



Universidad
Zaragoza

TRABAJO FIN DE MÁSTER

Síntesis mediante Pirólisis Láser de
nanomateriales avanzados basados en carbono
para aplicación fotocatalítica

Laser-driven generation of advanced
carbon-based nanomaterials for photocatalytic
applications

Autor/es:

MARÍA ALONSO MELERO

Director/es:

GEMA MARTÍNEZ MARTÍNEZ

ESCUELA DE INGENIERIA Y ARQUITECTURA

2021

Agradecimientos

A la directora de este Trabajo Fin de Máster, Gema Martínez Martínez, por su tiempo, ayuda, implicación y paciencia desde el comienzo hasta el final de este proyecto y durante las prácticas externas.

A mi compañera de laboratorio Ainhoa Madrid, por su ayuda y disponibilidad que me ha hecho sentir respaldada en todo momento, además de todo lo que me ha enseñado.

Al resto de compañeros de laboratorio y personal del grupo NFP por su ayuda y el buen ambiente de trabajo que hacen ir al laboratorio con ganas todos los días.

Al Laboratorio de Microscopías Avanzadas, del Instituto de Nanociencia de Aragón - Universidad de Zaragoza.

A toda mi familia y amigos por su apoyo durante todos estos años, sin ellos no habría sido posible. A mis abuelos Miguel, Lucía, Paco y Matilde, ojalá pudierais haberme visto acabar mis estudios. Y más especialmente a mi abuela Lucía, quién desde pequeña me habló sobre la ciencia. Quién nos hubiera dicho hace unos años cuando me hablaste sobre el grafeno, porque habías escuchado de él en un programa de radio, que acabaría mis estudios con un trabajo sobre otro nanomaterial basado en carbono.

Resumen

El presente Trabajo Fin de Máster, correspondiente al Máster Universitario en Ingeniería Química, se ha desarrollado en el Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón (INMA) dentro del grupo de investigación de Películas y Partículas Nanoestructuradas (NFP) perteneciente al Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza.

En los últimos años las partículas de carbono fluorescentes (*carbon dots*) han despertado gran interés debido a que son una alternativa muy atractiva a los semiconductores clásicos. Las *carbon dots* son biocompatibles, con una rica química superficial, elevada estabilidad coloidal, baja toxicidad y propiedades luminiscentes muy versátiles para un amplio uso en aplicaciones como bioimagen, detención química, fotocatálisis o sensibilizadores en celdas solares o fotovoltaicas.

Por otro lado, el fotocatalizador comercial TiO_2 (P25) es considerado como el material fotocatalítico de referencia, con el que otros fotocatalizadores se suelen comparar. Este semiconductor presenta una alta actividad bajo irradiación con luz ultravioleta. Sin embargo, el mayor impedimento para el desarrollo de tecnologías más eficientes y/o económicas con este fotocatalizador, es que su ancho de banda (*band-gap*) impide la absorción y utilización de luz visible. Por ello actualmente muchos estudios de investigación están orientados a mejorar la actividad fotocatalítica del TiO_2 (P25), utilizando estrategias como la sensitización con tintes o la deposición superficial de metales u óxidos metálicos.

Este trabajo, en primer lugar, trata de la síntesis de *carbon dots* utilizando una técnica experimental basada en la tecnología de pirólisis láser, con el objetivo de sintetizar *carbon dots* individuales dopados con nitrógeno, con un tamaño de partícula controlado, alta cristalinidad, diferente funcionalización superficial y buenas propiedades luminiscentes. En segundo lugar, describe los protocolos experimentales utilizados para funcionalizar la superficie de los *carbon dots* con diferentes moléculas orgánicas, así como la deposición de algunos de los *carbon dots* sintetizados sobre nanopartículas de óxido de titanio. Se pretende que los *carbon dots* que decoran la superficie de las nanopartículas de P25 actúen como sensibilizadores, que permitan desplazar la banda de absorción de la P25 del ultravioleta hacia el visible con el objetivo de mejorar su actividad fotocatalítica.

En la última parte se describe la aplicación de los sistemas híbridos, como fotocatalizadores para la purificación de una corriente gaseosa contaminada con acetaldehído. Los resultados obtenidos muestran que decorar la superficie de las partículas de P25 con *carbon dots* es una buena estrategia para mejorar su actividad fotocatalítica.

Abstract

This Master's Thesis, part of the University Master's Degree in Chemical Engineering, has been developed at the Institute of Nanoscience and Materials of Aragón (INMA) within the research group of Nanostructured Films and Particles (NFP) belonging to the Department of Chemical Engineering and Environmental Technologies of the University of Zaragoza.

In recent years, fluorescent carbon particles (carbon dots) have awakened great interest because they are a very attractive alternative to classical semiconductors. Carbon dots are biocompatible, with a rich surface chemistry, high colloidal stability, low toxicity and highly versatile luminescent properties for a wide use in applications such as bioimaging, chemical arrest, photocatalysis or sensitizers in solar or photovoltaic cells.

On the other hand, the commercial photocatalyst TiO_2 (P25) is considered as the reference photocatalytic material with which other photocatalysts are usually compared. This semiconductor exhibits a high activity under UV light irradiation. However, the greatest bottleneck to the development of more efficient and/or economical technologies with this photocatalyst, is that its bandwidth (band-gap) prevents the absorption and use of visible light. For this reason, currently, many research studies are aimed to improve the photocatalytic activity of TiO_2 (P25), using strategies such as, sensitization with dyes or superficial deposition of metals or metallic oxides.

This work first deals with the synthesis of carbon dots using an experimental technique based on laser pyrolysis technology, in order to synthesize individual and nitrogen-doped carbon dots, that display a controlled particle size, high crystallinity, different surface functionalization and good luminescent properties.

Second, it describes the experimental protocols used to functionalize the surface of the carbon dots with different organic molecules, as well as, the deposition of some of the carbon dots synthesized on titanium oxide nanoparticles. The carbon dots that decorate the surface of the P25 nanoparticles are intended to act as sensitizers, allowing the P25 absorption band to be shifted from ultraviolet to visible, with the aim of improving the photocatalytic activity.

The last part describes the application of hybrid systems as photocatalysts for the purification of a contaminated gas stream with acetaldehyde. The results showed that decorating the surface of the P25 particles with carbon dots is a good strategy to improve their photocatalytic activity.

Índice

1. Introducción.....	1
1.1. Nanotecnología y nanomateriales.....	1
1.2. Fotocatálisis.....	2
1.3. Nanopartículas de TiO ₂	4
1.4. <i>Carbon dots</i> : Propiedades y métodos de síntesis.....	5
1.5. Pirólisis láser.....	7
2. Objetivos.....	10
3. Sección experimental.....	11
3.1. Reactivos.....	11
3.2. Reactor de pirólisis láser.....	11
3.3. Síntesis de <i>carbon dots</i> y condiciones experimentales.....	13
3.3.1. <i>Carbon dots</i> funcionalizados con trietilenglicol: N-CNDs-TREG, N-CNDs-TREG-NH ₃	14
3.3.2. <i>Carbon dots</i> funcionalizados con ácido dimercaptosuccínico: N-CNDs-DMSA.....	15
3.3.3. <i>Carbon dots</i> sin funcionalización superficial: N-CNDs.....	15
3.4. Síntesis de nanopartículas híbridas: N-CNDs-TREG@P25, N-CNDs-TREG-NH ₃ @P25.....	16
3.5. Ensayos fotocatalíticos.....	17
3.5.1. Descripción de la planta de fotocatálisis.....	17
3.5.2. Preparación de membranas.....	18
3.5.3. Procedimiento experimental y condiciones de operación.....	18
3.6. Técnicas de caracterización empleadas.....	19
3.6.1. Microscopías electrónicas de transmisión.....	19
3.6.2. Microscopía de fuerza atómica (AFM).....	20

3.6.3. Espectroscopia de foto electrones emitidos por Rayos X (XPS).....	20
3.6.4. Potencial Z.....	20
3.6.5. Espectroscopia ultravioleta-visible.....	20
3.6.6. Espectroscopia de fluorescencia.....	20
4. Resultados y discusión.....	22
4.1. Síntesis, funcionalización y caracterización de los <i>carbon dots</i>	22
4.2. Síntesis y caracterización de las nanopartículas híbridas.....	30
4.3. Ensayos fotocatalíticos.....	31
5. Conclusiones.....	34
6. Bibliografía.....	35
Índice de figuras.....	38
Índice de tablas.....	39

1. Introducción

1.1. Nanotecnología y nanomateriales

La nanociencia es la disciplina científica que estudia los fenómenos, las propiedades y la manipulación de la materia a una escala nanométrica, generalmente comprendida entre 1-100 nm ($1\text{ nm} = 10^{-9}\text{ m}$). Su estudio se centra en el comportamiento y la manipulación de los átomos, de las moléculas y de las macro-moléculas, para dar lugar a nanomateriales que manifiestan diferentes propiedades a la de los materiales de mayores dimensiones. La nanotecnología en la ciencia aplicada, enfocada al diseño, a la producción y a la aplicación de dispositivos y sistemas que, mediante una manipulación controlada de los nanomateriales, produce dispositivos y sistemas con propiedades o características nuevas o superiores ^[1].

