo, este mecanismo de reacción tiene algunas limitaciones, como tiempos de respuesta largos y un bajo porcentaje de funcionalización. Para mejorar estas dificultades, se puede incorporar ondas de ultrasonido, ya que incrementan la temperatura de reacción, mejorando los tiempos y el grado de funcionalización<sup>5</sup>. Por lo antes mencionado, en el presente trabajo se ha funcionado el GO, empleando ácido cloroacético asistido con ondas de ultrasonido, mejorando los tiempos de reacción y el grado de funcionalización del GO-COOH, obteniendo un material óptimo para su posible aplicación en la eliminación de sustancias urémicas.



## Materiales y Métodos

### Materiales

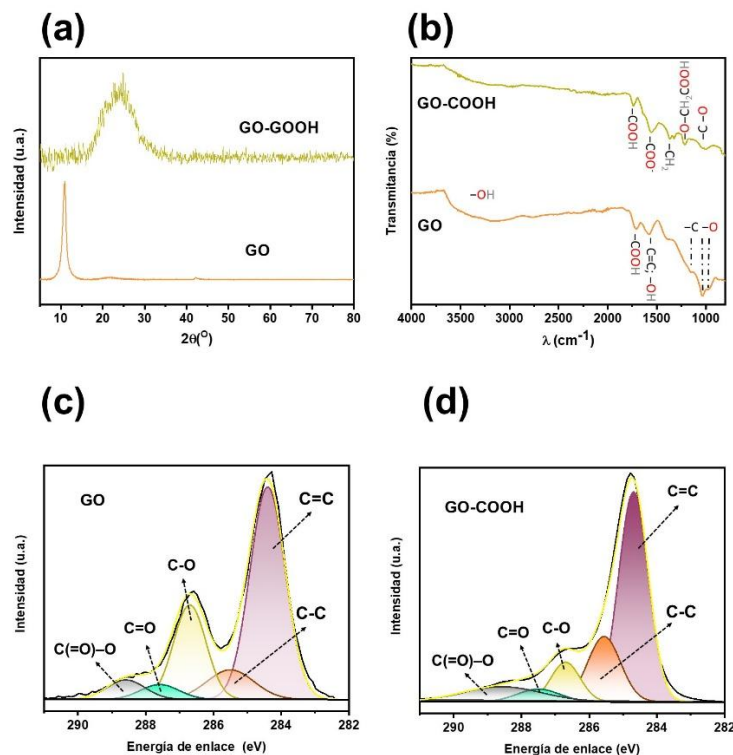
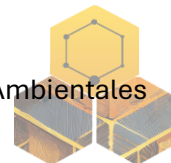
Para llevar a cabo la síntesis de óxido de grafeno y modificación se utilizaron: grafito exfoliado, permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ ), ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), ácido cloroacético ( $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ), hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ) y etanol ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ ).

### Métodos: Síntesis y funcionalización de óxido de grafeno

La síntesis de GO se realizó mediante el método de Hummers<sup>1</sup>. Para llevar a cabo la carboxilación del GO, inicialmente se preparó una solución de GO a una concentración de 2 mg/ml, la cual se dispersó en baño de ultrasonido durante 15 minutos. Transcurrido este tiempo, se añadieron 0.5 g de  $\text{NaOH}$  y se aplicó ultrasonido de punta durante 1 minuto, después se agregó 0.5 g de ácido cloroacético y se volvió a aplicar ultrasonido de punta por 2 minutos. Por último, el material obtenido se lavó con una mezcla agua: etanol y se secó a 80 °C para su posterior caracterización.

## Resultados y Discusión

El espectro de DRX del GO y GO-COOH muestran diferencias estructurales relevantes (**Figura 1a**). El GO presenta un pico en  $2\theta = 10.93^\circ$ , asociado al plano (001), con una distancia interlamilar de 8.08 Å, atribuida a la intercalación de grupos oxigenados. En cambio, el GO-COOH muestra un pico en  $2\theta = 24.88^\circ$ , correspondiente al plano (002), con una distancia reducida de 3.57 Å. Además, el número de capas disminuyó de 11 en el GO a solo 4 en el GO-COOH, lo que indica una exfoliación facilitada por las ondas de ultrasonido en presencia del ácido cloroacético a pH básico [5]. Estos cambios reflejan una modificación estructural importante que favorece la funcionalización de la superficie del material. El análisis por FTIR (**Figura 1b**) revela una transformación significativa de los grupos funcionales. En el GO se identifican bandas características de grupos hidroxilo, carbonilo, epóxidos y dominios gráfiticos. En el GO-COOH, en cambio, surgen nuevas bandas en 1740, 1361, 1328 y 1216  $\text{cm}^{-1}$ , atribuidas a los ácidos carboxílicos, así como a estructuras tipo  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ . La desaparición de la banda a 3360  $\text{cm}^{-1}$  ( $-\text{OH}$ ) y el ensanchamiento de la banda a 1012  $\text{cm}^{-1}$  indican la conversión de grupos oxigenados en ácidos carboxílicos, confirmando una carboxilación efectiva del plano basal del GO [2]. El XPS respalda estos hallazgos. En el espectro de C 1s del GO-COOH (**Figura 1d**) se observa un aumento en la señal correspondiente a grupos carboxílicos ( $\text{C(=O)-O}$ , 288.6 eV), que pasa de 5.6 % en el GO a 10.7 % tras la funcionalización. Al mismo tiempo, la señal de grupos epoxi e hidroxilo ( $\text{C-O}$ , 286.7 eV) disminuye de 23.1 % a 10.2 %, lo que indica una conversión parcial de estos grupos en grupos carboxilo (**Figura 1c** para el GO y **1d** para el GO-COOH). Este cambio confirma una reacción de sustitución nucleofílica entre el ácido cloroacético y los grupos oxigenados del GO, lo cual resulta en una funcionalización eficiente y en un aumento del contenido de grupos  $-\text{COOH}$  en la superficie del material. El aumento en la funcionalización resalta el potencial de este material para futuras aplicaciones biomédicas, especialmente en la adsorción de toxinas urémicas.



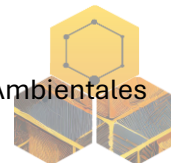
**Figura 1.** (a) Espectro de DRX del GO y el COOH, (b) espectro FTIR del GO y el COOH, deconvolución del C1s del (c) GO y el (d) GO-COOH.

### Agradecimientos

Agradecimientos a la UAQ, CIDETEQ y todas las personas que intervinieron en la elaboración de este trabajo.

### Referencias

1. R. Castellanos Espinoza, U. Sierra-Gómez, C. Magdaleno López, L. V González-Gutiérrez, B. Estela Castillo, G. Luna Bárcenas, E.A. Elizalde Peña, J.J. Pérez Bueno, S. Fernández Tavizón, B.L. España Sánchez, Zwitterion-decorated graphene oxide nanosheets with aliphatic amino acids under specific pH conditions, *Applied Surface Science*. 555 (2021) 149723. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149723>.
2. R. Imani, S.H. Emami, S. Faghihi, Nano-graphene oxide carboxylation for efficient bioconjugation applications: a quantitative optimization approach, *Journal of Nanoparticle Research*. 17 (2015) 88. <https://doi.org/10.1007/s11051-015-2888-6>.
3. W. Yang, M. Cao, Study on the difference in adsorption performance of graphene oxide and carboxylated graphene oxide for Cu(II), Pb(II) respectively and mechanism analysis, *Diamond and Related Materials*. 129 (2022) 109332. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.109332>.
4. L. Zhao, S.-T. Yang, S. Feng, Q. Ma, X. Peng, D. Wu, Preparation and Application of Carboxylated Graphene Oxide Sponge in Dye Removal, *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 14 (2017). <https://doi.org/10.3390/ijerph14111301>.
5. R. Castellanos-Espinoza, B.L. España-Sánchez, A. Badillo-Ortíz, J.A. Vélez-Ixta, C. Rodríguez-González, G. Luna-Bárcenas, M. Guerra-Balcázar, Green reduction of graphene oxide induced by combined basic amino acids and ultrasound cavitation, *Diamond and Related Materials*. 153 (2025) 112060. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.diamond.2025.112060>.



## Optimización de las características de biocarbón derivado de la semilla de guayaba para la remoción de sulfatos del agua

**T.M., Martínez-López\*, V., Hernández-Montoya\*, A.A., Acosta-Herrera\***

\*TecNM, Instituto Tecnológico de Aguascalientes, Av. Adolfo López Mateos No. 1801 Ote., C. P. 20256, Aguascalientes, Ags., México.

**Palabras Clave:** Adsorción, biocarbón, sulfatos.

La sobreexplotación de los acuíferos en Aguascalientes ha provocado un deterioro progresivo de la calidad del agua subterránea, registrándose concentraciones elevadas de aniones como los sulfatos, los cuales superan los límites establecidos por la normativa mexicana. En este contexto, el presente estudio evalúa el uso de biocarbón derivado de semilla de guayaba (*Psidium guajava*) modificado con cloruro de potasio (KCl) para la remoción de sulfatos del agua empleando sistemas en lote. La síntesis del biocarbón se llevó a cabo bajo condiciones controladas de carbonización y modificación, optimizadas mediante un diseño experimental tipo Taguchi (matriz L9). Las cantidades adsorbidas fueron evaluadas en solución sintética y en muestras reales de agua de pozo, alcanzando un valor máximo de 31.64 mg/g en condiciones ideales. Aunque la eficiencia disminuyó en agua real por la competencia iónica, el material mostró un desempeño prometedor como alternativa accesible y sostenible para la remediación de aguas subterráneas contaminadas, promoviendo además el aprovechamiento de residuos agroindustriales.

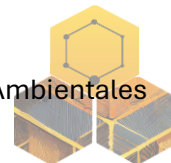
### Introducción

La contaminación del agua subterránea en Aguascalientes representa un problema crítico debido a la sobreexplotación de los acuíferos y a la creciente actividad antropogénica. Específicamente, altas concentraciones de sulfatos han sido detectadas en pozos de abastecimiento, superando el límite de concentración (400 mg/L), establecido en la norma oficial mexicana NOM-127-SSA1-2021 [1]. Estas condiciones afectan la potabilidad del agua y representan riesgos gastrointestinales, especialmente en grupos vulnerables [2]. En este contexto, el método de la adsorción con materiales de origen lignocelulósico ha mostrado ser una estrategia prometedora para la remoción de contaminantes iónicos [3]. En particular, los biocarbones modificados con sales como KCl presentan una mejor afinidad hacia aniones como  $\text{SO}_4^{2-}$  debido al ajuste de sus propiedades superficiales y su carga eléctrica [4,5]. Este estudio se centra en la evaluación de un biocarbón derivado de semilla de guayaba modificado con KCl para la remoción de sulfatos en solución sintética y agua de pozo.

### Materiales y Métodos

Se emplearon semillas de guayaba como precursor en la síntesis de biocarbón, las cuales fueron lavadas, secadas y trituradas, para posteriormente ser sometidas a un proceso de modificación y finalmente, una carbonización en un horno de microondas. Las condiciones experimentales empleadas en la modificación y carbonización se citan en la Tabla 1, donde los factores estudiados fueron: Concentración de KCl, velocidad de calentamiento, temperatura y tiempo de residencia.

Por otro lado, los estudios de adsorción se llevaron a cabo en sistema en lote a 30 °C empleando una relación masa-volumen de 8 g/L y utilizando soluciones de sulfato de 100 mg/L y muestras de agua de tres pozos del municipio de Aguascalientes. La concentración de



sulfatos se cuantificó mediante espectrofotometría UV-Vis con un Espectrofotómetro HACH DR/4000.

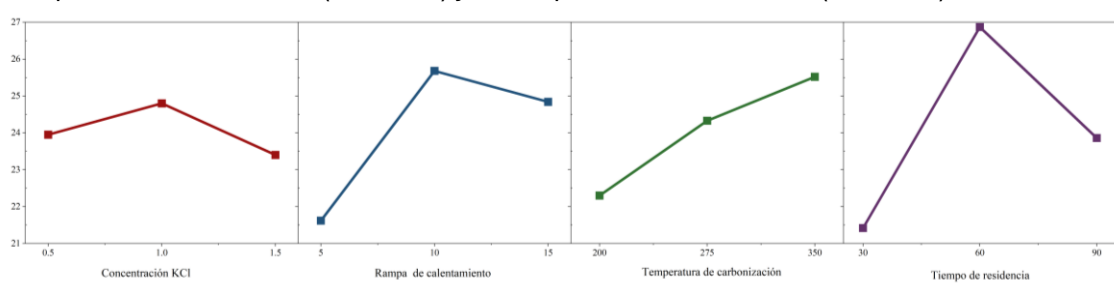
### Resultados y Discusión

La Tabla 1 presenta la matriz ortogonal L9 empleada para estudiar el efecto de cuatro factores en la síntesis del biocarbón: concentración de KCl (A), velocidad de calentamiento (B), temperatura de carbonización (C) y tiempo de residencia (D), cada uno con tres niveles. El objetivo fue maximizar la capacidad de adsorción de sulfatos ( $q$ , mg/g) y se puede observar que, entre las nueve combinaciones evaluadas, la muestra 2 (0.5 M, 10 °C/min, 275 °C, 60 min) mostró la mayor cantidad adsorbida (27.17 mg/g). En contraste, la muestra 1 (0.5 M, 5 °C/min, 200 °C, 30 min) tuvo el valor más bajo (7.20 mg/g), lo que sugiere que temperaturas y tiempos de residencia bajos no favorecen las propiedades finales del biocarbón para la remoción de sulfatos del agua. En general, los resultados reflejan que no existe un solo factor dominante, sino una combinación óptima de factores y niveles que permite obtener un biocarbón con mayor afinidad hacia los sulfatos.

**Tabla 1.** Matriz L9 empleada en la síntesis de biocarbones a partir de semilla de guayaba modificada con KCl para la remoción de sulfatos del agua

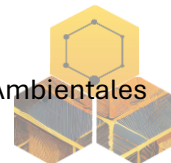
Muestra	Factor A	Factor B	Factor C	Factor D	$q$ , mg/g
1	0.5 M	5 °C/min	200 °C	30 min	7.20
2	0.5 M	10 °C/min	275 °C	60 min	27.17
3	0.5 M	15 °C/min	350 °C	90 min	20.00
4	1.0 M	5 °C/min	275 °C	90 min	13.28
5	1.0 M	10 °C/min	350 °C	30 min	18.33
6	1.0 M	15 °C/min	200 °C	60 min	21.53
7	1.5 M	5 °C/min	350 °C	60 min	18.33
8	1.5 M	10 °C/min	200 °C	90 min	14.26
9	1.5 M	15 °C/min	275 °C	30 min	12.36

La Figura 1 muestra la gráfica de efectos de los factores evaluados en la matriz L9 de Taguchi y se puede observar que las condiciones óptimas para la obtención de un biocarbón eficiente para la remoción de sulfatos del agua fueron las siguientes: Factor A:1.0 M, B:10 °C/min, C:350 °C y D:60 min (Muestra denominada CSG-K-OP). Adicionalmente, de acuerdo con el análisis de varianza, el factor que tuvo mayor influencia en la eficiencia de los biocarbones fue el tiempo de calentamiento ( $\sigma = 70.43$ ) y la rampa de calentamiento ( $\sigma = 40.24$ ).



**Figura 1.** Gráfica de efectos para la remoción de sulfatos del agua empleando la matriz L9 de Taguchi.

Finalmente, el biocarbón óptimo (CSG-K-OP) mostró una cantidad adsorbida de 31.64 mg/g en solución sintética (Ver Tabla 2). La impregnación con KCl resultó en un aumento en la afinidad del material hacia aniones, debido a la modificación de la superficie y la presencia de sitios



activos favorables. La eficiencia de remoción se redujo al tratar agua real de pozo, probablemente por la competencia iónica ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ) que limita la disponibilidad de sitios activos específicos para sulfatos.

**Tabla 2.** Concentración inicial de  $\text{SO}_4^{2-}$  en muestras de agua de pozo y cantidades adsorbidas empleando el biocarbón CSG-K-OP

Muestra	Concentración inicial, mg/L	q, mg/g
Solución sintética	100	31.64
Pozo 1	373.5	43.89
Pozo 2	66.75	6.16
Pozo 3	206	36.74

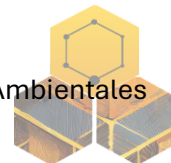
Este estudio confirma que la semilla de guayaba, un residuo agroindustrial abundante, puede valorizarse como precursor de muestras de biocarbón para la remoción de contaminantes del agua, favoreciendo un enfoque de economía circular y sostenibilidad.

### Agradecimientos

Los autores agradecen al Instituto Tecnológico de Aguascalientes por el apoyo técnico y logístico brindado durante el desarrollo de este proyecto. Se reconoce especialmente a las doctoras asesoras por su guía científica y a los técnicos del Laboratorio Nacional CONAHCyT de Agua Limpia y Saneamiento por su colaboración en el muestreo y análisis de calidad del agua.

### Referencias

1. Secretaría de Salud. (2022). *NOM-127-SSA1-2021. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de la calidad del agua*. Diario Oficial de la Federación.
2. OMS. (2017). *Guidelines for Drinking-water Quality – Fourth Edition*.
3. Mohan, D., Pittman, C.U. (2006). Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *J. Hazard. Mater.* 137(2), 762–811.
4. Tian, B., Song, Y., Wang, R., Wang, Y., Wang, T., Chu, J., Qiao, Z., Li, M., Lu, J., & Tong, Y. (2023). Adsorption of sulfate ions from water by  $\text{CaCl}_2$ -modified biochar derived from kelp. *Sustainable Environment Research*, 33(1), 1–12.
5. Tejada-Tovar, C., Villabona-Ortíz, A., & González-Delgado, A. D. (2021). Efficient sulfate adsorption on modified adsorbents prepared from *Zea mays* stems. *Applied Sciences*, 11(4), 1596.



## Calcium-Modified Biochar with High CO<sub>2</sub> Affinity Under Flue Gas Conditions

P. Arjona-Jaime\*, R. Morales-Ospino\*\*, M.T. Izquierdo\*\*\*, L.F. Cházaro-Ruiz\*, A. Celzard\*\*, V. Fierro\*\*, R. Rangel-Méndez\*

\* División de Ciencias Ambientales, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C. (IPICYT), San Luis Potosí, Mexico.

\*\* Université de Lorraine – Institut Jean Lamour (IJL), Épinal, France.

\*\*\* Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), Zaragoza, Spain.

**Keywords:** CO<sub>2</sub> capture, biochar, calcium.

### Abstract

Calcium-modified macroporous biochar (BC-Ca) was synthesized using a microwave-assisted method for efficient CO<sub>2</sub> capture under realistic flue gas conditions. The material maintained a BET surface area of 443 m<sup>2</sup>/g and a uniform dispersion of CaO and Ca(OH)<sub>2</sub> particles. BC-Ca exhibited a CO<sub>2</sub> uptake of 2.42 mmol/g and a CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity of 19.8 under post-combustion conditions (15 % CO<sub>2</sub>, 1 bar, and 25 °C). This performance remained stable at elevated pressure (up to 25 bar) and under humid conditions. At 50 °C and 30 % relative humidity (RH), BC-Ca retained 66 % of its dry CO<sub>2</sub> uptake (achieving 1.13 mmol/g), surpassing unmodified BC. Improved humidity tolerance was attributed to increased surface basicity and water-assisted chemisorption. These results highlight BC-Ca as a promising candidate for CO<sub>2</sub> capture in realistic post-combustion scenarios.

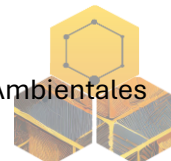
### Introduction

Carbon-based materials are widely studied for CO<sub>2</sub> capture due to their adjustable porosity, surface chemistry, thermal stability, and low cost<sup>1</sup>. However, under realistic post-combustion conditions (15–16 % CO<sub>2</sub>, 70–75 % N<sub>2</sub>, and 5–7 % water vapor at 50–75 °C) their CO<sub>2</sub> capture capacity and selectivity are often limited<sup>2</sup>. Humidity further reduces performance by competing for active sites and blocking pores<sup>3</sup>, emphasizing the need to enhance the physical and chemical affinity of carbon surfaces. Incorporating alkali and alkaline earth metals is a promising approach to increase surface basicity and CO<sub>2</sub> affinity<sup>4</sup>. Calcium, often introduced as calcium oxide (CaO) or calcium hydroxide (Ca(OH)<sub>2</sub>), is particularly attractive due to its ability to reversibly react with CO<sub>2</sub> to form stable carbonates<sup>5</sup>. However, agglomeration and sintering of calcium particles can reduce active sites accessibility and delay regenerability, requiring a controlled dispersion.

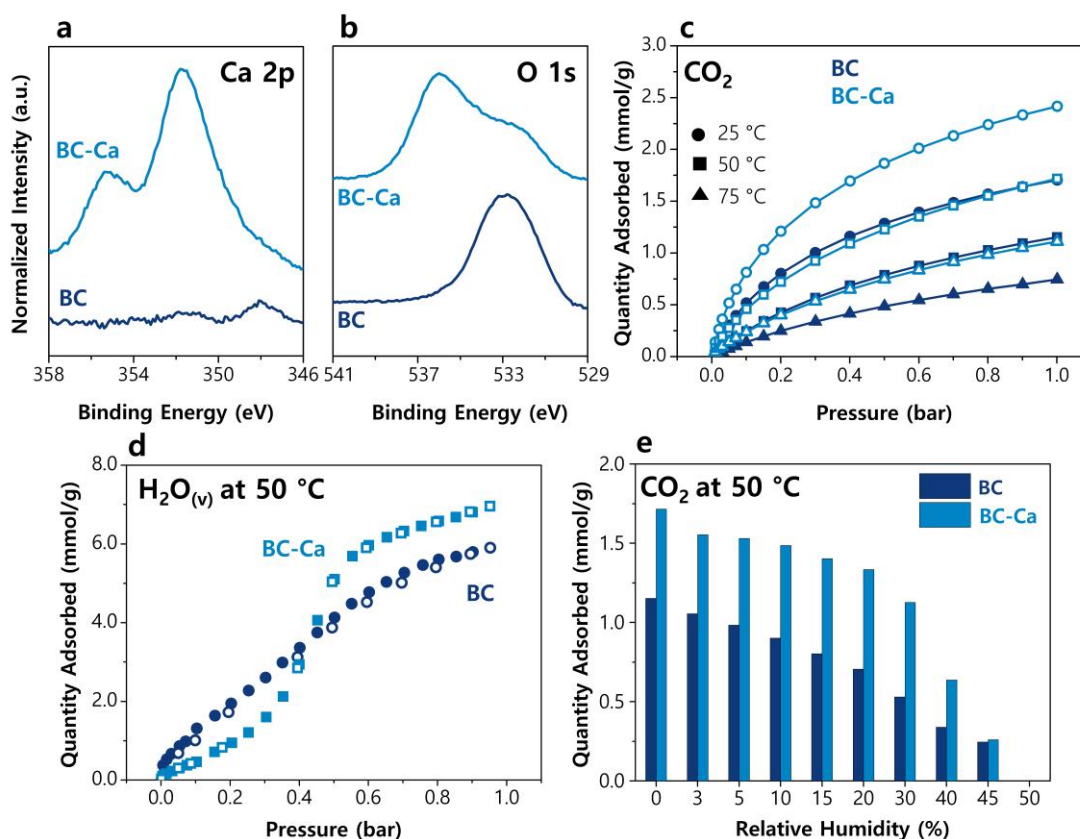
This study investigates the incorporation of calcium-based particles into macroporous biochar using a microwave-assisted method. The macroporous structure promotes uniform particle dispersion without compromising pore accessibility. CO<sub>2</sub> adsorption performance was evaluated under different temperatures, pressures, and humidity levels, with particular attention to CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity and the impact of water vapor, key parameters in post-combustion CO<sub>2</sub> capture. The findings offer insights into the development of robust, selective, and scalable CO<sub>2</sub> adsorbents suitable for realistic flue gas applications.

### Materials and methods

Synthesis and characterization of materials. Biochar (BC) was produced from agave bagasse fibers that were washed, dried, and uniformly cut to ~3 cm, then carbonized at 600 °C under



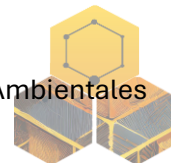
nitrogen flow (1 L/min) in a tubular furnace (HTR 11/75, Carbolite). Calcium-modified biochar (BC-Ca) was synthesized via precipitation with 0.5 M  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  at pH  $\sim 12$ , followed by microwave irradiation (Anton Paar Monowave 400) at 110–140 °C for 60 min, and subsequent thermal treatment at 800 °C under inert atmosphere. Materials were characterized using  $\text{N}_2$  and  $\text{H}_2$  physisorption at 77 K, SEM-EDS, XRD, Raman, FT-IR, XPS, and TG-DTG/MS. Water vapor adsorption-desorption isotherms were also evaluated (DVS, Surface Measurement Systems). **Adsorption isotherms.**  $\text{CO}_2$  and  $\text{N}_2$  adsorption isotherms were measured using a high-pressure manometric analyzer (HPVA II, Micromeritics) at 25, 50, and 75 °C, up to 25 bar. The single-component isotherms were fitted with the Sips model to estimate ideal  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  selectivity and the isosteric heat of adsorption ( $-\Delta H_{\text{ads}}$ , kJ/mol). To evaluate the effect of humidity,  $\text{CO}_2$  isotherms were also obtained at 50 °C and up 1 bar under varying relative humidity (RH) levels (0–50 %) using a gravimetric analyzer (DVS, Surface Measurement Systems).



