UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA
MAESTRÍA EN CIENCIA DE MATERIALES



"Análisis de las propiedades ópticas y morfológicas de nanoestructuras de carbono obtenidas de la fragmentación láser de biocarbón derivado de desechos de cáscara de mango, brócoli y alfalfa"

TESIS QUE PRESENTA

I.Q. Karla Guadalupe Vilchis Hernández

PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIA DE MATERIALES

DIRIGIDA POR:

Director de Tesis
Dr. Delfino Reyes Contreras

Codirector de Tesis
Dr. Enrique Vigueras Santiago

Tutor
Dr. Miguel Ángel Camacho López

2026

Resumen

Los nanomateriales, definidos generalmente como materiales con dimensiones en la escala de nanómetros (1-100 nm), han revolucionado múltiples disciplinas científicas y tecnológicas debido a sus propiedades únicas. De forma singular, las nanoestructuras basadas en carbono, que son un tipo de nanomaterial, han tenido un gran interés debido a las propiedades que presentan. El uso de desechos orgánicos como materia prima para obtener nanomateriales de carbono está cobrando relevancia, no solo por su disponibilidad y bajo costo, sino también por su contribución a la sostenibilidad.

En el presente trabajo se obtuvieron nanoestructuras de carbono partir de cáscara de mango, alfalfa y brócoli, mediante fragmentación por láser pulsado en líquido (PLFL) del biocarbón obtenido a 350, 400 y 500 °C para el caso de la cáscara de mango y alfalfa, mientras que para brócoli solo a 350 °C. Las nanoestructuras fueron caracterizadas mediante SEM, TEM, espectroscopía FTIR, UV-Vis, fotoluminiscencia estacionaria (PL), TRPL y, para mango y alfalfa, XPS.

Respecto a las tres distintas biomasas, los resultados TEM mostraron nanopuntos de carbono de 2–8 nm. Las muestras derivadas de alfalfa presentaron la mayor intensidad fotoluminiscente en todas las temperaturas, sin embargo, a 350 °C se obtuvieron mejores propiedades fotoluminiscentes para todos los casos. En las muestras de cáscara de mango y alfalfa el aumento de la temperatura disminuyó progresivamente la emisión, asociado con la pérdida de grupos funcionales superficiales y el aumento de dominios aromáticos evidenciados mediante FTIR y XPS. Los espectros UV-Vis mostraron transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$ características de dominios conjugados y grupos oxigenados, mientras que TRPL mostró estados emisores más estables y mayores tiempos de vida a 350 °C. Para el caso de la muestra de brócoli se observó que los nanopuntos de carbono generados presentaron una emisión dependiente de la longitud de onda de excitación.

En conjunto, los resultados demuestran que la biomasa y la temperatura de carbonización influyen en la composición del biocarbón y, por tanto, en las propiedades ópticas de las nanoestructuras obtenidas. Estos hallazgos muestran el potencial de residuos agroindustriales como precursores sostenibles para producir nanoestructuras de carbono con propiedades fotoluminiscentes ajustables.

Abstract

Nanomaterials, generally defined as materials with dimensions on the nanometer scale (1–100 nm), have revolutionized multiple scientific and technological fields due to their unique properties. Carbon-based nanostructures, a type of nanomaterial, have attracted considerable interest because of their distinctive properties. The use of organic waste as a feedstock for producing carbon nanomaterials has gained increasing relevance, not only because of its availability and low cost, but also because of its contribution to sustainability. In the present work, carbon nanostructures (CNS) were obtained from mango peel, alfalfa, and broccoli by pulsed laser fragmentation in liquid (PLFL) of biochar produced at 350, 400, and 500 °C for mango peel and alfalfa, broccoli was carbonized only at 350 °C. The CNS were characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), UV–Vis spectroscopy, steady-state photoluminescence (PL), time-resolved photoluminescence (TRPL), and, for the mango peel and alfalfa samples, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

For the three different biomasses, TEM results revealed carbon dots with sizes ranging from 2 to 8 nm. The samples derived from alfalfa exhibited the highest photoluminescence intensity at all temperatures; however, the best photoluminescence properties for all samples were obtained at 350 °C. For the mango peel and alfalfa samples, increasing the temperature progressively decreased the emission intensity, which was associated with the loss of surface functional groups and an increase in aromatic domains, as evidenced by FTIR and XPS. The UV–Vis spectra showed $\pi \rightarrow \pi^*$ and $n \rightarrow \pi^*$ transitions characteristic of conjugated domains and oxygen-containing groups, respectively, while TRPL revealed more stable emissive states and longer fluorescence lifetimes at 350 °C. In the case of the broccoli-derived sample, the resulting carbon dots exhibited excitation-wavelength-dependent emission.

Overall, the results demonstrate that biomass type and carbonization temperature influence the composition of biochar and, consequently, the optical properties of the resulting nanostructures. These findings highlight the potential of agro-industrial waste as a sustainable precursor for producing carbon nanostructures with tunable photoluminescent properties.

Índice

Resumen 2

Capitulo I. Nanomateriales y sus generalidades 8

1.1 Definición de nanomaterial 8

1.2 Importancia tecnológica de los nanomateriales 9

1.3 Tipos de nanomateriales de carbono 9

1.3.1 Fullerenos. 11

1.3.2 Nanotubos de carbono (CTN). 12

1.3.3 Grafeno. 13

1.3.4 Puntos de Carbono 14

1.3.5 Nanodiamantes 17

1.4 Métodos de síntesis de nanomateriales de carbono 17

1.4.1 Métodos químicos 17

1.4.2 Métodos físicos 19

1.4.3 Métodos biológicos 20

1.5 Biocarbón 20

1.6 Biocarbón como fuente de nanomateriales de carbono 21

1.6.1 Biocarbón de Cáscara de Mango 22

1.6.2 Biocarbón de Brócoli 23

1.6.4 Biocarbón de Alfalfa 24

Capítulo II. Fundamento de Bases Teóricas de las Técnicas de Síntesis y Caracterización de Nanomateriales de Carbono 25

2.1 Ablación laser pulsada en medio liquido 25

2.1.1 Fragmentación mediante láser pulsado en medio líquido (PLFL). 26
2.2 Espectroscopía de Absorción UV-Vis 28
2.3 Espectroscopía de Fotoluminiscencia 30
2.3.1 Espectroscopía de fotoluminiscencia resuelta en el tiempo (TRPL). 33
2.4 Espectroscopía Infrarroja 36
2.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) 38
2.6 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) 40
Hipótesis y Objetivo 42
I.2.1 Hipótesis 42
I.2.2 Objetivo general 42
I.2.1 Objetivos específicos. 42
Capítulo III. Metodología. 43
3.1 Preparación del biocarbón a partir de la biomasa. 43
3.2 Obtención de nanoestructuras de carbono mediante fragmentación láser pulsado en medio líquido (PLFL). 45
3.3 Caracterización óptica y morfológica. 47
3.3.1 Obtención de espectros de absorción. 47
3.3.2 Obtención de espectros de fotoluminiscencia. 47
3.3.3 Obtención de espectros de fotoluminiscencia resuelta en el tiempo. 49
3.3.4 Obtención de espectros FTIR (espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier). 49
3.3.5 Análisis mediante XPS 49
3.3.6 Análisis SEM y TEM 50
Capítulo IV. Resultados 51

4.1 Obtención del biocarbón 51
4.2 Caracterización SEM del Biocarbón 53
4.2.1 SEM-EDS de B-A 53
4.2.2 SEM-EDS de B-CM 59
4.3 Caracterización FT-IR de las biomasas y del biocarbón 64
4.4 Obtención de NC mediante fragmentación láser pulsado en medio líquido (PLFL). 72
4.5 Caracterización morfológica 73
4.5.1 TEM de NC-B-A 73
4.5.2 TEM de NC-B-CM 78
4.6 Caracterización mediante XPS del biocarbón residual de la Fragmentación Láser 83
4.7 Caracterización óptica 90
4.7.1 Espectroscopía de absorción UV-VIS 90
4.6.2 Fotoluminiscencia en estado estacionario 92
4.6.3 Fotoluminiscencia resuelta en el tiempo 102
Capítulo 5 Conclusiones 108
Apéndice 112
A. Biocarbón de brócoli 112
B. SEM 112
C. Caracterización FT-IR 114
D. Obtención de NC mediante fragmentación láser pulsado en medio liquido (PLFL) 119
E. TEM de NC-B-B 120
F. Absorbancia 121
G. Fotoluminiscencia en estado estacionario 122

H. Fotoluminiscencia resuelta en el tiempo 129

I. Composición elemental mediante EDS 131

Referencias 133

Índice de figuras. 149

Capitulo I. Nanomateriales y sus generalidades

1.1 Definición de nanomaterial

Recientemente, los nanomateriales se han consolidado como una clase de materiales fascinantes y muy demandados para diversas aplicaciones prácticas[1]. La ciencia y tecnología de las nanoestructuras es un campo amplio e interdisciplinario de investigación y desarrollo que ha crecido de manera exponencial en todo el mundo en los últimos años[2]. Un nanomaterial se define como un material cuya estructura, ya sea en las dimensiones externas o en su configuración interna, exhibe características que pertenecen a la escala nanométrica, que abarca aproximadamente entre 1 y 100 nanómetros[3].

Por su parte, la Comisión Europea amplía esta definición al estipular que un nanomaterial puede ser de origen natural, incidental o manufacturado, y que debe contener partículas en las que, en al menos un 50% de su distribución por número, una o más dimensiones se encuentren dentro del intervalo de 1 a 100 nm. Numerosos reportes han demostrado que los nanomateriales presentan propiedades físicas y químicas, que pueden ser muy diferentes de los mismos materiales a escala macro, las cuales surgen debido a efectos cuánticos y a una mayor relación superficie-volumen; este hecho tiene impacto, por ejemplo en su comportamiento óptico, mecánico, eléctrico y químico[3]. Estas características han impulsado su aplicación en diversas áreas, incluyendo nanotecnología, biomedicina, electrónica y ciencia de materiales. Los nanomateriales pueden clasificarse según distintos criterios, como su origen, dimensionalidad y composición química.

1.2 Importancia tecnológica de los nanomateriales

Los nanomateriales han surgido como una de las innovaciones más significativas en la ciencia de materiales debido a sus propiedades únicas derivadas de su tamaño nanométrico. Dichas propiedades han posicionado a los nanomateriales como una pieza fundamental para el desarrollo tecnológico[4].

Los nanomateriales han sido objeto de distintas aplicaciones, revolucionando así, por ejemplo:

- La Medicina: Mediante la nanomedicina, los nanomateriales facilitan la creación de sistemas de liberación controlada de fármacos y agentes de contraste de imagen para diagnósticos más precisos[5,6]. Por ejemplo, nanopartículas diseñadas pueden dirigirse específicamente a células tumorales, mejorando la eficacia de los tratamientos oncológicos y reduciendo efectos secundarios.
- En energía: En el sector energético, los nanomateriales contribuyen al desarrollo de tecnologías más eficientes y sostenibles. Por ejemplo, la incorporación de nanopartículas en celdas solares ha permitido mejorar la eficiencia de conversión de energía solar en electricidad[7], mientras que, en baterías, materiales nanoestructurados aumentan la capacidad y reducen los tiempos de carga.
- Catálisis: Las nanopartículas metálicas se utilizan como catalizadores en procesos químicos industriales, ofreciendo mayores superficies activas y, por ende, aumentando la eficiencia de reacciones químicas esenciales en la producción de productos químicos, reducción de emisiones contaminantes y síntesis de combustibles más limpios.

1.3 Tipos de nanomateriales de carbono

Los nanomateriales se pueden dividir en cinco categorías principales: De acuerdo al tamaño, origen, configuración estructural, diámetros de los poros y la toxicidad potencial[8–10]. Dentro de estas clasificaciones se encuentra un grupo muy interesante de nanomateriales; los nanomateriales de carbono (NMC), que han suscitado un gran interés en el área de la

nanotecnología debido a sus propiedades únicas y a su estructura dimensional adaptable [11]. El carbono, como elemento base de los NMC, puede existir en diversas formas alotrópicas, incluyendo grafito, carbono amorfo y diamante, a partir de las cuales se generan diferentes estructuras como fullerenos, nanotubos de carbono, grafeno, puntos cuánticos[12,13], entre otros.

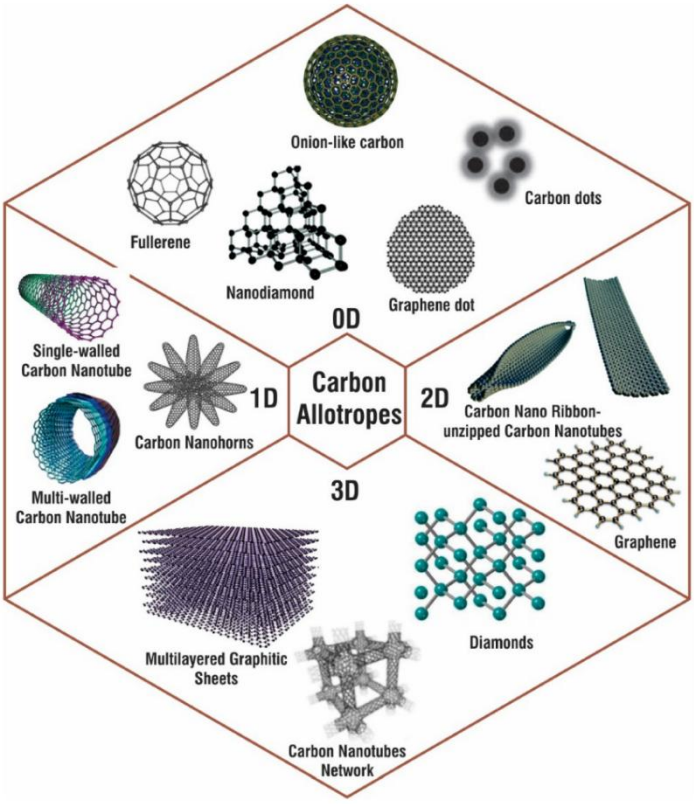


Figura 1. Varias nanoestructuras de alótropos de carbono con ejemplos de nanoestructuras de carbono 0D, 1D, 2D y 3D[11].

Debido a sus características únicas de hibridación y su susceptibilidad a la perturbación durante la síntesis, las formas alótropas nanoestructuradas del carbono se han estudiado ampliamente durante las últimas dos décadas, lo que permite la modificación precisa de sus propiedades. Existen varios estados de hibridación del carbono (Figura 1), en donde las características químicas, mecánicas, térmicas y eléctricas de varias formas alotrópicas están

estrechamente relacionadas con su estructura y estado de hibridación, lo que permite que el mismo material se utilice para una variedad de aplicaciones[11].

Los NMC se pueden clasificar de acuerdo con su dimensión, las definiciones basadas en el tamaño suelen especificar cuántas dimensiones deben situarse dentro del rango de tamaño sugerido[14]. Las estructuras 0D, como los fullerenos y puntos de carbono, presentan sus tres dimensiones confinadas a la escala nanométrica, por lo que no poseen una dirección de extensión predominante. En los materiales 1D, como los nanotubos y las nanofibras de carbono, dos dimensiones permanecen confinadas mientras que una se extiende longitudinalmente. Por su parte, los materiales 2D, como el grafeno y las láminas de grafito, presentan confinamiento principalmente en el espesor y se extienden en las otras dos direcciones. Finalmente, los materiales 3D corresponden a arquitecturas tridimensionales nanoestructuradas compuestas de unidades de menor dimensionalidad como los Nanodiamantes [15–17]. Algunas de las nanoestructuras más destacables a base de carbono se describen a continuación.

1.3.1 Fullerenos.

Los fullerenos constituyen una de las formas alotrópicas del carbono, descubiertos en 1985. Se caracterizan por tener una estructura cerrada y altamente simétrica, formada únicamente por átomos de carbono con hibridación sp^2. Constan de un número específico de átomos de carbono, lo que diferencia a los fullerenos de otros alótropos del carbono como el grafito o el diamante; se presentan en diferentes tamaños según el número de átomos de carbono[18], tales como $C_{60}, C_{70}, C_{72}, C_{76}, C_{84}, C_{100}$, dispuestos en la estructura tipo "*buckyball*". Entre sus derivados, se destacan aquellos capaces de neutralizar especies reactivas como el nitrógeno y el oxígeno[19]. El fullereno C_{60} es el más conocido y abundante; posee una geometría esférica con simetría icosaédrica, formada por 12 pentágonos y 20 hexágonos. De acuerdo con Sumi & Chitra, a pesar de que muestran solubilidad limitada en una variedad de solventes, sus propiedades lo distinguen notablemente de otros alótropos del carbono[20].

La forma esférica es considerada una de las estructuras más estables de la naturaleza, lo que aplica también para el fullereno, por tanto, se considera un material de dimensión cero.

Además, la organización supramolecular del fullereno (C_{60}) es un enfoque único para producir fracciones de forma controlada en nano, micro y macroescala[1]. El desarrollo de ensamblajes de fullerenos 1D, 2D y 3D bien ordenados y organizados es esencial para lograr dispositivos electrónicos avanzados basados en componentes orgánicos y ópticos[21].

1.3.2 Nanotubos de carbono (CTN).

Los nanotubos de carbono (CNT, por sus siglas en inglés) se descubrieron por Iijima[12] en 1991 y han sido los más estudiados desde entonces. Se trata de una estructura cuasi unidimensional que consiste en una red hexagonal similar al grafito en forma de cilindro hueco o de múltiples cilindros huecos concéntricos. Su diámetro varía de unos pocos nanómetros a unas pocas decenas de nanómetros, dependiendo del número de capas concéntricas. Se distingue entre CNT de pared simple y de pared múltiple, SWCNT y MWCNT, respectivamente (Figura 2). En los MWCNT, varias capas de grafeno se apilan concéntricamente con una separación interlaminar de aproximadamente 0.34 nm, similar al grafito[22].

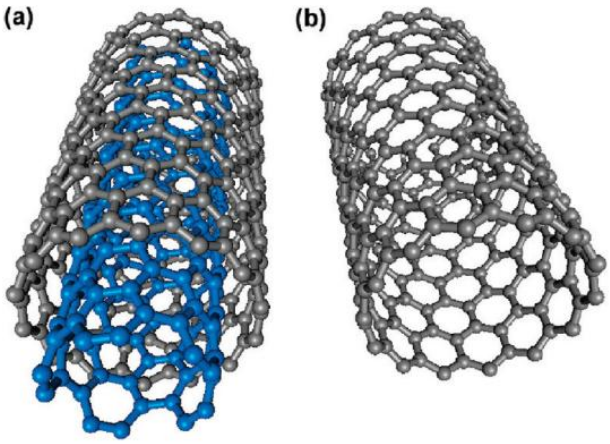


Figura 2. Representaciones de estructura de (a) un MWCNT y (b) un SWCNT [23].

De acuerdo con Zhao & Stoddart, los SWCNT se destacan por su estructura unidimensional y nanométrica, lo que les otorga una resistencia mecánica muy alta, así como excelentes propiedades térmicas y eléctricas[25]. Los CNT tienen propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas extraordinarias y también exhiben características ópticas notables, ya que su

excitación puede dar lugar a la formación de excitones fuertemente acoplados que presentan luminiscencia[26]. Aunque todos los CNT consisten en átomos de carbono hibridados sp^2 bien ordenados, sus propiedades varían ampliamente dependiendo de su quiralidad, es decir, la orientación de la red de carbono en relación con el eje longitudinal del tubo.

1.3.3 Grafeno.

Según Georgakilas et al., el grafeno es una forma bidimensional del carbono en la cual los átomos se organizan en una red de panal mediante enlaces covalentes de tipo sp^2, se disponen en una estructura plana de tipo panal[16].

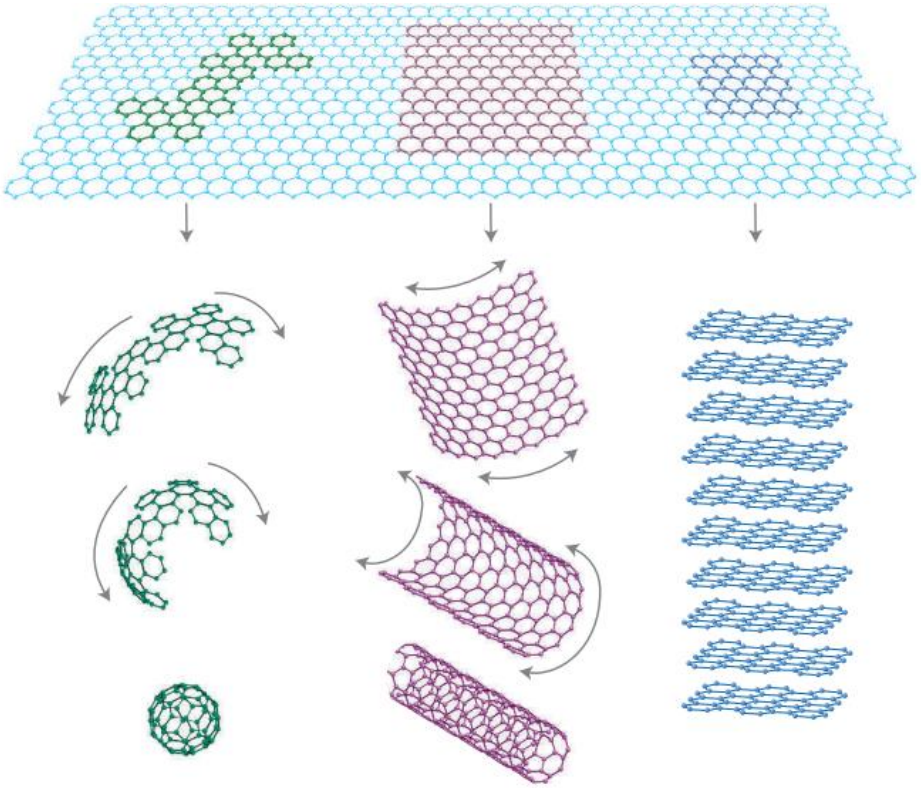


Figura 3. Grafeno, material de construcción 2D para materiales de carbono de todas las demás dimensiones (buckyballs 0D, nanotubos 1D o grafito 3D)[24].

Este material atrajo un notable interés científico tras su primer aislamiento realizado por A. K. Geim y K. S. Novoselov[13] en 2004. Puede considerarse como el "bloque de construcción" de muchos otros alótropos ya que una es una monocapa plana de átomos de carbono

compactados en una red de panal bidimensional (2D), y es un componente básico de los materiales grafíticos de todas las demás dimensiones (Figura 3). Debido a su estructura fundamental, se considera la unidad estructural de muchos otros alótropos del carbono: puede enrollarse para formar nanotubos (1D), plegarse en esferas (0D, como los fullerenos) o apilarse en múltiples capas para dar lugar al grafito tridimensional, como se describe en la Figura 3. El grafeno implica láminas planas bidimensionales de átomos de carbono hibridados sp^2 que están empaquetadas firmemente en redes similares a panales[24]. Es transparente por naturaleza, lo que lo convierte en un material ideal para aplicaciones en pantallas táctiles, celdas solares y dispositivos optoelectrónicos[15]. El grafeno también posee un área de superficie teórica excepcionalmente alta de aproximadamente 2,630 m^2g^{-1}. El área de superficie del grafeno es mucho mayor en comparación con los fullerenos y el grafito.

1.3.4 Puntos de Carbono

Los puntos de carbono (CDs, por sus siglas en inglés) fueron aislados por primera vez por Xu[25] et al. en 2004 como un subproducto de la purificación de hollín por descarga de arco. Los puntos de carbono son nanopartículas de carbono cuasi esféricas con diámetros menores a 10 nm que tienen altos contenidos de oxígeno y consisten en combinaciones de carbono grafítico y turboestrático en varias proporciones volumétricas[26]. Según Wang & Hu (2014), su estructura está compuesta principalmente por carbono hibridado tipo sp^3 y, en menor medida, por carbono sp^2. Una de sus propiedades más distintivas es la fotoluminiscencia que presentan, que depende de su tamaño, la longitud de onda de excitación y la funcionalización de la superficie[27]. Gracias a su facilidad de producción, bajo costo, biocompatibilidad y baja toxicidad, los CDs se consideran una opción viable y ecológica frente a los puntos cuánticos metálicos y otros fluoróforos convencionales[28].

En particular, se ha centrado un considerable esfuerzo de investigación en las propiedades de fotoluminiscencia de los CD. Los puntos de carbono constituyen una familia de nanomateriales fluorescentes que incluyen tanto nanopuntos de carbono (CNDs), cuya definición indica que sus propiedades están dominadas por estados superficiales, como

puntos cuánticos de carbono (CQDs), donde las propiedades son controladas por el confinamiento cuántico asociado a dominios sp^2 grafíticos.

Los nanopuntos de carbono están compuestos principalmente de dos tipos hibridaciones de átomos de carbono, sp^2 y sp^3, y tienen, en general, cadenas de polímeros o estructuras funcionales unidas a sus superficies. Algunas propiedades a destacar incluyen, por ejemplo, gran conductividad eléctrica, resistencia a la ruptura al ser expuestos a la luz, alta eficiencia de emisión de luz, solubilidad en agua, excelente compatibilidad con organismos vivos, estabilidad química duradera, bajo costo, mínimos efectos nocivos y una gran área superficial efectiva[29], entre otros. Diferentes rutas de síntesis influyen en las diversas estructuras de los nanopuntos de carbono, categorizadas ampliamente como enfoques de abajo hacia arriba y de arriba hacia abajo. La estrategia de arriba hacia abajo, una metodología sustractiva, implica la deconstrucción de materiales carbonáceos macroscópicos en fragmentos nanométricos, un proceso frecuentemente empleado en la síntesis de nanopuntos de carbono. Por el contrario, el enfoque de abajo hacia arriba, una técnica aditiva, se centra en el ensamblaje controlado de átomos o agregados a partir de precursores moleculares mediante diversas metodologías químicas sofisticadas[30].

En el caso de los puntos cuánticos de carbono, una identificación adecuada y clara tuvo que esperar hasta el trabajo de Sun et al[31]. Desde entonces, los CQDs han captado gran atención de la comunidad científica debido a su alta fotoluminiscencia, solubilidad y tamaño[32], que, en contraste con los CNDs típicamente presentan núcleos esféricos que están vinculados a las unidades superficiales. Los núcleos esféricos de los CQDs exhiben una estructura de grafito multicapa y sus propiedades de fotoluminiscencia están determinadas principalmente por la luminiscencia intrínseca y el efecto de confinamiento cuántico debido a su tamaño[33]. Estos materiales se distinguen por su alta hidrofobicidad, estabilidad frente a la luz, y excelentes capacidades de absorción óptica, lo que los hace adecuados para aplicaciones biomédicas, ambientales y en energía renovable[11]. A alta temperatura y presión, los puntos cuánticos se pueden hacer de grafeno, celulosa u otros materiales.

Un aspecto por resaltar de la síntesis de CQDs es que se puede lograr utilizando desechos de biomasa como precursor. Además, el enfoque de síntesis permite el control de las características fisicoquímicas[34]. Una investigación detallada reveló que el núcleo (estados intrínsecos) puede ser cristalino grafítico (sp^2) o amorfo (sp^2 / sp^3 mixto) según el grado de presencia de carbono sp^2 en el núcleo. La mayoría de los investigadores han reportado núcleos cristalinos grafíticos (sp^2)[35], los cuales dependen de la técnica de síntesis, los precursores utilizados y otras condiciones de síntesis. En general, las temperaturas de reacción superiores a 300 °C conducen a una grafitización considerable (sp^2), mientras que temperaturas más bajas conducen a un núcleo amorfo a menos que el carbono hibridado sp^2 / sp^3 esté presente en el precursor. Además, en los puntos cuánticos la fotoluminiscencia puede tener dos orígenes, la emisión de fluorescencia de fases de banda prohibida de dominio π conjugados y la fluorescencia de defectos superficiales. Varios elementos, como nitrógeno, azufre y fósforo, se han utilizado para dopar los puntos cuánticos para mejorar sus propiedades[11].

Los puntos cuánticos se pueden funcionalizar fácilmente con diferentes grupos funcionales sobre su superficie, como hidroxilo, carboxilo, carbonilo, amino, epoxi, etc., y permiten la unión de fracciones orgánicas e inorgánicas (Figura 4)[36].

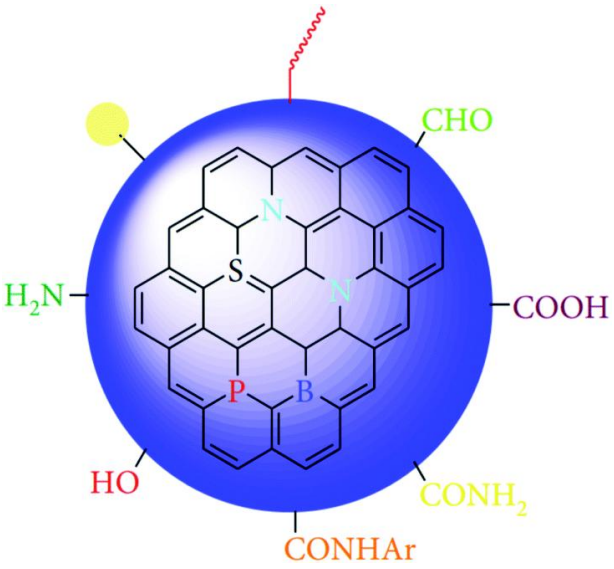


Figura 4. Estructura general de los CQD[36].

1.3.5 Nanodiamantes.

Los diamantes a escala nanométrica aparecieron por primera vez en la década de 1960 como resultado de la investigación sobre explosivos en la URSS. Sin embargo, estos nanomateriales siguieron siendo desconocidos hasta finales de la década de 1980, y no se observaron avances críticos hasta principios de la década de 1990[37]. El término nanodiamante (ND) se utiliza para describir a diamantes monocristalinos cuyo tamaño de partícula es inferior a 100 nm[38]. Estos nanomateriales consisten en nanopartículas de carbono con hibridación sp^3. Son nanomateriales únicos basados en carbono y exhiben propiedades ópticas muy interesantes, propiedades mecánicas, áreas superficiales específicas elevadas, brechas de banda electrónica muy grandes (>5 eV) y estructuras superficiales ricas en diversos defectos puntuales[37,38].

En los ND los átomos de carbono están dispuestos en una estructura cristalina cúbica conocida como red de diamante. Las imperfecciones o defectos en la red cristalina pueden adoptar la forma de irregularidades de la red, impurezas sustitucionales extrínsecas, impurezas intersticiales o vacantes. Las impurezas y los sitios de red vacantes pueden dar a los ND propiedades que son muy diferentes a las de otras nanoestructuras de carbono[39].

1.4 Métodos de síntesis de nanomateriales de carbono

La producción de nanoestructuras de carbono se puede llevar a cabo mediante distintos métodos, los cuales suelen clasificarse en tres grandes categorías: químicos, físicos y biológicos[2,8]. Cada enfoque posee características específicas en cuanto a condiciones de operación, escalabilidad y tipo de producto obtenido. A continuación, se describen de manera general las particularidades de cada uno.

1.4.1 Métodos químicos

Los métodos químicos implican la transformación controlada de precursores en condiciones específicas de temperatura, presión o pH, dando paso a la nucleación y el crecimiento para la creación de nanomateriales con propiedades definidas.

Son especialmente utilizados para la producción de materiales con funcionalización superficial o formas estructurales determinadas como grafeno reducido, nanotubos y puntos de carbono con grupos superficiales específicos[9]. Algunos de estos métodos son los siguientes:

a) Reducción química

Una ruta ampliamente utilizada es la oxidación del grafito para formar óxido de grafeno (GO), seguido de una reducción química que restaura parcialmente la estructura de carbono conjugado. Este proceso permite obtener óxido de grafeno reducido (rGO) con funcionalización superficial controlada, lo que además lo convierte en un material conductor que conserva la estructura bidimensional del grafeno[40]. Se utilizan agentes reductores como la hidrazina, el ácido ascórbico o el borohidruro de sodio.

b) Deposición química de vapor (CVD)

Es uno de los métodos más usados para obtener grafeno, nanotubos de carbono, láminas de grafeno[41] y nanofibras de alta calidad. La técnica CVD consiste en la descomposición de gases ricos en carbono (metano o acetileno) en presencia de un catalizador metálico (Fe, Ni, Co) en un reactor a alta temperatura (700-1000 °C), lo cual permite la formación controlada de nanoestructuras.

c) Funcionalización química

Mediante adición de grupos funcionales, los NMC pueden ser modificados para aumentar su solubilidad o compatibilidad con otras matrices. Estas modificaciones se realizan mediante condiciones de reflujo moderado (100-120 °C) y permiten ampliar las aplicaciones en campos como la catálisis o biomedicina. Por ejemplo, la funcionalización covalente mediante reacciones como la cicloadición 1,3-dipolar de Prato, permite modificar la superficie de fullerenos y nanotubos de carbono para mejorar su solubilidad o incorporar grupos funcionales[23].

1.4.2 Métodos físicos

Los métodos físicos para la síntesis de NMC se basan en la aplicación de energía (ya sea térmica, eléctrica o mecánica) sobre fuentes de carbono, sin el uso predominante de reacciones químicas. Estos procedimientos, como la ablación láser o la exfoliación mecánica, requieren condiciones extremas y permiten obtener productos de gran pureza, aunque suelen ser menos eficientes para una producción a gran escala[42,43]. Algunos de ellos, son:

a) Descarga por arco eléctrico

Este método utiliza una descarga de alta corriente (hasta 100 A) entre dos electrodos de grafito en atmósfera inerte (argón o helio). A temperaturas del orden de 4,000 K, los átomos de carbono se evaporan del ánodo y se recombinan en forma de nanotubos o fullerenos[44]. Es una técnica efectiva para obtener SWCNTs y MWCNTs, aunque con escaso control morfológico y alta producción de subproductos.

b) Ablación láser

Implica la irradiación de un blanco mediante un láser continuo o pulsado de alta potencia (Nd:YAG o CO_2), mientras se mantiene la cámara a temperaturas elevadas (~1,200 °C) y atmósfera inerte. Su principal limitación es el alto costo operativo y baja escalabilidad[45]. Este proceso puede llevarse a cabo tanto en una cámara de vacío como en medio líquido; ésta última conlleva a la formación de un coloide conteniendo a los NMC que se generan, y es, recientemente, más utilizado que el sistema en vacío.

c) HiPCO (High-Pressure CO Conversion)

Este método consiste en la descomposición térmica de monóxido de carbono (CO) a alta presión (~30–50 bar) en presencia de carbonilos metálicos ($Fe(CO)_5$). Produce SWCNTs altamente puros con un diámetro uniforme (<1.5 nm), útiles en aplicaciones electrónicas[46]. Su implementación requiere reactores especializados y sistemas de seguridad rigurosos.

d) Métodos solvotermales y electroquímicos

En los métodos solvotermales, se utilizan autoclaves para inducir la nucleación de NMC bajo presión y temperatura moderadas (150–200 °C) en soluciones orgánicas. Por otro lado, la exfoliación electroquímica de grafito en disoluciones salinas permite obtener láminas de grafeno o fibras de carbono a bajo costo y en condiciones suaves.

1.4.3 Métodos biológicos

Los métodos biológicos (o también denominados "verdes") utilizan microorganismos, extractos vegetales o biomoléculas como agentes reductores estabilizantes para sintetizar nanomateriales sin el uso de reactivos tóxicos o condiciones extremas. Este enfoque es ambientalmente amigable, evita el uso de compuestos tóxicos y ofrece biocompatibilidad, aunque su rendimiento puede ser limitado debido a la variabilidad inherente de los sistemas biológicos[42,43].

a) Síntesis asistida por extractos vegetales

Diversos estudios han demostrado que extractos de hojas, frutos o raíces contienen flavonoides, taninos y otros compuestos reductores capaces de convertir óxidos de carbono en nanopartículas o puntos cuánticos de carbono bajo condiciones de reflujo suave (80–100 °C)[47]. Esta técnica es de interés en aplicaciones biomédicas y sensores fluorescentes.

b) Carbonización de biomasa

Consiste en la pirólisis controlada de fuentes orgánicas como cáscaras, lignina o residuos agrícolas. A temperaturas entre 300 y 500 °C en atmósfera inerte (N_2 o Ar), se forman estructuras carbonosas porosas o amorfas, útiles como electrodos o adsorbentes[48]. Este método es sencillo, de bajo costo y fácilmente escalable.

1.5 Biocarbón

El biocarbón es un material rico en carbono proveniente de biomasa como madera, estiércol, hojas, residuos de frutas y verduras, entre otros, producido a partir de su pirólisis o degradación térmica; la descomposición térmica de la biomasa se da en condiciones de poco o nada de oxígeno a temperaturas inferiores a 700 °C[49]. Aunque este proceso se asemeja a la

producción tradicional de carbón vegetal (considerada una de las tecnologías más antiguas desarrolladas por la humanidad), su enfoque actual está orientado hacia la obtención de materiales funcionales con aplicaciones avanzadas. La característica más importante que define al biocarbón es que la fracción orgánica de este contiene un alto porcentaje de carbono, el cual se presenta predominantemente en forma de compuestos aromáticos, con estructuras ricas en anillos de seis átomos de carbono unidos entre sí, los átomos presentes de forma más abundante en la materia orgánica viva. Aunque no alcanza el orden estructural del grafito (que requiere temperaturas mucho más elevadas), sí contiene agrupamientos de carbono desordenado con presencia de oxígeno, hidrógeno y, en algunos casos, minerales residuales cuya composición depende del tipo de biomasa empleada. Uno de los primeros intentos de caracterizar la estructura cristalina del grafito fue realizado en la década de 1920 por John D. Bernal quien, a través de difracción de rayos X, en 1924, demostró la estructura hexagonal y la estratificación de las capas de grafeno en un cristal de grafito puro (Figura 5). La materia orgánica de tipo biocarbón, mucho más irregular, fue investigada con éxito mucho más tarde por Rosalind Franklin, a finales de la década de 1940.

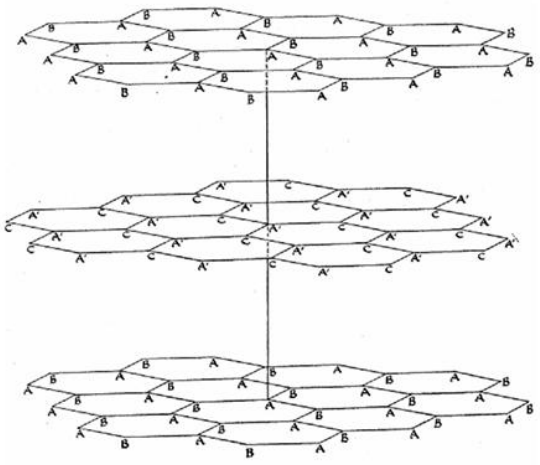


Figura 5. Estructura del grafito demostrada por primera vez por J.D. Bernal en 1924.

1.6 Biocarbón como fuente de nanomateriales de carbono

El biocarbón, derivado de biomasas vegetales y residuos agrícolas, ha emergido como una fuente renovable y sostenible en la producción de NMC. Estos materiales ofrecen ventajas

únicas, incluyendo biocompatibilidad, estabilidad química y propiedades ópticas destacables, lo que los convierte en candidatos ideales para aplicaciones en bioimagen, sensores, catalizadores y más[49,50].

El biocarbón presenta un alto contenido de carbono, lo que lo posiciona como un precursor atractivo para la síntesis de nanoestructuras de carbono. Además, su disponibilidad, bajo costo y capacidad para reducir desechos lo hacen compatible con los principios de la química verde[50,51]. Comparado con métodos que usan precursores inorgánicos o químicos complejos, el biocarbón permite una síntesis más ecológica y económica[51]. De acuerdo con Palacio-Vergara et al., los parámetros como la temperatura y el tiempo de reacción influyen significativamente en las propiedades finales del material. Por ejemplo, tratamientos térmicos moderados (entre 180 y 200 °C) y tiempos de reacción adecuados (entre 6 y 12 horas) permiten optimizar la eficiencia cuántica y conservar la fotoluminiscencia del producto final[50]. Algunos ejemplos se describen a continuación.

1.6.1 Biocarbón de Cáscara de Mango

La cáscara de mango contiene una alta cantidad de carbohidratos complejos y lignina, lo que la hace un precursor adecuado para el biocarbón. A través de un proceso de carbonización y activación se ha reportado la producción de biocarbón con alta capacidad de adsorción y porosidad, haciéndolo útil para la eliminación de contaminantes en soluciones acuosas y como material de almacenamiento de energía[52].

En particular, la cáscara del mango es una biomasa rica en pectina, además de contener celulosa, hemicelulosa, lípidos, proteínas y enzimas. México, siendo uno de los cinco principales países productores, exportadores e importadores de mango, genera una cantidad excesiva de este residuo. Las cáscaras de mango, consideradas principalmente como desechos agroindustriales, se utilizan para compost o se venden a precios bajos como alimento para animales. Por lo tanto, existe la necesidad de reducir la acumulación de cáscaras de mango en diversas regiones de México.

Según el estudio de Shah et al., mediante un análisis termogravimétrico de la cáscara de mango, este presenta una descomposición inicial alrededor de los 100 °C, que se debe a la evaporación del agua. Luego, hay una segunda pérdida de peso importante alrededor de los 200 °C que se puede atribuir a la degradación de la pectina debido a que es el polisacárido menos estable térmicamente. Además, hay una tendencia a la reducción de peso atribuida a la despolimerización de la celulosa y la hemicelulosa a 320–340 °C[52]. Este comportamiento térmico es clave para determinar la temperatura óptima de carbonización alrededor de los 300 -350 °C.

1.6.2 Biocarbón de Brócoli

El brócoli, constituido principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina, es una fuente potencial de carbono para la producción de biocarbón y CQDs. Los métodos solvotermales y de pirólisis han demostrado ser eficaces para transformar los desechos de brócoli en nanomateriales que exhiben propiedades ópticas y electroquímicas prometedoras. Estos materiales se han utilizado por ejemplo en sensores químicos y dispositivos de almacenamiento de energía[49].

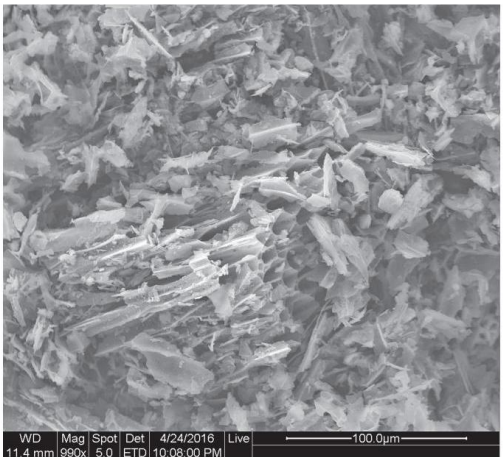


Figura 6. Microscopía electrónica de barrido de biocarbón preparado mediante la carbonización de brócoli (Tomada de Mohawesh, O. et al., 2018).

Mohawesh, O. et al., en 2018, reportó la obtención de biocarbón derivado de brócoli, determinando que las propiedades que presenta el biocarbón son características del material

de origen, produciendo biocarbón mediante pirolisis lenta a 300-350 °C. El biocarbón resultante mostró altos contenidos de celulosa, N, K y P. En la micrografía obtenida por SEM del biocarbón a base de brócoli (Figura 6) se observa una morfología superficial heterogénea, con irregularidades y estructuras porosas, características que pueden influir directamente en las propiedades del material y, por tanto, en su posible aplicación. El área de superficie de la materia prima de biocarbón puede incrementarse durante la pirolisis, lo que mejora significativamente la capacidad de retención de agua y la estructura del biocarbón (volumen de poro, tamaño de poro y distribución), que generalmente se correlaciona con su retención de nutrientes y capacidad de retención de agua [53].

1.6.4 Biocarbón de Alfalfa

La alfalfa, es una biomasa rica en nitrógeno y otros elementos traza, los cuales permiten la síntesis de biocarbón funcionalizado. Los procesos de carbonización controlada facilitan la obtención de CQDs con propiedades ópticas modulables, debido a la presencia de grupos funcionales derivados del nitrógeno en su superficie. Este tipo de biocarbón tiene aplicaciones en bioimagen y detección de metales pesados como Fe^{3+} y Cu^{2+}[50,51].

De acuerdo a Li, H., et al. en 2017, afirman que la biomasa rica en lignina desarrolla biocarbón de estructura macroporosa, mientras que la biomasa rica en celulosa genera una estructura predominantemente microporosa[54]. En este sentido, la alfalfa es rica en lignina por lo que podría decirse que desarrolla un biocarbón de estructura macroporosa. En su estudio Kwak et al., 2019, menciona que las características de cada biocarbón difieren completamente entre sí, dependiendo del tipo de materia prima y las condiciones de producción. Un punto importante es que el biocarbón proveniente de plantas leguminosas producen un pH más alto en comparación con el biocarbón de productos no leguminosos debido a la alta alcalinidad de las cenizas o al exceso de cationes. Por lo tanto, la utilización de materiales de desecho disponibles localmente para producir biocarbón puede considerarse como una solución sostenible para la gestión del exceso de desechos agrícolas[55].

Capítulo II. Fundamento de Bases Teóricas de las Técnicas de Síntesis y Caracterización de Nanomateriales de Carbono

Los nanomateriales de carbono han revolucionado campos como la biomedicina, la electrónica y la catálisis debido a sus propiedades únicas[56]. Para garantizar su eficacia, es esencial emplear técnicas de síntesis controladas y métodos de caracterización avanzados que permitan correlacionar su estructura con sus propiedades funcionales. Este capítulo detalla los protocolos experimentales y las herramientas analíticas más utilizadas.

2.1 Ablación laser pulsada en medio liquido

La ablación láser pulsada en líquidos (PLAL, por sus siglas en inglés) es una técnica física empleada para la síntesis de nanopartículas (NPs) y nanomateriales, que combina la precisión del láser con la interacción única entre sólidos y líquidos. Esta técnica ha ganado relevancia por su versatilidad, y su capacidad para generar nanomateriales con propiedades ópticas, estructurales y electrónicas específicas.

- Principios Fundamentales de la PLAL

La PLAL se basa en el uso de pulsos láser intensos que inciden sobre una muestra solida sumergida en un líquido. El láser induce una rápida vaporización del material, creando una nube de plasma confinada por el líquido. Esta interacción desencadena una rápida expansión, enfriamiento y nucleación de átomos, lo que resulta en la formación de un coloide conformado por nanopartículas[57].

- Mecanismos Fisicoquímicos de la PLAL

De acuerdo con Dell'Aglio et al. (2015), el proceso puede dividirse en varias etapas:

- Absorción del láser: La energía del láser es absorbida por la superficie del blanco, causando una elevación de temperatura y vaporización.
- Formación de plasma: El material vaporizado se ioniza parcialmente, generando un plasma confinado.
- Interacción plasma-líquido: El plasma interactúa con el líquido, promoviendo reacciones químicas o confinamiento térmico que afectan la composición final de las NPs.
- Enfriamiento y nucleación: Tras la expansión, los átomos y/o iones se enfrían rápidamente y se agrupan para formar nanopartículas.

Estos procesos están influenciados por parámetros como: duración del pulso, fluencia láser, y tipo de láser, así como por las propiedades del líquido y del blanco. Una técnica que maneja parámetros similares es bien conocida como, fragmentación por láser pulsado en medio líquido (PLFL), la cual es una técnica que se encuentra dentro del campo de la síntesis láser de nanomateriales en medio líquido. De forma similar a la PLAL, ambas se basan en la interacción de pulsos láser con materiales inmersos en un líquido, pero difieren en el objetivo, el punto de partida del proceso y la forma en que se generan los nanomateriales, por lo que a continuación se describe esta técnica más a detalle.

2.1.1 Fragmentación mediante láser pulsado en medio líquido (PLFL).

La fragmentación por láser pulsado en líquido (PLFL, por sus siglas en inglés) es una técnica Fisicoquímica derivada del proceso de ablación láser pulsada en líquidos (PLAL) utilizada para producir nanopartículas (NPs) de alta pureza y con características controladas. Este método implica irradiar partículas suspendidas en un líquido con pulsos láser, lo que provoca interacciones fototérmicas y fotoionizantes que fragmentan las partículas hasta la escala nanométrica. Comparado con métodos químicos tradicionales, PLFL tiene ventajas como la ausencia de subproductos tóxicos y un control preciso del tamaño de las partículas[58,59].

