

## **Dedicatoria**

A Dios por su grandeza y lealtad, por ser nuestro guía y maestro. A nuestros padres y familia por su apoyo incondicional, por haber sido testigos partícipes de nuestro crecimiento personal y profesional.

### **El Éxito**

“Reír mucho y a menudo; ganarse el respeto de las personas inteligentes y el aprecio de los niños; merecer el elogio de los críticos sinceros y mostrarse tolerante con las traiciones de los falsos amigos; saber apreciar la belleza y hallar lo mejor en el prójimo; dejar un mundo algo mejor, bien sea por medio de un hijo sano, de un rincón de jardín o de una condición social redimida; saber que al menos una vida ha alentado más libremente gracias a la nuestra; eso es haber triunfado”

*Ralph Waldo Emerson*

**Camila & Vanessa**

### **Agradecimientos**

Nuestros más sinceros agradecimientos al profesor Rafael Cabanzo Hernández y al profesor Milton Manrique Gallardo por su compromiso, dirección y acompañamiento a lo largo del desarrollo del presente proyecto.

Agradecemos al Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM) por permitirnos desarrollar las pruebas respectivas y a sus integrantes por la colaboración brindada, especialmente a Nelson Fabián Sierra Ardila, Sandra Viviana Valcárcel Méndez y Nelson Gutiérrez Niño por compartirnos sus conocimientos y apoyarnos en cada una de las etapas del desarrollo de esta tesis.

Finalmente, gracias infinitas a nuestra alma máter, la Universidad Industrial de Santander por permitirnos ser parte de su comunidad estudiantil.

**Tabla de Contenido**

	<b>Pág.</b>
Introducción .....	16
1. Antecedentes .....	18
2. Objetivos .....	21
2.1 Objetivo General .....	21
2.2 Objetivos Específicos .....	21
3. Metodología Experimental.....	22
3.1 Etapa 1. Caracterización de los Precursores .....	23
3.2 Etapa 2. Síntesis de las Nanoestructuras de Carbono .....	23
3.2.1 Productos obtenidos en las tres primeras etapas de la síntesis.....	25
3.2.1.1 Oxidación .....	25
3.2.1.2 Centrifugación .....	26
3.2.1.3 Sonicación .....	27
3.3 Etapa 3. Caracterización del Producto Obtenido .....	29
3.4 Etapa 4. Evaluación de las Nanoestructuras de Carbono como Posibles Agentes Fluorescentes.....	29
4. Resultados y Discusión .....	31
4.1 Caracterización de los precursores de las nanoestructuras de carbono .....	31
4.1.1 Caracterización de los precursores por Espectroscopía Raman.....	31
4.1.2 Caracterización de los precursores por FTIR-ATR .....	32
4.2 Caracterización de las Nanoestructuras de Carbono .....	34

4.2.1 Caracterización de las nanoestructuras de carbono por Espectroscopía Raman.....	34
4.2.2 Caracterización de las nanoestructuras de carbono por FTIR-ATR .....	36
4.2.3 Caracterización de las nanoestructuras de carbono por UV-Vis.....	37
4.2.4 Caracterización de las nanoestructuras de carbono por fluorescencia .....	39
4.2.5 Caracterización de las nanoestructuras de carbono por DLS .....	40
4.3 Rendimiento Cuántico de Fluorescencia de Las CND'S .....	42
5. Conclusiones .....	46
6. Recomendaciones.....	47
Referencias Bibliográficas .....	48
Apéndices.....	51

**Lista de Tablas**

	<b>Pág.</b>
<b>Tabla 7.</b> <i>Resultados del análisis Raman de los carbones precursores.</i> .....	32
<b>Tabla 8.</b> <i>Identificación de grupos funcionales en las bandas de IR de los carbones precursores.</i> .....	33
<b>Tabla 9.</b> <i>Resultados del análisis Raman para las tres muestras de carbón.</i> .....	35
<b>Tabla 10.</b> <i>Identificación de grupos funcionales en las bandas de IR de las CND'S de las tres muestras de carbón.</i> .....	37
<b>Tabla 11.</b> <i>Resultados del análisis UV-Vis de las CND'S de las tres muestras de carbón.</i> .....	38
<b>Tabla 12.</b> <i>Resultados del análisis de Fluorescencia de las CND'S de las tres muestras de carbón.</i> .....	40
<b>Tabla 13.</b> <i>Resultados de análisis DLS de las CND'S de las tres muestras de carbón.</i> .....	41
<b>Tabla 14.</b> <i>Rendimiento cuántico de las CND'S de las tres muestras de carbón.</i> .....	44
<b>Tabla 15.</b> <i>Resultados obtenidos de las CND'S por cada técnica de caracterización.</i> .....	45
<b>Tabla 1.</b> <i>Composición de los carbones precursores.</i> .....	52
<b>Tabla 2.</b> <i>Parámetros de centrifugación.</i> .....	53
<b>Tabla 3.</b> <i>Parámetros de sonicación.</i> .....	53
<b>Tabla 5.</b> <i>Parámetros de tratamiento por microondas.</i> .....	53
<b>Tabla 6.</b> <i>Parámetros de segunda centrifugación.</i> .....	54

## Lista de Figuras

	<b>Pág.</b>
<i>Figura 1. Etapas de la metodología establecida para el desarrollo de la investigación. ....</i>	22
<i>Figura 2. Óxido de carbón bituminoso - Jamundí.....</i>	25
<i>Figura 3. Óxido de antracita. ....</i>	25
<i>Figura 4. Óxido de carbón bituminoso- Yerbabuena. ....</i>	26
<i>Figura 5. Producto purificado - Jamundí.....</i>	26
<i>Figura 6. Producto purificado – Antracita.....</i>	26
<i>Figura 7. Producto purificado – Yerbabuena.....</i>	27
<i>Figura 8. Producto final – Jamundí .....</i>	27
<i>Figura 9. Producto final - Antracita.....</i>	27
<i>Figura 10. Producto final - Yerbabuena.....</i>	28
<i>Figura 11. Espectro Raman del carbón bituminoso Jamundí. ....</i>	32
<i>Figura 14. Espectro FTIR-ATR del carbón bituminoso Jamundí. ....</i>	33
<i>Figura 17. Espectro Raman de las CND'S obtenidas del carbón bituminoso Jamundí. ....</i>	35
<i>Figura 20. Espectro FTIR-ATR de las CND'S obtenidas del carbón bituminoso de Jamundí. ...</i>	36
<i>Figura 23. Espectro de absorción UV-Vis de las CND'S obtenidas del carbón bituminoso de Jamundí. ....</i>	38
<i>Figura 26. Espectro de emisión de las CND'S obtenidas del carbón bituminoso Jamundí. Inserto se muestra la longitud de onda de excitación.....</i>	39
<i>Figura 29. Distribución de las CND'S por DLS obtenidas del carbón bituminoso Jamundí. ....</i>	41

<i>Figura 32. Gráfica de área bajo la curva de la banda de emisión versus absorbancia del Sulfato de Quinina. ....</i>	<i>43</i>
<i>Figura 33. Gráfica de área bajo la curva de la banda de emisión versus absorbancia de las CND'S del carbón Jamundí. ....</i>	<i>43</i>
<i>Figura 12. Espectro Raman de la antracita. ....</i>	<i>55</i>
<i>Figura 13. Espectro Raman del carbón bituminoso Yerbabuena. ....</i>	<i>55</i>
<i>Figura 15. Espectro FTIR-ATR de la antracita. ....</i>	<i>56</i>
<i>Figura 16. Espectro FTIR-ATR del carbón bituminoso Yerbabuena. ....</i>	<i>56</i>
<i>Figura 18. Espectro Raman de las CND'S obtenidas de la antracita. ....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 19. Espectro Raman de las CND'S obtenidas del carbón bituminoso Yerbabuena. ....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 21. Espectro FTIR-ATR de las CND'S obtenidas de la antracita. ....</i>	<i>58</i>
<i>Figura 24. Espectro de absorción UV-Vis de las CND'S obtenidas de la antracita. ....</i>	<i>59</i>
<i>Figura 25. Espectro de absorción UV-Vis de las CND'S obtenidas del carbón bituminoso Yerbabuena. ....</i>	<i>59</i>
<i>Figura 27. Espectro de emisión por Fluorescencia de las CND'S obtenidas de la antracita. Inserto se muestra la longitud de onda de excitación. ....</i>	<i>60</i>
<i>Figura 28. Espectro de emisión por Fluorescencia de las CND'S obtenidas del carbón bituminoso Yerbabuena. Inserto se muestra la longitud de onda de excitación. ....</i>	<i>60</i>
<i>Figura 30. Distribución de las CND'S por DLS obtenidas de la antracita. ....</i>	<i>61</i>
<i>Figura 31. Distribución de las CND'S por DLS obtenidas del carbón bituminoso Yerbabuena. ....</i>	<i>61</i>

*Figura 34. Gráfica de área bajo la curva de la banda de emisión vs absorbancia de las CND'S ..... 62*

*Figura 35. Gráfica de área bajo la curva de la banda de emisión vs absorbancia de las CND'S del carbón bituminoso Yerbabuena. .... 62*

## Lista de Apéndices

	<b>Pág.</b>
Apéndice A. Composición de los Carbones Precursores .....	52
Apéndice B. Parámetros de Operación .....	53
Apéndice C. Caracterización por Raman de los Carbones Precursores. ....	55
Apéndice D. Caracterización por FTIR-ATR de los Carbones Precursores. ....	56
Apéndice E. Caracterización por Raman de las Nanoestructuras de Carbono. ....	57
Apéndice F. Caracterización de las Nanoestructuras de Carbono por FTIR-ATR. ....	58
Apéndice G. Caracterización de las Nanoestructuras de Carbono por UV-VIS. ....	59
Apéndice H. Caracterización de las Nanoestructuras de Carbono por Fluorescencia. ....	60
Apéndice I. Caracterización de las Nanoestructuras de Carbono por DLS. ....	61
Apéndice J. Rendimiento Cuántico de Fluorescencia de las Nanoestructuras de Carbono. ....	62

## Resumen

**Título:** Síntesis y Caracterización de Nanoestructuras de Carbono a Partir de Carbones Colombianos\*.

**Autores:** Jaimes Ríos, María Camila y Saavedra Suárez, Yesdy Vanessa\*\*

**Palabras Claves:** Carbón, nanoestructuras de carbono, síntesis, espectroscopia, fluorescencia.

### Descripción

Ante la inminente rapidez del crecimiento tecnológico, es imposible obviar el hecho de poder generar procedimientos más eficaces y limpios; es por esto que la existencia de nuevos materiales es prometedora para el desarrollo tecnológico e industrial del futuro. Los nanomateriales han despertado un gran interés científico debido al descubrimiento de propiedades disímiles a las que poseen los macromateriales, generando un sin número de posibilidades en sus aplicaciones, que iniciarían una verdadera revolución tecnológica. Es por esto, que se realizó un estudio de la viabilidad del carbón colombiano como fuente para la obtención de nanoestructuras de carbono (CND'S) por medio del método de Hummers modificado, empleando diferentes muestras de carbón colombiano, constituidas por antracita y carbón bituminoso proveniente de diferentes minas. Se caracterizaron los precursores y los productos obtenidos por medio de las siguientes técnicas espectroscópicas: Raman, Espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier y reflectancia totalmente atenuada, FTIR-ATR, Ultravioleta Visible (Uv-Vis) y Dispersión Dinámica de Luz (DLS). Se analizaron los espectros obtenidos en cada una de ellas y se compararon entre sí. Se evaluó la fluorescencia de cada una de las muestras, tomando como parámetro determinante, el rendimiento cuántico de fluorescencia, para así, determinar cual muestra es la potencialmente más apta para la aplicación en bioimágenes de células..