**Figure 1.** High resolution XPS spectra of Ca 2p (a) and O 1s (b) for unmodified biochar (BC) and calcium-modified biochar (BC-Ca).  $\text{CO}_2$  adsorption isotherms at 25, 50 and 75 °C for BC (solid symbols) and BC-Ca (open symbols) (c). Water vapor adsorption (solid symbols) and desorption isotherms (open symbols) for BC and BC-Ca (d).  $\text{CO}_2$  capture under humid conditions (50 °C, 0–50 % relative humidity) (e).

## Results and discussion

Despite the anticipated pore blockage, BC-Ca exhibited a higher BET surface area (443  $\text{m}^2/\text{g}$ ) than BC (379  $\text{m}^2/\text{g}$ ), with the total pore volume remaining constant at 0.23  $\text{cm}^3/\text{g}$ , suggesting that calcium particles were mainly distributed on the external surface<sup>6</sup>. SEM revealed a roughened morphology with near-cubic particles ( $113.9 \pm 45.5$  nm) along the fiber channels. XRD analysis confirmed the presence of crystalline CaO and  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  phases. FT-IR and TG-DTG/MS analyses indicated a reduction in oxygen-containing surface groups following thermal



treatment. Meanwhile, XPS showed an increased in calcium content from 0.2 to 4.6 at.% for BC-Ca and revealed strong interactions between calcium and surface oxygen functionalities (particularly carbonyl groups) as evidenced by changes in the Ca 2p and O1s regions (**Figure 1a–b**). These interactions likely involve both precipitation and coordination mechanisms, forming stable surface-bound CaO and Ca(OH)<sub>2</sub> species.

CO<sub>2</sub> adsorption decreased with increasing temperature but remained consistently higher than N<sub>2</sub> for both materials. BC-Ca demonstrated higher CO<sub>2</sub> capture capacity than BC, achieving 2.42 mmol/g at 25 °C and 1 bar, a 42 % increase (**Figure 1c**). At 30 bar, both materials showed a two-fold increase in CO<sub>2</sub> uptake, with BC-Ca reaching 4.70 mmol/g. Although BC-Ca exhibited slightly lower S<sub>CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub></sub> at 1 bar due to its higher porosity, S<sub>CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub></sub> improved under low-pressure conditions (<0.1 bar). Additionally, BC-Ca showed lower -ΔH<sub>ads</sub> values (29–33 kJ/mol) than BC (31–35 kJ/mol), indicating reduced surface heterogeneity and a predominant physisorption mechanism with moderate interaction strength.

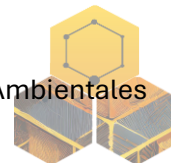
Water adsorption (**Figure 1d**) revealed a Type II isotherm for BC due to low density of polar groups, and a Type V isotherm for BC-Ca, consistent with oxygenated surface groups<sup>7</sup>. At P/P<sub>0</sub> < 0.4, BC showed stronger initial water affinity, indicating higher hydrophilicity. However, BC-Ca adsorbed more water near saturation (P/P<sub>0</sub> = 1), due to its higher BET surface area and hydrophilic CaO. Under humid conditions (up to 50 % RH), both materials showed reduced CO<sub>2</sub> uptake, but BC-Ca exhibited superior stability (**Figure 1e**). At 50 °C and 30 RH %, BC-Ca retained 66 % of its CO<sub>2</sub> uptake, achieving 1.13 mmol/g and outperforming comparable carbon-based sorbents. This improved humidity-tolerance is attributed to synergist effects of physical adsorption, surface basicity, and water-assisted chemisorption, which highlights the robustness of BC-Ca for CO<sub>2</sub> capture in humid flue gas streams.

### Acknowledgements

P. Arjona-Jaime acknowledges scholarship support from CONAHCYT-Mexico and COPOCYT-Mexico. The authors thank the technical staff of DCA-IPICYT, LINAN-IPICYT, and UL-IJL, for their valuable assistance and access to essential facilities and resources.

### References

- Hou Y. et al. (2024) Insights into the adsorption of CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> in flue gas by carbon materials: A critical review. *Chem. Eng. J.* **490**, 151424.
- D'Alessandro, D.M., Smit, B. and Long, J.R. (2010) Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 6058–6082.
- Goyal, N., Hu, Y., Li, F. and Yuan, B. (2025) Advances in hydrophobic physioadsorbents for CO<sub>2</sub> capture from humid flue gas and direct air. *Sep. Purif. Technol.* **362**, 131729.
- Song, H.K. and Lee, K.H. (1998) Adsorption of carbon dioxide on chemically modified carbon adsorbents. *Sep. Sci. Technol.* **33**, 2039–2057.
- Martínez, I. et al. (2016) Review and research needs of Ca-Looping systems modelling for post-combustion CO<sub>2</sub> capture applications. *Int. J. Greenh. Gas Control* **50**, 271–304.
- Cazorla-Amorós, D., Ribes-Pérez, D., Román-Martínez, M.C. and Linares-Solano, A. (1996) Selective porosity development by calcium-catalyzed carbon gasification. *Carbon* **34**, 869–878.
- Brennan, J.K., Bandosz, T.J., Thomson, K.T. and Gubbins, K.E. (2001) Water in porous carbons. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **187–188**, 539–568.



## Comprensión del papel de los grupos funcionales piridínico y pirrólico en nanotubos de carbono de pared múltiple en la captura de CO<sub>2</sub>

Luis E. Ríos-Saldaña<sup>\*1</sup>, Paola Arjona-Jaime<sup>\*1</sup>, Emilio Muñoz-Sandoval<sup>\*\*†</sup>, René Rangel-Méndez<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup> División de Ciencias Ambientales, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C., Camino a la Presa San José 2055, Col. Lomas 4ta Sección, C.P. 78216, San Luis Potosí, S.L.P, Mexico.

<sup>\*\*</sup> División de Materiales Avanzados, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C., Camino a la Presa San José 2055, Col. Lomas 4ta Sección, C.P. 78216, San Luis Potosí, S.L.P, Mexico.

<sup>†</sup> Estos autores contribuyeron por igual a este trabajo.

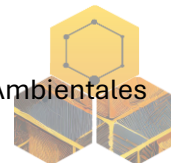
**Palabras Clave:** Nanotubos de carbono, funcionalización con grupos N, captura de CO<sub>2</sub>.

### Resumen

Este estudio explora el papel de los grupos funcionales nitrogenados piridínicos y pirrólicos en nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) en la captura de CO<sub>2</sub>. Los MWCNT se sintetizaron mediante deposición química en fase de vapor asistida por aerosol (AACVD). Se obtuvieron dos materiales distintos, CNT-N1 y CNT-N2, en función de su posición en el reactor y se caracterizaron mediante XPS y SEM para confirmar la incorporación de nitrógeno y ver los defectos estructurales por las funcionalidades. Se realizaron cinéticas de captura de CO<sub>2</sub> a presión de 1 y 8 bar, y se utilizaron regresiones lineales para correlacionar el contenido de grupos piridínicos y pirrólicos con la captura de CO<sub>2</sub>. Los resultados mostraron que ambos materiales contienen <2% de nitrógeno, con una diferencia principal en la proporción de grupos piridínicos y pirrólicos, para CNT-N1 43.6% de pirrólicos y 33.3% de piridínicos y para CNT-N2 51.3% de pirrólicos y 28% de piridínicos. Respecto a la capacidad de captura de CO<sub>2</sub>, el CNT-N1 exhibió una mayor capacidad de captura de CO<sub>2</sub> a 8 bar (2.68 mmol/g), mientras que el CNT-N2 tuvo un mejor rendimiento a 1 bar (0.26 mmol/g). Finalmente, se observó una relación positiva, principalmente con la suma de ambos grupos a concentraciones entre 1.2 y 5.5%. Estos resultados proporcionan información valiosa sobre el papel de los grupos funcionales de nitrógeno y ofrecen estrategias para optimizar los materiales funcionalizados con N para una captura eficiente de CO<sub>2</sub>.

### 1. Introducción

La reducción de las emisiones de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) a la atmósfera ha sido uno de los temas prioritarios debido a su contribución al calentamiento global. Dentro de las diferentes estrategias que se han planteado para disminuir la concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera, la captura de CO<sub>2</sub> se ha reconocido como una solución eficaz. En general, la captura de CO<sub>2</sub> más comúnmente utilizada a nivel industrial es mediante aminas líquidas las cuales presentan desventajas importantes como son sus altos costos de regeneración, baja estabilidad térmica y su naturaleza corrosiva<sup>1</sup>. Por lo que se ha investigado diferentes sólidos porosos que posean propiedades mejoradas para la captura de CO<sub>2</sub>. Entre los materiales reportados se encuentran las zeolitas, estructuras metal-orgánicas, polímeros porosos y materiales de carbono como los nanotubos de carbono (CNT). Específicamente, los materiales de carbono tienen propiedades deseables para la captura de CO<sub>2</sub>, como es su alta estabilidad térmica y química, gran área superficial específica, bajo costo, estructura fácilmente ajustable, no corrosiva y bajo consumo energético para su regeneración. Sin embargo, la mayoría de los materiales de



carbono poseen capacidades de captura de CO<sub>2</sub> limitadas en comparación a materiales utilizados industrialmente. Debido a esto, se ha probado exitosamente modificar las propiedades químicas de los materiales mediante la incorporación de heteroátomos, como el nitrógeno (N), para mejorar su capacidad de captura de CO<sub>2</sub> [2]. En este sentido, se pueden incorporar diferentes tipos de grupos nitrogenados, como piridínicos, pirrólicos, cuaternarios y oxidados, los cuales generalmente coexisten en diferentes proporciones. Sin embargo, la relación entre las funcionalidades específicas del nitrógeno y el rendimiento en la captura de CO<sub>2</sub> sigue siendo incierta. Las complejas interacciones entre estos grupos dificultan la determinación del papel exacto de cada especie de nitrógeno en la captura de CO<sub>2</sub>, por lo que entender la contribución de los grupos nitrogenados es fundamental para dirigir la modificación con grupos nitrogenados de forma más eficiente. Por lo tanto, este estudio tiene como objetivo dilucidar el impacto de los grupos nitrogenados piridínicos y pirrólicos en el rendimiento de captura de CO<sub>2</sub> de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT).

## 2. Materiales y métodos

### Síntesis de MWCNT dopados con N:

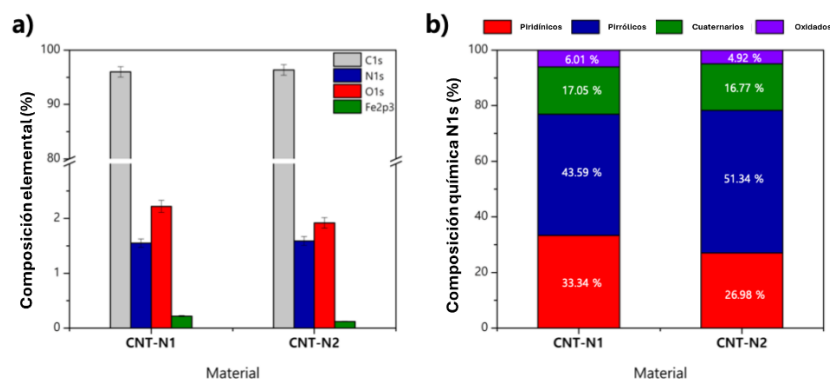
La metodología para la síntesis de los MWCNT fue reportada en un trabajo previo<sup>3</sup>. Los materiales de carbono con mayor proporción de grupos N piridínicos se recolectaron cuidadosamente de los centímetros 12 a 24 (CNT-N1), mientras que aquellos que contenían mayormente grupos N pirrólicos se recolectaron de los centímetros 42 a 62 (CNT-N2).

### Pruebas de captura de CO<sub>2</sub>:

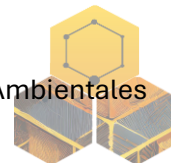
Los experimentos de cinética y capacidad de captura de CO<sub>2</sub> a temperatura ambiente y a presiones de 1 y 8 bar se realizaron en un reactor de alta presión de 25 ml (4704, Parr Instrument), equipado con un manómetro digital (ASHCROFT DG25 con una metodología previamente reportada<sup>4</sup>).

## 3. Resultados y discusión

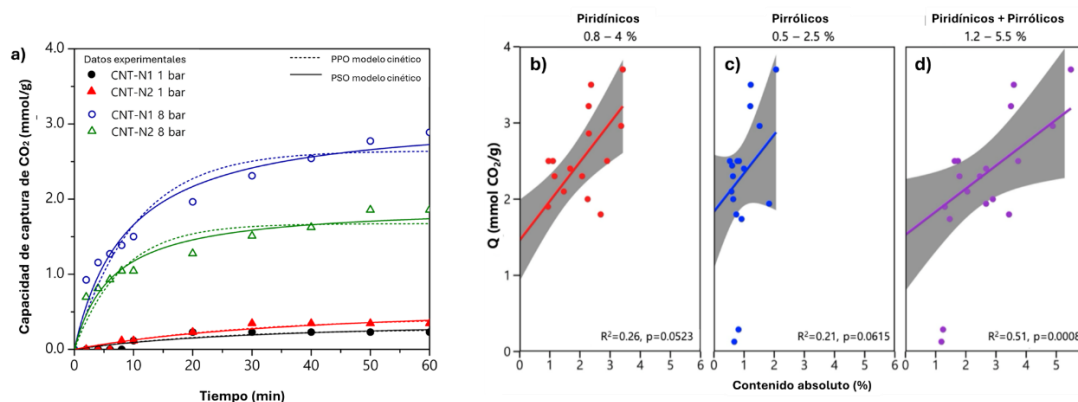
La composición elemental de los MWCNT se obtuvo mediante XPS, en donde se encontró que el contenido de C1s y O1s fue de alrededor de 96% y 2%, respectivamente (Figura 1 a). Además, el contenido de N1s para CNT-N1 fue de 1.55% y para CNT-N2 de 1.59%. Se realizaron las deconvoluciones de las señales de N1s de los materiales, y se encontró que para CNT-N1 la porción de grupos piridínicos fue de 43.6% y de pirrólicos de 33.34% mientras que para CNT-N2 presentó mayor cantidad de grupos pirrólicos, 51.34%, y menor proporción de grupos piridínicos, 26.98% (Figura 1 b).



**Figura 1.** Cuantificación química de los materiales mediante XPS. a) Composición elemental de C1s, N1s, O1s y Fe<sub>2p3</sub> y b) Abundancia relativa (%) de los diferentes picos asignados a partir de la deconvolución de N1s.



El rendimiento de captura de  $\text{CO}_2$  de ambos materiales se determinó mediante la cinética de adsorción a 1 y 8 bar (Figura 2 a). A 1 bar, los CNT-N1 y CNT-N2 mostraron capacidades de captura de  $\text{CO}_2$  de 0.13 y 0.26 mmol/g, respectivamente, mientras que, a 8 bar, CNT-N1 mostró una capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  significativamente mayor (2.89 mmol/g) en comparación con CNT-N2 (2.02 mmol/g), lo que representó aumentos de más de 7 y 24 veces sobre su respectiva capacidad a 1 bar. Por otro lado, se realizaron correlaciones lineales con el contenido absoluto de grupos piridínicos pirrólicos y la suma de ambos (Figura 2 b-d). Para el contenido de grupos piridínicos se obtuvo una correlación positiva estadísticamente significativa con la capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  ( $R^2=0.26$ ,  $p=0.05$ ) dentro del rango de contenido absoluto de 0.8-4%, lo que indica su influencia positiva en la mejora de la adsorción de  $\text{CO}_2$ . Para el contenido los grupos pirrólico, se observó una tendencia positiva en un rango de contenido más estrecho (0.5-2.5%), aunque la correlación fue más débil y solo marginalmente significativa ( $R^2=0.21$ ,  $p=0.06$ ), lo que sugiere que los grupos pirrólicos tienen una influencia limitada en la capacidad de captura de  $\text{CO}_2$ . Finalmente, la suma de los contenidos absolutos de grupos piridínicos y pirrólicos mostró una fuerte correlación con la capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  ( $R^2=0.51$ ,  $p<0.05$ ) en un rango de contenido absoluto más amplio (1.2-5.5%), lo que demuestra el efecto sinérgico de la coexistencia de ambos grupos de nitrógeno. Estos hallazgos refuerzan la idea de que la coexistencia de los grupos de nitrógeno piridínico y pirrólica mejora significativamente el rendimiento de la adsorción.



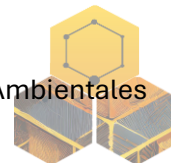
**Figura 2.** a) Cinéticas de captura de  $\text{CO}_2$  a 25 °C y 1 y 8 bar, las líneas representan el valor calculado a partir del modelo cinético con mejor ajuste, regresiones lineales entre el contenido absoluto de grupos b) piridínico, c) pirrólico y d) la suma de ambos con la capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  de materiales de carbono funcionalizados con nitrógeno, basadas en el análisis XPS y datos de la literatura.

#### Agradecimientos:

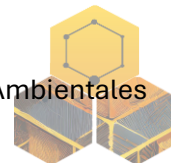
Se agradece a CONACYT por el financiamiento y becas otorgadas para el desarrollo de este proyecto. Se reconoce a Elizabeth Isaacs, Octavio Furlong y Ana Iris Peña por su apoyo técnico, al laboratorio nacional LINAN y a la Universidad Nacional de San Luis por su ayuda en el análisis de las muestras.

#### Referencias:

1. H. Li, H. Guo, S. Shen (2020) Low-Energy-Consumption  $\text{CO}_2$  Capture by Liquid–Solid Phase Change Absorption Using Water-Lean Blends of Amino Acid Salts and 2-Alkoxyethanols, ACS Sustain. Chem. Eng. **8** 12956–12967.



2. J. Shao, C. Ma, J. Zhao, L. Wang, X. Hu (2022) Effective nitrogen and sulfur co-doped porous carbonaceous CO<sub>2</sub> adsorbents derived from amino acid, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **632** 127750.
3. R. Sánchez-Salas, S. Kashina, R. Galindo, A.K. Cuentas-Gallegos, N. Rayón-López, M. Miranda-Hernández, R. Fuentes-Ramírez, F. López-Urías, E. Muñoz-Sandoval (2021) Effect of pyrrolic-N defects on the capacitance and magnetization of nitrogen-doped multiwalled carbon nanotubes, *Carbon N. Y.* **183** 743–762.
4. P. Arjona-Jaime, E.D. Isaacs-Páez, C. Nieto-Delgado, L.F. Chazaro-Ruiz, R. Rangel-Mendez (2024) Insight into the effect of pressure on the CO<sub>2</sub> capture capacity and kinetics by a biochar-ionic liquid composite, *J. Environ. Chem. Eng.* **12** 111804.



## Modificación de la Superficie de las Telas de Carbón Activado con Óxido de Titanio: para Remoción de Azul de Metileno

**F. P. Lara Castillo\***, **J.C. Ríos Hurtado\***, **J.Y. Guevara Chávez \***, **A. Pérez Alvarado \*\***

\* Facultad de Metalurgia, Universidad Autónoma de Coahuila, Carretera 57, km 5, 25710 Monclova, Coahuila.

\*\* Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Universidad Autónoma de Coahuila, Barranquilla S/N, 25750 Monclova, Coahuila.

**Palabras Clave:** telas de carbón activado, óxido de titanio, azul de metileno.

### Resumen

La contaminación del agua por colorantes industriales, como el azul de metileno (AM), es un problema ambiental significativo. El presente trabajo reporta el desarrollo de un material adsorbente a partir de la combinación de partículas de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), las cuales fueron introducidas en las telas de carbón activado (TCA) para modificar su superficie mediante molienda mecánica. Los resultados mostraron una dispersión homogénea del  $\text{TiO}_2$  sobre las TCA, lo que, combinado con la alta porosidad y área superficial de los materiales base carbono, facilitó una excelente capacidad de adsorción. Se logró remover aproximadamente el 97% del AM de la solución y una  $Q$  máxima de 10.47 mg/g, demostrando el potencial de estos materiales compuestos para el tratamiento eficiente de aguas residuales.

### Introducción

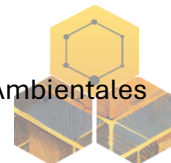
La contaminación del agua causada principalmente por actividades industriales trae como consecuencia problemas que afectan al medio ambiente y la calidad humana. Algunas técnicas aplicadas en la eliminación de contaminantes en el agua son la oxidación química, adsorción, intercambio iónico, etc.<sup>1</sup> Los tintes generados por diversas actividades de la industria manufacturera como colorantes, textiles, cosméticos, plásticos, papel, entre otras, son los contaminantes más comunes en las aguas residuales.<sup>2,3</sup> El azul de metileno es un colorante orgánico, el cual se encuentra en el agua a causa de actividades industriales, siendo un contaminante problemático.<sup>4,5</sup> Actualmente, de las diversas técnicas estudiadas para la remoción de contaminantes, una de las más importantes es la adsorción, en donde las investigaciones se centran en el estudio de materiales de excepcionales propiedades físicas y químicas como lo son las telas de carbón activado y óxidos metálicos.

Estos materiales son una forma flexible y manipulable en su aplicación gracias a que dicho adsorbente poroso se caracteriza por poseer una alta superficie específica y amplia microporosidad, convirtiéndolas en adsorbentes destacados para la remoción de contaminantes tanto en fase líquida como gaseosa.<sup>6</sup>

### Materiales y métodos

Las TCA FM100 utilizadas para el desarrollo de los materiales adsorbentes son de la marca Flexzorb. El colorante azul de metileno se obtuvo de HYCEL. Los compuestos se fabricaron en un molino planetario (MTI Corporation MSK-SFM-1-TS) y la absorbancia se midió en un espectrómetro UV-Vis (Mettler Toledo).

*Preparación del material adsorbente.* Para ello, se combinaron óxidos metálicos en concentraciones de 30% en masa con la tela de carbón activado. La mezcla se llevó a cabo en un molino planetario de bolas durante una hora, empleando una relación de masa de bolas a



material de 20:1, según la práctica establecida en estudios previos. La molienda se realizó a 20 Hz, para asegurar una adecuada dispersión de los óxidos sobre la TCA.

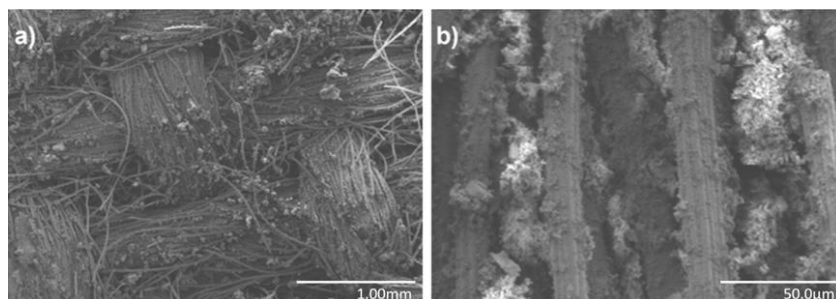
**Adsorción de azul de metileno.** Para medir la capacidad de adsorción de AM se preparó una solución madre de 100 mg/L y a partir de esta se prepararon disoluciones del colorante a 1, 5, 10, 20 y 40 mg/L. Preparadas estas concentraciones, se agregaron 10 mg de cada uno de los materiales en tubos Falcon, los cuales se pusieron en contacto con 10 mL de cada una de las soluciones, todas las pruebas se realizaron por duplicado para luego ser colocadas en una incubadora por 24 h a temperatura ambiente y posteriormente medir las isothermas de adsorción en un espectrofotómetro UV-Vis, tomando como referencia una longitud de absorción máxima de 664 nm.<sup>5</sup> La cantidad adsorbida ( $Q$ ) en el tiempo  $t$  se evaluó mediante la ecuación:

$$Q = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

Donde  $Q$  (mg/g) es la cantidad adsorbida respecto al tiempo,  $C_0$  (mg/L) es la concentración inicial,  $C_t$  es la concentración en el tiempo,  $V$  es el volumen de la solución y  $m$  es la masa del material adsorbente.