Los nanomateriales son materiales que tienen al menos una dimensión en el rango de escala nanométrica (1–100 nm) o cuya unidad en el espacio tridimensional está en este rango ^[2]. En función del número de dimensiones con tamaño inferior a 100 nm se pueden clasificar en ^[1]:

- Cero dimensional (0D) si las tres dimensiones son inferiores a 100 nm, como, por ejemplo, fullerenos, partículas coloidales, puntos cuánticos (Qdots) o nanoclusters.
- Uni-dimensional (1D) si dos dimensiones son inferiores a 100 nm, como, por ejemplo, nanocables, nanotubos o nanofibras.
- Bi-dimensional (2D) si una dimensión es inferior a 100 nm, como, por ejemplo, monocapas, nanorrecubrimientos o nanopelículas poliméricas.
- Tri-dimensional (3D) si ninguna de las dimensiones es inferior a 100 nm, como, por ejemplo, materiales nanoestructurales o policristales.

Un aspecto único de los nanomateriales es la enorme razón de superficie volumen, que proporciona la aparición de peculiares fenómenos cuánticos y de superficie, lo que hace que los materiales reducidos muestren propiedades muy diferentes a las que exhiben en una macroescala, posibilitando aplicaciones únicas. Por ejemplo, sustancias opacas se vuelven transparentes (cobre) o materiales como el oro y el platino, que son químicamente inertes en escalas normales, pueden servir como catalizadores a nanoescala ^[3].

Sus propiedades avanzadas los hacen adecuados para gran variedad de aplicaciones (Figura 1), como, por ejemplo, en cosmética ^[4] al mejorar la absorción

dérmica de principios activos, en medio ambiente ^[5] para remediación de medios contaminados con sustancias peligrosas, en biomedicina ^[6] como biosensores o en tratamientos de tumores, diabetes, infecciones y enfermedades neurodegenerativas, en celdas solares mejorando su eficiencia, en optoelectrónica para pantallas de cristal líquido o en almacenamiento de energía por la excelente conductividad eléctrica y alta superficie específica ^[7], así como en procesos fotocatalíticos.



Figura 1. Áreas de aplicación de los nanomateriales

1.2. Fotocatálisis

La fotocatalisis es el proceso en que la velocidad de una reacción se ve acelerada por la presencia de un catalizador que se activa con una fuente de radiación, ya sea luz ultravioleta, visible o infrarroja. Siendo los catalizadores sustancias que influyen en la velocidad de una reacción sin sufrir ningún cambio químico neto en el proceso ^[8,9].

Para entender el fundamento teórico que sustenta este proceso, es necesario definir los conceptos de banda de valencia, banda de conducción y banda prohibida (*band gap*). La banda de valencia es el orbital molecular más alto ocupado y cuyos electrones interactúan con otros átomos, y la banda de conducción es el orbital molecular más bajo ocupado y cuyos electrones tienen mayor movilidad y pueden dar origen a corrientes eléctricas. La energía mínima necesaria para excitar un electrón de la banda valencia y que este se mueva a la banda de conducción, dejando así un hueco donde estaba, se denomina *band gap*. En función de este parámetro se puede clasificar los materiales en tres tipos: los conductores, cuyo *band gap* es muy pequeño y por lo cual muy poca energía es necesaria para excitar electrones, los semiconductores, cuyo

band gap es mayor, pero pueden excitar electrones si se excita con la energía suficiente, y los aislantes, cuyo *band gap* es tan grande que es muy difícil conseguir la transferencia de electrones entre bandas ^[10].

El proceso de fotocátalisis comienza con la irradiación de luz con una energía igual o superior al *band gap* del fotocatalizador. Tras lo cual, los electrones se fotoexcitan desde la banda de valencia hasta la conductora, dejando así huecos (h^+) en la banda de valencia. Esto permite la formación de un par redox que al alcanzar la superficie de la partícula y al interaccionar con las distintas especies adsorbidas en la misma, pueden producir una oxidación, por ejemplo, de contaminantes. Este proceso se puede observar en la Figura 2 ^[11], donde se denota E_g como la energía de *band gap*, que será menor o igual a la energía del fotón, $h\nu$, siendo h la constante de Planck y ν la frecuencia (ν = velocidad de la luz / longitud de onda).

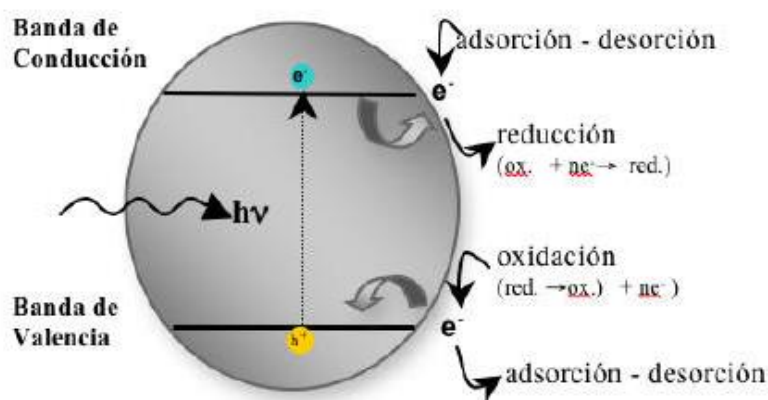


Figura 2. Esquema de formación del par redox en una partícula de semiconductor.

Existe la posibilidad de que los electrones excitados vuelvan a la banda de valencia y ocupen el hueco h^+ que habían dejado volviendo así a su estado natural, lo cual se conoce como recombinación, que desfavorece la fotocátalisis, por lo que es un proceso no deseado ^[9, 10].

Algunas de las ventajas que presenta el uso de fotocatalizadores es la posibilidad de degradar compuestos muy estables, trabajar eficientemente a temperatura ambiente o favorecer un proceso económico ^[10,12]. La elección de un fotocatalizador se basa en el cumplimiento de ciertos requisitos, como tener actividad bajo determinadas longitudes de onda, buena estabilidad química, baja toxicidad, bajo

costo y fácil disponibilidad. Actualmente, el fotocatalizador de uso más extendido es el dióxido de titanio, TiO_2 [10].

1.3. Nanopartículas de TiO_2

El dióxido de titanio se puede encontrar en la naturaleza en varias formas: rutilo, anatasa y brookita (Figura 3). La mezcla de las dos primeras, aproximadamente al 30% y 70% respectivamente, comercializada como P25, es considerado el material fotocatalítico de referencia.

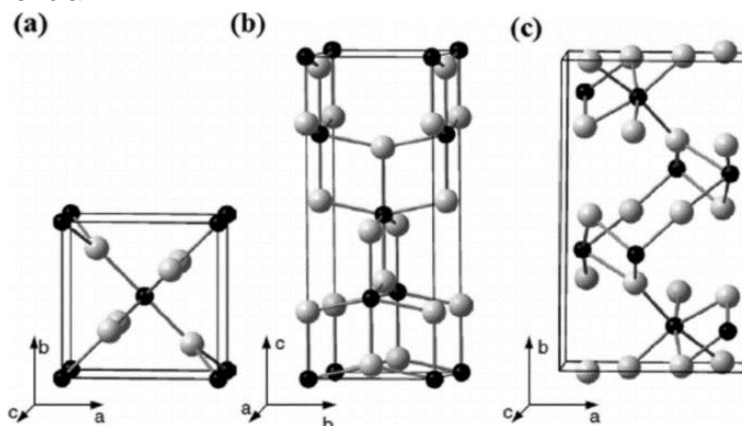


Figura 3. Estructura cristalina de rutilo (a), anatasa (b) y brookita (c) [14].

El uso tan extendido del TiO_2 como fotocatalizador se debe a su coste relativamente bajo, a la baja temperatura necesaria para su funcionamiento, su naturaleza biológicamente inerte, su insolubilidad en agua, baja toxicidad y alta estabilidad química y térmica [15]. Este semiconductor tiene gran cantidad de aplicaciones como fotocatalizador en tratamiento de aguas y gases contaminados, como aditivo en azulejos, pinturas, recubrimiento de vehículos, superficies autoesterilizantes, o como biosensor en biomedicina [6, 16].

Sin embargo, los principales problemas que presenta el TiO_2 y que limitan sus aplicaciones son: *i)* su alta tasa de recombinación de los portadores (los pares electrón-hueco tienen un tiempo de vida muy corto y se extinguen mutuamente disipando la energía almacenada) y *ii)* al poseer una diferencia de energía entre sus bandas de 3,2 eV, sólo puede ser activado con fotones de longitudes de onda menores a los 387nm (luz ultravioleta). Para incrementar su actividad fotocatalítica sería deseable minimizar la recombinación y poder emplear la luz solar como fuente de excitación. Para ello, el TiO_2 debe ser modificado de tal manera que sea capaz de absorber en la región visible del espectro [9, 17].