- **Fundamentos del Proceso PLFL**

La PLFL consiste en irradiar una suspensión coloidal de nanopartículas con pulsos láser de alta energía. Esta irradiación provoca una interacción óptica directa con el nanomaterial, generando efectos como:

- Explosión térmica localizada, debido al calentamiento súbito de las partículas.
- Cavitación óptica, en la cual se generan burbujas de vapor alrededor de las partículas que colapsan violentamente, causando su fragmentación.
- Efectos fotoquímicos y de oxidación, que modifican los grupos funcionales en la superficie de las partículas[60].

Los estudios de Chu et al. (2017) revelan que la fragmentación inducida por láser no solo reduce el tamaño de los CQDs producidos, sino que también reorganiza su estructura interna, afectando parámetros como la cristalinidad, la distribución de defectos y la densidad de grupos funcionales. Esto permite afinar sus propiedades ópticas (como la longitud de emisión), mecánicas o electrónicas, dependiendo del diseño experimental.

De acuerdo con Reyes et al. (2022), la fragmentación láser de polvos de negro de carbón en acetona dio lugar a la generación de nanopuntos de carbono con propiedades fotoluminiscentes, resultado de la reducción de tamaño y la formación de grupos funcionales con átomos de oxígeno en la superficie.

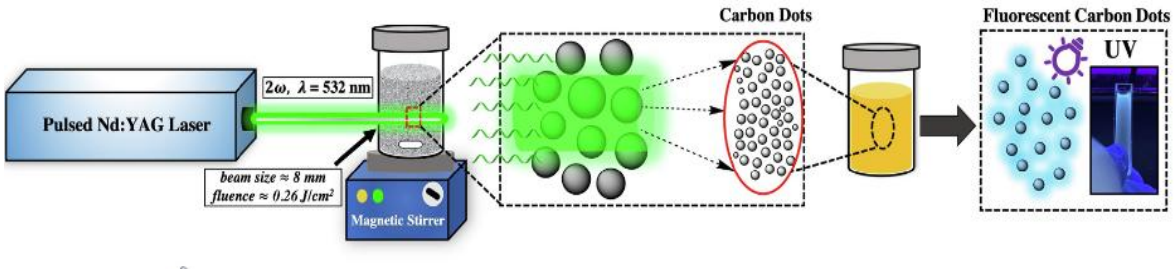


Figura 7. Configuración de la técnica PLFL utilizada para producir CQDs por Cortes et al. (2024)[61].

Por su parte, Cortés et al. (2024) utilizaron la PLFL para sintetizar nanopuntos de carbono fluorescentes aplicables como biosensores para la detección de glucosa no enzimática, demostrando que esta técnica permite una funcionalización superficial adecuada para aplicaciones analíticas, un esquema de su trabajo se muestra en la Figura 7.

Puede decirse que la posibilidad de modular la morfología y composición química superficial a través de la PLFL convierte esta técnica en una herramienta factible no solo para la síntesis, sino para la ingeniería de propiedades funcionales en nanomateriales basados en carbono.

2.2 Espectroscopía de Absorción UV-Vis

La espectroscopía UV-Vis, también conocida como espectroscopía de absorción electrónica, se basa en la interacción de la radiación electromagnética con la materia. La longitud de onda (λ) de la luz necesaria para las transiciones electrónicas se encuentra típicamente en la región ultravioleta (200-390 nm) y visible (390-780 nm) del espectro de radiación electromagnética[62]. Cuando un haz de radiación continua atraviesa un material transparente, una parte de la energía incidente puede ser absorbida, mientras que el resto se transmite. La radiación absorbida corresponde a longitudes de onda específicas, generando un espectro de absorción característico del material. La absorción ocurre únicamente cuando la energía del fotón incidente ($E = h\nu$) coincide exactamente con la diferencia de energía entre dos estados electrónicos permitidos, promoviendo a los átomos o moléculas desde su estado fundamental hacia un estado excitado de mayor energía (Figura 8a). En la mayoría de los compuestos orgánicos, la transición más probable ocurre entre el orbital molecular ocupado de mayor energía (*Highest Occupied Molecular Orbital*, HOMO) y el orbital molecular desocupado de menor energía (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, LUMO). La diferencia energética entre estos niveles electrónicos suele encontrarse en el intervalo de aproximadamente 125 a 650 kJ·mol^{-1}, lo que corresponde a la energía de la radiación comprendida en las regiones ultravioleta y visible. La espectroscopía de absorción ultravioleta-visible (UV-Vis) se fundamenta en la Ley de Beer-Lambert, la cual establece que la absorbancia es directamente proporcional a la concentración del analito y a

la longitud del camino óptico recorrido por la radiación, expresada a través de la Ecuación 1:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \in * l * c$$

Ecuación 1

Donde:

A: Absorbancia (adimensional).

$\in$: Coeficiente de extinción molar ($Lmol^{-1}cm^{-1}$)

l: Longitud del camino óptico (cm).

c: Concentracion del analito (mol/L)

I_0: Intensidad de la radiación incidente.

I: Intensidad de la radiación transmitida.

En la espectroscopía UV-Vis, los materiales de carbono, que incluyen tanto los puntos de carbono como sus derivados, muestran bandas de absorción distintivas que se asocian principalmente con transiciones electrónicas $\pi \rightarrow \pi *$ y $n \rightarrow \pi *$. La transición $\pi \rightarrow \pi *$ se origina en los enlaces conjugados C=C que se encuentran en estructuras aromáticas o grafíticas (sp^2) y se observa comúnmente en la región del ultravioleta cercano, específicamente entre 230 y 280 nm. En contraste, la transición $n \rightarrow \pi *$, que se relaciona con grupos funcionales que contienen heteroátomos, tales como los carbonilos (C=O), se manifiesta típicamente en longitudes de onda más largas, entre 300 y 400 nm, dependiendo del nivel de oxidación y funcionalización superficial del material.

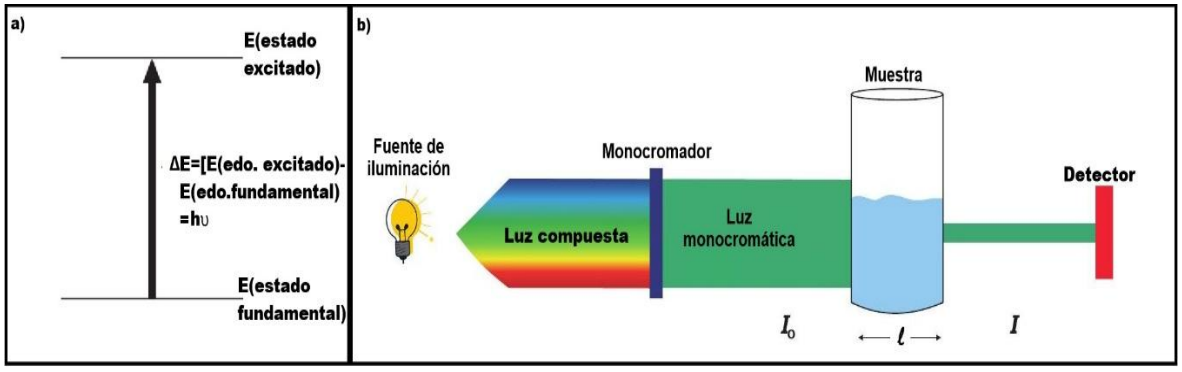


Figura 8. a) Proceso de excitación, b) Diagrama de espectroscopía UV-Vis.

En sistemas más complejos, como los puntos cuánticos de carbono, también se registran colas de absorción que se extienden hacia el espectro visible, las cuales están asociadas a estados superficiales y defectos electrónicos, lo que repercute directamente en sus propiedades fotoluminiscentes. Las propiedades espectrales de los materiales de carbono se ven fuertemente influenciadas por la estructura, el tamaño y la química superficial del material, lo que facilita la correlación de la respuesta óptica con su composición y el proceso de síntesis utilizado[63–65].

Un espectrofotómetro es el instrumento utilizado para determinar la transmitancia o absorbancia de una muestra (nombrado en diversos reportes como extinción) en función de la longitud de onda de la radiación electromagnética incidente. Consta generalmente de una lámpara de deuterio y tungsteno, para las longitudes de onda ultravioleta y visible, respectivamente, una celda de muestra, una celda de referencia (en caso de ser de doble haz), un detector y un monocromador (Figura 8b).

La espectroscopía UV-Vis es una técnica rápida, sencilla y sensible que proporciona información valiosa sobre nanomateriales. Puede utilizarse para investigar el tamaño y el estado de oxidación de los nanotubos de carbono o para determinar el tamaño y la forma de las nanopartículas metálicas.[62,66].

2.3 Espectroscopía de Fotoluminiscencia

La fotoluminiscencia es la emisión de radiación desde un estado excitado S_1 al estado fundamental S_0 tras la absorción de luz por los átomos o moléculas de un material. Se describe mediante el diagrama de Jablonski (Figura 9). Este proceso de excitación es muy rápido. Para entenderlo mejor, a continuación, se describe lo que sucede en cada etapa:

1. Absorción: Un fotón con energía hv_{ex} choca con la molécula en su estado fundamental (S_0). La molécula absorbe esta energía y un electrón "salta" a un estado de mayor energía o estado excitado superior ($S's$).
2. Conversión Interna (Relajación No Radiativa): Una vez en el estado excitado superior, la molécula pierde rápidamente una pequeña cantidad de energía,

generalmente en forma de calor (vibraciones moleculares), para alcanzar el nivel de energía más bajo del estado excitado (S). Este proceso es "no radiativo" porque no emite luz.

3. Emisión: La molécula regresa a su estado fundamental (S_0) desde el estado S. Al hacerlo, libera la energía sobrante emitiendo un nuevo fotón con energía hv_{em}, generalmente de energía menor al fotón incidente, a menos que el proceso comprenda la absorción de dos o tres fotones.

La energía de los fotones emitidos es, generalmente, menor a la de los fotones de excitación, es decir, se emiten fotones con longitudes de onda mayores a aquella utilizada como fuente de excitación.

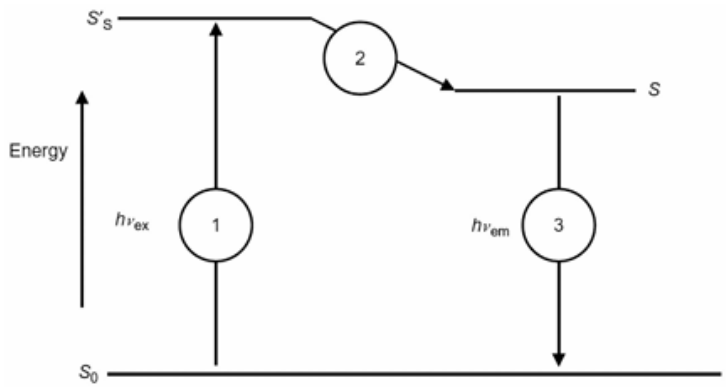


Figura 9. Diagrama de Jablonski.

La espectroscopía de fluorescencia, también conocida como fluorometría o espectrofluorometría, es una técnica complementaria a la espectroscopía de absorción electrónica y analiza la fluorescencia de una muestra. Las moléculas con capacidad de fluorescencia se conocen como colorantes fluorescentes, fluoróforos o fluorocromos.

Los procesos que ocurren entre la absorción y la emisión de luz suelen ilustrarse también mediante el diagrama de Jablonski. Los diagramas de Jablonski se utilizan a menudo como punto de partida para discutir la absorción y la emisión de luz. Según el diagrama de Jablonski, la energía de emisión es menor que la de excitación, por lo que la emisión de fluorescencia se desplaza a longitudes de onda más altas en comparación con el espectro de

absorción. La diferencia entre las longitudes de onda de excitación y emisión se conoce como desplazamiento de Stokes. Diferentes moléculas tienen distintas capacidades para convertir los fotones absorbidos en emisión de fluorescencia. Esta eficiencia se describe mediante el rendimiento o eficiencia cuántica (φ), que muestra la cantidad de luz absorbida con respecto a la que se emite, y se expresa mediante la Ecuación 2[62]:

$$\varphi = \frac{Fotones\ emitidos}{Fotones\ absorbidos}$$

Ecuación 2

Cuanto mayor sea el valor de φ, mayor será la fluorescencia de un compuesto. Otra propiedad característica de los fluoróforos es el tiempo de vida de la fluorescencia, τ, que corresponde al tiempo promedio que un electrón en estado excitado permanece en dicho estado antes de relajarse al estado fundamental, y se expresa mediante la Ecuación 3:

$$\tau = \frac{1}{K_r + K_{nr}}$$

Ecuación 3

Donde:

K_r: tasa de emisión de fotones.

K_{nr}: tasa de los procesos de decaimiento no radiativo.

Un espectrofluorómetro, en general, consta de las partes que se presentan en la Figura 10.

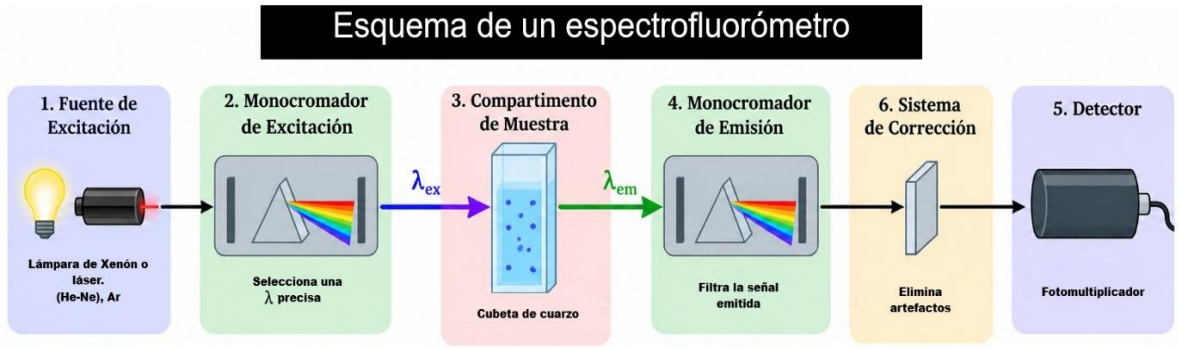


Figura 10. Esquema general de un espectrofluorómetro.

Los datos espectrales de fluorescencia generalmente se presentan como espectros de emisión. Un espectro de emisión de fluorescencia es un gráfico de la intensidad de

fluorescencia frente a la longitud de onda (nanómetros) o la energía en eV. Los espectros de emisión varían ampliamente y dependen de la estructura química del fluoróforo y del disolvente en el que está disuelto.

2.3.1 Espectroscopía de fotoluminiscencia resuelta en el tiempo (TRPL).

La fotoluminiscencia resuelta en el tiempo (TRPL, por sus siglas en inglés, *Time-Resolved Photoluminescence*), también conocida como es espectroscopía de fotoluminiscencia de tiempos resueltos, es una técnica clave para comprender la fotofísica de los materiales emisores de luz. Debido a la corta escala temporal de la fluorescencia, la medición de la emisión resoluble en el tiempo requiere óptica y electrónica sofisticadas. A pesar de la complejidad añadida, la fluorescencia resoluble en el tiempo se utiliza ampliamente debido a la gran información disponible a partir de los datos, en comparación con las mediciones estacionarias o en estado estable, técnica descrita en la sección anterior.

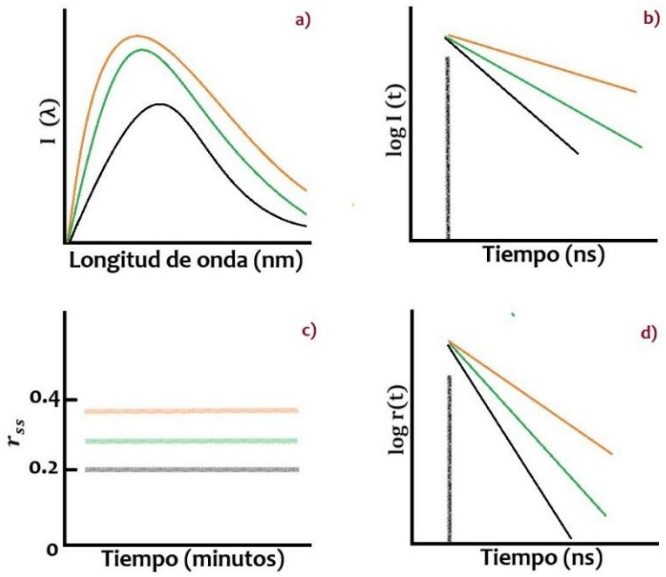


Figura 11. Comparación de la espectroscopía de fluorescencia en estado estacionario y la espectroscopía de fluorescencia resuelta en el tiempo.

Las mediciones de fluorescencia se pueden clasificar en dos tipos de mediciones: estado estacionario y resueltas en el tiempo. Las mediciones en estado estacionario, que son el tipo más común, son aquellas que se realizan con iluminación y observación constantes. La

muestra se ilumina con un haz de luz continuo, y se registra la intensidad o el espectro de emisión (Figura 11a). Debido a la escala temporal en ns de la fluorescencia, la mayoría de las mediciones son realizadas en estado estacionario; cuando la muestra se expone por primera vez a la luz, se alcanza el estado estacionario casi inmediatamente. El segundo tipo de medición es la medición resuelta en el tiempo, que se utiliza para medir el decaimiento de intensidad o el decaimiento de anisotropía. Para estas mediciones, la muestra se expone a un pulso de luz, cuya duración es típicamente más corta que el tiempo de descomposición de la muestra (Figura 11b-d), generalmente de orden de picosegundos. Este decaimiento de intensidad se registra con un sistema de detección de alta velocidad que permite medir la intensidad o la anisotropía en la escala de tiempo de nanosegundos. Es importante comprender la relación entre las mediciones en estado estable y las mediciones resueltas en el tiempo. Una observación en estado estable es simplemente un promedio de los fenómenos resueltos en el tiempo durante la descomposición de intensidad de la muestra. Por ejemplo, considera un fluoróforo que presenta un único tiempo de descomposición (τ) y un único tiempo de correlación rotacional (θ). Las descomposiciones de intensidad y anisotropía son dadas por las Ecuaciones 4 y 5:

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau}$$

Ecuación 4

$$r(t) = r_0 e^{-t/\theta}$$

Ecuación 5

donde I_0 y r_0 son las intensidades y anisotropías en t = 0, inmediatamente después del pulso de excitación, respectivamente; mientras que $I(t)$ es la intensidad de fotoluminiscencia en función del tiempo y $r(t)$ es la anisotropía después de cierto tiempo. Estas ecuaciones se pueden usar para ilustrar cómo el tiempo de decaimiento determina lo que se puede observar utilizando fluorescencia. La anisotropía en estado estacionario (r) se da por el promedio de $r(t)$ ponderado por $I(t)$:

$$r = \frac{\left(\int_0^\infty r(t)I(t)dt\right)}{\int_0^\infty I(t)dt}$$

Ecuación 6

En la Ecuación 6, el denominador está presente para normalizar la anisotropía, para que sea independiente de la intensidad total. En el numerador, la anisotropía en cualquier momento t, contribuye a la anisotropía en estado estacionario de acuerdo con la intensidad en el tiempo.

Mientras que las mediciones de fluorescencia en estado estacionario proporcionan información sobre la intensidad promedio de la emisión, las mediciones de fluorescencia resuelta en el tiempo permiten analizar la evolución temporal de dicha emisión después de la excitación mediante un pulso de luz de corta duración. Aunque esta técnica requiere instrumentación más compleja y de mayor costo, ofrece información que no puede obtenerse mediante mediciones convencionales de fluorescencia, ya que permite estudiar directamente la dinámica de relajación de los estados excitados[67]. En una medición de TRPL, la muestra es excitada mediante un pulso láser, posteriormente, el sistema registra cómo disminuye la intensidad de la luz emitida conforme transcurre el tiempo, generando una curva de decaimiento de la fotoluminiscencia. El análisis de esta curva permite determinar el tiempo de vida de los estados excitados, definido como el tiempo promedio durante el cual un electrón permanece en un estado excitado antes de regresar al estado fundamental mediante procesos radiativos o no radiativos.

En un sistema ideal donde todos los centros emisores son equivalentes, el decaimiento de la intensidad puede describirse mediante una única constante de tiempo. Sin embargo, la mayoría de los materiales presentan una distribución de estados electrónicos originada por defectos estructurales, grupos funcionales, diferentes ambientes químicos o variaciones en el tamaño de las nanoestructuras. En estos casos, el decaimiento suele describirse mediante funciones multiexponenciales, lo que indica la presencia de varios procesos de relajación con diferentes tiempos de vida. Cada componente del decaimiento está asociada a un tipo particular de centro emisor o mecanismo de recombinación electrónica[67,68].

Además de determinar los tiempos de vida, las mediciones resueltas en el tiempo permiten estudiar diversos procesos fotofísicos, como la transferencia de energía entre centros emisores, la recombinación de portadores de carga, la presencia de procesos de apagamiento (quenching) y la contribución relativa de mecanismos radiativos y no radiativos. Por esta razón, la TRPL constituye una herramienta fundamental para comprender el comportamiento electrónico y óptico de materiales luminiscentes.

Experimentalmente, el equipo empleado incorpora una fuente de excitación pulsada cuyo ancho temporal puede controlarse de acuerdo con las condiciones del experimento. Tras la absorción del pulso por la muestra, los electrones son promovidos a estados electrónicos excitados y posteriormente regresan al estado fundamental mediante procesos de relajación que incluyen transiciones vibracionales y emisión de fotones. Un detector de alta sensibilidad registra la intensidad de la emisión en función del tiempo, obteniendo la curva de decaimiento característica de la muestra. A partir del ajuste matemático de esta curva es posible calcular los tiempos de vida de los centros emisores y analizar los mecanismos de recombinación responsables de la fotoluminiscencia.

2.4 Espectroscopía Infrarroja

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés) es una técnica analítica ampliamente utilizada para la caracterización de materiales orgánicos e inorgánicos. Su principio se basa en la interacción de la radiación infrarroja (800 – 4,000 nm, principalmente) con la materia, provocando la excitación de modos vibracionales en las moléculas, los cuales son característicos de los grupos funcionales presentes en el material analizado[69].

El espectro infrarrojo obtenido representa una huella digital molecular del compuesto, ya que cada tipo de enlace químico presenta una frecuencia de vibración característica. Las bandas observadas en el espectro se pueden asociar a modos de vibración específicos como estiramientos (stretching), flexiones (bending), torsiones, entre otros. Así, la espectroscopía FTIR permite no sólo identificar compuestos, sino también estudiar la pureza de una

muestra, la presencia de contaminantes, reacciones químicas, interacciones intermoleculares o cambios estructurales.

En la técnica FTIR, la muestra puede presentarse en diferentes estados físicos: sólidos, líquidos o gases. Entre las técnicas de preparación más comunes se encuentran el uso de pastillas de KBr, métodos de reflectancia total atenuada (ATR) o celda líquida. La espectroscopía FTIR-ATR, en particular, ha ganado gran popularidad debido a su facilidad de uso y su capacidad para analizar muestras directamente sin preparación compleja, especialmente en materiales poliméricos, biológicos y nanomateriales.

FTIR también se ha utilizado extensamente para caracterizar materiales derivados del carbono, como grafeno, nanotubos de carbono, biocarbón y compuestos híbridos, debido a su sensibilidad para detectar la presencia de grupos funcionales, nitrógeno, azufre, así como enlaces C=C o C≡C, indicadores de la estructura de los materiales y su grado de funcionalización o defectos superficiales[70].

Por ejemplo, en el estudio de Martincic y Sandoval (2024), titulado "*Thermal Stability and Purity of Graphene and Carbon Nanotubes: Key Parameters for Their Thermogravimetric Analysis (TGA)*", se señala cómo FTIR permite complementar el análisis termoanalítico mediante la detección de grupos funcionales residuales en la superficie de los NMC, lo que influye directamente en su estabilidad térmica y comportamiento químico.

En el caso de películas delgadas, la manipulación a escala nanométrica puede lograrse mediante la inmovilización de diferentes materiales sobre ellas utilizando diversas técnicas.

La instrumentación de un espectrómetro FTIR se basa en la arquitectura del interferómetro de Michelson, el cual reemplaza al monocromador de los espectrofotómetros infrarrojos convencionales. El sistema consta de tres componentes principales: una fuente de radiación infrarroja, un interferómetro, y un detector (Figura 12).

- **Fuente de radiación**: Generalmente es un filamento de globo de Nernst o una barra de carburo de silicio (fuente Globar), que emite radiación en un amplio rango del espectro infrarrojo medio (4,000–400 cm^{-1}).

- **Interferómetro de Michelson**: Es el núcleo del sistema. Utiliza un espejo móvil y uno fijo para dividir y recombinar los haces de radiación, generando una señal interferométrica que contiene información de todas las frecuencias simultáneamente.

- **Detector**: Los detectores más comunes incluyen el DTGS (triglicina sulfato despolarizado) y el MCT (teluro de mercurio-cadmio), dependiendo de la sensibilidad requerida. Estos detectores convierten la señal de interferencia en datos eléctricos que son luego transformados por la transformada de Fourier para obtener el espectro.

- **Procesador de datos**: El espectro obtenido, generalmente Transmitancia vs número de onda (cm^{-1}), es el resultado de aplicar un procesamiento matemático sobre la interferograma crudo, permitiendo representar las intensidades de transmisión características de cada enlace molecular.

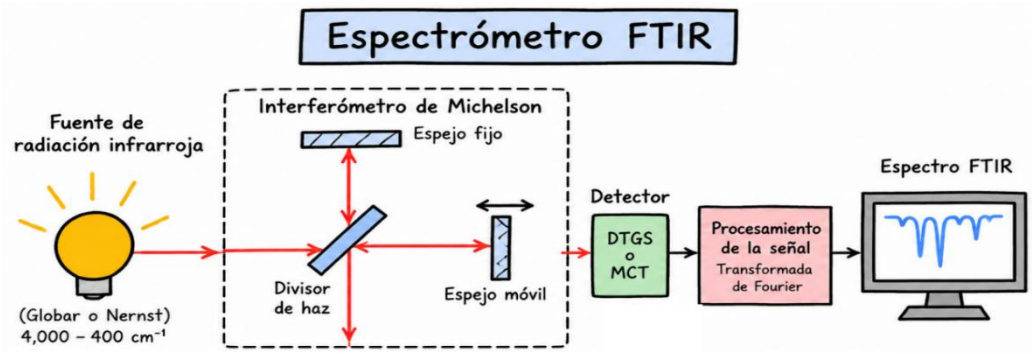


Figura 12. Esquema de un Espectrómetro FTIR

2.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es una técnica de obtención de imágenes de superficie que genera imágenes de alta resolución y gran aumento de una muestra mediante el escaneo de su superficie con un haz de electrones enfocado. SEM puede tener una resolución de hasta 1 nm y un aumento de hasta 400,000.

El haz de electrones incidente, con carga negativa, interactúa con el material, que presenta una disposición específica y nubes de electrones, y produce diversas señales que reflejan las características topográficas y la composición atómica de la superficie de la muestra escaneada. El haz de electrones incidente provoca la emisión de rayos X desde los átomos de la superficie de la muestra, ya sea de electrones retrodispersados elásticamente (o primarios), electrones secundarios inelásticos y electrones Auger. Los electrones secundarios son los más valiosos para obtener la morfología/topografía de la muestra. Es a partir de los electrones secundarios, que se pueden generar imágenes de alta resolución que revelan detalles de entre 1 y 5 nm, mientras que los rayos X característicos se utilizan, mediante una técnica conocida como análisis de rayos X por dispersión de energía (EDX) para identificar la composición elemental; los electrones Auger se utilizan en técnicas analíticas de superficies[62].

En la Figura 13A se presenta un diagrama esquemático típico de un microscopio electrónico de barrido (SEM). Un cañón de electrones, ubicado en la parte superior emite los electrones. Los dos tipos principales de cañones de electrones son los cañones de emisión de campo, que producen un campo eléctrico intenso que desprende electrones de los átomos, y los cañones termoiónicos, en los que el filamento se calienta hasta que los electrones son eyectados (normalmente se utilizan filamentos de tungsteno (W) y cristales de estado sólido (CeB_6 o LaB_6). Estos electrones se aceleran a un voltaje de entre 1 y 40 kV y se condensan en un haz estrecho, que se utiliza para la obtención de imágenes y el análisis. En condiciones óptimas de funcionamiento, se utiliza un voltaje de aceleración de 20–25 kV.

La muestra se encuentra cerca del extremo inferior de la columna (como se describe en la Figura 13A), donde los electrones pasan primero a través de dos o más lentes electromagnéticas que enfocan el haz de electrones en un pequeño punto, lo que determina la resolución del microscopio. A continuación, el haz de electrones colimado se escanea a través de la muestra mediante bobinas de escaneo, mientras un detector cuenta el número de electrones secundarios de baja energía, u otras radiaciones, emitidas desde la superficie de la muestra. La imagen resultante es un mapa de distribución de la intensidad de la señal emitida desde el área escaneada de la muestra.

2.6 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) se considera la técnica más necesaria para la caracterización de nanomateriales en microscopía electrónica. Mediante TEM se obtiene información química e imágenes de nanomateriales con una resolución espacial equivalente a dimensiones atómicas.

La fuente de electrones, ubicada en la parte superior del microscopio emite electrones que viajan a través del vacío que se encuentra en la columna del microscopio, dichos electrones, se transforma en electrones con dispersión elástica o inelástica cuando interactúa con la muestra y estas dispersiones generan señales que posteriormente los detectores interpretan dependiendo de las características de estas. Tanto TEM como SEM muestran el tamaño, el grado de agregación y dispersión, así como la heterogeneidad de los materiales. En comparación con SEM, TEM ofrece mayores ventajas al proporcionar mayor resolución espacial.

Un TEM moderno está compuesto por un sistema de iluminación, una platina para la muestra, un sistema de lentes objetivas, un sistema de magnificación, sistemas de registro de datos y un sistema de análisis químico. El cañón de electrones es el corazón del sistema de iluminación, que típicamente utiliza una fuente de emisión termoiónica LaB_6 o una fuente de emisión de campo (Figura 13B).

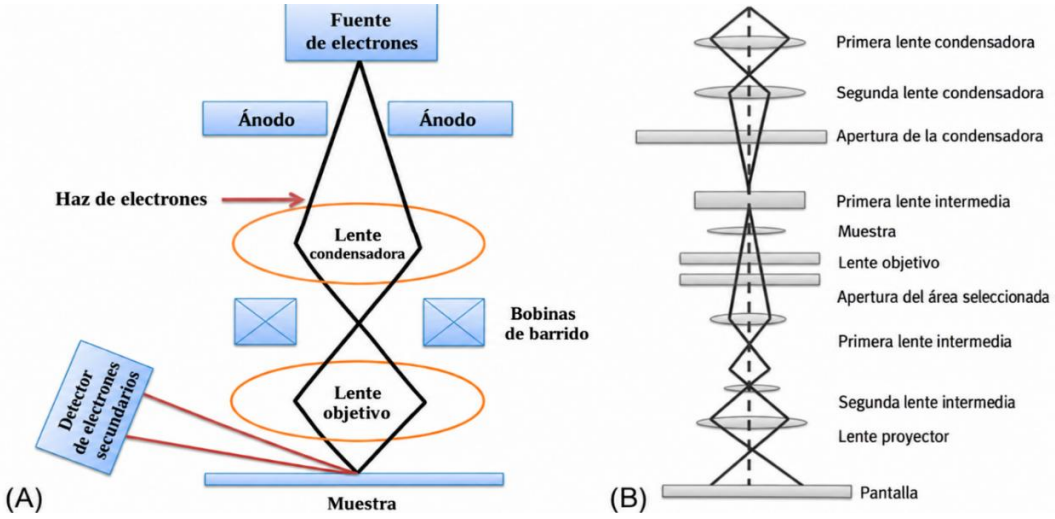


Figura 13. Esquema de (A) Microscopía electrónica de barrido y (B) de transmisión.

La lente objetiva de un TEM determina el límite de resolución de la imagen. El sistema de magnificación consiste en lentes intermedias y lentes de proyección, y proporciona una magnificación de hasta 1.5 millones. El sistema de registro de datos tiende a ser digital con el uso de un dispositivo de carga acoplada (CCD). Además, el tamaño de la apertura objetiva determina directamente la información a enfatizar.

Existen dos modos básicos de operación TEM: el modo de campo brillante, donde el haz de electrones transmitido contribuye a la imagen, y el modo de imagen de campo oscuro en el que se excluye el haz. Estos modos, proporcionan detalles sobre las nanopartículas bajo análisis, ya que utiliza electrones energéticos para obtener información morfológica, composicional y cristalográfica.

Hipótesis y Objetivo

I.2.1 Hipótesis

La fragmentación por láser pulsado de biocarbón derivado de la degradación térmica de desechos orgánicos, como cáscara de mango, brócoli y alfalfa, permitirá la obtención de nanoestructuras de carbono en medio acuoso, cuyas propiedades ópticas y morfológicas serán influenciadas por la biomasa de partida debido a su composición.

I.2.2 Objetivo general

Analizar las propiedades ópticas y morfológicas de nanoestructuras de carbono obtenidas mediante la fragmentación por láser pulsado de biocarbón en medio acuoso obtenido a partir de la degradación térmica de desechos orgánicos como cáscara de mango, brócoli y alfalfa, y determinar cómo estas propiedades se ven influenciadas por la biomasa de origen.

I.2.1 Objetivos específicos.

- Correlacionar las propiedades ópticas y morfológicas de las nanoestructuras de carbono obtenidas con las características específicas de la biomasa utilizada como materia prima.
- Caracterizar las estructuras del biocarbón derivado de la degradación térmica de diferentes biomasas, como alfalfa, brócoli y cáscara de mango.
- Evaluar la influencia del tipo de biocarbón fragmentado en las propiedades fotoluminiscentes de las nanoestructuras de carbono generadas.
- Identificar el tipo de biocarbón más adecuado para la obtención eficiente de las nanoestructuras de carbono.

Capítulo III. Metodología.

El desarrollo experimental del presente trabajo se estructuró en tres etapas principales:

1. Preparación del biocarbón a partir de la biomasa y su caracterización.

2. Obtención de nanoestructuras de carbono mediante fragmentación láser pulsado en medio líquido (PLFL).

3. Caracterización óptica y morfológica de los materiales obtenidos.

3.1 Preparación del biocarbón a partir de la biomasa.

Las biomasas empleadas fueron cáscara de mango (*Mangifera indica*), brócoli (*Brassica oleracea* var. italica) y alfalfa (*Medicago sativa*), seleccionadas por su alto contenido de carbono y disponibilidad regional, así como diferencias composicionales; tales muestras fueron recolectadas en el mercado local.



Figura 14. Muestras de cáscara de mango, alfalfa y brócoli lavadas y cortadas para el secado.

Cada biomasa se lavó cuidadosamente con agua destilada para eliminar impurezas orgánicas y residuos sólidos. Individualmente se secaron al exterior, se cortaron y trituraron en trozos pequeños (Figura 14) para posteriormente tomar 100 g de cada muestra y secarlas a 80 °C durante 2 horas en un horno de convección, asegurando la eliminación de humedad. Dicho proceso se repitió tres veces con el fin de obtener tres muestras de cada tipo para obtener biocarbón a diferentes temperaturas de tratamiento, como se describe posteriormente.

El material seco se almacenó en viales de borosilicato, como se observa en la Figura 15. Con el fin de determinar la influencia de la temperatura en las nanoestructuras a obtener, se produjo biocarbón a diferentes temperaturas de tratamiento: 350 °C, 400 °C y 500 °C.



Figura 15. Muestras de cáscara de mango, alfalfa y brócoli secas.

La carbonización de las biomasas se llevó a cabo en un horno de alta temperatura (*Evelsa*) en presencia limitada de oxígeno, propio de procesos de degradación térmica a altas temperaturas. El tratamiento térmico consistió en calentar la mufla desde temperatura ambiente hasta la temperatura deseada (350, 400 o 500 °C) para cascará de mango y alfalfa, mientras que la muestra de brócoli solo se sometió a 350 °C, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min. Alcanzada la temperatura se esperaron 10 minutos y, posteriormente, se introdujeron las muestras y estas se calcinaron durante 30 minutos, manteniendo un proceso isotérmico (±5 °C) en cada temperatura. Una vez finalizado el proceso, las muestras se enfriaron dentro del horno hasta temperatura ambiente. Los tres tipos de biocarbones se

identificaron como; biocarbón de cáscara de mango (B-CM), biocarbón de alfalfa (B-A) y biocarbón de brócoli (B-B); se obtuvieron 3 muestras de cada uno a las 3 diferentes temperaturas para el caso de las muestras de cascará de mango y alfalfa (Figura 16a), mientras que solo se obtuvo una de biocarbón de brócoli (Figura 16b). Los biocarbones obtenidos se trituraron manualmente para obtener un tamaño adecuado de partícula para la siguiente etapa y se conservaron en recipientes de borosilicato.

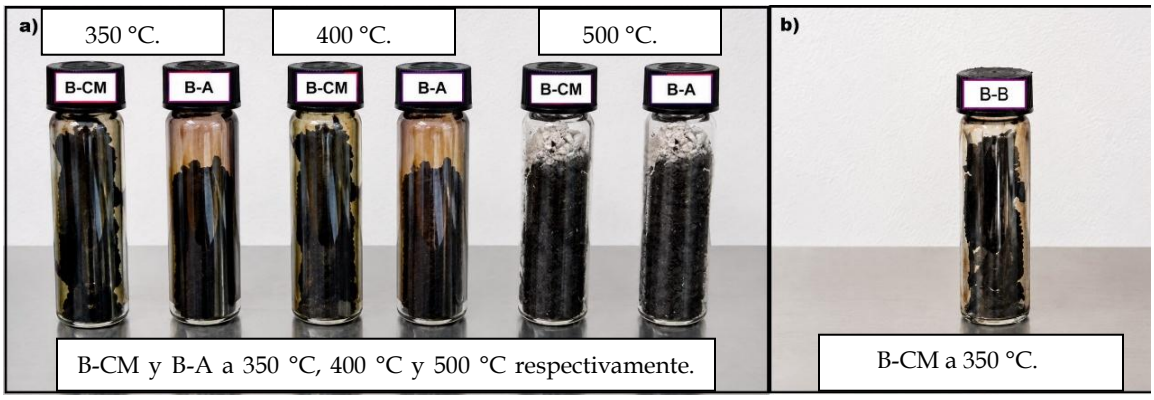


Figura 16. Biocarbón a) de cáscara de mango (B-CM) y alfalfa (B-A) a 350 °C, 400 °C y 500 °C; b) de brócoli (B-B) obtenidos a 350 °C.

3.2 Obtención de nanoestructuras de carbono mediante fragmentación láser pulsado en medio líquido (PLFL).

Una vez obtenido el biocarbón, se colocaron 0.5 mg en 7 ml de agua como medio de suspensión para el tratamiento láser. La fragmentación se llevó a cabo utilizando un láser pulsado de picosegundos Nd:YAG (*EXPLA*) operando en la longitud de onda fundamental de 1,064 nm, con una energía de pulso de 30 mJ, una duración de pulso de 150 ps y una frecuencia de repetición de 15 Hz. El haz láser se enfocó en el medio líquido (usando una lente con 130 mm de distancia focal) 15 mm por encima de la base del contenedor. Durante el proceso, la muestra se agitó manualmente para mantener la homogeneidad de la dispersión (Figura 17). El tiempo de irradiación fue de 10 min. Se obtuvieron suspensiones coloidales de color marrón que se identificaron como nanoestructuras de carbón a partir de cáscara de mango (NC-CM), alfalfa (NC-A) y brócoli (NC-B-B).

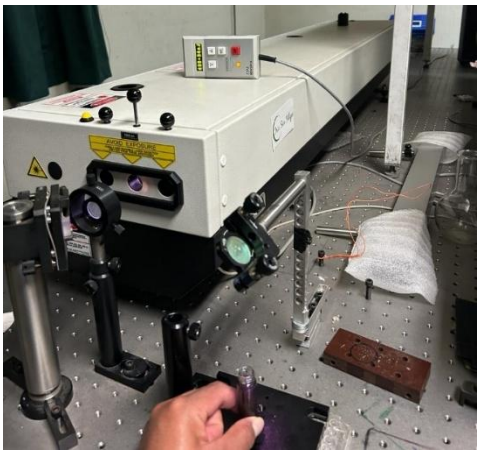


Figura 17. Proceso de fragmentación mediante láser pulsado.

Posteriormente, se dejaron reposar para permitir la sedimentación del material no fragmentado y posteriormente separarlo de la suspensión de nanoestructuras de carbono. Como ya se mencionó, para cada sistema se obtuvieron muestras a diferentes temperaturas, 350, 400 y 500 °C (Figura 18).

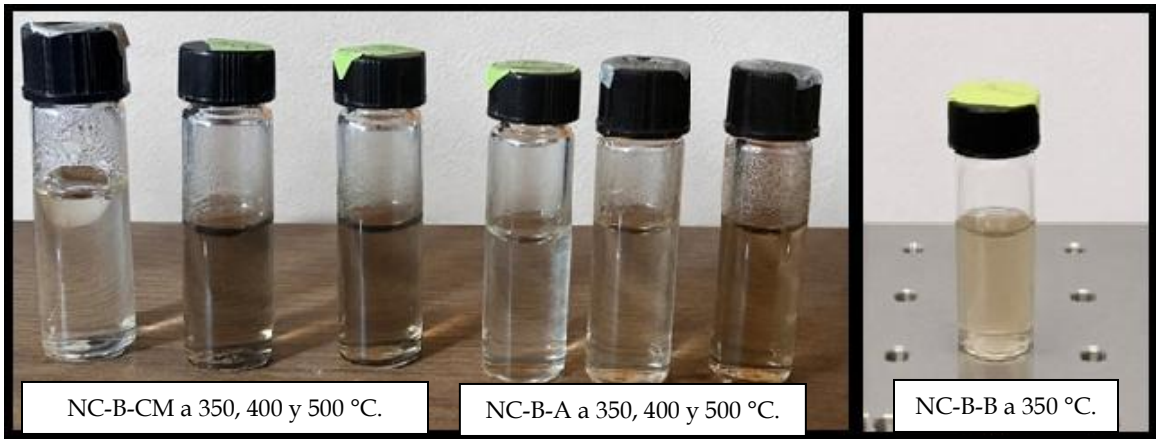


Figura 18. Suspensiones de NC a partir de biocarbón de alfalfa y cáscara de mango tratado térmicamente a 350, 400 y 500 °C y de NC a partir de biocarbón de brócoli a 350 °C.

Las suspensiones obtenidas se utilizaron para la caracterización óptica y estructural. Este procedimiento se realizó de la misma forma para los tres tipos de biocarbones obtenidos a tres temperaturas, es decir, se obtuvieron 7 suspensiones coloidales de nanomateriales de carbono.

3.3 Caracterización óptica y morfológica.

3.3.1 Obtención de espectros de absorción.

La caracterización óptica de los siete sistemas coloidales se realizó mediante espectroscopía de absorción en un espectrómetro de un solo haz (*VELAB*), como el mostrado en la Figura 19. El espectrómetro registró datos a intervalos de 1 nm. Los espectros se obtuvieron en un rango de longitud de onda de 300-700 nm, empleando celdas de vidrio de 1 cm de ancho. Los nanomateriales a base de carbono tienen la respuesta óptica principal por debajo de 450 nm. Los espectros de absorción de las suspensiones se obtuvieron colocando 3 ml de cada una de ellas, por separado. Los resultados se graficaron en Origin. Se compararon las intensidades de absorción para las muestras obtenidas a las tres diferentes temperaturas de tratamiento (y biomasas) para determinar la influencia de la temperatura en la obtención del biocarbón y su respuesta óptica en las nanoestructuras de carbono obtenidas.



Figura 19. Espectrómetro de un haz Velab.

3.3.2 Obtención de espectros de fotoluminiscencia.

Para la respuesta fotoluminiscente (en estado estacionario) se utilizó un espectrofluorómetro (*FluoroMax-P*), como se muestra en la Figura 20. Para cada medición se depositaron 3 ml de cada muestra uno de los porta muestras y se colocó en el equipo. Las

muestras de NC-B-A y NC-B-CM se excitaron con diferentes longitudes de onda, desde 280, 300, 320, 340 y 370 nm, mientras que para el caso de la muestra de NC-B-B la excitación se realizó desde 240 hasta 400 nm en intervalos de 10 nm, ancho de las "*slits*" de 2 mm y un tiempo de integración de 0.5 segundos. Las muestras se midieron en un intervalo de 10 nm arriba de la longitud de excitación y 10 nm abajo del doble de la longitud de excitación para cada muestra respectivamente. Se registraron datos a intervalos de 1 nm y los resultados se graficaron en Origin.

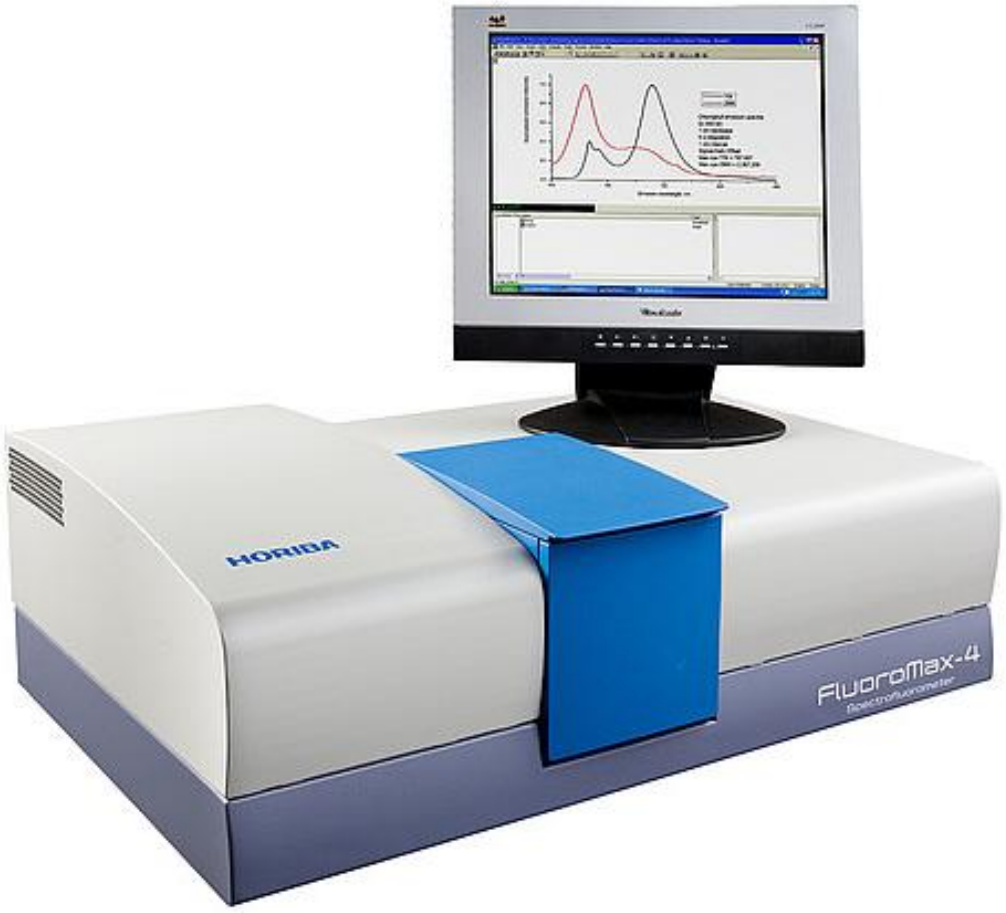


Figura 20. Espectrofluorómetro FluoroMax-P

3.3.3 Obtención de espectros de fotoluminiscencia resuelta en el tiempo.

Las mediciones resueltas en el tiempo, obtenidas mediante espectroscopía de tiempos resueltos, de las suspensiones de nanomateriales de carbono que se obtuvieron, se llevaron a cabo utilizando un espectrómetro de fluorescencia resuelta en el tiempo (*Harpia-TF (Light Conversion*)), que combina técnicas de conteo de fotones individuales correlacionados en el tiempo (TCSPC). Las muestras se excitaron a dos longitudes de onda, 330 y 350 nm. Los espectros de emisión se registraron a diferentes longitudes de onda, desde 410 nm hasta 550 nm, con un tamaño de paso de 1 nm. Estas mediciones se llevaron a cabo en la Universidad de Electrónica, Ciencia y Tecnología de China (UESTC), ubicada en Chengdu, China.