---

\* Proyecto de grado (modalidad, proyecto de investigación.)

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Directores: Msc. Rafael Cabanzo Hernández; Ph. D. Milton Manrique Gallardo.

**Abstract**

**Title:** Synthesis and Characterization of Carbon Nanostructures from Colombian Coals \*

**Authors:** Jaimes Ríos, María Camila y Saavedra Suárez, Yesdy Vanessa\*\*

**Keywords:** Coal, carbon nanostructures, synthesis, spectroscopy, fluorescence

**Description:**

Given the imminent rapidity of technological growth, it is impossible to avoid the possibility of generating more efficient and clean procedures; it is for this reason that the existence of new materials is promising for the technological and industrial development of the future. Nanomaterials have aroused a great scientific interest due to the discovery of dissimilar properties to which the macromaterials possess, generating a number of possibilities in their applications, that would initiate a true technological revolution. For this reason, a study of the viability of Colombian coal as a source for obtaining carbon nanostructures (CNDs) was carried out using the modified Hummers method; using different samples of Colombian coal, consisting of anthracite and bituminous coal from different mines. It was characterized the precursors and the products obtained by means of the following spectroscopic techniques: Raman, Fourier Transform Infrared Spectroscopy and fully attenuated reflectance, FTIR-ATR, Visible Ultraviolet (Uv-Vis) and Dynamic Light Dispersion (DLS). The spectra obtained in each of them were analyzed and compared to each other. The fluorescence of each of the samples was evaluated, taking as a determinant the fluorescence quantum yield, to determine which sample is the most suitable for application in bioimaging of cells.

---

\* Degree project (modality, research project.)

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Advisers: Msc. Rafael Cabanzo Hernández; Ph. D. Milton Manrique Gallardo.

## **Introducción**

Ante la inminente rapidez del crecimiento tecnológico, es imposible obviar el hecho de generar expansión mundial por técnicas y procedimientos más eficaces y limpios. Es por esto que la existencia de nuevos materiales es prometedora para el desarrollo industrial del futuro. Los nanomateriales han despertado un gran interés científico debido al descubrimiento de propiedades disímiles a las que ofrecen los macromateriales, generando un espectro de posibilidades referentes a amplitud y versatilidad en sus aplicaciones, que promueven a la iniciación de una verdadera revolución tecnológica. (Rodríguez & O., 2008).

Por tal motivo, el carbono, siendo uno de los elementos químicos más importantes en la naturaleza y el más notable por sus sorprendentes formas alotrópicas: diamante y grafito (3D), grafeno (2D), nanotubos (1D) y fullerenos (0D); han revolucionado la edad de oro del carbón y con ello sus desarrollos nanotecnológicos. Es entonces en el 2004 que por medio de exfoliación micromecánica de grafito se da surgimiento a una hojuela cuasi-plana con pequeñas ondulaciones dando la apariencia de un panal de abejas con un grosor de un átomo de carbono (0.1 nm), denominada, grafeno. Dicho acontecimiento, generó un gran cambio en el mundo de la ciencia y la industria, nominándolo como “el material del futuro”. De esta manera su microestructura y su configuración electrónica le confieren a éste nuevo material nanométrico propiedades fisicoquímicas excepcionales, dentro de las cuales se resaltan su extraordinaria resistencia mecánica frente a materiales como el acero, elevada conductividad eléctrica, impermeabilidad, flexibilidad y transparencias que lo hacen muy diverso en sus aplicaciones, tales como el surgimiento de un efecto Hall cuántico que es imprescindible para su comportamiento como semiconductor, la fabricación de dispositivos electrónicos, electrodos para celdas solares y

películas conductoras transparentes; asimismo, presenta biocompatibilidad con el cuerpo humano para aplicaciones biomédicas. (Rodríguez & O., 2008) (Benítez, Rodríguez, & Martínez, 2016)

Colombia se caracteriza por ser el cuarto productor de carbón a nivel mundial, extrayendo aproximadamente 85 millones de toneladas de carbón al año, de las cuales, el 95% son para exportación; siendo éste material el segundo generador de divisas del país.

Este trabajo de investigación está orientado a la síntesis de nanoestructuras de carbono (CND'S) empleando el método de Hummers modificado, utilizando como precursores diferentes tipos de carbón provenientes de distintas minas de Colombia. Con esta investigación se pretende evaluar la viabilidad del carbón colombiano como fuente para la obtención de las nanoestructuras de carbono, las cuales son prometedoras para el desarrollo industrial y tecnológico del futuro. Al ser un material de bajo costo que permita obtener dichas estructuras, podría favorecerse la economía del país, aumentando así, la demanda de carbón a nivel nacional e internacional.

## **1. Antecedentes**

El carbono se conoce desde la antigüedad; sus primeros estudios indicaron que dependiendo de las condiciones de formación (temperatura y presión), podría encontrarse en la naturaleza en distintas formas alotrópicas debido a la propiedad que posee el carbono de presentarse bajo estructuras moleculares diferentes, en el mismo estado físico; o como carbón amorfo, el cual hace referencia a un tipo de carbón que presenta bajo grado de cristalización. Los primeros alótropos del carbón fueron las estructuras conocidas como grafito y diamante. Seguidas por las denominadas nanoestructuras de carbono. En 1985 H. Kroto descubrió los fullerenos, donde los átomos de carbono se combinan formando hexágonos y pentágonos en una estructura cerrada en forma de esfera. En 1991 el japonés S. Iijima, descubrió los nanotubos de carbono, que presentan una estructura de redes hexagonales de carbono curvadas y cerradas. De este modo, el carbono contaría con 4 formas alotrópicas en forma 3D, 1D y 0D respectivamente. No obstante, estudios teóricos previos liderados por P.R. Wallace basados en la suposición de cálculos en la física del estado sólido, consideraron la existencia de un nuevo alótropo del carbono en su forma 2D, el grafeno. La problemática radicaba en que experimentalmente el aislamiento de esta estructura era poco probable. (García, 2013) (Sierra, 2016)

Sin embargo, investigadores de la universidad de Manchester en asociación con el Instituto de Tecnología Microelectrónica en Chernogolovka (Rusia), demostraron que podía aislarse y manipularse las láminas de un solo átomo de espesor: la cual constituye el grafeno. Este descubrimiento fue publicado en la revista Science en octubre de 2004 por parte de A.K. Geim y K.S. Novoselov, premio Nobel de Física de 2010. En dicho artículo se describe la obtención, identificación y caracterización que estos científicos llevaron a cabo sobre este novedoso material,

quienes ubicaron cristales de grafito sobre una cinta adhesiva y la removieron consecutivamente hasta obtener láminas individuales. Después de algunos meses, el grupo de Geim perfeccionó el método de síntesis original, sustituyendo la cinta adhesiva por una superficie dura donde se deslizaban los cristales de grafito. Tiempo después, Zhang de la universidad de Columbia validó este método para sintetizar grafeno de forma reproducible. A años de su descubrimiento se han desarrollado diversas técnicas de síntesis (Martínez, Cifuentes, & R., 2009) (Novoselov, y otros, 2004).

En la actualidad, el método de Hummers (desarrollado en 1958 por William Hummers y Richard Offeman) es el más utilizado para la preparación de óxido de grafeno (GO, producto de la oxidación de grafito con alto grado de oxidación y exfoliación), el cual ha sido estudiado por más de 150 años. El procedimiento es relativamente eficiente y se puede realizar de forma segura si se tiene precaución con los límites de temperatura. Con este método, el GO se obtiene a partir de la oxidación de grafito en una mezcla anhidra de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), nitrato de sodio ( $NaNO_3$ ) y permanganato de potasio ( $KMnO_4$ ). Hummers y Offeman establecieron que la eficiencia del proceso oxidativo podía ser evaluada determinando la relación C: O del producto. Indicaron que el óxido de grafeno tiene un color amarillo-naranja, mientras que el grafito con bajo nivel de oxidación presenta un color verde con matices negras. Este proceso emite gases tóxicos (Hummers & Offeman, 1958).

Recientemente un grupo de investigadores desarrolló un método optimizado para la obtención de GO: excluyendo el  $NaNO_3$  y llevando a cabo la reacción en una mezcla 9:1 de  $H_2SO_4/H_3PO_4$  en donde se observó la posibilidad de mejorar la eficiencia del proceso oxidativo en comparación con el método de Hummers, obteniendo así un GO con menos defectos estructurales

en la red de carbono. A su vez, se presume que durante el procedimiento no se emiten gases tóxicos y que hay un mejor control de la temperatura (Marcano, y otros, 2010).

Las nanoestructuras de carbono se caracterizan por su excelente conductividad eléctrica, resistencia mecánica, biocompatibilidad, flexibilidad, ligereza, entre otras propiedades que las hace atractivas para el desarrollo de diversas aplicaciones en la era nanotecnológica; para el diseño y fabricación de materiales, estructuras, dispositivos y sistemas funcionales por medio de manipulación de materia a nanoescala, como la fabricación de celdas solares, chips, antibióticos, anticancerígenos; entre otras (Delgado, Herranz, & Martín, 2007).

## **2. Objetivos**

### **2.1 Objetivo General**

Sintetizar y caracterizar nanoestructuras de carbono a partir de carbones colombianos.

### **2.2 Objetivos Específicos**

Sintetizar nanoestructuras de carbono por medio del método de Hummers modificado, empleando como fuente de carbono, carbones colombianos.

Caracterizar por medio de técnicas espectroscópicas el producto obtenido.

Evaluar la posibilidad de emplear nanoestructuras de carbono como agentes fluorescentes para la aplicación en bioimágenes de células.