Existen distintas estrategias para lograr dichas mejoras, como son el dopaje con metales por ejemplo Mn, Cu, Fe o Co y/o no-metales (B, S, C, F o N), la sensitización

con tintes, la deposición superficial de metales u óxidos metálicos, y las heterouniones con otros semiconductores con un band gap menor al del TiO_2 ^[9,17]. Concretamente el uso de *carbon dots* como sensibilizadores de soportes fotocatalíticos está ganando importancia como alternativa para la modificación del TiO_2 ^[18]. En este sentido, este trabajo está orientado hacia la obtención de catalizadores híbridos de TiO_2 conjugados con *carbon dots* (semiconductores), que sean eficientes para la degradación de contaminantes en una corriente gaseosa empleando luz solar como fuente de irradiación.

1.4. **Carbon dots: Propiedades y métodos de síntesis.**

Los *carbon dots* son nanopartículas fotoluminiscentes basadas en carbono con una estructura pseudo esférica entre 2-10 nm de diámetro, por lo que se clasifican como cero dimensional (0D) al tener sus tres dimensiones inferiores a 100 nm. Nacen en 2004, y en poco tiempo se han convertido en una buena alternativa de los *quantum dots* (Qdots) semiconductores por presentar una elevada estabilidad en agua, fácil funcionalización superficial, fluorescencia, baja toxicidad y elevada biocompatibilidad ^[9, 18].

Se define como fotoluminiscencia o transición HOMO-LUMO a la propiedad que poseen determinados materiales para emitir radiación luminosa (fotones) después de haber sido sometidos a radiación externa. Tras la absorción de un fotón externo por parte del material, un electrón de su banda de valencia es promovido a la banda de conducción dejando un hueco positivo. La posterior recombinación electrón-hueco resulta en la emisión de un fotón normalmente menos energético. Dentro de la fotoluminiscencia, se pueden dar dos tipos de mecanismos diferentes que se definen como *down-conversion* y *up-conversion*. En el proceso *up-conversion* o conversión ascendente un fotón de alta energía se convierte en un fotón de menor energía. El proceso de *down-conversion* o conversión descendente, consiste en la capacidad de convertir radiaciones de baja energía (infrarrojo cercano) en radiaciones más energéticas. Además del proceso convencional de *down-conversion*, ciertos *carbon dots* tienen la capacidad de exhibir mecanismos de *up-conversion* ^[19, 20, 21]. Esta característica es muy importante en bioaplicaciones donde se necesitan longitudes de onda de excitación en la región del infrarrojo para evitar dañar los tejidos ^[22].

Recientemente, se ha demostrado que las propiedades de fluorescencia de los *carbon dots* se pueden mejorar notablemente dopando su estructura con diferentes heteroátomos, como pueden ser el nitrógeno ^[23], fósforo ^[24], boro ^[25] o azufre ^[26]. Además, el dopaje con este heteroátomo mejora significativamente el rendimiento

cuántico (QY) de fluorescencia (número de electrones liberados por cada fotón absorbido por el sistema). Como consecuencia en los últimos años, se han realizado numerosos esfuerzos en el área de síntesis de estos nanomateriales orientados no sólo a controlar propiedades como el tamaño de partícula o la cristalinidad, sino también a controlar el grado de dopaje sobre todo con átomos de nitrógeno ^[27].

Existen una gran variedad de rutas sintéticas para la fabricación de *carbon dots*. En general, se puede seguir la estrategia *top-down* o *bottom-up*. En la Tabla 1 se comparan las ventajas y desventajas de los métodos de síntesis más utilizados.

Tabla 1. Resumen de los diferentes métodos de síntesis de *carbon dots*; ventajas e inconvenientes.

	Métodos descendentes (<i>Top-down</i>)	Métodos ascendentes (<i>Bottom-up</i>)
Fundamento	División de uno o varios materiales sólidos hasta conseguir tamaños nanométricos.	Fabricación de nanopartículas con capacidad de autoensamblarse o autoorganizarse a través de la condensación de átomos o entidades moleculares
Métodos físicos	Molienda Desgaste Ablación láser	Condensación en fase gaseosa Evaporación metálica Aspersión y pirólisis Ablación láser Síntesis por plasma Pirólisis láser
Métodos químicos	Litografía Ultrasonidos Descarga de arco	<u>Microondas</u> <u>Ultrasonidos</u> Autoensamblaje molecular Síntesis química (<u>hidrotermal</u> , precipitación o método sol-gel) Deposición electrolítica Reposición química
Ventajas	Bajo coste	Composición química homogénea y estructural Control sobre el tamaño y la morfología
Inconvenientes	Baja pureza Poco control de tamaño y morfología Imperfecciones	Dificultad de la producción a escala Largos procesos de purificación Bajo rendimiento

En la estrategia *top-down* los *carbon dots* se sintetizan a partir de la descomposición de estructuras más grandes basadas en carbono (como el grafito, nanodiamantes o nanotubos de carbono). Cabe destacar como métodos de síntesis *top-down*: descarga de arco, ablación láser, o tratamiento ultrasónico. Su principal problema es la dificultad para controlar la distribución del tamaño de los productos. En la estrategia *bottom-up* los *carbon dots* se forman por condensación de átomos de carbono generados a partir de descomposición de los precursores. Esta estrategia incluye procesos asistidos por microondas, pirólisis de compuestos orgánicos y tratamientos hidrotermales. Estos métodos proporcionan un alto control de la distribución del tamaño de las partículas. Sin embargo, normalmente exigen tiempos de reacción prolongados y producen cantidades limitadas. Además, son necesarios largos y tediosos tratamientos post-sintéticos de purificación.

A pesar de los inconvenientes que presentan, las estrategias *bottom-up* son las estrategias más utilizadas en la síntesis de *carbon dots* dopados con heteroátomos. Sin embargo, son procesos en los que el porcentaje de dopaje es difícil de controlar. Una buena alternativa a estos métodos de síntesis es la pirólisis láser, debido principalmente a la gran variedad de precursores de carbono que se pueden utilizar, permite un buen control en el porcentaje de dopaje, además de la versatilidad intrínseca del proceso cuyo fundamento y ventajas se describen a continuación.

1.5. Pirólisis láser

Este método *bottom-up* que se basa en la interacción resonante entre los fotones de una fuente láser de CO₂ continua (radiación electromagnética de 10,6 μm) y el flujo continuo de reactivos gaseosos. La energía óptica que proviene del láser se transformada en energía térmica responsable de producir la descomposición atómica del precursor. Dichos átomos se recombinan posteriormente formando nanopartículas, cuya composición atómica coincide con la del precursor. [28, 29].

La corriente gaseosa de alimentación contiene moléculas de precursor, un gas portador y un gas llamado sensibilizador. La mayoría de los precursores se caracterizan por la ausencia de bandas de absorción en la región de emisión de la radiación láser, por lo que no es posible inducir un proceso de absorción de la radiación láser que desencadene una reacción. Este aspecto relativo a la ausencia de bandas de absorción, se resuelve con el uso de sensibilizadores (por ejemplo, SF₆), los cuales son sustancias que no intervienen en la reacción química, pero que absorben fuertemente la radiación IR láser, originando un intercambio rápido de energía vibracional a translacional. Como

consecuencia, el sistema se calienta rápidamente hasta alcanzar el umbral de disociación atómica del precursor produciéndose así su descomposición. La etapa de recombinación atómica, que dará lugar a la formación de nuevas nanopartículas, comienza cuando la corriente saturada de átomos del precursor se enfría rápidamente. Se inicia así un proceso de nucleación repentina de dichos átomos, que por coagulación y coalescencia originará pequeños agregados atómicos, conocidos como clusters o núcleos a partir de los cuales crecen las nanopartículas ^[27].

La principal característica del proceso es que utiliza una fuente de energía muy localizada, que da lugar a una zona de reacción bien delimitada, definida como el punto de intersección entre la corriente gaseosa y el haz láser. Esta característica es la clave de muchas de las ventajas de este método, siendo las más importantes las siguientes:

- i. Es un método de síntesis de partículas en continuo, lo que resulta especialmente interesante para aplicaciones industriales, donde se requieren grandes cantidades de producto.
- ii. Con este método se sintetizan nanopartículas muy pequeñas y con distribuciones de tamaño estrechas. Esto es posible porque el corto tiempo de reacción (del orden de milisegundos), así como la elevada velocidad de calentamiento y enfriamiento de la corriente gaseosa, favorecen la nucleación homogénea de las partículas seguida de una interrupción brusca del crecimiento.
- iii. El volumen de reacción está muy bien delimitado y situado en el centro de la cámara de reacción, por lo que además de evitar la nucleación heterogénea, se obtienen materiales de alta pureza, sin contaminación proveniente de las paredes del reactor que se mantienen frías.
- iv. Es un proceso limpio, ya que no requiere la utilización de disolventes o surfactantes, potencialmente tóxicos y nocivos para el medio ambiente.
- v. Las condiciones de reacción (presión, caudales, concentración de precursor y temperatura de reacción) son variables, lo que posibilita un control de la velocidad de reacción y permite obtener partículas con distintas características morfológicas y funcionales.
- vi. Los materiales sintetizados presentan alta cristalinidad debido a la temperatura que se alcanza en la zona de reacción, que está en el rango de 700 a 1400°C. En cambio, en síntesis químicas convencionales estas temperaturas no son fáciles de alcanzar.
- vii. Permite controlar el dopaje de los materiales, mediante la selección inteligente

del precursor o precursores adecuados que posean los átomos dopantes necesarios o mediante el aporte de un gas que contenga dicho átomo dopante.