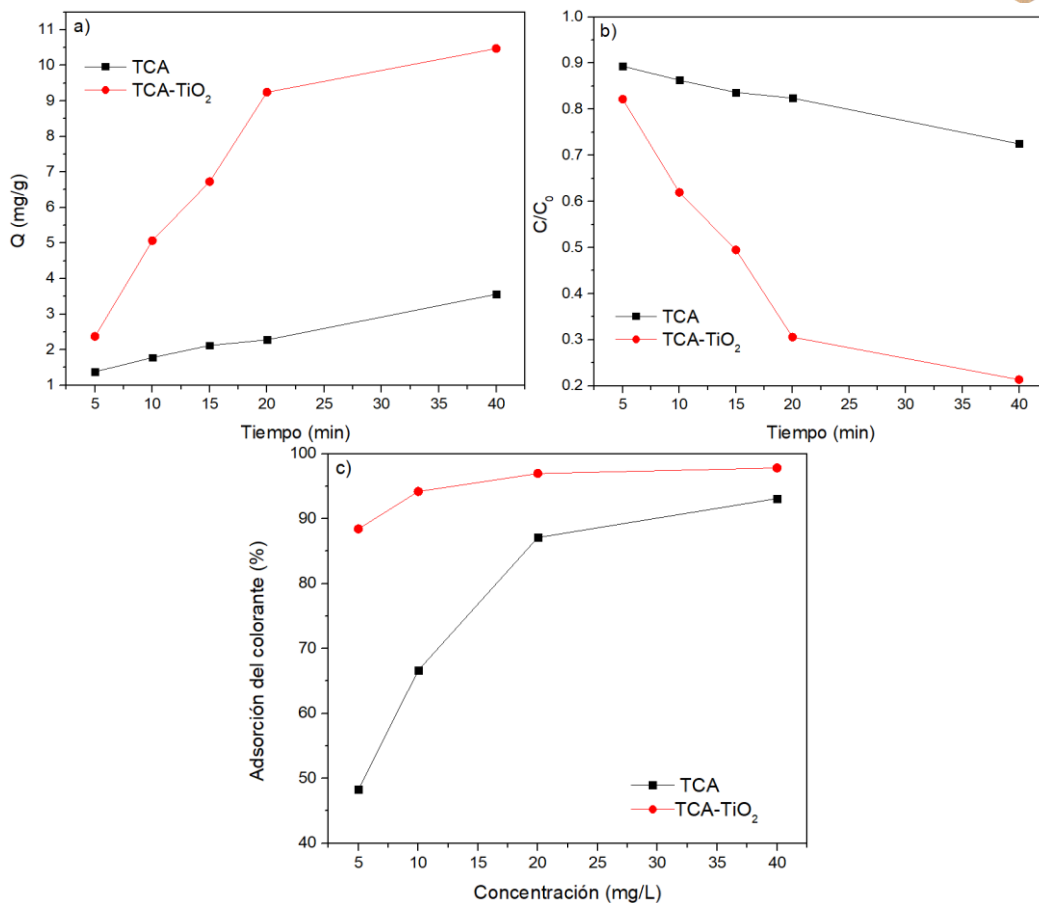
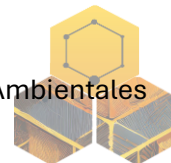
### Resultados y discusión

El tamaño y la capacidad de dispersión de las partículas son factores determinantes en la efectividad del material adsorbente, en la micrografía de la figura 1a se muestra una dispersión homogénea y uniforme de las partículas de  $\text{TiO}_2$  sobre la TCA, sin embargo, a mayor magnificación se revela la presencia de aglomerados, lo cual indica que la mecano-síntesis ha inducido la disminución en el tamaño de partícula (figura 1b).



**Figura 1.** Micrografías de la superficie de las telas modificadas con  $\text{TiO}_2$ .

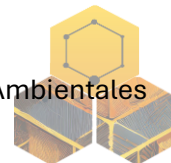
La integración de materiales base carbono juega un papel crucial en la efectividad de los materiales adsorbentes para potenciar las propiedades de adsorción optimizando así el rendimiento para remover el azul de metileno. Además, la alta porosidad y gran área superficial específica que ofrecen los materiales base carbono actúan como una plataforma ideal para la dispersión homogénea y uniforme de las partículas de  $\text{TiO}_2$ . En la figura 2a se puede observar como la cantidad de AM adsorbida incrementa de 2.37 a 10.47 mg/g con respecto al tiempo, ya que conforme se llega hasta los 40 min la concentración del colorante va en tendencia a cero (figura 2b). Estos resultados se deben en gran medida a la alta porosidad y área superficial específica del óxido de titanio disperso en los materiales base carbono, ya que se incrementa el porcentaje de adsorción de las moléculas en las partículas porosas. Por otra parte, cabe mencionar que el área específica está relacionada con la cantidad de moléculas que se adsorben en el material adsorbente que tiene propiedades catalíticas para degradar el azul de metileno. La distribución homogénea del óxido en la TCA facilita el acceso del colorante a los sitios activos lo que permite adsorber alrededor del 97% del azul de metileno en la solución como se muestra en la figura 2c.



**Figura 2.** Cinéticas de adsorción (a), remoción y porcentaje de adsorción de azul de metileno con respecto al tiempo (b,c).

### Referencias

1. N. Boudrahem, F. Aissani-Benissad, F. Boudrahem, C. Vial, F. Audonnet, and L. Favier, "Preparation and characterization of activated carbon developed from cotton cloth residue activated with phosphoric acid: adsorption of clofibric acid," *Water Science and Technology*, vol. 82, no. 11, pp. 2513–2524, Dec. 2020, doi: 10.2166/wst.2020.524.
2. K. K. Kondamareddy et al., "Ultra-trace (parts per million-ppm) W6+ dopant ions induced anatase to rutile transition (ART) of phase pure anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles for highly efficient visible light-active photocatalytic degradation of organic pollutants," *Appl Surf Sci*, vol. 456, pp. 676–693, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.06.067.
3. N. T. T. Tu et al., "Trinary Component Adsorption of Methylene Blue, Methyl Orange, and Methyl Red from Aqueous Solution Using TiO<sub>2</sub> /Activated Carbon," *Adsorption Science & Technology*, vol. 2023, Jan. 2023, doi: 10.1155/2023/8943198.
4. M. Makeswari and P. Saraswathi, "Photo catalytic degradation of methylene blue and methyl orange from aqueous solution using solar light onto chitosan bi-metal oxide composite," *SN Appl Sci*, vol. 2, no. 3, p. 336, Mar. 2020, doi: 10.1007/s42452-020-1980-4.
5. I. Khan et al., "Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation," *Water (Basel)*, vol. 14, no. 2, p. 242, Jan. 2022, doi: 10.3390/w14020242.
6. Y. Y. García-Guel, E. M. Múzquiz-Ramos, and J. C. Ríos-Hurtado, "Telas de carbón activado: generalidades y aplicaciones," *TIP Revista Especializada en Ciencias Químico-Biológicas*, vol. 22, pp. 1–16, 2019, doi: 10.22201/fesz.23958723e.2019.0.182.



## Síntesis de materiales carbonosos a partir de residuos textiles de la industria automotriz para la remoción de contaminantes en agua

Medellín Castillo N. A.<sup>\*</sup>, López Cruz C.M.<sup>\*</sup>, Cisneros Ontiveros H. G.<sup>\*\*</sup>, Flores Rojas A. I.<sup>\*</sup>, Labrada Delgado G.J.<sup>\*\*\*</sup>

<sup>\*</sup> Centro de Investigación y de Estudios de Posgrado, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Zona Universitaria Av. Salvador Nava No. 201, CP 78290, San Luis Potosí, México

<sup>\*\*</sup> Programa Multidisciplinario de Posgrado en Ciencias Ambientales, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Zona Universitaria, Av. Salvador Nava No. 201, CP 78210, San Luis Potosí, México

**Palabras Clave:** Residuos textiles, Carbón activado, Contaminación del agua

### Introducción

La industria textil representa uno de los pilares fundamentales de la economía mundial debido a su impacto en términos económicos, generación de empleo e inversiones. No obstante, esta misma industria también es notoriamente reconocida por su huella ambiental, sus prácticas insostenibles en el uso de recursos naturales y su contribución a la contaminación del aire, suelo y agua<sup>1</sup>. En la última década, se han sintetizado carbones activados a partir de residuos textiles para evaluar la capacidad de adsorción de algunos contaminantes como los colorantes azoicos<sup>2</sup> y metales pesados<sup>3</sup>. En este trabajo se propone una opción para el reciclaje de textiles de poliéster generados por la industria automotriz, para su valorización y contribución con la economía circular al transformar el residuo en un material carbonoso para la remoción de diferentes contaminantes presentes en el agua.

### Materiales y métodos

En este trabajo se emplearon fibras textiles de algodón y poliéster que se obtuvieron de la empresa Autoneum, estas muestras se analizaron por espectroscopía infrarroja (IR), análisis termogravimétrico (TGA) y por microscopía electrónica de barrido (MEB).

Para determinar la concentración de Cd (II), fenol, fluoruro e ibuprofeno de las soluciones acuosas modelo que se prepararon en laboratorio, se utilizaron diferentes técnicas de análisis como espectroscopía de absorción atómica, espectroscopía UV visible y métodos electrométricos.

La capacidad de adsorción de los materiales carbonosos sintetizados en diseños experimentales por medio de activación química y física se evaluó en sistemas en lote. Los experimentos de adsorción se realizaron de acuerdo con la siguiente metodología. La masa de 0.1 g de cada material carbonoso se colocó en tubos de centrifuga, se añadió un volumen inicial ( $V_0$ ) de 40 mL de una solución objetivo a diferentes concentraciones iniciales ( $C_0$ ) de 200, 200, 10 y 30 mg L<sup>-1</sup> de Cd (II), fenol, fluoruro e ibuprofeno, respectivamente. La capacidad de adsorción de los materiales carbonosos (q) se obtuvo por medio de un balance de masa.

### Resultados

La superficie y morfología de las fibras textiles fue observada en un microscopio electrónico de barrido (MEB). En las Figuras 1 se observan las micrografías de los residuos de fibras textiles, en estas micrografías podemos observar hilos de fibras textiles no tejidas, algunas de ellas presentan ranuras o hendiduras y pequeños fragmentos adheridos a lo largo de los hilos, estos hilos no presentan un tamaño de espesor uniforme.

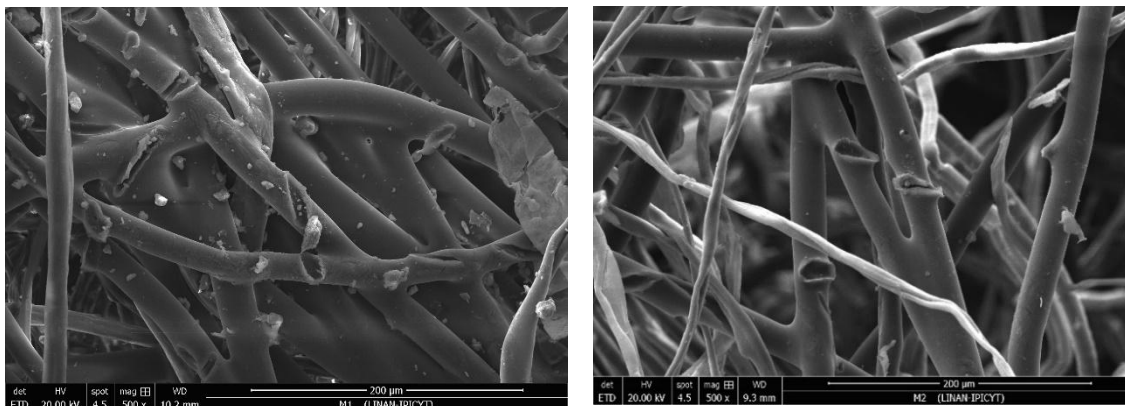
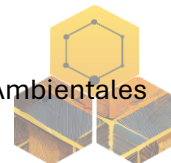
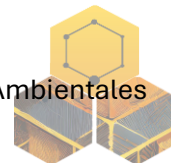


Figura 1. Micrografías de fibras textiles

En la Tabla 1 se presentan las variables de respuestas de los experimentos establecidos en el diseño experimental (D-optimal), donde se cuantificaron las capacidades de adsorción de Cd (II), fenol, fluoruro e ibuprofeno de los carbones activados a partir de residuos textiles de la industria automotriz. La mayor capacidad de adsorción de Cd (II) se obtuvo con el material PA9 activado con KOH a 700 °C en una proporción agente químico: material carbonoso de 1:1, con un máximo de 79.56 mg g<sup>-1</sup> equivalente a un 97.20 % de remoción, este resultado es superior a lo reportado por Pereira et al. (2024)<sup>4</sup> donde sintetizaron carbón activado a partir de residuos plásticos mediante activación química con KOH en una proporción agente químico: material carbonoso de 1:1 con dos incrementos de temperatura de 30 a 300 °C y de 300 a 800 °C, en dicho estudio reportaron una máxima capacidad de adsorción de 12 mg g<sup>-1</sup> a pH de 4 a 6 y con concentración inicial de 10 a 200 mg L<sup>-1</sup>, con una masa de 0.2 g a temperatura constante de 25 °C. La mayor capacidad de adsorción se presentó con el material PA10 activado con KOH a 700 °C en una proporción agente químico: material carbonoso de 2:1, que adsorbió 79.07 mg g<sup>-1</sup> de fenol, este valor representa un 97.70 % de remoción. En los materiales carbonosos activados físicamente el material que destacó al presentar una capacidad de adsorción de 65.34 mg g<sup>-1</sup> de fenol que representó un 81.5 % de remoción, fue el material PA31 que se sintetizó a 900 °C por 3 h.

El material carbonoso PA8 activado con ZnCl<sub>2</sub> a una temperatura de 500 °C en una proporción agente químico: material carbonoso de 1.1 presentó una capacidad de adsorción de 0.80 mg g<sup>-1</sup> de fluoruro, para este mismo contaminante el material carbonoso PA31 de la activación física presentó una capacidad de adsorción de 0.50 mg g<sup>-1</sup> de fluoruro. También, se observa la capacidad de adsorción de ibuprofeno de los materiales carbonosos. Los materiales carbonosos activados químicamente mostraron una capacidad de adsorción de 22 a 29 mg g<sup>-1</sup>, donde se destaca el material carbonoso PA13 activado con ZnCl<sub>2</sub> a 600 °C en una proporción agente químico: material carbonoso de 2:1, con el que se obtuvo la mayor capacidad de adsorción de 29.96 mg g<sup>-1</sup> que representa un 99.15 % de remoción de ibuprofeno. Para el caso de la activación física podemos observar que nuevamente la muestra PA31 al ser probada con ibuprofeno presentó la mayor capacidad de adsorción de 17.19 mg g<sup>-1</sup>, que representa un 63.58 % de remoción. Los materiales sintetizados químicamente presentan una mayor capacidad de adsorción de ibuprofeno con respecto a los materiales activados físicamente con CO<sub>2</sub>, este resultado sugiere que el diámetro promedio de poro y la distribución del tamaño de poros son un factor importante en la capacidad de adsorción debido a las dimensiones del ibuprofeno

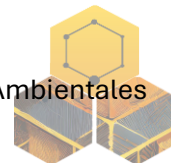

**Tabla 1.** Capacidades de adsorción de Cd (II), fenol, fluoruro e ibuprofeno

Nombre	R <sub>un</sub>	T (°C)	Agente activante	Proporción t (h)	q Cd (II) (mg g <sup>-1</sup> )	q fenol (mg g <sup>-1</sup> )	q fluoruro (mg g <sup>-1</sup> )	q IBU (mg g <sup>-1</sup> )
PA6	1	600	KOH	1:1	14.70	8.55	0.41	24.28
PA7	2	500	KOH	2:1	71.06	45.71	0.34	23.08
PA8	3	500	ZnCl <sub>2</sub>	1:1	10.76	40.44	<b>0.80</b>	22.35
PA9	4	700	KOH	1:1	<b>79.56</b>	66.13	<b>0.57</b>	21.62
<b>PA10</b>	5	700	KOH	2:1	53.04	<b>79.07</b>	0.43	23.63
PA11	6	700	ZnCl <sub>2</sub>	1:1	<b>23.80</b>	63.33	0.36	22.02
PA12	7	700	ZnCl <sub>2</sub>	2:1	19.28	50.88	0.37	23.54
PA13	8	600	ZnCl <sub>2</sub>	2:1	14.03	59.65	0.41	<b>29.96</b>
PA14	9	700	ZnCl <sub>2</sub>	3:1	11.42	32.34	0.68	26.30
<b>PA15</b>	10	700	ZnCl <sub>2</sub>	1:1	17.17	<b>68.36</b>	0.72	28.04
PA16	11	700	KOH	3:1	72.04	73.86	0.68	<b>29.04</b>
PA17	12	500	ZnCl <sub>2</sub>	3:1	14.18	45.97	0.63	29.21
PA18	13	700	KOH	3:1	43.17	70.92	0.48	27.60
PA19	14	500	KOH	2:1	38.62	45.93	0.44	23.08
PA20	15	500	ZnCl <sub>2</sub>	2:1	15.70	44.99	0.58	25.78
PA21	16	600	ZnCl <sub>2</sub>	3:1	13.87	52.17	0.60	29.27
PA26	1	800	CO <sub>2</sub>	2	12.46	2.81	0.11	0.38
PA27	2	800	CO <sub>2</sub>	2	13.43	4.07	0.34	0.41
PA28	3	850	CO <sub>2</sub>	2	8.61	2.62	0.39	0.31
PA29	4	900	CO <sub>2</sub>	2	11.46	21.61	0.40	7.56
PA30	5	850	CO <sub>2</sub>	1	6.93	3.56	0.14	0.45
<b>PA31</b>	6	900	CO <sub>2</sub>	3	<b>16.71</b>	<b>65.34</b>	<b>0.50</b>	<b>17.19</b>
PA32	7	900	CO <sub>2</sub>	1	8.05	39.09	0.42	5.28
PA33	8	850	CO <sub>2</sub>	3	8.46	6.02	0.32	0.08
PA34	9	850	CO <sub>2</sub>	2	8.35	3.41	0.41	1.88
PA35	10	800	CO <sub>2</sub>	3	8.30	4.64	0.28	1.70
PA36	11	850	CO <sub>2</sub>	1	2.48	3.40	0.34	0.32

IBU: Ibuprofeno

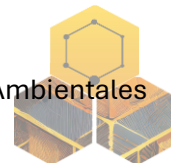
### Conclusiones

En este estudio se utilizaron los residuos textiles de poliéster provenientes de la industria automotriz como material precursor para la síntesis de materiales carbonosos activados que se emplearon para la remoción de diferentes contaminantes en solución acuosa. Se demostró que el aprovechamiento de residuos textiles de poliéster procedentes de la industria automotriz, al sintetizar materiales carbonosos como parte de un plan de manejo tiene una relevancia ambiental significativa al usarse como material adsorbente de contaminantes presentes en el agua como cadmio Cd (II), fenol, fluoruro (F<sup>-</sup>) e ibuprofeno.



### Referencias

1. Ellen MacArthur Foundation. (2017). A new textiles economy: Redesigning fashion's future. <http://www.ellenmacarthurfoundation.org/publications>.
2. Parmakoğlu EÜ et al., (2023) Valorization of Solid Wastes from Textile Industry as an Adsorbent Through Activated Carbon Production. *AATCC Journal of Research*, 10(3): 133–143.
3. Zhou L et al., (2022) Study on the Pyrolysis and Adsorption Behavior of Activated Carbon Derived from Waste Polyester Textiles with Different Metal Salts. *Materials*, 15(20): 7112.
4. Pereira L et al., (2024) Conversion of char from pyrolysis of plastic wastes into alternative activated carbons for heavy metal removal. *Environmental Research*, 250: 118558.



## Influencia de la delaminación de MXene a base de Ti y C en la captura de CO<sub>2</sub>

**D. Temoltzin-Lobatón\***, **I.G. Becerril-Juárez\*\***, **C. Nieto-Delgado<sup>\*,\*\*\*</sup>**, **K. Sapag\*\*\*\***, **R. Rangel-Méndez\***

\* Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., División de Ciencias Ambientales, Camino a la Presa San José 2055, Lomas 4ta Sección, C.P. 78216, San Luis Potosí, S.L.P., México.

\*\* Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., División de Materiales Avanzados, Camino a la Presa San José 2055, Lomas 4ta Sección, C.P. 78216, San Luis Potosí, S.L.P., México.

\*\*\* Adscripción actual: Renewable and Sustainable Energy Research Center, Technology Innovation Institute, Abu Dhabi, United Arab Emirates.

\*\*\*\* Laboratorio de Sólidos Porosos, INFAP, CONICET-Universidad Nacional de San Luis, Ejército de los Andes 950, 5700 San Luis, Argentina.

**Palabras Clave:** MXenes, Delaminación, Captura de CO<sub>2</sub>

En este trabajo se estudió el efecto que la etapa de delaminación de los MXenes tiene sobre la captura de CO<sub>2</sub>, al variar el tiempo de contacto (5-48 h) con el agente de hinchamiento (DMSO). La caracterización fisicoquímica realizada al material prístino, al MXene exfoliado (ML-MXene) y a los MXenes delaminados fue XRD, espectroscopía Raman y SEM. Los resultados mostraron que existe una influencia entre el tiempo en que el ML-MXene se encuentra en contacto con el DMSO ya que, a menores tiempo de contacto, la capacidad se vio reducida en comparación con la del material prístino y del ML-MXene (49-62 % menos que el ML-MXene), mientras que la capacidad máxima se alcanzó en el material expuesto al DMSO durante 24 h (0.88 mmol/g a 25 °C y 8 bar).

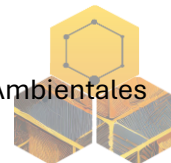
### Introducción

El incremento acelerado de las emisiones de CO<sub>2</sub> tiene impactos perjudiciales en el planeta, al desequilibrar el cambio climático. Se han propuesto tecnologías para la captura, utilización y almacenamiento del gas; para la captura, el proceso de adsorción ha sobresalido por ventajas como: alta capacidad de adsorción, bajo costo de regeneración y adsorbentes con cinéticas rápidas<sup>1,2</sup>. El uso de materiales a base de carbono han cobrado relevancia porque tienen un área superficial específica alta, porosidad considerable y son estables, convirtiéndolos en materiales eficientes y rentables<sup>3</sup>.

Los MXenes, materiales bidimensionales que están llamando la atención por sus propiedades fisicoquímicas y eléctricas, como su excelente conductividad térmica, hidrofiliidad, etc<sup>4</sup>. La síntesis de MXenes se realiza a través de la exfoliación del elemento **A** (la **A** denota elementos de los grupos 13 o 14) presente en su precursor, la fase MAX. Los MXenes multicapa pueden separarse a través de la delaminación, al utilizar un agente de hinchamiento, el cuál es una molécula orgánica como el dimetilsulfóxido (DMSO), la urea o el hidrato de hidrazina<sup>5</sup>. No obstante, el proceso de delaminación no se ha estudiado a profundidad. En este estudio, se evaluó el efecto del tiempo de contacto del DMSO con MXenes para mejorar la capacidad de captura del CO<sub>2</sub> obtenida en la etapa previa.

### Materiales y métodos

Se utilizó un MAX comercial (carburo de titanio y aluminio, Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>) con una pureza ≥ 90 % y un tamaño de partícula ≤ 100 μm, solución de ácido fluorhídrico (HF) al 48 %, así como DMSO



con una pureza  $\geq 99.9\%$  obtenidos de Sigma-Aldrich. Se empleó  $\text{CO}_2$  de grado analítico con alta pureza ( $>99.9\%$ ).

Se adicionaron 0.6 g de  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  a 15 mL de HF concentrado (48 %) bajo agitación magnética, a temperatura ambiente ( $T_{\text{amb}}$ ) durante 40 h. La suspensión se centrifugó para separar el HF no reactante. El producto obtenido (**ML-MXene**) se lavó con agua desionizada (AD) hasta elevar el pH a 4 unidades de pH. Por último, el producto se secó a  $80^\circ\text{C}$  por 24 h. Para la separación de las láminas del ML-MXene, se mezclaron 0.3 g del material con 5 mL de dimetilsulfóxido (DMSO) a  $T_{\text{amb}}$  y agitación magnética<sup>5</sup>. Buscando conocer el efecto del tiempo en la delaminación del ML-MXene, la agitación se mantuvo entre 5 y 48 h. La suspensión resultante se centrifugó para separar el polvo intercalado del sobrenadante. Posteriormente, AD se adicionó al material obtenido en una relación ML-MXene: AD de 1:500 (p/v). La suspensión resultante se ultrasónico durante 1 h para la obtención del MXene delaminado (**DL-MXene**); el producto se secó a  $90^\circ\text{C}$  durante 24 h. El material prístino, y los MXenes fueron caracterizados a través de XRD, Raman y SEM.