### 3. Metodología Experimental

A continuación, se muestran las etapas que se llevaron a cabo durante el desarrollo de la investigación:

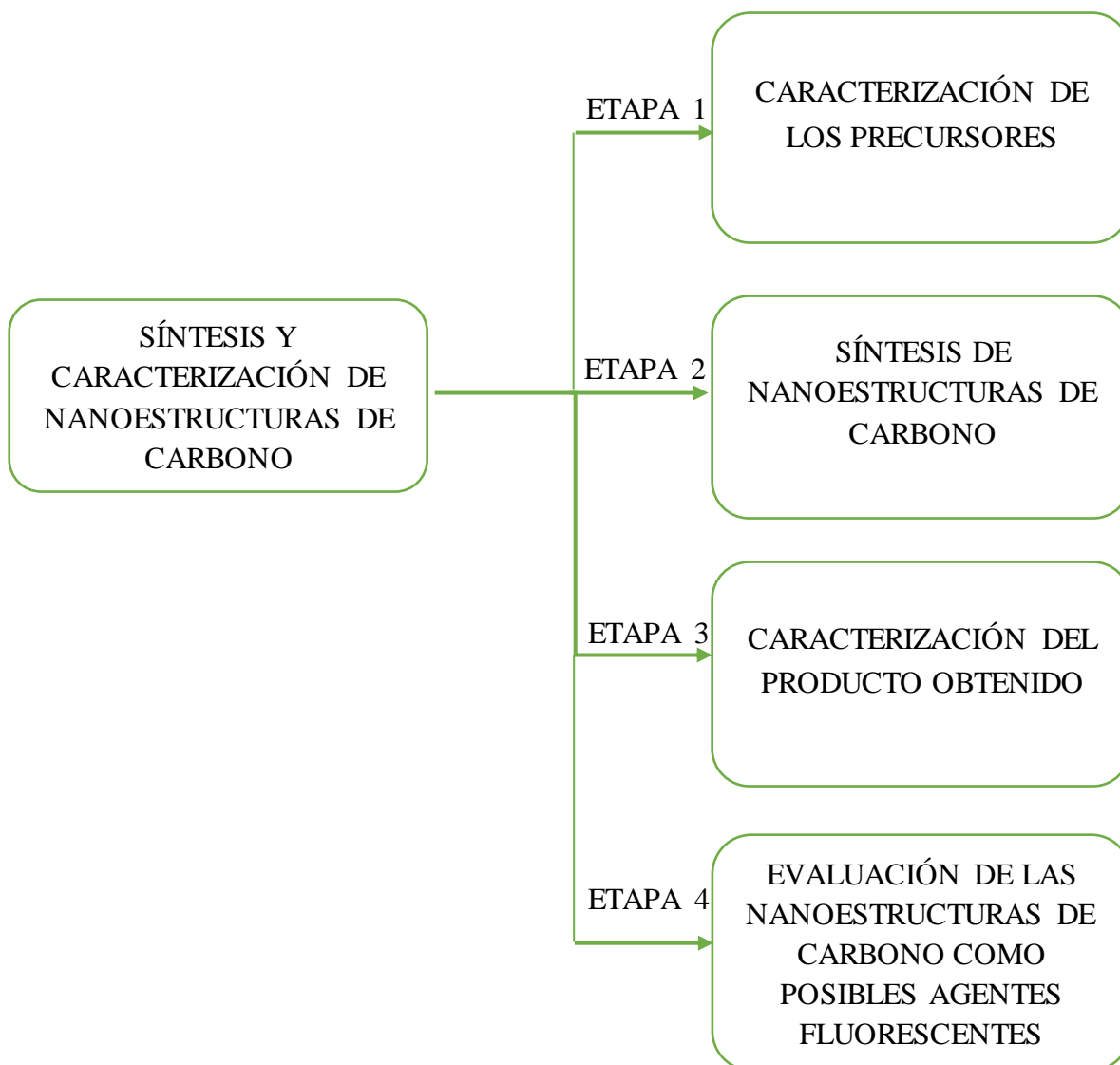


Figura 1. Etapas de la metodología establecida para el desarrollo de la investigación.

### 3.1 Etapa 1. Caracterización de los Precursores

Se recopiló la materia prima, tres clases de carbón colombiano; uno de ellos correspondía a antracita y los otros dos eran carbón bituminoso provenientes de minas diferentes (Jamundí, localizada en Valle del Cauca y Yerbabuena, situada en Cundinamarca). La composición de los carbones fue suministrada por los proveedores de los mismos y se muestra en la Tabla 1, Apéndice 1; Porcentaje de humedad (%H), porcentaje de cenizas (%CZ), porcentaje de materia volátil (%MV), porcentaje de carbón fijo (%CF) y poder calorífico (PC).

Se tamizaron los precursores a fin de obtener una granulometría de aproximadamente  $65\mu\text{m}$  y fueron caracterizados por medio de técnicas espectroscópicas tales como RAMAN y FTIR-ATR.

### 3.2 Etapa 2. Síntesis de las Nanoestructuras de Carbono

Se realizó la oxidación mediante el método de Hummers modificado empleando como precursores los tres carbones; cada uno de ellos se sometió al siguiente proceso:

Se pesaron 500 mg de carbón, dispersándolos en una mezcla ácida de 48 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 95-98% y 5,36 ml de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Ácido Fosfórico) al 98%. La solución se mantuvo en agitación constante durante 10 minutos para homogenizar la dispersión (600 rpm). Seguidamente, se adicionaron 2,4 g de  $\text{KMnO}_4$  a una velocidad de 0,2 g/10 min. Lo anterior con la finalidad de evitar un cambio brusco en la temperatura de la reacción, de tal manera que al adicionar la primera dosis de  $\text{KMnO}_4$  comienza el tiempo de oxidación, el cual corresponde a 6 horas. Adicionada la cantidad total del  $\text{KMnO}_4$ , se mantuvo en agitación durante 10 minutos y posteriormente se incrementó la temperatura de la solución a  $60^\circ\text{C}$ . Una vez se logró estabilizar la temperatura, se sostuvo la reacción durante el tiempo establecido para lograr la oxidación. El cambio en la coloración indica que la oxidación se está efectuando parcialmente. Finalizado el tiempo de reacción, se detuvo el

calentamiento y se mantuvo la agitación hasta que la reacción llegara a temperatura ambiente. Enfriada la reacción, se adicionaron 5 ml de  $H_2O_2$  (Peróxido de Hidrógeno) lentamente para reducir los remanentes del agente oxidante (*Nota: Al adicionarse la cantidad de  $H_2O_2$  se observó una efervescencia debido a la reducción del  $KMnO_4$ ; esta efervescencia finaliza cuando se reduce la mayor cantidad de ácido remanente.*) Se trasvasó el producto a un vaso de precipitado de 250 ml y se adicionaron 200 ml de agua desionizada (AT1  $\sim 5^\circ C$ ), lo anterior con el objetivo de enfriar la solución, pues en el proceso de reducción del agente oxidante se originó calentamiento considerable en el sistema. Para finalizar, se dejó reposar el producto obtenido en la reacción con el fin de decantar el material oxidado y de esta manera retirar la mayor cantidad de mezcla ácida que quedó en el sobrenadante.

La purificación del material obtenido de la oxidación de las tres muestras se realizó mediante lavados sucesivos del material empleando AT1. Se ejecutaron centrifugaciones con el fin de eliminar al máximo las especies ácidas contenidas en la mezcla oxidante, y también, algunas trazas de sales de Manganese presentes (*Nota: durante el proceso de purificación se elimina una cantidad apreciable de material, por lo que se recomienda tener gran precaución al momento de eliminar las aguas de lavado*).

El factor determinante para el control de este proceso es el pH, por ello se consideró que el material estaba libre de ácidos en la medida en que el pH de su dispersión lograra un valor entre 5-6. El pH neutro en dicha dispersión no es alcanzado a causa de la presencia de grupos carboxilo y alcoholes en la estructura del material. Los parámetros de las centrifugaciones se indican en la Tabla 2 ubicada en el Apéndice 2 (Sierra, 2016).

Purificado el óxido de carbón mediante centrifugación, se sometió a un proceso de sonicación en un procesador de ultrasonido. Dicho procedimiento consistió en reducir el tamaño

de las partículas con el fin de lograr una monodispersión en las mismas. En la Tabla 3, Apéndice 2, se establecen los parámetros de sonicación del óxido de carbón.

La Tabla 4 muestra las fotografías de los productos obtenidos en las tres primeras etapas de síntesis. Los tres productos obtenidos en la etapa de sonicación fueron los seleccionados para continuar con el desarrollo del estudio debido a su pureza (eliminación de trazas de  $\text{KMNO}_4$ ) y a la dispersión de partículas como consecuencia del proceso mecánico asistido por ultrasonido.

### 3.2.1 Productos obtenidos en las tres primeras etapas de la síntesis:

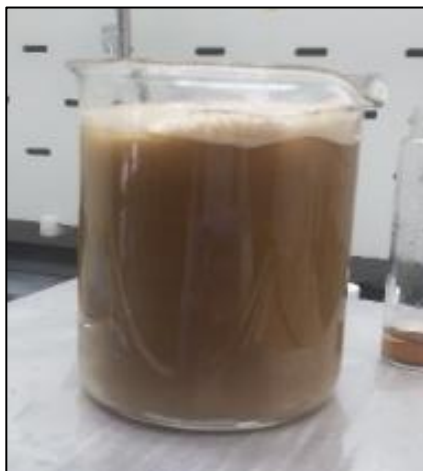
#### 3.2.1.1 Oxidación:



Figura 2. Óxido de carbón bituminoso - Jamundí



Figura 3. Óxido de antracita.



*Figura 4. Óxido de carbón bituminoso- Yerbabuena.*

**3.2.1.2 Centrifugación:**



*Figura 5. Producto purificado - Jamundí*



*Figura 6. Producto purificado – Antracita*



*Figura 7. Producto purificado – Yerbabuena*

**3.2.1.3 Sonicación:**



*Figura 8. Producto final – Jamundí*



*Figura 9. Producto final - Antracita*



*Figura 10. Producto final - Yerbabuena*

A continuación, se realizó un proceso de neutralización para los tres productos obtenidos, a fin de lograr pH entre 7-8, con la finalidad de eliminar las trazas de ácido presentes en el material tras el proceso de oxidación. Para ello, se preparó una solución de 10 molar (M) de Hidróxido de Sodio (NaOH) en 30 ml de AT1. Se midió el pH de las muestras antes de realizar el proceso, se procedió a depositar gota a gota la solución en cada uno de los tres productos, se agitó constantemente y se supervisó el valor de pH hasta alcanzar el valor planteado. Finalmente, el pH obtenido para cada muestra fue de 8 (Sierra, 2016).

Logrados los valores de pH, se filtraron las muestras por medio de membranas (Filter Discs) cualitativa franja negra y cuantitativa franja azul de BOECO Germany (las membranas fueron mencionadas de acuerdo al orden de uso). De esta manera se separaron las partículas y cristales de sales de mayor tamaño, obteniendo así, soluciones más puras para continuar con el proceso.

En esta etapa del proceso de síntesis, se realizó a las muestras un calentamiento hidrotérmico asistido por microondas, lo anterior con el objetivo de reducir el tamaño de las partículas de cada muestra. Se realizaron pruebas preliminares en donde se establecieron los

parámetros de operación más determinantes para la obtención de mejores resultados. Se tomaron 10 ml de cada muestra y se llevaron a proceso. En la Tabla 5, del Apéndice 2, se indican los parámetros de trabajo establecidos en el microondas (Sierra, 2016).

Finalizado el calentamiento hidrotérmico se llevaron las muestras a un proceso de filtración por membranas de 200 y 100 nm de poro. Lo anterior con el fin de recuperar las partículas de menor tamaño debido a que son las de interés en este estudio.

Para lograr una mayor pureza y dispersión de las nanopartículas, se purificaron las muestras por medio de centrifugaciones, logrando separar el material particulado de mayor tamaño (precipitado) del de menor (sobrenadante). *Nota: Finalizado el tiempo de centrifugación se retiró el sobrenadante como muestra final para continuar con el estudio.* Para ello, se establecieron nuevos parámetros de centrifugación los cuales son indicados en la Tabla 6, Apéndice 2.