Debido a estas características, la tecnología de síntesis de nanopartículas mediante pirólisis láser es un método de gran versatilidad válido para la producción de un amplio rango de materiales. En especial es muy atractivo para la producción de *carbon dots*. En primer lugar, porque existe una gran variedad de compuestos orgánicos líquidos con diferente composición Carbono:Heteroátomo y presión de vapor suficientemente para aportarlo en forma gaseosa, que pueden ser utilizados como precursores. Consiguiendo en última instancia un control de dopaje en función del precursor seleccionado. Sin embargo, como principal inconveniente de la técnica, hay que destacar que las partículas sintetizadas se aglomeran formando agregados que suelen estar en el rango de las micras. Dichos agregados una vez formados son muy difíciles de separar en etapas posteriores. En este trabajo se ha conseguido solucionar el problema de la agregación de las partículas, mediante la utilización de un sistema de recolección en líquido. Lo cual permitiría la síntesis de *carbon dots* individuales y su funcionalización superficial en un solo paso. No obstante, en este trabajo, también se utilizará el sistema de recogida convencional (filtro sólido) y se desarrollará un método de extracción de *carbon dots* individuales a partir del sólido obtenido.

2. Objetivos

El primer objetivo general de este Trabajo Fin de Máster es sintetizar *carbon dots* luminiscentes empleando la tecnología de pirólisis láser y desarrollar un protocolo experimental que permita controlar el grado de dopaje con nitrógeno. Así, como desarrollar protocolos experimentales que permitan la funcionalización superficial de los mismos con diferentes moléculas orgánicas. El segundo objetivo es la síntesis de sistemas híbridos que combinen los *carbon dots* sintetizados con nanopartículas de óxido de titanio. Y finalmente el tercer objetivo general, probar el sistema híbrido resultante como fotocatalizador en la descontaminación de una corriente gaseosa.

Dichos objetivos generales se concretan en los siguientes objetivos específicos:

- Producir de forma continua *carbon dots* mediante pirólisis láser de piridina.
- Utilizar diferentes sistemas de recogida de las nanopartículas sintetizadas:
Sistema de recogida líquido y sólido.
- Desarrollar protocolos experimentales para la obtención de los *carbon dots* con diferente funcionalización superficial a partir de los productos recogidos en el sistema líquido y sólido.
- Caracterizar los *carbon dots* sintetizados e interpretar los resultados.
- Sintetizar y caracterizar nanopartículas híbridas que combinen los *carbon dots* con partículas de óxido de titanio.
- Preparar membranas utilizando las nanopartículas híbridas para posteriormente probarlas como fotocatalizadores en la degradación de acetaldehído de una corriente gaseosa.

3. Sección experimental

3.1. Reactivos

Se han utilizado etanol absoluto de la casa comercial Panreac, dióxido de titanio P25 (99,5%) de la casa comercial Evonik, ácido dimercaptosuccínico o DMSA (98%), piridina (99,8%), hidróxido de sodio ($\geq 98\%$), acetona ($\geq 99,5\%$) y trietilenglicol (TREG) (99%) todos de la casa comercial Sigma Aldrich y utilizados sin purificación previa.

3.2. Reactor de pirólisis láser y condiciones experimentales

La síntesis de nanomateriales se realizó en el reactor de pirólisis láser que se observa en la figura 4.

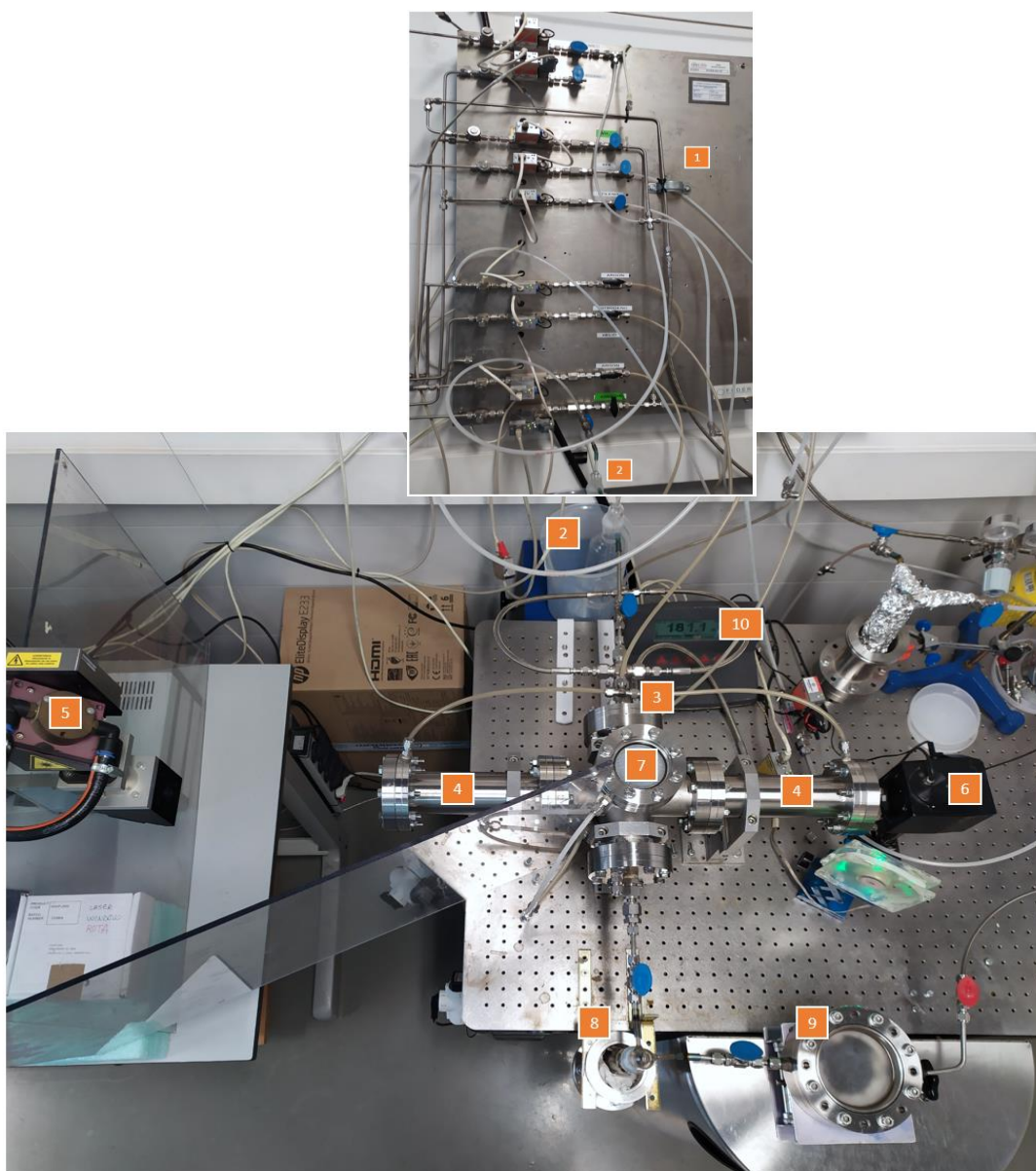


Figura 4. Reactor de pirólisis láser.

El sistema experimental consta de los siguientes elementos esenciales:

1. **Panel de control de gases.** Es la zona donde se encuentran las líneas de gas con sus respectivos controladores de flujo másico, los cuales miden y controlan su entrada al reactor. En la síntesis desarrollada se han utilizado las líneas de argón, nitrógeno, hexafluoruro de azufre (SF_6) y amoníaco.
2. **Contenedor de alimentación de reactivos.** Es el recipiente en el cual se introduce el precursor. En este trabajo se ha utilizado piridina. Se trata de un líquido que contiene carbono y nitrógeno, por lo que los *carbon dots* que se produzcan estarán dopados con nitrógeno, y con una presión de vapor adecuada para que pueda ser arrastrado en forma gaseosa hasta la zona de reacción.
3. **Brazo de entrada del precursor.** A través de él entra el precursor gas y el sensibilizador a la zona de reacción conducidos por los gases de arrastre.
4. **Brazo de entrada del haz láser.** A través de él entra el haz láser y sale del reactor. Las ventanas son de seleniuro de zinc (ZnSe) debido a su baja absorción en el infrarrojo.
5. **Láser pulsado de CO_2 .** Emite radiación infrarroja de $10,6 \mu\text{m}$ de forma continua.
6. **Beam stopper.** Se sitúa en frente de la ventana de salida del láser. Su función consiste en absorber la energía que no ha sido utilizada en la reacción.
7. **Zona de reacción.** Zona donde el haz infrarrojo intersecta la corriente gaseosa que contiene el precursor.
8. **Sistema recolector líquido.** Consta de un recipiente de vidrio que contiene 50 mL de TREG, el cual conforme avance la reacción cambiará de color transparente a marrón oscuro. Se coloca, entre la salida del reactor y la entrada al filtro.
9. **Sistema recolector sólido.** Consta de un recipiente de acero con dos filtros de papel de celulosa en el interior, donde quedan retenidas las partículas. Después de él se encuentra una electroválvula, encargada de controlar la presión del sistema, y una bomba de vacío (final del sistema). Además, entre el sistema recolector sólido y la electroválvula se coloca un filtro EPA para evitar la contaminación de la misma.
10. **Medidor de potencia.** Conectado al beam stopper y encargado de la medición de la potencia de salida del láser.