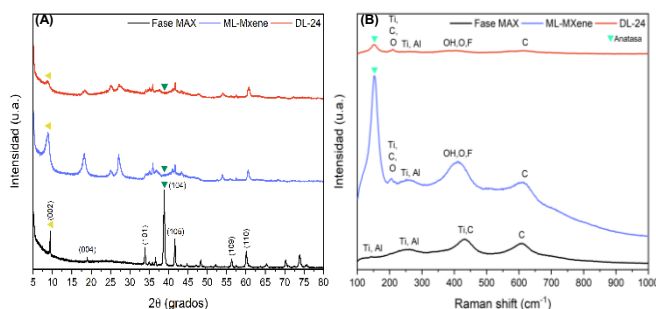
Los ensayos de captura de  $\text{CO}_2$  se realizaron en un reactor de alta presión de 22 mL (4704, Parr Instrument), adaptado con un manómetro digital (ASHCROFT DG25). Las pruebas se realizaron en lote a 8 bar, a temperatura ambiente ( $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ) para determinar la cinética de sorción de  $\text{CO}_2$  sobre el material prístino, el ML-MXene y los DL-MXenes. La cantidad de gas capturado se evaluó a través de la **Ecuación 1**.

$$q = \frac{(\Delta P) \cdot V}{Z \cdot R \cdot T \cdot m_0} \cdot 1000 \quad (1)$$

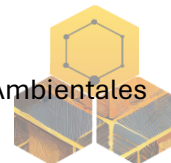
En donde  $q$  representa la capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  (mmol  $\text{CO}_2/\text{g}$  material),  $\Delta P$  es la diferencia entre la presión inicial y la presión en el tiempo  $t$  (bar),  $V$  (mL) es el volumen del reactor,  $Z$  es el factor de compresibilidad a la presión dada,  $R$  es la constante de los gases ideales (0.0831 barL/molK) y  $m_0$  (g) es la masa inicial del adsorbente.

### Resultados y discusión

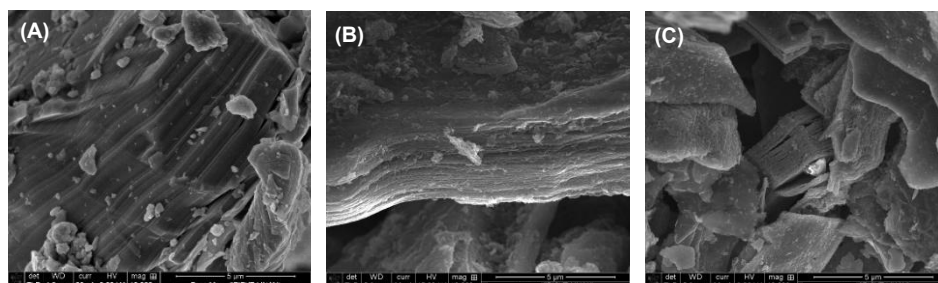
La caracterización mostrada corresponde únicamente a la comparación del material prístino, del ML-MXene y del material delaminado durante 24 h (**DL-24**). La formación de los MXenes durante los procesos de exfoliación y delaminación se estudió con XRD. La **Figura 1(A)**, muestra los difractogramas obtenidos para los materiales en estudio. El desplazamiento de la señal [002] hacia un ángulo más bajo indica la apertura de las láminas de los MXenes; mientras que el pico en el ML-MXene presenta una intensidad considerable, al analizar el del material delaminado se observa que este pierde intensidad y se vuelve más ancho, lo cual se puede atribuir a la delaminación del MXene.



**Figura 1. (A)** Patrones XRD y **(B)** espectros Raman del material prístino, del ML-MXene y del DL-24.

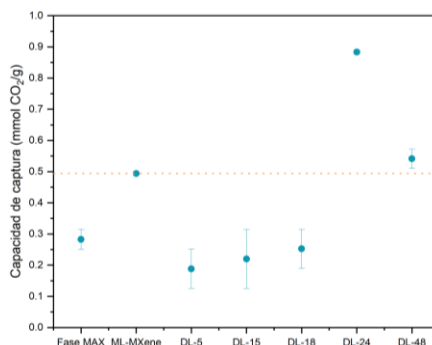


En la **Figura 1(B)** se observan los espectros Raman de los materiales en estudio. Se realizó la identificación de las bandas correspondientes, y en los MXenes se observan señales que corresponden a Ti, Al ( $255\text{ cm}^{-1}$ ) el cual disminuye en intensidad por la desaparición del Al en la estructura de los MXenes. Alrededor de los  $400\text{ cm}^{-1}$  la señal corresponde a las terminaciones heterogéneas como la vibración en el plano del -OH; por último, la señal alrededor de los  $600\text{ cm}^{-1}$  se asocia a las vibraciones de estiramiento fuera del plano de los átomos de C. La **Figura 2** muestra las micrográficas SEM de los materiales en estudio, en donde se puede observar cómo se pasa de un material nanolaminado, a un material con morfología tipo acordeón. En la **Figura 2(C)** observamos que, al delaminar, los aglomerados de láminas de MXenes se ven reducidos.

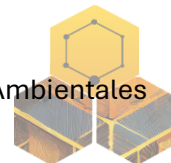


**Figura 2.** Micrográficas SEM del (A) material prístino, (B) DL-24 y (C) DL-48.

En la **Figura 3** se realizó la comparación entre los materiales delaminados, el ML-MXene y el material prístino. El tiempo de contacto con el agente de hinchamiento tiene un efecto en la captura de  $\text{CO}_2$  ya que, como se observa, la capacidad de captura de los DL-MXenes incrementa respecto al material exfoliado, cuando el tiempo de delaminación es de 24 y 48 h ( $0.88$  y  $0.54\text{ mmol/g}$  vs  $0.49\text{ mmol/g}$ ); en contraste, la capacidad se ve reducida cuando este tiempo baja, lo cual podría ser atribuido a que la difusión del DMSO en las láminas del MXenes es lenta y por ende llega a bloquear los sitios activos de adsorción. Respecto a los materiales con mayor tiempo de delaminación, se observa que el que tiene una mejor capacidad de captura es el DL-24, lo cual se podría asociar a que el espaciado entre láminas permitió una mejor difusión del agente de hinchamiento y que no se han favorecido reacciones entre el DMSO y la superficie de los MXenes.



**Figura 3.** Comparación de la capacidad de captura del prístino, el ML-MXenes y los DL-MXenes.

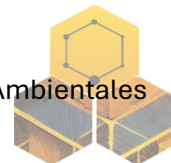


### Agradecimientos

D. Temoltzin-Lobatón agradece a la SECIHTI por la beca doctoral (1070865). Los autores agradecen el apoyo técnico de Elizabeth Isaacs Páez, Carmen Rocha Medina, Guillermo Vidriales Escobar, Ana Iris Peña y Beatriz Adriana Rivera-Escoto. De igual forma, los autores agradecen al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología

### Referencias

1. Raganati, F. Miccio and Ammendola, P. (2021) Adsorption of Carbon Dioxide for Post-combustion Capture: A Review. *Energy Fuels* **35**(16), 12845-12868.
2. Rashidi, N.A. and Yusup, S. (2016) An overview of activated carbons utilization for the post-combustion carbon dioxide capture. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* **13**, 1-16.
3. Hu, Y. Ding, Y. Xie, L. Li, H. Jiang, Y. Gong, K. Zhang, A. Zhu, W. and Wang, Y. (2024) Carbon-based materials for low concentrations CO<sub>2</sub> capture and electrocatalytic reduction. *Carbon* **230**, 119574.
4. Xia, F. Lao, J. Yu, R., Sang, X. Luo, J. Li, Y. and Wu, K (2019) Ambient oxidation of Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene initialized by atomic defects. *Nanoscale* **11**, 23330-23337.
5. Mashtalir, O. Naguib, M. Mochalin, V.N., Dall'Agnese, Y. Heon, M. Barsoum, M.W. and Gogotsi, Y. (2013) Intercalation and delamination of layered carbides and carbonitrides. *Nat. Commun.* **4**, 1716.



## Aprovechamiento del Lirio Acuático (*Eichhornia crassipes*) como biomasa residual para la síntesis de carbón activado y su aplicación en la adsorción Pb(II) y cafeína en solución acuosa

**Cisneros Ontiveros H. G.\* , Medellín Castillo N. A.\*\* , Flores Rojas A. I. \*\***

\* Programa Multidisciplinario de Posgrado en Ciencias Ambientales, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Zona Universitaria, Av. Salvador Nava No. 201, CP 78210, San Luis Potosí, México

\*\* Centro de Investigación y de Estudios de Posgrado, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Zona Universitaria Av. Salvador Nava No. 201, CP 78290, San Luis Potosí, México

**Palabras Clave:** Lirio acuático, Carbón activado, Activación química

### Introducción

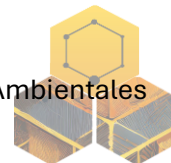
La presencia de contaminantes como el plomo (Pb(II)) y la cafeína en cuerpos de agua plantea serios riesgos para la salud y el ambiente. En este contexto, el uso de materiales adsorbentes de bajo costo y origen sustentable cobra gran relevancia. Este estudio tiene como objetivo un carbón activado sintetizado mediante activación química con ácido fosfórico a partir del lirio acuático (*Eichhornia crassipes*), una especie invasora en México<sup>1</sup>. La propuesta se enmarca en un enfoque de economía circular, promoviendo la valorización de residuos biológicos para el tratamiento de aguas contaminadas.

### Materiales y métodos

El lirio acuático (*Eichhornia crassipes*) fue recolectado en el Parque Tangamanga I, San Luis Potosí. El material (300 g del lirio seco y triturado) fue sometido a carbonización parcial a 300 °C en un horno tubular (Carbolite 1200), con un flujo constante de gas nitrógeno de 150 mL min<sup>-1</sup>, durante 2 horas y con una velocidad de calentamiento de 5 °C min<sup>-1</sup>. Al finalizar, el sistema se dejó enfriar a temperatura ambiente bajo flujo continuo de nitrógeno, obteniendo un carbón preliminar libre de compuestos volátiles. Después, se tomaron 100 g del lirio carbonizado para ser impregnados con ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> al 85%) en una relación ácido y carbón de 1.5 (p/p), durante 12 horas. Finalizado el proceso de impregnación, el material se secó a 80 °C bajo una fuente de luz roja para eliminar la humedad residual. La activación térmica se realizó en el mismo horno tubular, elevando la temperatura hasta 550 °C durante 1 hora, con una velocidad de calentamiento de 10 °C min<sup>-1</sup> y un flujo constante de gas nitrógeno a 150 mL min<sup>-1</sup>. Al término del tratamiento térmico, el material se enfrió dentro del horno. El exceso de ácido fosfórico fue eliminado mediante lavados continuos con agua desionizada hasta alcanzar un pH neutro. Finalmente, el carbón activado de Lirio (CaLi) fue secado a 105 °C y almacenado en un desecador hasta su caracterización y uso posterior.

El punto de carga cero (pH<sub>PZC</sub>) de la superficie de CaLi se evaluó mediante el método descrito por Medellín-Castillo et al.,<sup>2</sup>. Los grupos funcionales se determinaron mediante espectroscopía infrarroja (FT-IR).

La capacidad de adsorción se determinó mediante pruebas en lote, utilizando soluciones con concentraciones iniciales de 50 a 800 mg L<sup>-1</sup> para Pb(II) y de 5 a 40 mg L<sup>-1</sup> para cafeína. Las pruebas se realizaron a temperatura constante de 25 °C. Para las soluciones de Pb(II) se mantuvo un pH de 5, mientras que para las de cafeína el pH fue de 7. En cada prueba, se agregaron 0.1 g de adsorbente a 40 ml de solución en el caso del Pb(II), y 0.02 g para las soluciones con cafeína. La temperatura y el pH se monitorearon diariamente durante un periodo de 7 días. La determinación de concentraciones de plomo se llevó a cabo mediante



espectroscopía de absorción atómica. Mientras que las concentraciones de cafeína se determinaron mediante el método de espectrofotometría UV-vis a una longitud de onda de 275 nm.

### Resultados

El  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  fue de aproximadamente 2.90, lo que indica que la superficie del carbón activado es ácida, favoreciendo la adsorción de iones cargados positivamente.

El espectro FTIR del carbón activado mostró bandas características,  $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{OH}$ ),  $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$  aromático o fenólico),  $\sim 1100\text{--}1250 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{P}-\text{O}$  o  $\text{P}=\text{O}$  del fósforo). Estas bandas confirman la presencia de grupos fosfóricos funcionales, que favorecen la complejación con metales pesados y la adsorción de compuestos orgánicos<sup>3</sup> [3].

Las isotermas de adsorción se evaluaron a diferentes valores de pH, seleccionados con base en la especiación química del plomo y la cafeína en solución. Para el caso del  $\text{Pb}(\text{II})$ , se eligió un pH de 5, ya que a valores superiores a 6.5 este ion tiende a formar precipitados de hidróxidos de plomo, lo que interfiere con el proceso de adsorción<sup>4</sup>. En contraste, la cafeína se evaluó a pH 7, ya que a este valor se encuentra predominantemente en su forma neutra, lo cual favorece su interacción con la superficie del adsorbente sin alteraciones por cambios en su carga<sup>5</sup>. En la Figura 1 se muestran los diagramas de especiación, en donde se observan las especies del plomo y cafeína a lo largo del pH de la solución.

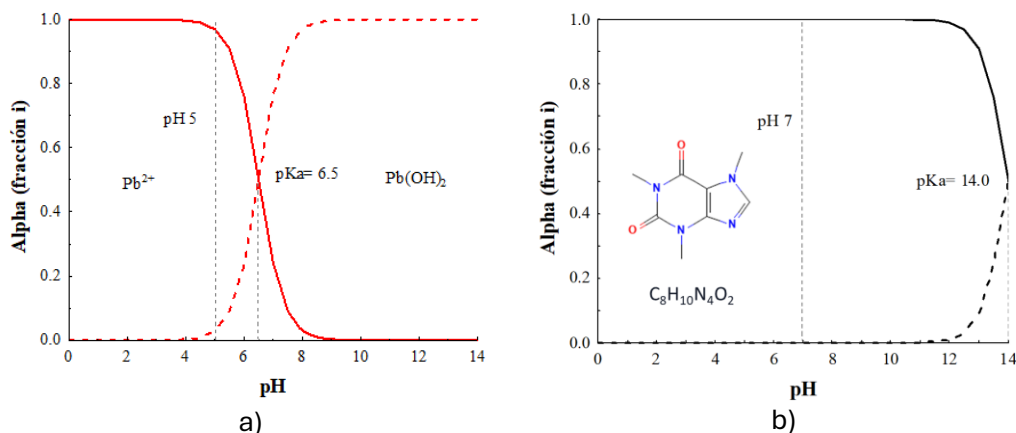
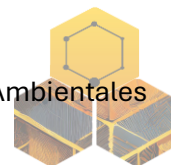


Figura 1. Diagrama de especiación del a) plomo y b) cafeína con respecto al pH.

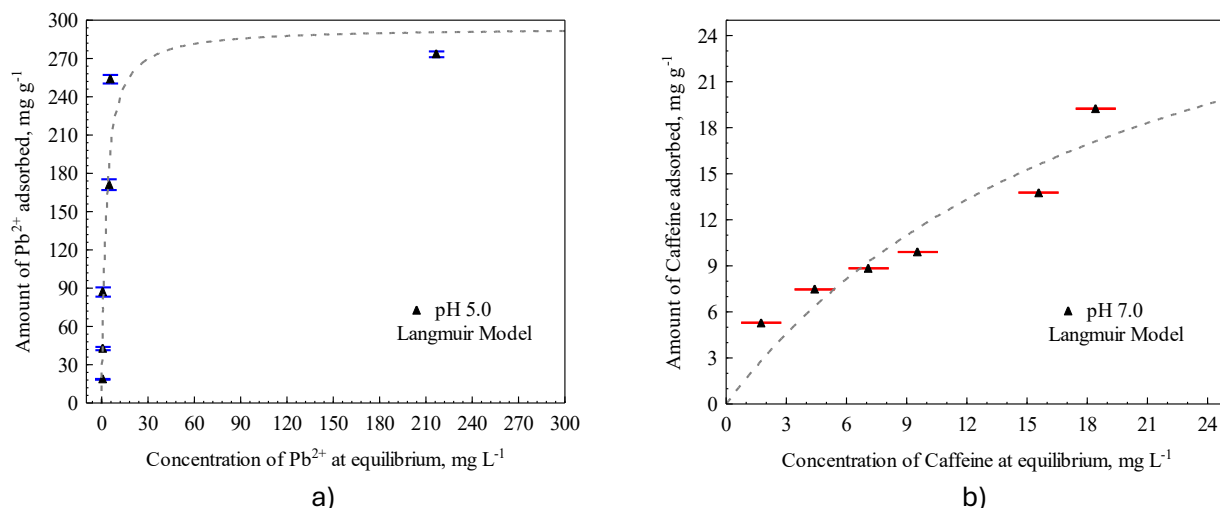
En la Tabla 1 se presentan los parámetros obtenidos del ajuste de los datos experimentales al modelo de adsorción de Langmuir. La capacidad máxima de adsorción calculada ( $q_m$ ) fue de  $294 \text{ mg g}^{-1}$  para  $\text{Pb}(\text{II})$  y  $36 \text{ mg g}^{-1}$  para cafeína, lo cual indica un alto potencial del carbón activado sintetizado mediante activación química ácida para la remoción de ambos contaminantes. Los coeficientes de determinación ( $R^2$ ) obtenidos fueron de 0.94 para  $\text{Pb}(\text{II})$  y 0.92 para cafeína, lo que evidencia un buen ajuste de los datos experimentales al modelo de Langmuir, sugiriendo que el proceso de adsorción ocurre en una monocapa sobre una superficie homogénea de sitios activos equivalentes. Estos resultados respaldan la eficacia del material como adsorbente en condiciones específicas de pH y concentración.



**Tabla 1.** Parámetros del modelo isotérmico Langmuir en la adsorción de Pb(II) y Cafeína a 25 °C sobre el CaLi.

Isoterma de adsorción	Parámetros	Pb(II) a pH 5	Cafeína a pH 7
Modelo Langmuir $q = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$q_m$	294.159	36.587
	$K_L$	0.3683	0.0477
	$R^2$	0.9474	0.9268

En la Figura 2 se presentan las isotermas de adsorción de Pb(II) y cafeína a 25 °C utilizando el carbón activado obtenido por activación ácida (CaLi). Para Pb(II), las concentraciones iniciales se variaron entre 50 y 800 mg L<sup>-1</sup> con el objetivo de evaluar la capacidad máxima de adsorción del material. Los resultados experimentales muestran una capacidad máxima de adsorción de 273.26 mg g<sup>-1</sup>. En el caso de la cafeína, se utilizaron concentraciones iniciales entre 5 y 40 mg L<sup>-1</sup>, obteniéndose una capacidad máxima de adsorción de 19.24 mg g<sup>-1</sup>. Estos resultados indican que el material es más eficiente en la retención de contaminantes inorgánicos como el Pb(II), en comparación con compuestos orgánicos como la cafeína, lo cual puede atribuirse a las características de afinidad superficial y naturaleza química del adsorbente y los adsorbatos<sup>5</sup>.



**Figura 2.** Isoterma de adsorción de a) Pb(II) y b) cafeína a 25°C y su ajuste al modelo de Langmuir.

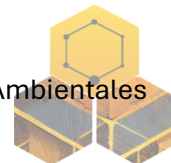
### Conclusiones

El carbón activado sintetizado mediante activación química con ácido fosfórico a partir de lirio acuático mostró una alta capacidad de adsorción para iones Pb(II), alcanzando un valor máximo experimental de 273.26 mg g<sup>-1</sup>, lo que demuestra su eficacia como material adsorbente para metales pesados en solución acuosa.

En el caso de cafeína, la capacidad máxima de adsorción fue de 19.24 mg g<sup>-1</sup>, lo que indica que el material también posee afinidad por contaminantes orgánicos, aunque en menor medida que por contaminantes inorgánicos. Esto puede atribuirse a diferencias en la polaridad, tamaño molecular e interacciones específicas con los sitios activos del adsorbente.

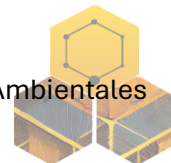
El uso de lirio acuático, una especie invasora, como precursor de carbón activado representa una estrategia ambientalmente sustentable, al mismo tiempo que se valoriza un residuo y se obtiene un material funcional para el tratamiento de aguas contaminadas.

Este estudio demuestra el potencial del carbón activado obtenido como un material versátil para la remoción de diferentes tipos de contaminantes, sentando las bases para futuras aplicaciones en tratamientos más complejos o en sistemas de filtración a mayor escala.



### Referencias

1. Flores-Rojas AI, et al., (2024) Detection and mapping of the seasonal distribution of water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) and valorization as a biosorbent of Pb(II) in water. *Environmental Science and Pollution Research* 31:40190–40207.
2. Medellin-Castillo NA, et al., (2007) Adsorption of fluoride from water solution on bone char. In: *Industrial and Engineering Chemistry Research*. pp 9205–9212
3. Bernal V, Giraldo L, Moreno-Piraján JC (2020) Thermodynamic study of triclosan adsorption from aqueous solutions on activated carbon: Modelling of experimental adsorption isotherm and calorimetry data. *J Therm Anal Calorim* 139:913–921.
4. Googerdchian F, Moheb A, Emadi R (2012) Lead sorption properties of nanohydroxyapatite-alginate composite adsorbents. *Chemical Engineering Journal* 200–202:471–479.
5. Melo LLA, Ide AH, Leandro J, Duarte S, Lucia C, Zanta PS, Oliveira LMTM, Pimentel WRO, Meili L Caffeine removal using *Elaeis guineensis* activated carbon: adsorption and RSM studies.



## Remoción de acetaminofén con Carbón Activado: Análisis FTIR

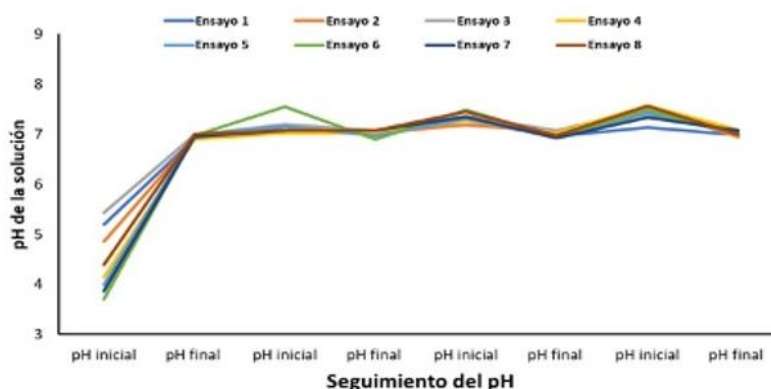
**D. P. Sustaita Ramos\***, **D. E. Reyna Carreón\***, **N. V. Pérez Aguilar\***, **D. Luque Contreras\***, **A. Zugasti Cruz\***

Universidad Autónoma de Coahuila, Facultad de Ciencias Químicas, Boulevard Venustiano Carranza y José Cárdenas Valdés, CP. 78280, Saltillo, Coahuila, México.

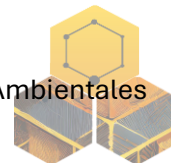
**Palabras Clave:** Fármacos, acetamifen, grupos funcionales, contaminación del agua.

Abastecer de agua limpia en cantidad suficiente y de manera permanente a toda la población es uno de los objetivos del desarrollo sustentable de la Agenda 2030, no obstante, la diversidad de contaminantes del agua y su complejidad exigen tecnologías de tratamiento que elevan los costos de inversión y de operación. El carbón activado es el adsorbente más utilizado en el tratamiento del agua para la eliminación de micro-contaminantes orgánicos, y Coahuila cuenta con abundantes yacimientos de carbón mineral que pueden ser materia prima para el desarrollo de una industria de carbón activado. Para este trabajo se colectaron los espectros FTIR de dos muestras de materiales de carbón, un carbón mineral sin procesar y se comparó con un carbón activado de Sigma-Aldrich, para identificar las diferencias entre ambos. Otras técnicas de caracterización complementaron el estudio para corroborar la presencia de contaminantes que deben removerse del carbón mineral si se desea incrementar su valor.