### **3.3 Etapa 3. Caracterización del Producto Obtenido**

Sintetizados los productos obtenidas de las tres muestras, antracita y carbón bituminoso (Jamundí y Yerbabuena), se procedió a caracterizarlos por medio de técnicas espectroscópicas tales como Raman, FTIR-ATR, Dispersión Dinámica de Luz (DLS) y Ultravioleta-Visible (UV-VIS).

### **3.4 Etapa 4. Evaluación de las Nanoestructuras de Carbono como Posibles Agentes Fluorescentes**

Se determinó el rendimiento cuántico de fluorescencia de las nanopartículas con el objeto de evaluar cuál de ellas presenta mayor rendimiento como posible agente fluorescente. Dicho

parámetro fue calculado por medio de la ecuación (1) del ítem 4.3.; como patrón de referencia se hace uso de Sulfato de Quinina.

Se midieron los espectros de emisión de las nanopartículas de cada muestra y de la referencia empleada a fin de variar el valor de absorbancia (5 valores diferentes entre 0.1 a 0.02) en la longitud de onda que emitieron estas. Se determinó el área bajo la curva de cada uno de los espectros obtenidos y seguidamente se realizó una gráfica de área versus absorbancia con el fin de obtener la pendiente tanto de la referencia como de cada muestra (Sierra, 2016).

## 4. Resultados y Discusión

### 4.1 Caracterización de los precursores de las nanoestructuras de carbono

**4.1.1 Caracterización de los precursores por Espectroscopía Raman.** La Figura 11 muestra el espectro Raman del carbón bituminoso Jamundí. Se evidencia la presencia de las bandas D y G; las cuales se asocian a diferentes tipos de hibridación de las estructuras carbonáceas. La primera (D), se asocia a hibridación  $sp^3$  que indica el grado de desorden de la estructura cristalina (carbonos con enlace simple C-C e incluso C-H); y la segunda (G), a hibridación  $sp^2$  que corresponde a estructura planar y está relacionada con su grado de cristalinidad (carbonos con doble enlace C=C e incluso C=O). Es importante resaltar que la banda D solamente aparece en el espectro Raman cuando hay cierto grado de oxidación o debido a la presencia de vacantes, impurezas y defectos. Por otro lado, la banda G experimenta corrimiento hacia mayores valores de número de onda. Se realizó el cálculo de la relación de intensidades ( $I_D/I_G$ ) para cada carbón, lo anterior, con el objeto de determinar el grado de cristalinidad de cada uno de ellos. [15-16].

Los espectros Raman de la antracita y del carbón bituminoso Yerbabuena se muestran en las Figuras 12 y 13 del Apéndice 3. La antracita presentó el menor valor en dicha relación ( $I_D/I_G=0,80$ ), por el contrario, el carbón bituminoso Jamundí obtuvo el mayor valor ( $I_D/I_G=1,00$ ). Los resultados obtenidos en las relaciones  $I_D/I_G$  concuerdan con los esperados, pues la antracita es un carbón más cristalino que el bituminoso.

La Tabla 7 muestra el resumen del análisis Raman para los tres carbones precursores.

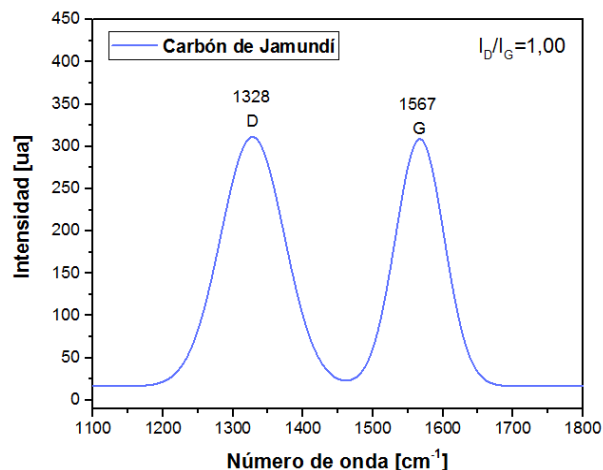


Figura 11. Espectro Raman del carbón bituminoso Jamundí.

Tabla 7. Resultados del análisis Raman de los carbones precursores.

PRECURSOR	BANDA D [cm <sup>-1</sup> ]	BANDA G [cm <sup>-1</sup> ]	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>
JAMUNDI	1328	1567	1
ANTRACITA	1331	1598	0.8
YERBABUENA	1341	1575	0.93

**4.1.2 Caracterización de los precursores por FTIR-ATR.** La Figura 14 muestra el espectro FTIR-ATR del carbón Jamundí. Las Figuras 15 y 16 del Apéndice 4, muestran los espectros infrarrojo en la antracita y el carbón bituminoso Yerbabuena respectivamente.

La antracita presenta escasa intensidad en las bandas detectadas debido a la ausencia de grupos funcionales en su estructura. En la Tabla 8, se identifican los grupos funcionales que originan las bandas de absorción de los carbones precursores (Gómez, 2012).

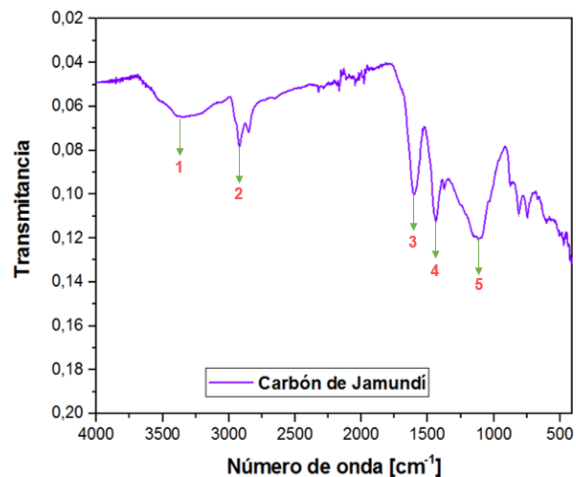


Figura 14. Espectro FTIR-ATR del carbón bituminoso Jamundí.

Tabla 8. Identificación de grupos funcionales en las bandas de IR de los carbones precursores.

PRECURSOR	BANDA	POSICIÓN [cm <sup>-1</sup> ]	MODO VIBRACIONAL
JAMUNDI	1	3400	Tensión de los enlaces -O-H- (alcoholes)
	2	2921	Tensión de los enlaces -CH <sub>2</sub> - (alifáticos)
	3	1604	Tensión de los enlaces -C=C- de los dominios conjugados, remanentes de la estructura original del carbón
	4	1444	Tensión de los enlaces -C-OH-
	5	1111	Tensión de los enlaces -C-O- (ácidos) y -C-O-C- (epóxidos)
ANTRACITA	1	1564	Tensión de los enlaces -C=C- de los dominios conjugados, remanentes de la estructura original del carbón
	2	1072	Tensión de los enlaces -C-O- (alcoholes)
YERBABUENA	1	3355	Tensión de los enlaces -O-H- (alcoholes)
	2	2928	Tensión de los enlaces -CH <sub>2</sub> - (alifáticos)
	3	1598	Tensión de los enlaces -C=C- de los dominios conjugados, remanentes de la estructura original del carbón
	4	1433	Tensión de los enlaces -C-OH-
	5	1179	Tensión de los enlaces -C-O- (ácidos) y -C-O-C- (epóxidos)

## 4.2 Caracterización de las Nanoestructuras de Carbono

### 4.2.1 Caracterización de las nanoestructuras de carbono por Espectroscopía Raman.

El espectro Raman de las nanoestructuras de carbono obtenidas del carbón Jamundí se muestran en la Figura 17. Se evidencia la presencia de las bandas D y G, que, como se mencionó anteriormente, indican el grado de desorden o cristalinidad de la estructura del material. El notorio aumento en la banda G que se observa en el espectro indica la presencia de átomos con hibridación  $sp^2$  después de realizado el proceso de síntesis. Por lo tanto, la relación de intensidades ( $I_D/I_G$ ) disminuyó, pasando de 1,00 a 0,89.

En la Figura 18 del Apéndice 5, se encuentra el espectro Raman de las CND'S de la antracita, en él se muestra un aumento en la relación  $I_D/I_G$  y anchura de la banda D en comparación al espectro Raman de su precursor (ver Figura 12, Apéndice 2), indicando que el tratamiento asistido por microondas promovió su desorden estructural; la banda G no tuvo corrimiento en el número de onda (Sierra, 2016).

La Figura 19, Apéndice 5, corresponde al espectro Raman de las CND'S obtenidas del carbón Yerbabuena. De manera similar a las CND'S de Jamundí, la relación de las intensidades  $I_D/I_G$  disminuyó considerablemente, pasando de 0,93 a 0,84.

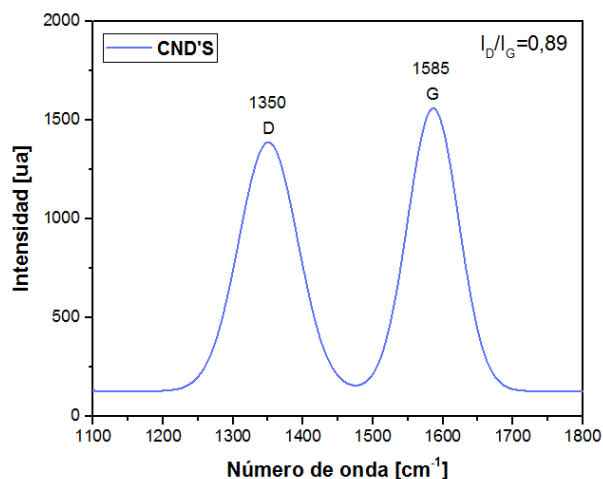


Figura 17. Espectro Raman de las CND'S obtenidas del carbón bituminoso Jamundi.

Cabe resaltar que los números de onda a las cuales se presentan las bandas D y G en los espectros de las nanoestructuras de carbono obtenidas de las muestras de carbón, son similares a los valores de los espectros Raman de los puntos cuánticos de grafeno (GQD'S) que han sido expuestos en la literatura; para los GQD'S la banda D tiene su máximo en  $\approx 1350 \text{ cm}^{-1}$  y la banda G tiene su máximo en  $\approx 1589 \text{ cm}^{-1}$  (Lobo, Martin, Antunes, Trava, & Corat, 2005).

En la Tabla 3 se muestra el resumen de los resultados del análisis Raman de las nanoestructuras de carbono de las tres muestras de carbón.

Tabla 9. Resultados del análisis Raman para las tres muestras de carbón.

CND'S	BANDA D [cm-1]	BANDA G [cm-1]	$I_D/I_G$
JAMUNDI	1350	1585	0.89
ANTRACITA	1356	1593	1.05
YERBABUENA	1354	1587	0.84

**4.2.2 Caracterización de las nanoestructuras de carbono por FTIR-ATR.** En la Tabla 10, se observan los grupos funcionales identificados en las bandas de absorción por medio del espectro infrarrojo de las nanoestructuras de carbono obtenidas de las tres muestras de carbón. La Figura 6, corresponde al espectro FTIR-ATR de las CND'S del carbón Jamundí.