3.3.4 Obtención de espectros FTIR (espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier).

Los espectros FTIR se emplean ampliamente para caracterizar los grupos funcionales en las superficies del biocarbón, así como de la materia precursora. Para identificar los grupos funcionales en los biocarbones producidos a diferentes temperaturas se obtuvieron espectros FTIR de las tres biomasas secas, y del biocarbón producido a 350 °C y 500 °C de las muestras de cáscara de mango y alfalfa y para el caso de la muestra de brócoli, solo se obtuvo a 350 °C. Para el análisis se tomó una pequeña porción de cada muestra contenida en viales en estado sólido y se analizó utilizando el método de reflectancia total atenuada (ATR) en un espectrofotómetro *Shimadzu Prestige-21*, usando 32 barridos en el intervalo de absorción de 4,400 a 500 cm^{-1}, se tomaron datos a intervalos de 2 nm. Los resultados se graficaron en Origin.

3.3.5 Análisis mediante XPS

El análisis de la estructura de la superficie de los materiales se realizó con un espectroscopio XPS *ESCALAB Xi Thermo Fisher Scientific* equipado con una fuente monocromada de rayos X de Al a 1,486.6 eV y un analizador hemisférico. Se adquirieron espectros de las regiones C1s y O1s. Para las mediciones se registraron los parámetros de adquisición correspondientes al intervalo de energía, energía de paso, tamaño del área de análisis y

número de barridos. Debido al carácter parcialmente aislante de las muestras carbonosas, se empleó un sistema de compensación de carga durante la adquisición, cuando fue necesario. La escala de energía de enlace se calibró utilizando una referencia de carbono, y los espectros de alta resolución fueron corregidos mediante un fondo de Shirley y posteriormente deconvolucionados en Origin para identificar las diferentes contribuciones químicas de C1s y O1s. Las concentraciones atómicas superficiales se determinaron a partir de las áreas integradas de los componentes y los factores de sensibilidad correspondientes.

3.3.6 Análisis SEM y TEM

Las características morfológicas superficiales de cada biocarbón se obtuvieron mediante micrografías SEM utilizando un microscopio electrónico (*Jeol*) modelo JSM-IT100. El microscopio se operó en modo de alto vacío con un voltaje de aceleración de 15 kV, utilizando un detector de electrones secundarios (SEI), una distancia de trabajo de 10–12 mm y una configuración de spot size de 60 (SS60). Para el análisis de la composición elemental superficial, el análisis SEM se complementó con espectroscopía de energía dispersiva (EDS), con un voltaje de aceleración de 20 kV. Se realizaron mediciones en cuatro regiones de la muestra, y la composición elemental se expresó como porcentaje en peso (wt%).

Para el análisis morfológico de los nanomateriales obtenidos se utilizó microscopía electrónica de transmisión, en un equipo *Thermo Fisher Scientific, Talos F200X G2TEM* con voltaje acelerador de 200 kV. Las mediciones se realizaron goteando un microlitro sobre rejillas de cobre/carbono, de acuerdo con el procedimiento estándar. Las imágenes fueron adquiridas en modo STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) utilizando los detectores de campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF) y campo claro (BF-S).

Capítulo IV. Resultados.

4.1 Obtención del biocarbón

En el presente capítulo se describen los resultados obtenidos para el biocarbón y nanomateriales de carbono obtenidos a partir de las biomasas, alfalfa y cáscara de mango, las cuales se discuten y comparan. En el Apéndice A se incluyen aquellos resultados derivados para el biocarbón y nanomateriales derivados del brócoli, cuyo análisis no fue exactamente el mismo que en los otros casos debido a limitaciones técnicas, sin embargo, al final, en las conclusiones se hace un comparativo general. Cabe mencionar que discutir los resultados para brócoli en el apéndice, también obedece a que se encontraron resultados diferentes en el análisis que se llevó a cabo.

Como ya se mencionó, las muestras de biomasa seleccionadas (alfalfa y cáscara de mango) fueron sometidas previamente a un proceso de secado a 80 °C, con el objetivo de eliminar el exceso de humedad y asegurar condiciones adecuadas para el tratamiento térmico. Una vez secas, las biomasas fueron trituradas finamente y divididas en tres fracciones iguales con el propósito de evaluar el efecto de la temperatura de carbonización sobre las propiedades, tanto del biocarbón, como de las propiedades ópticas y estructurales de las nanoestructuras de carbono (NC) obtenidas posteriormente. Es conveniente mencionar que el proceso utilizado no es una pirólisis en el sentido estricto, debido a que no se realizó en ausencia completa de oxígeno, sin embargo, por la temperatura propia del proceso, este es limitado y, de acuerdo con las temperaturas utilizadas, puede referirse al proceso con una pirólisis lenta en ausencia limitada de oxígeno.

Cada una de las biomasas fue sometida a degradación térmica a temperaturas de 350 °C, 400 °C y 500 °C, como ya se ha mencionado, obteniéndose biocarbón de alfalfa y cáscara de mango, denominados B-A y B-CM, respectivamente (Figura 21).

A medida que se incrementó la temperatura de carbonización de 350 a 500 °C, se observó un cambio progresivo en la apariencia del biocarbón, caracterizado por una mayor intensidad de la coloración negra y por la aparición de zonas blanquecinas o grisáceas en la superficie de las muestras obtenidas a 500 °C. Este comportamiento puede asociarse con la progresiva eliminación de los componentes orgánicos volátiles de la biomasa y la consecuente concentración de la fracción inorgánica. Durante la pirólisis, la degradación de hemicelulosa, celulosa y posteriormente de fracciones más resistentes de la lignina produce una reducción de la masa orgánica, mientras que elementos minerales como K, Ca, Mg y P permanecen preferentemente en la fase sólida. En consecuencia, el incremento de la temperatura favorece el enriquecimiento relativo de cenizas y la exposición de especies minerales en la superficie del biocarbón. Este comportamiento ha sido reportado para diferentes materias primas lignocelulósicas y, particularmente, para biocarbón obtenido a partir de cáscara de mango, donde el contenido de cenizas aumentó al incrementar la temperatura de pirólisis y se observó una transformación progresiva hacia una estructura más carbonizada y porosa[71–73] (Figura 21).

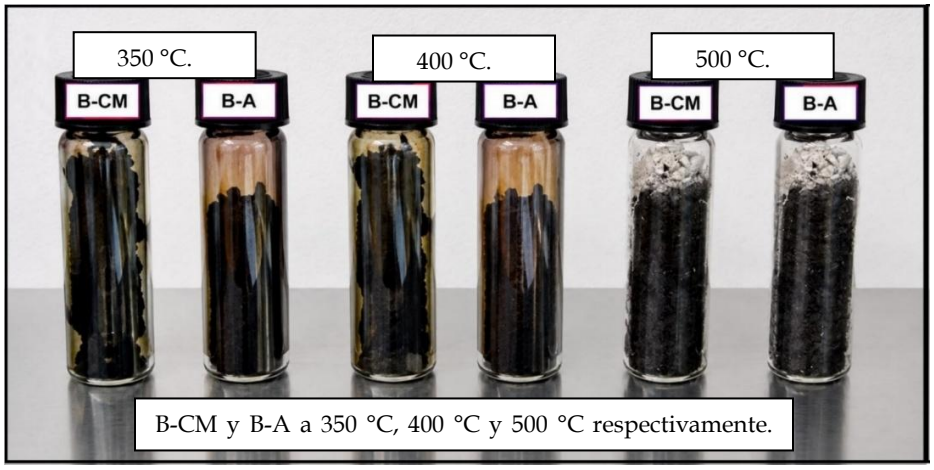


Figura 21. Muestras de biocarbón obtenido a partir de cáscara de mango y alfalfa a 350 °C, 400 °C y 500 °C.

4.2 Caracterización SEM del Biocarbón

4.2.1 SEM-EDS de B-A

Se realizó un análisis SEM-EDS del biocarbón de alfalfa (B-A) obtenido a 350 °C y 500 °C con el fin de comparar la morfología superficial, así como la composición elemental que existe en función de las características de cada tratamiento térmico, cuyos resultados de muestran en las Figuras 22 y 23. En la Figura 22 se incluyen las micrografías obtenidas para B-A derivado a 350 °C a distintos aumentos, x1,000 (Figuras 22a y 22b,), x3,000 (Figura 22c) y x5,000 (Figura 22d); se han incluido insertos con mayor resolución en las Figuras 22-a), correspondiente una micrografía de x1,000 y 22-d) correspondiente a micrografía de x7,000. En las micrografías de la Figura 22 se puede observar una morfología heterogénea, caracterizada por la preservación parcial de la estructura original de la biomasa vegetal, con signos iniciales de degradación térmica. A bajos aumentos (x1,000), se observan fragmentos de tamaño micrométrico con formas irregulares y superficies relativamente lisas, en las cuales se podría decir que aún se distinguen rasgos estructurales propios del tejido vegetal. Estas superficies presentan bordes redondeados y zonas con apariencia suavizada, lo que sugiere procesos de reblandecimiento térmico y reorganización superficial asociados a la descomposición parcial de hemicelulosa y celulosa[74].

En algunas regiones se identifican estructuras laminares y estriadas que conservan la orientación original de las fibras vegetales, lo cual indica que la lignina, debido a su mayor estabilidad térmica, actúa como soporte estructural durante las etapas iniciales de la pirólisis. Estas características son consistentes con una carbonización incompleta, donde la arquitectura del material precursor aún no ha sido completamente degradada[72].

La micrografía SEM a x3,000 (Figura 22c) revela una estructura organizada con morfología laminar y alineada, en la cual se distinguen patrones que corresponden a la arquitectura original del tejido vegetal. Se observan estructuras alargadas con disposición paralela y regiones con apariencia escalonada o tipo “lámina”, lo que sugiere la preservación parcial de las paredes celulares de la biomasa.

La presencia de capas superpuestas y canales sugiere que la lignina, debido a su mayor estabilidad térmica, ha mantenido la integridad estructural del material, mientras que, componentes más termolábiles como la hemicelulosa, han comenzado a descomponerse[75]. La ausencia de una red porosa indica que la liberación de compuestos volátiles aún es limitada, lo cual es consistente con materiales carbonizados a temperaturas intermedias[76]. A una magnificación de x5,000 (Figura 22d) de la misma zona de la Figura 22c se observa que la superficie de dichas láminas no es completamente lisa, sino que presenta una textura irregular con pequeños agregados y depósitos distribuidos de manera heterogénea.

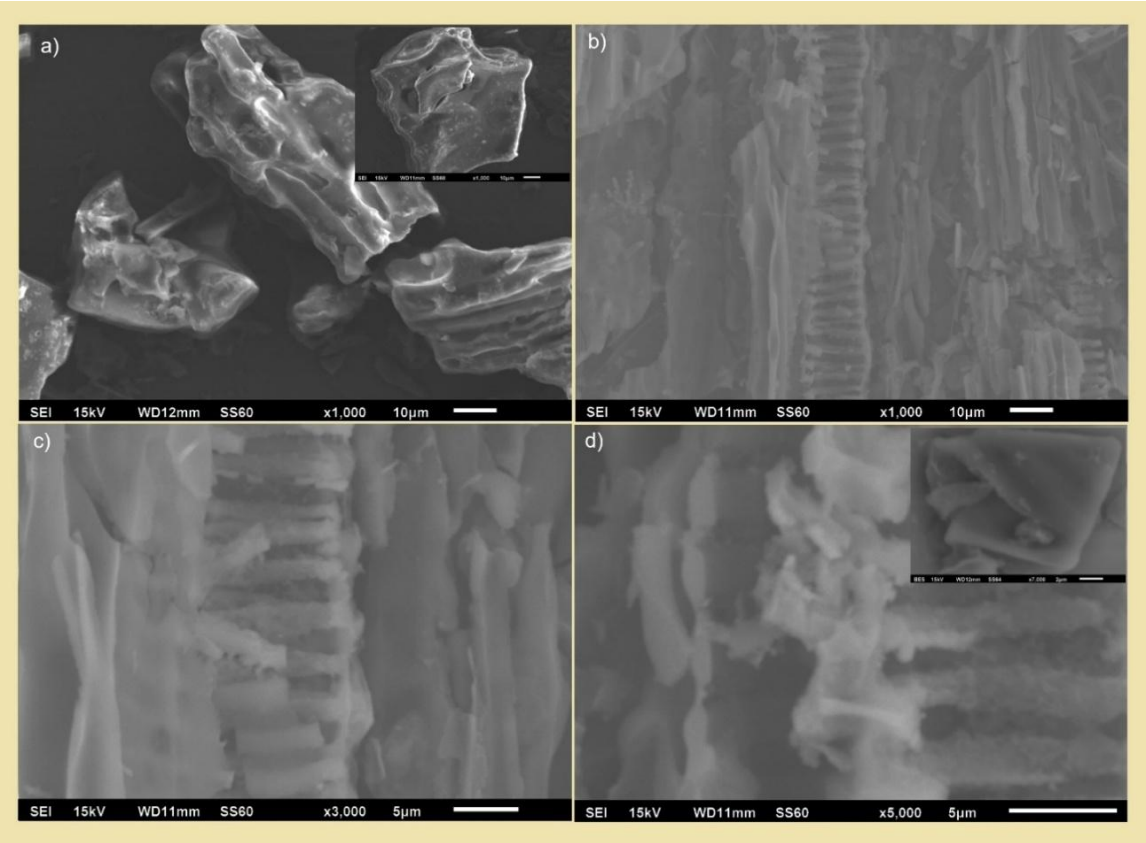
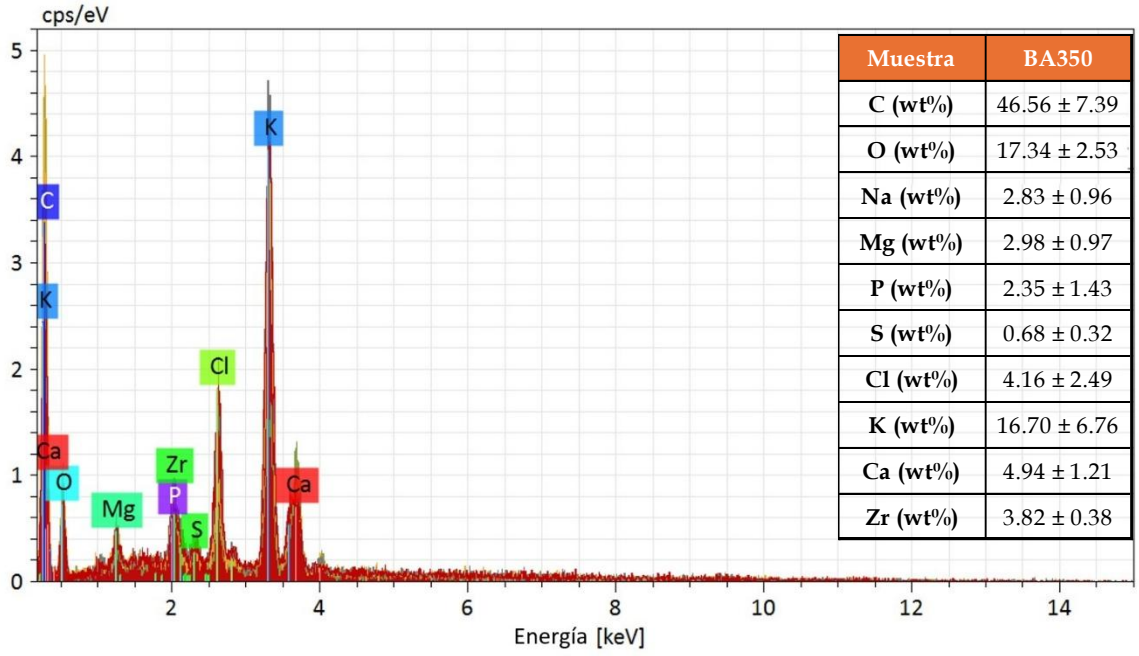


Figura 22. Micrografías del biocarbón obtenido a partir de alfalfa (B-A) a 350 °C a diferentes aumentos: a-b) x1000, c) x3000 y d) x5000.

La micrografía insertada en la Figura 22a es una micrografía de otra zona a un aumento x1,000, donde se observa la misma morfología, mientras que el de la Figura 22d cuyo aumento es a x7,000, se observa que la imagen presenta contraste moderado con zonas

ligeramente más brillantes dispersas sobre la superficie, lo cual puede atribuirse a la presencia de fases inorgánicas o minerales, esto es consistente con los resultados de EDS (como se describe en el siguiente párrafo), donde se detectaron elementos como calcio, potasio y posiblemente silicio. En conjunto, la morfología observada indica que el biocarbón obtenido a 350 °C se encuentra en una etapa intermedia de transformación, donde coexisten regiones con estructura vegetal conservada y zonas parcialmente degradadas.



Muestra	BA350
C (wt%)	46.56 ± 7.39
O (wt%)	17.34 ± 2.53
Na (wt%)	2.83 ± 0.96
Mg (wt%)	2.98 ± 0.97
P (wt%)	2.35 ± 1.43
S (wt%)	0.68 ± 0.32
Cl (wt%)	4.16 ± 2.49
K (wt%)	16.70 ± 6.76
Ca (wt%)	4.94 ± 1.21
Zr (wt%)	3.82 ± 0.38

Figura 23. Espectro EDS del biocarbón obtenido de alfalfa a 350 °C.

La morfología del B-A a 350 °C como se ha descrito en la Figura 22, presenta un material con limitada porosidad estructural. Sin embargo, a partir de los resultados EDS, puede decirse que cuenta con una superficie químicamente activa, debido al contenido significativo de carbono, oxígeno y minerales (Figura 23). En la Figura 23 se muestran los resultados de EDS gráficamente, así como el promedio y la desviación estándar en la tabla insertada, la composición del material está dominada por carbono (C), ~46.56 %, y oxígeno (O), ~17.34 %, lo que indica un grado intermedio de carbonización en el que aún se conservan grupos funcionales oxigenados provenientes de la biomasa original.

Además, se observa una presencia significativa de potasio (K), ~16.70 %, y calcio (Ca), ~4.94 %, así como fósforo, cloro, magnesio y sodio en menor porcentaje. Estos elementos corresponden a la fracción mineral de la biomasa vegetal. Particularmente, la alta concentración de potasio es particularmente relevante, ya que este elemento actúa como catalizador en procesos de carbonización, favoreciendo la descomposición térmica de los biopolímeros y la formación de estructuras carbonosas[77].

Las micrografías SEM de B-A obtenido a 500 °C (Figura 24) evidencian cambios estructurales significativos en comparación con el material tratado a menor temperatura, reflejando un mayor grado de carbonización y reorganización de la matriz.

A bajos aumentos (x1,000), se observan agregados de partículas irregulares con morfología fragmentada, donde la estructura original de la biomasa se encuentra mayormente colapsada. A diferencia del material a 350 °C, en estas imágenes ya no se distinguen claramente las fibras vegetales, lo que indica una degradación más avanzada de los componentes lignocelulósicos.

Una de las características más relevantes es la presencia de estructuras porosas con cavidades bien definidas y conectadas entre sí (Figuras 24 b) y c). Estas cavidades presentan tamaños micrométricos (<1,000 micrones) y formas irregulares, hecho que resulta de la liberación de compuestos volátiles durante la pirólisis, lo que genera vacíos dentro de la matriz carbonosa[72]. Este aumento en la porosidad es consistente con procesos de descomposición térmica más intensos, donde la eliminación de hemicelulosa, celulosa y parte de la lignina conduce a una estructura más abierta.

A mayores aumentos (x3,000–x7,000), la superficie presenta una textura más rugosa y granular, con la presencia de partículas adheridas. Estas estructuras pueden corresponder tanto a dominios carbonosos amorfos como a residuos minerales concentrados en la superficie, lo cual concuerda con los resultados de EDS (Figura 25), donde se detectan elementos como potasio, calcio y silicio. La redistribución y concentración de estos componentes inorgánicos en la matriz carbonosa durante la pirólisis podría contribuir a la heterogeneidad y rugosidad superficial del biocarbón.

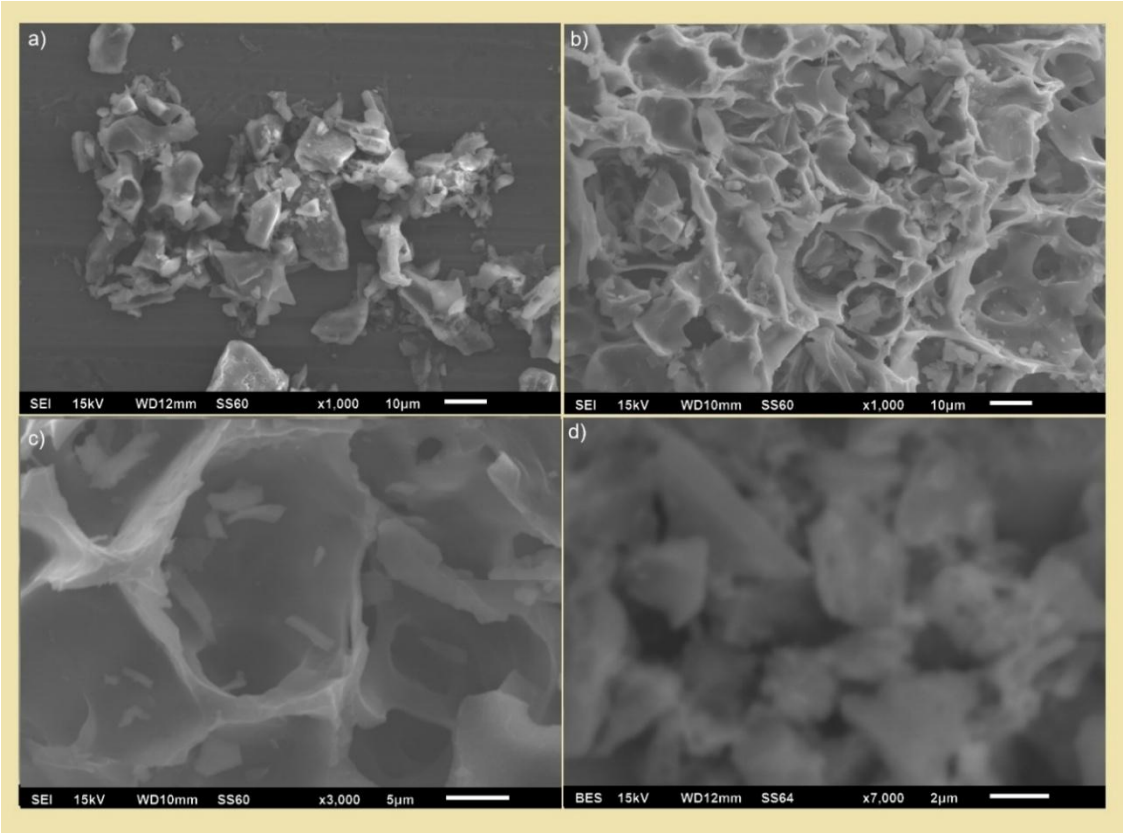
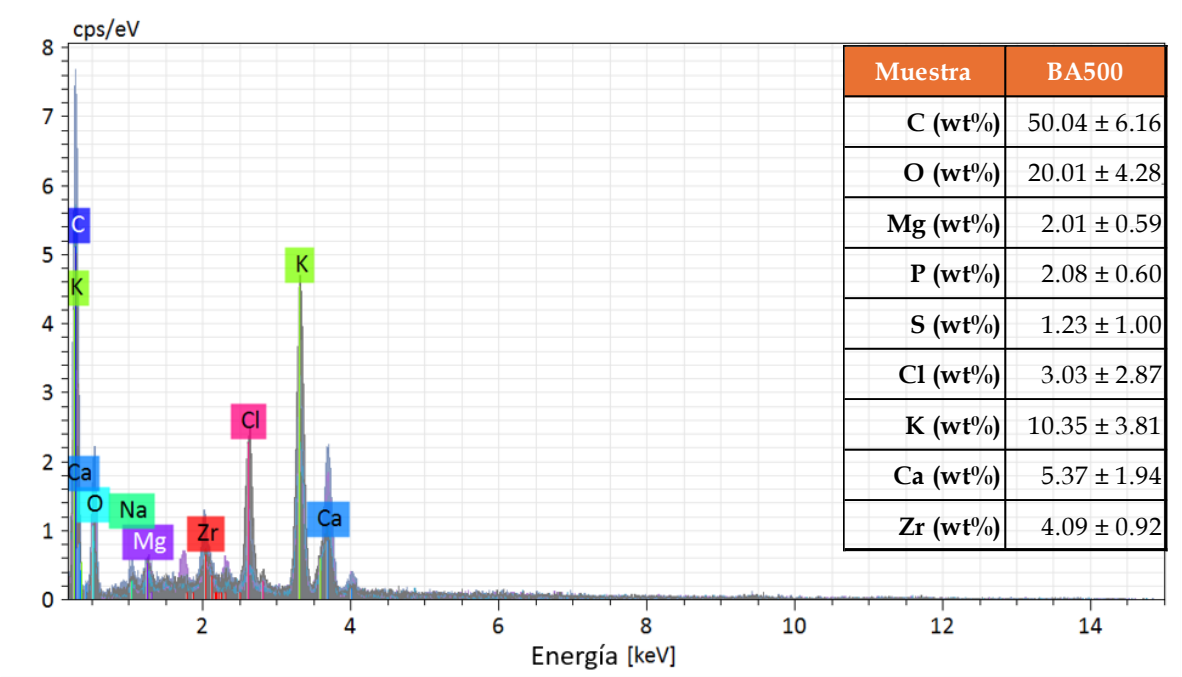


Figura 24. Micrografías del biocarbón obtenido a partir de alfalfa (B-A) a 500 °C a diferentes aumentos: a-b) x1000, c) x3000 y d) x7000.

Asimismo, se observan superficies con apariencia colapsada y bordes definidos, lo cual sugiere procesos de fusión parcial y reorganización estructural asociados a la formación de estructuras aromáticas más condensadas. Este comportamiento es característico de biocarbón obtenido a temperaturas superiores a 450 °C, donde la matriz orgánica sufre una transformación hacia redes carbonosas más estables[78].

En conjunto, la morfología observada indica que el biocarbón a 500 °C presenta una estructura más porosa y fragmentada, con una mayor formación de cavidades y una superficie más rugosa en comparación con el material a 350 °C. Por su parte, los resultados de EDS se muestran en la Figura 25, donde ser observa la gráfica y una tabla del promedio con la desviación estándar de cada elemento. El espectro muestra una mayor concentración relativa de carbono y redistribución de minerales. El biocarbón obtenido a 500 °C presenta

un incremento en el contenido de carbono (C), ~50.04 %, y oxígeno (O), ~20.01 %, lo cual, a diferencia de lo esperado en términos absolutos, debe interpretarse considerando la heterogeneidad del material y la distribución superficial analizada por EDS. En este caso, el aumento de carbono sugiere un mayor grado de carbonización y la posible formación de estructuras aromáticas más estables.



Muestra	BA500
C (wt%)	50.04 ± 6.16
O (wt%)	20.01 ± 4.28
Mg (wt%)	2.01 ± 0.59
P (wt%)	2.08 ± 0.60
S (wt%)	1.23 ± 1.00
Cl (wt%)	3.03 ± 2.87
K (wt%)	10.35 ± 3.81
Ca (wt%)	5.37 ± 1.94
Zr (wt%)	4.09 ± 0.92

Figura 25. Espectro EDS del biocarbón obtenido de alfalfa a 500 °C.

Se observa una disminución en el contenido de potasio (K), ~10.35 %, en comparación con el material a 350 °C, lo cual puede atribuirse a la volatilización parcial de compuestos minerales o a su redistribución en la matriz carbonosa. Por otro lado, el calcio (Ca), ~5.37 %, se mantiene e incluso aumenta ligeramente, lo que es consistente con su mayor estabilidad térmica.

Un aspecto importante es la aparición de silicio (Si), ~3.87 %, lo cual indica la posible presencia de material mineral asociado a la biomasa o contaminación del entorno, siendo común en muestras vegetales en contacto con suelo. En términos estructurales, se puede decir que este biocarbón presenta una matriz más condensada y aromática, con menor

polaridad superficial. La presencia de Zr se atribuye a posibles interferencias instrumentales o al soporte del análisis, más que a la composición real del biocarbón.

4.2.2 SEM-EDS de B-CM

Las micrografías SEM del biocarbón proveniente de cáscara de mango (B-CM) obtenido a 350 °C, mostradas en la Figura 26, revelan una morfología dominada por estructuras laminares compactas y regiones parcialmente heterogéneas, característica de una etapa inicial de carbonización, en la cual la estructura original de la biomasa aún no se ha transformado completamente en una matriz carbonosa porosa.

A baja magnificación (Figuras 26 a y b), se observan fragmentos laminares e irregulares con bordes definidos y superficies relativamente lisas, lo que sugiere una degradación térmica moderada sin colapso completo de la estructura lignocelulósica. La ausencia de una red porosa desarrollada indica que la liberación de compuestos volátiles aún es limitada[74,75]. En la Figura 26b se aprecia una región más deformada y rugosa, caracterizada por pliegues y colapsos locales de la superficie. Estas estructuras sugieren el inicio de procesos de contracción térmica asociados a la degradación parcial de hemicelulosa y celulosa. La textura ondulada indica reorganización superficial del material carbonoso, aunque todavía se conservan dominios estructurales relativamente continuos[79]. Este comportamiento coincide con lo esperado a temperaturas cercanas a 350 °C, donde predominan procesos de descomposición térmica inicial y deshidratación.

A mayor magnificación (Figura 26c y d), se revelan con mayor claridad estructuras estratificadas y alineadas, similares a paredes celulares vegetales. Se distinguen capas paralelas y canales longitudinales que evidencian la preservación parcial de la organización fibrosa original de la biomasa. La presencia de superficies compactas y espacios interlaminares pequeños sugiere una porosidad aún en estado inicial, típica de materiales carbonizados a temperaturas moderadas. Asimismo, se distinguen fracturas y líneas de tensión en la superficie, probablemente originadas por la liberación parcial de gases durante la pirólisis. Estas características evidencian que el material está experimentando un proceso de transición estructural[80].

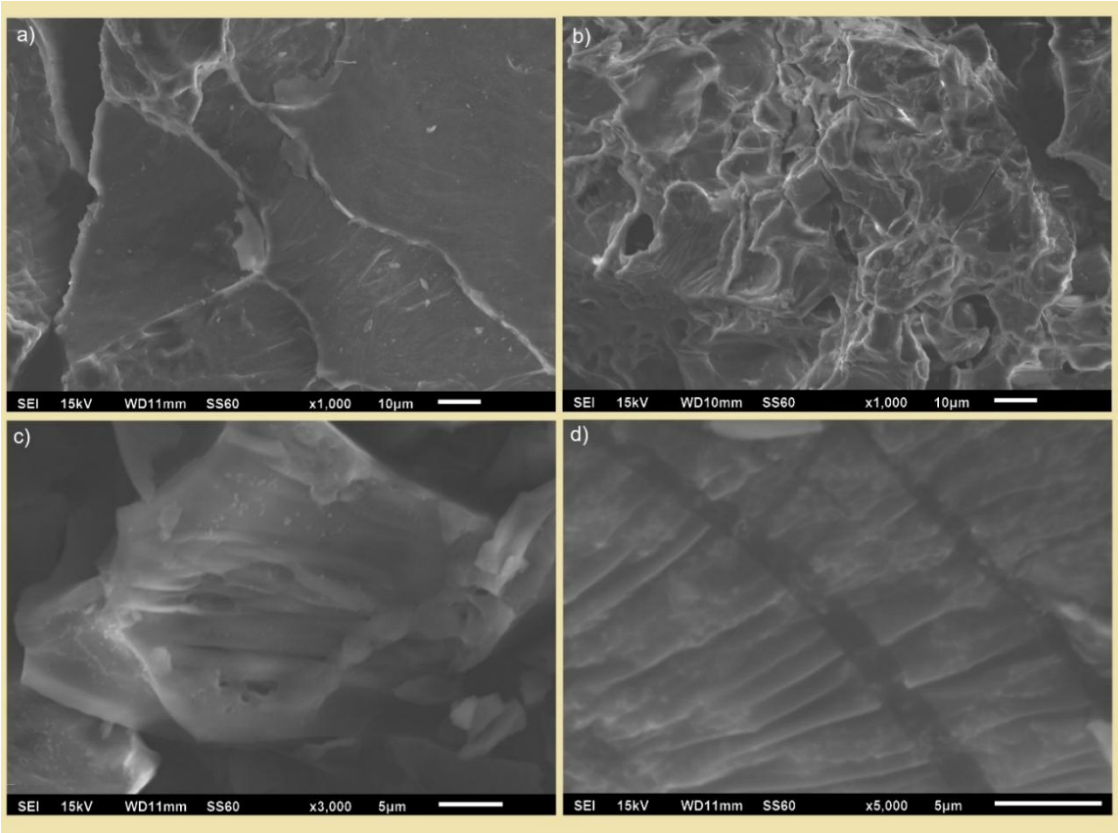
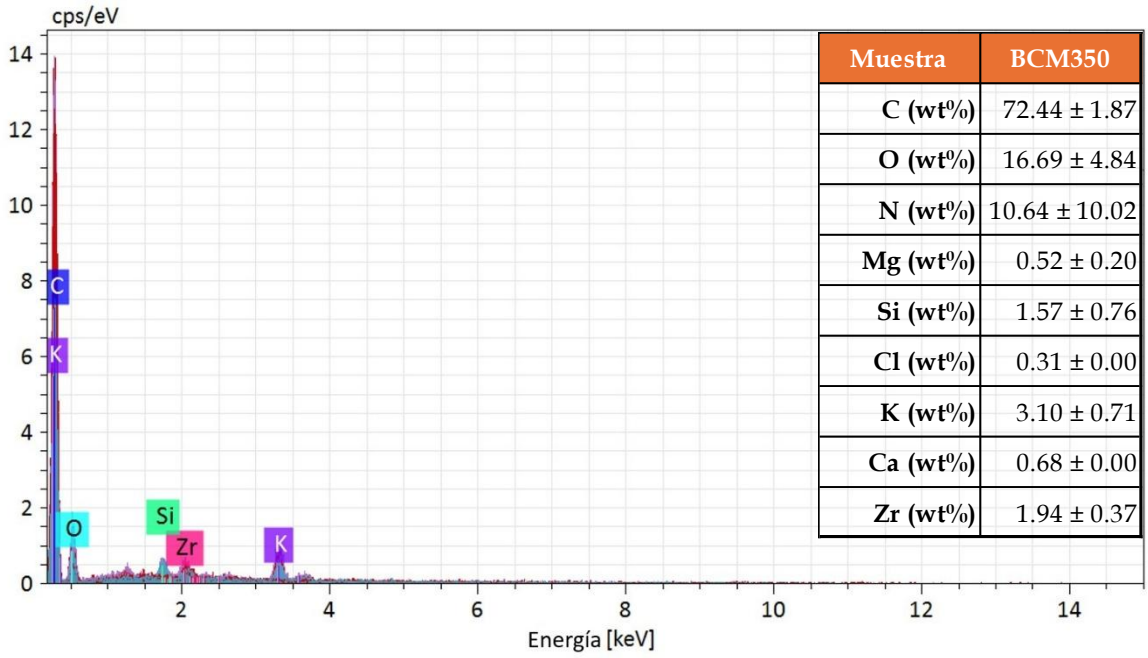


Figura 26. Micrografías del biocarbón obtenido a partir de cáscara de mango (B-CM) a 350 °C a diferentes aumentos: a-b) x1000, c) x3000 y d) x5000.

En otras zonas, como en la Figura 26d se observan estructuras con apariencia fibrosa o estratificada, que corresponden a remanentes de la pared celular vegetal de la cáscara de mango. Esto confirma que a 350 °C la descomposición de lignina y polisacáridos aún no es completa.

Finalmente, aunque se detectan algunas cavidades o irregularidades, la porosidad es limitada, lo que indica que el material aún no alcanza un grado avanzado de activación estructural. En la Figura 27 se reportaron los resultados de EDS gráficamente, así como el promedio y la desviación estándar en la tabla insertada, se observó que el biocarbón está compuesto principalmente por carbono (C) 72.44%, oxígeno (O) en 16.69%, nitrógeno (N) en 10.64% y minerales en menores cantidades como K, Si, Ca, Mg, Cl, Zr.



Muestra	BCM350
C (wt%)	72.44 ± 1.87
O (wt%)	16.69 ± 4.84
N (wt%)	10.64 ± 10.02
Mg (wt%)	0.52 ± 0.20
Si (wt%)	1.57 ± 0.76
Cl (wt%)	0.31 ± 0.00
K (wt%)	3.10 ± 0.71
Ca (wt%)	0.68 ± 0.00
Zr (wt%)	1.94 ± 0.37

Figura 27. Espectro EDS del biocarbón obtenido de cáscara de mango a 350 °C.

La presencia de un alto porcentaje de carbono indica la formación de una matriz carbonosa significativa a 350 °C. Por su parte, la presencia considerable de oxígeno y nitrógeno indica que aún persisten grupos funcionales superficiales derivados de compuestos orgánicos presentes en la biomasa de cáscara de mango original, como pectinas, proteínas y compuestos fenólicos. Asimismo, la conservación parcial de estos grupos se relaciona con la morfología relativamente compacta observada por SEM, donde aún se distinguen estructuras laminares y regiones poco porosas.

Las micrografías SEM del biocarbón obtenido a 500 °C (Figura 28) evidencian una transformación estructural significativa en comparación con la muestra tratada a menor temperatura, mostrando una morfología más compleja y con un desarrollo notable de porosidad. Este comportamiento es muy similar al observado con la alfalfa, sin embargo, se observa una clara diferencia en la porosidad.

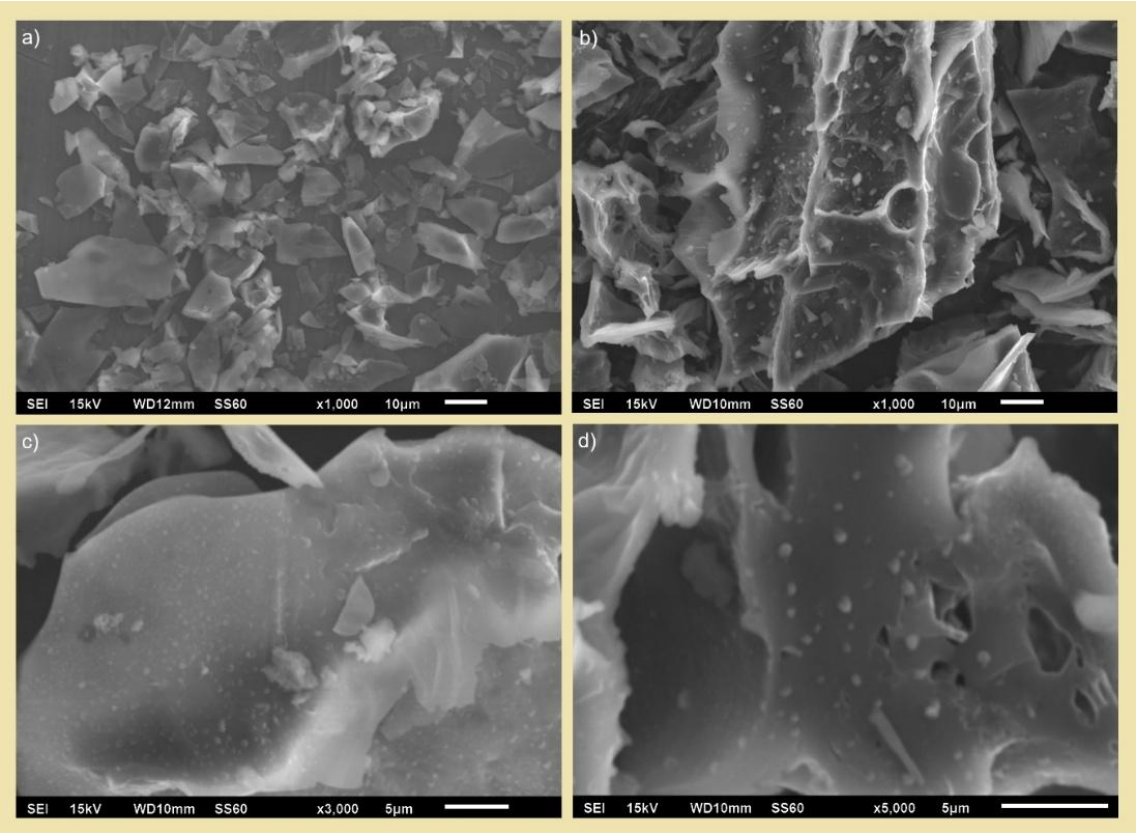


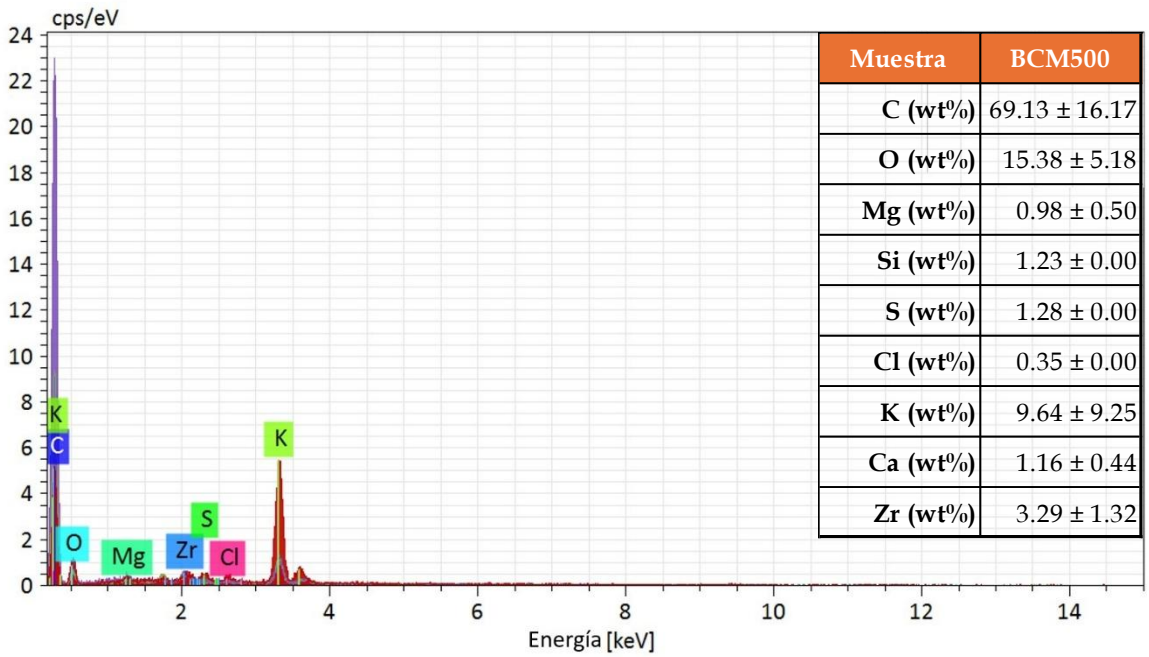
Figura 28. Micrografías del biocarbón obtenido a partir de cáscara de mango (B-CM) a 500 °C a diferentes aumentos: a-b) x1000, c) x3000 y d) x5000.

A x1,000 (Figura 28a), se observa una estructura compuesta por fragmentos laminares altamente deformados, con superficies rugosas, bordes irregulares y fragmentos dispersos con tamaños micrométricos, evidenciando la ruptura extensa de la estructura original de la biomasa[72]. En la Figura 28b se observan cavidades abiertas, superficies colapsadas y regiones con poros de mayor tamaño en comparación con la Figura 26. Estas cavidades corresponden a poros macroscópicos e interconectados, los cuales podrían ser generados por la liberación de compuestos volátiles durante la pirólisis, lo que indicaría un mayor grado de degradación térmica de la biomasa.

En varias regiones se identifican estructuras tipo colapsadas, donde la pared celular original ha perdido su integridad, formando redes irregulares con huecos bien definidos. Este colapso estructural es característico de procesos de carbonización avanzada, en los cuales la

descomposición de celulosa, hemicelulosa y lignina conduce a la reorganización del material hacia dominios carbonosos más estables. A mayores aumentos (Figura 28c y d) se aprecia una textura superficial granular, con la presencia de partículas finas distribuidas sobre la superficie. Estas partículas pueden asociarse a residuos minerales (K, Ca, Mg), nucleación de dominios carbonosos o acumulación de cenizas. Asimismo, se observa una pérdida considerable de las estructuras fibrosas originales, indicando una reorganización de la matriz carbonosa.

En la Figura 29 se reportaron los resultados de EDS gráficamente, así como el promedio y la desviación estándar en la tabla insertada, para el biocarbón obtenido de cáscara de mango a 500 °C se observó que disminuyó levemente el contenido de carbono (C) en 69.13%, así como también sucedió para el caso del oxígeno (O) en 15.38%, algo relevante en este estudio fue la desaparición del nitrógeno (N) detectado a 350 °C. Este comportamiento indicaría una carbonización más avanzada, asociada a procesos de deshidratación, descarboxilación y desaminación que favorecen la eliminación de grupos funcionales superficiales y la reorganización aromática del material[75]. Paralelamente, se registró un incremento importante en la concentración relativa de potasio (K) en 9.64%, así como la presencia de calcio y magnesio en menores proporciones, lo cual puede atribuirse a la acumulación de minerales residuales conforme se elimina materia orgánica volátil durante la pirólisis. La concentración de estos minerales puede contribuir al desarrollo de porosidad, ya que elementos como el potasio actúan como catalizadores naturales durante las reacciones de carbonización. Del mismo modo, las imágenes SEM mostraron una morfología más rugosa y porosa, caracterizada por cavidades interconectadas y superficies colapsadas, evidenciando un mayor grado de degradación térmica y reorganización estructural de la biomasa. Esta tendencia se ha observado en estudios de biocarbón obtenido a temperaturas superiores a 500 °C, donde el incremento de la porosidad y la aromaticidad se asocia directamente con la pérdida progresiva de grupos funcionales oxigenados y la liberación de compuestos volátiles[81,82]. La presencia de Zr se atribuye a posibles interferencias instrumentales o al soporte del análisis, más que a la composición real del biocarbón.



Muestra	BCM500
C (wt%)	69.13 ± 16.17
O (wt%)	15.38 ± 5.18
Mg (wt%)	0.98 ± 0.50
Si (wt%)	1.23 ± 0.00
S (wt%)	1.28 ± 0.00
Cl (wt%)	0.35 ± 0.00
K (wt%)	9.64 ± 9.25
Ca (wt%)	1.16 ± 0.44
Zr (wt%)	3.29 ± 1.32

Figura 29. Espectro EDS del biocarbón obtenido de cáscara de mango a 500 °C.

4.3 Caracterización FT-IR de las biomasas y del biocarbón

Los grupos funcionales presentes en las biomasas y en el biocarbón obtenido a 350 °C y 500 °C fueron analizados mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), con el objetivo de evaluar los cambios químicos producidos durante el proceso de carbonización y comprender cómo la temperatura influye en la composición superficial del material. Los espectros FTIR de las biomasas secas se observan en la Figura 30, alfalfa (Figura 30a) y cáscara de mango (Figura 30b); en general, los dos espectros presentan bandas características de materiales lignocelulósicos, dominados por polisacáridos estructurales, proteínas y compuestos fenólicos.

Los espectros FTIR de la alfalfa y la cáscara de mango mostraron bandas características de estructuras hidroxiladas, alifáticas, carbonílicas y C–O/C–O–C, consistentes con la naturaleza lignocelulósica de las materias primas. Los criterios de asignación se establecieron considerando bandas complementarias y evitando atribuir una estructura química específica a señales que pueden presentar solapamiento.