Los fármacos se han desarrollado para prevenir y tratar enfermedades, aliviar síntomas o facilitar el diagnóstico de diferentes condiciones médicas. El acetaminofén o paracetamol es un antipirético para reducir la fiebre y aliviar el dolor, por ser de venta libre, es de los más utilizados y su producción anual es de 200,000 toneladas. Los medicamentos se descargan hacia el agua por la excreción de orina y heces, así como al desecharlos directamente en la basura. El objetivo de esta investigación es evaluar la eficacia de la tecnología de adsorción evaluando tres materiales de carbón como adsorbentes: un carbón mineral precursor (CM), que posteriormente se activó y modificó para obtener un carbón activado con sales de amonio (CA-SAM), y se comparó con un carbón activado comercial (CA-F400). Los experimentos de adsorción se realizaron en lote en condiciones de pH, temperatura y agitación controlados hasta el equilibrio. La concentración de acetaminofén en solución al inicio y en el equilibrio se midió por espectrofotometría UV-Vis a 260 nm. La masa adsorbida sobre la superficie de los adsorbentes se calculó con la ecuación de balance de masa. Los datos de adsorción experimentales se analizaron con tres modelos matemáticos, el que ajustó mejor fue el de Prausnitz-Radke y la capacidad de adsorción de acetaminofén sobre los carbones CA-SAM y CA-F400, fue 11 y 30 mg/g, respectivamente, a pH 7 y 25°C. Se concluye que el adsorbente desarrollado en el laboratorio es comparable con el comercial para remover acetaminofén del agua.

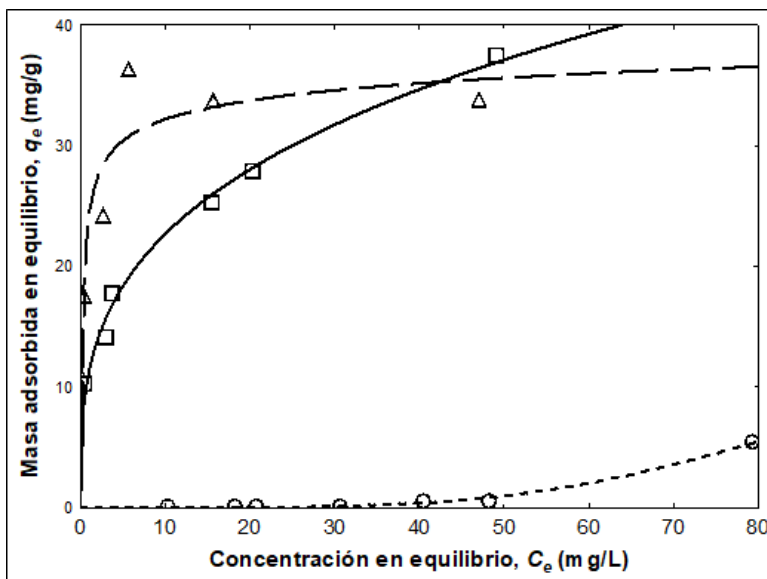


**Figura 1.** Control diario del pH de los ensayos de equilibrio de adsorción de la muestra CA-SAM.

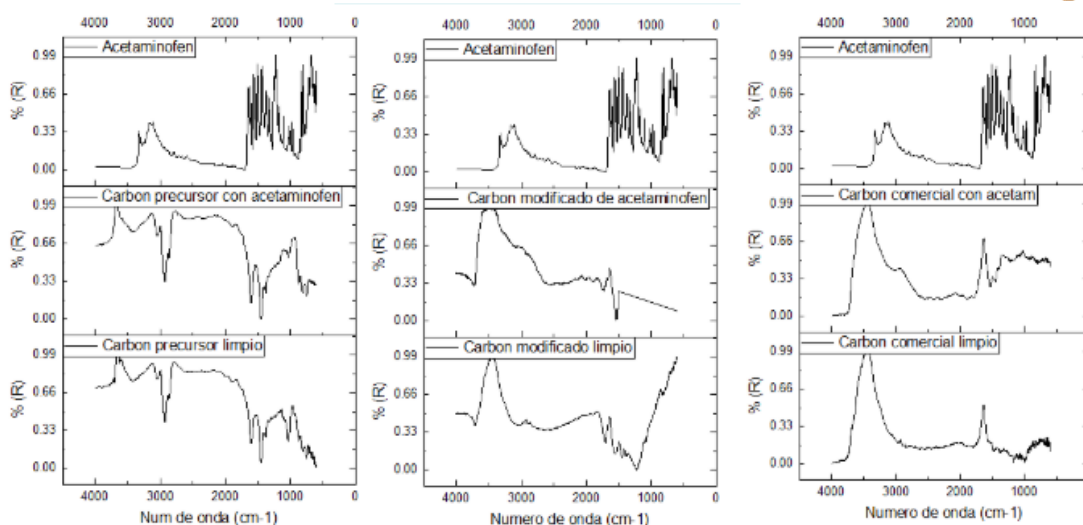
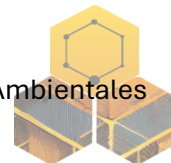


**Tabla 1.** Modelo de isotermas de las tres muestras investigadas utilizando el modelo de Prausnitz

Modelo de isotermas	Muestras de carbón					
	Precursor		CA-F400		CA-SAM	
Freundlich	$K_F$ (L/mg)	0			$K_F$ (L/mg)	11.2
	$1/n$	4.3		---	$1/n$	0.3
	$n$	0.23			$n$	3.3
	<b>R</b>	<b>0.998</b>			<b>R</b>	<b>0.999</b>
Langmuir			$K_L$ (L/mg)	2.7		
			$Q_M$ (mg/g)	34		
			<b>R</b>	<b>0.963</b>		
Prausnitz	$Q_M$	0	$Q_M$	29.3	$Q_M$	11.2
	$K_R$	$1.50E+07$	$K_R$	4.5	$K_R$	$3.40E+07$
	$P$	-3.75	$P$	0.949	$P$	0.7
	<b>R</b>	<b>0.99</b>	<b>R</b>	<b>0.94</b>	<b>R</b>	<b>0.99</b>



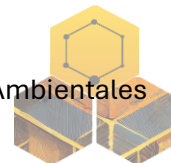
**Figura 2.** Isotermas de adsorción de acetaminofén sobre muestras de carbón mineral precursor y carbones activados, CA-F400 y CA-SA, obtenidos a pH 7 y 25°C.



**Figura 3.** Espectro DRIFTS del acetaminofén, carbón modificado y carbón precursor antes y después de la adsorción.

### Referencias

1. Hernández-Cortez, E. (s/f). Acetaminofén: el medicamento más usado en pediatría. Org.mx. <https://www.scielo.org.mx/pdf/am/v28n3/2448-8771-am-28-03-00001.pdf>
2. Natarajan, R., Banerjee, K., Senthil-Kumar, P., Somanna, T., Tannani, D., Arvind, V., Raj, R., Vo, D-V., Saikia, K., Vaidyanathan, V. (2021). "Performance study on adsorptive removal of acetaminophen from wastewater using silica microspheres: kinetic and isotherm studies." *Chemosphere*, 272: 129896 <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129896>
3. Wu, J., Liu, Z., Ma, Q., Dai, L. L., Dang, Z. (2023). Occurrence, removal and risk evaluation of ibuprofen and acetaminophen in municipal wastewater treatment plants: A critical review. *Science of the Total Environment*, 891, 164600. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.164600>
4. Ocampo, R. et al. (2013) 'Role of pore volume and surface diffusion in the adsorption of aromatic compounds on activated carbon', *Adsorption*, 19



## Captura de CO<sub>2</sub> mediante fibras de bagazo carbonizadas modificadas con nanofibras de carbono e impregnadas con líquido iónico

L.E. Rios-Saldaña\*, K. Sapag\*\*, C. Nieto-Delgado\*\*\*, M. Avalos-Borja\*\*\*\*, J. R. Rangel-Mendez\*

\*Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A. C., División de Ciencias Ambientales, Camino a la Presa San José 2055 Col. Lomas 4 a sección, San Luis Potosí, S.L.P, México.

\*\*Laboratorio de Sólidos Porosos, INFAP, CONICET-Universidad Nacional de San Luis, Ejército de los Andes 950, 5700 San Luis, Argentina.

\*\*\*Adscripción actual: Technology Innovation Institute, Masdar City, 9639. Abu Dhabi, United Arab Emirates.

\*\*\*\*Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A. C., División de Materiales Avanzados, Camino a la Presa San José 2055 Col. Lomas 4 a sección, San Luis Potosí, S.L.P, México.

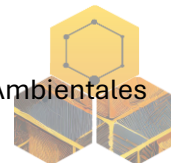
**Palabras Clave:** Captura de CO<sub>2</sub>, biocarbón, líquido iónico.

### Resumen

La creciente concentración de gases de efecto invernadero en la atmósfera, como el CO<sub>2</sub>, ha llevado a buscar estrategias para su reducción. Una de ellas es la captura de CO<sub>2</sub> para su reutilización en el sector productivo. Debido a esto, el objetivo de este trabajo es sintetizar nanofibras de carbono (CNF) sobre fibras de bagazo de agave carbonizadas (FBC) para generar un compuesto de carbono (CC) con mayor área superficial específica donde se pueda impregnar un líquido iónico (LI) y mejorar la capacidad y cinética de captura de CO<sub>2</sub>. Los materiales se caracterizaron mediante TGA, SEM y Fisisorción de N<sub>2</sub>, y se realizaron cinéticas de captura de CO<sub>2</sub> a diferentes presiones (1-8 bar). Los resultados mostraron crecimiento homogéneo de CNF en las FBC, lo cual aumentó el área superficial de 2 a 422 m<sup>2</sup>/g. Además, se logró impregnar uniformemente el LI sobre el CC y se incrementó la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> de 1.37 a 2.46 mmol/g a 8 bar, con una capacidad de regeneración de hasta 90 %. Esto demuestra la viabilidad de usar el CC impregnado con LI para sistemas de captura de CO<sub>2</sub>.

### 1. Introducción

El cambio climático y el calentamiento global son temas prioritarios de interés mundial debido al aumento de las emisiones de gases de efecto invernadero. Entre los gases de efecto invernadero, el CO<sub>2</sub> es uno de los principales, alcanzando concentraciones atmosféricas superiores a 400 ppm. Se han propuesto diferentes estrategias para reducir las concentraciones de CO<sub>2</sub> en la atmósfera, entre ellas, la captura de CO<sub>2</sub>. Entre los materiales investigados para la captura de CO<sub>2</sub> se encuentran los líquidos iónicos (LI) que poseen alta selectividad hacia el CO<sub>2</sub> [1], sin embargo, presentan ciertas desventajas, como su alto costo y la baja transferencia de masa debido a su alta viscosidad, lo que provoca una disminución de la capacidad y la velocidad de captura, lo que impide su uso a gran escala<sup>1</sup>. Una de las estrategias estudiadas para mejorar el uso de LI ha sido inmovilizarlos en materiales porosos sólidos. En particular, nuestro grupo de investigación ha trabajado previamente con fibras de bagazo carbonizadas (FBC), obtenidas de la pirólisis de residuos de la industria del mezcal, como soporte para impregnar el LI acetato de 1-butil-3-metilimidazolio ([BMIM][Ac])<sup>2</sup>. En este estudio previo, la cantidad de LI impregnada de 0.001% presentó el mejor desempeño de captura de CO<sub>2</sub> a través de la formación de una capa delgada de LI sobre los macroporos del carbonizado. Sin embargo, las FBC utilizadas presentaron baja área superficial específica, por



lo que la cantidad de LI que pudo ser impregnada sin afectar la cinética de captura de CO<sub>2</sub> fue limitada. Por lo tanto, en este estudio se propone generar un composito de carbono mediante el crecimiento de CNF sobre la superficie de las FBC para aumentar el área superficial específica donde el LI pueda ser impregnado y mejorar la capacidad y cinética de captura de CO<sub>2</sub>.

## 2. Materiales y métodos

**Producción del composito de carbono (FBC modificadas con CNF):** El proceso de carbonización e impregnación del catalizador para el crecimiento de CNF fue reportado anteriormente<sup>3</sup>. Después de la impregnación de las FBC con el catalizador, las CNF fueron sintetizadas mediante deposición química de vapor (CVD) en un horno tubular Barnstead Thermolyne modelo 21100. Se probaron diferentes temperaturas de 500-800 °C de síntesis con una rampa de calentamiento de 25 °C/min y flujo de N<sub>2</sub> de 40 mL/min y diferentes tiempos de contacto con la fuente de carbono (acetileno) de 1-10 min con un flujo constante de 10 mL/min. Además, se realizó un postratamiento para eliminar el carbono amorfo; el material se calentó hasta 300 °C y la temperatura se mantuvo durante 1 min con una rampa de calentamiento de 15 °C/min y flujo de N<sub>2</sub> de 40 mL/min. Esta muestra se nombró como composito de carbono (CC).

### **Impregnación del composito de carbono (CC) con LI:**

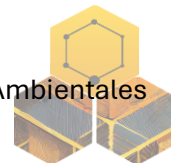
La impregnación del líquido iónico (LI) [BMIM][Ac] sobre el CC se realizó mediante la modificación de un método previamente reportado<sup>2</sup>, donde se probaron diferentes proporciones másicas de LI, de 5% hasta 10%. Las muestras se denominaron CC-LIx, donde x es la proporción en masa de LI impregnado.

### **Pruebas de captura de CO<sub>2</sub>:**

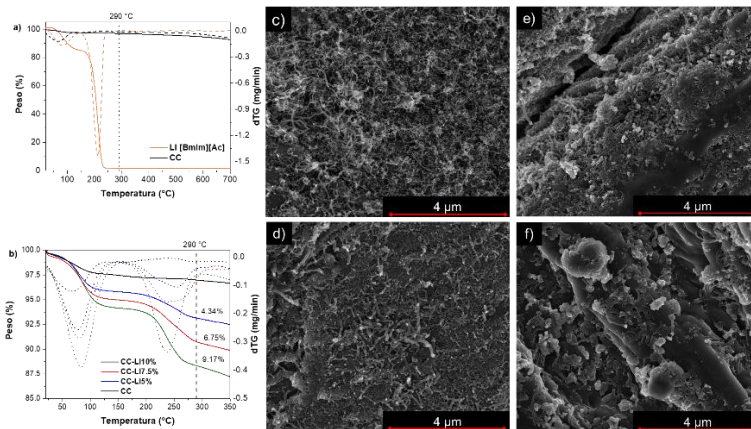
Los experimentos de cinética y capacidad de captura de CO<sub>2</sub> a temperatura ambiente y a presiones de 1 y 8 bar se realizaron en un reactor de alta presión de 25 ml (4704, Parr Instrument), equipado con un manómetro digital (ASHCROFT DG25 con una metodología previamente utilizada<sup>2</sup>). También se realizaron 3 ciclos sorción-desorción, primero se realizó el proceso de sorción a la presión elegida y luego ésta se redujo a presión atmosférica, se calentó el sistema a 80 °C durante 10 min a través de un baño de agua y posteriormente se enfrió el equipo a 25 °C para repetir el proceso de captura de CO<sub>2</sub>.

## 3. Resultados y discusión

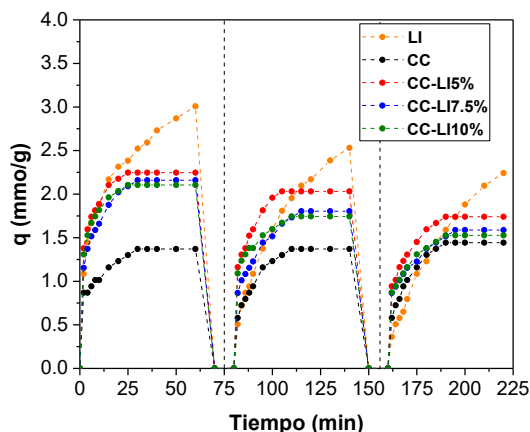
Primero se evaluó la estabilidad térmica de CC y LI en atmósfera de nitrógeno (Figura 1 a). El LI presentó una pérdida de masa del 14.5 % entre 25 y 140 °C, atribuida a la humedad, y después de 140 °C el LI comenzó a degradarse donde la mayor pérdida de masa ocurrió alrededor de 215 °C, hasta obtener una masa residual del 1.66 % a 290 °C. Para CC, se observa una excelente estabilidad térmica en todo el rango de temperaturas probado. Para temperaturas inferiores a 290 °C, se obtuvo una pérdida de masa del 2.5 %, atribuida principalmente a la humedad. Los valores de pérdida de masa se utilizaron para calcular el grado de impregnación del LI. Mediante la pérdida de masa de 140 a 290 °C se calculó el grado de impregnación en el CC (Figura 1 b), en donde se obtuvieron valores de 4.34, 6.75 y 9.17% para CC-LI5%, CC-LI7.5% y CC-LI10%, respectivamente, lo que demuestra que a estas proporciones el LI se impregna adecuadamente en el CC. Por otro lado, el efecto de la impregnación de LI en CC se analizó mediante SEM (Figura 4 c-f). En la Figura 1 c) se observa el CC pristino, el cual presenta un crecimiento homogéneo de CNF, con una área superficial específica que aumentó de 2 de 422 m<sup>2</sup>/g. En las Figuras 1 d), e) y f) se muestran los materiales impregnados con 5, 7.5 y 10% de LI en donde a medida que aumentaba la cantidad de LI, se observaban cúmulos de LI más



grandes. Además, la definición entre cada CNF disminuyó a medida que aumentaba la relación de LI impregnación. Finalmente, se realizaron tres ciclos de sorción-desorción para evaluar la viabilidad de utilizar los materiales impregnados en un sistema de captura de CO<sub>2</sub> (Figura 2). Para el LI, se obtuvieron capacidades de 3, 2.53 y 2.24 mmol/g de LI, con una reversibilidad del 84.3 y 73.8 % para el segundo y tercer ciclo, respectivamente. Para los materiales impregnados con LI, se observó que, a medida que aumentaba el grado de impregnación con LI, el grado de reversibilidad era similar al del LI puro. El material que presentó el mejor desempeño fue CC-LI5% con capacidades de captura de CO<sub>2</sub> de 2.24, 2.03 y 1.74 mmol/g (primer a tercer ciclo, respectivamente) y con capacidades de regeneración de 90.3 y 77.4% para el 2do y 3er ciclo, respectivamente.



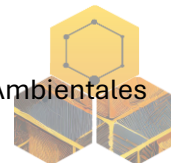
**Figura 1.** Análisis termogravimétrico bajo atmósfera de N<sub>2</sub> a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min hasta 700 °C, curvas termogravimétricas (línea continua) y termogravimétricas diferenciales (dTG, línea discontinua) de a) CC (negro) y [BMIM][Ac] LI (naranja), b) materiales impregnados con LI e imágenes SEM de c) CC, d) CC-LI5%, e) CC-LI7.5% y f) CC-LI10%.



**Figura 2.** Ciclos de sorción-desorción de materiales seleccionados a 25 °C y 8 bar.

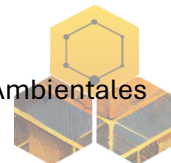
### Agradecimientos

Se agradece a CONACYT por el financiamiento y beca otorgada para el desarrollo de este proyecto. Se reconoce a Elizabeth Isaacs, Ma del Carmen Rocha, Beatriz Rivera y Ana Iris Peña por su apoyo técnico, y a los laboratorios nacionales LANBAMA y LINAN por su ayuda en el análisis de las muestras.



**Referencias:**

1. A. Baghban, A. Bahadori, A.H. Mohammadi, A. Behbahaninia (2017) Prediction of CO<sub>2</sub> loading capacities of aqueous solutions of absorbents using different computational schemes, *Int. J. Greenhouse Gas Control* **57** 143–161.
2. E.D. Isaacs-Páez, A.J. García-Pérez, C. Nieto-Delgado, Luis F. Chazaro-Ruiz, J.R. Rangel-Mendez (2022) Enhanced CO<sub>2</sub> capture kinetics by using macroporous carbonized natural fibers impregnated with an ionic liquid, *Journal of Molecular Liquids* **350** 118602.
3. L.E. Rios-Saldaña, K. Sapag, C. Nieto-Delgado, M. Avalos-Borja, J.R. Rangel-Méndez (2023) Enhancing the CO<sub>2</sub> capture capacity of natural macroporous carbonized fibers by growing carbon nanotubes on their surface, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **669** 131524.



## Nanocompuestos poliméricos a base de Polisulfona/Carbon black para la adsorción de toxinas urémicas

**A.E., Olvera-Ramos\*, C.J., Cabello-Alvarado\*\*, C.A., Ávila-Orta\*, M.L., Andrade-Guel\*, R. Sánchez-Huerta\*, S.G. Flores-Gallardo\*\*\***

\*Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Saltillo, Coahuila, México.

\*\* Investigador por México-Secihti, CDMX, México.

\*\*\*Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C.(CIMAV), Chihuahua, Chih., México.

**Palabras Clave:** Carbon black, adsorción, toxinas urémicas.

### Resumen

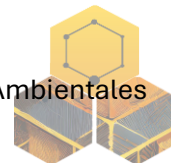
Este trabajo presenta el desarrollo de nanocompuestos poliméricos adsorbentes a base de polisulfona, modificados con negro de humo (*carbon black*, CB) en distintas concentraciones. La incorporación de las nanopartículas en la matriz polimérica se llevó a cabo mediante la técnica de extrusión en fundido asistida con ultrasonido de frecuencia variable, con el fin de mejorar su dispersión y optimizar las propiedades de adsorción de ácido úrico (toxina urémica). Los materiales obtenidos fueron caracterizados mediante microscopía electrónica de barrido con transmisión (STEM), difracción de rayos-X (DRX) y evaluación del porcentaje de remoción de ácido úrico. Los resultados demostraron una dispersión y distribución homogénea de las nanopartículas de CB en la matriz polimérica, así como un incremento en la capacidad de adsorción de la toxina urémica tras su incorporación.

### Introducción

La enfermedad renal crónica (ERC) es una condición progresiva que afecta aproximadamente al 10% de la población mundial. En sus etapas más avanzadas, uno de los tratamientos más comunes es la hemodiálisis, proceso en el que se emplean membranas sintéticas para eliminar las toxinas urémicas acumuladas en el organismo debido a la falla renal<sup>1</sup>. Sin embargo, las membranas utilizadas en los filtros de hemodiálisis presentan ciertas limitaciones, entre ellas una prologada duración y frecuencia del tratamiento (cuatro horas por sesión, tres veces a la semana), escases de equipos en instituciones públicas debido a la alta demanda, así como eficiencia limitada en la remoción de toxinas.

Con el objetivo de mejorar el desempeño del proceso de hemodiálisis, en los últimos años se ha intensificado la búsqueda de nuevos materiales que aborden estas problemáticas<sup>2</sup>. Una de las estrategias más destacadas consiste en la incorporación de nanopartículas de carbono, como el negro de humo (*carbon black*, CB), a matrices poliméricas. Este tipo de material, además de ser accesible, presenta una alta porosidad y una gran área superficial (10-250 m<sup>2</sup>/g), que lo convierte en un buen candidato para aplicaciones de adsorción<sup>3-4</sup>. No obstante, lograr una dispersión homogénea en la matriz polimérica es una problemática desafiante, ya que su tamaño nanométrico favorece la formación de aglomerados<sup>5</sup>. De esta forma, la técnica de mezclado empleada desempeña un papel crucial. La aplicación de ultrasonido durante el proceso de extrusión ha demostrado ser efectiva para mejorar la dispersión de las nanopartículas, debido a que reduce la viscosidad del polímero fundido y facilita la desintegración de aglomerados<sup>5</sup>.

Con base en lo anterior, este trabajo propone el desarrollo de nanocompuestos poliméricos a base de polisulfona con nanopartículas de negro de humo, orientado a su potencial uso como materiales adsorbentes para la remoción de toxinas urémicas.



### Materiales

Como matriz polimérica se empleó polisulfona (PSU) Udel M-2300-MR, de la marca Solvay Specialty Polymers. Las nanopartículas empleadas fueron negro de humo (CB) Vulcan XC72-PDS proveniente de la empresa Cabot, con 99 % de pureza y tamaño de partícula de 15 a 20 nm.

### Preparación de nanocompuestos

Para la obtención de los nanocompuestos, se preparó un masterbatch compuesto por pellets de PSU y CB al 5.0% en peso. Esta mezcla fue procesada en un extrusor doble husillo STEER, modelo Omega 30, operando a una temperatura de 330°C, presión de 13 bar y velocidad de 100 rpm. En el cabezal del extrusor se acopló una cámara equipada con una sonda de ultrasonido, mediante la cual se aplicó un barrido de frecuencia variable entre 15 y 50 kHz. Posteriormente, se realizaron diluciones de PSU/CB en el mismo equipo de extrusión, sin la aplicación de ultrasonido, para obtener mezclas con contenido de CB de 0%, 0.25%, 0.5%, 1.0% y 2.0% en peso.