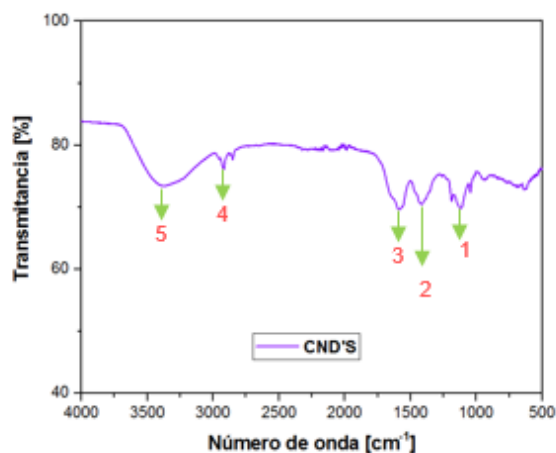


Figura 20. Espectro FTIR-ATR de las CND'S obtenidas del carbón bituminoso de Jamundí.

En las Figura 21 y 22 pertenecientes al Apéndice 6, se evidencian los análisis obtenidos de los productos por espectroscopia infrarroja de las CND'S obtenidas de antracita y carbón Yerbabuena.

Se indica que para el caso de las CND'S pertenecientes a la antracita, el proceso realizado por síntesis fue influyente en la presencia de grupos funcionales como el -O-H-, los cuales no fueron detectados en el espectro infrarrojo de su precursor (ver Figura 12, Apéndice3).

Los espectros FTIR-ATR de las CND'S sintetizadas a partir de los carbones empleados presentan grupos funcionales para cada una de las bandas señaladas; dichos espectros se asemejan

al reportado en la literatura para los puntos cuánticos de grafeno (GQD'S) (Pan, Zhang, Li, & Wu, 2010).

**Tabla 10.** Identificación de grupos funcionales en las bandas de IR de las CND'S de las tres muestras de carbón.

CND'S	BANDA	POSICIÓN [cm <sup>-1</sup> ]	MODO VIBRACIONAL
JAMUNDI	1	1120	Tensión de los enlaces -C-O- (ácidos) y -C-O-C- (epóxidos)
	2	1418	Tensión de los enlaces -C-OH-
	3	1592	Tensión de los enlaces -C=C- de los dominios conjugados, remanentes de la estructura original del carbón
	4	2924	Tensión de los enlaces -CH <sub>2</sub> - (alifáticos)
	5	3377	Tensión de los enlaces -O-H- (alcoholes)
ANTRACITA	1	1127	Tensión de los enlaces -C-O- (ácidos) y -C-O-C- (epóxidos)
	2	1447	Tensión de los enlaces -C-OH-
	3	1617	Tensión de los enlaces -C=C- de los dominios conjugados, remanentes de la estructura original del carbón
	4	3202	Tensión de los enlaces -O-H- (alcoholes)
YERBABUENA	1	1113	Tensión de los enlaces -C-O- (ácidos) y -C-O-C- (epóxidos)
	2	1393	Tensión de los enlaces -C-OH-
	3	1566	Tensión de los enlaces -C=C- de los dominios conjugados, remanentes de la estructura original del carbón
	4	2927	Tensión de los enlaces -CH <sub>2</sub> - (alifáticos)
	5	3353	Tensión de los enlaces -O-H- (alcoholes)

**4.2.3 Caracterización de las nanoestructuras de carbono por UV-Vis.** La Figura 23 muestra el espectro UV-Vis en dispersión acuosa de las nanoestructuras de carbono obtenidas del carbón bituminoso Jamundí. La absorción UV-Vis de las CND'S presentan pico de absorción de 250 a 300 nm; obteniendo una deformación de tipo hombro en 269 nm.

El espectro UV-Vis de las CND'S de la antracita se muestran en la Figura 24, Apéndice 7. Presenta picos de absorción de 247 a 300 nm; y, una deformación de hombro en 270 nm. Para el caso de las CND'S del carbón Yerbabuena, el espectro de absorción se presenta en la Figura 25 del Apéndice 7; se detectan picos de 242 a 298 nm, con una deformación en 258 nm.

Las deformaciones en forma de hombro, formadas en los espectros de absorción de las tres muestras, se atribuye a las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  de enlaces C=C de carbonos sp<sup>2</sup> aromáticos. Los

picos de absorción que se presentan en las CND'S en estudio se asemejan a los picos de las GQD's, que presentan valores entre 260 a 320 nm, con la presencia de un hombro de deformación en 285 nm, según los reportes de literatura (Pan, Zhang, Li, & Wu, 2010) (Tianju, y otros, 2015).

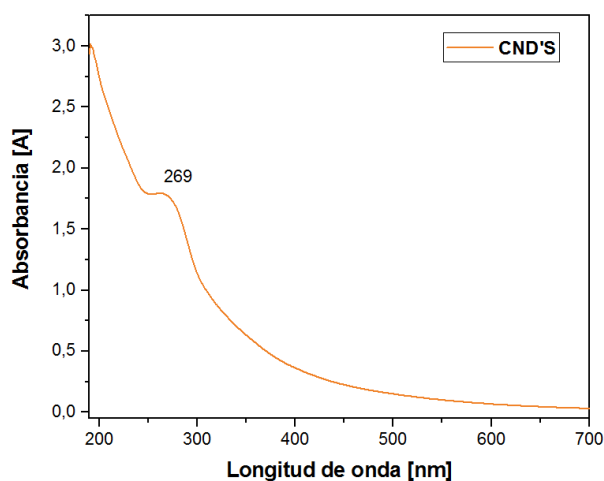


Figura 23. Espectro de absorción UV-Vis de las CND'S obtenidas del carbón bituminoso de Jamundí.

En la Tabla 5, se muestra el resumen de los espectros de absorción UV-Vis de las nanoestructuras de carbono de las tres muestras de carbón.

**Tabla 11.** Resultados del análisis UV-Vis de las CND'S de las tres muestras de carbón.

CND'S	$\lambda$ ABSORCIÓN [nm]
JAMUNDI	269
ANTRACITA	270
YERBABUENA	258

**4.2.4 Caracterización de las nanoestructuras de carbono por fluorescencia.** Según la información obtenida en la técnica de UV-Vis de las CND'S, se realizó el espectro de emisión de fluorescencia para cada una de ellas. La banda de excitación se realizó con el fin de determinar el valor máximo de longitud de onda de excitación al cual emiten las CND'S (310 nm), para posteriormente, excitar a diferentes valores del máximo de excitación con el fin de observar el comportamiento de la banda de emisión a diferentes longitudes de onda; estos valores fueron: 290, 310, 330, 350 y 370 nm. La Figura 26, corresponde a las nanoestructuras obtenidas del carbón Jamundí, inserto se muestra la longitud de onda de excitación.

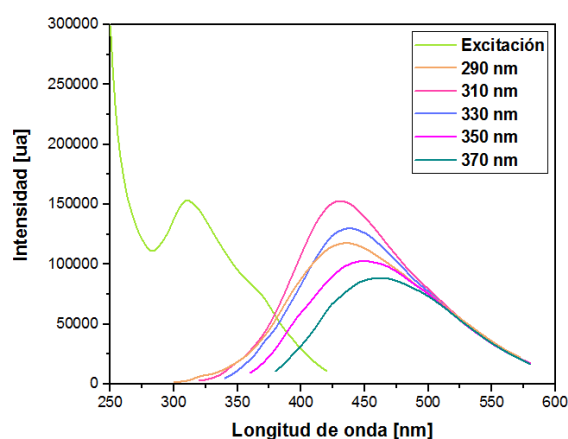


Figura 26. Espectro de emisión de las CND'S obtenidas del carbón bituminoso Jamundí. Inserto se muestra la longitud de onda de excitación.

En la figura anterior, se muestra que el espectro de emisión tiene su máximo a un valor de longitud de onda de 430 nm cuando se excita a 310 nm. Es importante resaltar que la intensidad de las bandas disminuye y su ancho aumenta cuando se aumenta el valor de la longitud de onda de excitación debido a que la densidad electrónica no es suficiente para absorber la mayor cantidad de energía; esto se observa en el espectro cuando se excita a 370 nm, se obtiene un pico ancho y

débil con una emisión de 450 nm. Además, hay corrimiento al rojo cuando se excita a mayores longitudes de onda. Esto es característico de estas nanoestructuras (Tianju, y otros, 2015).

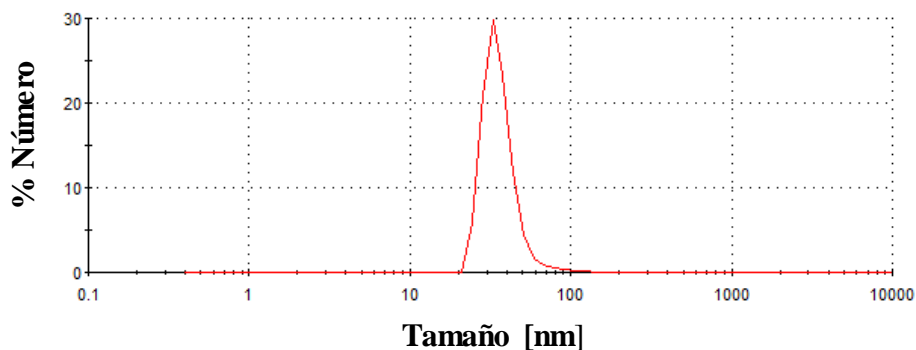
Los espectros de emisión de las CND'S de los carbones restantes, se muestran en las Figura 27 y 28, Apéndice 8. En cuanto a los valores de intensidad obtenidos en las CND'S de cada una de las muestras, la mayor fluorescencia se presenta en las adquiridas a partir del carbón bituminoso Jamundí, con un valor máximo de intensidad de  $1.53E+05$ .

En la Tabla 12 se indican los resultados obtenidos en el análisis de Fluorescencia de las nanoestructuras de carbono obtenidas de las tres muestras de carbón.

**Tabla 12.** Resultados del análisis de Fluorescencia de las CND'S de las tres muestras de carbón.

CND'S	$\lambda$ EMISIÓN [nm]	$\lambda$ EXCITACIÓN [nm]
JAMUNDI	430	310
ANTRACITA	430	310
YERBABUENA	430	310

**4.2.5 Caracterización de las nanoestructuras de carbono por DLS.** La Figura 9, pertenece al resultado obtenido por medio de la técnica de DLS para las nanoestructuras de carbono del carbón Jamundí.



*Figura 29. Distribución de las CND'S por DLS obtenidas del carbón bituminoso Jamundi.*

Los datos obtenidos por la distribución de las partículas mediante DLS, evidencia el efecto que ocasionó el proceso asistido por ultrasonido, el tratamiento hidrotérmico asistido por microondas, y, la purificación por medio de centrifugaciones y filtraciones, dando lugar a la obtención de partículas a escala nanométrica (los tamaños de partícula menores a 100 nm son considerados como nanoestructuras) (MALVERN, 2017).