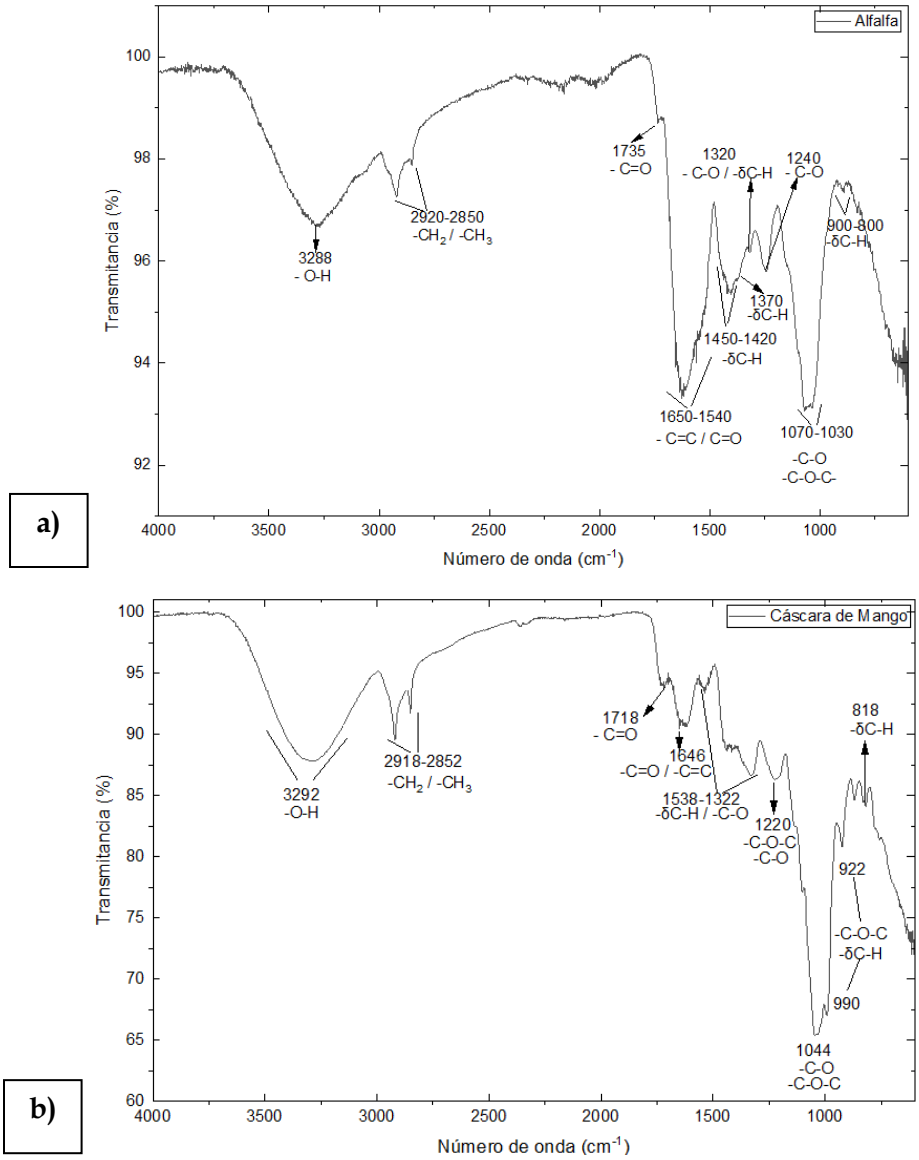


Figura 30. Espectros IR de las biomasas a) de alfalfa y b) de cáscara de mango.

En las dos biomasas se observó una banda ancha entre aproximadamente 3200 y 3300 cm^{-1}, localizada alrededor de 3288 cm^{-1} para la alfalfa y 3292 cm^{-1} para la cáscara de mango. Esta banda se atribuyó principalmente al estiramiento O–H, asociado con grupos hidroxilo presentes en alcoholes y fenoles, además de posibles contribuciones de agua asociada mediante enlaces de hidrógeno. La asignación se encuentra respaldada por la presencia de bandas en la región de 1300–1000 cm^{-1}, asociadas con vibraciones C–O, formando en

conjunto un patrón compatible con estructuras oxigenadas. En la biomasa de cáscara de mango, la región de 3292 cm^{-1} se asoció a polisacáridos estructurales como celulosa y hemicelulosa, así como compuestos fenólicos y agua[72,83].

Las señales localizadas aproximadamente entre 2900 y 2850 cm^{-1} se asociaron con el estiramiento de enlaces C–H alifáticos correspondientes principalmente a grupos CH_2 y CH_3. Esta asignación se encuentra respaldada por las bandas de deformación C–H observadas aproximadamente entre 1450 y 1370 cm^{-1}, constituyendo un conjunto de señales característico de estructuras alifáticas. En alfalfa se observan estas bandas alrededor de 2920 y 2850 cm^{-1} correspondientes a vibraciones de CH_2, relacionados con cadenas hidrocarbonadas presentes en lípidos y componentes estructurales de membranas celulares[84], mientras que en la cáscara de mango se encontraron las señales aproximadamente a 2918-2852 cm^{-1} relacionadas a vibraciones de C–H alifático relacionadas con carbohidratos estructurales, carotenoides y compuestos orgánicos complejos, como han sido ya reportados por Ajila et. al. 2010.

En la región de 1750–1700 cm^{-1} se identificaron bandas alrededor de 1735 cm^{-1} en la alfalfa, y 1718 cm^{-1} en la cáscara de mango. Estas señales fueron asignadas al estiramiento C=O de estructuras carbonílicas. La asignación se consideró juntamente con las bandas observadas en la región de 1300–1000 cm^{-1}, correspondientes a vibraciones C–O, y con la presencia de O–H en la región de 3300 cm^{-1}. En alfalfa, una banda alrededor de 1735 cm^{-1} ha sido relacionada con el estiramiento C=O[85], mientras que para la cáscara de mango la banda localizada en 1,718 cm^{-1} se asocia al estiramiento del grupo carbonilo característico de la pectina, uno de los principales componentes de la pared celular de la cáscara de mango[86]

Las bandas comprendidas aproximadamente entre 1650 y 1540 cm^{-1} presentan una interpretación más compleja debido al posible solapamiento de diferentes vibraciones. En la muestra de alfalfa se podría decir que presenta contribuciones de estructuras C=C conjugadas, grupos carbonilo conjugados y/o carboxilatos, junto con la banda ancha cercana a 3300 cm^{-1}, pueden ser compatibles adicionalmente con contribuciones de grupos amida; sin embargo, esta asignación se considera secundaria debido al solapamiento de

señales[85]. En la cáscara de mango, la combinación de la banda cercana a 1646 cm^{-1} con señales alrededor de 1,538 y 1,322 cm^{-1} resulta compatible con contribuciones de grupos carboxilato.

Las bandas situadas aproximadamente entre 1300 y 1000 cm^{-1} se atribuyeron principalmente a vibraciones de estiramiento C-H, C–O y C–O–C, asociadas con alcoholes, éteres. Estas bandas constituyen una evidencia complementaria de la presencia de estructuras oxigenadas identificadas mediante las señales O–H y C=O. En la región 1,070-1,030 cm^{-1} para la Figura 30a se pueden observar vibraciones asociadas con las configuraciones C-O y C-O-C correspondientes a los polisacáridos de la biomasa. Mientras que en la Figura 30b, en la región de 1,220–1,044 cm^{-1} se observan vibraciones C–O–C y C–O características de polisacáridos pépticos y celulósicos[73].

Finalmente en la biomasa de alfalfa, la región de 900–800 cm^{-1} puede incluir vibraciones de deformación C–H fuera del plano asociadas con estructuras insaturadas/aromáticas, mientras que las bandas adicionales en la muestra de cáscara de mango en 990 y 922 cm^{-1} corresponden a enlaces glucosídicos propios de pectinas[86]. El rango de longitud de onda de 1,200 a 950 cm^{-1} se considera la "huella dactilar de los carbohidratos" y es característico de todas las pectinas. Finalmente, la señal observada en 818 cm^{-1} se atribuye a deformaciones fuera del plano de enlaces C–H aromáticos, asociadas a compuestos fenólicos presentes en la cáscara de mango.

Los espectros FTIR correspondientes al biocarbón obtenido a partir de alfalfa y cáscara de mango muestran cambios significativos respecto a las biomasas originales (línea negra), como se muestra en las Figura 31 y 32. Estos cambios indican una transformación progresiva de las funcionalidades químicas presentes en la biomasa. Debido a que FTIR proporciona información principalmente sobre los enlaces y grupos funcionales que contribuyen a las vibraciones observadas, las modificaciones espectrales se interpretan como evidencia de pérdida, transformación o disminución relativa de determinadas funcionalidades, sin atribuir directamente estos cambios a la formación de estructuras carbonosas específicas. Para el caso del biocarbón obtenido a partir de alfalfa a 350 °C (línea roja) y 500 °C (línea

azul) de temperatura, se observan los espectros en la Figura 31. A partir de dicho espectro se observa una reducción notable en la intensidad de las bandas asociadas a grupos hidroxilo y cadenas alifáticas, que podría indicar procesos de deshidratación y descomposición térmica de hemicelulosa y celulosa. La disminución de la banda O–H evidencia la eliminación progresiva de grupos oxigenados y moléculas de agua estructural durante la pirólisis. El efecto de incrementar la temperatura hasta 500 °C en comparación con la muestra de 350 °C, las modificaciones de las bandas asociadas con O–H, C–H alifático y C–O/C–O–C son más pronunciadas, lo que indica una transformación térmica más avanzada de las funcionalidades químicas presentes originalmente en la biomasa.

En el biocarbón de alfalfa obtenido a 350 °C se observa una modificación importante del espectro respecto a la biomasa original. Las señales correspondientes a C–H alifático y grupos C–O/C–O–C también presentan cambios. Esto es consistente con la deshidratación y descomposición parcial de componentes lignocelulósicos durante la pirólisis. En trabajos sobre biocarbón de otras biomasas se ha observado precisamente que la señal O–H disminuye al incrementar la temperatura y que las señales de C–H alifático y C–O asociadas con celulosa y hemicelulosa se reducen conforme avanza la carbonización[73,87]. Rafiq et al. 2016, por ejemplo, observaron que el biocarbón de rastrojo de maíz producido a 300 °C todavía presentaba señales asociadas con C–H, C–O–C y OH, interpretándolas como evidencia de una carbonización incompleta.

En el biocarbón obtenido a 500 °C, las modificaciones de las bandas asociadas con O–H, C–H alifático y C–O/C–O–C son más pronunciadas, evidenciando una mayor transformación de la matriz orgánica inicial. De manera simultánea, las regiones próximas a 1600–1500 cm^{-1} y 900–800 cm^{-1} adquieren mayor relevancia relativa, lo cual podría sugerir una mayor contribución de estructuras carbonosas conjugadas y con la condensación progresiva de la matriz carbonosa. Tendencias similares han sido observadas en biocarbones obtenidos a temperaturas crecientes, donde la pérdida de grupos oxigenados y alifáticos se acompaña de una mayor contribución relativa de estructuras aromáticas[88–90].

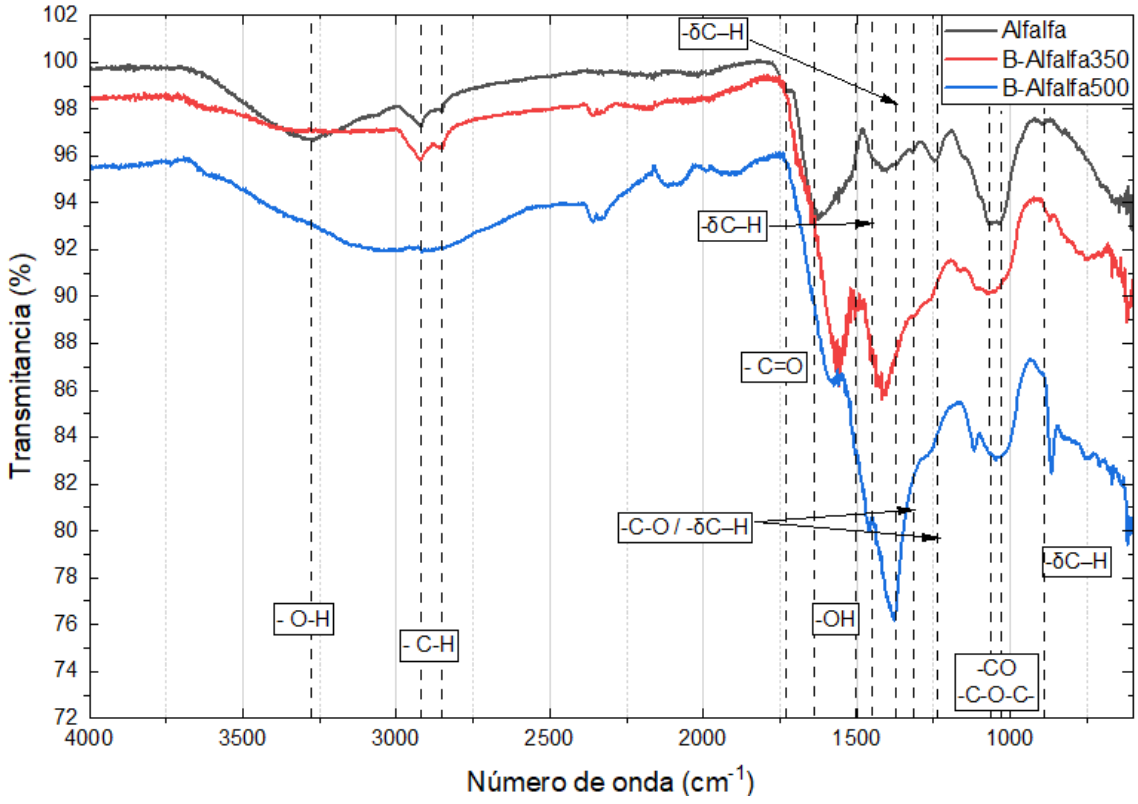


Figura 31. Espectro IR de la muestra de biocarbón obtenido a partir de alfalfa con tratamiento a 350 y 500 °C y de la biomasa.

En general, mientras la biomasa inicial está dominada por señales de polisacáridos, proteínas y lignina, el biocarbón a 350 °C conserva parcialmente grupos funcionales superficiales reactivos, y el material obtenido a 500 °C presenta una reducción más marcada de estas contribuciones, indicando una transformación térmica más avanzada. Este comportamiento coincide con el mecanismo general de carbonización de biomasa lignocelulósica, donde la hemicelulosa se degrada primero, seguida por la celulosa y finalmente se presenta el de la lignina, generando estructuras carbonosas progresivamente más ordenadas[77]. No obstante, estas modificaciones espectrales deben interpretarse como evidencia de una transformación y condensación progresiva de la estructura carbonosa, y no como una demostración directa de grafitización.

El espectro del biocarbón proveniente de cáscara de mango obtenida a 350 y 500 °C de tratamiento térmico se observa en la Figura 32, en donde se puede observar que tras la carbonización a 350 °C la banda ancha de O–H aproximadamente a 3,300 cm^{-1} disminuye drásticamente en intensidad (prácticamente dicha banda no es detectable), indicando la eliminación de agua ligada y la ruptura de grupos hidroxilo durante la pirólisis. Las señales asociadas a C–H alifático (2,920–2,850 cm^{-1}) también presentan gran reducción en su intensidad, esto es coherente con la descomposición térmica de componentes alifáticos y lignocelulósicos[72]. El espectro del biocarbón producido a 500 °C evidencia una transformación estructural mucho más avanzada ya que la banda O–H se vuelve casi nula. Asimismo, las señales de C–H alifático prácticamente desaparecen, sugiriendo la pérdida de componentes volátiles y cadenas orgánicas originales.

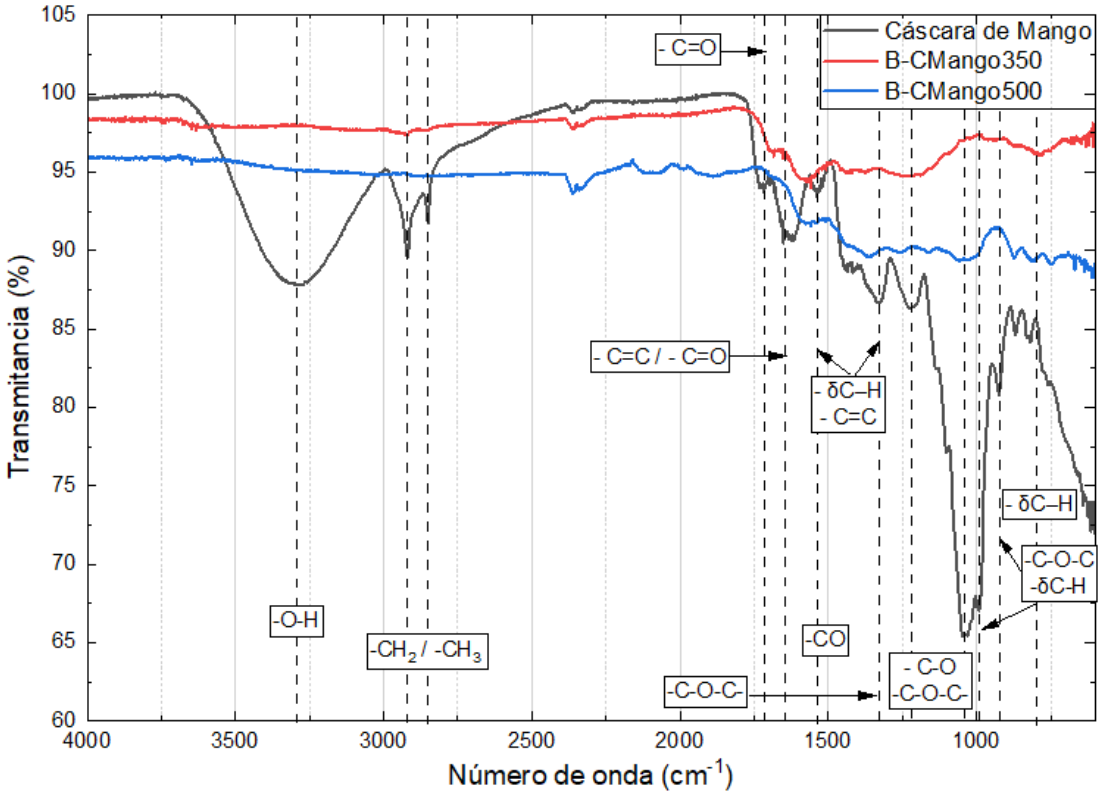


Figura 32. Espectro IR de la muestra de biocarbón obtenido a partir de cáscara de mango con tratamiento a 350 y 500 °C y de la biomasa.

La disminución de la banda carbonílica alrededor de 1,700 cm^{-1} sugiere la descomposición de grupos éster y carboxílicos provenientes de pectinas y hemicelulosas. Paralelamente, las bandas aromáticas cercanas a 1,600 cm^{-1} se vuelven relativamente más definidas, podrían sugerirse contribuciones superpuestas de C=C conjugado/aromático y grupos carbonilo/carboxilato. En la muestra a 500 °C (línea azul en el espectro), en la región de 1580–1600 cm^{-1} se observa una modificación relativa de la señal conforme aumenta la temperatura. Esta región puede incluir contribuciones de vibraciones C=C, así como de otras funcionalidades conjugadas y especies oxigenadas. En este sentido, el cambio observado puede asociarse con una modificación del entorno químico de la matriz carbonosa durante el tratamiento térmico.

En la muestra producida a 350 °C la intensidad de la señal IR correspondiente a las vibraciones C–O, -CH y grupos carboxilato disminuye considerablemente en la región de 1,500-800 cm^{-1}, lo que sugiere la ruptura progresiva de enlaces glucosídicos y la degradación de polisacáridos. Para el caso de la muestra a 500 °C la fuerte reducción de las mismas bandas puede sugerir la degradación casi completa de celulosa y hemicelulosa, resultando en una matriz carbonosa más ordenada y rica en carbono[77]. Este comportamiento concuerda con estudios realizados específicamente sobre biocarbón de cáscara de mango, donde el aumento de la temperatura de 300 a 700 °C produjo una disminución de los grupos funcionales oxigenados y alifáticos y un incremento relativo de la estructura aromática[72].

El análisis de los espectros FTIR no se limitó a la variación de la intensidad relativa de las bandas, sino que se consideraron también las modificaciones en su posición espectral como función de la temperatura de pirólisis. El desplazamiento de las bandas hacia diferentes números de onda puede reflejar modificaciones en el entorno químico de los enlaces, asociadas con la transformación de los grupos funcionales presentes en la biomasa durante la carbonización.

Los espectros FTIR reflejan diferencias composicionales claras entre las biomasas analizadas. La alfalfa está caracterizada por el predominio de señales lignocelulósicas asociadas a celulosa (2,920-2,850, 1,100-1,000 cm^{-1}) y lignina estructural (1,600–1,515 cm^{-1}),

mientras que la cáscara de mango exhibe bandas intensas de carbonilo y señales aromáticas características de pectinas y compuestos fenólicos, evidenciando su naturaleza rica en metabolitos secundarios (1,500-1,600, 1,700 cm^{-1}). Estas diferencias espectrales reflejan la función biológica de cada material vegetal y permiten relacionar las propiedades ópticas de cada muestra, las cuales se presentarán en la siguiente sección.

4.4 Obtención de NC mediante fragmentación láser pulsado en medio líquido (PLFL).

Una vez obtenido el biocarbón a partir de las diferentes biomasas, se llevó a cabo el proceso de fragmentación por láser pulsado en medio líquido (PLFL), como ya se ha mencionado anteriormente, con el objetivo de generar nanopartículas de carbono (NC). Para ello, se prepararon suspensiones acuosas del biocarbón obtenido y posteriormente fueron sometidas a irradiación láser bajo condiciones controladas, como se describió en el Capítulo anterior. Después del proceso de fragmentación, se observó un cambio notable en la tonalidad de las dispersiones respecto al biocarbón inicial. En general, las muestras provenientes de biocarbón obtenido a mayores temperaturas de carbonización tendieron a formar suspensiones más claras después del reposo y la separación de sedimentos. Este comportamiento sugiere una obtención más uniforme de nanopartículas de carbono y una menor presencia de partículas micrométricas residuales. Este fenómeno puede relacionarse con el mayor grado de aromatización del biocarbón precursor, ya que una estructura carbonosa más ordenada favorece procesos de fragmentación más homogéneos durante la irradiación láser.

En cuanto al color de las dispersiones obtenidas, se observó que las suspensiones derivadas a partir del biocarbón obtenido de la cáscara de mango es más oscura con respecto a la muestra de alfalfa, las cuales mostraron una coloración más clara (Figura 33). Esta diferencia puede atribuirse principalmente a dos factores: el primero, es el grado de carbonización y dominios sp^2, y el segundo, es la concentración y tamaño de partículas. De acuerdo con Csatári, G., et al. (2022) y Deng, W., et al. (2023) en sistemas derivados de biomasa con alto contenido de grupos funcionales y defectos estructurales, la fragmentación láser puede producir nanopuntos de carbono (CNDs) altamente dispersos y estables en suspensión.

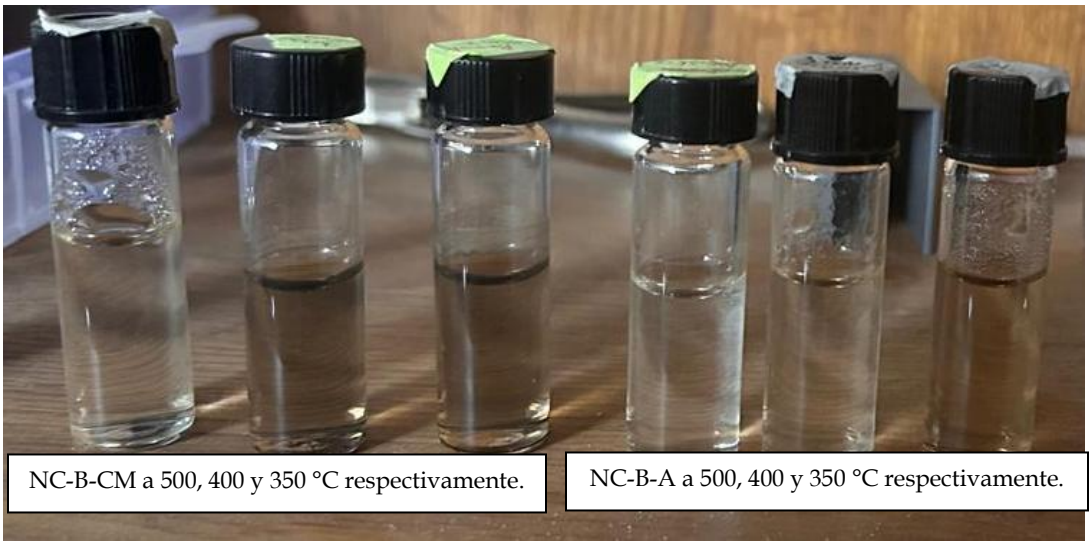


Figura 33. Muestras de Nanopartículas de Carbono a partir de B-CM y B-A.

En el caso de las muestras derivadas de biocarbón de cáscara de mango, podrían producir una mezcla de partículas amorfas y parcialmente grafíticas; mientras que el biocarbón de alfalfa, al fragmentarse podría producir mayor concentración de CNDs, que da lugar a coloides más claros. No obstante, estas observaciones preliminares requieren ser corroboradas mediante las técnicas de caracterización estructural y óptica que se presentan en las secciones siguientes.

4.5 Caracterización morfológica

4.5.1 TEM de NC-B-A

Con el fin de confirmar la formación de nanopartículas de carbono y evaluar su tamaño, morfología y grado de agregación, las muestras obtenidas mediante PLFL fueron caracterizadas mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), obteniendo micrografías con diferente amplificación. Se obtuvieron micrografías para las muestras derivadas de ambas biomasas, a las tres temperaturas de pirólisis. Las micrografías TEM correspondientes a las nanopartículas obtenidas a partir de biocarbón de alfalfa pirolizado a 350 °C (NC-B-A350) se muestran en la Figura 34, donde se presentan imágenes a escalas de 20 (a), 50 (b) y 100 nm (c). Es preciso mencionar que las imágenes TEM fueron tomadas, tanto en campo obscuro como brillante, debido a la dificultad para visualizarlas.

En las Figura 34b y 34c se observan estructuras pequeñas, con morfología predominantemente cuasi-esférica e irregular sin agregados, soportadas aparente mente sobre una matriz orgánica, con un tamaño que oscila los 20 nm. Las partículas se observan como puntos brillantes dentro de la capa aglomerada, como puede observarse en la Figura 34a, donde se presenta en modo campo oscuro anular de gran ángulo (HAADF por sus siglas en inglés), respectivamente y campo claro (BF por sus siglas en inglés), respectivamente; las figuras 34b y 34c fueron obtenidas en el primer modo.

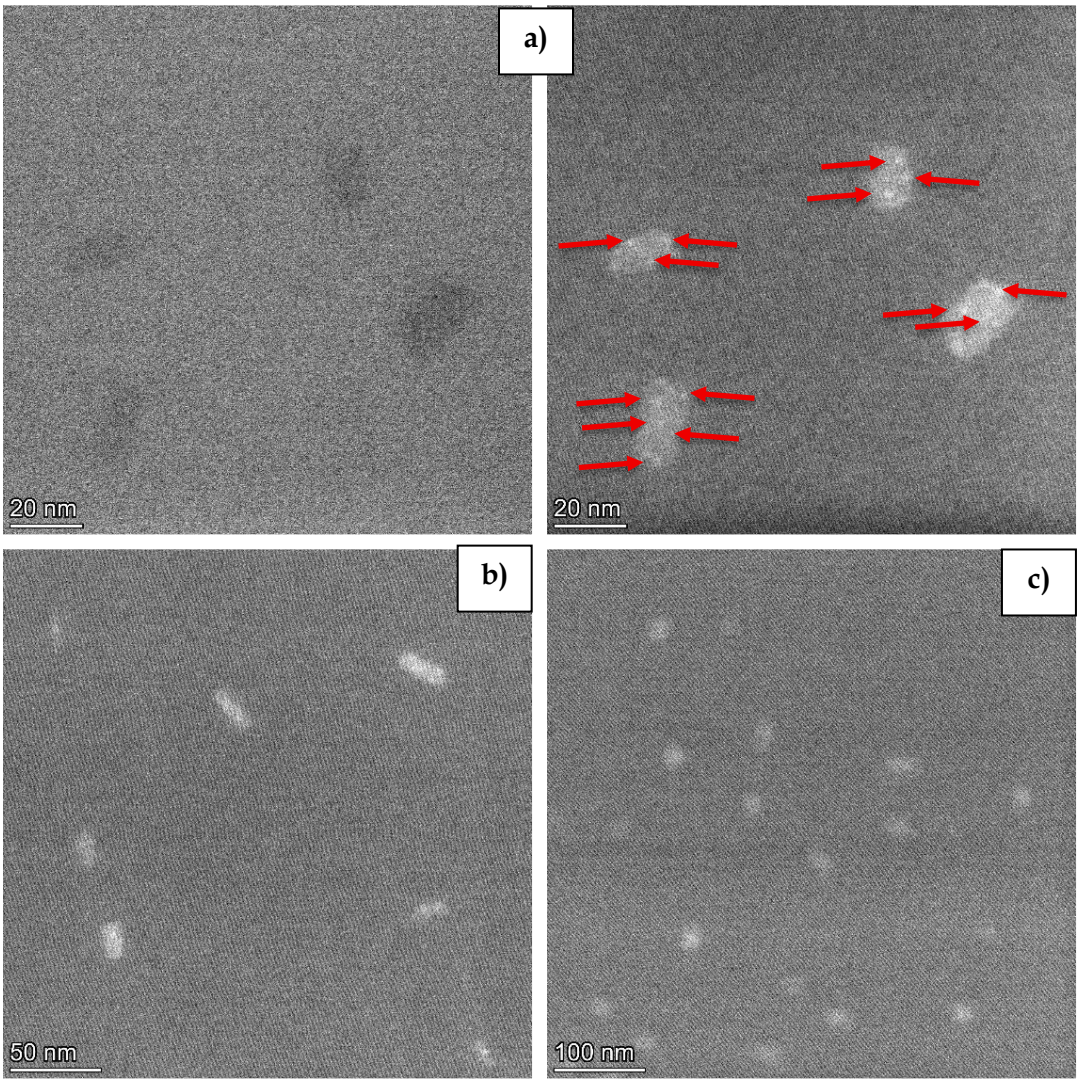


Figura 34. Micrografías TEM de NC-B-A sintetizadas a partir de biocarbón de alfalfa pirolizado a 350 °C.

El tamaño aparente de las partículas se encuentra en el rango nanométrico, se observan nanopartículas individuales del orden de aproximadamente 3 nm soportados sobre la matriz mencionada, aunque con cierta heterogeneidad, de acuerdo con la escala de 20 nm en la Figura 34a. En dicha figura se observan puntos brillantes, en el modo BF, con un tamaño aproximado de 3 nm (flechas rojas), mientras que el aglomerado puede alcanzar hasta los 20 nm.

En la Figura 34b, algunas partículas aparecen ligeramente elongadas, lo que posiblemente está relacionado con una nucleación incompleta o que dichas partículas son fragmentos de biocarbón conteniendo partículas más pequeñas. Partículas del orden de 3 nanómetros, se consideran como nanopuntos de carbono; las propiedades fotoluminiscentes, como se presentan más adelante, revelarán que estas son nanopuntos de carbono.

La distribución relativamente homogénea de las partículas y la presencia de dominios nanométricos aislados sugieren que la carbonización a 350 °C genera un biocarbón con estructura parcialmente carbonizada y rica en defectos estructurales. Este tipo de estructura favorece la fragmentación durante el proceso de irradiación láser, dando lugar a la formación de nanopuntos de carbono pequeños con alta densidad de defectos. Este comportamiento es consistente con lo reportado en la literatura para biomasa carbonizada a temperaturas inferiores a 400 °C, donde la carbonización incompleta produce materiales ricos en grupos funcionales que contienen oxígeno y con bajo grado de orden grafítico, lo que facilita la formación de nanopartículas amorfas de tamaño reducido[91,92].

En las muestras derivadas de biocarbón de alfalfa (NC-B-A400) tratado térmicamente a 400 °C (Figura 35), las micrografías TEM muestran un ligero incremento en el grado de agregación de las nanopartículas. Se observan estructuras ramificadas y pequeños conglomerados formados por partículas individuales con tamaños aproximados entre 5 y 10 nm, identificadas con flechas rojas en la Figura 35a, mientras que algunos agregados alcanzan dimensiones del orden de decenas de nanómetros (Figura 35b y 35c).

La Figura 35a muestra micrografías TEM de las nanoestructuras de carbono obtenidas en diferentes modos de operación. En el modo de campo claro se observa la distribución

heterogénea de las partículas, mientras que, las micrografías obtenidas en campo oscuro presentan un mayor contraste en ciertas regiones, lo que sugiere variaciones en el espesor y/o densidad estructural del material. Este comportamiento puede estar relacionado con la presencia de dominios carbonosos con diferente grado de orden estructural, producto del incremento en la temperatura de carbonización[93]. En otras palabras, a 400 °C el precursor de alfalfa presenta un grado de carbonización mayor que a 350 °C, lo que sugiere la formación de aglomerados con un mayor grado de orden.

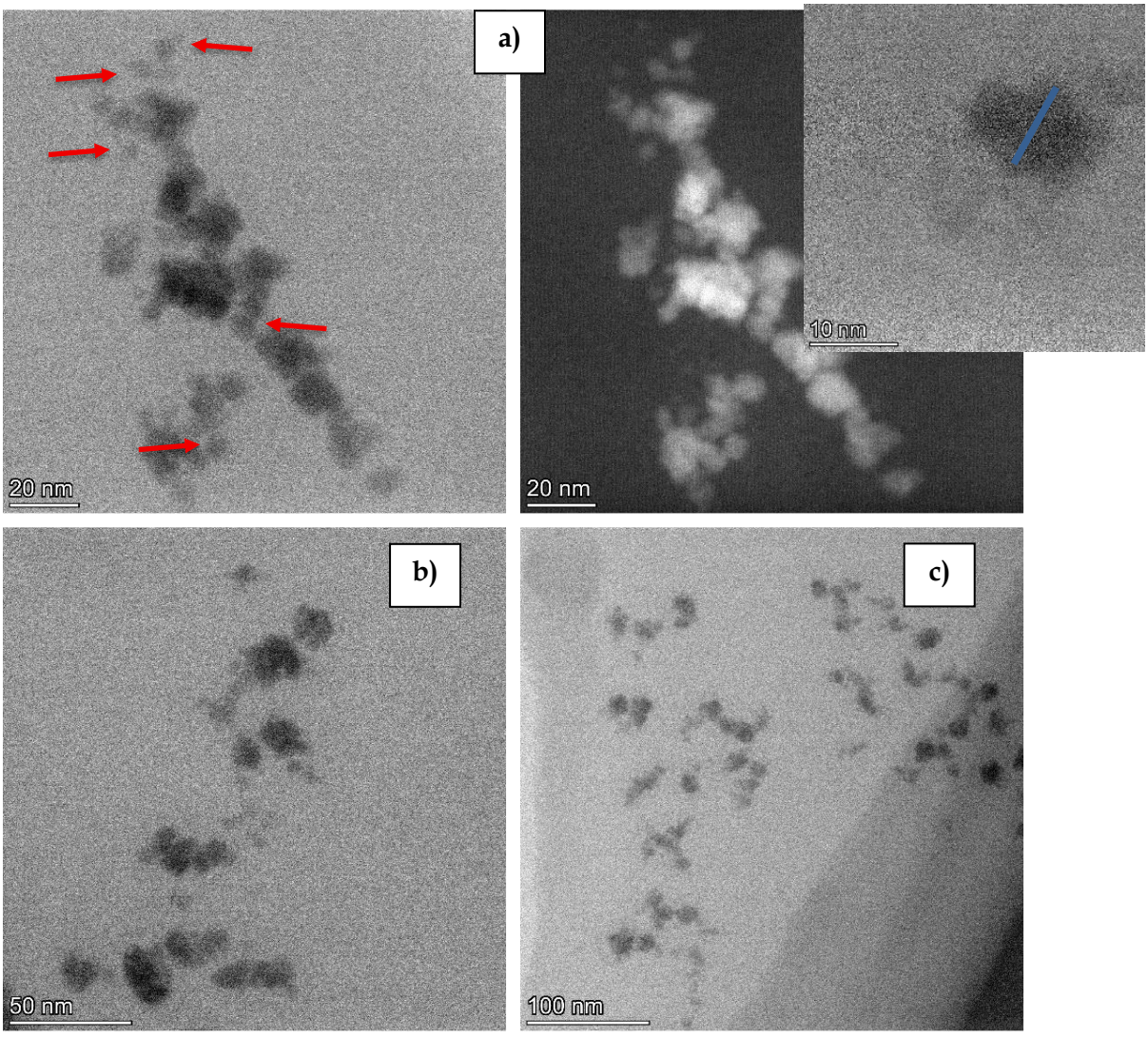


Figura 35. Micrografías TEM de NC-B-A sintetizadas a partir de biocarbón de alfalfa pirolizado a 400 °C

Finalmente, en la Figura 36 se observan las micrografías de las NC obtenidas de biocarbón de alfalfa tratado térmicamente a 500 °C (NC-B-A500); las micrografías TEM evidencian estructuras similares a aquellas obtenidas a 400 °C, pero con una mayor compactación de los agregados carbonosos (Figura 36a). En estas imágenes se observan partículas con tamaños que varían aproximadamente entre 5 y 30 nm (Figura 36b), así como agregados que superan los 100 nm.

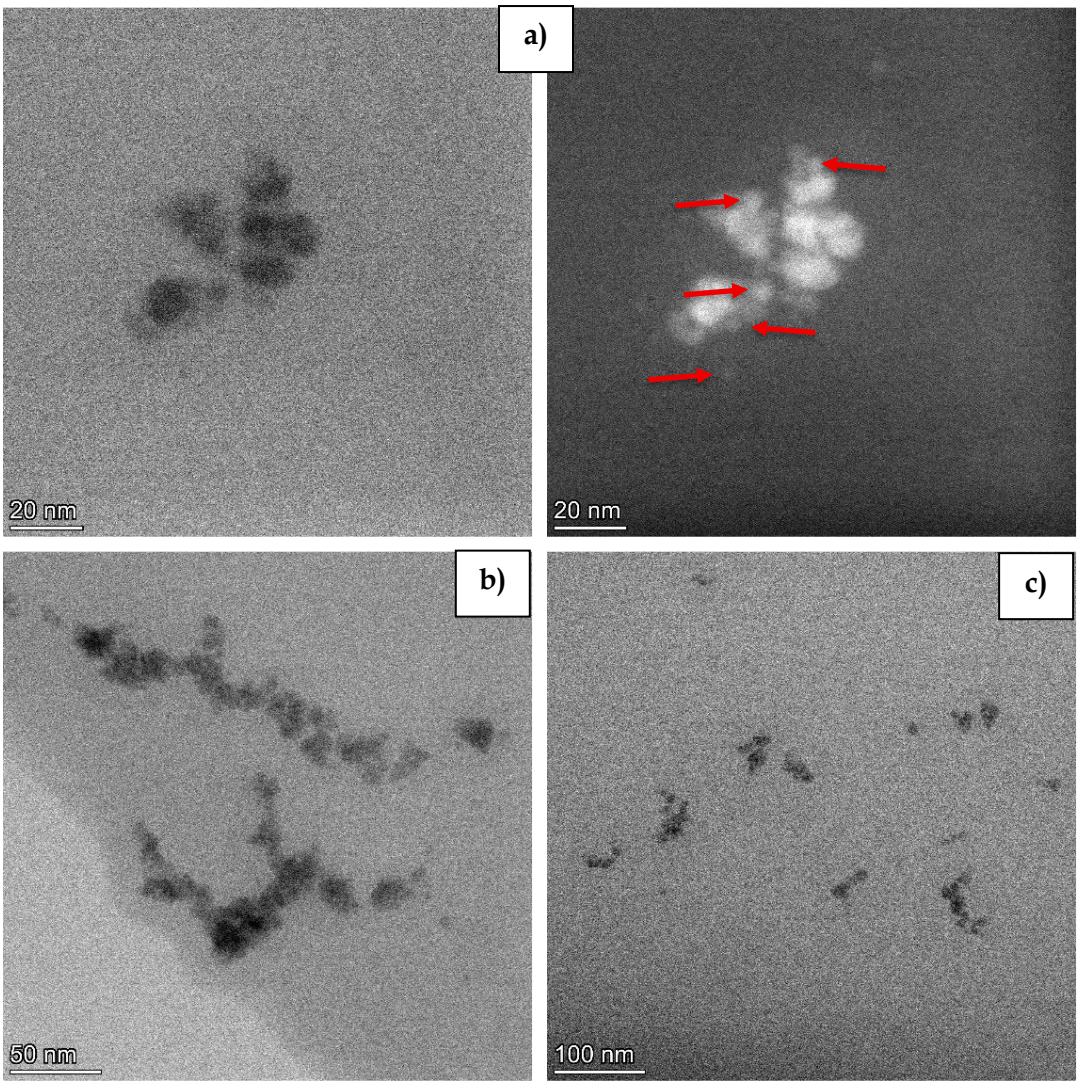


Figura 36. Micrografías TEM de NC-B-A sintetizadas a partir de biocarbón de alfalfa pirolizado a 500 °C.

El incremento en el tamaño de las partículas puede asociarse al mayor grado de carbonización del precursor, ya que temperaturas más altas favorecen procesos de aromatización y reorganización estructural del carbono. Esto conduce a la formación de dominios más estables y densos, los cuales durante la fragmentación láser pueden originar partículas de mayor tamaño o agregados estructurales más compactos[94]. Sin embargo, es importante resaltar que se observa que no están tan aglomerados como con las muestras a 400 °C, hecho que se debe posiblemente a la pérdida de grupos funcionales con el aumento de temperatura. Xiong et al. (2017), muestran que una menor funcionalización superficial reduce la estabilidad coloidal y la formación de grandes poblaciones de NC, por ende, solo sobreviven algunos núcleos estables y el resto se aglomera o precipita en el recipiente que los contiene. En la Figura 36c se observa que las NC se encuentran más dispersas, este comportamiento se podría atribuir al mayor grado de carbonización del precursor, el cual favorece la formación de estructuras aromáticas más estables y reduce la eficiencia de la fragmentación durante el proceso de PLFL. Las diferencias estructurales son significativas, particularmente si se comparan las NC producidas con biocarbón a 350 o 500 °C, las cuales tienen un gran impacto en las propiedades ópticas de las suspensiones conteniendo dichas nanoestructuras, como se verá en secciones posteriores.

4.5.2 TEM de NC-B-CM

En la Figura 37 se presentan las micrografías TEM correspondientes a las NC obtenidas de biocarbón de cáscara de mango (NC-B-CM350) tratado térmicamente a 350 °C en una escala de 20 (a), 50 (b) y 200 nm (c), mostrando una distribución relativamente homogénea de nanopartículas.

En la Figura 37a las partículas observadas presentan diámetros estimados entre 3 nm (señalado con flechas rojas) y de más de 10 nm, como se observa en modo campo claro de acuerdo con la Figura 37b (señalado con líneas azules). No hay presencia clara de láminas tipo grafeno o estructuras tubulares en las imágenes. En cambio, se aprecian partículas que podrían corresponder a CNDs u otros carbonos amorfos o semi-cristalinos (Figura 37c),

donde se logra una reducción de la agregación y una mayor uniformidad morfológica, atribuida a un equilibrio entre grado de carbonización y eficiencia de fragmentación láser[95].

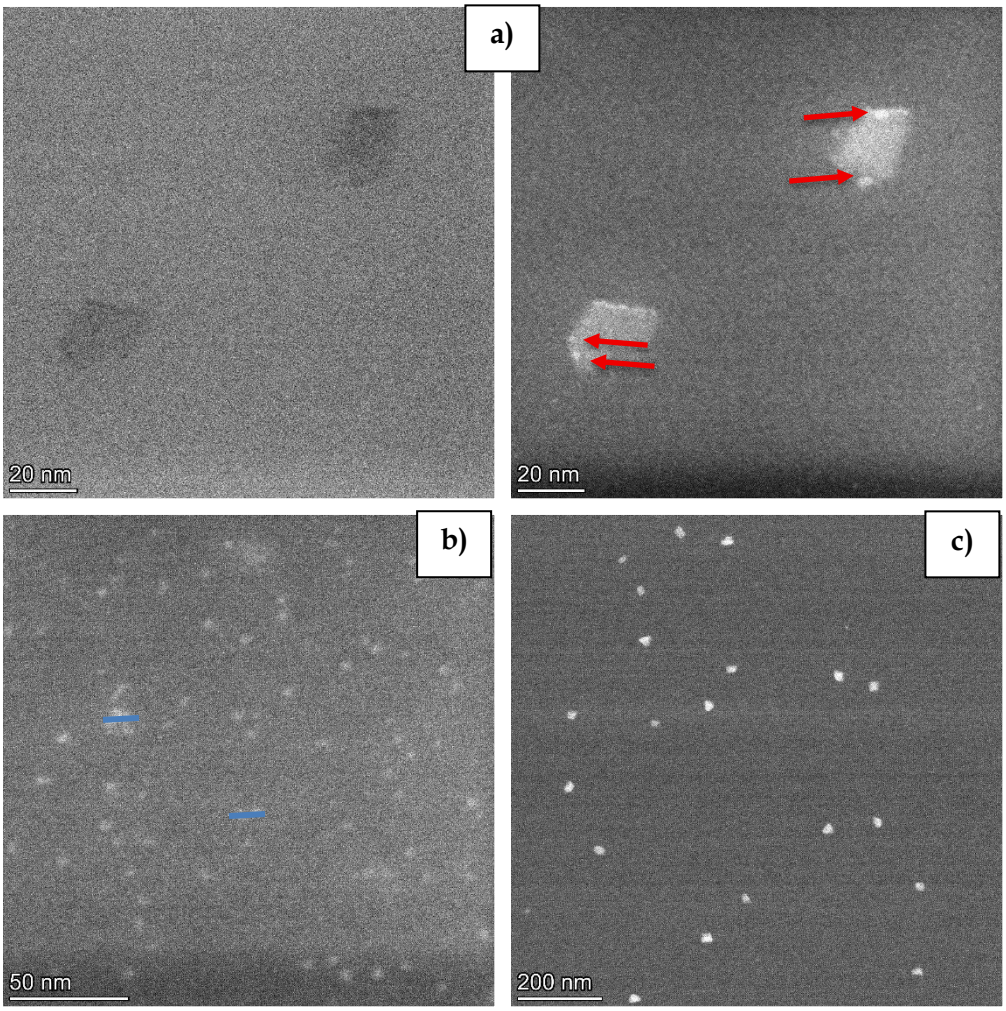


Figura 37. Micrografías TEM de NC-B-CM sintetizadas a partir de biocarbón de Cáscara de mango pirolizado a 350 °C

En la Figura 38 se presentan las micrografías de las muestras NC-B-CM a 400 °C (NC-B-CM400). En ellas se observan agregados de nanopartículas de carbono de morfologías predominantemente cuasi-esférica, aunque es posible observar estructuras amorfas (Figura 38a). De forma similar a las muestras de NC-B-A350 se observan nanopartículas individuales como puntos brillantes con tamaño aproximado de 3 nm, de acuerdo con la escala de 20 nm (flechas rojas dentro del inserto de la Figura 38a), así como aglomerados de

hasta 20 nm o más; se observa que las NC forman cadenas o cúmulos irregulares como se observa en la Figura 38b. De las micrografías, es evidente la presencia de las NC obtenidas usando cáscara de mango como precursor para la formación del biocarbón, en comparación con aquellas de alfalfa.