3.3. Síntesis de *carbon dots* y condiciones experimentales

Se han realizado dos tipos de síntesis de *carbon dots* a partir de la piridina: sin NH_3 y con NH_3 . Las condiciones de reacción empleadas en cada caso se especifican a continuación en la tabla 2.

Tabla 2. Condiciones experimentales utilizadas en la síntesis.

Experimento			Sin NH ₃	Con NH ₃
Caudales de gases (mL/min)	Ventana	Argón	600	600
		Nitrógeno	200	200
	Coaxial	Argón	110	110
	Arrastre	SF6 (sensibilizador)	30	30
		Argón	130	80
		Amoníaco	-	50
Presión de trabajo (mbar)			200	200
Potencia del láser (W)			250	250

El procedimiento empleado en dicha síntesis comienza con el montaje del reactor y la comprobación de estanqueidad del mismo. Para ello se conecta al reactor una bomba de vacío hasta que la presión se reduce a 0 mbar (6 ó 7 mbar cuando se añade el recolector con TREG) y se cierran las válvulas pertinentes de forma que queda estanco el reactor. Pasados unos minutos se comprueba si el vacío se mantiene o si por el contrario la presión ha aumentado y hay que solucionar las fugas existentes.

Una vez el sistema está preparado, se introducen los gases de ventana y coaxiales (Ar, N_2 , y, cuando se utilice, NH_3) tras unos segundos la presión se debe estabilizar en torno a 80 mbar. Una vez estabilizada se sube poco a poco hasta alcanzar la presión de trabajo (200 mbar).

A continuación, se enciende el diodo del láser para comprobar que el haz incide en el beam stopper. Después, se enciende el láser, se selecciona una potencia de 250W (potencia de trabajo) y el medidor marcará 220-230W.

Por último, se introducen el gas de arrastre (Ar) y el sensibilizador (SF_6), que, conducen las moléculas de piridina en fase gas hasta la zona de reacción. debido a su presión de vapor, y los gases coaxiales (Ar), formarán la corriente que atraviese el brazo horizontal (3) hasta la zona de reacción. En esta zona el SF_6 absorbe la radiación

infrarroja que emite el láser, lo que provoca el aumento de temperatura en la zona y, en consecuencia, la descomposición térmica de la piridina. Una vez producida la reacción, las nanopartículas sintetizadas se dirigen hacia el sistema de recogida, donde quedan retenidas. En este trabajo se han utilizado simultáneamente dos tipos de sistemas. En primer lugar, se ha usado un sistema de recogida en líquido que consiste en un borboteador que contiene 50 mL de disolvente. Debido a que la reacción tiene lugar a baja presión y que el sistema de recogida está conectado a una bomba de vacío, es importante utilizar un disolvente con alta viscosidad y baja presión de vapor para evitar su evaporación, en este caso, se utilizó trietilenglicol (TREG) cuya presión de vapor es $<0,1$ hPa a temperatura ambiente.

El segundo sistema de recogida de nanopartículas es un filtro sólido colocado consecutivamente después del borboteador. Este sistema es el típico utilizado en los reactores de pirólisis láser, y consiste en un cilindro de acero circular con 15 cm de diámetro y cerrado herméticamente. En su interior, se colocan dos filtros de papel de celulosa (tipo F2044) de 125 mm de diámetro con diámetros de poro de 2 a 4 μm . Las nanopartículas quedan retenidas como polvo sólido en estos filtros y se recuperan posteriormente en los viales correspondientes.

3.3.1. *Carbon dots* funcionalizados con trietilenglicol: N-CNDs-TREG, N-CNDs-TREG-NH₃

Los *carbon dots* funcionalizados con TREG se obtienen a partir de la suspensión de trietilenglicol del sistema de recogida líquido (8). Los 50 mL de la suspensión de TREG que contiene el producto se dividen en dos fracciones de 25 mL, y a cada fracción se le añaden 15 mL de agua Milli-Q. A continuación, se sonica para homogeneizar la muestra y favorecer la miscibilidad del TREG con el agua, después se centrifuga a 12000 rpm, durante 20 minutos a 14°C. Finalizado el proceso de centrifugación, se separa el sólido del sobrenadante. Al sólido obtenido se le añaden 20 mL de etanol y la suspensión resultante se sonica durante 4 horas con el objetivo obtener *carbon dots* individuales suspendidos en una disolución de etanol. Transcurrido este tiempo el etanol pasa a tener un color amarillento. La suspensión de etanol se centrifuga a 12000 rpm, durante 30 minutos a 14°C, separándose luego el sobrenadante del sólido. El etanol que contiene a los *carbon dots* se filtra con un filtro de 200 μm obteniéndose de esta manera una suspensión coloidal estable de *carbon dots* funcionalizados con TREG en etanol. Por último, se lleva a sequedad el etanol en un rotaevaporador obteniéndose un residuo viscoso que contiene *carbon dots* solvatados por moléculas de TREG. La fracción

necesaria del residuo se diluye en agua o en etanol, obteniéndose así una suspensión acuosa de *carbon dots* funcionalizados con TREG, cuya concentración puede determinarse por fotoluminiscencia. Los *carbon dots* así obtenidos se denominarán como N-CNDs-TREG y N-CNDs-TREG-NH₃ en función de si la síntesis ha sido sin o con amoníaco, respectivamente.

3.3.2. *Carbon dots* funcionalizados con ácido dimercaptosuccínico: N-CNDs-DMSA

Los *carbon dots* funcionalizados con DMSA se obtienen a partir de sólido recogido en el filtro (9). El sólido negro obtenido del filtro se lava dos veces con acetona y dos veces con etanol. Para ello, se añaden 15 mL de acetona o de etanol, y la suspensión resultante se sonica suavemente durante 10 min y se centrifuga a 12000 rpm, durante 20 minutos a 14°C. El sólido se separa del sobrenadante y se seca a temperatura ambiente. Una vez seco el sólido, de él se extraen los *carbon dots*, con una disolución de DMSA en medio básico. En primer lugar, se prepara la disolución básica de DMSA, para ello se pesan 0,1 gramos de DMSA y se lleva a 20 mL de agua Milli-Q, y después, se pesan 0,558 gramos de NaOH y se disuelven en 10 mL de agua Milli-Q. De la disolución de NaOH se toman 4 mL y se añaden a la suspensión que contiene el DMSA e inmediatamente la suspensión se transforma en disolución. Para la extracción se han utilizado 10 mL de esta disolución que se añaden al sólido seco y se forma una suspensión que se lleva en primer lugar a sonicar y luego a la centrifugar a 12000 rpm, durante 20 minutos a 14°C. El sobrenadante se filtra dando lugar a una suspensión coloidal acuosa de color amarillo que se dializa durante 5 días para eliminar todo el exceso de DMSA y NaOH. La suspensión coloidal se concentra en un rotaevaporador y se determina su concentración por fotoluminiscencia. Los *carbon dots* funcionalizados con DMSA se denominarán N-CNDs-DMSA.

3.3.3. *Carbon dots* sin funcionalización superficial: N-CNDs

Los *carbon dots* sin funcionalizar se obtienen también a partir del sólido negro obtenido en el filtro (9), siguiendo un protocolo muy similar al descrito anteriormente. El sólido se traspasa del filtro a un tubo falcon, y se lava dos veces con acetona (20 mL) y dos veces con etanol (20 mL). Para ello se añade el disolvente correspondiente, obteniéndose una suspensión negra que se sónica suavemente y después se centrifuga a 12000 rpm, durante 20 minutos a 14°C. El sobrenadante se desecha y el sólido lavado se mantiene en el fondo del falcon. Finalmente se añade 15 mL de etanol absoluto y se

sónica durante 2 horas. En este proceso, parte de los *carbon dots* que forman el sólido se desagregan y pasan al etanol. Se centrifuga y el sobrenadante se guarda, obteniéndose así una suspensión coloidal de *carbon dots* en etanol, cuya concentración se determina por fotoluminiscencia. Los *carbon dots* sin funcionalización superficial se denominarán N-CNDs.

Tabla 3. Resumen de los *carbon dots* sintetizados.