Con base en los resultados obtenidos, se considera que las CND'S obtenidas de la antracita (Figura 30 del Apéndice 9), presentan mejor uniformidad en la distribución de sus nanopartículas, sin embargo, su tamaño promedio se encuentra concentrado en los 60 nm; esto debido a que en su estructura existe un menor alineamiento de los grupos funcionales que favorecen la ruptura de las láminas para la obtención de un menor tamaño de partícula en comparación a los otros dos carbones, quienes presentan valores alrededor de los 30 nm de tamaño. En la Figura 31 del Apéndice 9, se encuentra la distribución de tamaño de las CND'S obtenidas del carbón Yerbabuena por DLS (Wang, y otros, 2008) (Cuadros, Casañas, San Martín, & Yañes, 2014).

En la Tabla 13 se registran los resultados obtenidos del análisis DLS de las nanoestructuras de carbono de las tres muestras de carbón.

**Tabla 13.** *Resultados de análisis DLS de las CND'S de las tres muestras de carbón.*

CND'S	TAMAÑO D[nm]
JAMUNDI	36.19
ANTRACITA	78.09
YERBABUENA	31.45

### 4.3 Rendimiento Cuántico de Fluorescencia de Las CND'S

Se determinó el rendimiento cuántico de las nanoestructuras de carbono empleando como referencia, Sulfato de Quinina, el cual tiene como rendimiento un valor de 0.577. Este procedimiento se realizó con el propósito de evaluar la muestra más adecuada para la aplicación en bioimágenes de células. A continuación se muestra la fórmula utilizada para dicho cálculo. (Ver ecuación 1) (Laverdant, 2011):

$$\phi_{CND'S} = \phi_{Ref} \left( \frac{m_{CND'S}}{m_{Ref}} \right) * \left( \frac{n_{Ref}}{n_{CND'S}} \right)^2 \quad (1)$$

En donde:

$\phi_{CND'S}$ : Rendimiento cuántico de las CND'S para cada una de las muestras.

$\phi_{Ref}$ : Rendimiento cuántico de la referencia - Sulfato de quinina.

$m_{CND'S}$ : Pendiente de la gráfica de área bajo la curva de la banda de emisión vs absorbancia de las CND'S de cada muestra.

$m_{Ref}$ : Pendiente de la gráfica de área bajo la curva de la banda de emisión vs absorbancia del sulfato de quinina.

$n_{Ref}$ : Índice de refracción del sulfato de quinina.

$n_{CND'S}$ : Índice de refracción de las CND'S de cada muestra (Sierra, 2016).

Las Figura 32 y 33 corresponden a las curvas del área bajo la curva de las bandas de emisión versus la absorbancia para la referencia empleada y las CND'S del carbón Jamundí. Las curvas de las CND'S de la antracita y del carbón Yerbabuena se muestran en las Figura 34 y 35 del Apéndice 10.

La Tabla 14 presenta los valores de índice de refracción, pendiente y rendimiento cuántico de fluorescencia de las nanoestructuras de carbono de las tres muestras de carbón. De los resultados se observa que las nanoestructuras de la antracita, presentan el mayor valor de rendimiento cuántico de fluorescencia ( $\Phi=2.24\%$ ), seguidas en orden por las CND'S del carbón Jamundí ( $\Phi=1.187\%$ ) y finalizando en las del carbón Yerbabuena ( $\Phi=0.982\%$ ).

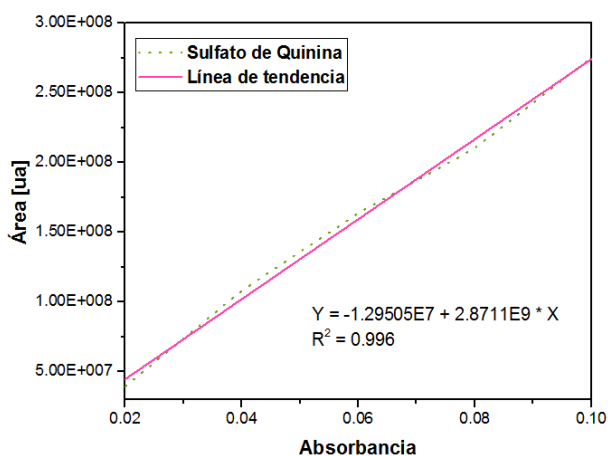


Figura 32. Gráfica de área bajo la curva de la banda de emisión versus absorbancia del Sulfato de Quinina.

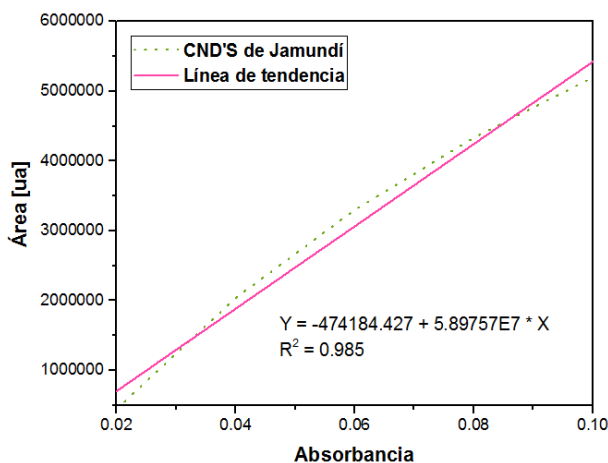


Figura 33. Gráfica de área bajo la curva de la banda de emisión versus absorbancia de las CND'S del carbón Jamundí.

**Tabla 14.** Rendimiento cuántico de las CND'S de las tres muestras de carbón.

MUESTRA	<i>n</i>	<i>m</i>	Ø (%)
JAMUNDI	1.334	$5.89757 \times 10^7$	<b>1.187</b>
ANTRACITA	1.334	$1,11693 \times 10^8$	<b>2.248</b>
YERBABUENA	1.334	$4,87663 \times 10^7$	<b>0.982</b>

Para garantizar la estabilidad de los agentes fluorescentes, las nanoestructuras de carbono se liofilizaron. Lo anterior con el objeto de concentrar las nanopartículas en su estado sólido y ponerlas en contacto con una solución buffer PBS (Tampón fosfato salino) a modo de garantizar estabilidad en pH fisiológico (pH = 7) para la respectiva aplicación. Al estar liofilizadas las partículas, se evita la variación en el pH de la solución buffer (Ozal, y otros, 2016).

En la Tabla 15, se resume los resultados obtenidos por cada una de las técnicas de caracterización para las nanoestructuras de carbono de los distintos carbones empleados como precursores. De ella se deduce que las nanoestructuras obtenidas de los carbones bituminosos (Jamundí y Yerbabuena), presentan menor relación de intensidades favoreciendo de esta manera el grado de cristalinidad  $sp^2$  de las nanopartículas con estructura Planar; lo anterior se ve reflejado en el menor tamaño promedio de ellas al ser comparadas con las CND'S de la Antracita. Tanto el espectro de absorción de las nanopartículas de las tres muestras como el espectro de emisión, son indicadores de que las CND'S sintetizadas presentan propiedades características de los puntos cuánticos fluorescentes. El valor de rendimiento cuántico obtenido en las nanoestructuras es prometedor para los materiales precursores con grupos carbonáceos en su estructura (Sierra, 2016) (Pan, Zhang, Li, & Wu, 2010) (Ozal, y otros, 2016).

**Tabla 15.** Resultados obtenidos de las CND'S por cada técnica de caracterización.

CND'S	RAMAN			UV-VIS	FLUORESCENCIA		DLS	Ø
	BANDA D [cm-1]	BANDA G [cm-1]	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>	λ ABSORCIÓN [nm]	λ EMISIÓN [nm]	λ EXCITACIÓN [nm]	D [nm]	[%]
<b>JAMUNDI</b>	1350	1585	0.89	269	430	310	36.19	1.187
<b>ANTRACITA</b>	1356	1593	1.05	270	430	310	78.09	2.248
<b>YERBABUENA</b>	1354	1587	0.84	258	430	310	31.45	0.982

*Nota: Los resultados de las CND'S obtenidos por la espectroscopía FTIR-ATR se observan en la*

*Tabla 10.*

## **5. Conclusiones**

Los carbones colombianos seleccionados en este estudio, revelaron la presencia de nanoestructuras de carbono, las cuales fueron caracterizadas mediante técnicas espectroscópicas (Raman, IR, UV-Vis, DLS, Fluorescencia).

Los procesos asistidos por ultrasonido, microondas, centrifugación y filtración proporcionaron una mayor uniformidad en la dispersión de las partículas, favoreciendo la obtención de estas a escala nanométrica. Este tamaño de partícula promovió el aumento de la fluorescencia de las nanoestructuras.

Las nanoestructuras de carbono obtenidas a partir de la antracita revelaron un rendimiento cuántico de fluorescencia de 2.24%, considerándose por tal razón, como posibles agentes fluorescentes en bioimágenes de células.

Los carbones empleados, así como el método de síntesis utilizado, pueden representar una manera viable y económica de obtener las nanoestructuras de carbono, siendo éstas un nanomaterial muy prometedor para el desarrollo nanotecnológico a nivel nacional.

## **6. Recomendaciones**

Se recomienda estudiar parámetros como la pureza de la materia prima, la cantidad de reactivos y de material a oxidar; así como también el tiempo de oxidación; con el fin de observar la influencia de cada uno de ellos.

Se sugiere experimentar con sustancias oxidantes menos fuertes como método alternativo, debido a que en el carbón, las interacciones entre posibles capas son más débiles que en el grafito por el poco ordenamiento de sus planos.

Utilizar técnicas como Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM), las cuales permiten obtener mayor información en cuanto a las propiedades estructurales de las nanoestructuras obtenidas.

Finalmente se recomienda analizar por medio de estudios de citotoxicidad las nanoestructuras de carbono para evaluar más profundamente su aplicación en sistemas biológicos.

### Referencias Bibliográficas

- Benítez, P., Rodríguez, V., & Martínez, R. (27 de junio de 2016). *Síntesis y caracterización del óxido de grafeno*. Facultad de Química. Obtenido de Facultad de Química, Universidad Autónoma de Querétano: <http://www.uaq.mx/investigacion/difusion/veranos/memorias-2010/12%20Verano%20Ciencia%20Region%20Centro/UAQ%20Pena%20Benitez.pdf>
- Casiraghi, C. (2009). *Raman Spectroscopy of Graphene Edges*.
- Cuadros, A., Casañas, R., San Martín, E., & Yañes, J. (2014). *Dispersión de luz dinámica en la determinación de tamaño de nanopartículas poliméricas*. Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología del Instituto Politécnico Nacional.
- Delgado, J., Herranz, M., & Martín, N. (2007). *Nanoestructuras de Carbono: Un nuevo desafío científico*. Real Sociedad Química Española.
- García, V. (2013). *Estudio de la estabilidad del óxido de grafeno con el tiempo*. España: Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica. Universidad de Oviedo.
- Gómez, I. (2012). *Síntesis y caracterización de grafeno químicamente reducido (CRG), empleando técnicas espectroscópicas y microscopia electrónica de barrido*. Bucaramanga: Facultad de Ciencias, Universidad Industrial de Santander.
- González, V. (2015). *Nanomateriales de Carbono, síntesis, funcionalización y aplicaciones*. Madrid: Departamento ciencia e ingeniería de los materiales e ingeniería química - Universidad Carlos III.
- Hummers, W., & Offeman, R. (1958). *Preparation of Graphitic Oxide*. J. Am. Chem. Soc. .
- Lavardant, J. (2011). *Experimental Determination of the Fluorescence Quantum Yield of Semiconductor Nanocrystals*. Materials (Basel).