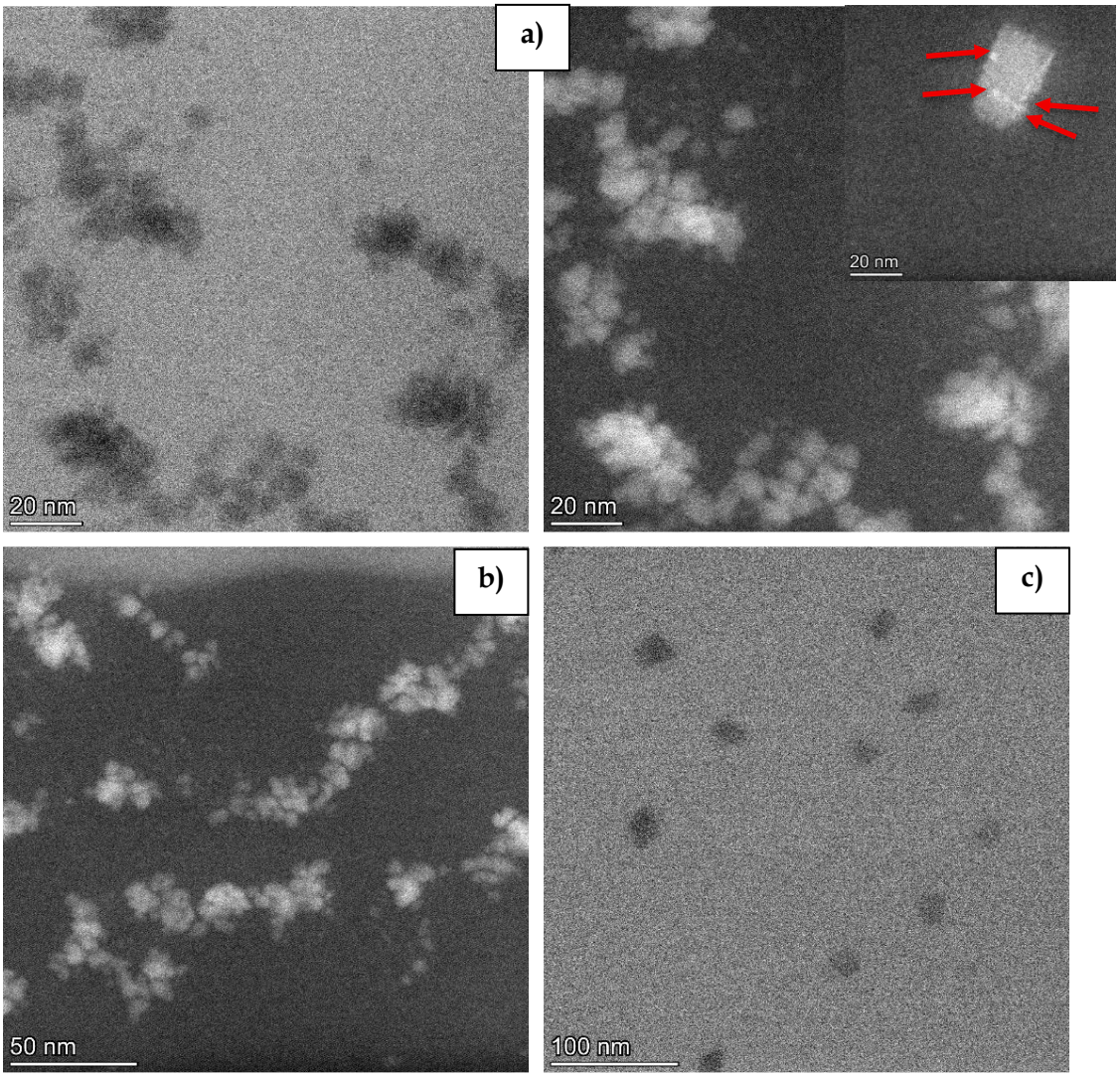


Figura 38. Micrografías TEM de NC-B-CM sintetizadas a partir de biocarbón de Cáscara de mango pirolizado a 400 °C.

La presencia de agregados y la mayor densidad de NC y dispersión de tamaños que se puede distinguir en la Figura 38b y 38c sugieren que el biocarbón precursor conserva una

estructura altamente amorfa y rica en defectos, lo que favorece la fragmentación no uniforme durante el proceso PLFL. Se ha observado previamente que en materiales carbonosos obtenidos a temperaturas relativamente bajas de pirólisis dan lugar a partículas heterogéneas con elevada densidad de bordes y grupos funcionales superficiales[31,96].

Para el caso de las micrografías TEM correspondientes a las NC-B-CM a 500 °C se observa una morfología distinta respecto a las muestras obtenidas a temperaturas menores (Figura 39). En estas imágenes se observan partículas de mayor tamaño, algunas con diámetros superiores a 50–200 nm al parecer (Figura 39a), compuestas por partículas más pequeñas, así como nanoesferas densas y agregados compactos (Figuras 39b y 39c).

Además de estas estructuras de mayor tamaño, también se observan nanopartículas individuales con dimensiones inferiores a 10 nm (Figura 39a). Estas partículas aparecen como puntos de mayor contraste electrónico en las micrografías, lo que sugiere la presencia de dominios carbonosos densos (señaladas con flechas rojas).

La presencia simultánea de nanopartículas pequeñas y agregados de mayor tamaño indica que el incremento en la temperatura de carbonización favorece la formación de estructuras carbonosas más densas y parcialmente aromatizadas en el biocarbón precursor. Durante la irradiación láser, estas regiones estructuralmente más estables pueden fragmentarse de manera menos uniforme, dando lugar a una distribución amplia de tamaños de partículas[96].

En general, todas las micrografías presentan una evolución clara en tamaño y uniformidad de las nanoestructuras conforme aumenta la temperatura de tratamiento de las biomasas, sin embargo, el incremento de temperatura no impide la obtención de NC de tamaños menores a 10 nm. El biocarbón derivado de la alfalfa produce NC bien definidas con tamaños inferiores a 5 nm, incluso a la temperatura más alta de 500 °C. Por el contrario, la cáscara de mango produce nanopartículas cuya morfología depende completamente de la temperatura de pirólisis; la temperatura más alta conduce a la formación de grandes fragmentos de biocarbón, con una abundancia mínima de NC con tamaños inferiores a 10 nm, lo que, como se analiza más adelante, afecta significativamente sus propiedades ópticas.

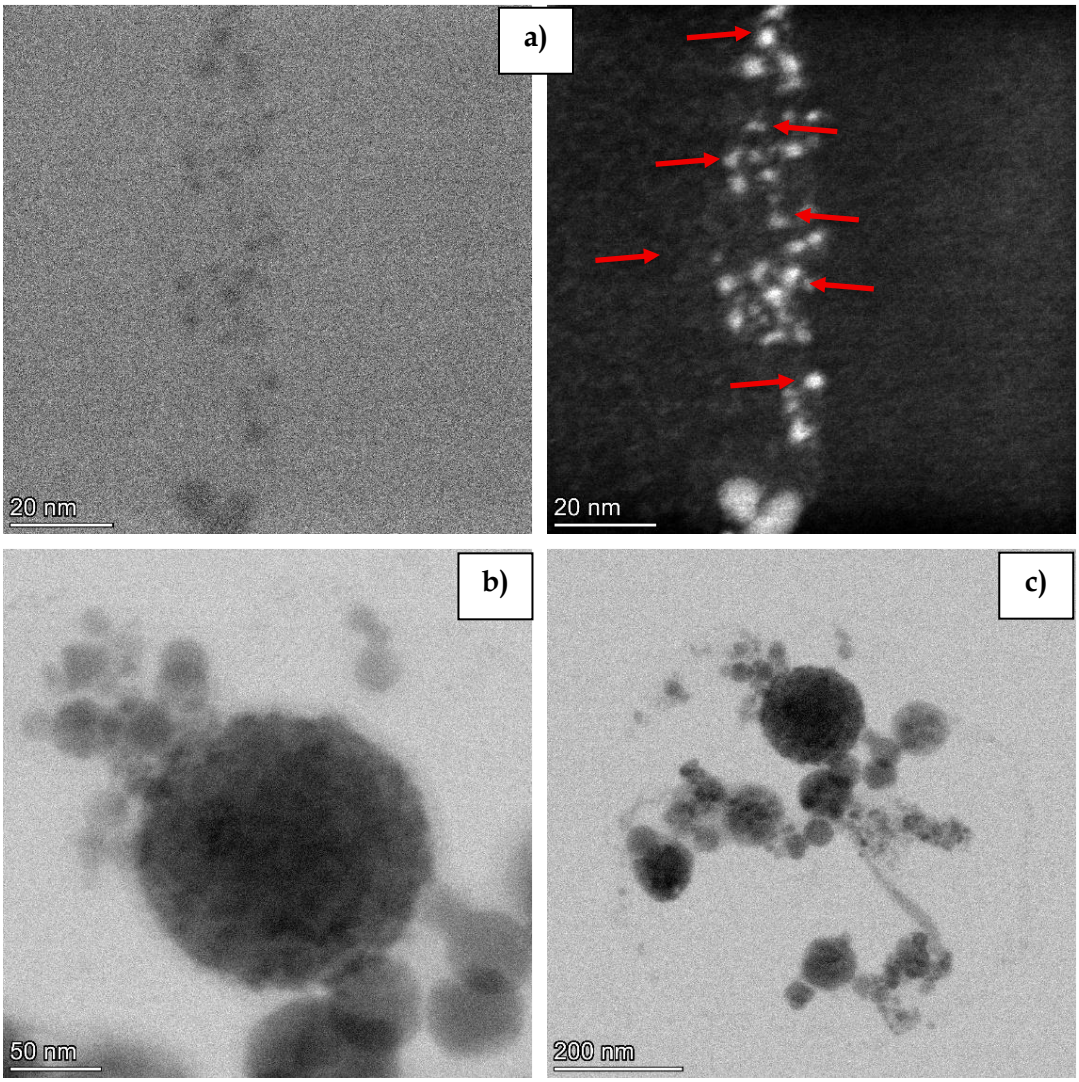


Figura 39. Micrografías TEM de NC-B-CM sintetizadas a partir de biocarbón de Cáscara de mango pirolizado a 500 °C

A temperaturas menores hay partículas más heterogéneas y posiblemente más funcionalizadas, mientras que a temperaturas altas se favorece la formación de dominios densos o esferas. Lo observado, es consistente con trabajos que reportan la producción de NC por láser en líquidos (PLAL/PLFL) y muestran que las condiciones experimentales (incluyendo energía y temperatura) controlan el tipo de nanomaterial formado[95,96].

Las diferencias observadas en la morfología y densidad de las nanoestructuras de carbono obtenidas a partir de cáscara de mango y alfalfa pueden atribuirse directamente a la composición química intrínseca de los precursores biomásicos y como esta naturaleza química influye en la obtención del tipo de biocarbón, así como la respuesta a la fragmentación por láser pulsado. Mientras que la cáscara de mango tiene un factor clave, que es, el contenido de pectina destacando con un 4.5-6.0 %, significativamente superior al de la alfalfa 1-3 %[83,86,97]; además, contiene compuestos solubles y grupos funcionales ricos en oxígeno, así como un menor contenido de lignina respecto a la alfalfa, lo que da lugar a la producción de regiones amorfas tras la carbonización. Esa mezcla puede producir tanto dominios parcialmente grafíticos como regiones con alto contenido de grupos funcionales; por ello su respuesta a la fragmentación por PLFL es moderada y altamente dependiente del grado de carbonización del biocarbón, lo que explica que, a 500 °C, se obtengan partículas de mayor tamaño, lo cual podría influir en su respuesta óptica.

La alfalfa por su parte, es una biomasa lignocelulósica relativamente homogénea, con un contenido equilibrado de celulosa, hemicelulosa y lignina, con alto contenido proteico y nitrogenado, dando lugar a una estructura más reticulada y rígida; tras la carbonización esta característica se traduce en biocarbón con mayor orden y mayor estabilidad térmica y mecánica[98], lo que permitiría una absorción uniforme de energía durante la irradiación láser y la eyección controlada de pequeños grupos de carbono sp^2 lo que da lugar a CNDs bien definidos y no aglomerados con tamaños inferiores a 5 nm[93].

4.6 Caracterización mediante XPS del biocarbón residual de la Fragmentación Láser

Con el propósito de obtener un análisis químico de las NC obtenidas de biocarbón fragmentado con pulsos láser de alfalfa y cáscara de mango se caracterizaron las muestras con espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS). Cabe mencionar que, el material analizado fue el material no fragmentado, es decir el recuperado de la sedimentación tras el proceso de fragmentación láser. Con esto, este análisis permite tener una idea aproximada de aquellos grupos funcionales presentes en las NC que se producen, que podrían diferir ligeramente con aquellas que realmente tienen los nanomateriales generados. Todos los

espectros XPS obtenidos confirmaron la presencia de carbono y oxígeno. Para describir la evolución que tienen los picos C1s y O1s, en la Figura 40 se presentan los espectros de todas las muestras, las figuras 40a, 40b y 40c muestran los espectros XPS C1s de las NC B-A tratado a 350, 400 y 500 °C, respectivamente. Las figuras 40d, 40e y 40f corresponden al pico C1s de las suspensiones de NC-B-CM obtenidas bajo las mismas condiciones de pirólisis.

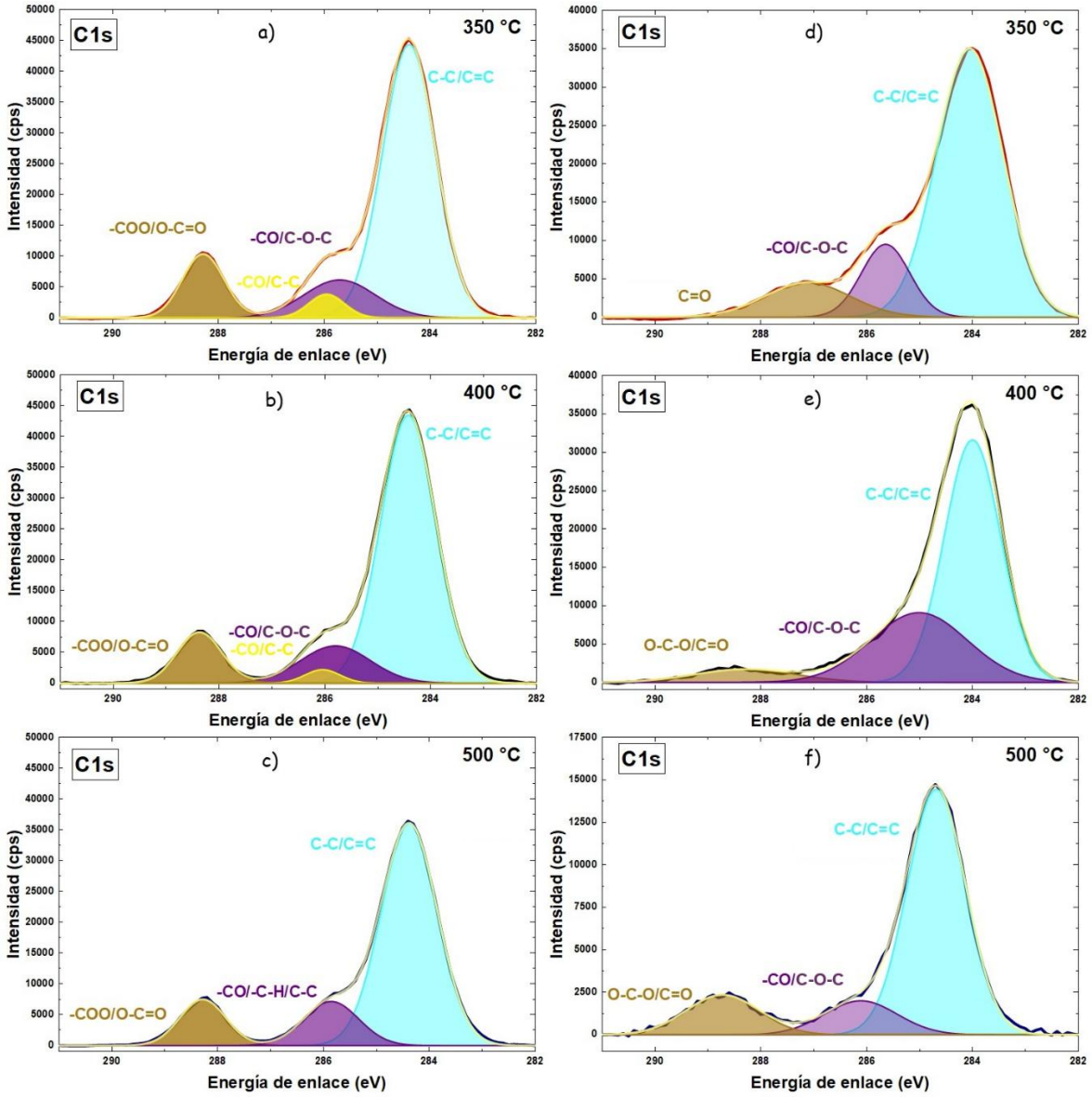


Figura 40. Picos C1s deconvolucionados en los espectros XPS de las muestras de NC-B-A tratado: a)-350, b)-400 y c)-500 °C, y los correspondientes para la cáscara de mango (NC-B-CM) a las mismas temperaturas, d), e) y f), respectivamente.

La deconvolución C1s de las NC-B-A a 350 °C (Figura 40a) revela cuatro contribuciones, todas están dominadas por un pico principal a ~284.40 eV (color cian), que se puede atribuir a enlaces C–C/C=C (sp^2)[99,100], indicando la presencia de dominios aromáticos iniciales. Además, se identificaron otros grupos funcionales como –C–O/C–O–C (285.7 eV), C–C sp^3/C-O (286.0 eV)[101] y C=O/O–C=O (288.3 eV) para el material producido a 350 °C. La amplitud del pico y la intensidad relativa de los componentes oxigenados indican una alta funcionalización superficial y una estructura poco ordenada.

Para la muestra tratada a 400 °C (Figura 40b), se confirmó la presencia de las mismas bandas que a 350 °C, con un ligero desplazamiento; a 284.4 eV C–C/C=C (sp^2)[99,100], –C–O/C–O–C (285.8 eV), C–C sp^3/C-O (286.0 eV)[101] y C=O/O–C=O (288.4 eV), el espectro presenta una ligera disminución en la intensidad del pico asociado a enlaces C–C (sp^2) localizado alrededor de 284.4 eV. La contribución correspondiente a grupos O–C=O (288.4 eV), sugiere la presencia de especies oxigenadas más complejas, mientras que la disminución relativa de señales asociadas a carbonilos (C=O) indica una posible transformación o reordenamiento de los grupos funcionales con el incremento de la temperatura[94].

Para el caso de la muestra NC-B-A obtenida a 500 °C, en la Figura 40c, se observa que la contribución a 284.4 eV con mayor intensidad y se conservaron los componentes C–C sp^3/C-O (286.0 eV) y C=O/O–C=O (288.3 eV) lo que sugiere la persistencia de especies oxigenadas más estables, sin embargo, se observa una disminución en la intensidad, lo que sugiere que las muestras se reordenan con el aumento de la temperatura y que además siguen conservando defectos.

Para las muestras derivadas de la cáscara de mango, solo se identificaron dos configuraciones adicionales de unión a cada temperatura de pirólisis, además del pico principal C=C (sp^2)/C–C (284.0 eV)[102]. En los espectro de las NC-B-CM producidas a 350 °C (Figura 40d) los componentes detectados correspondieron a C-O/C-O-C (285.6 eV) y C=O (287.1 eV)[103,104]. A 400 °C (Figura 40e), el espectro muestra contribuciones de C=C (sp^2)/C–C (284.0 eV)[102],C-O/C-O-C (285.1 eV) y C=O/O–C=O (288.3 eV)[103,104], se puede decir que, la reorganización química condujo a una reducción más marcada de la funcionalización

superficial. Finalmente, las NC-B-CM a 500 °C (Figura 40f) muestran un claro predominio del carbono sp^2 en C=C/C–C (284.6 eV)[102] con un desplazamiento, así como contribuciones C-O/C-O-C (286.1 eV) y C=O/O–C=O (288.7 eV)[103,104].

Las diferencias observadas entre las NC derivadas de biocarbón de alfalfa y cáscara de mango a las diferentes temperaturas, surgen de las composiciones bioquímicas distintas y las vías de descomposición térmica de ambos precursores. La biomasa de alfalfa contiene una proporción relativamente alta de lignina, hemicelulosa, proteínas y especies minerales, que generan un conjunto más diverso de grupos funcionales que contienen oxígeno y nitrógeno tras la pirólisis. En cambio, la cáscara de mango es más rica en celulosa, pectina, carbohidratos simples y lípidos, que se descomponen de forma más uniforme y ofrecen una distribución más estrecha de las funcionalidades superficiales[77].

A 350 °C, el biocarbón derivado de la alfalfa conserva una amplia gama de grupos oxigenados (C–O, C=O, –COO), lo que refleja la descomposición parcial de los componentes lignocelulósicos y los residuos proteicos. A esa misma temperatura, la cáscara de mango presenta menos estructuras oxigenadas, mostrando principalmente grupos C–O y O–C=O, lo cual es consistente con una degradación térmica inicial de la pectina y la celulosa[52,86]. Al aumentar la temperatura a 400 °C, la muestra de alfalfa experimenta una reorganización estructural, con la desaparición de ciertos grupos (C-O según lo identificado). Por otro lado, la muestra de cáscara de mango forma estructuras de carbono simples, como enlaces C–C sp^3 y C=C, lo que indica una transición más directa hacia dominios de carbono aromático. A 500 °C, la alfalfa retiene algunos grupos oxigenados (C–O y –COO), lo que demuestra que su compleja matriz precursora mantiene una diversidad funcional persistente incluso a temperaturas más elevadas[105]. A esta temperatura, la cáscara de mango muestra el grupo C–O–C, lo que refleja la descomposición de las estructuras de polisacáridos residuales.

Los espectros O1s presentados en la Figura 41 muestran la influencia de la temperatura de pirólisis sobre los grupos funcionales que contienen oxígeno que estarían retenidos en las NC producidas.

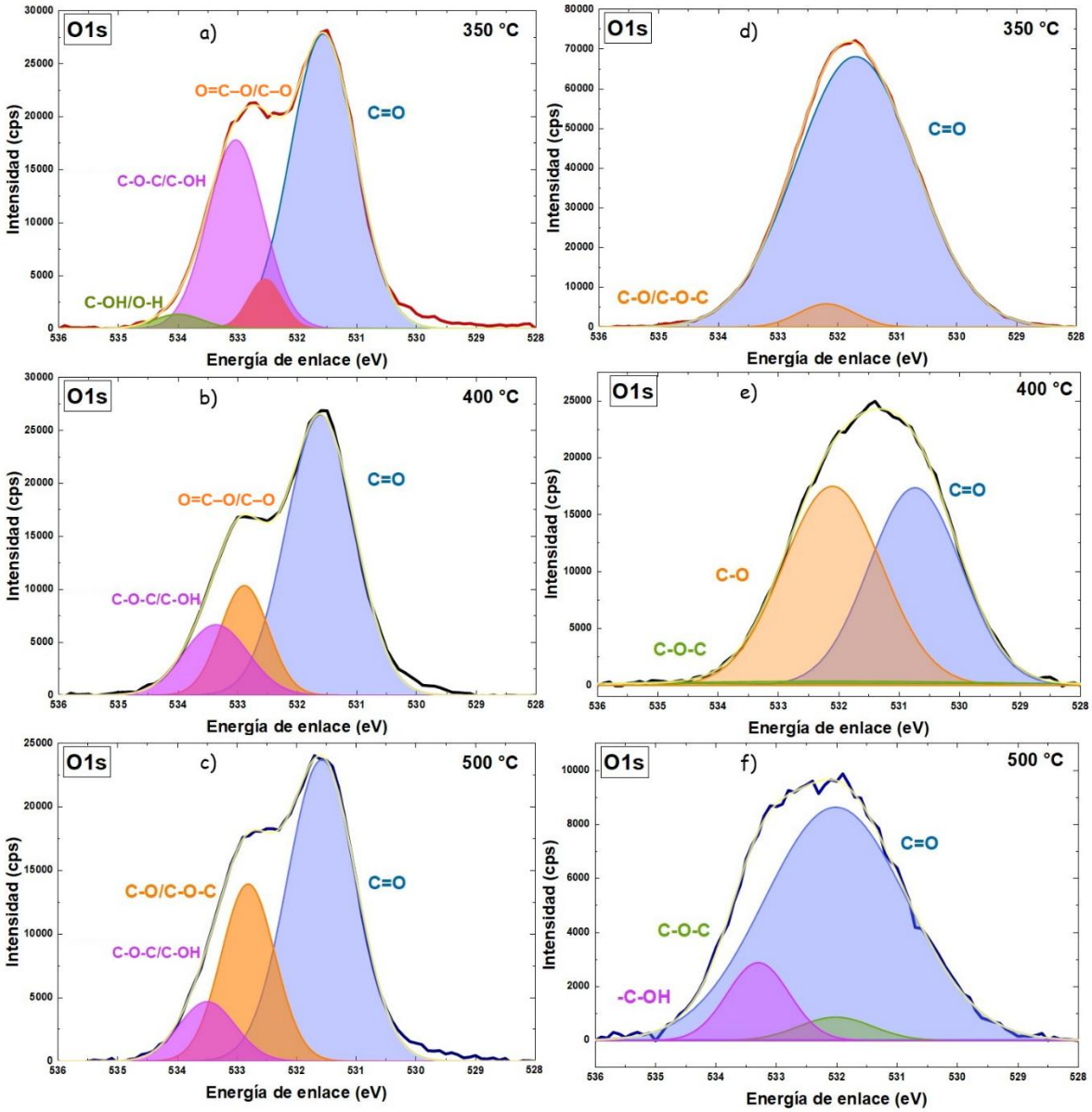


Figura 41. Picos O1s deconvolucionados en los espectros XPS de las muestras de NC-B-A tratado: a)-350, b)-400 y c)-500 °C, y los correspondientes para la cáscara de mango a las mismas temperaturas, d), e) y f), respectivamente.

Los espectros O1s para la muestra NC-B-A presentan una distribución amplia de estados químicos del oxígeno; se observa que constan de cuatro picos bien definidos con energías de unión distintas dominadas por grupos carbonilo, así como con contribuciones de grupos carboxílicos e hidroxilos. Esto confirma una superficie altamente oxidada. Por su parte, la

muestra derivada de la cáscara de mango (NC-B-CM) presenta dos bandas más amplias, con una distribución dominada por grupos carbonilo, junto con contribuciones asociadas a estructuras tipo quinona. Esto indica la presencia de sistemas conjugados parcialmente oxidados. En ambos materiales, las Figuras 41a–41c para las NC-B-A y las Figuras 41d–41f para las NC-B-CM, la intensidad global de la banda O1s disminuye a medida que aumenta la temperatura de la pirólisis, siendo la reducción más pronunciada para las NC-B-CM.

La deconvolución de la señal O1s en la Figura 41 permitió identificar configuraciones de enlace individuales. En relación con los resultados obtenidos del análisis C1s, las NC-B-A derivadas de la alfalfa mostraron una mayor variedad de grupos funcionales.

A 350 °C (Figura 41a), las NC-B-A presentaron cuatro componentes bien definidos, correspondientes a los enlaces C=O (531.6 eV), O=C–O/C–O (aproximadamente 532.5 eV), O=C–O/C–O (533.0 eV) y C-OH/–OH (534 eV)[103,106–108], que puede estar relacionado con especies oxigenadas superficialmente adsorbidas, particularmente agua. A 400 °C (Figura 41b) y 500 °C Figura 41c), solo la contribución C=O (530.7 eV) permanece, mientras que C–O (aproximadamente a 532. eV) se desplaza y se separa de C–O-C (532.12 eV), lo que podría indicar una transformación de especies con el aumento de la temperatura[109].

Para las NC-B-CM, el componente dominante O1s identificado en todas las temperaturas corresponden al grupo C=O, con la señal C–O-C (532.1 eV) manteniéndose en la muestra a 500 °C (Figura 41f) y apareciendo una especie C-OH (533.3 eV) posiblemente asignada a contribuciones de agua adsorbida. La reducción de grupos oxigenados indica descomposición térmica, mientras que la persistencia de carbonilos sugiere la estabilidad de estos grupos a temperaturas intermedias.

Los resultados descritos del XPS demuestran que el biocarbón derivado de la alfalfa (e irradiado con pulsos láser) conserva un conjunto más diverso y térmicamente resistente de especies oxigenadas, tiende a generar materiales con mayor densidad de defectos y posibles dopajes probablemente debido a su composición bioquímica más compleja. En cambio, la cáscara de mango sufre una desoxigenación más extensa a medida que aumenta la temperatura. La caracterización química de las NC mediante XPS se puede respaldar con

los resultados obtenidos en FTIR, evidenciando una clara evolución de los grupos funcionales superficiales con la temperatura de tratamiento térmico. Los espectros XPS (Figuras 40 y 41) muestran la presencia de grupos C=O, C–O y O-H, los cuales son consistentes con las bandas observadas en los espectros FTIR (Figuras 31 y 32). Con esto, es posible proponer que las NC que se obtienen son ricas en grupos funcionales, cuya densidad depende de la temperatura, por lo que puede proponerse que las NC contienen los siguientes grupos funcionales, principalmente:

- Las bandas alrededor de ~1,700 cm^{-1} corresponden a vibraciones de C=O (carbonilos).
- Las señales en ~1,200–1,300 cm^{-1} se asocian a C–O (ésteres y alcoholes).
- La región de ~3,200–3,500 cm^{-1} indica la presencia de grupos hidroxilo (–OH).

La aparición y el crecimiento de características grafíticamente C=C en ambos precursores, especialmente pronunciadas en el biocarbón derivado de la cáscara de mango, confirman que las elevadas temperaturas de pirólisis promueven el ordenamiento estructural a costa de la funcionalización superficial con impacto en sus características ópticas. La identificación de los diferentes enlaces y su correlación con los grupos funcionales identificados en IR, permite concluir que estos enlaces serían los predominantes en las nanoestructuras finales producidas, las cuales, como ya se ha mencionado en el análisis TEM, y debido a su tamaño, son considerados en el presente trabajo, como nanopuntos de carbono, por lo que, la respuesta fotoluminiscente que se describe en la siguiente sección, está estrechamente ligada a los diferentes grupos funcionales identificados hasta este punto.

Analizando la relación entre los picos C1s y O1s, podemos observar que la superficie de la cáscara de mango conserva una cantidad importante de estructuras oxigenadas características de la matriz lignocelulósica. La coincidencia entre el componente C 1s de aproximadamente 285.6-286.1 eV y el O 1s de ~532 eV proporciona evidencia consistente de especies C–O/C–OH/C–O–C.

Por otra parte, la presencia del componente C 1s alrededor de ~287-288 eV junto con el O 1s alrededor de 531.7 eV es compatible con especies de mayor estado de oxidación, particularmente C=O y/o O–C–O.

Esto es razonable para un material vegetal sometido a tratamiento térmico la hemicelulosa ya ha sufrido una degradación considerable y la celulosa se encuentra dentro de su intervalo principal de descomposición térmica. La literatura sitúa la degradación importante de la celulosa aproximadamente entre 275 y 350 °C, mientras que la lignina presenta un intervalo mucho más amplio, aproximadamente 250–600 °C[110–114].

4.7 Caracterización óptica

4.7.1 Espectroscopía de absorción UV-VIS

Las propiedades ópticas de las suspensiones acuosas de NC se analizaron mediante espectroscopía UV-Vis. Se realizaron pruebas de absorción para las NC obtenidas de biocarbón a partir de biocarbón de alfalfa y cáscara de mango a las distintas temperaturas de tratamiento (Figura 42).

En la Figura 42 para los tres casos, se puede observar que la absorción se concentra en la región visible aproximadamente entre 300-350 nm y no se observa alguna banda característica del material, simplemente hay cambio de intensidades de acuerdo con la biomasa y a la temperatura de tratamiento.

Para las muestras provenientes de biocarbón a 350 °C (Figura 42a), la absorbancia resultó ser mayor en comparación con las muestras tratadas a temperaturas más altas. Esto podría indicar una mayor densidad de defectos superficiales, grupos oxigenados y dominios aromáticos poco ordenados, los cuales generan transiciones electrónicas permitidas en el rango UV–Vis.

A 400 °C (Figura 42b), se observó una disminución moderada de la absorbancia, atribuible a la reorganización estructural del carbono y la reducción parcial de defectos. Finalmente, a 500 °C (Figura 42c), la absorbancia disminuyó significativamente en todas las muestras. Este

comportamiento sugiere que el ordenamiento estructural con el aumento de temperatura reduce la cantidad de centros electrónicos absorbentes.

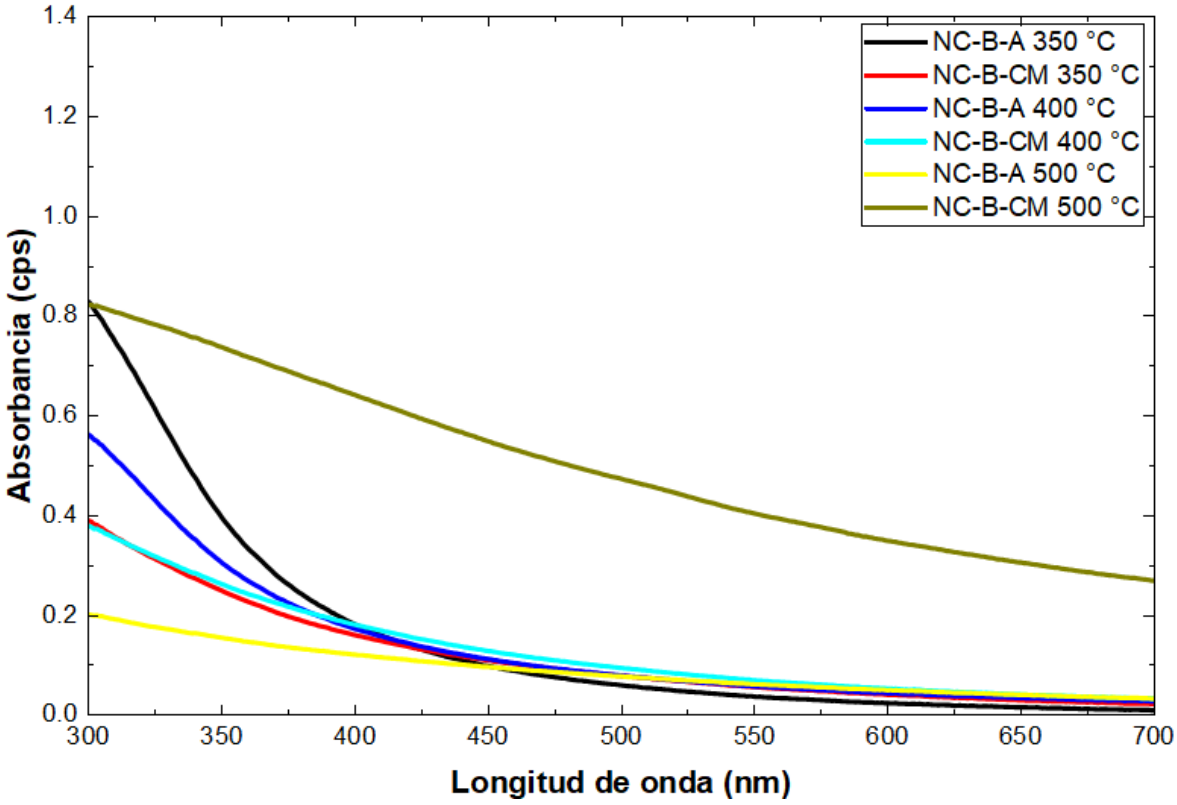


Figura 42. Espectro de absorción de las 2 diferentes NC a distintas temperaturas.

En general, para los tres casos (350 °C, 400 °C y 500 °C), las curvas muestran una mayor absorción en la región UV (300–330 nm) y una caída continua de la absorbancia hacia el visible (400–700 nm). Este comportamiento es característico de nanomateriales a base de carbono amorfos con dominios conjugados sp^2 y grupos funcionales que contienen átomos de oxígeno. La pendiente decreciente podría indicar la presencia de transiciones electrónicas $\pi - \pi^*$ (anillos aromáticos C=C) y $n - \pi^*$ (grupos C=O, C–OH)[56].

De igual forma, la intensidad de la absorbancia podría sugerir diferencias en la concentración o tamaño promedio de las nanopartículas formadas, aunque el número de NC generados en cada muestra no se reporta debido a la dificultad intrínseca de cuantificar el rendimiento de nanopartículas en procesos de fragmentación láser. Para el caso de las

muestras obtenidas a 350 °C la absorbancia más alta corresponde a NC-B-CM respecto a las de NC-B-A. El máximo en torno a 300–320 nm podría indicar transiciones $n - \pi^*$ asociadas a estructuras aromáticas pequeñas y grupos carbonílicos superficiales, de acuerdo con la literatura a esta temperatura se forman CNDs de baja grafitización[94].

4.7.2 Fotoluminiscencia en estado estacionario

Para determinar la fotoluminiscencia de las muestras, estas se excitaron con diferentes longitudes de onda, entre 240 – 370 nm, los resultados obtenidos se graficaron en Origin y se reportaron en distintas Figuras. Las Figura 43 y 44 muestra los espectros de fotoluminiscencia (PL) de las suspensiones de NC sintetizadas (denominadas a partir de ahora como carbon nanodots (CNDs), debido a la respuesta fotoluminiscente observada) mediante el proceso de fragmentación láser del biocarbón obtenido de alfalfa (B-A) pirolizado a 350 °C, a 400 °C y 500 °C (43a, 43b y 43c, respectivamente), así como el del biocarbón obtenido a partir de cáscara de mango pirolizado a 350 °C, a 400 °C y 500 °C (44a, 44b y 44c, respectivamente). Todos los espectros PL presentan emisión característica de nanomateriales basados en carbono; sin embargo, se observan diferencias notables entre las muestras. Estas variaciones reflejan la influencia del tipo precursor de biocarbón, la temperatura de pirólisis y la longitud de onda de excitación sobre las propiedades ópticas de los CNDs que se obtuvieron. La fotoluminiscencia que se analiza en este apartado es aquella generada al excitar todas las muestras de CNDs con longitudes de onda de excitación de 280, 300, 320, 340 y 370 nm.

Como diferencia central entre las muestras, la intensidad de PL es una característica notable, lo que pone de manifiesto la influencia de las características estructurales de las biomasas de origen. Las diferencias en la intensidad de PL pueden atribuirse a variaciones en la concentración de nanopuntos en suspensión acuosa. Esto, a su vez, probablemente refleja diferencias en la respuesta de fragmentación láser del biocarbón precursor. En particular, el biocarbón derivado de la alfalfa parece más susceptible a la fragmentación estructural durante el proceso de irradiación láser.

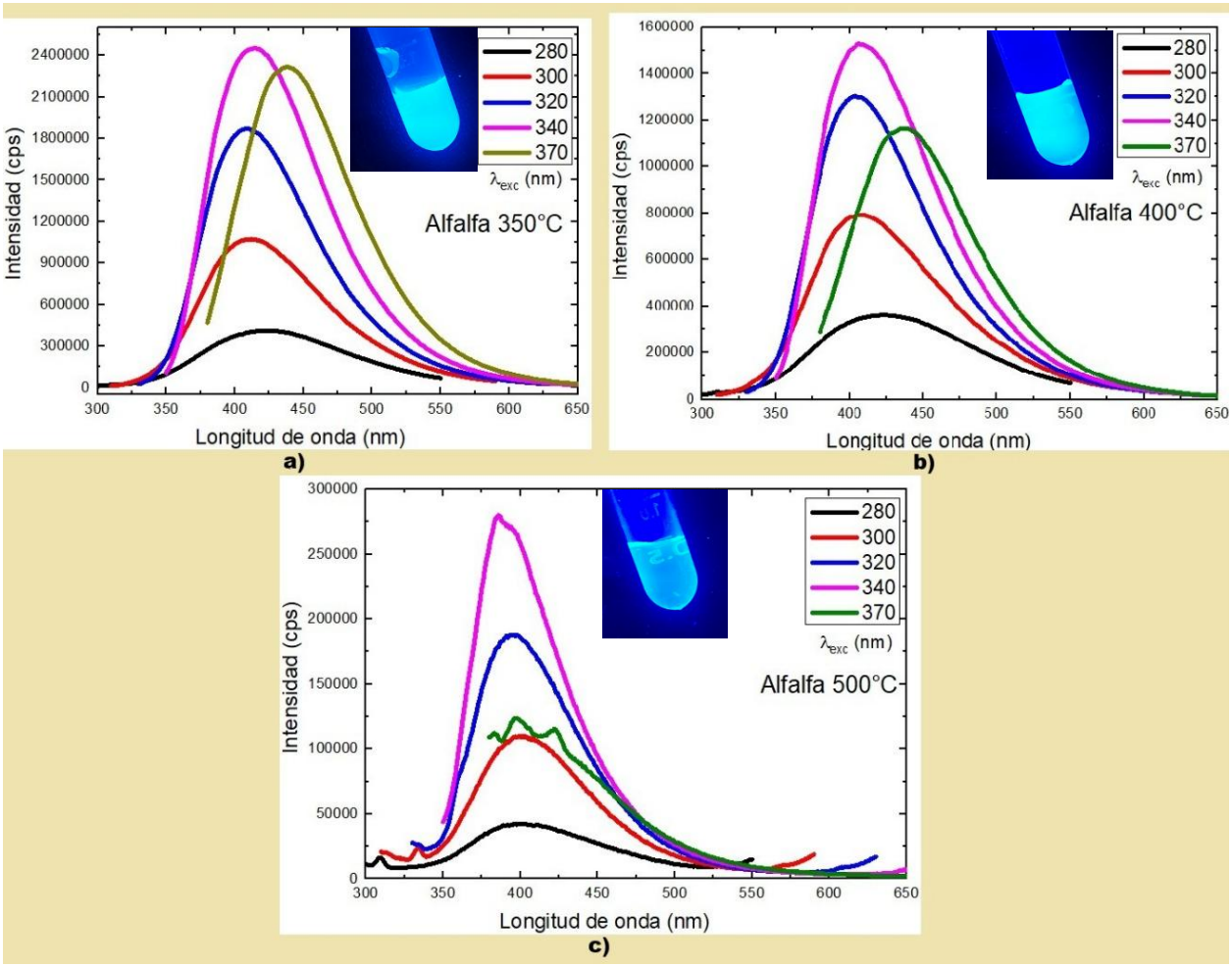


Figura 43. Espectros PL de NC obtenidos a partir de B-A: a) corresponde a las NC-B-A a 350, b) a 400 °C y c) a 500 °C respectivamente.

Para el caso de las muestras provenientes de B-A se observa que las muestras obtenidas a 350 °C (Figura 43a) tienen una emisión con mayor intensidad respecto a las otras temperaturas, esta emisión ocurre en el rango de 350–500 nm, con un máximo en ~414 nm en un orden de $1x10^6$, mientras que las NC de B-CM obtenidas a la misma temperatura produjo una disminución de la respuesta de intensidad PL de al menos el 83% (Figura 44a), con un máximo en ~422 nm. En ambos casos, 340 nm corresponde a la longitud de onda de excitación que maximiza la emisión de PL, mientras que 280 nm produce la respuesta más débil.

Además, las figuras 43b y 44b muestran que aumentar la temperatura de pirólisis del biocarbón de 350 °C a 400 °C resulta en una disminución significativa de la intensidad de PL. En los CNDs derivados de B-A, la emisión disminuye aproximadamente un 38%, mientras que los CNDs derivados de B-CM de 350 °C a 400 °C la disminución alcanza casi el 70%. Estas reducciones ponen de manifiesto además la fuerte influencia de la estructura del biocarbón y el grado de carbonización dependiente de la temperatura sobre la respuesta óptica de los nanopuntos resultantes.

De acuerdo con Nava et. al. (2025), la emisión de fotoluminiscencia del biocarbón obtenido de residuos de biomasas sintetizado con pulsos láser proviene principalmente de grupos funcionales presentes en la superficie y de estados relacionados con defectos. La cantidad de estos sitios emisores se reduce cuando se incrementa la temperatura de pirólisis, debido a que muchos grupos funcionales sufren degradación térmica. Esta tendencia es aún más notable en los espectros presentados en las Figuras 43c y 44c, que corresponden a los CNDs derivados de biocarbón sometido a un tratamiento a 500 °C, donde se evidencia una disminución significativa de la intensidad de PL. En el caso de los nanopuntos derivados de B-A, la emisión presenta una caída de casi un orden de magnitud, manteniéndose en su nivel máximo con una excitación de 340 nm, pero con corrimiento espectral hacia el azul. La fragmentación láser de B-CM pirolizado a 500 °C produce suspensiones de CNDs con PL muy débil, detectable únicamente a longitudes de onda de excitación 280, 300 y 320 nm, como se puede ver en los espectros de la Figura 44d, esta es apenas detectable, pudiéndose concluir que la intensidad disminuye casi 100 veces con respecto a la registrada para las muestras a 350 °C (Figura 44a). Estos resultados confirman que temperaturas más altas de pirólisis favorecen la formación de biocarbón con mayor grado de carbonización y con menos estados superficiales promotores de la luminiscencia, lo que conduce a una disminución significativa de su intensidad.

Si se analiza a detalle la emisión que tienen las NC-B-A a 350 °C se puede decir que para todos los espectros se observa un máximo de emisión localizado entre 410 y 430 nm, correspondiente a una emisión verde-azul característica de nanoestructuras de carbono derivadas de biomasa. Las fotografías contenidas en cada espectro de las muestras son una

imagen visual de la emisión. En el caso de las muestras derivadas de biocarbón de alfalfa, Figura 43, puede observarse una clara disminución en la intensidad de la luz emitida, incluso, en la Figura 43c, puede verse el "2.0" del contenedor que no se observa en la fotografía de la Figura 43a. Este hecho es más evidente en la fotografía de la Figura 44c, en la que prácticamente no puede visualizarse la emisión en la fotografía debido a la casi nula emisión, consistente con los espectros de emisión registrados para esta muestra, confirmando visualmente el efecto de las condiciones de obtención del biocarbón en las propiedades ópticas. Las fotografías mostradas fueron tomadas al iluminar todas las muestras con una lámpara UV con emisión centrada en 365 nm en un cuarto oscuro.

La intensidad aumenta progresivamente al incrementar la longitud de onda de excitación desde 280 hasta 340 nm. Este comportamiento sugiere una elevada densidad de estados superficiales emisores asociados a grupos funcionales que contienen oxígeno y posiblemente nitrogenados. Los resultados de XPS mostraron la presencia de algunos grupos funcionales como C–O, C=O y COOH, que son ampliamente reconocidos como centros emisores en este tipo de nanopuntos. Diversos estudios han demostrado que los grupos carbonilo, carboxilo e hidroxilo generan niveles electrónicos localizados capaces de favorecer la recombinación radiativa y aumentar la intensidad de fotoluminiscencia[29,115].

A diferencia de la muestra a 350 °C, los espectros obtenidos a 400 °C muestran que la excitación a 370 nm produce una intensidad comparable a la obtenida a 340 nm, esto sugiere una ligera modificación en la distribución energética de los estados emisores. La conservación de una emisión intensa a 400 °C indica que todavía existe una densidad importante de estados superficiales emisores. Sin embargo, la disminución de grupos hidroxilo y carboxilo observada en XPS sugiere que algunos de estos centros comienzan a desaparecer debido a procesos de deshidratación y desoxigenación.

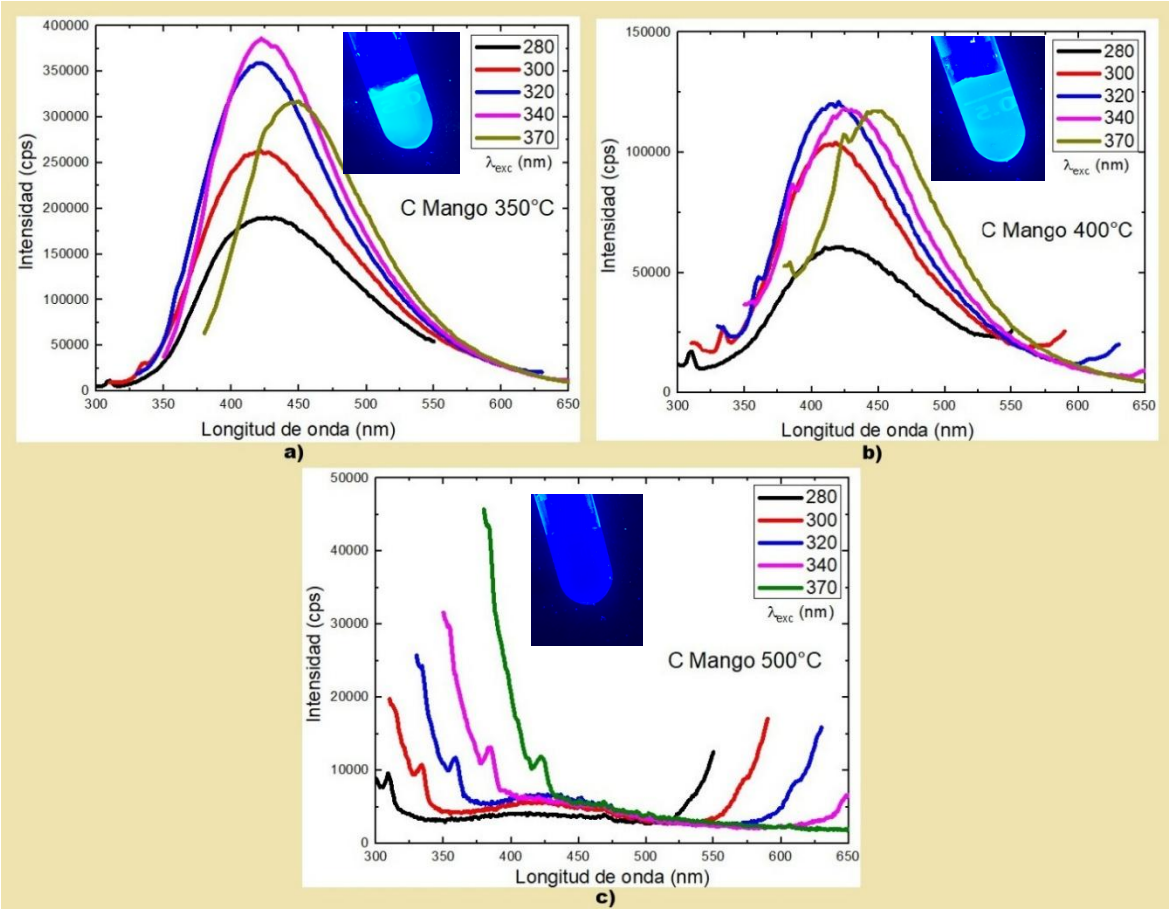


Figura 44. Espectros PL de NC obtenidos a partir de B-CM a distintas temperaturas: a) corresponde a las NC-B-CM a 350 °C, b) a 400 °C y c) a 500 °C respectivamente.