Material	Funcionalización superficial	Amoníaco	Producto
<i>Carbon dots</i>	TREG	NO	N-CNDs-TREG
	TREG	SI	N-CNDs-TREG-NH ₃
	DMSA	NO	N-CNDs-DMSA
	x	NO	N-CNDs

3.4. Síntesis de las nanopartículas híbridas: N-CNDs-TREG@P25, N-CNDs-TREG-NH₃@P25

Antes de utilizar el P25 es necesaria una etapa previa de activación. Esta etapa consiste en introducir 150 mg de P25 en un recipiente y calentar (150°C) a vacío durante una noche. Sobre 150 mg de P25 activada se añaden 20 mL de la suspensión de etanol que contiene a los *carbon dots* con TREG. Esta suspensión se agita vigorosamente durante 18 horas a temperatura ambiente, luego se centrifuga durante 10 min (12000 rpm a 14°C) y el precipitado se lava 10 veces con etanol. El sólido gris obtenido se seca a vacío durante 1 hora. Este proceso se realizó utilizando dos de los *carbon dots* sintetizados en el reactor: N-CNDs-TREG y N-CNDs-TREG-NH₃, por lo que los híbridos sintetizados se denominarán: N-CNDs-TREG@P25 y N-CNDs-TREG-NH₃@P25.

Tabla 4. Resumen de los materiales híbridos sintetizados.

<i>Carbon dots</i>		Nanopartículas híbridas
N-CNDs-TREG	+ P25	N-CNDs-TREG@P25
N-CNDs-TREG-NH ₃		N-CNDs-TREG-NH ₃ @P25

3.5. Ensayos fotocatalíticos

3.5.1. Descripción de la planta de fotocatálisis

El sistema experimental empleado para los ensayos de degradación fotocatalítica de acetaldehído se muestra en la figura 5.

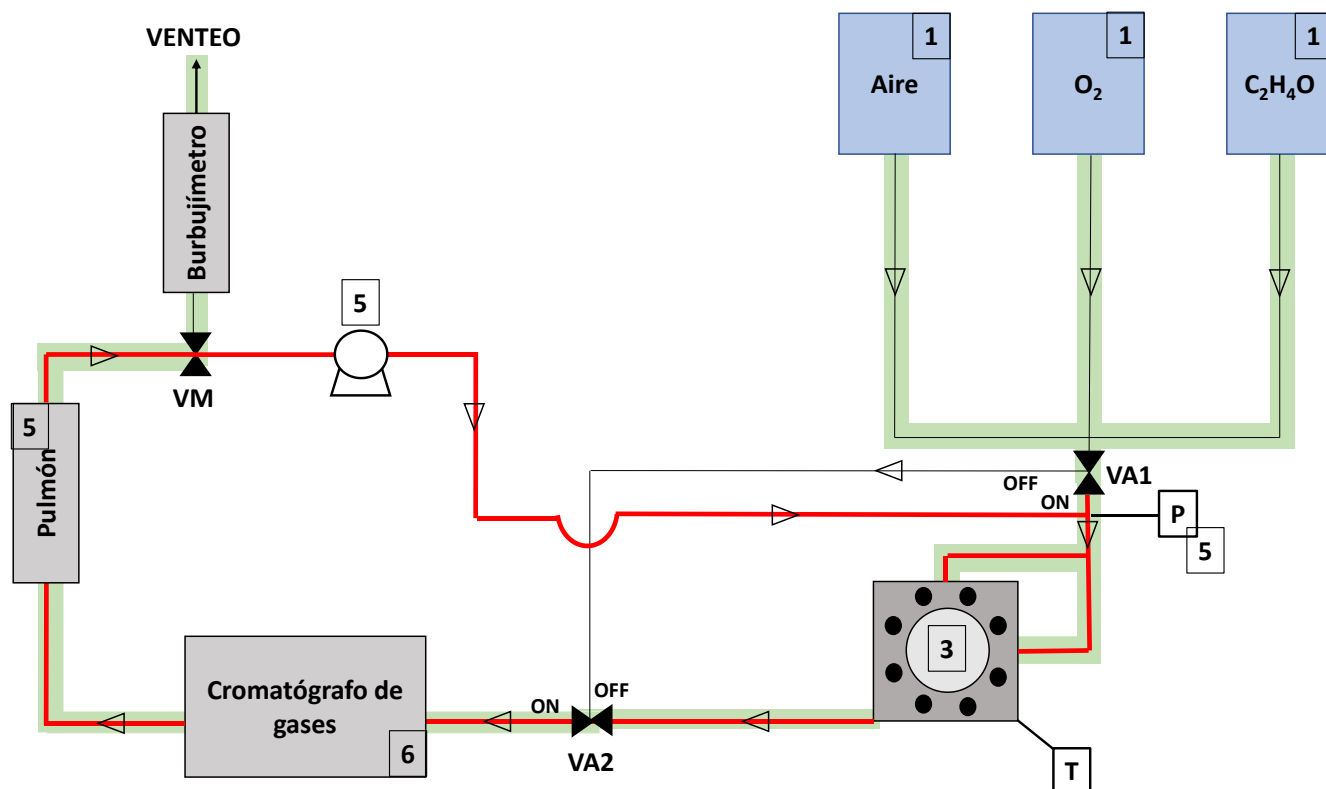


Figura 5. Planta de fotocatálisis. Circuito rojo configuración para realizar experimentos en discontinuo. Circuito verde configuración para realizar experimentos en continuo.

1. Controladores de flujo másico. Los medidores de flujo másico controlan el caudal de los gases de mezcla reactiva: aire sintético (medidor de 0-150 mL/min), oxígeno (medidor 0-5 mL/min) y acetaldehído/N₂ (200 ppm en N₂) (medidor 0-150 mL/min). Estos medidores fueron previamente calibrados para los correspondientes gases.
2. Válvulas y medidores de presión y temperatura. Hay dos válvulas ON/OFF (VA1 y VA2) y una válvula manual (VM). La válvula VA1 permite el paso de la corriente gaseosa reactiva por el reactor fotocatalítico si está en la posición ON, o sin pasar por el reactor (directamente al cromatógrafo) en la posición OFF. La válvula VA2 abre o cierra el paso de los gases al cromatógrafo. La

válvula VM sirve para que los gases salgan (continuo) o recirculen (discontinuo).

3. Reactor fotocatalítico. Reactor fabricado en aluminio con una ventana de borosilicato en la parte superior. A través ella se ilumina el reactor con un led blanco. En el interior del reactor, dividiendo a la cámara de reacción en dos partes, se coloca la membrana catalítica. La mezcla reactiva pasa por la parte superior de la membrana y sale por la parte inferior de la misma, atravesándola. La temperatura de reacción se mide con un termopar colocado en el interior del reactor.
4. Fuente de iluminación. Se ha utiliza un LED blanco modelo LZ4-00CW00 de la marca LED Engin, para irradiar en el espectro visible en longitudes de onda entre 420 y 775 nm. Su control se realiza con la fuente de alimentación programable modelo IPS 405 de la marca ISO-TECH.
5. Sistema de recirculación está compuesto por un cilindro de acero inoxidable (pulmón), una bomba y un medidor de presión. El sistema de recirculación se utiliza cuando se hacen los experimentos en discontinuo (circuito rojo de la Figura 5). Durante el transcurso del experimento el gas recircula gracias a la bomba. Del reactor pasa al pulmón y de ahí vuelve al reactor, este proceso permite acumular los gaseosos que se producen para que puedan ser cuantificados.
6. Micro-cromatógrafo de gases: sistema para analizar los gases.

3.5.2. Preparación de las membranas

Para la elaboración de las membranas primero se debe preparar una suspensión de 15 mg de catalizador en 15 mL de etanol absoluto. Se utiliza un matraz Kitasato, en el que se coloca la membrana de 47 mm de diámetro y 0,1 μm de diámetro de poro. Sobre la membrana se añade la suspensión, se utiliza una bomba de vacío para que la deposición del catalizador en la membrana sea homogénea. Posteriormente la membrana se deja secar a temperatura ambiente durante 8 horas. Para las pruebas fotocatalíticas de degradación se han preparado tres membranas: P25, N-CNDs-TREG@P25 y N-CNDs-TREG-NH₃@P25.

3.5.3. Procedimiento experimental y condiciones de operación

Los compuestos orgánicos volátiles (COVs) son importantes contaminantes del

aire, siendo su mayoría tóxicos y considerados carcinogénicos, mutagénicos y teratogénicos ^[9]. Siendo el carcinógeno más común el acetaldehído, un líquido volátil que pueden causar daños significativos al medio ambiente. Este compuesto se utilizó como contaminante gaseoso a degradar en los ensayos que se describen a continuación.

Los ensayos fotocatalíticos se llevaron a cabo en discontinuo empleando las siguientes condiciones de operación: (a) 8h de experimento con intervalos de toma de muestra en el cromatógrafo cada 10 minutos. (b) una alimentación con un caudal total de 60 mL/min, formado por una atmósfera sintética con 200 ppm de contaminante (acetaldehído), y manteniendo un 21-79% de O₂ y N₂, respectivamente (Tabla 5).

Tabla 5. Flujos de operación de la planta de fotocátalisis.