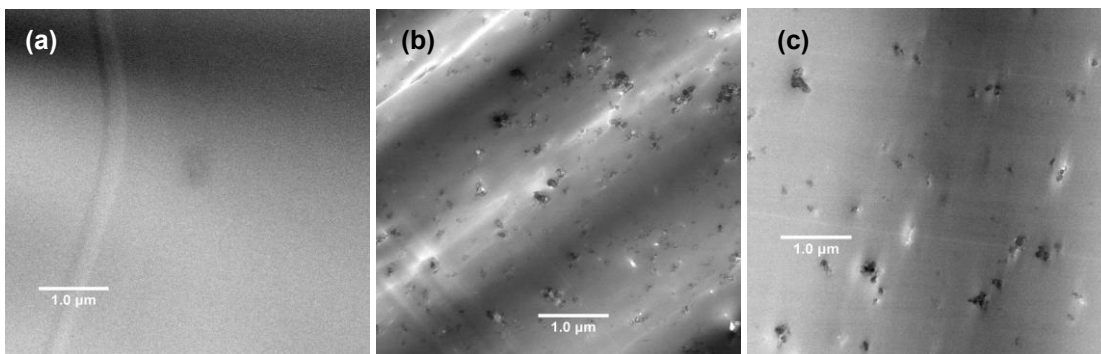
### Caracterización

La morfología y dispersión de las nanopartículas en los nanocompuestos fueron evaluados mediante microscopía electrónica de barrido con transmisión (STEM, modelo 7700, Hitachi, Chiyoda) a 100 kV. Complementario al análisis de dispersión, se llevaron a cabo estudios de difracción de rayos-X (XRD), utilizando un difractómetro Bruker D8 Advance Eco, a 40 kV y 25 mA. Las muestras se escanearon en un intervalo angular de entre 10 y 80° en 2 $\theta$ .

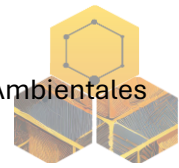
Para evaluar la remoción de ácido úrico, las muestras fueron sometidas a un proceso de molienda en frío (Micro-Mill Grinder, Bel-Art) y posteriormente fueron tamizadas hasta obtener un tamaño de partícula de 150  $\mu$ m. De cada sistema, se pesaron 50 mg y se agregaron a una solución acuosa de ácido úrico a concentración de 160 mg/L. Las mezclas se mantuvieron en agitación constante a 500 rpm, temperatura ambiente, durante 4 horas (tiempo promedio de una sesión de hemodiálisis). Se tomaron alícuotas de 5mL cada 15 minutos, y la concentración de la toxina se determinó mediante espectroscopía UV-Vis (HORIBA, modelo Duetta), a 290 nm.

### Resultados y discusión

A partir de las micrografías presentadas en la Figura 1, se puede identificar la presencia de agregados de CB que se mantienen en la escala nanométrica y en un rango de valores promedio similar. Con estos resultados se comprueba una buena dispersión y distribución de las nanopartículas dentro de la matriz polimérica.



**Figura 1.** Micrografías STEM tomadas a x5,000 aumentos, (a) PSU, (b) PSU/CB 0.25%, (c) PSU/CB 2.0%.



En la Figura 2 se muestran los patrones de difracción de los nanocompuestos obtenidos y sus respectivos componentes. El difractograma del CB se identifica una señal en  $24.87^\circ$  en  $2\theta$ , correspondiente al plano (0,0,2) del grafito, así como otra señal en  $43.35^\circ$  en  $2\theta$ , asociada a los planos (1,0,0) y (1,0,1). Los nanocompuestos exhiben un patrón similar al de la polisulfona, con una señal ancha en  $2\theta$  a  $17.8^\circ$ , indicativa de una estructura mayormente amorfa. La ausencia de picos característicos de las nanopartículas sugiere una dispersión uniforme de la matriz polimérica, coherente con sistemas similares que contienen menos del 5.0% de nanopartículas de carbono<sup>6</sup>.

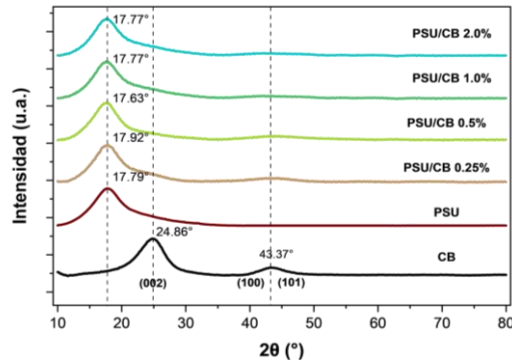


Figura 2. Patrones de difracción de nanocompuestos de PSU/CB, PSU y CB.

En la Figura 3 se muestra el porcentaje de remoción de ácido úrico en polisulfona y nanocompuestos con CB. La polisulfona tiene una remoción máxima de la toxina de un 11.9% en 210 min, con la incorporación de la nanopartícula, este valor aumenta hasta un 34.9% después de 240 min. La presencia de estas nanopartículas de carbono en el polímero puede favorecer la adsorción de ácido úrico por medio de interacciones  $\pi$ - $\pi$  derivadas de la estructura aromática del carbono, así como interacciones electrostáticas y químicas entre los grupos funcionales de la nanopartícula y los de la toxina.

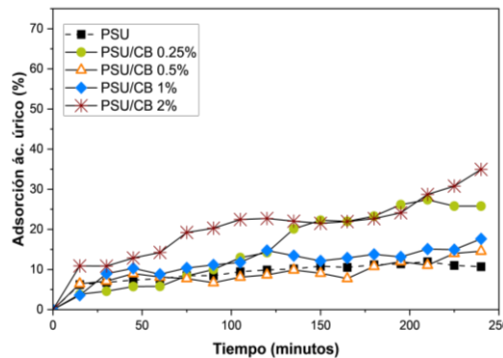
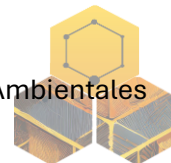


Figura 3. Porcentaje de remoción de ácido úrico.

### Conclusiones

La incorporación de CB a una matriz polimérica de polisulfona mejoró la eficiencia de remoción de ácido úrico, atribuida a una adecuada dispersión de las nanopartículas en la matriz. Estos resultados evidencian el potencial de los nanocompuestos desarrollados para su aplicación en sistemas de tratamiento de hemodiálisis.

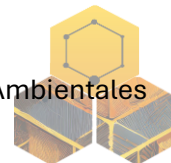


### Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento de los proyectos CONAHCYT No. 320802: “*Desarrollo de filtros selectivos nacionales a base de polímeros y nanopartículas modificadas, para mejorar el tratamiento de hemodiálisis y sustituir el acaparamiento del mercado de empresas extranjeras*”, y del proyecto Investigadores por México CONAHCYT no. 562: “*Innovación y desarrollo de textiles técnicos funcionales basados en materiales avanzados*”. Asimismo, Arantza Olvera agradece a CONAHCYT por la beca No. 813261 otorgada en el marco de la convocatoria *Becas Nacionales (Tradicional) 2023-2*, así como al Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos (No. 321244) por el apoyo brindado.

### Referencias

1. Kovesdy, C.P. (2022) Epidemiology of chronic kidney disease: an update 2022. *Kidney International Supplements*, 12(1), 7–11
2. Westphalen, H., Abdelrasoul, A., & Shoker, A. (2021). Protein adsorption phenomena in hemodialysis membranes: Mechanisms, influences of clinical practices, modeling, and challenges. *Colloid and Interface Science Communications*, Vol. 40, 100348
3. Wang, J., Man, H., Sun, L., & Zang, S. (2022). Carbon Black: A Good Adsorbent for Triclosan Removal from Water. *Water (Switzerland)*, Vol. 14. no. 4
4. Bera, M., Gupta, P., & Maji, P. K. (2019). Structural/Load-Bearing Characteristics of Polymer–Carbon Composites (pp. 457–502).
5. A. Ávila-Orta, C., González-Morones, P., Agüero- Valdez, D., González-Sánchez, A., G. Martínez-Colunga, J., M. Mata-Padilla, J., & J. Cruz-Delgado, V. (2019). Ultrasound-Assisted Melt Extrusion of Polymer Nanocomposites. *In Nanocomposites - Recent Evolutions*.
6. Irshad, H. M., Hakeem, A. S., Raza, K., Baroud, T. N., Ehsan, M. A., Ali, S., & Tahir, M. S. (2021). Design, development and evaluation of thermal properties of polysulphone–cnt/gnp nanocomposites. *Nanomaterials*. Vol 11. no.8



## **Funcionalización hidrotermal por microondas de carbón activado con soluciones bimetálicas para la remoción de arsénico y fluoruro del agua**

**E. Vences Alvarez\*\* , J. R. Rangel Méndez\***

\*Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C. División de Ciencias Ambientales, Camino a la Presa San José No. 2055, Lomas 4a Sección, 78216. San Luis Potosí, S. L. P., México.

\*\* Afiliación actual: Laboratorio de Investigación en Procesos Avanzados de Tratamiento de Aguas, Unidad Académica Juriquilla, Instituto de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, Querétaro 76230, México.

**Palabras Clave:** Carbón Activado, Soluciones Bimetálicas, Arsénico, Fluoruros.

### **Resumen**

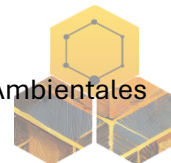
El acceso a agua potable de calidad se ve comprometido por la presencia de metales pesados como arsénico y fluoruro, cuyos límites permisibles han sido endurecidos por la OMS (0.01 mg/L para As y 1.5 mg/L para F<sup>-</sup>). En este estudio, se desarrollaron materiales adsorbentes híbridos a partir de carbón activado (Ac) modificado con oxihidróxidos metálicos anclados desde soluciones bimetálicas de CeFe, CeMn, CeZr y LaZr. La caracterización reveló que los grupos oxigenados del Ac facilitan la nucleación de partículas metálicas, generando una alta densidad de grupos OH. Entre los materiales evaluados, Ac-LaZr y Ac-CeZr mostraron las mayores capacidades de adsorción para As(V) y F<sup>-</sup> (3 y 10 mg/g, respectivamente). En pruebas en columna de lecho empacado, Ac-LaZr logró adsorber 38 µg/g de As y 270 µg/g de F<sup>-</sup> tras tratar 437 volúmenes de lecho.

### **Introducción**

Las actividades humanas han provocado la contaminación de cuerpos de agua con diversos elementos, entre ellos metales como el arsénico y los fluoruros, los cuales son especialmente preocupantes por sus efectos tóxicos incluso a bajas concentraciones. La Organización Mundial de la Salud (OMS) establece límites máximos permisibles de 0.01 mg/L para arsénico y 1.5 mg/L para fluoruro en agua potable, valores que podrían reducirse próximamente a niveles no detectables y 1.0 mg/L, respectivamente<sup>1</sup>. Debido al riesgo que representan estos contaminantes inorgánicos, es fundamental desarrollar materiales y tecnologías más eficientes que permitan su eliminación por debajo de los límites establecidos. En este trabajo se utilizó carbón activado granular, elegido por su bajo costo y buena resistencia mecánica, como soporte para anclar oxihidróxidos metálicos mediante soluciones bimetálicas de cerio-hierro (CeFe), cerio-manganeso (CeMn), cerio-zirconio (CeZr) y lantano-zirconio (LaZr). Se evaluó la capacidad de adsorción de arsénico y fluoruro de los materiales obtenidos. Los materiales Ac-LaZr y Ac-CeZr destacaron por su alto rendimiento, con capacidades de adsorción de As(V) y F<sup>-</sup> de 3 y 10 mg/g, respectivamente. Además, se probó el rendimiento del material Ac-LaZr en condiciones continuas mediante columnas de lecho empacado, confirmando su eficacia en la eliminación de estos contaminantes del agua.

### **Métodos**

Se **sintetizaron materiales híbridos** al poner en contacto carbón activado con soluciones bimetálicas de Ce-Fe, Ce-Mn, Ce-Zr y La-Zr durante 12 h a 25 °C, seguido de un tratamiento hidrotermal asistido por microondas (110–150 °C). **Los materiales se caracterizaron**

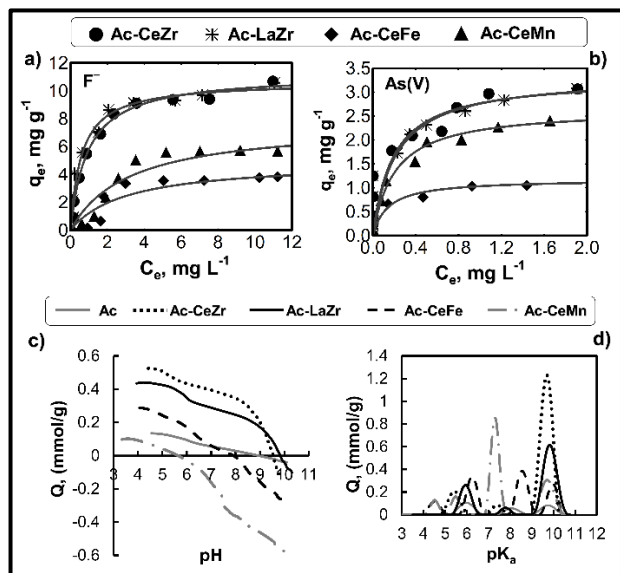


mediante titulaciones potenciométricas ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$  y  $\text{pK}_a$ ), espectroscopía FTIR, análisis BET (área superficial y tamaño de poro), y microscopía electrónica de barrido (MEB) para evaluar tamaño y morfología de las partículas. Las **isotermas y cinéticas de adsorción** se realizaron a  $\text{pH}$  7 y  $25^\circ\text{C}$ , utilizando soluciones de As(V) y fluoruro a diferentes concentraciones, con un tiempo de contacto de 24 h. Finalmente, se evaluó la eficiencia del material en **columnas de lecho empacado** (7 cm de altura, 0.9 cm de diámetro, 0.13 ml/min de flujo), utilizando una solución con 10 mg/L de fluoruro y 0.5 mg/L de arsénico. Las concentraciones remanentes se midieron por ICP-OES (arsénico) y electrodo selectivo (fluoruro).

## Resultados y discusión

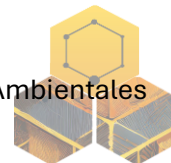
### Evaluación de la capacidad de adsorción de diferentes materiales adsorbentes a base de carbono.

La **Fig. 1** muestra las isotermas de adsorción de fluoruro (**Fig. 1a**) y arsénico (**Fig. 1b**) de los diferentes materiales adsorbentes (Ac-CeZr, Ac-LaZr, Ac-CeFe y Ac-CeMn). El Ac modificado con CeFe mostró una menor capacidad de adsorción de arsénico y fluoruro que el resto de los materiales. Esto podría deberse a que el Fe no presenta una alta afinidad por el ion fluoruro. Los carbones activados modificados con CeZr y LaZr mostraron la mayor capacidad de adsorción de fluoruros (11.19 y 10.67 mg/g, respectivamente) y arsénico (3.30 y 3.35 mg/g, respectivamente), siendo esta 2.2 y 2.8 veces mayor, respectivamente, que la obtenida con Ac-CeFe. La alta remoción de arsénico y fluoruros por Ac-CeZr y Ac-LaZr se atribuye a que la unión de ambos oxihidróxidos metálicos aumentó la densidad de grupos OH, favoreciendo la capacidad de adsorción de arsénico y fluoruro. Además, según investigaciones realizadas, los óxidos de tierras raras impregnados en materiales porosos resultaron ser significativamente eficaces para mejorar la selectividad y la capacidad de adsorción de fluoruro<sup>2-4</sup>.



**Fig. 1.** (a) Isotermas de adsorción de fluoruro y (b) de arsénico en Ac-CeZr, Ac-LaZr, Ac-CeFe y Ac-CeMn, a  $\text{pH}$  7 ( $\pm 0,2$ ) y  $25^\circ\text{C}$ . La línea continua indica el modelo de Langmuir. (c) Punto de carga cero ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) y (d) distribución superficial ( $\text{pK}_a$ ) de los carbonos sin modificar y modificados.

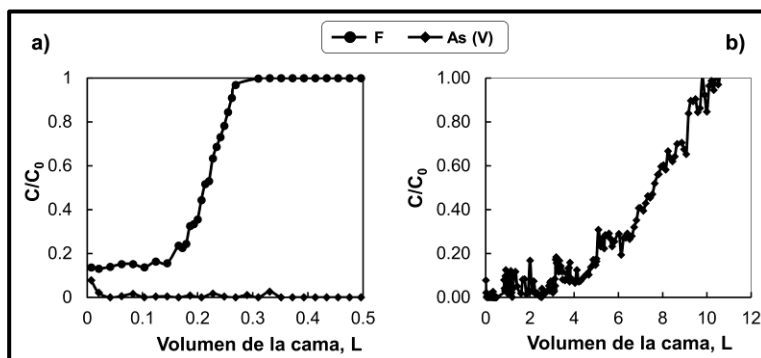
La **Fig. 1c** muestra los valores de  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  de los materiales estudiados. El carbón activado sin modificar (Ac) presentó un  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  de 9.0, indicando predominancia de grupos básicos. Al ser modificado con CeFe y CeMn, el  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  disminuyó a 7.9 y 5.7, respectivamente, debido a las condiciones ácidas ( $\text{pH}$  2–5) durante la síntesis y a la oxidación de la superficie carbonosa. En contraste, Ac-CeZr y Ac-LaZr mostraron  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  elevados (9.5 y 9.8), consistentes con los valores reportados para  $\text{CeO}_2$  (8.0),  $\text{La}(\text{OH})_3$  (8.8) y  $\text{ZrO}_2$  (8.6)<sup>5,6</sup>. En la **Fig. 1d**, la distribución de  $\text{pK}_a$



revela un incremento en los grupos fenólicos ( $pK_a$  8–11) en Ac-CeFe y Ac-CeMn (0.25 y 0.30 mmol/g, respectivamente), respecto al Ac original (0.08 mmol/g), atribuible a los oxihidróxidos anclados. También se observó un ligero aumento de grupos carboxílicos ( $pK_a$  3–6), debido a la acidez del medio de síntesis. En Ac-CeZr y Ac-LaZr se evidenció un desplazamiento en los picos de carboxilos, indicando interacción preferencial con estos grupos por parte de Ce, Zr y La (ácidos fuertes). Además, la concentración de grupos OH fue 2 y 4 veces mayor en Ac-LaZr y Ac-CeZr, respectivamente, en comparación con Ac-CeFe y Ac-CeMn. Esta alta densidad de grupos hidroxilo favorece la generación de sitios positivos, lo que se traduce en una mayor capacidad de adsorción. Finalmente, se destaca que la distribución homogénea de óxidos metálicos sobre el soporte es un factor clave para la eficiencia del material adsorbente.

### Evaluación de la capacidad de adsorción de As(V) y $F^-$ en un sistema continuo

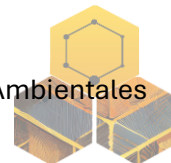
Se evaluó la capacidad de adsorción del material Ac-LaZr en una columna de lecho empacado para eliminar As(V) y  $F^-$  (**Fig. 2a**). La columna mostró una alta eficiencia inicial: el fluoruro fue retenido hasta 0.14 l tratados (85 % de eficiencia), alcanzando saturación a los 0.31 L tratados. El arsénico, en cambio, se mantuvo completamente retenido hasta los 3 L tratados (100 % de eficiencia), alcanzando la saturación tras tratar 10.6 l de agua (**Fig. 2b**). De acuerdo con los resultados obtenidos la capacidad de adsorción del Ac-LaZr fue de 270  $\mu\text{g/g}$  para  $F^-$  y 38  $\mu\text{g/g}$  para As tras tratar 0.5 L de agua. La mayor afinidad del material por el arsénico se atribuye a su adsorción en los grupos OH, mientras que el fluoruro se adsorbe principalmente por interacciones electrostáticas. Esta eficiencia se favorece a pH 7, inferior al  $pH_{PZC}$  del material (9.8), donde la superficie es cargada positivamente.



**Fig. 2.** (a) Curvas de ruptura de arsénico y fluoruros en una columna de lecho empacado a pH 7 y EBCT de 10 min. (b) Curva de ruptura de arsénico.

### Referencias

1. L. Chen, B.-Y. et al., Fe—Ti oxide nano-adsorbent synthesized by co-precipitation for fluoride removal from drinking water and its adsorption mechanism, Powder Technol. 227 (2012) 3–8.
2. G.C. Velazquez-Peña, et al., Significance of FeZr-modified natural zeolite networks on fluoride removal, J. Fluor. Chem. 202 (2017) 41–53.
3. K.D. Hristovski, P.K. Westerhoff, J.C. Crittenden, L.W. Olson, Arsenate Removal by Nanostructured ZrO<sub>2</sub> Spheres, Environ. Sci. Technol. 42 (2008) 3786–3790.
4. S.M. Prabhu, P. Koilraj, K. Sasaki, Synthesis of sucrose-derived porous carbon-doped Zr<sub>x</sub>La<sub>1-x</sub>OOH materials and their superior performance for the simultaneous immobilization of arsenite and fluoride from binary systems, Chem. Eng. J. 325 (2017) 1–13.
5. H. Cui, Q. Li, S. Gao, J.K. Shang, Strong adsorption of arsenic species by amorphous zirconium oxide nanoparticles, J. Ind. Eng. Chem. 18 (2012) 1418–1427.
6. S. Dudek, D. Kołodyńska, Enhanced Arsenic(V) Removal on an Iron-Based Sorbent Modified by Lanthanum(III), Materials 13 (2020) 2553.



## Degradación de azul de metileno en agua utilizando fotocatalisis heterogénea con biochar

**Maritza Stephania Flores Garcia<sup>1</sup>, Alexis Eduardo Rea Flores<sup>1</sup>, Jeannete Ramírez Aparicio<sup>2</sup>, Carolina Godoy Alcántar<sup>1</sup>, María Luisa García Betancourt<sup>1\*</sup>**

<sup>1</sup>Centro de Investigaciones Químicas, UAEM Av. Universidad 1001 Col. Chamilpa, 62209 Cuernavaca, Morelos, México; [mluisa.garcia@uaem.mx](mailto:mluisa.garcia@uaem.mx).

<sup>2</sup>Consejo Nacional de Humanidades Ciencias y Tecnologías, CIICAP, UAEM, Av. Universidad 1001, Col. Chamilpa, 62209 Cuernavaca, Morelos, México.

**Palabras clave:** Biochar, fotocatalisis, azul de metileno

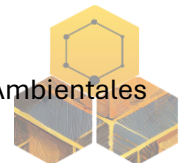
El biochar ha sido ampliamente estudiado por su producción, características y aplicaciones ambientales, incluyendo su efectividad en la remediación del agua y como catalizador. Las investigaciones han destacado su eficiencia fotocatalítica en la degradación de contaminantes orgánicos. En este trabajo se evaluó el desempeño del biochar en la degradación del azul de metileno (MB), un contaminante orgánico ampliamente utilizado en la industria textil y farmacéutica, mediante fotocatalisis heterogénea bajo luz solar. El biochar fue producido por pirolisis de tallos de *Machaerium isadelphum* y caracterizado mediante TGA, FTIR y espectroscopía Raman. Posteriormente, se realizaron ensayos de fotocatalisis en disoluciones acuosas de MB con irradiación solar. Se observó una degradación del 90% del colorante con biochar, superando el 80% obtenido con tallos no tratados. La eficiencia se atribuye a la presencia de grupos funcionales oxigenados que facilitan la adsorción y reacción del MB. Este estudio destaca el potencial del biochar como material sostenible y reutilizable derivado de residuos vegetales, con aplicación efectiva en el tratamiento de aguas contaminadas.

### Introducción

El azul de metileno (MB) es un colorante común en efluentes industriales que requiere ser removido debido a su toxicidad y persistencia ambiental (4, 10). El uso de materiales a base de carbono como el biochar ofrece una alternativa ecológica para su degradación (1–3). El biochar es un material poroso rico en carbono, obtenido por pirolisis de biomasa, que presenta estabilidad térmica, funcionalidad superficial y capacidad de adsorción. Además, puede actuar como fotocatalizador heterogéneo bajo luz solar, favoreciendo la degradación de contaminantes orgánicos (5, 8). Su obtención a partir de residuos vegetales lo convierte en un material sostenible, económico y de bajo impacto ambiental. Este trabajo estudia la eficiencia del biochar derivado del tallo de *Machaerium isadelphum* para la remoción de MB en solución acuosa, mediante un enfoque fotocatalítico.

### Materiales y métodos

**Preparación del biochar.** Se utilizaron 500 mg de tallos secos de *Machaerium isadelphum*, pirolizados en un horno tubular a 550 °C bajo atmósfera de argón, con una rampa de calentamiento de 25 °C/min. El procedimiento se repitió para asegurar reproducibilidad. **Caracterización.** Se realizaron análisis TGA hasta 800 °C, espectroscopía FTIR para identificar



grupos funcionales y espectroscopía Raman con láser de 532 nm para evaluar la estructura del carbono(6,10). *Fotocatálisis*. Se preparó una disolución acuosa de MB (2.5 mg/200 mL) dividida en fracciones con 100 mg de biochar o tallo. Las muestras se irradiaron bajo luz solar directa (UV índice 12) durante 7 horas, y se tomaron alícuotas periódicas para análisis UV-Vis.