La muestra de NC-B-A obtenida a 500 °C presenta un comportamiento notablemente diferente, la intensidad máxima disminuye hasta aproximadamente 2.8×10^5 cps, lo que representa una reducción cercana al 88 % respecto a la muestra de 350 °C. Además, en la fotoluminiscencia detectada aparecen señales más ruidosas, la emisión es más estrecha y la región de emisión permanece alrededor de 390–420 nm, indicando que aún existen centros emisores; sin embargo, su concentración es mucho menor. Este comportamiento coincide perfectamente con los resultados XPS, donde a 500 °C se observa: disminución de C–O y OH. La eliminación progresiva de grupos funcionales superficiales reduce la cantidad de estados emisores disponibles. Diversos reportes han señalado que la fotoluminiscencia en CNDs está dominada por estados superficiales formados por grupos oxigenados y defectos,

y que la pérdida de estos estados conduce a una disminución drástica de la intensidad luminiscente[115].

Los espectros de fotoluminiscencia de las nanoestructuras obtenidas a partir de cáscara de mango muestran una evolución muy marcada con la temperatura de carbonización (Figura 44). En comparación con la alfalfa, las muestras de mango presentan intensidades considerablemente menores y una pérdida más rápida de sus propiedades luminiscentes al aumentar la temperatura, lo que sugiere una menor estabilidad de los estados emisores superficiales responsables de la emisión. La muestra obtenida a 350 °C (Figura 44a) presentó la mayor intensidad de emisión, alcanzando aproximadamente 3.86×10^5 cps para una longitud de excitación de 340 nm. Al incrementar la temperatura a 400 °C, la intensidad disminuyó aproximadamente un 69 %, mientras que a 500 °C la reducción fue cercana al 97 % (comportamiento ya mencionado anteriormente), observándose prácticamente la desaparición de la banda luminiscente característica.

Los máximos de emisión se localizaron principalmente entre 420 y 450 nm, región asociada a emisiones azules provenientes de estados superficiales en nanoestructuras de carbono. De acuerdo con los resultados de XPS, las muestras obtenidas a bajas temperaturas presentan una mayor concentración de grupos carbonilo, carboxilo y estructuras tipo quinona, los cuales generan niveles electrónicos localizados capaces de actuar como centros emisores. Conforme aumenta la temperatura, estos grupos disminuyen debido a procesos de desoxigenación y aromatización, incrementándose la proporción de dominios aromáticos sp^2. Como consecuencia, disminuye la densidad de estados emisores disponibles y aumenta la probabilidad de relajación no radiativa, provocando una reducción significativa de la intensidad fotoluminiscente[115,118–121]. Este comportamiento confirma que la emisión de las nanoestructuras derivadas de cáscara de mango está controlada principalmente por estados superficiales asociados a grupos funcionales que contienen oxígeno.

Si se analiza qué es lo que pasa en cómo varía la posición del máximo de emisión (λ_{em}) al modificar la longitud de onda de excitación (λ_{exc}), se obtienen gráficas de dependencia de la longitud de onda de emisión con respecto a la excitación de las muestras obtenidas, como

se muestran en las Figuras 45 y 46, para el caso de alfalfa y mango, respectivamente, esto permiten analizar tanto la dependencia espectral (excitación–emisión) como los efectos del tratamiento térmico (350 °C, 400 °C y 500 °C).

Para el caso de las NC-B-A a 350 °C, se observa un comportamiento no lineal: a medida que aumenta la λ_{exc} (280 → 370 nm), la λ_{em} tiende a disminuir hasta cierta longitud de onda y luego aumenta. Este comportamiento es característico de este tipo de CNDs y suele atribuirse a la presencia de múltiples estados emisores superficiales con diferentes energías. La excitación selectiva de estos estados produce cambios en la intensidad y, en algunos casos, ligeros desplazamientos de la longitud de onda de emisión[119,122].

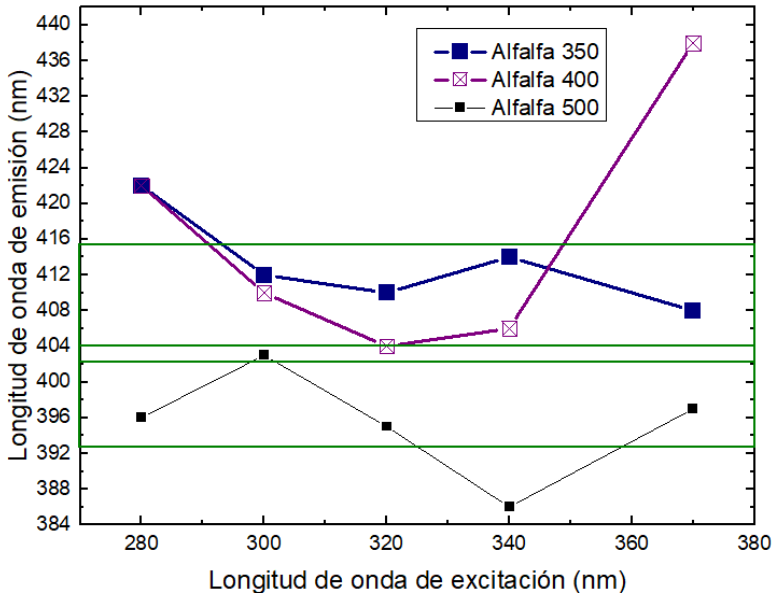


Figura 45. Dependencia de la longitud de emisión respecto a la longitud de excitación para las NC-B-A.

Las muestras tratadas a 400 °C presentan mayor estabilidad (emisiones cercanas a 410 nm), mientras que a 350 °C y 500 °C hay una mayor diferencia. La variación de λ_{em} refleja la existencia de diferentes centros emisores: dominios sp^2 de distinto tamaño y grupos funcionales (C=O, COOH, C–OH) que actúan como trampas energéticas. Los resultados de fotoluminiscencia son consistentes con los cambios químicos observados mediante XPS y FTIR, ya que a 350 °C hay mayor cantidad de grupos funcionales, los cuales disminuyen al

aumentar la temperatura. Algunos reportes establecen que los grupos carbonilo, carboxilo e hidroxilo generan estados superficiales que actúan como centros emisores, mientras que el aumento de dominios grafíticos favorece procesos no radiativos y reduce la intensidad de emisión[115,118,123].

Para el caso de las muestras de cáscara de mango NC-B-CM (Figura 46), se aprecia una tendencia ascendente: a mayor λ_{exc}, la emisión se desplaza al rojo (longitudes mayores). Esto es típico de materiales con una amplia distribución de estados electrónicos superficiales, donde distintas regiones se excitan de manera selectiva.

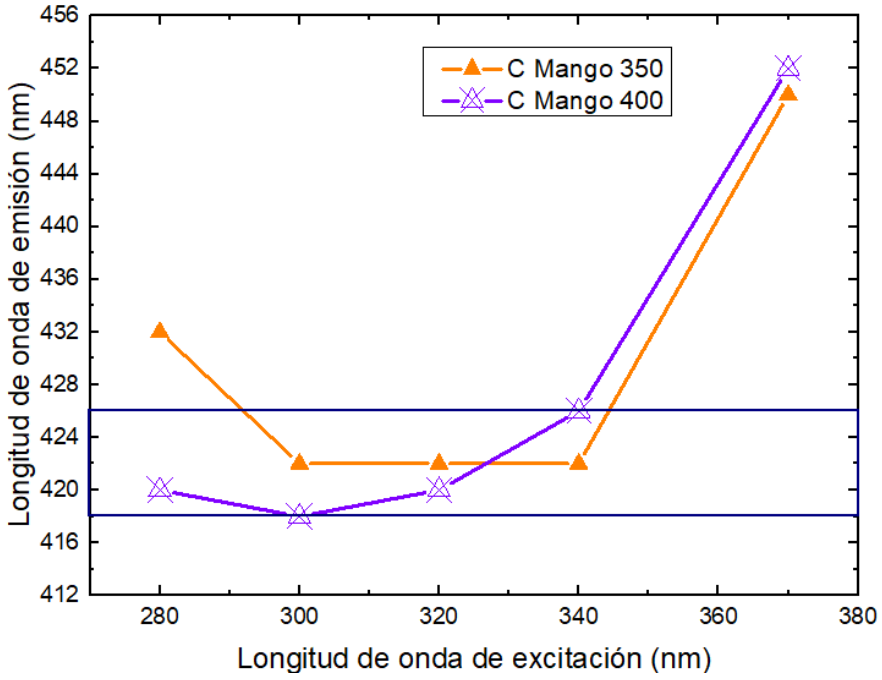


Figura 46. Dependencia de la longitud de emisión respecto a la longitud de excitación para las NC-B-CM.

La muestra de 400 °C muestra un comportamiento más regular, lo que sugiere un equilibrio entre defectos y orden estructural, mientras que no se reportan los resultados a 500 °C ya que el espectro presenta ruido y la emisión es muy débil. Un aspecto importante de los espectros es la dependencia de la emisión con la longitud de excitación. En las muestras de 350 y 400 °C, el máximo de emisión no presenta un cambia considerable con la λ_{exc}, el

desplazamiento es menor, aproximadamente 10–15 nm y la principal diferencia se observa en la intensidad. Este comportamiento sugiere que existe una población dominante de estados emisores con energías similares[124].

En general, la dependencia de la longitud de onda de emisión con respecto a la excitación confirma que las nanoestructuras producidas no son homogéneas electrónicamente; poseen múltiples centros emisores con energías diferentes. Esto es común en CNDs derivados de biomasas, y se explica mediante el modelo de emisión distribuida por estados de superficie propuesto por Zhu et al. (2015) y discutido por Lakowicz (cap. 9). La emisión, en general, entre 300 – 340 nm de excitación presenta una tendencia a lo que se denomina emisión independiente de la longitud de onda de excitación, que consiste en que, la longitud de onda de emisión máxima para diferentes longitudes de onda de excitación se registra en un intervalo similar de longitudes de onda.

La λ_{exc} que maximiza la emisión en la mayoría de los casos es a 340 nm, por ello se tomó como punto de partida para estudiar el efecto que tiene el incremento de temperatura en el biocarbón precursor de las muestras sobre la intensidad de la emisión. En la Figura 47 se observa, en resumen, cómo cambia la intensidad de la emisión respecto a la temperatura de tratamiento, los espectros de fotoluminiscencia muestran una disminución significativa de la intensidad de emisión conforme aumenta la temperatura de carbonización, siendo las muestras obtenidas a 350 °C las que presentan mayor intensidad. Esta diferencia sugiere una mayor estabilidad estructural en las nanoestructuras derivadas de alfalfa, que presenta una mayor intensidad en su emisión, para las tres temperaturas y todas las longitudes de onda de excitación analizadas.

Por otro lado, si se estudian las gráficas de PL normalizadas (Figura 48), se observa que las tres muestras presentan perfiles espectrales similares, con máximos de emisión localizados en la región de 410–425 nm. Esto sugiere que los mecanismos de emisión son comparables y están dominados por estados de superficie asociados a grupos funcionales y defectos estructurales, en concordancia con lo reportado en la literatura para puntos de carbono.

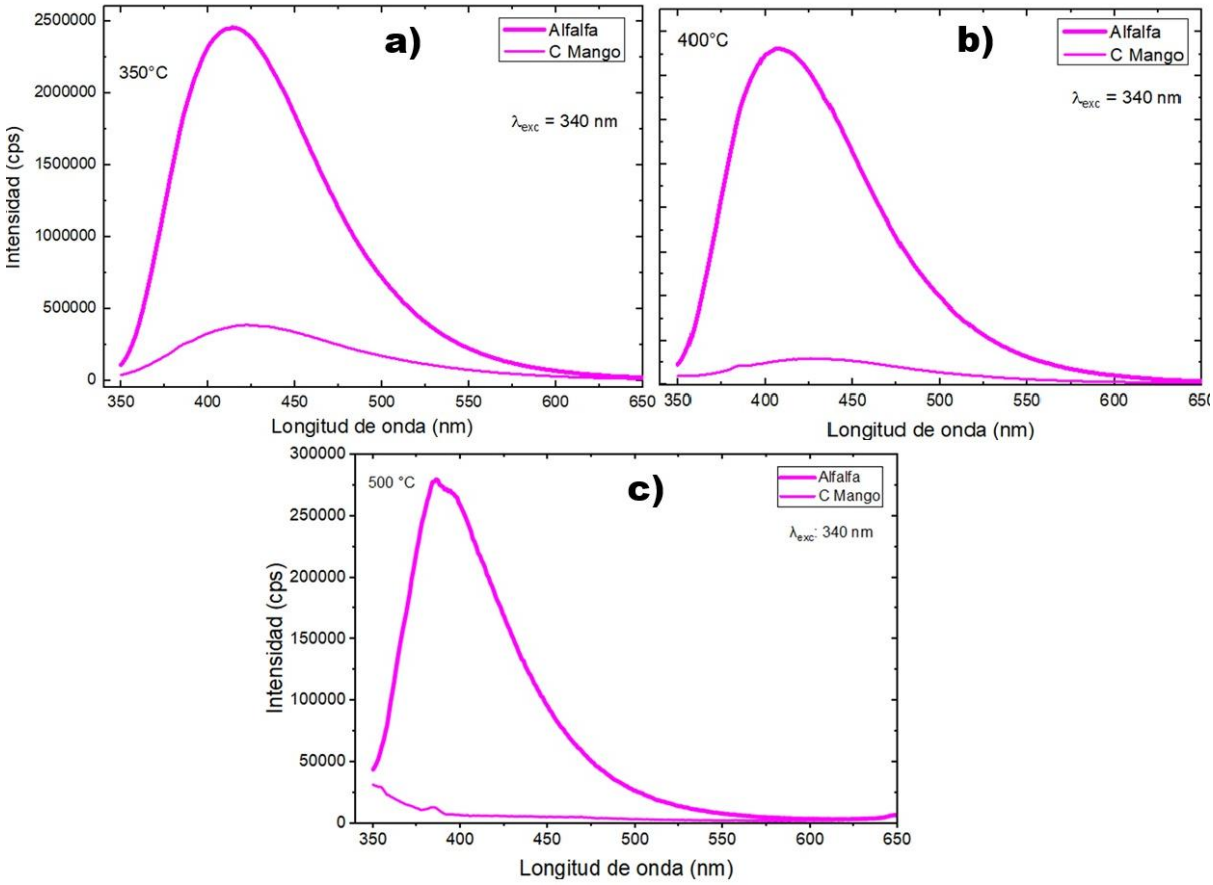


Figura 47. Efecto de la intensidad de la emisión en las NC tratadas a a) 350 °C, b) 400 °C y c) 500 °C.

Asimismo, la presencia de colas espectrales hacia mayores longitudes de onda indica una distribución de estados emisores con diferentes energías. No se consideró la normalización de las muestras obtenidas a 500 °C debido a la significativa disminución de la intensidad de fotoluminiscencia. Esta disminución de la emisión se atribuye a la pérdida de grupos funcionales superficiales y a un mayor grado de grafitización, lo que reduce la densidad de centros emisores y favorece procesos no radiativos.

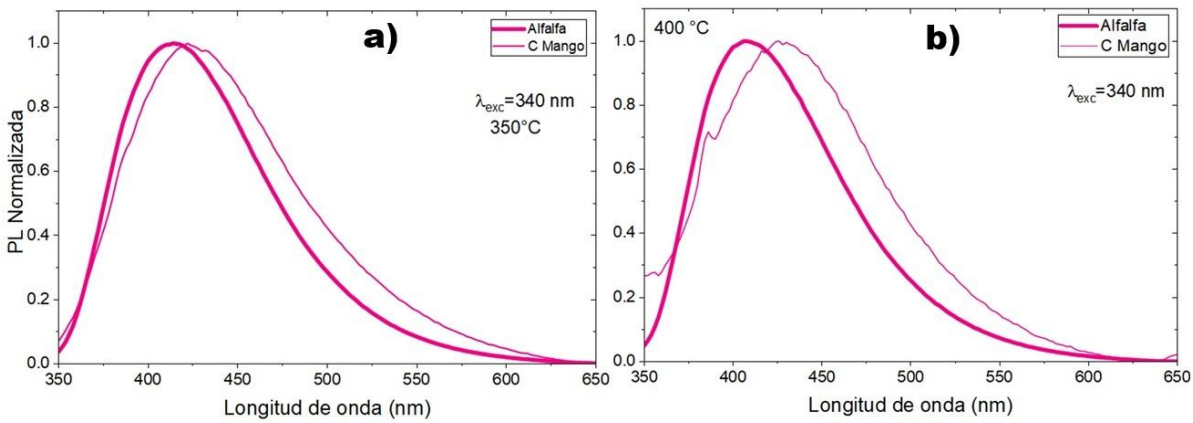


Figura 48. PL normalizada de NC obtenidas de B-A y B-CM a distintas temperaturas de tratamiento: a) 350 °C y b) 400 °C.

4.7.3 Fotoluminiscencia resuelta en el tiempo

Para profundizar más en la comprensión de la respuesta fotoluminiscente de las suspensiones de CNDs sintetizadas, se realizaron mediciones de fotoluminiscencia en tiempos resueltos (TRPL) para analizar la dinámica de emisión ultrarrápida (Figura 49). Como se discutió anteriormente, la respuesta PL se atribuye principalmente a transiciones electrónicas asociadas a grupos funcionales superficiales en los CNDs, predominantemente las partes C–O, O–C=O y –OH. Los resultados TRPL se muestran en la Figura 49, obtenida bajo excitación a 340 nm usando un pulso láser con un ancho temporal de 100 ps en el intervalo de longitud de onda de 400 a 430 nm como mapas de contorno. Las figuras 49a, 49c y 49e corresponden a las suspensiones CNDs de alfalfa sintetizadas a partir de B-A pirolizado a 350, 400 y 500 °C, respectivamente. Según la escala de color de intensidad, la máxima emisión ocurre entre 420 y 430 nm. Sin embargo, la intensidad disminuye progresivamente conforme aumenta la temperatura de tratamiento térmico, lo cual coincide con la tendencia observada en los espectros de fotoluminiscencia en estado estacionario. Cabe señalar que, para la muestra sintetizada a 500 °C, fue necesario reducir la escala de intensidad en un orden de magnitud para facilitar su visualización, evidenciando así la notable disminución en la respuesta emisiva. Las gráficas insertas corresponden a gráficas de decaimiento de la intensidad con respecto al tiempo.

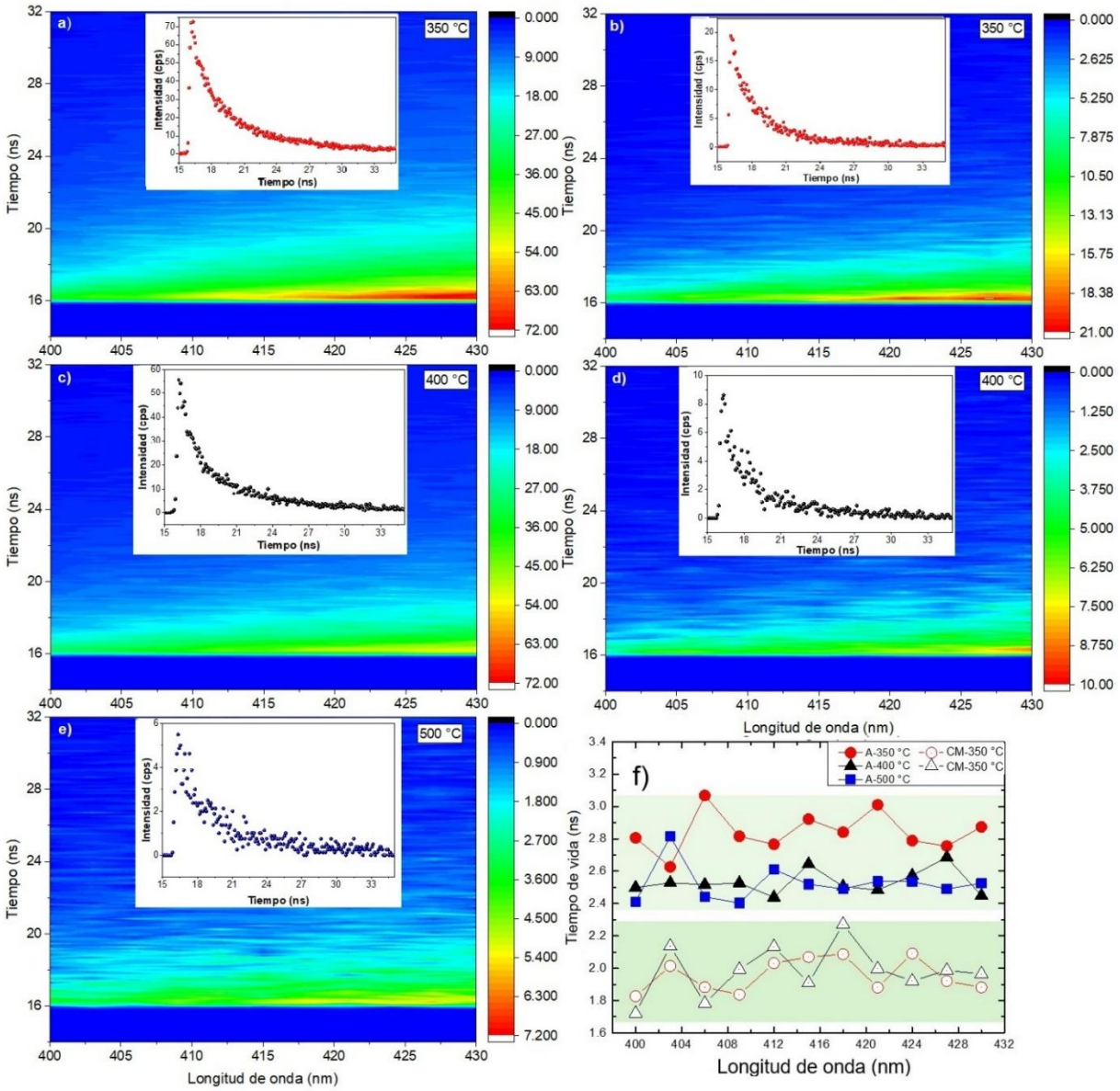


Figura 49. Análisis TRPL para suspensiones de NC-B-A obtenidas en a) 350, c) 400 y e) 500 °C bajo una λ_{exc} de 340 nm; b) y d) corresponden a las NC-B-CM a 350 y 400 °C, a 500 °C la respuesta no fue detectable. f) contiene los tiempos de retardo de las muestras a las diferentes temperaturas a las que se pirolizaron las biomasas.

Por otro lado, los CNDs obtenidos a partir de cáscara de mango presentan una respuesta significativamente más débil en comparación con las derivadas de alfalfa. Esto se refleja en

las Figuras 49b y 49d, donde las escalas de intensidad fueron ajustadas para poder apreciar la señal. En particular, la muestra tratada a 500 °C mostró intensidades por debajo del límite de detección del sistema experimental, lo que impidió su análisis mediante esta técnica. En conjunto, estos resultados son consistentes con los obtenidos mediante fotoluminiscencia estacionaria.

La vida media de fotoluminiscencia está directamente relacionada con la eficiencia de los procesos radiativos y no radiativos, por lo que constituye una herramienta complementaria a la fotoluminiscencia estacionaria. Según Mintz et al. (2019), la vida media de fotoluminiscencia representa el tiempo que los portadores de carga permanecen excitados antes de regresar al estado fundamental mediante emisión de fotones, siendo un parámetro clave para evaluar la calidad óptica de las nanoestructuras de carbono. Describiendo más a detalle, la muestra de alfalfa obtenida a 350 °C (Figura 49a) presenta una señal TRPL más intensa y un decaimiento relativamente lento, muestra un tiempo de vida promedio de 2.84 ns, identificado con puntos rojos en la Figura 49f para diferentes longitudes de onda de emisión.

Esto indica que una proporción importante de los electrones excitados logra recombinarse de forma radiativa antes de perder energía por mecanismos no radiativos. Este comportamiento coincide con los resultados de FTIR que muestra la presencia de grupos oxigenados en el biocarbón producido, así como en XPS, en donde se observan contribuciones de C–O, C=O, COOH y esto a su vez se ve reflejado en los resultados de PL estacionaria donde existe una máxima intensidad (~2.45×10^6 cps) para la muestra de 350 °C. La presencia simultánea de grupos carbonilo, hidroxilo y carboxilo genera numerosos estados superficiales emisores capaces de actuar como centros de recombinación radiativa. Diversos estudios han demostrado que los estados de superficie son una de las principales fuentes de emisión en nanopuntos de carbono y que su densidad controla tanto la intensidad como la dinámica temporal de la fluorescencia[115,117].

A 400 °C (Figura 49c) la intensidad disminuye respecto a 350 °C, pero la emisión continúa observándose en la misma región espectral. La curva de decaimiento sigue mostrando una

componente relativamente lenta, lo que indica que aún existen estados emisores eficientes. En este caso, el tiempo de vida promedio fue de 2.52 ns, identificado con los triángulos negros en la Figura 49f. Por ello, aunque la intensidad disminuye respecto a 350 °C, los CNDs derivados del biocarbón de alfalfa conserva una respuesta óptica importante.

Finalmente, a 500 °C (Figura 49e) se observa una disminución significativa tanto de la intensidad como de la persistencia temporal de la señal, la emisión se vuelve más débil y el decaimiento ocurre más rápidamente; el tiempo de vida media fue de 2.47 ns, identificado con los cuadrados azules en la Figura 49f. Este comportamiento puede asociarse a la pérdida de grupos funcionales superficiales que se ve reflejada en los espectros IR del biocarbón obtenido a 500 C (Figura 31), en la disminución de C–O y COOH observada en XPS, así como en el incremento del carbono sp^2 grafítico. Cuando predominan dominios grafíticos más ordenados y desaparecen los estados superficiales, los electrones encuentran menos centros emisores y aumenta la probabilidad de relajación no radiativa. La disminución de estados superficiales emisores con el aumento del grado de carbonización ha sido ampliamente reportada para nanoestructuras de carbono derivadas de biomasa[125].

En lo que respecta a las muestras de NC-B-CM a 350 °C (Figura 49b) presenta una intensidad menor que la observada para alfalfa, aunque mantiene una emisión detectable alrededor de 420 nm. El decaimiento es relativamente rápido en comparación con alfalfa, ya que presenta un tiempo de vida promedio de aproximadamente 1.95 ns (círculos rojos punteados en la Figura 49f). Esto sugiere una menor densidad de estados emisores eficientes, los cuales se pueden respaldar con los resultados XPS, donde se muestran principalmente grupos C=O, C–O y estructuras tipo quinona. Estas especies generan estados emisores, pero también pueden actuar como centros de absorción de electrones. En nanoestructuras de carbono se ha demostrado que la coexistencia de múltiples estados superficiales puede producir procesos competitivos de recombinación radiativa y no radiativa[115,126].

A 400 °C (Figura 49d) la intensidad disminuye notablemente, el decaimiento se vuelve más rápido y la emisión pierde persistencia temporal. Sin embargo, el tiempo de vida se mantiene en 1.95 ns aproximadamente. Podría decirse que coincide con la reducción de

grupos funcionales que contienen átomos de oxígeno observada en XPS y con la disminución de la intensidad de PL estacionaria, ya que la eliminación progresiva de grupos superficiales reduce la cantidad de estados emisores disponibles y favorece canales de relajación no radiativa[125].

Los recuadros insertados en las Figuras 49a–49e, como se ha mencionado, corresponden a los perfiles de decaimiento de la emisión registrados a 415 nm. Estas curvas revelan una relajación extremadamente rápida dentro de una ventana temporal del orden de pocos nanosegundos, poniendo en evidencia diferencias claras en los tiempos de vida entre las distintas muestras.

En la Figura 49f se resumen los tiempos de vida obtenidos mediante el ajuste de los decaimientos en diez longitudes de onda dentro del rango de 400–430 nm. Se observa que la alfalfa presenta tiempos de vida promedio mayores, las variaciones con la longitud de onda son relativamente pequeñas y que las muestras de mango presentan valores más bajos y una mayor dispersión. Los resultados indican que las nanoestructuras derivadas de alfalfa poseen estados emisores más estables y una mayor probabilidad de recombinación radiativa. La alfalfa contiene mayor cantidad de compuestos aromáticos y proteínas, favoreciendo la formación de estados superficiales estables observadas en XPS. Por el contrario, la cáscara de mango está dominada por polisacáridos y pectinas, cuyos grupos funcionales se eliminan más rápidamente durante la carbonización.

En términos generales, los CNDs derivados de alfalfa exhiben tiempos de vida más prolongados en comparación con aquellas obtenidas de cáscara de mango. La muestra sintetizada a 350 °C presenta los valores más altos, con un tiempo de vida promedio cercano a 2.84 ns y sin una dependencia clara con la longitud de onda de emisión. En contraste, las muestras tratadas a 400 y 500 °C muestran una ligera disminución en este parámetro, con valores promedio de aproximadamente 2.52 ns y 2.53 ns, respectivamente, lo que representa una reducción global cercana a 0.32 ns al incrementar la temperatura de pirólisis.

En el caso de los CNDs derivados de cáscara de mango, los tiempos de vida son consistentemente menores, con valores promedio de alrededor de 1.95 ns para ambas

temperaturas evaluadas (350 y 400 °C). Esta disminución en la vida media está directamente relacionada con la reducción en la intensidad de emisión, ya que procesos de relajación más rápidos favorecen rutas no radiativas, disminuyendo así la respuesta fotoluminiscente. Asimismo, el acortamiento de los tiempos de vida con el incremento de la temperatura puede atribuirse a la disminución en la cantidad de grupos funcionales superficiales emisores. Finalmente, las diferencias observadas entre ambas biomasas sugieren que los CNDs derivados de alfalfa poseen una mayor densidad de grupos oxigenados en su superficie, lo que favorece procesos radiativos más eficientes en comparación con las obtenidas a partir de cáscara de mango.

Capítulo 5 Conclusiones

En este trabajo se lograron sintetizar nanoestructuras de carbono de manera exitosa a través de la fragmentación láser en un medio acuoso utilizando biocarbón procedente de residuos de alfalfa, cáscara de mango y brócoli. Se obtuvieron 7 suspensiones de nanoestructuras de carbono, tres de alfalfa y cáscara de mango respectivamente y una sola a 350 °C de la muestra de brócoli. Los resultados evidenciaron que la composición química de la biomasa inicial, así como la temperatura de carbonización, tienen una influencia considerable en las características morfológicas, estructurales y ópticas de los materiales generados.

Los resultados obtenidos mediante SEM y EDS para las NC-B-A y NC-B-CM mostraron que el aumento en la temperatura de carbonización fomenta la transformación gradual de las estructuras lignocelulósicas originales hacía matrices de carbono que son más aromáticas y condensadas. En todos los casos analizados, se observó un progreso desde superficies relativamente compactas y con rasgos derivados de la biomasa a 350 °C hacia estructuras más rugosas, fragmentadas y porosas a 500 °C, lo que se asoció con la pérdida de compuestos volátiles y el incremento del grado de carbonización. Asimismo, se constató que el contenido relativo de carbono aumentaba con la temperatura en los casos de alfalfa, mientras que la cáscara de mango evidenció una reestructuración que fue acompañada por la disminución del nitrógeno y de grupos funcionales en la superficie.

Los análisis realizados por FTIR para las NC-B-A y NC-B-CM confirmaron que el incremento de la temperatura provoca una reducción progresiva de grupos hidroxilo, carbonilo, carboxilo y enlaces alifáticos, favoreciendo al mismo tiempo la formación de dominios aromáticos conjugados. Esta tendencia se corroboró con los resultados de XPS, en los que se observó un aumento relativo de enlaces C–C/C=C tipo sp^2, así como una

disminución de especies oxigenadas en la superficie conforme se incrementó la temperatura del tratamiento térmico. Los espectros de XPS también revelaron la presencia de grupos carbonilo, carboxilo, hidroxilo y especies tipo quinona (para el caso de la muestra de cáscara de mango), cuya concentración se redujo de manera significativa a temperaturas elevadas a causa de los procesos de deshidratación, descarboxilación y aromatización. En la muestra de NC-B-B a 350 °C no se realizó un estudio de XPS, sin embargo, una aproximación fue la caracterización FTIR del residuo fragmentado, en donde se presentan bandas características asociadas a grupos hidroxilo, estructuras alifáticas residuales, dominios aromáticos conjugados y grupos funcionales oxigenados superficiales. La presencia simultánea de estas señales indica que la carbonización a 350 °C y la posterior ablación láser no eliminaron completamente las funcionalidades químicas heredadas de la biomasa, sino que promovieron una reorganización parcial hacia las estructuras carbonosas.

Las propiedades ópticas determinadas a través de espectroscopía UV-Vis indicaron que las nanoestructuras derivadas de las tres biomasas presentan absorciones distintivas vinculadas a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ de estructuras aromáticas conjugadas, así como transiciones $n \rightarrow \pi^*$ asociadas a grupos oxigenados en la superficie. La reducción de la absorbancia observada al aumentar la temperatura de carbonización en las NC-B-A y NC-B-CM indicó una disminución progresiva de los defectos superficiales y los centros emisores.

Los resultados obtenidos en fotoluminiscencia evidenciaron que las muestras tratadas a 350 °C exhiben una emisión mayor entre las tres biomasas analizadas. La alfalfa presentó la mayor intensidad de emisión, alcanzando aproximadamente 2.45×10^6 cps, seguida por el brócoli con 5.97×10^5 cps y la cáscara de mango con 3.86×10^5 cps. Este comportamiento sugiere que la coexistencia de dominios aromáticos sp^2 y una alta densidad de grupos funcionales superficiales facilitan la formación de estados emisores que son responsables de la recombinación radiativa.

Para el caso de las muestras de alfalfa y cáscara de mango, la disminución gradual de la intensidad de fotoluminiscencia al aumentar la temperatura hasta 400 y 500 °C estuvo relacionada de manera directa con la pérdida de grupos funcionales que contienen oxígeno,

como se observó mediante FTIR y XPS. La reducción de centros emisores en la superficie promovió mecanismos de relajación no radiativa, resultando en una disminución notable de la respuesta en intensidad luminiscente. Este efecto fue especialmente notable en la cáscara de mango donde las intensidades experimentaron una disminución superior al 95 % a 500 °C. Estos resultados de fotoluminiscencia permitieron determinar que las nanoestructuras obtenidas pueden catalogarse como nanopuntos de carbono (CNDs). El análisis de la relación de la emisión en función de la longitud de onda de excitación reveló desplazamientos relativamente pequeños para la mayoría de las muestras, sugiriendo distribuciones energéticas bastante homogéneas de los estados emisores. Sin embargo, las variaciones detectadas a mayores longitudes de excitación ponen de manifiesto la existencia de múltiples centros emisores asociados tanto a defectos en la superficie como a dominios aromáticos de tamaños diversos.

A diferencia de las muestras de alfalfa y cáscara de mango, las nanoestructuras de carbono obtenidas a partir de brócoli presentaron propiedades fotoluminiscentes asociadas a una distribución heterogénea de estados emisores. La dependencia de la emisión con la longitud de onda de excitación, junto con las variaciones del desplazamiento espectral y del FWHM, evidenció la participación de múltiples estados electrónicos. Asimismo, los decaimientos TRPL mostraron diferentes escalas temporales de recombinación, confirmando la coexistencia de distintos centros emisores.

Los resultados de TRPL para las muestras de alfalfa y cáscara de mango validaron la relevancia de los estados superficiales en los mecanismos de emisión. Las muestras obtenidas a una temperatura de 350 °C exhibieron tiempos de vida más prolongados y distribuciones de decaimiento que favorecen los procesos radiativos, en contraste con las muestras carbonizadas a temperaturas superiores que mostraron una disminución paulatina de dichos tiempos de vida, la cual es coherente con la pérdida de grupos funcionales y el incremento de procesos de recombinación no radiativa. Por su parte, la combinación del mapa TRPL y las curvas de decaimiento evidencia que la fotoluminiscencia de los nanopuntos de carbono derivados de brócoli está gobernada principalmente por

estados superficiales y defectos asociados a grupos oxigenados, más que por un único mecanismo de confinamiento cuántico como en las demás muestras.

Al comparar la fotoluminiscencia a 350 °C entre las tres biomasas analizadas, se constató que la alfalfa generó nanoestructuras con las propiedades luminiscentes más sobresalientes, lo que puede atribuirse a su mayor concentración de lignina y grupos funcionales, los cuales podrían favorecer la creación de dominios aromáticos estables junto con defectos emisores superficiales. Por su parte, el brócoli produjo materiales con una contribución más significativa de estructuras porosas como resultado de su alto contenido de celulosa y hemicelulosa, mientras que la cáscara de mango generó nanoestructuras con una notable presencia de grupos carbonilo y compuestos fenólicos provenientes de pectinas y metabolitos secundarios característicos de este tipo de residuo vegetal.

Finalmente, se concluye que la combinación de la biomasa inicial y la temperatura de carbonización representa un parámetro crucial para regular las propiedades de las nanoestructuras de carbono obtenidas a través de la fragmentación láser. Dentro de las condiciones analizadas, la carbonización a 350 °C produjo materiales que lograron el mejor equilibrio entre el grado de carbonización, la funcionalización superficial y la respuesta fotoluminiscente, siendo particularmente relevante el rendimiento de las nanoestructuras derivadas de alfalfa. Estos resultados evidencian el potencial de los residuos agroindustriales como precursores sostenibles para la obtención de nanoestructuras de carbono con propiedades ópticas ajustables y posibles aplicaciones en bioimagen, sensores ópticos, dispositivos fotónicos y tecnologías de detección.

Apéndice

A. Biocarbón de brócoli

A 350 °C, el biocarbón presentó una estructura menos homogénea, indicando que a esta temperatura aún persisten compuestos orgánicos parcialmente carbonizados y una alta proporción de grupos funcionales. De acuerdo a la literatura, los incrementos en la temperatura de degradación térmica del biocarbón favorecen la formación de estructuras aromáticas más ordenadas y reducen la densidad de defectos superficiales[127].

B. SEM

En la Figura 50 se presentan micrografías SEM a distintos aumentos del biocarbón derivado del brócoli, en donde se observa su morfología superficial. A diferencia de un biocarbón producido a temperaturas superiores (500–700 °C), el material conserva gran parte de la arquitectura original del tejido vegetal, aunque ya presenta evidencias claras de degradación de hemicelulosa y celulosa, así como del inicio de la generación de poros. La micrografía obtenida a un aumento de 500× (Figura 50a) muestra una estructura constituida por agregados laminares de morfología irregular y superficies relativamente compactas. Se observan fracturas, pliegues y desprendimientos superficiales que podrían ser generados durante la pérdida de humedad y compuestos volátiles en la etapa inicial de carbonización. La ausencia de una red porosa sugiere que la pirólisis a 350 °C produjo una carbonización moderada, conservándose parcialmente la estructura original del tejido vegetal. Asimismo, se identifican partículas brillantes dispersas sobre la superficie, asociadas probablemente a la fracción mineral de la biomasa.

A mayor aumento (2,500×) en la Figura 50b y 50d, se observan superficies carbonosas plegadas con apariencia relativamente lisa y compacta, acompañadas por cavidades aisladas y poros poco notables distribuidos irregularmente. Se observa también la presencia de partículas brillantes dispersas sobre la matriz carbonosa, las cuales pueden atribuirse a

la concentración de especies minerales tras la degradación térmica de la materia orgánica. Por su parte, la tercera imagen (Figura 50c) muestra cavidades y poros abiertos con diámetros del orden de varios micrómetros. Estos poros presentan formas irregulares y se encuentran interconectados, la aparición de estos vacíos puede atribuirse a la liberación de compuestos volátiles (H_2O, CO_2, CO, CH_4 y compuestos orgánicos condensables) durante la pirólisis. La salida de estos productos genera espacios vacíos dentro de la matriz carbonosa y constituye el primer paso en el desarrollo de la porosidad del biocarbón[71,80].

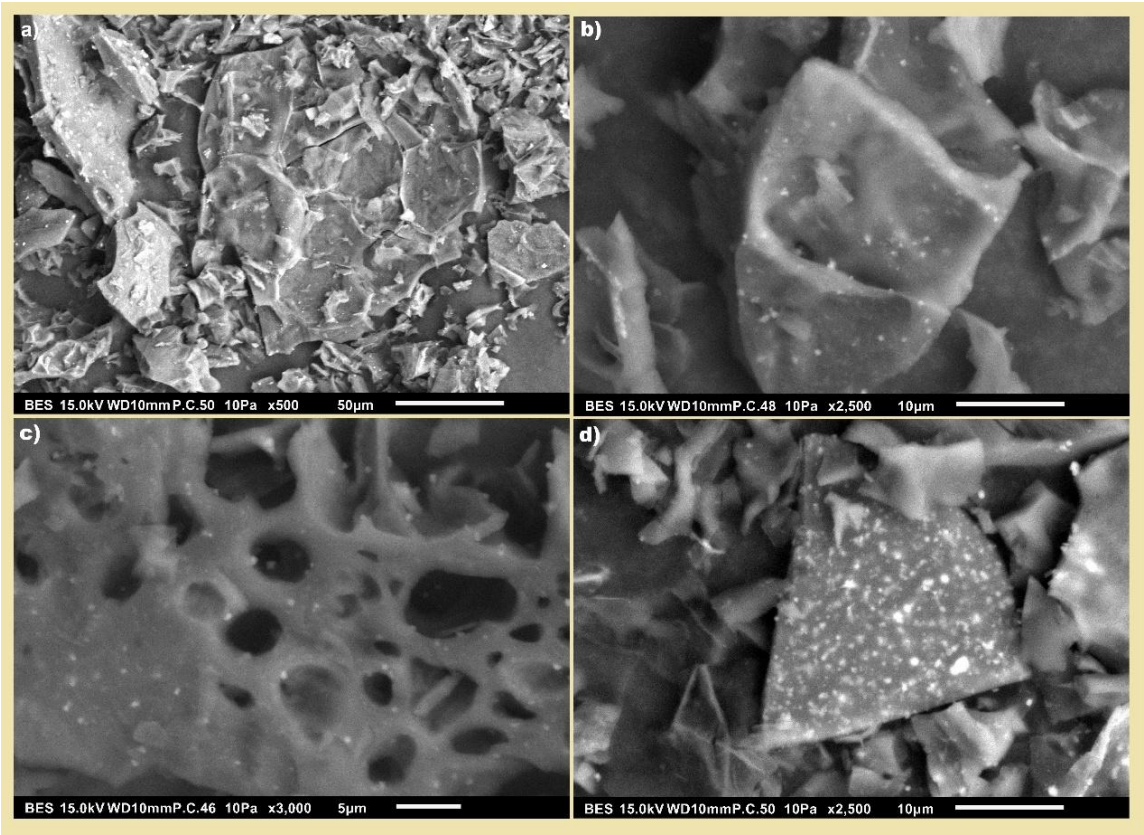


Figura 50. Micrografías del biocarbón obtenido a partir de brócoli (B-B) a 350 °C a diferentes aumentos: a) x500, b-d) x2500 y c) x3000.

La aparición de poros en la Figura 50c puede atribuirse a que cuando se utiliza la planta completa de brócoli (tallo, hojas e inflorescencias), el material de partida deja de ser homogéneo y pasa a estar constituido por tejidos vegetales con funciones y estructuras

anatómicas muy diferentes. En general, la heterogeneidad morfológica observada en las micrografías SEM puede atribuirse, en parte, al empleo de la planta completa de brócoli como materia prima, incluyendo tallo, hojas e inflorescencias; cada uno de estos tejidos presenta diferencias anatómicas y composicionales en términos de contenido de celulosa, hemicelulosa, lignina y minerales, como consecuencia, durante la pirólisis a 350 °C los distintos tejidos experimentan grados variables de degradación térmica, dando lugar a regiones compactas, estructuras laminares colapsadas y cavidades porosas conservadas de la estructura vegetal original.

C. Caracterización FT-IR

1. Biomasa.

Para el caso de la biomasa correspondiente al brócoli (Figura 51) se observan distintas señales, por ejemplo, una banda ancha en 3,272 cm^{-1}, correspondiente a estiramientos O-H, presentes en la celulosa, hemicelulosa y agua, característica común en tejidos vegetales. Las señales en 2,918 y 2,850 cm^{-1}, se asignan a vibraciones de grupos $C\text{-}H_2$ alifáticos provenientes de lípidos y componentes de membranas celulares.

Una banda en 1,738 cm^{-1} indica la presencia de grupos carbonilo asociados principalmente a pectinas y hemicelulosas, compuestos abundantes en tejidos vegetales blandos. La absorción localizada en 1,626 cm^{-1} puede atribuirse tanto a vibraciones C=C aromáticas como a flexiones del agua ligada en estructuras celulares. Destaca particularmente la banda en 1,538 cm^{-1}, correspondiente a la vibración amida II (N-H), la cual evidencia un contenido proteico significativo asociado a enzimas y proteínas estructurales del tejido vegetal. Las señales en 1,398 y 1,232 cm^{-1} se relacionan con deformaciones C-H y vibraciones C-O de lignina y carbohidratos estructurales, respectivamente. Finalmente, la intensa banda en 1,028 cm^{-1} se atribuye a vibraciones C–O–C de enlaces glucosídicos, sugiriendo la presencia predominante de polisacáridos.

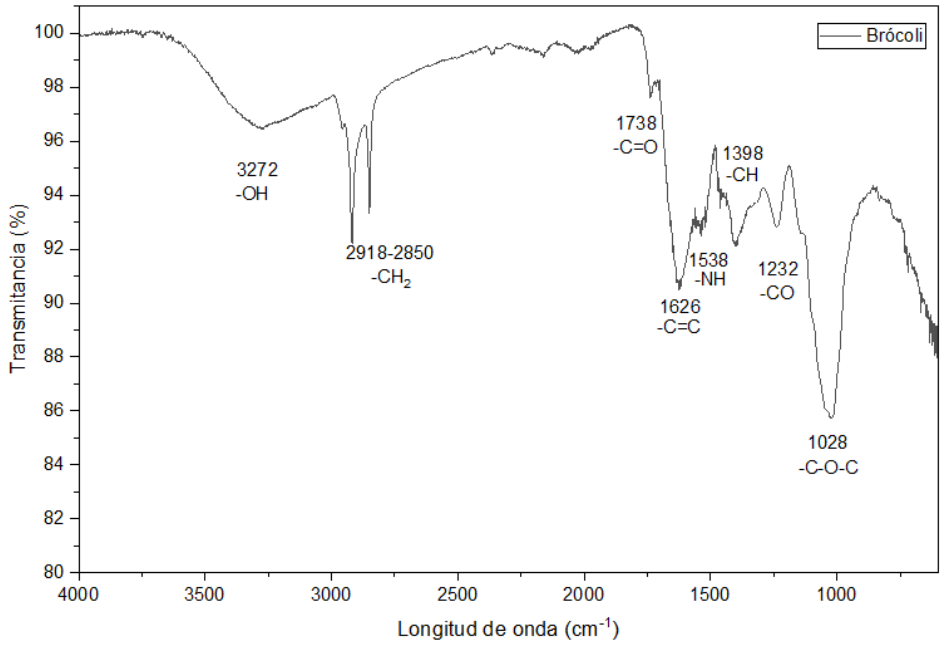


Figura 51. Espectro IR de la biomasa de Brócoli.

2. Biocarbón de brócoli obtenido a 350 °C.

Tras la carbonización a 350 °C se observan cambios significativos en la intensidad y definición de varias bandas, indicando la degradación térmica parcial de los biopolímeros (Figura 52).

La disminución de la banda ancha O–H (3,200–3,400 cm^{-1}) evidencia procesos de deshidratación y ruptura de enlaces hidroxilo, asociados a la eliminación de agua estructural y al inicio de reacciones de despolimerización de hemicelulosa. Este comportamiento coincide con lo reportado para pirólisis temprana de biomasa vegetal (Yang et al., 2007).