- Lobo, A., Martin, A., Antunes, F., Trava, J., & Corat, E. (2005). *Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia raman*. Brasil: Universidade do Vale do Paraíba. Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo.
- MALVERN. (2017). *Caracterización de nanopartículas por medio de técnicas de Dispersión Dinámica de Luz*. Obtenido de malvern.com: <http://www.malvern.com/en/support/events-and-training/default.aspx>
- Marcano, D., Kosynkin, D., Berlin, J., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., . . . Tour, J. (2010). *Improved Synthesis of Graphene Oxide*. ACS Nano.
- Martínez, E., Cifuentes, M., & R., D. C. (2009). *Grafeno: un paso hacia el futuro*. México D.F.: Mundo Nano, UNAM.
- Novoselov, K., Geim, A., Morozov, S., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S., . . . Firsov, A. (2004). *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*. Science.
- O., Z., & varios, &. (2002). *Materials Science of Carbon Nanotubes: Fabrication, integration and properties of macroscopic structures of carbon nanotubes*. Acc. Chem, Res. 35 (1045).
- Ozal, G., Ravichandran, M., Merupo, V., Shinde, S. M., Ramirez, J., Velumanil, S., . . . Sharon, M. (2016). *Synthesis of carbon nanoparticles, graphitic shell encapsulated carbon nanocubes and carbon dots for bioimaging*. Scientific reports.
- Pan, D., Zhang, J., Li, Z., & Wu, M. (2010). *Hydrothermal route for cutting graphene sheets into blue-luminescent graphene quantum dots*. Adv. Mater.
- Rodríguez, C., & O., V. (2008). *Propiedades y aplicaciones de grafeno*. Bogotá D.C.: Facultad de Ciencias Físico Mecánicas - UNAL.

- Royal, T. H. E.; Academy, S. (2010). *Scientific Background on the Nobel Prize in Physics 2010: Graphene, compiled by the class physics of the royal swedish academy of sciences.* Swedish: Sciences, O.F.R.
- Scientific American. (1982). *La energía.* Madrid: Alianza Editorial.
- Sierra, N. (2016). *Síntesis y caracterización espectroscópica de nanoestructuras de carbono fluorescentes dopadas con boro.* Bucaramanga: Facultad de Ciencias, Universidad Industrial de Santander.
- Tascón, J. (2007). *Carbon materials: their structures and types.* Sociedad Española Óptica.
- Tianju, F., Zenf, W., Tang, W., Yuan, C., Tong, S., Cail, K., . . . Epstein, A. (2015). *Controllable size-selective method to prepare graphene quantum dots from graphene oxide.* Nanoscale Research Letters.
- Wang, G., Yang, Y., Park, J., Gou, X., B., W., H., L., & J., Y. (2008). *Facile Synthesis and Characterization of Graphene Nanosheets.* J. Phys, Chem.
- Wang, Q. (2011). *Microwave-hydrothermal synthesis of fluorescent carbon dots from graphite oxide.* New York: Carbon N. Y. .

# **Apéndices**

**Apéndice A. Composición de los Carbones Precursores**

Tabla 1. Composición de los carbones precursores.

<b>PRECURSOR</b>	<b>% H</b>	<b>% CZ</b>	<b>% MV</b>	<b>% CF</b>	<b>PC [PCS]</b>
<b>JAMUNDI</b>	1.95	4.79	36.88	56.37	13689.47
<b>ANTRACITA</b>	2.5	6	10	88.25	7858.0
<b>YERBABUENA</b>	3.42	6	41.03	49.53	12759.96

**Apéndice B. Parámetros de Operación**

Tabla 2. Parámetros de centrifugación.

<b>EQUIPO</b>	<b>Centrífuga HERMLE Labortechnik GmbH Ref: 311.00 V02.</b>
Aceleración	9
Tiempo	30 minutos
Velocidad	6000 rpm
Temperatura	5° C
Rotor	221.55

Tabla 3. Parámetros de sonicación.

<b>EQUIPO</b>	<b>Sonics Vibra-Cell. Modelo VCX 750.</b>
Amplitud	40%
Tiempo	120 minutos (8 sesiones de 15 minutos)
Pulso	1:01
Temperatura	Ambiente ° C

Tabla 5. Parámetros de tratamiento por microondas.

<b>EQUIPO</b>	<b>Microwave digestion system-multiwave GO marca Anton.</b>
Tiempo de rampa	10 min
Temperatura	200 °C
Tiempo de mantenimiento	80 min
Tiempo de enfriamiento	10 min

Tabla 6. Parámetros de segunda centrifugación.

<b>EQUIPO</b>	<b>Centrífuga HERMLE Labortechnik GmbH Ref: 311.00 V02.</b>
Aceleración	9
Tiempo	3 horas
Velocidad	14.000 rpm
Temperatura	5° C

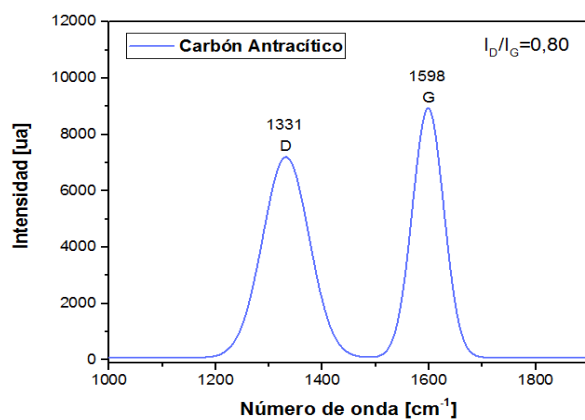
**Apéndice C. Caracterización por Raman de los Carbones Precursores.**

Figura 12. Espectro Raman de la antracita.

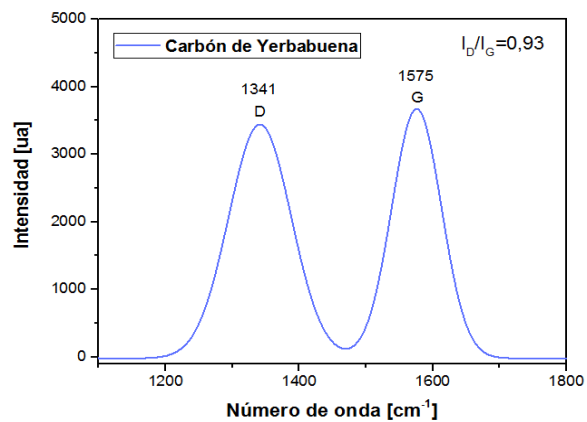
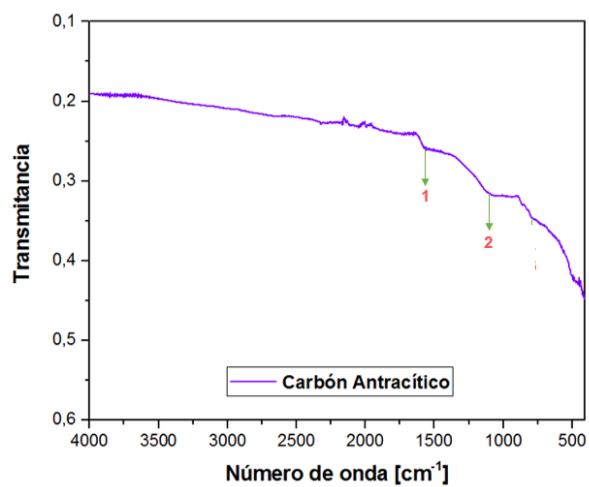
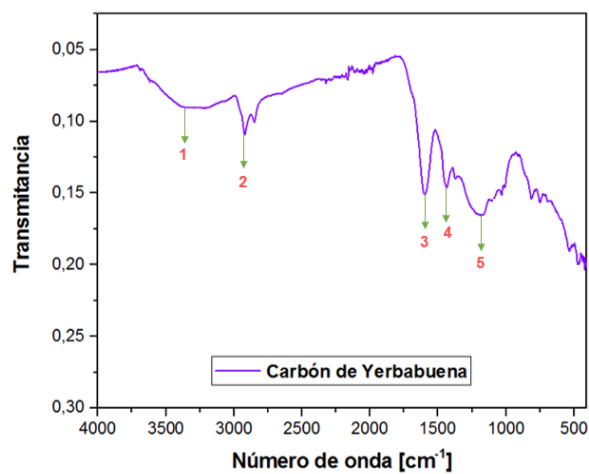


Figura 13. Espectro Raman del carbón bituminoso Yerbabuena.

**Apéndice D. Caracterización por FTIR-ATR de los Carbones Precursores.**



*Figura 15. Espectro FTIR-ATR de la antracita.*



*Figura 16. Espectro FTIR-ATR del carbón bituminoso Yerbabuena.*

**Apéndice E. Caracterización por Raman de las Nanoestructuras de Carbono.**

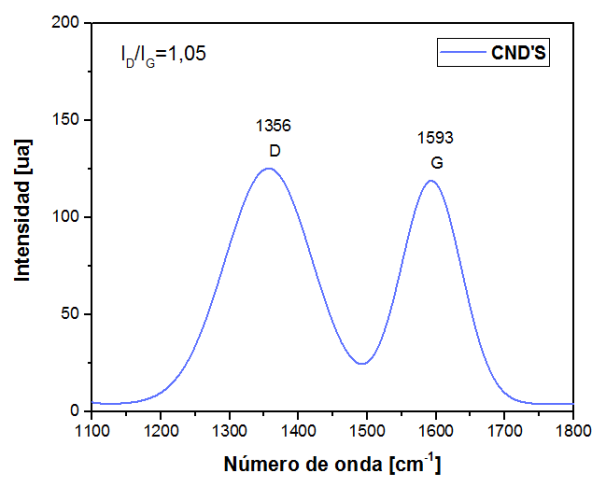


Figura 18. Espectro Raman de las CNT'S obtenidas de la antracita.

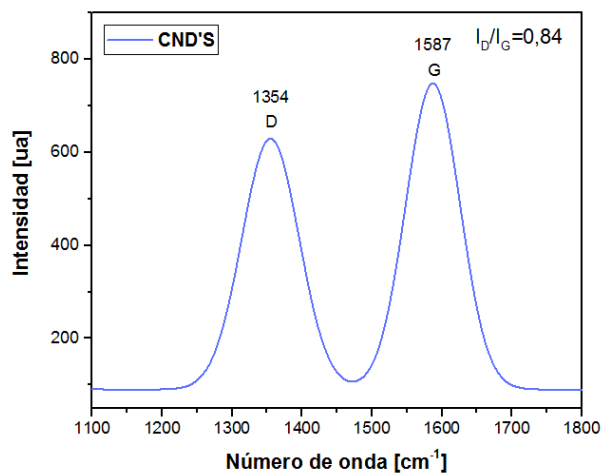


Figura 19. Espectro Raman de las CNT'S obtenidas del carbón bituminoso Yerbabuena.