### Resultados y discusión

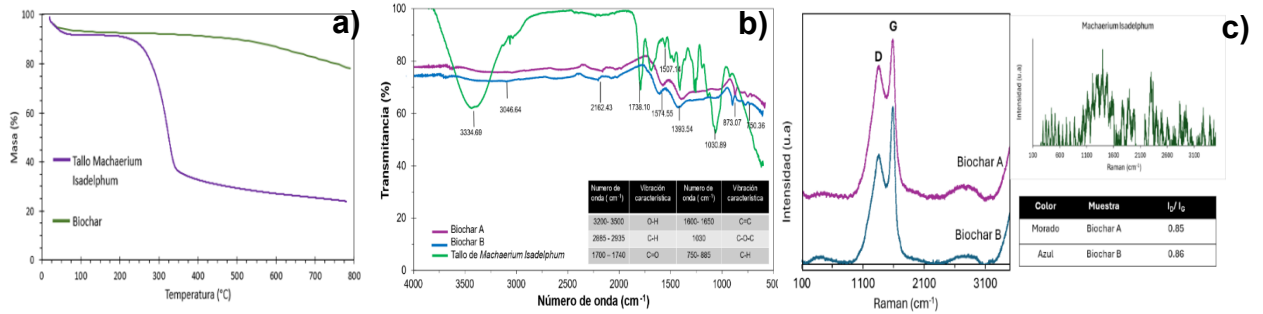


Figura 1. (a) TGA del tallo y biocarbón. (b) Espectros FTIR del tallo y biochar A y B (duplicado). (c)

Espectros de Raman Biochar A y B.

La pirolisis redujo un 74% de la masa del tallo, generando un biochar con baja densidad. El TGA confirmó la eliminación de componentes volátiles (9). El FTIR mostró una disminución de grupos alifáticos y una prevalencia de grupos carboxílicos y C-O en el biochar, responsables de su capacidad adsorbente (10). Los espectros Raman revelaron bandas G y D típicas de carbono turbostático, con una relación ID/IG reproducible en duplicados (10).

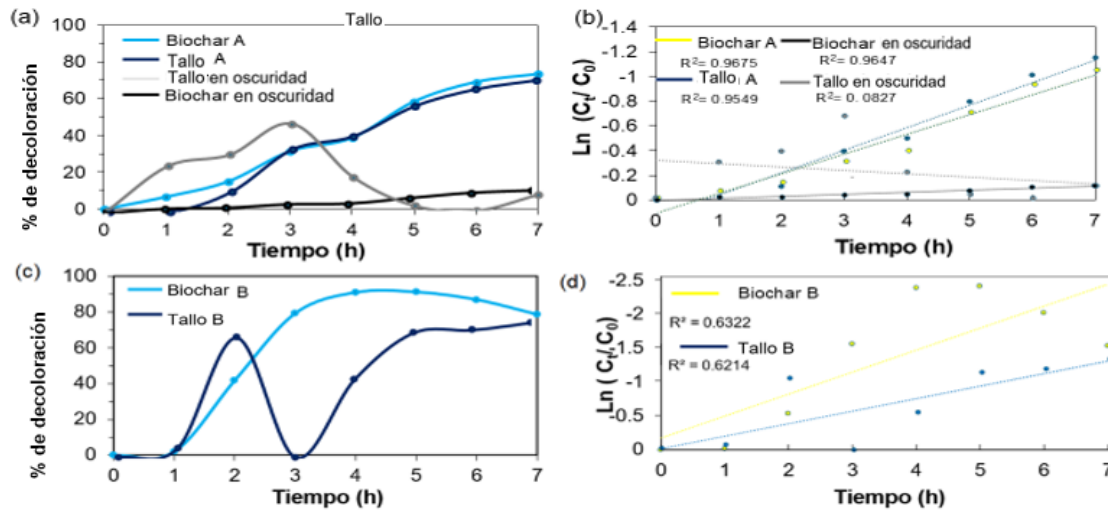
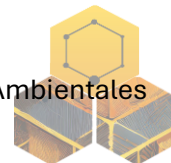
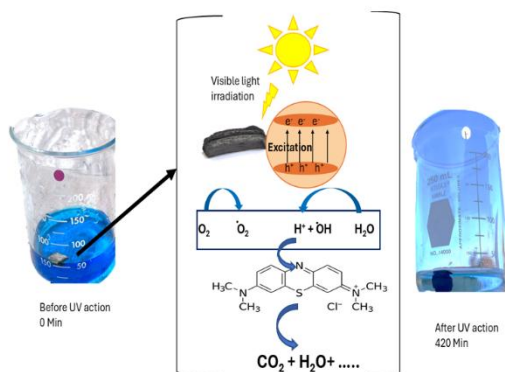


Figura 2. Cinéticas del MB por 7 horas

Los resultados cinéticos mostraron una degradación de MB del 90% con biochar y del 80% con tallo, ambas ajustadas a una cinética de primer orden. El biochar demostró mayor eficiencia en la retención y degradación del colorante, gracias a sus grupos funcionales oxigenados que actúan como sitios activos (5, 7). Se observó un comportamiento de adsorción/desorción que



favorece la reactivación del MB no degradado. A diferencia de la fotólisis (menor al 30%) (11), la fotocatalisis con biochar bajo luz solar demostró ser altamente efectiva. Este comportamiento posiciona al biochar como un material de carbono de bajo costo, eficiente y con gran impacto para el tratamiento de aguas.



La degradación del azul de metileno con biocarbón se produce bajo irradiación de luz visible, generando pares electrón-hueco en el biocarbón. Los electrones excitados reaccionan con el oxígeno, formando radicales superóxidos que atacan la parte electrofílica de la molécula, mientras que los huecos oxidan el agua o los iones hidroxilo, produciendo radicales hidroxilos que atacan los enlaces  $\pi$  y los grupos funcionales. Este proceso genera intermediarios como sulfonas y ácidos carboxílicos, lo que finalmente conduce a la

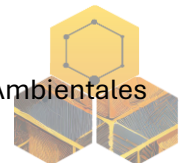
mineralización de la molécula, produciendo  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e iones menores<sup>7</sup>

**Figura. 3.** Mecanismo de fotocatalisis del MB

**Agradecimientos** Los autores agradecen al Laboratorio Nacional de Microscopía Avanzada (LMA, IF-UNAM) y al Laboratorio Nacional de Estructuras de Materiales (LANEM, CIQ-UAEM) por el acceso a instalaciones y equipos. También se reconoce el apoyo técnico de la Dra. Cristina Zorrilla Cangas, Dra. Perla Román Bravo y Dra. Diana Gabriela Vargas Pineda.

### Referencias

1. Amin, F.R., Huang, Y., He, Y., Zhang, R., Liu, G. and Chen, C. (2016) Biochar applications and modern techniques for characterization. *Clean Technol. Environ. Policy* **18**, 1457–1473.
  2. Cha, J.S., Park, S.H., Jung, S.C., Ryu, C., Jeon, J.-K., Shin, M.C. and Kim, S.C. (2016) Production and utilization of biochar: A review. *J. Ind. Eng. Chem.* **40**, 1–15.
  3. Din, M.I., Khalid, R., Hussain, Z. and Shafique, M. (2021) A comprehensive review on remediation of methylene blue dye. *J. Clean. Prod.* **298**, 126567.
  4. Qiu, M., Li, J., Hou, J., He, Y., Wu, G. and Sun, X. (2021) Recent advances in biochar-based photocatalysts for wastewater treatment. *Biochar* **3**(2), 117–123.
  5. Ramírez-Aparicio, J., Godoy-Alcántar, C., Pérez-Bautista, D. and García-Betancourt, M.L. (2021) Synthesis and application of carbon-based nanomaterials in dye degradation. *Diam. Relat. Mater.* **119**, 108544.
  6. Osorio, D.M., Saldarriaga, H.A., Murillo, M.A., Vergara, J., Ramírez, J., Magallón, L. and García-Betancourt, M.L. (2023) Adsorption and photocatalytic degradation of methylene blue in carbon nanotubes: A review with bibliometric analysis. *Catalysts* **13**(12), 1480.
  7. Sutar, S., Gole, V.L. and Rathod, V.K. (2022) Biochar-supported photocatalysts for environmental applications. *Chemosphere* **287**, 132200.
  8. Hassan, W., Saleem, M., Anwar, J. and Mushtaq, S. (2017) Removal of methylene blue from aqueous solution using agricultural waste. *Arab. J. Chem.* **10**, S1512–S1522.
  9. Khan, I., Saeed, K. and Khan, I. (2022) Review on methylene blue: Uses, toxicity, and photodegradation. *Molecules* **27**, 242.
  10. Dresselhaus, M.S., Jorio, A. and Saito, R. (2010) Characterizing graphite, graphene, and carbon nanotubes by Raman spectroscopy. *Nano Lett.* **10**(3), 751–758.
- Olivares-Lugo, J., et al. (2023) Degradación fotocatalítica de colorantes utilizando luz solar. *Tóp. Invest. Cienc. Tierra Mater.* **10**(10), 74–74.



## Remoción de Cr (VI) mediante material adsorbente de residuos de carbón mineral

A.J Garcia Lugo<sup>1</sup>, J.C Ríos Hurtado<sup>1</sup>, S.E Flores Villaseñor<sup>1</sup>, J.R Rangel Mendez<sup>2</sup>,  
E.D Isaacs Paez<sup>2</sup>

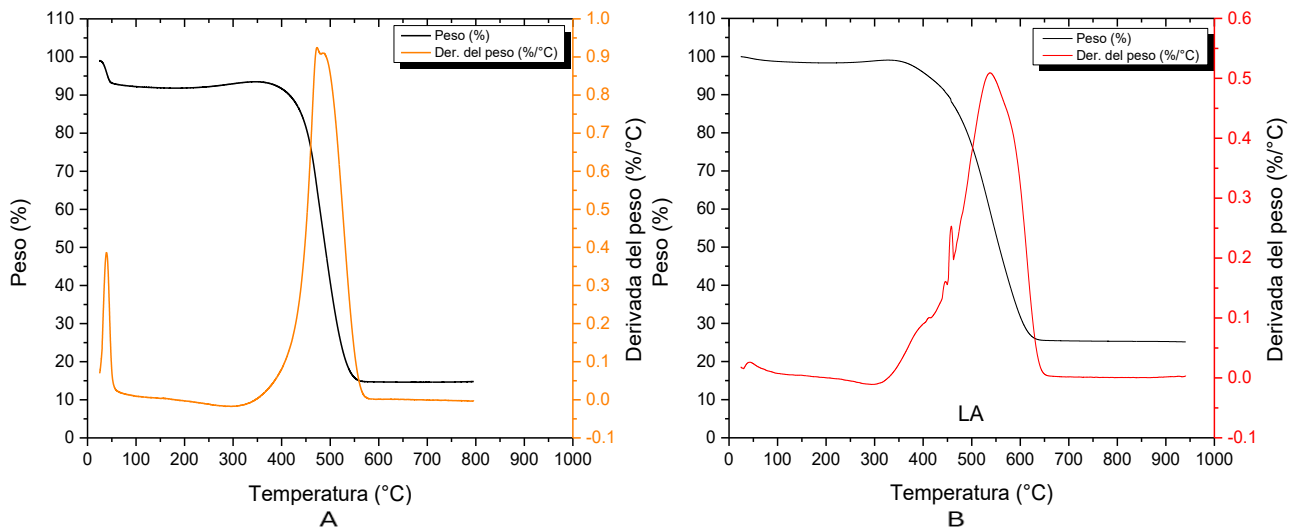
<sup>1</sup> Facultad de Metalurgia, Universidad Autónoma de Coahuila, Carretera 57 Km 5 C.P. 25710, México.

<sup>2</sup> División de Ciencias Ambientales, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, Camino a la Presa San José 2055, Col. Lomas 4 sección, CP. 78216 San Luis Potosí, SLP, México.

**Palabras Clave:** Carbón, Cr (VI), adsorción.

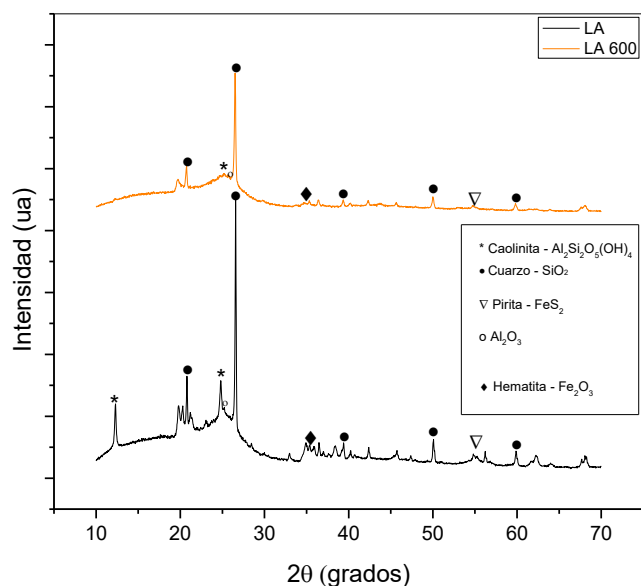
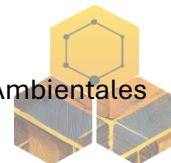
Los residuos finos generados durante el lavado de carbón en la región carbonífera de Coahuila representan un desafío ambiental por su acumulación sin tratamiento<sup>1,2</sup>. No obstante, su estructura carbonosa y composición los convierten en candidatos viables para aplicaciones ambientales, como la adsorción de metales pesados<sup>3</sup>. En una primera etapa de este trabajo, se demostró que el material lavado con ácido (LA) mostró el mejor desempeño en la remoción de cromo hexavalente Cr (VI), con una eficiencia de hasta 79.72 % bajo condiciones óptimas<sup>4</sup>.

Con el objetivo de mejorar aún más sus propiedades adsorbentes<sup>5</sup>, en esta segunda etapa se evaluó el efecto de un tratamiento térmico a 600 °C durante 30 minutos en atmósfera de nitrógeno (2 L/min) sobre el material LA. El análisis termogravimétrico (TGA) (**Figura 1**) evidenció una pérdida de masa asociada a la eliminación de materia volátil y grupos funcionales oxigenados<sup>6</sup>, lo cual sugiere un aumento en la estabilidad térmica del material tratado.



**Figura 2.** TGA/ DTG del material A) LA 600 y B) LA.

Por otro lado, en el análisis de las fases presentes mediante la técnica de difracción de rayos X, se observa en la **Figura 2**, que el tratamiento térmico aplicado al material generó una modificación significativa en su fase cristalina, atribuida a la deshidroxilación de los grupos OH-<sup>7</sup> presentes en la caolinita, por ello se observa la desaparición del primer pico de caolinita ( $2\theta = 12^\circ$ ) y disminución del segundo pico en el difractograma lo que sugiere una ligera modificación química del material, mientras que otras fases como el cuarzo, no pierden su cristalinidad.



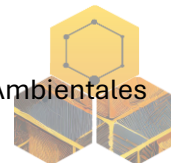
**Figura 3.** Comparación gráfica de la técnica DRX de los materiales LA 600 y LA.

Estas modificaciones estructurales y químicas son contrastadas con los resultados previos de adsorción con el objetivo de determinar el impacto del tratamiento térmico sobre la eficiencia de remoción de Cr (VI). Para ello se inició con puntos de adsorción, los cuales se realizaron a 45° de acuerdo con los parámetros obtenidos anteriormente. Se probaron 3 pH diferentes, para evaluar si la carga superficial del material fue modificada, y ver cómo se desempeña como adsorbente bajo diferentes condiciones. Los resultados se muestran en la **Tabla 1**.

**Tabla 1.** Porcentaje de remoción a 45°C del material LA 600 determinado mediante puntos de adsorción.

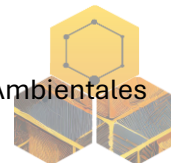
LA 600	% DE REMOCION		
pH inicial	10 mg	20 mg	50 mg
<b>3.04</b>	56.0560561	69.5612279	88.0547214
<b>7.03</b>	7.10710711	7.39072406	16.6249583
<b>9.99</b>	2.9696363	4.88822155	5.83083083

Como se logra observar, nuevamente las condiciones bajo las cuales se presenta un mayor porcentaje (88.05%) de remoción son a un pH de 3 con una masa de adsorbente de 50 mg. Comparando los resultados, con los obtenidos en el estudio anterior se aumentó un 23.51%, lo que demuestra que el tratamiento térmico proporcionado al material mejora las propiedades de adsorción<sup>8</sup>. Finalmente, con isotermas y cinéticas de adsorción se podrá establecer si la carbonización controlada representa una estrategia viable para optimizar este tipo de materiales a partir de residuos industriales, promoviendo alternativas de remediación ambiental sostenibles y de bajo costo.



### Referencias

1. G. T. Ramos Escobedo et al., "Bio-collector alternative for the recovery of organic matter in flotation processes," *Fuel*, vol. 176, pp. 165–172, 2016, DOI: 10.1016/j.fuel.2016.02.018
2. Mexico Industrial Production (ann. var. %), FocusEconomics, Apr. 4, 2025. [Online]. Available: <https://www.focus-economics.com/country-indicator/mexico/industry/>
3. Q. Xu, R. Liu, and H. Yang, "Effect of acid and alkali solutions on micro-components of coal," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 329, p. 115518, 2021. DOI: 10.1016/j.molliq.2021.115518
4. A. J. Garcia Lugo, J. C. Ríos Hurtado, G. I. Dávila Pulido, A. A. González Ibarra, F. P. Lara Castillo, and S. E. Flores Villaseñor, "Effect of pH, temperature and adsorbent mass on Cr (VI) adsorption in residues from a coal washing plant," *Environmental Geochemistry and Health*, vol. 47, no. 3, Feb. 2025, DOI: 10.1007/s10653-025-02398-9
5. Vista de Nanocarbón activado sintetizado por tratamiento térmico (Flujo-N2) sobre residuos lignocelulósicos de vaina de cacao aplicado en remoción, Tecnm.mx. [Online]. Available: <https://revistas.milpaalta.tecnm.mx/index.php/IPSUMTEC/article/view/360/784>
6. D. Dittmann et al., "Characterization of activated carbons for water treatment using TGA-FTIR for analysis of oxygen-containing functional groups," *Applied Water Science*, vol. 12, no. 8, Jul. 2022, DOI: 10.1007/s13201-022-01723-2
7. E. Bastardo González and M. C. Bellorín, "Síntesis y caracterización de zeolitas ZSM-5 preparadas a partir de una arcilla caolinita activada con ácido." <https://www.redalyc.org/journal/933/93357682007/html/>
8. Z. G. Que, K. De María Jesús De La Cruz, H. E. Dantés, A. A. S. Pavón, and P. G. Alamilla, "Nanocarbón activado sintetizado por tratamiento térmico (Flujo-N2) sobre residuos lignocelulósicos de vaina de cacao aplicado en remoción," *IPSUMTEC.*, vol. 8, no. 1, pp. 64–74, May 2025, DOI: 10.61117/ipsumtec.v8i1.360.



## Síntesis de Biocarbón a partir de Rastrojo de Maíz Modificado con Zirconio para la Remoción de Contaminantes Emergentes

**E. Vences Alvarez<sup>\*</sup>, L. G. González Chagoya<sup>\*\*\*</sup>, X. Chávez Pinacho<sup>\*\*\*</sup>, J. R. Rangel Méndez<sup>\*\*\*\*</sup>, M. G. Ferreira García<sup>\*\*\*\*</sup>, A. Mendoza Galván<sup>\*\*</sup>**

<sup>\*</sup> Laboratorio de Investigación en Procesos Avanzados de Tratamiento de Aguas, Unidad Académica Juriquilla, Instituto de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, Querétaro 76230, México.

<sup>\*\*</sup> Cinvestav-Querétaro, Libramiento Norponiente 2000, Fracc. Real de Juriquilla, Santiago de Querétaro, Qro, 76230, México

<sup>\*\*\*</sup> Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Querétaro, AV. Junípero Serra, antiguo aeropuerto, Campus Aeropuerto S/N., CP. 76140.

<sup>\*\*\*\*</sup> Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C. División de Ciencias Ambientales, Camino a la Presa San José No. 2055, Lomas 4a Sección, 78216. San Luis Potosí, S. L. P., México

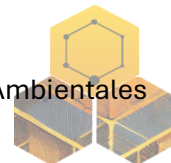
**Palabras Clave:** Carbón Activado, Óxido Metálicos, Contaminantes Emergentes.

### Resumen

El vertido de contaminantes emergentes (CE), como fármacos y productos de cuidado personal, en cuerpos de agua representa un creciente riesgo ambiental y sanitario. Compuestos como el ibuprofeno y la ciprofloxacina son persistentes, tóxicos para la vida acuática y contribuyen a la resistencia antimicrobiana. La adsorción con carbón activado ha destacado como una tecnología eficaz y de bajo costo, aunque su uso aún es limitado en países en desarrollo. Diversos estudios han desarrollado adsorbentes a partir de residuos agrícolas, mostrando altas capacidades de remoción. En este contexto, se propone un material híbrido a base de carbón activado derivado de rastrojo de maíz, modificado con óxidos de zirconio. La caracterización confirmó una estructura porosa, área superficial  $>400 \text{ m}^2/\text{g}$  y funcionalización efectiva. Los ensayos de adsorción evidenciaron una alta eficiencia en la remoción de ibuprofeno y ciprofloxacina ( $>80\%$ ) en condiciones controladas (pH 6.0, 25 °C), con capacidades superiores a 100 mg/g para el material modificado. El proyecto ofrece una alternativa sostenible y eficiente para el tratamiento de aguas contaminadas, al tiempo que promueve la valorización de residuos agrícolas.

### Introducción

El desarrollo humano ha derivado en la liberación de contaminantes emergentes (CE) al agua, tales como fármacos, hormonas y productos de cuidado personal, los cuales provienen de hospitales, hogares y clínicas veterinarias [1,2]. De acuerdo con el USGS, los CE son sustancias químicas o microorganismos no monitoreados regularmente, pero con potencial de afectar la salud y el medio ambiente incluso en bajas concentraciones [3]. Más de 3000 compuestos han sido identificados en el ambiente, principalmente por el uso extendido de productos farmacéuticos y cosméticos [4]. Entre los CE más relevantes están el ibuprofeno, antiinflamatorio común, y la ciprofloxacina, antibiótico de amplio espectro. Ambos representan riesgos por su toxicidad para organismos acuáticos y su persistencia en el ambiente, así como por su implicación en la resistencia antimicrobiana. Estos compuestos ingresan al agua principalmente por excreción humana y animal, así como por vertidos industriales [5,6].



Ante este desafío, se han propuesto tecnologías como la ósmosis inversa, oxidación avanzada y adsorción. La adsorción con carbón activado destaca por su eficiencia, bajo costo, simplicidad de operación y posibilidad de regeneración. No obstante, su aplicación en países en desarrollo sigue siendo limitada, lo que ha impulsado la búsqueda de materiales alternativos, particularmente a partir de residuos agrícolas. Por ejemplo, Dikobe et al. (2024) utilizaron carbón activado derivado de cáscaras de nuez de macadamia con un área superficial de  $482 \text{ m}^2/\text{g}$ , que mostró una capacidad de adsorción de hasta  $3871 \text{ }\mu\text{g/g}$  y remociones del 94–99% para contaminantes como sulfametoxazol, trimetoprima y cafeína [7]. Por su parte, Guerrero-Fajardo et al. (2025) desarrollaron un biosorbente a partir de cáscaras de anacardo modificadas con lacasa (LACK), que mostró alta afinidad por diclofenaco ( $387.7 \text{ mg/g}$ ), carbamazepina ( $344.3 \text{ mg/g}$ ) y amoxicilina ( $3245.6 \text{ mg/g}$ ); el proceso fue espontáneo, exotérmico y con fuerte interacción adsorbato-adsorbente [8]. Asimismo, Melliti et al. (2024) investigaron adsorbentes a base de hojas de alcachofa y cáscaras de granada, alcanzando capacidades de adsorción de hasta  $290.86 \text{ mg/g}$  para cafeína y  $281.18 \text{ mg/g}$  para acetaminofén, además de buena regenerabilidad [9].

Adicionalmente, se ha explorado la combinación de óxidos metálicos (Fe, Zr, Zn, Ti) con materiales carbonosos para potenciar la adsorción, gracias a sus propiedades catalíticas y funcionales. Sin embargo, su producción puede ser costosa y generar residuos peligrosos, lo cual limita su uso extensivo. En este contexto, el presente proyecto propone una solución sostenible y efectiva mediante la producción de carbón activado a partir de rastrojo de maíz, modificado con óxidos de zirconio, para remover ibuprofeno y ciprofloxacina del agua. Este enfoque busca contribuir a la mitigación de la contaminación por CE en el agua, promoviendo además la valorización de residuos agrícolas.