Las bandas C–H alifáticas (~2,920 cm^{-1}) reducen su intensidad, lo que indica la fragmentación de cadenas orgánicas y liberación de compuestos volátiles. Paralelamente, las señales de amida (~1,650 y 1,538 cm^{-1}) disminuyen notablemente, sugiriendo la degradación térmica de proteínas y grupos funcionales, fenómeno esperado entre 200 y 350 °C.

La señal alrededor de 1,398 cm^{-1} permanece visible, aunque menos intensa, sugiriendo que parte de los grupos carboxilato aún persisten debido a la estabilidad relativa de estructuras derivadas de lignina y residuos carbonosos parcialmente oxidados.

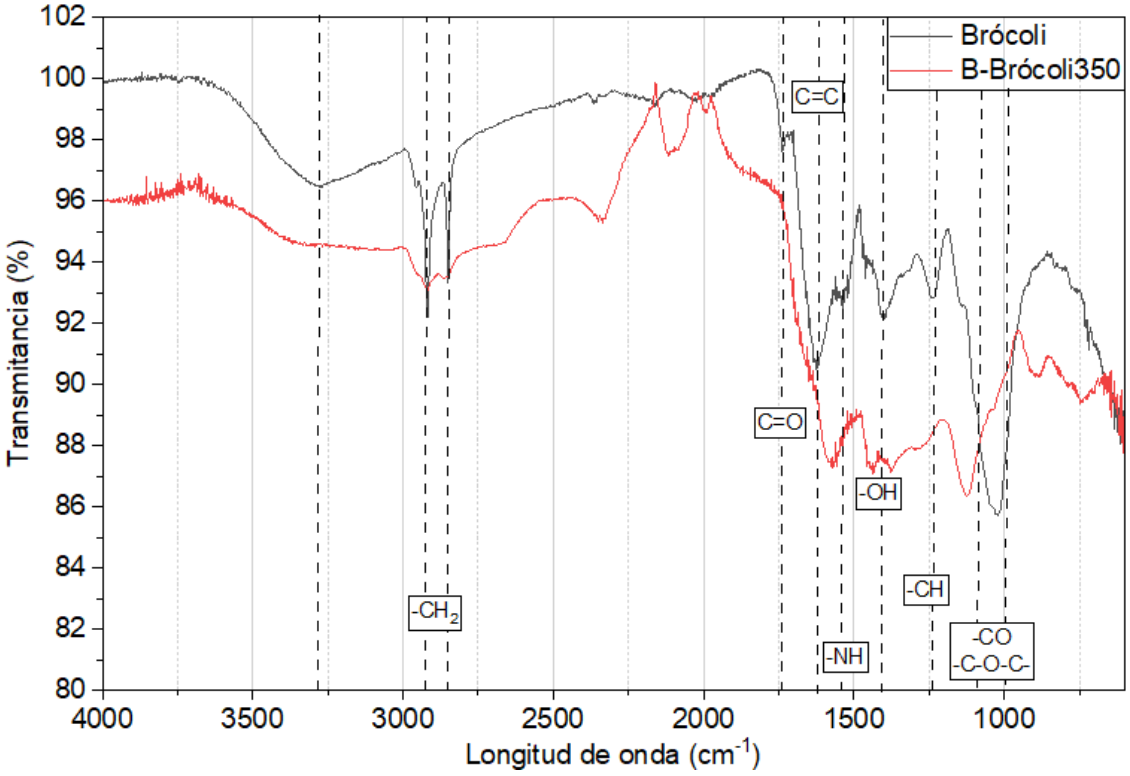


Figura 52. Espectro IR de la biomasa y del biocarbón obtenido a partir de brócoli a 350 y 500 °C.

En la región 1,000–1,200 cm^{-1} se observa una reducción general de intensidad, indicando la ruptura progresiva de enlaces glucosídicos y la descomposición de celulosa y hemicelulosa. Este proceso marca la transición de una estructura biopolimérica hacia un material carbonoso inicial.

3. Biocarbón ablacionado residual de brócoli a 350 °C.

Para tener una aproximación del tipo de grupos funcionalizados que pueden unirse a la superficie de los CNDs producidos, se realizó un análisis IR del biocarbón ablacionado residual, lo que refleja una idea de la composición química de los nanopuntos de carbono.

En comparación con la biomasa original, se observa una reducción importante de grupos oxigenados y una mayor contribución de estructuras carbonosas aromáticas y defectos superficiales. En la Figura 53, se identificaron al menos tres vibraciones; las bandas de absorción observadas a 2,918 cm^{-1} y 2,854 cm^{-1} se asignan a las vibraciones de estiramiento asimétricas y simétricas de los enlaces C–H alifáticos, respectivamente, que provienen principalmente de grupos C–H y CH_2, asociados a la celulosa o a los ácidos grasos[128]. La banda de absorción poco intensa centrada alrededor de 3,320 cm^{-1}, de forma similar al caso de las otras dos biomasas, se atribuye a las vibraciones de estiramiento O–H de los grupos hidroxilo, que se encuentran abundantemente en la celulosa, la hemicelulosa y la lignina, componentes principales de diversos materiales orgánicos, como el brócoli. La persistencia de esta señal indica que el material conserva grupos oxigenados superficiales incluso después de la carbonización y la ablación láser. Estos grupos suelen localizarse en los bordes de los dominios aromáticos y constituyen sitios activos para procesos de transferencia electrónica y emisión fotoluminiscente. Según Li et al. (2012), los grupos O–H son una de los grupos funcionales más comunes en materiales carbonosos derivados de biomasa y contribuyen significativamente a la formación de estados superficiales emisores[129]. La intensidad moderada de esta banda sugiere una reducción respecto a la biomasa original, lo que es consistente con procesos de deshidratación y condensación aromática ocurridos durante la pirólisis.

Las bandas observadas a 2,330 y 2,114 cm^{-1} requieren una interpretación cuidadosa. La señal cercana a 2,330 cm^{-1} se atribuye principalmente a la absorción del CO_2 atmosférico presente durante la adquisición del espectro FTIR. Por otra parte, la banda alrededor de 2,115 cm^{-1} podría relacionarse con vibraciones de especies altamente insaturadas, tales como enlaces C≡N, cadenas carbonosas tipo cumuleno o defectos ricos en carbono *sp* generados durante la carbonización y la ablación láser[105,127]. Sin embargo, debido a la baja intensidad de la señal y a la ausencia de evidencias complementarias, esta asignación se considera tentativa.

La región de baja frecuencia del espectro infrarrojo constituye la región de huella dactilar de los materiales orgánicos. En este intervalo, se identificaron varias bandas de asociadas con modos vibracionales de diferentes grupos funcionales. Las bandas ubicadas en 1,574,

1,371 y 1,122 cm^{-1} se atribuyen a vibraciones de los grupos C=C, C–N y C–O, respectivamente, mientras que las observadas en 1,435, 885 y 743 cm^{-1} se asignan a modos vibracionales relacionados con C–. La identificación de estos grupos funcionales a partir de los espectros IR proporciona una estimación de las funcionalidades químicas presentes en la superficie de las nanopartículas de carbono producidas. Cabe destacar que estudios previos han demostrado que los nanopuntos de carbono derivados de cáscaras de aguacate y naranja o residuos de café usado conservan grupos funcionales como C=C, C–O y C–H[93]. Estas funcionalidades coinciden con las identificadas mediante el análisis IR del biocarbón residual ablacionado por láser, tal como se describe en este trabajo, por lo que dan una aproximación de los grupos funcionales que contendrían los CNDs producidos.

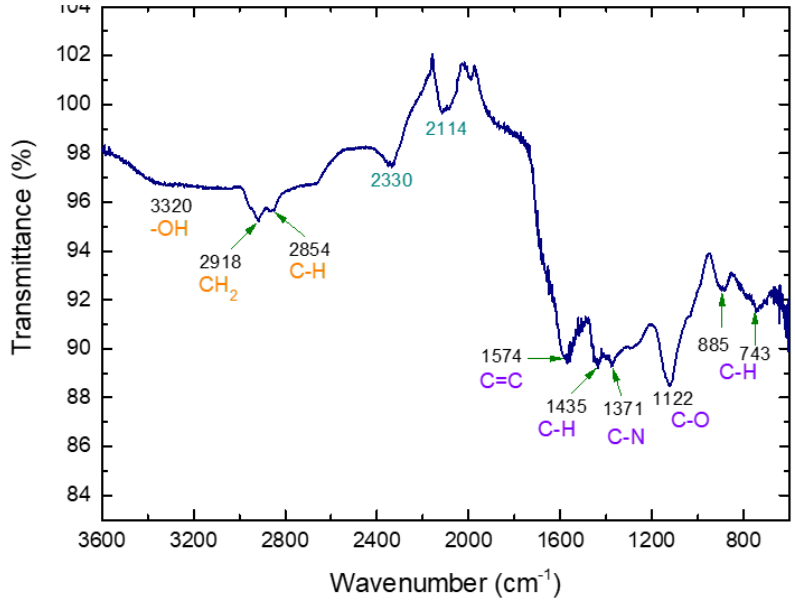


Figura 53. Espectro IR del biocarbón residual tras el proceso de fragmentación láser pulsada.

Los grupos funcionales identificados permiten clasificar las nanopartículas de carbono producidas como nanopuntos de carbono bien definidos. Si bien el tamaño por sí solo podría justificar su clasificación en cualquiera de las dos categorías, se puede establecer una distinción más precisa en función de sus características estructurales y superficiales. En el presente caso, las nanopartículas de carbono presentan grupos funcionales que contienen oxígeno y nitrógeno en su superficie, los cuales se heredan en gran medida del precursor de

biomasa original, como se ha descrito comúnmente para los nanopuntos de carbono derivados de biocarbón. Esta funcionalización superficial, junto con la ausencia de franjas reticulares claras asociadas a dominios cristalinos bien definidos en las micrografías TEM, sugiere que sus propiedades ópticas y electrónicas deben estar predominantemente regidas por estados superficiales, en lugar de por efectos de confinamiento cuántico. Por lo tanto, las nanopartículas sintetizadas se clasifican más apropiadamente como nanopuntos de carbono que como puntos cuánticos de carbono o simplemente nanopartículas de carbono.

D. Obtención de NC mediante fragmentación láser pulsado en medio liquido (PLFL)

Una vez obtenido el biocarbón, se llevó a cabo la fragmentación láser, en donde se preparó una suspensión acuosa. Visualmente, la dispersión mostró un cambio apreciable en su tonalidad respecto a la suspensión inicial. Respecto al color de la suspensión, se observa que presenta un color café oscuro (Figura 54).

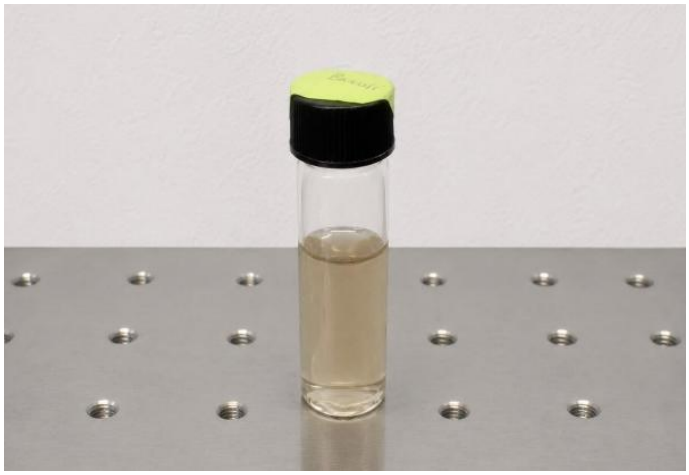


Figura 54. Suspensión de NC-B-B a 350 °C.

De acuerdo con Csatári, G., et al. (2022) y Deng, W., et al. (2023) para este caso podría atribuirse a que la combinación de un alto número de defectos emisivos y abundantes grupos oxigenados, aumentan la estabilidad coloidal y la fragmentación eficiente que produce muchos CNDs resulta en una suspensión de mayor absorbancia (más oscura).

E. TEM de NC-B-B

Tras la exposición a la irradiación de láser pulsado, se promueve el calentamiento, la ablación y la fragmentación rápida de la superficie del biocarbón. Como resultado, se generan especies de carbono a nanoescala, como se evidencia en las micrografías TEM de la Figura 55. Estas imágenes revelan la formación de pequeñas nanopartículas con diámetros inferiores a 10 nm, varias de las cuales están resaltadas con flechas blancas, lo que confirma la conversión del biocarbón a granel en nanomateriales a base de carbono mediante láser.

Las partículas señaladas por las flechas blancas presentan una morfología aproximadamente esférica y un tamaño nanométrico relativamente uniforme. La ausencia de agregados indica una buena dispersión de las nanoestructuras después del proceso de fragmentación láser. Además, el contraste relativamente difuso observado alrededor de algunas partículas sugiere la presencia de regiones de carbono amorfo u hojas carbonosas ultradelgadas que actúan como soporte para los nanodominios[130,131].

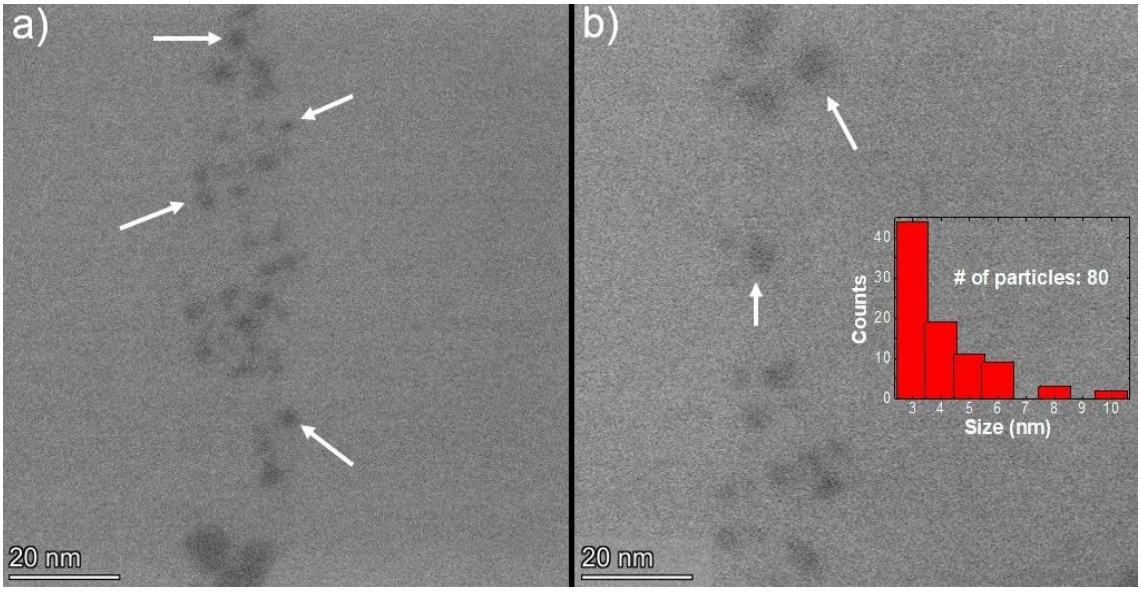


Figura 55. Micrografías TEM de NC-B-B sintetizadas a partir de biocarbón de brócoli pirolizado a 350 °C.

En la Figura 55b se observan nuevamente estas nanopartículas dispersas con morfología predominantemente cuasi-esférica. El histograma inserto indica que se analizaron aproximadamente 80 partículas y que la mayor parte presenta diámetros entre 3 y 5 nm, con una distribución centrada alrededor de 3–4 nm y una pequeña fracción de partículas mayores que alcanzan aproximadamente 8–10 nm. Esta distribución se respalda con la definición generalmente aceptada de "carbon dots" o nanopuntos de carbono (CNDs, como ya se ha descrito en secciones anteriores), cuyo tamaño suele ser inferior a 10 nm[130,132]. Además, la estrecha distribución de tamaños indica que el proceso de fragmentación láser produjo una reducción eficiente de tamaño y limitó la formación de agregados grandes.

La baja tendencia a la aglomeración observada también sugiere la presencia de grupos funcionales superficiales oxigenados que estabilizan las partículas. Estos resultados concuerdan con la información obtenida mediante FTIR, donde la presencia de grupos hidroxilo, carbonilo y carboxilo indica que la superficie de las nanopartículas conserva funcionalidades químicas derivadas de la biomasa original.

F. Absorbancia

Los resultados de absorción óptica se muestran en el siguiente espectro de absorción UV-Vis (Figura 56) de las NC-B-B obtenidas a partir de biocarbón proveniente de brócoli obtenido a 350 °C. La curva de absorción muestra que la absorbancia aumenta considerablemente en la región UV (300–330 nm) y una caída continua de la absorbancia hacia el visible (400–700 nm).

Este comportamiento, es característico de nanocarbones amorfos con dominios conjugados sp^2 y grupos funcionales con átomos de oxígeno, tal como lo describen Lakowicz (2006) y Zhu et al. (2015). La pendiente decreciente puede indicar la presencia de transiciones electrónicas π–π* (anillos aromáticos de carbono sp^2) y n–π* que se originan en grupos funcionales ricos en oxígeno (C=O, C–OH, COOH).

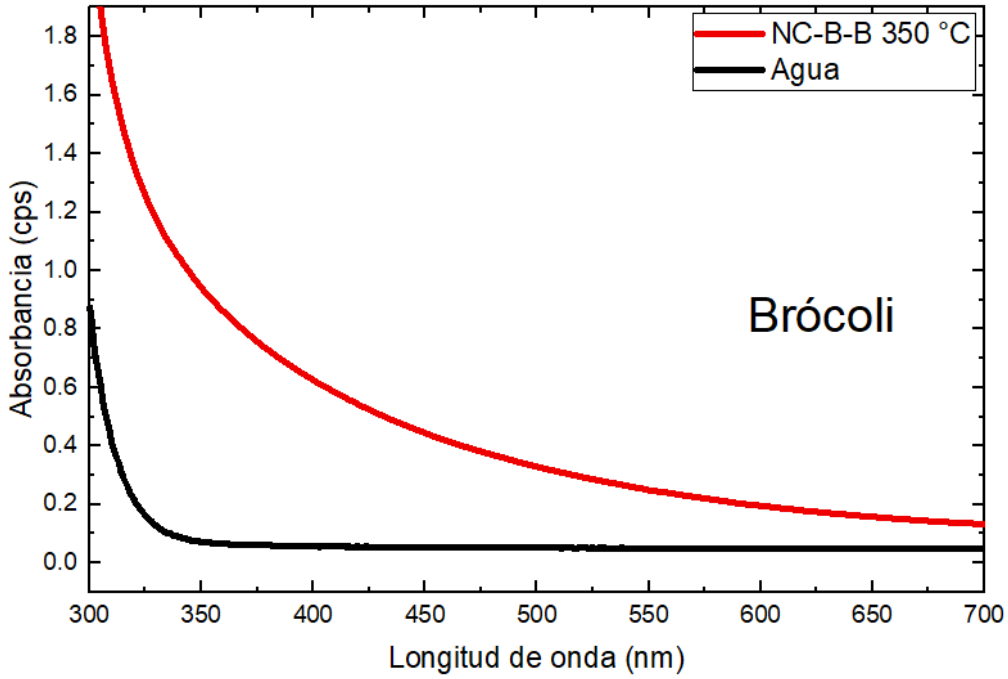


Figura 56. Espectro de absorción de las NCB-B a 350 °C.

A 350 °C de temperatura se forman nanopuntos de carbono de baja grafitización, en donde, ambos tipos de transiciones contribuyen a la absorción de luz; sin embargo, los estados superficiales derivados de las transiciones n→π* desempeñan un papel fundamental en la generación de la fotoluminiscencia.

G. Fotoluminiscencia en estado estacionario

La Figura 57 muestra los espectros de fotoluminiscencia (PL) en estado estacionario de la suspensión en agua de los CNDs derivados del biocarbón de brócoli. Los espectros de emisión de la suspensión de nanopartículas se registraron bajo diferentes longitudes de onda de excitación (240-400 nm). Entre las excitaciones analizadas, 340 nm produjo la intensidad máxima de PL, como lo demuestra el espectro azul claro en la Figura 57, mientras que la excitación a 240 nm produjo la menor intensidad de emisión que se observa en el espectro de color negro. Para todos los casos se observa una banda de emisión amplia localizada principalmente entre 350 y 550 nm (dependiendo de la longitud de onda de excitación), característica de nanopuntos de carbono sintetizados a partir de biomasa. Este

comportamiento fotoluminiscente es característico de los nanomateriales basados en carbono y se asocia comúnmente con transiciones electrónicas que ocurren dentro de la región ultravioleta, lo que produce emisiones en el rango visible violeta-azul-verde.

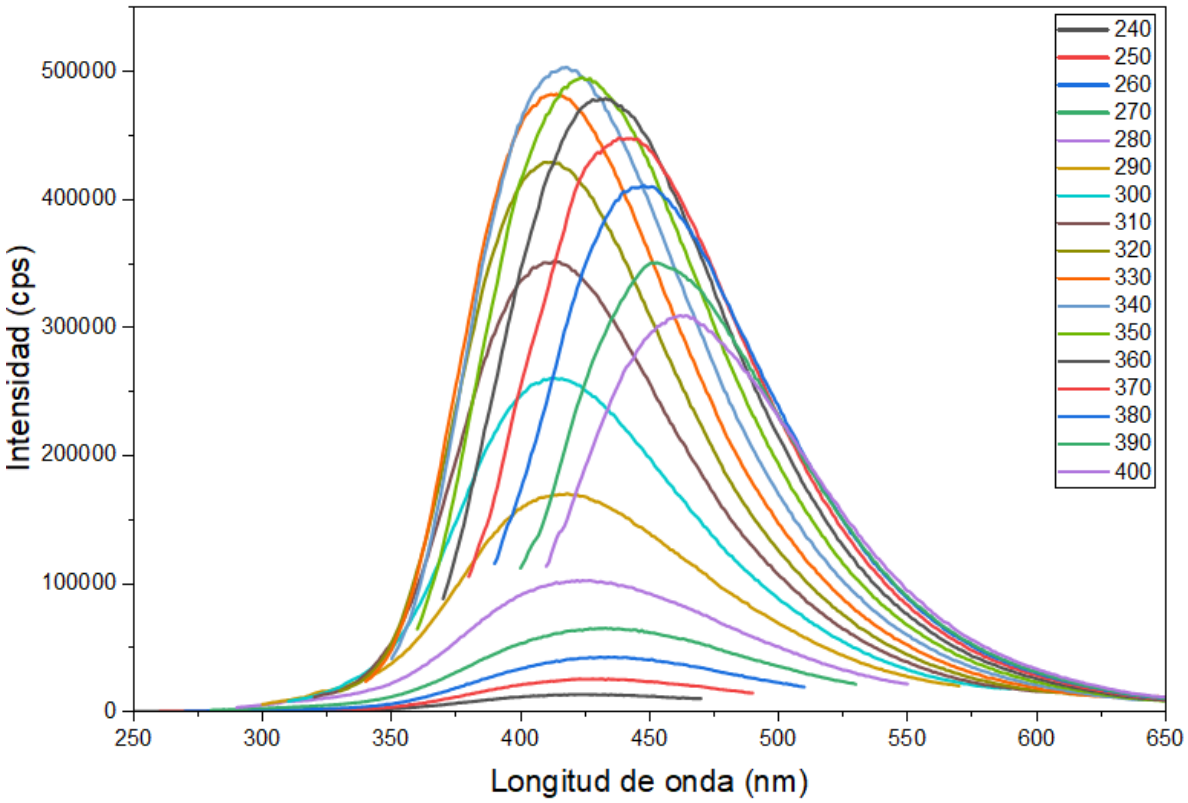


Figura 57. Espectro PL de NC obtenidos a partir de B-B a 350 °C.

En la Figura 57 se observa que la intensidad de emisión es débil para una excitación de 240 nm, y aumenta de forma gradual al incrementar la longitud de onda de excitación hasta 280 nm, alcanzando valores cercanos a 1×10^5 cps. Posteriormente, la intensidad aumenta progresivamente desde 300 nm hasta 340 nm de excitación, donde llega a la máxima emisión y en las longitudes de onda de excitación posteriores disminuye la intensidad de forma gradual.

La presencia de un máximo de emisión a excitaciones intermedias indica que los estados electrónicos responsables de la luminiscencia presentan una eficiencia de absorción óptima

en esta región espectral. Este comportamiento es característico de puntos de carbono derivados de biomasa, donde los electrones excitados se relajan a través de múltiples estados energéticos superficiales antes de recombinarse radiativamente (Cayuela et al., 2016). La disminución de intensidad observada para excitaciones superiores a 340 nm sugiere una menor absorción fotónica por parte de los centros emisores, reduciendo la intensidad de emisión.

Al normalizar los espectros de fotoluminiscencia (Figura 58), se observa que el máximo de emisión se desplaza progresivamente conforme aumenta la longitud de onda de excitación desde 240 hasta 400 nm. El máximo de emisión cambia aproximadamente desde la región azul de 430–440 nm hasta cerca de 460–470 nm, evidenciando un fenómeno de emisión dependiente de la excitación. Este comportamiento es una de las características ópticas más sobresalientes de los puntos de carbono y ha sido asociado a la presencia de múltiples estados emisores energéticamente distintos[122].

La dependencia observada se atribuye a la coexistencia de múltiples estados emisores asociados a dominios aromáticos sp^2, defectos estructurales y grupos funcionales superficiales oxigenados, los cuales generan una distribución de niveles energéticos capaces de ser excitados selectivamente a diferentes energías. Asimismo, el espectro ancho y las variaciones en la forma de los espectros según la longitud de onda de excitación, sugieren una heterogeneidad estructural significativa y la contribución simultánea de estados del núcleo carbonoso y estados superficiales[117,122,133,134]. Los resultados sugieren que la presencia de grupos O–H, C=O y C–O identificados mediante FTIR podrían ser los principales responsables de la emisión dependiente de la excitación en nanopuntos de carbono.

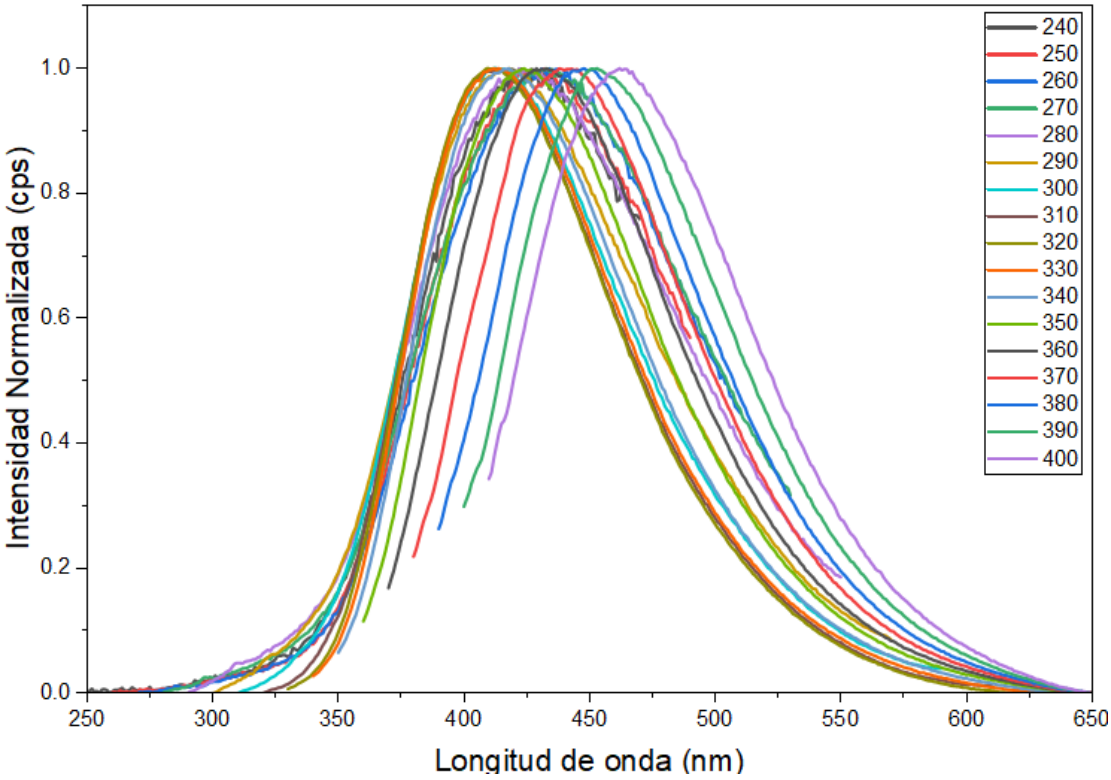


Figura 58. Espectro PL Normalizado de NC-B-B a 350 °C.

Si se analiza el desplazamiento del máximo de la emisión (Figura 59) se puede observar la evolución de la longitud de onda máxima de emisión en función de la longitud de onda de excitación. Se observan tres regiones claramente diferenciadas: Región I (excitación: 240–270 nm), inicialmente la longitud de onda de emisión se mantiene en un intervalo corto de longitudes de onda, 429 – 434 nm, 432.5 nm en promedio ±2.5 nm, que podría considerarse como una emisión independiente de la excitación). Región II (excitación 270 – 320 nm), en ésta, el máximo de emisión disminuye desde aproximadamente 434 nm hasta cerca de 412 nm. Este desplazamiento hacia menores longitudes de onda (*blue shift*) indica que las excitaciones de mayor energía favorecen la emisión desde estados superficiales más energéticos. La disminución de la longitud de onda de emisión sugiere una contribución importante de estados electrónicos asociados a grupos funcionales superficiales ricos en oxígeno.

La Región III (excitación: 320–400 nm), tiene un comportamiento inverso, en donde la longitud de onda de emisión comienza a desplazarse gradualmente hacia mayores longitudes de onda, alcanzando aproximadamente 460 nm para excitaciones de 400 nm. Este desplazamiento al rojo (*red shift*) es consistente con la activación progresiva de estados emisores menos energéticos asociados a dominios aromáticos más extensos o a defectos superficiales profundos.

Diversos autores han reportado este comportamiento en puntos de carbono sintetizados a partir de biomasa vegetal, donde la heterogeneidad superficial genera múltiples rutas de recombinación electrónica[56]. El inserto en la Figura 59, corresponde a una foto de la muestra de CNDs en agua al ser iluminada con una lámpara ultravioleta con emisión centrada en 365 nm, en donde puede observarse el color verde-azul típico de estos sistemas.

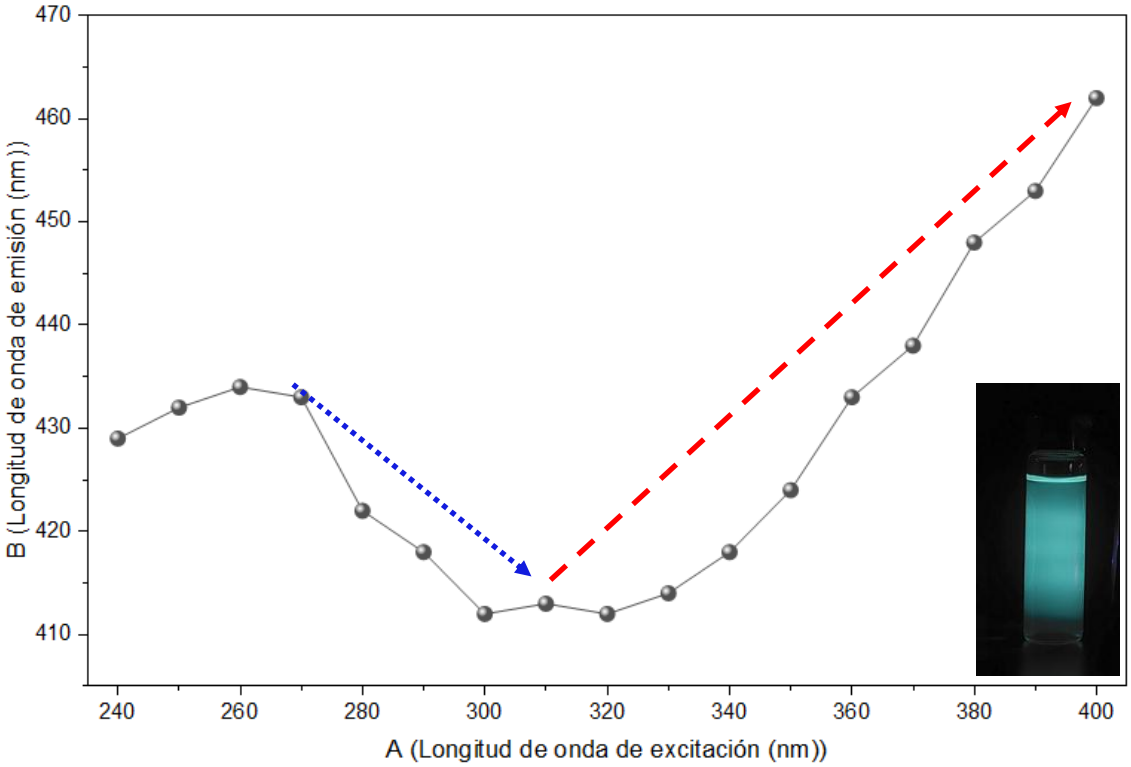


Figura 59. Evolución de la longitud de onda máxima de emisión en función de la longitud de onda de excitación.

El análisis de la evolución del ancho a la altura media (FWHM) proporciona información sobre la distribución energética de los estados emisores. Se observa que el FWHM (Figura 60, puntos en azul) presenta un aumento inicial que alcanza aproximadamente 130 nm para excitaciones cercanas a 280 nm, y posteriormente disminuye a alrededor de 105 nm en torno a 320 nm. La disminución del FWHM sugiere que en esta región espectral la emisión proviene de una población más homogénea de centros emisores. A partir de 320 nm, el FWHM muestra un incremento gradual hasta cerca de 125 nm al alcanzar la excitación a 400 nm. Este patrón indica que a longitudes de onda de excitación mayores participan simultáneamente diferentes estados superficiales y dominios carbonosos, lo que amplía de nuevo la distribución energética responsable de la emisión.

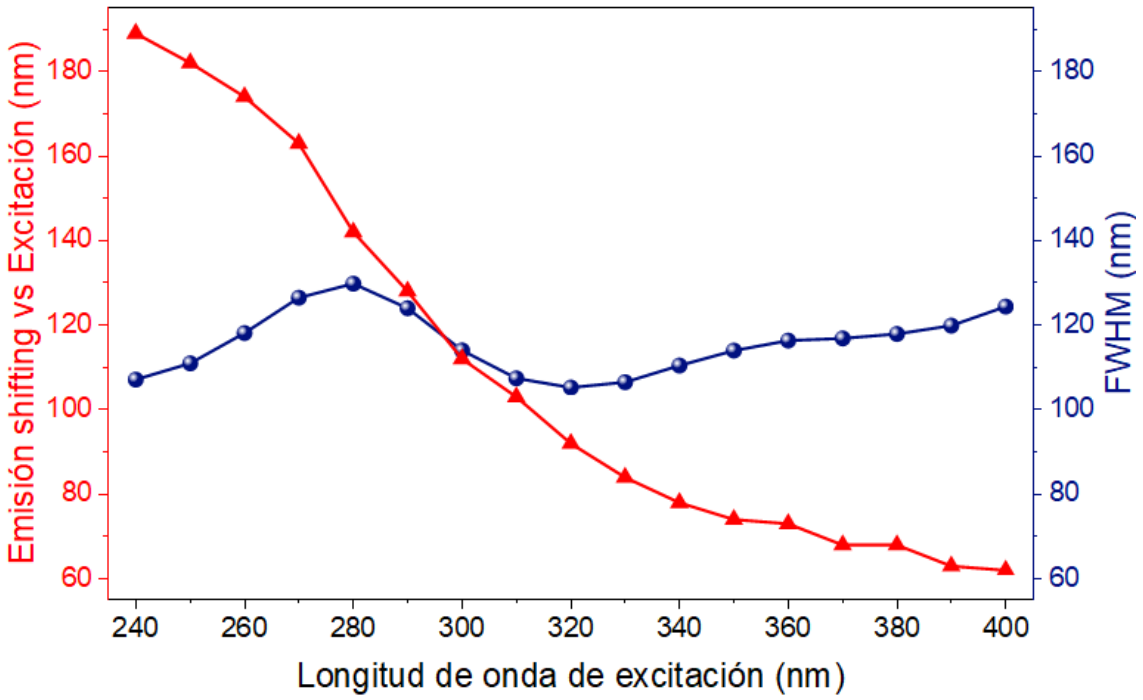


Figura 60. Desplazamiento de la emisión y variación de FWHM.

La combinación de un desplazamiento de emisión dependiente de la excitación y las variaciones en el FWHM ofrecen evidencia de la heterogeneidad estructural característica de los nanopuntos de carbono obtenidos a partir de biomasa[135], lo que explicaría el

comportamiento que ocurre al incrementar la longitud de onda de excitación y el desplazamiento de emisión que tiene al respecto.

La Figura 60 también muestra la variación del desplazamiento entre la longitud de onda de emisión y la longitud de onda de excitación ($\Delta\lambda = \lambda_{em} - \lambda_{exc}$). Se observa una disminución progresiva del desplazamiento espectral desde aproximadamente 190 nm para excitaciones de 240 nm hasta cerca de 60 nm al incrementar la excitación a 400 nm. Este comportamiento indica que la emisión sigue parcialmente el incremento de la longitud de onda de excitación, fenómeno característico de nanopuntos de carbono con fotoluminiscencia dependiente de la excitación. A bajas longitudes de onda de excitación, los electrones son promovidos a estados electrónicos de mayor energía y experimentan una relajación más extensa antes de recombinarse radiativamente, generando un mayor desplazamiento espectral. Conforme aumenta la longitud de onda de excitación, la relajación energética previa a la emisión disminuye, reduciendo progresivamente la diferencia entre la excitación y la emisión. Este comportamiento ha sido atribuido a la existencia de múltiples estados superficiales y dominios sp^2 con diferentes energías electrónicas, originados por la presencia de grupos funcionales y defectos estructurales en los nanopuntos de carbono[56,67,136].

En general, los espectros de fotoluminiscencia de las nanopartículas de carbono obtenidas de brócoli demuestran un comportamiento dependiente de la longitud de onda de excitación, lo que se manifiesta a través de cambios en la intensidad de emisión, desplazamientos espectrales y variaciones en el ancho a mitad de altura (FWHM). Estos sugieren la existencia de diversos centros emisores que están relacionados con defectos en la superficie, grupos funcionales y dominios aromáticos conjugados. La combinación de estas características junto con los resultados obtenidos a través de FTIR y TEM, confirma la formación de nanopuntos de carbono con una superficie químicamente heterogénea, responsable de las propiedades fotoluminiscentes observadas.

H. Fotoluminiscencia resuelta en el tiempo

Como última prueba se realizaron mediciones de fotoluminiscencia resuelta en el tiempo (TRPL) para sondear la dinámica de emisión ultrarrápida (Figura 61) presente en este tipo de nanomateriales. Los resultados TRPL se muestran en la Figura 61, obtenida bajo excitación a 350 nm usando pulsos láser con un ancho temporal de 100 ps en el intervalo de longitud de onda de emisión de 410 a 550 nm como mapas de contorno.

De acuerdo con la Figura 61a se observa que la mayor intensidad luminiscente se concentra entre aproximadamente 440 y 520 nm, coincidiendo con la región de emisión ya indicada en los espectros de PL estacionaria.

La máxima intensidad se registró en tiempos cortos, en la escala, entre 10–13 ns, que en realidad implicarían 3 ns aproximadamente después de la excitación y disminuye progresivamente conforme aumenta el tiempo. Esto indica que la emisión está dominada por procesos rápidos de recombinación radiativa, característicos de nanopuntos de carbono donde los electrones excitados se relajan principalmente a través de estados superficiales y defectos electrónicos asociados a grupos funcionales[56].

La distribución relativamente amplia de la emisión a lo largo del eje espectral sugiere la coexistencia de múltiples centros emisores con diferentes energías de recombinación. Este fenómeno es común en nanopuntos de carbono obtenidos a partir de biomasa debido a la heterogeneidad química de la superficie, donde grupos como C=O, C–OH y C–O–C generan niveles electrónicos adicionales dentro de la banda prohibida[129].

Las Figuras 61c-d son curvas de decaimiento a longitudes de onda de emisión de 445, 475 y 505 nm, respectivamente, las cuales muestran un comportamiento de decaimiento no lineal, característico de sistemas con más de un mecanismo de recombinación. En las tres longitudes de onda se observa una caída muy rápida durante los primeros 10 ns, con una cola de decaimiento más lenta que se extiende hasta aproximadamente 40–50 ns y una intensidad prácticamente nula para tiempos superiores a 60 ns.

La presencia de estas dos regiones sugiere que la emisión no proviene de un único estado electrónico, sino de una combinación de procesos de recombinación rápida y lenta. De acuerdo con Zhu et al. (2015), los nanopuntos de carbono presentan frecuentemente decaimientos multiexponenciales debido a la coexistencia de recombinación intrínseca en dominios sp^2 del núcleo carbonoso, recombinación mediada por defectos superficiales y recombinación asociada a grupos funcionales. Por esta razón, los perfiles obtenidos difícilmente pueden describirse mediante una única constante de tiempo.

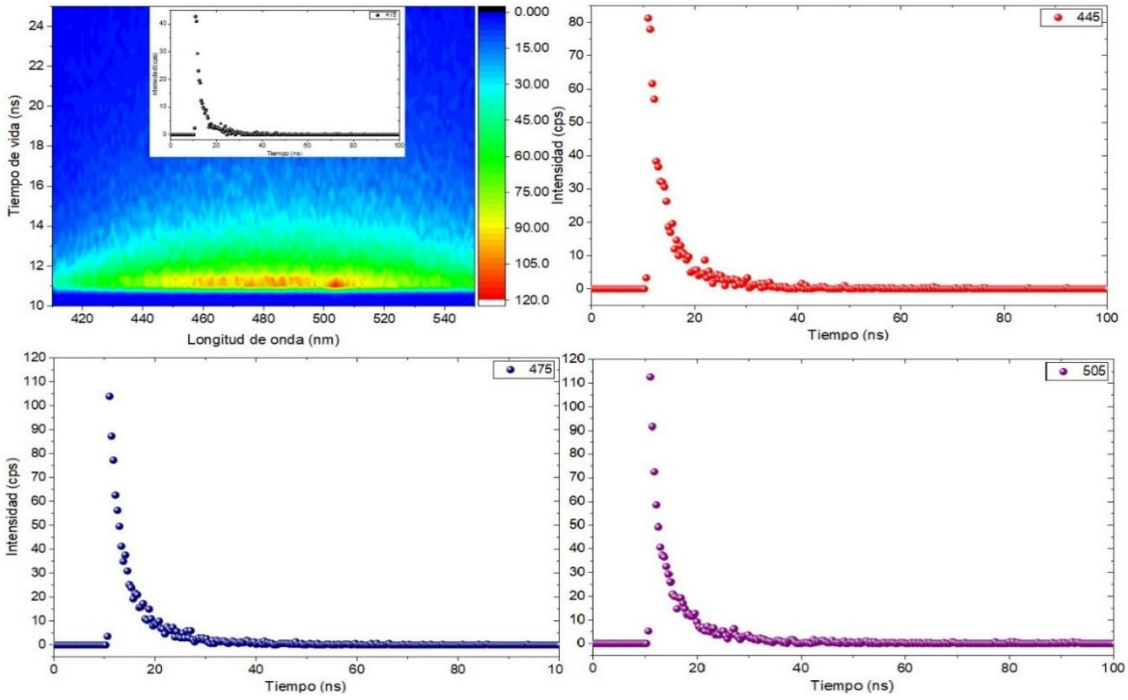


Figura 61. Análisis TRPL para suspensiones de NC-B-B obtenidas a 350 °C.

La combinación del mapa TRPL y las curvas de decaimiento muestran que la fotoluminiscencia de los nanopuntos de carbono derivados de brócoli está gobernada principalmente por estados superficiales y defectos asociados a grupos oxigenados, más que por un único mecanismo de confinamiento cuántico. La rápida caída inicial indica procesos eficientes de recombinación radiativa, mientras que la cola de decaimiento refleja la existencia de estados atrapados o defectos superficiales con tiempos de relajación más largos.

I. Composición elemental mediante EDS

Para el análisis elemental mediante EDS se realizaron mediciones en cuatro regiones de la muestra, y la composición elemental se expresó como porcentaje en peso (wt%). Los resultados que se presentan a continuación son los datos obtenidos de las cuatro regiones, así como el valor promedio (Menan) y la desviación estándar (Sigma) de las mediciones realizadas.

Para NC-B-A a 350 °C.

Spectrum	Carbon	Oxygen	Sodium	Magnesium	Phosphorus	Sulfur	Chlorine	Potassium	Calcium	Zirconium
BA350 8537	45.55	13.56		3.21	1.01	0.53	7.71	20.53	3.67	4.25
BA350 8536	36.87	18.32	3.51	4.11	4.18	0.55	4.01	23.27	5.19	
BA350 8535	49.54	18.58		2.85	2.77	0.48	2.79	15.06	4.40	3.52
BA350 8534	54.30	18.90	2.15	1.77	1.44	1.16	2.14	7.95	6.49	3.70
Mean	**46.56**	**17.34**	**2.83**	**2.98**	**2.35**	**0.68**	**4.16**	**16.70**	**4.94**	**3.82**
Sigma	**7.39**	**2.53**	**0.96**	**0.97**	**1.43**	**0.32**	**2.49**	**6.76**	**1.21**	**0.38**
SigmaMean	**3.69**	**1.27**	**0.48**	**0.48**	**0.72**	**0.16**	**1.24**	**3.38**	**0.60**	**0.19**

Para NC-B-A a 500 °C.

Spectrum	Carbon	Oxygen	Sodium	Magnesium	Silicon	Phosphorus	Sulfur	Chlorine	Potassium	Calcium	Zirconium
BA500 8541	49.80	15.52	2.47	2.44				7.21	15.65	3.44	3.45
BA500 8540	52.80	23.75	1.93	1.47		2.36	0.52	2.53	6.76	4.47	3.43
BA500 8539	55.95	17.17	1.59	1.53		2.49		1.37	10.23	5.60	4.07
BA500 8538	41.59	23.59	1.93	2.60	3.87	1.40	1.94	1.00	8.75	7.95	5.39
Mean	**50.04**	**20.01**	**1.98**	**2.01**	**3.87**	**2.08**	**1.23**	**3.03**	**10.35**	**5.37**	**4.09**
Sigma	**6.16**	**4.28**	**0.36**	**0.59**	**0.00**	**0.60**	**1.00**	**2.87**	**3.81**	**1.94**	**0.92**
SigmaMean	**3.08**	**2.14**	**0.18**	**0.30**	**0.00**	**0.30**	**0.50**	**1.43**	**1.91**	**0.97**	**0.46**

Para NC-B-CM a 350 °C.

Spectrum	Carbon	Nitrogen	Oxygen	Magnesium	Silicon	Chlorine	Potassium	Calcium	Zirconium
BCM 350 8546	71.26	17.72	9.55						1.46
BCM 350 8545	75.22		17.81		2.11		2.57		2.29
BCM 350 8544	71.72		19.51	0.66	1.03	0.31	3.91	0.68	2.18
BCM 350 8543	71.54	3.56	19.88	0.38			2.82		1.83
Mean	**72.44**	**10.64**	**16.69**	**0.52**	**1.57**	**0.31**	**3.10**	**0.68**	**1.94**
Sigma	**1.87**	**10.02**	**4.84**	**0.20**	**0.76**	**0.00**	**0.71**	**0.00**	**0.37**
SigmaMean	**0.93**	**5.01**	**2.42**	**0.10**	**0.38**	**0.00**	**0.36**	**0.00**	**0.19**

Para NC-B-CM a 500 °C.