Gases	Aire sintético	O ₂	CH ₃ CHO
Flujo (mL/min)	34,4	4,9	18,46

Para operar en discontinuo, se comienza midiendo la alimentación en continuo (VA1 y VA2 en posición ON) para asegurar que se parte de una alimentación con la concentración de acetaldehído deseada. Una vez la corriente se mantiene estable, se cambia VM hacia el reactor, activándose el modo discontinuo. En ese momento, se conecta la bomba y se cierra el circuito de la planta (se corta el flujo de gases, se deja VA1 en posición OFF, y VA2 en ON). Se toma una medida inicial (tiempo cero) y tras comprobar la homogeneidad de la atmósfera sintética en el pulmón, se activa el LED blanco ($\lambda = 420\text{-}775\text{ nm}$). Finalmente se procede a la toma de muestra en intervalos de 10 minutos con el micro-cromatógrafo de gases.

3.6. Técnicas de caracterización empleadas

3.6.1. Microscopías electrónicas de transmisión

La morfología, tamaño y cristalinidad de las partículas se determinaron por microscopía de transmisión electrónica (TEM) (FEI Tecnai T20, operando a 200 kV), y microscopía de transmisión electrónica de alta resolución (HR-TEM) (FEI TITAN, operado a 300 kV y equipado con un filtro de imagen Gatan (GIF Tridiem 863)). Para la preparación de muestras, las suspensiones de nanopartículas se diluyen en etanol, y 20 μL de dicha suspensión se deposita sobre una rejilla TEM para su caracterización.

3.6.2. Microscopías de fuerza atómica (AFM)

La topografía de los *carbon dots* se determinó por microscopia de fuerza atómica (AFM) usando un Bruker MultiModo 8 AFM. Las imágenes fueron tomadas usando una punta de alta resolución (“Golden” silicon cantilevers (FMG01 series)).

Los análisis de microscopía electrónica se realizaron en el Laboratorio de Microscopías Avanzadas, del Instituto de Nanociencia de Aragón – Universidad de Zaragoza. Para obtener los tamaños promedio de las partículas se utilizó el software IMAQ Vision Builder, utilizándose siempre para este fin las mediciones de al menos 100 partículas.

3.6.3. Espectroscopia de foto electrones emitidos por Rayos X (XPS)

Se utiliza para determinar composición química superficial y el porcentaje atómico. Se ha empleado un espectrofotómetro de fotoelectrones AXIS Ultra DLD de la casa comercial Kratos Analytical. Se ha empleado una fuente monocromática de Al K α (1486,6 eV) con múltiples barridos a 12 kV, 10 mA y un pase de energía de 20 eV. Se han calibrado las energías de enlace con el estándar interno C1s (284.3 eV).

3.6.4. Potencial Z

Se utiliza para conocer la carga superficial de las nanopartículas. Se ha empleado un equipo Brookhaven 90 Plus y empleado un análisis de fase de dispersión de luz (PALS).

3.6.5. Espectroscopia ultravioleta-visible

Esta técnica de caracterización se utiliza para conocer la absorción de luz en el rango ultravioleta y visible de disoluciones y suspensiones. Se ha empleado un espectrofotómetro V-670 de Jasco, en el rango de longitudes de onda de 200 a 1000 nm, y una celda de cuarzo.

3.6.6. Espectroscopia de fluorescencia

Esta técnica se utiliza para determinar la emisión fluorescente de un material. Se ha empleado un espectrofluorímetro LS 55 de la casa comercial PerkinElmer, cuya fuente de luz es una lámpara de arco de xenón, y una celda de cuarzo. Las condiciones de medida se muestran en la tabla 6.

Tabla 6. Parámetros de medida del espectrofluorímetro

Excitación (nm)	360, 380, 400, 450, 500, 550, 740, 800
Ancho de rejilla (nm)	7,5
Velocidad de escaneo (nm/min)	450

4. Resultados y Discusión

4.1. Síntesis, funcionalización y caracterización de los *carbon dots*

La corriente de alimentación, compuesta por moléculas de piridina en fase gaseosa entra el reactor arrastrada por una corriente portadora mezcla de argón y SF₆ (sensibilizador), donde es interceptada por el haz láser produciéndose así una reacción de pirólisis. El precursor seleccionado es piridina puesto que es un líquido que posee una presión de vapor, a temperatura ambiente, adecuada para su transporte en forma de gaseosa. Además, la piridina posee un átomo de nitrógeno en su anillo aromático lo que permite introducir en el material final átomos de N. También se han llevado a cabo experimentos en los que se ha introducido en la alimentación una corriente de amoníaco adicional, con el objetivo de aumentar el contenido de nitrógeno de los materiales.

En la reacción, la radiación infrarroja es absorbida por el SF₆, que se excita vibracionalmente y por colisión transfiere su energía a las moléculas de piridina produciendo su fragmentación en átomos (Figura 6). Procesos posteriores de coagulación y coalescencia de dichos átomos originan las nanopartículas, que son arrastradas por el flujo gaseoso desde la zona de reacción hasta la zona de recogida.

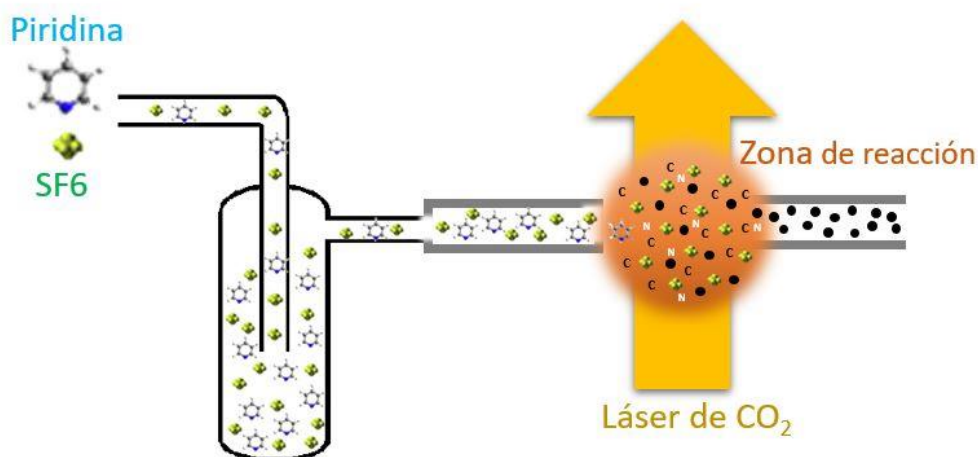


Figura 6. Representación esquemática de la zona y proceso de reacción.

Hay dos tipos de sistemas de recogida de las nanopartículas; i) sistema de recogida en líquido, formado por un borboteado que contiene trietilenglicol, (líquido seleccionado por su alta viscosidad, baja presión de vapor a temperatura ambiente y baja toxicidad y ii) sistema de recogida en sólido, compuesto por un cilindro de acero de 15 cm de diámetro que contiene dos filtros de papel de celulosa en su interior. La disposición de ambos sistemas en el reactor láser es consecutiva. La corriente gaseosa

que transporta las nanopartículas sale de la zona de reacción y entra primero en el borboteado líquido y a continuación pasa el filtro. Así, parte de las nanopartículas quedan retenidas en el líquido, que conforme avanza la reacción cambia de color pasando de incoloro a marrón. Aquellas nanopartículas que no han sido retenidas llegan al filtro, observándose la aparición de un sólido negro. Los *carbon dots* obtenidos de la suspensión de TREG se denominan N-CNDs-TREG y N-CNDs-TREG-NH₃, sintetizados sin y con amoníaco, respectivamente. Los *carbon dots* extraídos del sólido sintetizado sin amoníaco se denominan N-CNDs-DMSA y N-CNDs funcionalizados con ácido dimercaptosuccínico y sin funcionalizar, respectivamente (Tabla 3).

La morfología y cristalinidad de los diferentes *carbon dots* sintetizados se ha determinado mediante microscopía de transmisión electrónica (TEM), análisis TEM de alta resolución (HRTEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM), su composición atómica mediante espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS) de los sólidos, la funcionalización superficial mediante potencial Z y sus propiedades ópticas mediante espectroscopia ultravioleta-visible y espectroscopia de fotoluminiscencia.

La Figura 7 muestra la caracterización morfológica de los carbon dots N-CNDs-TREG. Se observa que se trata de nanopartículas con una geometría circular, al menos en dos dimensiones (Figura 7A), con un diámetro de $2,0 \pm 0,7$ nm (Figura 7C). En la imagen de alta resolución HRTEM (Figura 7B) se pueden observar familias de planos cristalográficos (señalados con flechas blancas), lo que indica que son nanopartículas muy cristalinas. Para conocer la topografía de las partículas se ha realizado un análisis por AFM (Figura 7D). Si la altura media en AFM es menor que el diámetro de TEM se trata de nanopartículas planas (*graphen dots*), mientras que si la altura es cercana al diámetro medido en TEM indica que son nanopartículas esféricas. Los colores más claros en la imagen representan zonas con altura superior a cero nanómetros. Así, las nanopartículas denominadas en la imagen como a y c tienen una altura de 2,5 nm y 2,0 nm, respectivamente. Se trata de valores cercanos al diámetro obtenido por TEM, lo que indica que son nanopartículas esféricas.