#### **Métodos:**

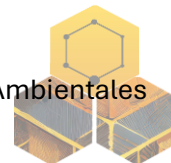
La síntesis del adsorbente se basa en el método de Md. A. Islam et al., 2024 [10], utilizando rastrojo de maíz como materia prima. El proceso incluye lavado, molienda y tamizado ( $100\text{--}500 \text{ }\mu\text{m}$ ), seguido de impregnación con KOH (1 M) mediante ultrasonido y agitación. El material se seca ( $70 \text{ }^\circ\text{C}$ ), carboniza por pirólisis a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  en atmósfera de  $\text{N}_2$  y se somete a lavados sucesivos con etanol/agua (20%) y HCl 1 M. Finalmente, se enjuaga con agua desionizada. Finalmente, el material resultante se seca ( $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ) y se almacena [10]. El carbón se modifica con óxidos de zirconio, con la finalidad de incrementar su afinidad y selectividad por los contaminantes emergentes.

La caracterización del material se realizó mediante FTIR (grupos funcionales), SEM-EDX (morfología y análisis elemental), fisisorción (área superficial y porosidad), y determinación del punto de carga cero ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) por titulaciones potenciométricas.

Los ensayos de adsorción evaluarán la remoción de ibuprofeno y ciprofloxacina. Se determinó el tiempo óptimo de contacto usando  $5 \text{ mg}$  de adsorbente en  $40 \text{ mL}$  de solución ( $20 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH } 6.0$ ), con muestreo hasta  $24 \text{ h}$ . Para las isotermas, se usaron concentraciones iniciales de  $1\text{--}50 \text{ mg/L}$  a  $\text{pH } 6.0$  y  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Las concentraciones residuales se analizaron por espectrofotometría UV/VIS a  $275 \text{ nm}$  (ibuprofeno) y  $277 \text{ nm}$  (ciprofloxacina).

#### **Resultados y discusión**

Se produjo un carbón activado a partir de rastrojo de maíz con propiedades fisicoquímicas favorables, como una alta área superficial ( $>400 \text{ m}^2/\text{g}$ ) y buena porosidad. El proceso es



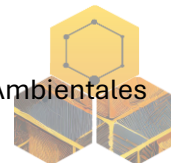
sostenible, con bajo consumo energético y mínimo uso de reactivos tóxicos, lo que disminuye su huella ambiental.

El carbón activado modificado con óxidos de zirconio (material híbrido) muestra una mejora significativa en su capacidad de adsorción en comparación con el carbón activado sin modificar. La presencia del óxido de zirconio en la superficie del carbón activado incrementa la afinidad del material por moléculas farmacéuticas como el ibuprofeno y la ciprofloxacina, alcanzando capacidades de adsorción superiores a 300 mg/g para al menos uno de los compuestos modelo.

Los experimentos de adsorción demuestran que los materiales desarrollados son efectivos para eliminar ibuprofeno y ciprofloxacina de soluciones acuosas en condiciones controladas (pH 6.0, 25 °C), logrando eficiencias de remoción superiores al 80% en concentraciones iniciales de hasta 50 mg/L. Esto valida el potencial del material como una alternativa económica, eficiente y ecológica para el tratamiento de aguas contaminadas con compuestos farmacéuticos.

### Referencias

- [1] N. Delgado, et al., Pharmaceutical emerging pollutants removal from water using powdered activated carbon: Study of kinetics and adsorption equilibrium, *J. Environ. Manage.* 236 (2019) 301–308.
- [2] A.J. Ebele, et al., Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment, *Emerg. Contam.* 3 (2017) 1–16.
- [3] I.B. Gomes, et al., Emerging contaminants affect the microbiome of water systems—strategies for their mitigation, *Npj Clean Water* 3 (2020) 1–11.
- [4] C.G. Daughton, Emerging pollutants, and communicating the science of environmental chemistry and mass spectrometry: Pharmaceuticals in the environment, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 12 (2001) 1067–1076.
- [5] A.A. Alshahrani, et al., The preparation of Zr-TiO<sub>2</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposites to remove ciprofloxacin from water, *J. Mol. Struct.* 1315 (2024) 138891.
- [6] E. Romero, A. Méndez, A.I. Moral-Rodríguez, G. Gascó, R. Nogales, Comparative efficiency of hydrochar and biochar from spent *Pleurotus ostreatus* substrate for removing ciprofloxacin from water, *J. Water Process Eng.* 69 (2025) 106707.
- [7] P.I. Dikobe, et al., Removal of contaminants of emerging concern from drinking water using bio-based activated carbon, *J. Water Process Eng.* 68 (2024) 106313.
- [8] C.A. Guerrero-Fajardo, et al., Efficient removal of pharmaceutical contaminants using laccase immobilized on activated coal derived from cashew nut shells: Thermodynamic, kinetic and calorimetry study, *Sustain. Chem. Pharm.* 43 (2025) 101868.
- [9] A. Melliti, et al, Sustainable removal of caffeine and acetaminophen from water using biomass waste-derived activated carbon: Synthesis, characterization, and modelling, *Chemosphere* 355 (2024) 141787.
- [10] Md.A. Islam, et al., High performance adsorptive removal of emerging contaminant paracetamol using a sustainable biobased mesoporous activated carbon prepared from palm leaves waste, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 180 (2024) 106546.



## Efecto de aniones inorgánicos y metales pesados en la adsorción de nanoplásticos sobre carbón activado granular

L.C. Zapiain-Magdaleno\*, E.D. Isaacs-Páez\*. J.R. Rangel-Méndez\*

\* División de Ciencias Ambientales, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C., Camino a la Presa de San José 2055, Lomas 4ta Secc, 78216 San Luis Potosí, S.L.P.

**Palabras Clave:** Nanoplásticos, contaminación, adsorción, carbón activado.

### Resumen

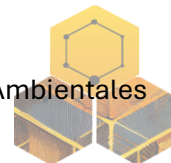
La fragmentación de residuos plásticos en micro y nanoplásticos (MNPs) ha generado preocupación ambiental y sanitaria por su capacidad de atravesar membranas celulares, bioacumularse y transportar contaminantes. Aunque tecnologías como la adsorción con carbón activado han mostrado eficiencia en su remoción, los estudios se han realizado principalmente en medios controlados<sup>1</sup>. Este proyecto evalúa la adsorción de nanopartículas de poliestireno (PS-NPs) oxidadas sobre carbón activado granular (CAG), en dos condiciones: en agua desionizada y en una solución sintética que contiene metales pesados (Cd, Zn, Pb), aniones ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) y ácidos húmicos, con concentraciones basadas en la NOM-127-SSA1-2021. Las PS-NPs fueron envejecidas por irradiación UV durante 3 y 5 días, y posteriormente caracterizadas por FTIR y SEM/EDS. Se espera que las PS-NPs oxidadas presenten menor afinidad por el CAG en agua desionizada, y una mayor remoción en la solución simulada debido a la neutralización de las cargas del CAG y PS-NPs. Este estudio tiene como objetivo estudiar y entender la remoción de PS-NPs bajo condiciones ambientales más cercanas a la realidad, lo cual contribuirá a fortalecer el diseño de tecnologías de tratamiento de agua.

### Introducción

La contaminación por residuos de materiales plásticos representa un reto ambiental de escala global; y han demostrado ser omnipresentes: se encuentran en océanos, ríos, suelos, aire e incluso en zonas remotas como glaciares<sup>2</sup>. Aunque suelen asociarse con el deterioro visible de playas, carreteras o cuerpo de agua por plásticos de un solo uso (botellas, bolsas, envases), lo más preocupante es su degradación progresiva en el ambiente. Factores como la radiación ultravioleta, el viento, el agua y procesos biológicos (bacterias, enzimas, insectos e incluso roedores) provocan la fragmentación de los plásticos en partículas más pequeñas: **microplásticos** (1  $\mu\text{m}$  y 5 mm) y **nanoplásticos** (< 1 $\mu\text{m}$ )<sup>3</sup>.

Los micro y nanoplásticos (MNPs) pueden clasificarse según su origen: **primarios**, cuando se fabrican intencionadamente en tamaños pequeños para su uso en productos cosméticos o industriales; y **secundarios**, que provienen de la fragmentación de plásticos de mayor tamaño por exposición ambiental<sup>4</sup>. Su peligrosidad radica principalmente en su tamaño, ya que les permite atravesar barreras celulares, lo que puede generar efectos nocivos desde el nivel celular hasta el nivel organismo. Además, poseen una alta relación superficie-volumen y carácter hidrofóbico, aunque con el paso del tiempo se oxidan, lo que les **confiere una gran capacidad para adsorber contaminantes orgánicos e inorgánicos**, como metales pesados, pesticidas o fármacos<sup>3</sup>, actuando así como vectores móviles de contaminación.

Los MNPs pueden ingresar al cuerpo humano por **ingestión, inhalación y contacto dérmico**. Estas partículas **ya han sido detectadas** en pulmones, sangre, placenta, leche materna, hígado, bazo, esputo, orina, semen y más<sup>2</sup>. Se estima que una persona puede llegar a ingerir



en promedio una cantidad equivalente al peso de una tarjeta de crédito por año. En ambientes acuáticos, los organismos de niveles tróficos bajos pueden ingerir MNPs al confundirlos con alimento. Una vez dentro de la cadena alimentaria, **estos plásticos se bioacumulan** y pueden biomagnificarse hasta llegar a peces consumidos por humanos<sup>1</sup>.

Se **han reportado efectos fisiológicos y ecológicos** derivados de la exposición a MNPs, tales como estrés oxidativo, inhibición del crecimiento, daño a paredes celulares en plantas, efectos transgeneracionales y alteraciones metabólicas<sup>3</sup>. En cuanto al consumo humano, se estima que en EE. UU. se **puede ingerir entre 39,000 y 52,000 partículas de MPs al año**, cantidad que puede aumentar a más de 90,000 si el consumo es exclusivamente de agua embotellada, en comparación con apenas 4,000 al año en quienes solo consumen agua de grifo<sup>2</sup>.

Ante esta problemática, **se han investigado distintas tecnologías** para remover MNPs del agua, siendo **la adsorción una de las más prometedoras** por su bajo costo, facilidad de operación y escalabilidad. A pesar de los avances en el uso de materiales como el **carbón activado**, aun es necesario profundizar en el entendimiento de los mecanismos de adsorción bajo condiciones reales, que incluyan aguas contaminadas con sales, metales y materia orgánica. Esto **permitiría diseñar procesos más eficientes para la remoción** de estos contaminantes emergentes en ambientes reales como aguas potables y residuales.<sup>1,5</sup>

En este contexto, el presente proyecto evalúa la eficacia de la adsorción de PS-NPs oxidadas en un sistema más representativo de la contaminación ambiental, **incorporando aniones inorgánicos, metales pesados y materia orgánica**. Esta aproximación busca reducir la brecha entre estudios controlados de laboratorio y las condiciones reales en cuerpos de agua, aportando evidencia útil para futuras aplicaciones en tratamiento de agua.

### Metodología

Las concentraciones de aniones y cationes utilizadas en la solución contaminada fueron seleccionadas con base en los límites máximos permisibles establecidos en la NOM-127-SSA1-2021 para agua potable, incluyendo  $Cd^{2+}$  (0.005 mg/L),  $Pb^{2+}$  (0.025 mg/L),  $NO_3^-$  (10 mg/L como N) y valores internacionales para  $Zn^{2+}$  (5.0 mg/L) y  $SO_4^{2-}$  (250 mg/L).

Las nanopartículas de poliestireno utilizadas en este estudio fueron proporcionadas por Alpha Nanotech (Polystyrene Nano-/Microspheres, 100nm – 100  $\mu$ m) que posteriormente fueron envejecidas mediante irradiación UV (350 nm, 15 W) durante 3 y 5 días en presencia de  $NaNO_3$  (1M). Tras este proceso, las muestras fueron centrifugadas repetidamente hasta alcanzar una conductividad del sobrenadante menor a 2.5  $\mu$ S/cm. Las PS-NPs oxidadas (3PS y 5PS) fueron caracterizadas mediante espectroscopía FTIR-ATR (para determinar índices de oxidación), análisis de tamaño y morfología superficial por microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis elemental por EDS.

En la etapa de adsorción, se mezclaron 10 mL de solución de PS-NPs (a diferentes concentraciones en ppm) con 50 mg de GAC, bajo agitación orbital durante 24 h a 25 °C. Se realizaron pruebas con agua desionizada (control) y en la solución contaminada.

Posteriormente, se midió la concentración remanente de PS-NPs con un nefelómetro y se calculó la capacidad de adsorción ( $q$ ).

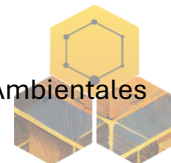
$$q = \frac{V(C_i - C_e)}{m}$$

Donde:

$q$  es la capacidad de adsorción (mg de PS-NPs/ g de CAG)

$V$  es el volumen en suspensión (10 mL)

$C_i$  es la concentración inicial (mg/L)



$C_e$  es la concentración en el equilibrio (mg/L)

$m$  es la masa de CAG (g)

### Resultados y discusión

De acuerdo con la metodología replicada de Vázquez Pérez (2023)<sup>5</sup>, se esperan que las PS-NPs oxidadas muestren mayor contenido de grupos funcionales oxigenados (OH, C=O), evidenciados con los espectros FTIR y acompañado de un aumento en la carga negativa. Estas modificaciones superficiales favorecerían una mayor capacidad de adsorción de las PS-NPs, en comparación con las partículas prístinas.

En el caso de la solución contaminada con metales pesados ( $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  y  $Pb^{2+}$ ), se anticipa una mayor eficiencia de remoción en comparación con el agua desionizada. Esto podría deberse a la neutralización de las cargas de los sitios activos del GAC, promoviendo las interacciones hidrofóbicas, ya que los cationes metálicos pueden interactuar tanto con las PS-NPs como con la superficie del adsorbente. En adición a esto último, estudios previos han demostrado que los NPs oxidados pueden adsorber directamente metales pesados, actuando como vectores móviles capaces de retener y transportar contaminantes<sup>6,7</sup>. Esta doble función (como contaminantes y como adsorbentes secundarios) podría modificar el comportamiento global del sistema, afectando tanto a la remoción de PS-NPs como la disponibilidad de los metales en solución.

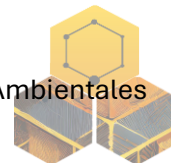
Estos resultados esperados subrayan la complejidad de las interacciones entre NPs y contaminantes inorgánicos, y la necesidad de evaluar estos fenómenos en condiciones más representativas del ambiente acuático real.

### Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo otorgado por la Secretaria de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación por la beca con CVU **2058802**, así como al Instituto Potosino de Ciencia y Tecnología.

### Referencias

1. García-Rollán, M., Sanz-Santos, E., Belver, C. & Bedia, J. Key adsorbents and influencing factors in the adsorption of micro- and nanoplastics: A review. *J Environ Manage* 383, 125394 (2025).
2. Winiarska, E., Jutel, M. & Zemelka-Wiacek, M. The potential impact of nano- and microplastics on human health: Understanding human health risks. *Environ Res* 251, 118535 (2024).
3. Hughes, M. F., Clapper, H. M., Burgess, R. M. & Ho, K. T. Human and ecological health effects of nanoplastics: May not be a tiny problem. *Curr Opin Toxicol* 28, 43–48 (2021).
4. Cerasa, M., Teodori, S. & Pietrelli, L. Searching nanoplastics: From sampling to sample processing. *Polymers (Basel)* 13, (2021).
5. Vazquez Pérez, D. & Rangel Méndez, J. R. Study of the degree of oxidation of plastic nanoparticles in their adsorption onto activated carbon. (Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., San Luis Potosí, 2024).
6. Chen, G. et al. Speciation and release risk of heavy metals bonded on simulated naturally-aged microplastics prepared from artificially broken macroplastics. *Environmental Pollution* 295, (2022).
7. Liu, G., Dave, P. H., Kwong, R. W. M., Wu, M. & Zhong, H. Influence of Microplastics on the Mobility, Bioavailability, and Toxicity of Heavy Metals: A Review. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* vol. 107 710–721 Preprint at <https://doi.org/10.1007/s00128-021-03339-9> (2021).



## Hidrochar de hueso de mango para la adsorción de cadmio en agua contaminada

**M.A. Urbano-Peña<sup>1</sup>, M.S. Berber-Mendoza<sup>1</sup>, D.L. Chávez-Maldonado<sup>2</sup>,**

<sup>1</sup> Facultad de Ingeniería, UASLP, Av. Dr. Manuel Nava 304, Zona Universitaria, 78210 San Luis Potosí, S.L.P.

<sup>2</sup> Facultad de Ciencias Químicas, UASLP, Av. Dr. Manuel Nava 304, Zona Universitaria, 78210 San Luis Potosí, S.L.P.

**Palabras Clave:** Hidrochar, adsorción, Cadmio.

El agua es un recurso natural esencial para la salud humana y el equilibrio de los ecosistemas. Sin embargo, en los últimos años, la calidad del agua ha disminuido considerablemente debido a la presencia de metales pesados en el agua, lo que ha generado graves problemas ambientales y riesgos para la salud pública. El aumento en la presencia de estos contaminantes se debe en gran medida a las actividades industriales y mineras<sup>3</sup>. Los metales pesados representan un gran peligro para los seres vivos, debido a su alta toxicidad, y rápida acumulación en el organismo. En el caso del cadmio se han registrado efectos negativos en los riñones, el hígado, el sistema esquelético, el sistema cardiovascular, deterioro de la vista y oído, y lo más grave cáncer de pulmón<sup>1</sup>.

Actualmente existen diversos métodos para la remoción de contaminantes tales como: la precipitación química, el intercambio iónico, la filtración, la ósmosis inversa, catálisis y la adsorción. Dentro de las metodologías antes mencionadas la adsorción se destaca debido su alta eficiencia en la remoción. Entre los materiales adsorbentes más comunes se encuentran los carbones<sup>4</sup>, y bio-carbones (biochar e hidrochar) basados en residuos agrícolas<sup>2</sup>, estos últimos son una gran alternativa debido a alta capacidad de adsorción y bajos costos de producción.

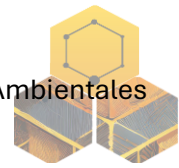
Debido a la necesidad de crear nuevas tecnologías que sean más amigables con el medio ambiente, sostenibles y de bajo costo, se desarrolló un adsorbente utilizando hueso de mango como biomasa mediante la técnica de síntesis hidrotermal. El hidrochar desarrollado, tiene como finalidad ser utilizado para la remoción de metales pesados en el agua.

### **Materiales y Método**

Para este experimento se utilizó Nitrato de Cadmio (Sigma Aldrich 99%), Soluciones valoradas de 0.01 N de HCl, NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, y NaCl.

### **Metodología**

El hueso de mango fue lavado y cortado en trozos de 2 cm, y se llevó a secar a la estufa durante 12 horas. Posteriormente se pesaron 5 g de hueso de mango, y se colocaron dentro de un reactor hidrotermal con agua destilada, con una relación 1:10 en peso respectivamente. Después, el reactor se colocó en un baño de arena a 200°C durante 6 horas. Finalmente, el material obtenido fue filtrado y colocado en la estufa a 80°C por 12 horas, una vez seco, se fue molido. Con la finalidad de conocer las propiedades y la estructura del material, se realizó una caracterización fisicoquímica y morfológica. Los sitios activos se determinaron por medio del método de Boehm, mientras que el punto isoeléctrico se determinó mediante la técnica de



potencial zeta. La morfología del material se analizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

El experimento de adsorción se llevó a cabo preparando soluciones de cadmio con concentraciones de 25 a 200 ppm. Se colocaron 50 mL de solución de cadmio en tubos cónicos, y a cada tubo se le adicionaron 0.045 g de hidrochar. Posteriormente se ajustó el pH a 5, y 6 respectivamente, utilizando soluciones de HCl y NaOH, con el fin de evaluar el efecto del pH sobre la capacidad de adsorción del material, este procedimiento se repitió para cada una de las concentraciones del metal. Subsecuentemente, los tubos fueron agitados durante 15 minutos para después ser colocados en un recirculador manteniendo una temperatura constante de 25°C. Los tubos se agitaron 2 veces al día y el pH de la solución fue ajustado con HCl y NaOH 0.1 N. La solución y el material se dejaron en contacto hasta alcanzar el equilibrio, durante 5 días. Finalmente, las soluciones fueron filtradas y enviada para su análisis mediante Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES).

### Resultados y discusión

La morfología del material se observa en la figura 1, podemos ver que el hidrochar tiene dos formas, una redonda característica de los carbonos y otra alargada y porosa.

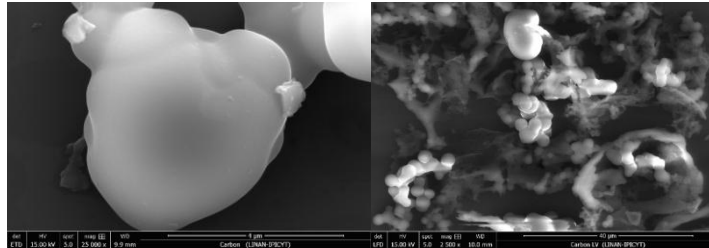


Figura 1. Micrografía del carbón de hueso de mango.

Los sitios activos presentes en el material son predominantemente ácidos con una concentración de ácidos totales de 1.33 meq/g, mientras que la concentración de sitios básicos es de 0.06 meq/g. Los valores para el punto isoeléctrico se muestran en n la figura 2, como se observa a pH superiores a 1.4 la carga superficial del material es negativa.

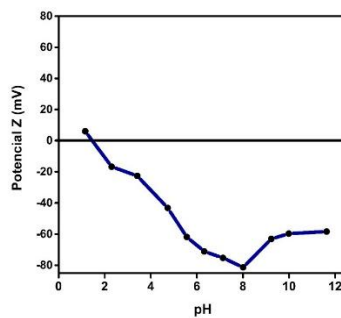
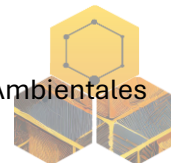


Figura 2. Variación del potencial zeta en función del pH

### Experimentos de adsorción.

En la tabla 2, se muestran los datos experimentales de las isotermas de adsorción para cadmio. Como se puede observar, a pH 5, la capacidad de adsorción es menor, estos se deben a que la carga superficial del material es menor que a pH de 6, lo que disminuye la fuerza de atracción. En segundo lugar, es probable que exista una competencia entre los protones ( $H^+$ ) y los iones  $Cd^{2+}$  por los sitios activos ácidos del material. Conforme aumenta el pH aumenta la



carga superficial negativa del material aumentando la fuerza de atracción electrostática, a su vez los protones en la solución disminuyen, por lo cual aumenta la interacción de los grupos funcionales ácidos y los iones  $\text{Cd}^{2+}$  aumentando la capacidad de adsorción del material.

**Tabla 2.** Datos de la capacidad de adsorción de cadmio

pH	Concentración (ppm)	Ci (ppm)	Ce (ppm)	qm (mg/g)
5	25	26.38	11.42	16.62
	50	56.02	39.10	18.80
	100	107.98	78.20	33.09
	150	155.74	132.77	25.52
6	25	26.38	4.89	23.88
	50	56.02	25.84	33.53
	100	107.98	47.80	66.87
	150	155.74	103.44	58.11

### Conclusiones

El hidrochar sintetizado tiene una capacidad de adsorción máxima de cadmio de 66.87 mg/g, lo que lo convierte un excelente material para la adsorción de cadmio debido a su alta eficiencia y bajos costos de producción. El punto isoeléctrico se encuentra a un pH de 1.4, por arriba de ese pH la carga superficial del material es negativa por lo que tiene una gran afinidad en la remoción de cationes.

### Referencias

- Genchi, G., Sinicropi, M. S., Lauria, G., Carocci, A., & Catalano, A. (2020). The Effects of Cadmium Toxicity. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(11), 3782.
- Qiu, J., De Souza, M. F., Wang, X., Ok, Y. S., & Meers, E. (2024). Influence of biochar addition and plant management (cutting and time) on ryegrass growth and migration of As and Pb during phytostabilization. *Science of the Total Environment*, 913.
- Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales SEMARNAT. (2024). Calidad del agua. <https://www.gob.mx/conagua/articulos/calidad-del-agua>
- Wu, B., Zhou, B., Liu, Z., Li, L., Zhou, K., Wang, Z., Shan, Y., Feng, W., Shao, Z., Xue, H., & Wang, Z. (2024). Adsorption characteristics of used granular activated carbon regenerated by ultrasonic backwashing. *Arabian Journal of Chemistry*, 17(4), 105704.



ISBN: 978-607-26762-7-5



9 786072 676275



# IPICYT

INSTITUTO POTOSINO DE  
INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA  
Y TECNOLÓGICA, A.C.



## Asociación Mexicana de Carbono, A.C.



## FLC

Federación  
Latinoamericana de  
Carbono



ISBN: 978-607-26762-7-5



9 786072 676275