Spectrum	Carbon	Oxygen	Magnesium	Silicon	Sulfur	Chlorine	Potassium	Calcium	Zirconium
BCM 500 8550	45.57	23.09	1.53		1.28	0.35	23.28		4.90
BCM 500 8549	82.24	12.08	0.32				2.89	0.70	1.77
BCM 500 8548	75.52	12.70	1.08	1.23			5.43	1.20	2.83
BCM 500 8547	73.20	13.64	0.99				6.95	1.57	3.65
Mean	**69.13**	**15.38**	**0.98**	**1.23**	**1.28**	**0.35**	**9.64**	**1.16**	**3.29**
Sigma	**16.17**	**5.18**	**0.50**	**0.00**	**0.00**	**0.00**	**9.25**	**0.44**	**1.32**
SigmaMean	**8.08**	**2.59**	**0.25**	**0.00**	**0.00**	**0.00**	**4.62**	**0.22**	**0.66**

Referencias

(1) Baig, N.; Kammakakam, I.; Falath, W. Nanomaterials: A Review of Synthesis Methods, Properties, Recent Progress, and Challenges. *Mater. Adv.* **2021**, *2* (6), 1821–1871. https://doi.org/10.1039/D0MA00807A

(2) Ien Mohamed Darweesh, H. Nanomaterials: Classification and Properties-Part I. *NANO* **2018**, *1* (1), 1. https://doi.org/10.31058/j.nano.2018.11001

(3) Dolez, P. I. Nanomaterials Definitions, Classifications, and Applications. In *Nanoengineering*; Elsevier, 2015; pp 3–40. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-62747-6.00001-4

(4) Vladimir Pokropivny; Rynno Lohmus; Irina Hussainova; Alex Pokropivny; Sergey Vlassov. *Introduction in Nanomaterials and Nanotechnology*; Tartu University Press: Tartu, 2007.

(5) Cao, L.; Wang, X.; Meziani, M. J.; Lu, F.; Wang, H.; Luo, P. G.; Lin, Y.; Harruff, B. A.; Veca, L. M.; Murray, D.; Xie, S.-Y.; Sun, Y.-P. Carbon Dots for Multiphoton Bioimaging. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (37), 11318–11319. https://doi.org/10.1021/ja073527l

(6) Yang, S.-T.; Cao, L.; Luo, P. G.; Lu, F.; Wang, X.; Wang, H.; Meziani, M. J.; Liu, Y.; Qi, G.; Sun, Y.-P. Carbon Dots for Optical Imaging in Vivo. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (32), 11308–11309. https://doi.org/10.1021/ja904843x

(7) Huang, J. J.; Zhong, Z. F.; Rong, M. Z.; Zhou, X.; Chen, X. D.; Zhang, M. Q. An Easy Approach of Preparing Strongly Luminescent Carbon Dots and Their Polymer Based Composites for Enhancing Solar Cell Efficiency. *Carbon* **2014**, *70*, 190–198. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.12.092

(8) Buzea, C.; Pacheco, I. Nanomaterials and Their Classification. In *EMR/ESR/EPR Spectroscopy for Characterization of Nanomaterials*; Shukla, A. K., Ed.; Advanced Structured Materials; Springer India: New Delhi, 2017; Vol. 62, pp 3–45. https://doi.org/10.1007/978-81-322-3655-9_1

(9) Joudeh, N.; Linke, D. Nanoparticle Classification, Physicochemical Properties, Characterization, and Applications: A Comprehensive Review for Biologists. *J Nanobiotechnol* **2022**, *20* (1), 262. https://doi.org/10.1186/s12951-022-01477-8

(10) Santos, C. S. C.; Gabriel, B.; Blanchy, M.; Menes, O.; García, D.; Blanco, M.; Arconada, N.; Neto, V. Industrial Applications of Nanoparticles – A Prospective Overview. *Materials Today: Proceedings* **2015**, *2* (1), 456–465. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.04.056

(11) Gaur, M.; Misra, C.; Yadav, A. B.; Swaroop, S.; Maolmhuaidh, F. Ó.; Bechelany, M.; Barhoum, A. Biomedical Applications of Carbon Nanomaterials: Fullerenes, Quantum Dots, Nanotubes, Nanofibers, and Graphene. *Materials* **2021**, *14* (20), 5978. https://doi.org/10.3390/ma14205978

(12) Iijima, S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. *Nature* **1991**, *354* (6348), 56–58. https://doi.org/10.1038/354056a0

(13) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **2004**, *306* (5696), 666–669. https://doi.org/10.1126/science.1102896

(14) Boholm, M.; Arvidsson, R. A Definition Framework for the Terms Nanomaterial and Nanoparticle. *Nanoethics* **2016**, *10* (1), 25–40. https://doi.org/10.1007/s11569-015-0249-7

(15) Patel, K. D.; Singh, R. K.; Kim, H.-W. Carbon-Based Nanomaterials as an Emerging Platform for Theranostics. *Mater. Horiz.* **2019**, *6* (3), 434–469. https://doi.org/10.1039/C8MH00966J

(16) Georgakilas, V.; Perman, J. A.; Tucek, J.; Zboril, R. Broad Family of Carbon Nanoallotropes: Classification, Chemistry, and Applications of Fullerenes, Carbon Dots, Nanotubes, Graphene, Nanodiamonds, and Combined Superstructures. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (11), 4744–4822. https://doi.org/10.1021/cr500304f

(17) Nehra, M.; Dilbaghi, N.; Hassan, A. A.; Kumar, S. Carbon-Based Nanomaterials for the Development of Sensitive Nanosensor Platforms. In *Advances in Nanosensors for Biological and Environmental Analysis*; Elsevier, 2019; pp 1–25. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817456-2.00001-2

(18) Mendes, R. G.; Bachmatiuk, A.; Büchner, B.; Cuniberti, G.; Rümmeli, M. H. Carbon Nanostructures as Multi-Functional Drug Delivery Platforms. *J. Mater. Chem. B* **2013**, *1* (4), 401–428. https://doi.org/10.1039/C2TB00085G

(19) Sumi, N.; Chitra, K. C. Fullerene C60 Nanomaterial Induced Oxidative Imbalance in Gonads of the Freshwater Fish, Anabas Testudineus (Bloch, 1792). *Aquatic Toxicology* **2019**, *210*, 196–206. https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2019.03.003

(20) Beck, M. T.; Mándi, G. Solubility of C_{60} . *Fullerene Science and Technology* **1997**, *5* (2), 291–310. https://doi.org/10.1080/15363839708011993

(21) Furuuchi, N.; Shrestha, R. G.; Yamashita, Y.; Hirao, T.; Ariga, K.; Shrestha, L. K. Self-Assembled Fullerene Crystals as Excellent Aromatic Vapor Sensors. *Sensors* **2019**, *19* (2), 267. https://doi.org/10.3390/s19020267

(22) Palser, A. H. R. Interlayer Interactions in Graphite and Carbon Nanotubes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1* (18), 4459–4464. https://doi.org/10.1039/a905154f

(23) Zhao, Y.-L.; Stoddart, J. F. Noncovalent Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42* (8), 1161–1171. https://doi.org/10.1021/ar900056z

(24) Geim, A. K.; Novoselov, K. S. The Rise of Graphene. *Nature Mater* **2007**, *6* (3), 183–191. https://doi.org/10.1038/nmat1849

(25) Xu, X.; Ray, R.; Gu, Y.; Ploehn, H. J.; Gearheart, L.; Raker, K.; Scrivens, W. A. Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (40), 12736–12737. https://doi.org/10.1021/ja040082h

(26) Jiang, J.; He, Y.; Li, S.; Cui, H. Amino Acids as the Source for Producing Carbon Nanodots: Microwave Assisted One-Step Synthesis, Intrinsic Photoluminescence Property and Intense Chemiluminescence Enhancement. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (77), 9634. https://doi.org/10.1039/c2cc34612e

(27) Baker, S. N.; Baker, G. A. Luminescent Carbon Nanodots: Emergent Nanolights. *Angew Chem Int Ed* **2010**, *49* (38), 6726–6744. https://doi.org/10.1002/anie.200906623

(28) Kumar, P.; Dua, S.; Kaur, R.; Kumar, M.; Bhatt, G. A Review on Advancements in Carbon Quantum Dots and Their Application in Photovoltaics. *RSC Adv.* **2022**, *12* (8), 4714–4759. https://doi.org/10.1039/D1RA08452F

(29) Mansuriya, B. D.; Altintas, Z. Carbon Dots: Classification, Properties, Synthesis, Characterization, and Applications in Health Care—An Updated Review (2018–2021). *Nanomaterials* **2021**, *11* (10), 55. https://doi.org/10.3390/nano11102525

(30) Kotteeswaran, V.; K, S. K.; M, M.; Bardeja, T.; Saha, T.; Narayanan, R. V.; Govindaraj, R. A Comprehensive Review on Carbon Nanodots: From Synthesis to Applications. *Biomed. Pharmacol. J.* **2025**, *18* (3), 1874–1888. https://doi.org/10.13005/bpj/3221

(31) Sun, Y.-P.; Zhou, B.; Lin, Y.; Wang, W.; Fernando, K. A. S.; Pathak, P.; Meziani, M. J.; Harruff, B. A.; Wang, X.; Wang, H.; Luo, P. G.; Yang, H.; Kose, M. E.; Chen, B.; Veca, L. M.; Xie, S.-Y. Quantum-Sized Carbon Dots for Bright and Colorful Photoluminescence. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (24), 7756–7757. https://doi.org/10.1021/ja062677d

(32) Giordano, M. G.; Seganti, G.; Bartoli, M.; Tagliaferro, A. An Overview on Carbon Quantum Dots Optical and Chemical Features. *Molecules* **2023**, *28* (6), 2772. https://doi.org/10.3390/molecules28062772

(33) Kong, J.; Wei, Y.; Zhou, F.; Shi, L.; Zhao, S.; Wan, M.; Zhang, X. Carbon QuantumDots: Properties, Preparation, and Applications. *Molecules* **2024**, *29* (2002). https://doi.org/doi.org/10.3390/molecules29092002

(34) Abu, N.; Chinnathambi, S.; Kumar, M.; Etezadi, F.; Bakhori, N. M.; Zubir, Z. A.; Md Salleh, S. N.; Shueb, R. H.; Karthikeyan, S.; Thangavel, V.; Abdullah, J.; Pandian, G. N. Development of Biomass Waste-Based Carbon Quantum Dots and Their Potential Application as Non-Toxic Bioimaging Agents. *RSC Adv.* **2023**, *13* (40), 28230–28249. https://doi.org/10.1039/D3RA05840A

(35) Hola, K.; Bourlinos, A. B.; Kozak, O.; Berka, K.; Siskova, K. M.; Havrdova, M.; Tucek, J.; Safarova, K.; Otyepka, M.; Giannelis, E. P.; Zboril, R. Photoluminescence Effects of Graphitic Core Size and Surface Functional Groups in Carbon Dots: COO− Induced Red-Shift Emission. *Carbon* **2014**, *70*, 279–286. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.01.008

(36) Gayen, B.; Palchoudhury, S.; Chowdhury, J. Carbon Dots: A Mystic Star in the World of Nanoscience. *Journal of Nanomaterials* **2019**, *2019*, 1–19. https://doi.org/10.1155/2019/3451307

(37) Danilenko, V. V. On the History of the Discovery of Nanodiamond Synthesis. *Phys. Solid State* **2004**, *46* (4), 595–599. https://doi.org/10.1134/1.1711431

(38) Zhang, Y.; Rhee, K. Y.; Hui, D.; Park, S.-J. A Critical Review of Nanodiamond Based Nanocomposites: Synthesis, Properties and Applications. *Composites Part B: Engineering* **2018**, *143*, 19–27. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.01.028

(39) Kozák, O.; Sudolská, M.; Pramanik, G.; Cígler, P.; Otyepka, M.; Zbořil, R. Photoluminescent Carbon Nanostructures. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (12), 4085–4128. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b01372

(40) Eigler, S.; Hirsch, A. Chemistry with Graphene and Graphene Oxide—Challenges for Synthetic Chemists. *Angew Chem Int Ed* **2014**, *53* (30), 7720–7738. https://doi.org/10.1002/anie.201402780

(41) Kataria, S.; Wagner, S.; Ruhkopf, J.; Gahoi, A.; Pandey, H.; Bornemann, R.; Vaziri, S.; Smith, A. D.; Ostling, M.; Lemme, M. C. Chemical Vapor Deposited Graphene: From Synthesis to Applications: Chemical Vapor Deposited Graphene. *Phys. Status Solidi A* **2014**, *211* (11), 2439–2449. https://doi.org/10.1002/pssa.201400049

(42) Yu, P.; Lowe, S. E.; Simon, G. P.; Zhong, Y. L. Electrochemical Exfoliation of Graphite and Production of Functional Graphene. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2015**, *20* (5–6), 329–338. https://doi.org/10.1016/j.cocis.2015.10.007

(43) Salverda, M.; Thiruppathi, A. R.; Pakravan, F.; Wood, P. C.; Chen, A. Electrochemical Exfoliation of Graphite to Graphene-Based Nanomaterials. *Molecules* **2022**, *27* (24), 8643. https://doi.org/10.3390/molecules27248643

(44) Awasthi, K.; Srivastava, A.; Srivastava, O. N. SYNTHESIS OF CARBON NANOTUBES.

(45) Reyes, D.; Camacho, M.; Camacho, M.; Mayorga, M.; Weathers, D.; Salamo, G.; Wang, Z.; Neogi, A. Laser Ablated Carbon Nanodots for Light Emission. *Nanoscale Res Lett* **2016**, *11* (1), 424. https://doi.org/10.1186/s11671-016-1638-8

(46) Bronikowski, M. J.; Willis, P. A.; Colbert, D. T.; Smith, K. A.; Smalley, R. E. Gas-Phase Production of Carbon Single-Walled Nanotubes from Carbon Monoxide via the HiPco Process: A Parametric Study. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **2001**, *19* (4), 1800–1805. https://doi.org/10.1116/1.1380721

(47) Jadoun, S.; Arif, R.; Jangid, N. K.; Meena, R. K. Green Synthesis of Nanoparticles Using Plant Extracts: A Review. *Environ Chem Lett* **2021**, *19* (1), 355–374. https://doi.org/10.1007/s10311-020-01074-x

(48) Roshni, V.; Ottoor, D. Synthesis of Carbon Nanoparticles Using One Step Green Approach and Their Application as Mercuric Ion Sensor. *Journal of Luminescence* **2015**, *161*, 117–122. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.12.048

(49) Kang, C.; Huang, Y.; Yang, H.; Yan, X. F.; Chen, Z. P. A Review of Carbon Dots Produced from Biomass Wastes. *Nanomaterials* **2020**, *10* (11), 2316. https://doi.org/10.3390/nano10112316

(50) Palacio-Vergara, M.; Álvarez-Gómez, M.; Gallego, J.; López, D. Biomass Solvothermal Treatment Methodologies to Obtain Carbon Quantum Dots: A Systematic Review. *Talanta Open* **2023**, *8*, 100244. https://doi.org/10.1016/j.talo.2023.100244

(51) Dong, Z.; Qi, J.; Yue, L.; Zhou, H.; Chen, L.; Gu, J.; He, Y.; Wu, H. Biomass-Based Carbon Quantum Dots and Their Agricultural Applications. *Plant Stress* **2024**, *11*, 100411. https://doi.org/10.1016/j.stress.2024.100411

(52) Shah, J.; Lopez-Mercado, J.; Carreon, M. G.; Lopez-Miranda, A.; Carreon, M. L. Plasma Synthesis of Graphene from Mango Peel. *ACS Omega* **2018**, *3* (1), 455–463. https://doi.org/10.1021/acsomega.7b01825

(53) Mohawesh, O.; Coolong, T.; Aliedeh, M.; Qaraleh, S. Greenhouse Evaluation of Biochar to Enhance Soil Properties and Plant Growth Performance under Arid Environment.

(54) Li, H.; Dong, X.; Da Silva, E. B.; De Oliveira, L. M.; Chen, Y.; Ma, L. Q. Mechanisms of Metal Sorption by Biochars: Biochar Characteristics and Modifications. *Chemosphere* **2017**, *178*, 466–478. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.072

(55) Bandara, T.; Xu, J.; Potter, I. D.; Franks, A.; Chathurika, J. B. A. J.; Tang, C. Mechanisms for the Removal of Cd(II) and Cu(II) from Aqueous Solution and Mine Water by Biochars Derived from Agricultural Wastes. *Chemosphere* **2020**, *254*, 126745. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126745

(56) Zhu, S.; Song, Y.; Zhao, X.; Shao, J.; Zhang, J.; Yang, B. The Photoluminescence Mechanism in Carbon Dots (Graphene Quantum Dots, Carbon Nanodots, and

Polymer Dots): Current State and Future Perspective. *Nano Res.* **2015**, *8* (2), 355–381. https://doi.org/10.1007/s12274-014-0644-3

(57) López, M. A. C.; Contreras, D. R.; Ángel, M.; López, C.; Néstor, A. R. V.; Beltrán, R. I. R.; López, S. C. Obtención de nanoestructuras metálicas mediante la técnica de ablación láser de sólidos en líquidos.

(58) Reyes, D. Pulsed Laser Fragmented Carbon Black Powders for the Synthesis of Carbon Nanodots. **2022**.

(59) Kuzmin, P. G.; Shafeev, G. A.; Serkov, A. A.; Kirichenko, N. A.; Shcherbina, M. E. Laser-Assisted Fragmentation of Al Particles Suspended in Liquid. *Applied Surface Science* **2014**, *294*, 15–19. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.12.174

(60) Chu, H.-W.; Mao, J.-Y.; Lien, C.-W.; Hsu, P.-H.; Li, Y.-J.; Lai, J.-Y.; Chiu, T.-C.; Huang, C.-C. Pulse Laser-Induced Fragmentation of Carbon Quantum Dots: A Structural Analysis. *Nanoscale* **2017**, *9* (46), 18359–18367. https://doi.org/10.1039/C7NR07639H

(61) Cortes, F. R. U.; Falomir, E.; Lancis, J.; Mínguez-Vega, G. Pulsed Laser Fragmentation Synthesis of Carbon Quantum Dots (CQDs) as Fluorescent Probes in Non-Enzymatic Glucose Detection. *Applied Surface Science* **2024**, *665*, 160326. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.160326

(62) Kaliva, M. Chapter 17 - Nanomaterials Characterization.

(63) Sciortino, A.; Cannizzo, A.; Messina, F. Carbon Nanodots: A Review—From the Current Understanding of the Fundamental Photophysics to the Full Control of the Optical Response. *C* **2018**, *4* (4), 67. https://doi.org/10.3390/c4040067

(64) Li, H.; He, X.; Liu, Y.; Huang, H.; Lian, S.; Lee, S.-T.; Kang, Z. One-Step Ultrasonic Synthesis of Water-Soluble Carbon Nanoparticles with Excellent Photoluminescent Properties. *Carbon* **2011**, *49* (2), 605–609. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.10.004

(65) Hola, K.; Zhang, Y.; Wang, Y.; Giannelis, E. P.; Zboril, R.; Rogach, A. L. Carbon Dots—Emerging Light Emitters for Bioimaging, Cancer Therapy and Optoelectronics. *Nano Today* **2014**, *9* (5), 590–603. https://doi.org/10.1016/j.nantod.2014.09.004

(66) Linic, S.; Christopher, P.; Ingram, D. B. Plasmonic-Metal Nanostructures for Efficient Conversion of Solar to Chemical Energy. *Nature Mater* **2011**, *10* (12), 911–921. https://doi.org/10.1038/nmat3151

(67) Lakowicz, J. R.; Masters, B. R. Principles of Fluorescence Spectroscopy, Third Edition. *J. Biomed. Opt.* **2008**, *13* (2), 029901. https://doi.org/10.1117/1.2904580

(68) Valeur, B.; Berberan-Santos, M. N. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, 1st ed.; Wiley, 2012. https://doi.org/10.1002/9783527650002

(69) Alessio, P.; Aoki, P. H. B.; Furini, L. N.; Aliaga, A. E.; Leopoldo Constantino, C. J. Spectroscopic Techniques for Characterization of Nanomaterials. In *Nanocharacterization Techniques*; Elsevier, 2017; pp 65–98. https://doi.org/10.1016/B978-0-323-49778-7.00003-5

(70) Martincic, M.; Sandoval, S.; Oró-Solé, J.; Tobías-Rossell, G. Thermal Stability and Purity of Graphene and Carbon Nanotubes: Key Parameters for Their Thermogravimetric Analysis (TGA). *Nanomaterials* **2024**, *14* (21), 1754. https://doi.org/10.3390/nano14211754

(71) Tomczyk, A.; Sokołowska, Z.; Boguta, P. Biochar Physicochemical Properties: Pyrolysis Temperature and Feedstock Kind Effects. *Rev Environ Sci Biotechnol* **2020**, *19* (1), 191–215. https://doi.org/10.1007/s11157-020-09523-3

(72) Zhang, L.; Ren, Y.; Xue, Y.; Cui, Z.; Wei, Q.; Han, C.; He, J. Preparation of Biochar by Mango Peel and Its Adsorption Characteristics of Cd(II) in Solution. *RSC Adv.* **2020**, *10* (59), 35878–35888. https://doi.org/10.1039/D0RA06586B

(73) Rafiq, M. K.; Bachmann, R. T.; Rafiq, M. T.; Shang, Z.; Joseph, S.; Long, R. Influence of Pyrolysis Temperature on Physico-Chemical Properties of Corn Stover (Zea Mays L.) Biochar and Feasibility for Carbon Capture and Energy Balance. *PLoS ONE* **2016**, *11* (6), e0156894. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0156894

(74) Zhang, Z.; Zhu, Z.; Shen, B.; Liu, L. Insights into Biochar and Hydrochar Production and Applications: A Review. *Energy* **2019**, *171*, 581–598. https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.01.035

(75) Mukherjee, A.; Patra, B. R.; Podder, J.; Dalai, A. K. Synthesis of Biochar From Lignocellulosic Biomass for Diverse Industrial Applications and Energy Harvesting: Effects of Pyrolysis Conditions on the Physicochemical Properties of Biochar. *Front. Mater.* **2022**, *9*, 870184. https://doi.org/10.3389/fmats.2022.870184

(76) Shakya, A.; Agarwal, T. Removal of Cr(VI) from Water Using Pineapple Peel Derived Biochars: Adsorption Potential and Re-Usability Assessment. *Journal of Molecular Liquids* **2019**, *293*, 111497. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111497

(77) Lehmann, J.; Joseph, S. Biochar for Environmental Management: An Introduction.

(78) Hyväluoma, J.; Hannula, M.; Arstila, K.; Wang, H.; Kulju, S.; Rasa, K. Effects of Pyrolysis Temperature on the Hydrologically Relevant Porosity of Willow Biochar. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2018**, *134*, 446–453. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.07.011

(79) Usman, A. R. A.; Abduljabbar, A.; Vithanage, M.; Ok, Y. S.; Ahmad, M.; Ahmad, M.; Elfaki, J.; Abdulazeem, S. S.; Al-Wabel, M. I. Biochar Production from Date Palm Waste: Charring Temperature Induced Changes in Composition and Surface Chemistry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2015**, *115*, 392–400. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.08.016

(80) Mukherjee, A.; Patra, B. R.; Podder, J.; Dalai, A. K. Synthesis of Biochar From Lignocellulosic Biomass for Diverse Industrial Applications and Energy Harvesting: Effects of Pyrolysis Conditions on the Physicochemical Properties of Biochar. *Front. Mater.* **2022**, *9*, 870184. https://doi.org/10.3389/fmats.2022.870184

(81) Fu, B.; Ge, C.; Yue, L.; Luo, J.; Feng, D.; Deng, H.; Yu, H. Characterization of Biochar Derived from Pineapple Peel Waste and Its Application for Sorption of Oxytetracycline from Aqueous Solution. *BioResources* **2016**, *11* (4), 9017–9035. https://doi.org/10.15376/biores.11.4.9017-9035

(82) Herazo, A. P.; Zambrano, A.; Marín, L.; Mass, J.; Montenegro, D. N. Production of Biochar from Plantain Rachis and Cassava Peel Towards Sustainable Management of Caribbean Agricultural Waste. *Processes* **2025**, *13* (7), 2059. https://doi.org/10.3390/pr13072059

(83) Ajila, C. M.; Prasada Rao, U. J. S. Mango Peel Dietary Fibre: Composition and Associated Bound Phenolics. *Journal of Functional Foods* **2013**, *5* (1), 444–450. https://doi.org/10.1016/j.jff.2012.11.017

(84) Yaogeng Lei; Abdelali Hannoufa; David Christensen; Haitao Shi; Luciana L. Prates; Peiqiang Yu. Molecular Structural Changes in Alfalfa Detected by ATR-FTIR

Spectroscopy in Response to Silencing of TT8 and HB12 Genes. **2018**, *19* (1046). https://doi.org/doi:10.3390/ijms19041046

(85) Lei, Y.; Hannoufa, A.; Christensen, D.; Shi, H.; Prates, L.; Yu, P. Molecular Structural Changes in Alfalfa Detected by ATR-FTIR Spectroscopy in Response to Silencing of TT8 and HB12 Genes. *IJMS* **2018**, *19* (4), 1046. https://doi.org/10.3390/ijms19041046

(86) Pacheco-Jimenez, A. A.; Lizardi-Mendoza, J.; Basilio Heredia, J.; Gutiérrez-Grijalva, E. P.; Quintana-Obregón, E. A.; Muy-Rangel, M. Physicochemical Characterization of Pectin and Mango Peel (Mangifera Indica L.) from Mexican Cultivars. *Heliyon* **2024**, *10* (5). https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e35184

(87) Domingues, R. R.; Trugilho, P. F.; Silva, C. A.; Melo, I. C. N. A. D.; Melo, L. C. A.; Magriotis, Z. M.; Sánchez-Monedero, M. A. Properties of Biochar Derived from Wood and High-Nutrient Biomasses with the Aim of Agronomic and Environmental Benefits. *PLoS ONE* **2017**, *12* (5), e0176884. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0176884

(88) Infurna, G.; Dintcheva, N. Tz. Tailoring the Properties of Biochar-Filled Composites by Pyrolysis Temperature: A Review. *Polymers* **2026**, *18* (11), 1318. https://doi.org/10.3390/polym18111318

(89) Gai, X.; Wang, H.; Liu, J.; Zhai, L.; Liu, S.; Ren, T.; Liu, H. Effects of Feedstock and Pyrolysis Temperature on Biochar Adsorption of Ammonium and Nitrate. *PLoS ONE* **2014**, *9* (12), e113888. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0113888

(90) Askeland, M.; Clarke, B.; Paz-Ferreiro, J. Comparative Characterization of Biochars Produced at Three Selected Pyrolysis Temperatures from Common Woody and Herbaceous Waste Streams. *PeerJ* **2019**, *7*, e6784. https://doi.org/10.7717/peerj.6784

(91) Zhou, Y.; Desserre, A.; Sharma, S. K.; Li, S.; Marksberry, M. H.; Chusuei, C. C.; Blackwelder, P. L.; Leblanc, R. M. Gel-like Carbon Dots: Characterization and Their Potential Applications. *ChemPhysChem* **2017**, *18* (8), 890–897. https://doi.org/10.1002/cphc.201700038

(92) Xiong, Y.; Schneider, J.; Reckmeier, C. J.; Huang, H.; Kasák, P.; Rogach, A. L. Carbonization Conditions Influence the Emission Characteristics and the Stability

against Photobleaching of Nitrogen Doped Carbon Dots. *Nanoscale* **2017**, *9* (32), 11730–11738. https://doi.org/10.1039/C7NR03648E

(93) Nava, K.; González, K.; Castrejón, V.; Vigueras, E.; Reyes, J.; Camacho, M.; Wang, Z.; Wang, C.; Neogi, A.; Reyes, D. From Peels and Coffee Grounds to Tunable Carbon Nanodots: Waste-Derived Biocarbon Meets Ultrafast Laser Ablation. *Nanoscale Adv.* **2025**, *7* (23), 7620–7637. https://doi.org/10.1039/D5NA00560D

(94) Khairol Anuar, N. K.; Tan, H. L.; Lim, Y. P.; So'aib, M. S.; Abu Bakar, N. F. A Review on Multifunctional Carbon-Dots Synthesized From Biomass Waste: Design/ Fabrication, Characterization and Applications. *Front. Energy Res.* **2021**, *9*, 626549. https://doi.org/10.3389/fenrg.2021.626549

(95) Yogesh, G. K.; Shukla, S.; Sastikumar, D.; Koinkar, P. Progress in Pulsed Laser Ablation in Liquid (PLAL) Technique for the Synthesis of Carbon Nanomaterials: A Review. *Appl. Phys. A* **2021**, *127* (11), 810. https://doi.org/10.1007/s00339-021-04951-6

(96) U. Cortes, F. R.; Falomir, E.; Doñate-Buendía, C.; Mínguez-Vega, G. A Review on Pulsed Laser-Based Synthesis of Carbon and Graphene Quantum Dots in Liquids: From Fundamentals, Chemistry to Bio Applications and Beyond. *J. Phys. Chem. C* **2025**, *129* (23), 10378–10414. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5c01343

(97) Guandalini, B. B. V.; Rodrigues, N. P.; Marczak, L. D. F. Sequential Extraction of Phenolics and Pectin from Mango Peel Assisted by Ultrasound. *Food Research International* **2019**, *119*, 455–461. https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.12.011

(98) Albrecht, K. A.; Wedin, W. F.; Buxton, D. R. Cell-Wall Composition and Digestibility of Alfalfa Stems and Leaves[1]. *Crop Science* **1987**, *27* (4), 735–741. https://doi.org/10.2135/cropsci1987.0011183X002700040027x

(99) Wu, J.; Zhao, J.; Vaidhyanathan, B.; Zhang, H.; Anshuman, A.; Nare, A.; Saremi-Yarahmadi, S. Rapid Microwave-Assisted Bulk Production of High-Quality Reduced Graphene Oxide for Lithium Ion Batteries. *Materialia* **2020**, *13*, 100833. https://doi.org/10.1016/j.mtla.2020.100833

(100) Jolm F. Moulder; William F. Stickle; Peter E.'Sobol; Kennetlf D. Bomben. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*; Perkin-Elmer Corporation, 1992.

(101) Roland Benoit CNRS Orléans. *LaSurfacecom*. Database XPS. https://www.lasurface.com/xps/index.php

(102) Sami, M.; El-Khouly, M. E.; Ghali, M. Solvent Mediated Synthesis of Multicolor Narrow Bandwidth Emissive Carbon Quantum Dots and Their Potential in White Light Emitting Diodes. *Sci Rep* **2024**, *14* (1), 24812. https://doi.org/10.1038/s41598-024-75476-0

(103) Santos, J. L.; Centeno, M. A.; Odriozola, J. A. Biochar Production from Cellulose under Reductant Atmosphere: Influence of the Total Pyrolysis Time. *RSC Adv.* **2023**, *13* (30), 21071–21079. https://doi.org/10.1039/D3RA03093H

(104) Chen, D.; Cen, K.; Zhuang, X.; Gan, Z.; Zhou, J.; Zhang, Y.; Zhang, H. Insight into Biomass Pyrolysis Mechanism Based on Cellulose, Hemicellulose, and Lignin: Evolution of Volatiles and Kinetics, Elucidation of Reaction Pathways, and Characterization of Gas, Biochar and Bio-oil. *Combustion and Flame* **2022**, *242*, 112142. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2022.112142

(105) Yang, H.; Yan, R.; Chen, H.; Lee, D. H.; Zheng, C. Characteristics of Hemicellulose, Cellulose and Lignin Pyrolysis. *Fuel* **2007**, *86* (12–13), 1781–1788. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013

(106) Schindler, M.; Hawthorne, F. C.; Freund, M. S.; Burns, P. C. XPS Spectra of Uranyl Minerals and Synthetic Uranyl Compounds. II: The O 1s Spectrum. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2009**, *73* (9), 2488–2509. https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.10.041

(107) Raypah, M. E.; Nour, A. H.; Yee, C. S.; Jamlos, M. F. Sustainable Upcycling of Industrial Black Liquor into Carbon Dots via One-Pot Hydrothermal Synthesis: The Role of Precursor Concentration. *Discov Mater* **2025**, *6* (1), 29. https://doi.org/10.1007/s43939-025-00505-2

(108) Song, Y.; Qi, N.; Li, K.; Cheng, D.; Wang, D.; Li, Y. Green Fluorescent Nanomaterials for Rapid Detection of Chromium and Iron Ions: Wool Keratin-Based Carbon Quantum Dots. *RSC Adv.* **2022**, *12* (13), 8108–8118. https://doi.org/10.1039/D2RA00529H

(109) Zhao, H.-Q.; Liu, Q.; Wang, Y.-X.; Han, Z.-Y.; Chen, Z.-G.; Mu, Y. Biochar Enhanced Biological Nitrobenzene Reduction with a Mixed Culture in Anaerobic Systems: Short-

Term and Long-Term Assessments. *Chemical Engineering Journal* **2018**, *351*, 912–921. https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.06.154

(110) Poletto, M.; Ornaghi, H.; Zattera, A. Native Cellulose: Structure, Characterization and Thermal Properties. *Materials* **2014**, *7* (9), 6105–6119. https://doi.org/10.3390/ma7096105

(111) Chen, W.-H.; Biswas, P. P.; Felix, C. B.; Aniza, R.; Escalante, J.; Zhang, C.; Lam, S. S.; Pétrissans, A.; Ubando, A. T.; Pétrissans, M.; Hoang, A. T. Mechanistic Insights into Thermal Degradation of Lignocellulosic Biomass Components for Bioenergy and Biofuel: A Review. *Applications in Energy and Combustion Science* **2026**, *26*, 100496. https://doi.org/10.1016/j.jaecs.2026.100496

(112) Popescu, M.-C.; Popescu, C.-M.; Lisa, G.; Sakata, Y. Evaluation of Morphological and Chemical Aspects of Different Wood Species by Spectroscopy and Thermal Methods. *Journal of Molecular Structure* **2011**, *988* (1–3), 65–72. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2010.12.004

(113) Poletto, M.; Pistor, V.; Zeni, M.; Zattera, A. J. Crystalline Properties and Decomposition Kinetics of Cellulose Fibers in Wood Pulp Obtained by Two Pulping Processes. *Polymer Degradation and Stability* **2011**, *96* (4), 679–685. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.12.007

(114) Sun; Fang, J. M.; Tomkinson, J. Characterization and Esterification of Hemicelluloses from Rye Straw. *J. Agric. Food Chem.* **2000**, *48* (4), 1247–1252. https://doi.org/10.1021/jf990570m

(115) Ding, H.; Li, X.-H.; Chen, X.-B.; Wei, J.-S.; Li, X.-B.; Xiong, H.-M. Surface States of Carbon Dots and Their Influences on Luminescence. *Journal of Applied Physics* **2020**, *127* (23), 231101. https://doi.org/10.1063/1.5143819

(116) Lei, M.; Xie, Y.; Chen, L.; Liu, X.; Yang, Y.; Zheng, J.; Li, Q. Surface State Modulation of Blue-Emitting Carbon Dots with High Quantum Yield and High Product Yield. *RSC Adv.* **2022**, *12* (42), 27431–27441. https://doi.org/10.1039/D2RA05623B

(117) Li, X.; Zhang, S.; Kulinich, S. A.; Liu, Y.; Zeng, H. Engineering Surface States of Carbon Dots to Achieve Controllable Luminescence for Solid-Luminescent Composites and Sensitive Be2+ Detection. *Sci Rep* **2014**, *4* (1), 4976. https://doi.org/10.1038/srep04976

(118) Zhang, Q.; Wang, R.; Feng, B.; Zhong, X.; Ostrikov, K. Photoluminescence Mechanism of Carbon Dots: Triggering High-Color-Purity Red Fluorescence Emission through Edge Amino Protonation. *Nat Commun* **2021**, *12* (1), 6856. https://doi.org/10.1038/s41467-021-27071-4

(119) Gan, Z.; Xu, H.; Hao, Y. Mechanism for Excitation-Dependent Photoluminescence from Graphene Quantum Dots and Other Graphene Oxide Derivates: Consensus, Debates and Challenges. *Nanoscale* **2016**, *8* (15), 7794–7807. https://doi.org/10.1039/C6NR00605A

(120) Shamsipur, M.; Barati, A.; Taherpour, A. A.; Jamshidi, M. Resolving the Multiple Emission Centers in Carbon Dots: From Fluorophore Molecular States to Aromatic Domain States and Carbon-Core States. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9* (15), 4189–4198. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.8b02043

(121) Shabbir, H.; Csapó, E.; Wojnicki, M. Carbon Quantum Dots: The Role of Surface Functional Groups and Proposed Mechanisms for Metal Ion Sensing. *Inorganics* **2023**, *11* (6), 262. https://doi.org/10.3390/inorganics11060262

(122) Mintz, K. J.; Zhou, Y.; Leblanc, R. M. Recent Development of Carbon Quantum Dots Regarding Their Optical Properties, Photoluminescence Mechanism, and Core Structure. *Nanoscale* **2019**, *11* (11), 4634–4652. https://doi.org/10.1039/C8NR10059D

(123) Liu, C.; Bao, L.; Yang, M.; Zhang, S.; Zhou, M.; Tang, B.; Wang, B.; Liu, Y.; Zhang, Z.-L.; Zhang, B.; Pang, D.-W. Surface Sensitive Photoluminescence of Carbon Nanodots: Coupling between the Carbonyl Group and π-Electron System. *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10* (13), 3621–3629. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.9b01339

(124) LeCroy, G. E.; Messina, F.; Sciortino, A.; Bunker, C. E.; Wang, P.; Fernando, K. A. S.; Sun, Y.-P. Characteristic Excitation Wavelength Dependence of Fluorescence Emissions in Carbon "Quantum" Dots. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (50), 28180–28186. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b10129

(125) Wang, B.; Lu, S. The Light of Carbon Dots: From Mechanism to Applications. *Matter* **2022**, *5* (1), 110–149. https://doi.org/10.1016/j.matt.2021.10.016

(126) Nguyen, V.; Si, J.; Yan, L.; Hou, X. Electron–Hole Recombination Dynamics in Carbon Nanodots. *Carbon* **2015**, *95*, 659–663. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.08.066

(127) Ferrari, A. C.; Robertson, J. Interpretation of Raman Spectra of Disordered and Amorphous Carbon. *Phys. Rev. B* **2000**, *61* (20), 14095–14107. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095

(128) Yang, G. W. Laser Ablation in Liquids: Applications in the Synthesis of Nanocrystals. *Progress in Materials Science* **2007**, *52* (4), 648–698. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.10.016

(129) Li, H.; Kang, Z.; Liu, Y.; Lee, S.-T. Carbon Nanodots: Synthesis, Properties and Applications. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (46), 24230. https://doi.org/10.1039/c2jm34690g

(130) Khairol Anuar, N. K.; Tan, H. L.; Lim, Y. P.; So'aib, M. S.; Abu Bakar, N. F. A Review on Multifunctional Carbon-Dots Synthesized From Biomass Waste: Design/ Fabrication, Characterization and Applications. *Front. Energy Res.* **2021**, *9*, 626549. https://doi.org/10.3389/fenrg.2021.626549

(131) Omar, N. A. S.; Fen, Y. W.; Irmawati, R.; Hashim, H. S.; Ramdzan, N. S. M.; Fauzi, N. I. M. A Review on Carbon Dots: Synthesis, Characterization and Its Application in Optical Sensor for Environmental Monitoring. *Nanomaterials* **2022**, *12* (14), 2365. https://doi.org/10.3390/nano12142365

(132) Das, S.; Ngashangva, L.; Goswami, P. Carbon Dots: An Emerging Smart Material for Analytical Applications. *Micromachines* **2021**, *12* (1), 84. https://doi.org/10.3390/mi12010084

(133) Gharat, P. M.; Chethodil, J. M.; Srivastava, A. P.; Praseetha, P. K.; Pal, H.; Choudhury, S. D. An Insight into the Molecular and Surface State Photoluminescence of Carbon Dots Revealed through Solvent-Induced Modulations in Their Excitation Wavelength Dependent Emission Properties. *Photochem Photobiol Sci* **2019**, *18* (1), 110–119. https://doi.org/10.1039/c8pp00373d

(134) Van Dam, B.; Nie, H.; Ju, B.; Marino, E.; Paulusse, J. M. J.; Schall, P.; Li, M.; Dohnalová, K. Excitation-Dependent Photoluminescence from Single-Carbon Dots. *Small* **2017**, *13* (48), 1702098. https://doi.org/10.1002/smll.201702098

(135) Wang, Y.; Hu, A. Carbon Quantum Dots: Synthesis, Properties and Applications. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2* (34), 6921. https://doi.org/10.1039/C4TC00988F

(136) Dong, Y.; Pang, H.; Yang, H. B.; Guo, C.; Shao, J.; Chi, Y.; Li, C. M.; Yu, T. Carbon-Based Dots Co-doped with Nitrogen and Sulfur for High Quantum Yield and Excitation-Independent Emission. *Angew Chem Int Ed* **2013**, *52* (30), 7800–7804. https://doi.org/10.1002/anie.201301114

Índice de figuras.

Figura 1. Varias nanoestructuras de alótropos de carbono con ejemplos de nanoestructuras de carbono 0D, 1D, 2D y 3D[11]. 10

Figura 2. Representaciones de estructura de (a) un MWCNT y (b) un SWCNT [23]. 12

Figura 3. Grafeno, material de construcción 2D para materiales de carbono de todas las demás dimensiones (buckyballs 0D, nanotubos 1D o grafito 3D)[24]. 13

Figura 4. Estructura general de los CQD[36]. 16

Figura 5. Estructura del grafito demostrada por primera vez por J.D. Bernal en 1924. 21

Figura 6. Microscopía electrónica de barrido de biocarbón preparado mediante la carbonización de brócoli (Tomada de Mohawesh, O. et al., 2018). 23

Figura 7. Configuración de la técnica PLFL utilizada para producir CQDs por Cortes et al. (2024)[61]. 27

Figura 8. a) Proceso de excitación, b) Diagrama de espectroscopía UV-Vis. 29

Figura 9. Diagrama de Jablonski. 31

Figura 10. Esquema general de un espectrofluorómetro. 32

Figura 11. Comparación de la espectroscopía de fluorescencia en estado estacionario y la espectroscopía de fluorescencia resuelta en el tiempo. 33

Figura 12. Esquema de un Espectrómetro FTIR 38

Figura 13. Esquema de (A) Microscopía electrónica de barrido y (B) de transmisión. 40

Figura 14. Muestras de cáscara de mango, alfalfa y brócoli lavadas y cortadas para el secado. 43

Figura 15. Muestras de cáscara de mango, alfalfa y brócoli secas. 44

Figura 16. Biocarbón a) de cáscara de mango (B-CM) y alfalfa (B-A) a 350 °C, 400 °C y 500 °C; b) de brócoli (B-B) obtenidos a 350 °C. 45

Figura 17. Proceso de fragmentación mediante láser pulsado. 46

Figura 18. Suspensiones de NC a partir de biocarbón de alfalfa y cáscara de mango tratado térmicamente a 350, 400 y 500 °C y de NC a partir de biocarbón de brócoli a 350 °C. 46

Figura 19. Espectrómetro de un haz Velab. 47

Figura 20. Espectrofluorómetro FluoroMax-P 48

Figura 21. Muestras de biocarbón obtenido a partir de cáscara de mango y alfalfa a 350 °C, 400 °C y 500 °C. 52

Figura 22. Micrografías del biocarbón obtenido a partir de alfalfa (B-A) a 350 °C a diferentes aumentos: a-b) x1000, c) x3000 y d) x5000. _____ *54*
Figura 23. Espectro EDS del biocarbón obtenido de alfalfa a 350 °C. _____ *55*
Figura 24. Micrografías del biocarbón obtenido a partir de alfalfa (B-A) a 500 °C a diferentes aumentos: a-b) x1000, c) x3000 y d) x7000. _____ *57*
Figura 25. Espectro EDS del biocarbón obtenido de alfalfa a 500 °C. _____ *58*
Figura 26. Micrografías del biocarbón obtenido a partir de cáscara de mango (B-CM) a 350 °C a diferentes aumentos: a-b) x1000, c) x3000 y d) x5000. _____ *60*
Figura 27. Espectro EDS del biocarbón obtenido de cáscara de mango a 350 °C. _____ *61*
Figura 28. Micrografías del biocarbón obtenido a partir de cáscara de mango (B-CM) a 500 °C a diferentes aumentos: a-b) x1000, c) x3000 y d) x5000. _____ *62*
Figura 29. Espectro EDS del biocarbón obtenido de cáscara de mango a 500 °C. _____ *64*
Figura 30. Espectros IR de las biomasas a) de alfalfa y b) de cáscara de mango. _____ *65*
Figura 31. Espectro IR de la muestra de biocarbón obtenido a partir de alfalfa con tratamiento a 350 y 500 °C y de la biomasa. _____ *69*
Figura 32. Espectro IR de la muestra de biocarbón obtenido a partir de cáscara de mango con tratamiento a 350 y 500 °C y de la biomasa. _____ *70*
Figura 33. Muestras de Nanopartículas de Carbono a partir de B-CM y B-A. _____ *73*
Figura 34. Micrografías TEM de NC-B-A sintetizadas a partir de biocarbón de alfalfa pirolizado a 350 °C. _____ *74*
Figura 35. Micrografías TEM de NC-B-A sintetizadas a partir de biocarbón de alfalfa pirolizado a 400 °C _____ *76*
Figura 36. Micrografías TEM de NC-B-A sintetizadas a partir de biocarbón de alfalfa pirolizado a 500 °C. _____ *77*
Figura 37. Micrografías TEM de NC-B-CM sintetizadas a partir de biocarbón de Cáscara de mango pirolizado a 350 °C _____ *79*
Figura 38. Micrografías TEM de NC-B-CM sintetizadas a partir de biocarbón de Cáscara de mango pirolizado a 400 °C. _____ *80*
Figura 39. Micrografías TEM de NC-B-CM sintetizadas a partir de biocarbón de Cáscara de mango pirolizado a 500 °C _____ *82*

Figura 40. Picos C1s deconvolucionados en los espectros XPS de las muestras de NC-B-A tratado: a)-350, b)-400 y c)-500 °C, y los correspondientes para la cáscara de mango (NC-B-CM) a las mismas temperaturas, d), e) y f), respectivamente. ____ 84
*Figura 41. Picos O1s deconvolucionados en los espectros XPS de las muestras de NC-B-A tratado: a)-350, b)-400 y c)-500 °C, y los correspondientes para la cáscara de mango a las mismas temperaturas, d), e) y f), respectivamente.*____ 87
*Figura 42. Espectro de absorción de las 2 diferentes NC a distintas temperaturas.*____ 91
*Figura 43. Espectros PL de NC obtenidos a partir de B-A: a) corresponde a las NC-B-A a 350, b) a 400 °C y c) a 500 °C respectivamente.*____ 93
*Figura 44. Espectros PL de NC obtenidos a partir de B-CM a distintas temperaturas: a) corresponde a las NC-B-CM a 350 °C, b) a 400 °C y c) a 500 °C respectivamente.*____ 96
Figura 45. Dependencia de la longitud de emisión respecto a la longitud de excitación para las NC-B-A. ____ 98
*Figura 46. Dependencia de la longitud de emisión respecto a la longitud de excitación para las NC-B-CM.*____ 99
Figura 47. Efecto de la intensidad de la emisión en las NC tratadas a a) 350 °C, b) 400 °C y c) 500 °C. ____ 101
*Figura 48. PL normalizada de NC obtenidas de B-A y B-CM a distintas temperaturas de tratamiento: a) 350 °C y b) 400 °C.*____ 102
*Figura 49. Análisis TRPL para suspensiones de NC-B-A obtenidas en a) 350, c) 400 y e) 500 °C bajo una λexc de 340 nm; b) y d) corresponden a las NC-B-CM a 350 y 400 °C, a 500 °C la respuesta no fue detectable. f) contiene los tiempos de retardo de las muestras a las diferentes temperaturas a las que se pirolizaron las biomasas.*____ 103
Figura 50. Micrografías del biocarbón obtenido a partir de brócoli (B-B) a 350 °C a diferentes aumentos: a) x500, b-d) x2500 y c) x3000. ____ 113
*Figura 51. Espectro IR de la biomasa de Brócoli.*____ 115
*Figura 52. Espectro IR de la biomasa y del biocarbón obtenido a partir de brócoli a 350 y 500 °C.*116
Figura 53. Espectro IR del biocarbón residual tras el proceso de fragmentación láser pulsada. __ 118
*Figura 54. Suspensión de NC-B-B a 350 °C.*____ 119

Figura 55. Micrografías TEM de NC-B-B sintetizadas a partir de biocarbón de brócoli pirolizado a 350 °C. ____ 120
Figura 56. Espectro de absorción de las NCB-B a 350 °C. ____ 122
Figura 57. Espectro PL de NC obtenidos a partir de B-B a 350 °C. ____ 123
Figura 58. Espectro PL Normalizado de NC-B-B a 350 °C. ____ 125
Figura 59. Evolución de la longitud de onda máxima de emisión en función de la longitud de onda de excitación. ____ 126
Figura 60. Desplazamiento de la emisión y variación de FWHM. ____ 127
Figura 61. Análisis TRPL para suspensiones de NC-B-B obtenidas a 350 °C. ____ 130