**Apéndice F. Caracterización de las Nanoestructuras de Carbono por FTIR-ATR.**

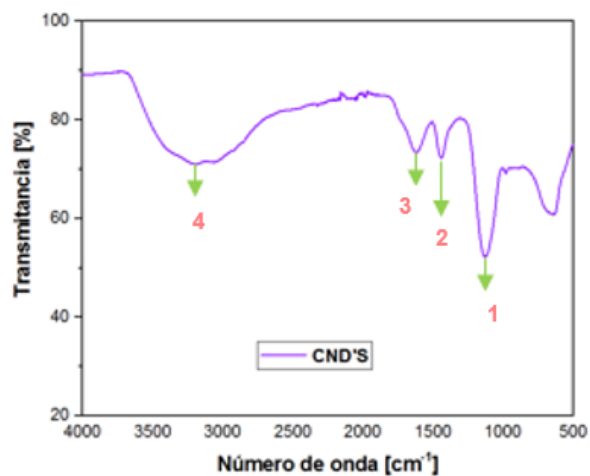


Figura 21. Espectro FTIR-ATR de las CND'S obtenidas de la antracita.

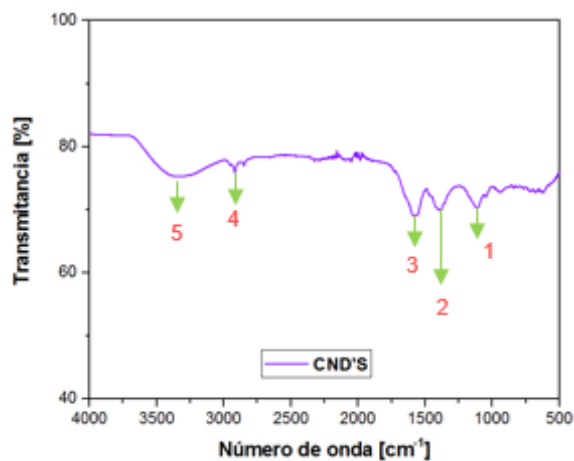
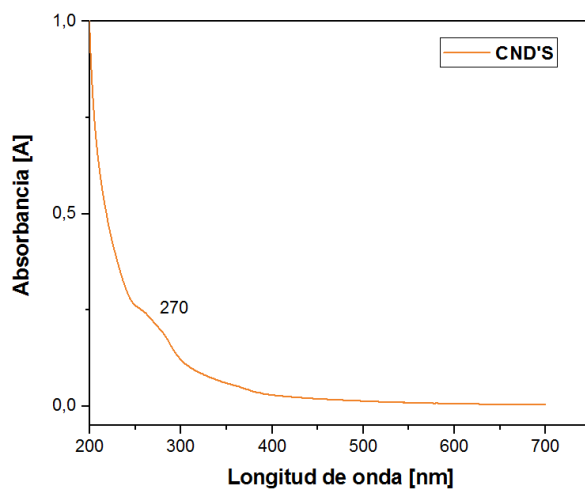
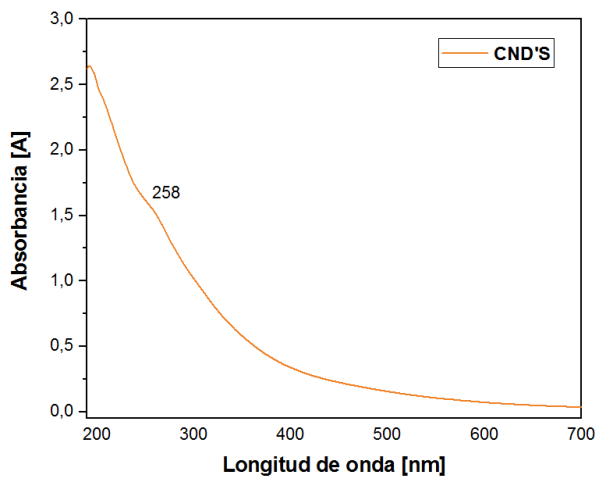


Figura 22. Espectro FTIR-ATR de las CND'S obtenidas del carbón bituminoso Yerbabuena.

**Apéndice G. Caracterización de las Nanoestructuras de Carbono por UV-VIS.**



*Figura 24. Espectro de absorción UV-Vis de las CND'S obtenidas de la antracita.*



*Figura 25. Espectro de absorción UV-Vis de las CND'S obtenidas del carbón bituminoso Yerbabuena.*

**Apéndice H. Caracterización de las Nanoestructuras de Carbono por Fluorescencia.**

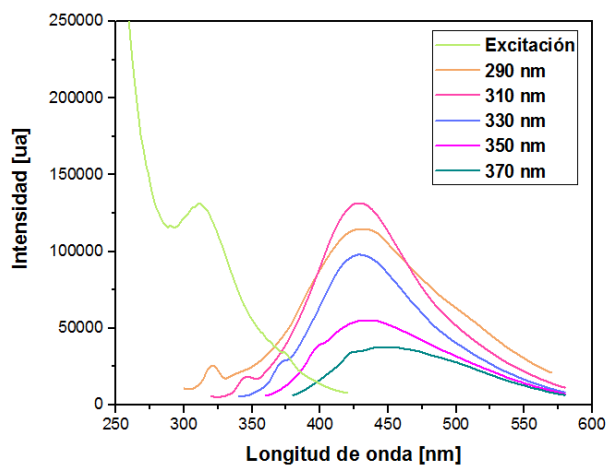


Figura 27. Espectro de emisión por Fluorescencia de las CND'S obtenidas de la antracita.

*Inserto se muestra la longitud de onda de excitación.*

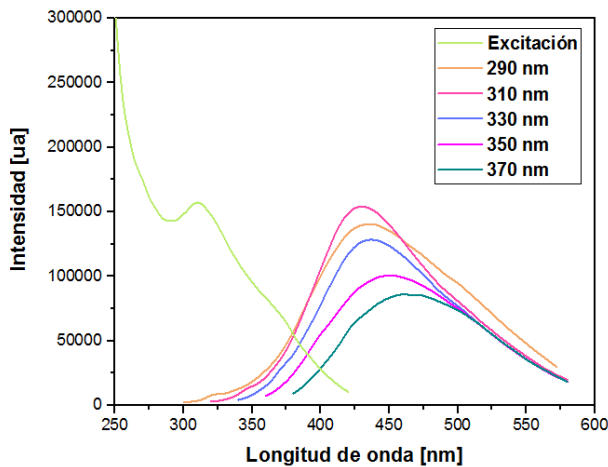
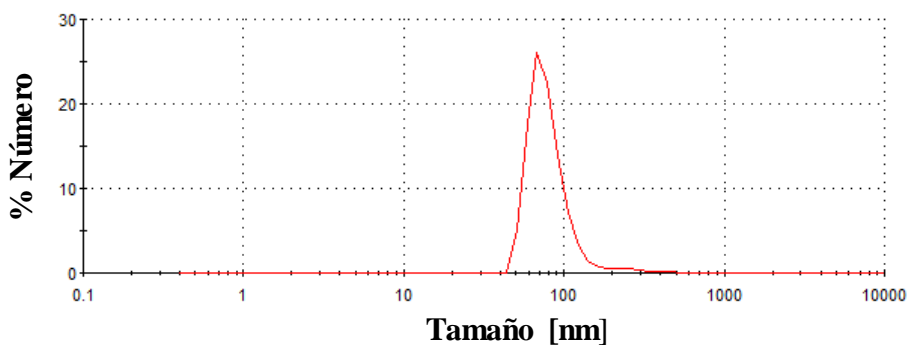


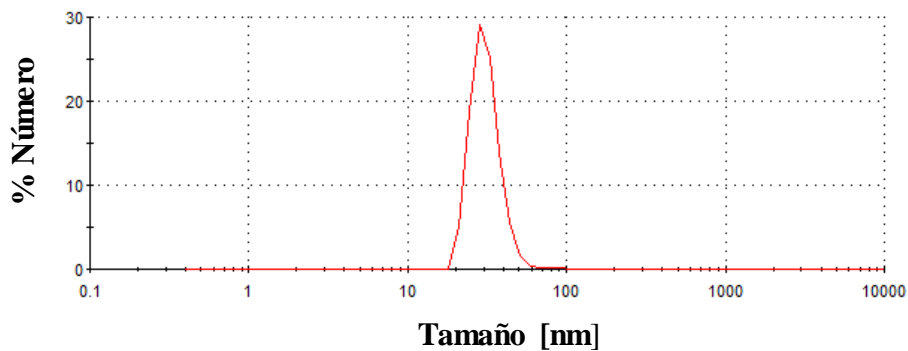
Figura 28. Espectro de emisión por Fluorescencia de las CND'S obtenidas del carbón

*bituminoso Yerbabuena. Inserto se muestra la longitud de onda de excitación.*

**Apéndice I. Caracterización de las Nanoestructuras de Carbono por DLS.**



*Figura 30. Distribución de las CND'S por DLS obtenidas de la antracita.*



*Figura 31. Distribución de las CND'S por DLS obtenidas del carbón bituminoso Yerbabuena.*

**Apéndice J. Rendimiento Cuántico de Fluorescencia de las Nanoestructuras de Carbono.**

de la antracita.

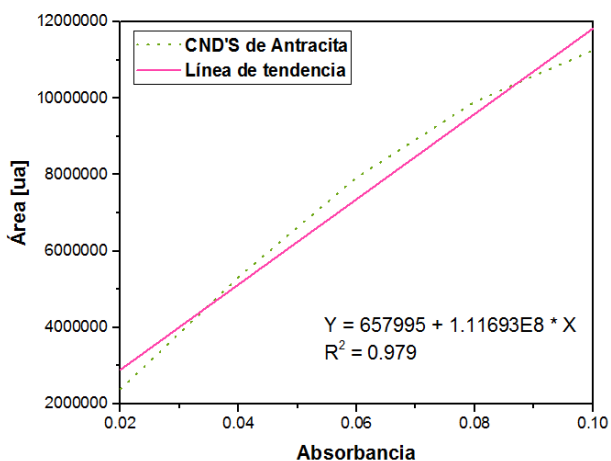


Figura 34. Gráfica de área bajo la curva de la banda de emisión vs absorbancia de las CND'S

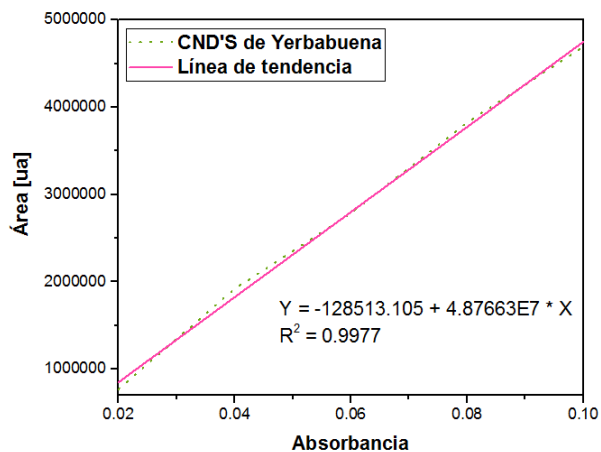


Figura 35. Gráfica de área bajo la curva de la banda de emisión vs absorbancia de las CND'S

del carbón bituminoso Yerbabuena.