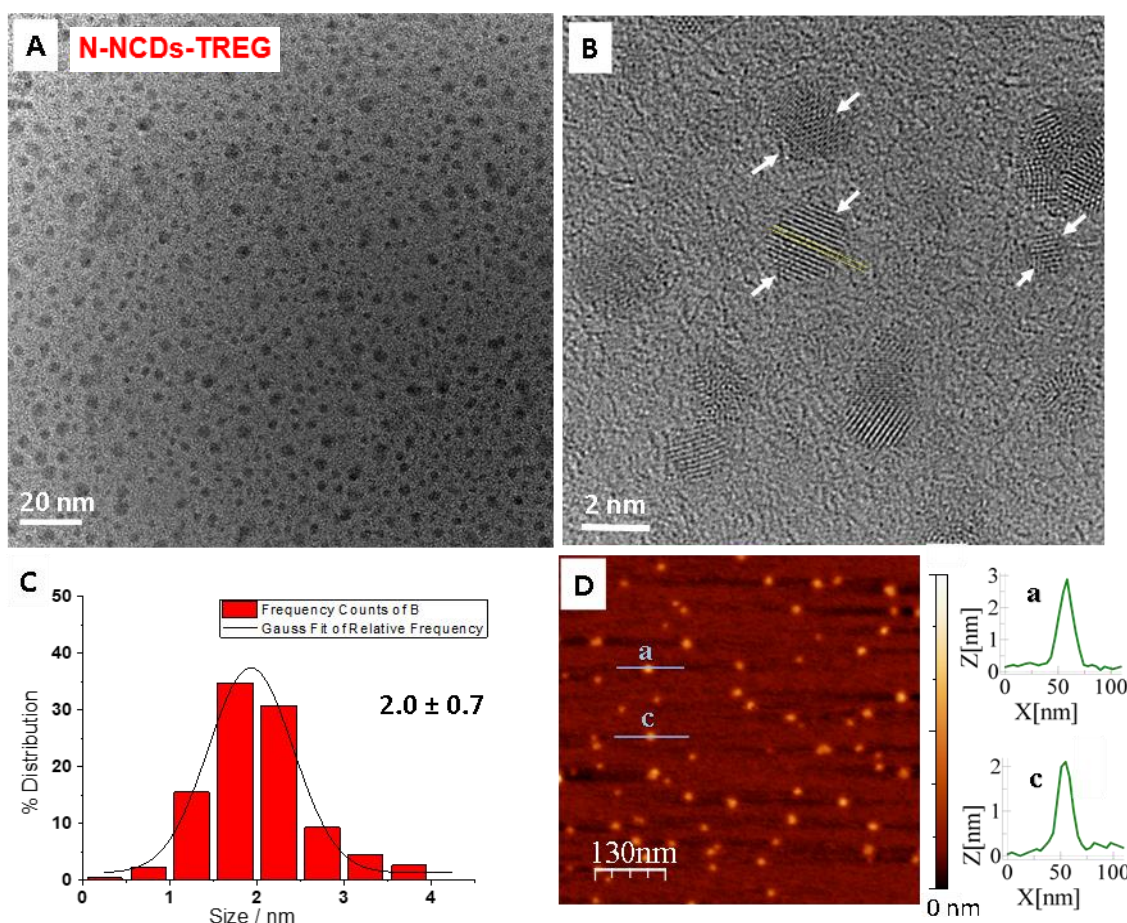


Figura 7. Caracterización morfológica de N-CNDs-TREG obtenidos por pirólisis láser de piridina: A) Imagen de TEM, B) Imagen de HR-TEM, C) distribución de tamaño y D) Imagen topográfica de AFM en 2D y 3D que muestra la altura promedio de las nanopartículas.

Los *carbon dots* funcionalizados con TREG y sintetizados con una corriente de amoníaco, N-CNDs-TREG-NH₃ (Figura 8) son morfológicamente análogos a los anteriores. Se observa que son nanopartículas esféricas con un diámetro de TEM comprendido entre 1 y 4 nm (Figura 8A), similar a la altura obtenida por AFM (Figura 8C). En la imagen de HRTEM (Figura 8B) se pueden observar, en las ampliaciones de las zonas señalas con flechas blancas, que las partículas poseen un orden estructural, lo que indica alta cristalinidad.

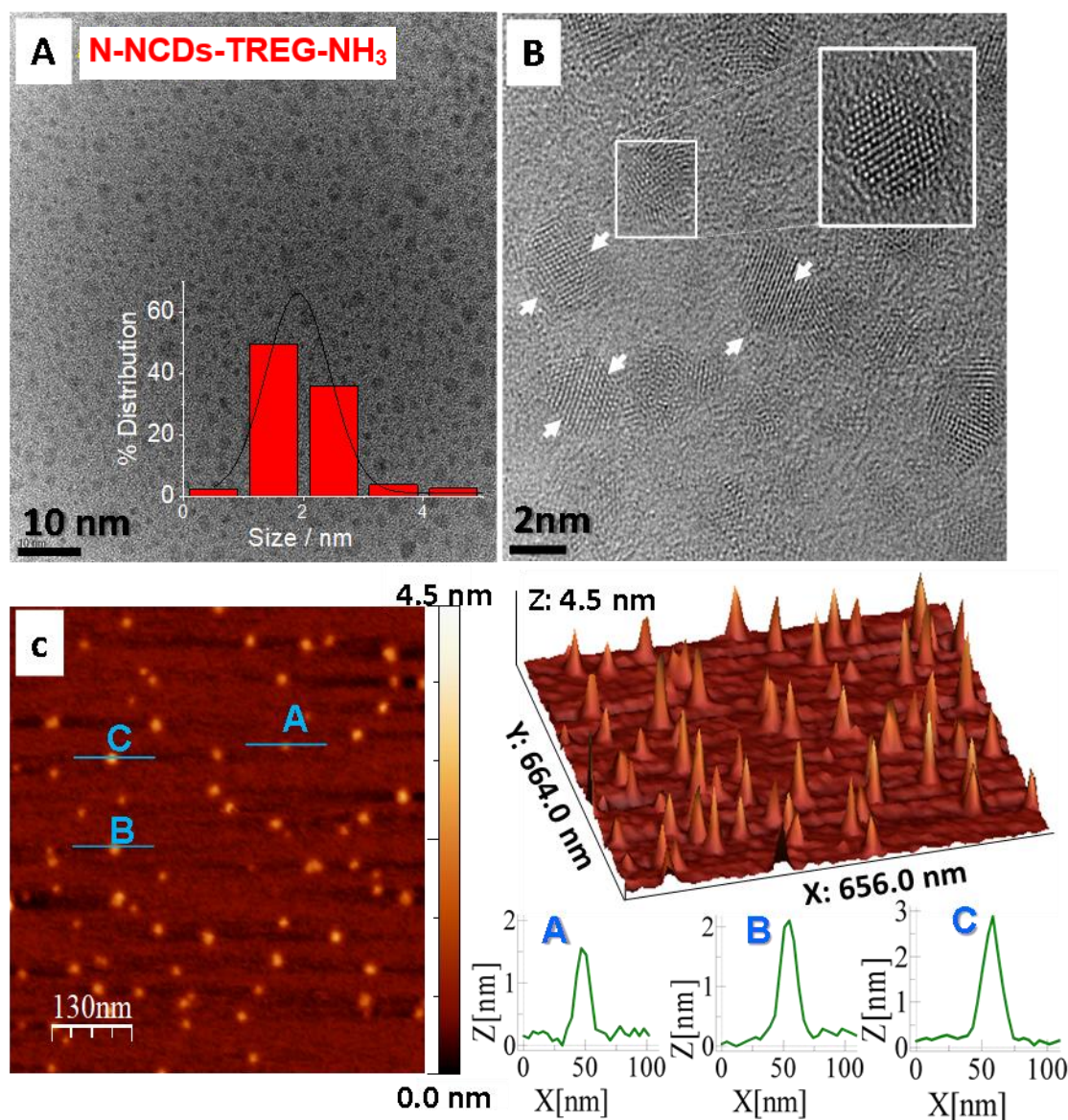


Figura 8. Caracterización: morfológica de N-CNDs-TREG-NH₃: A) Imagen TEM y distribución del tamaño; B) Imagen de HRTEM y C) Imagen topográfica de AFM en 2D y 3D que muestra la altura promedio de las nanopartículas.

De acuerdo con los resultados mostrados, cuando la corriente de nanopartículas formadas en la zona de reacción se hace pasar a través de la trampa líquida los *carbon dots* recogidos son nanopartículas individuales y monodispersas. El disolvente (TREG) solvata la superficie de las mismas evitando su aglomeración. Por el contrario, cuando el material se recoge en el filtro, a medida que pasa el flujo de partículas, unas se depositan encima de la anteriores dando lugar a agregados. La Figura 9 muestra imágenes de TEM (a diferente magnificación) de los sólidos obtenidos en la pirólisis de la piridina sin amoníaco (Figura 9A) y con amoníaco (Figura 9B). En ambos casos se observan agregados con un tamaño comprendido entre 100 y 200 nm, formados por

agregados menores cuyo tamaño primario es de aproximadamente 20 nm.

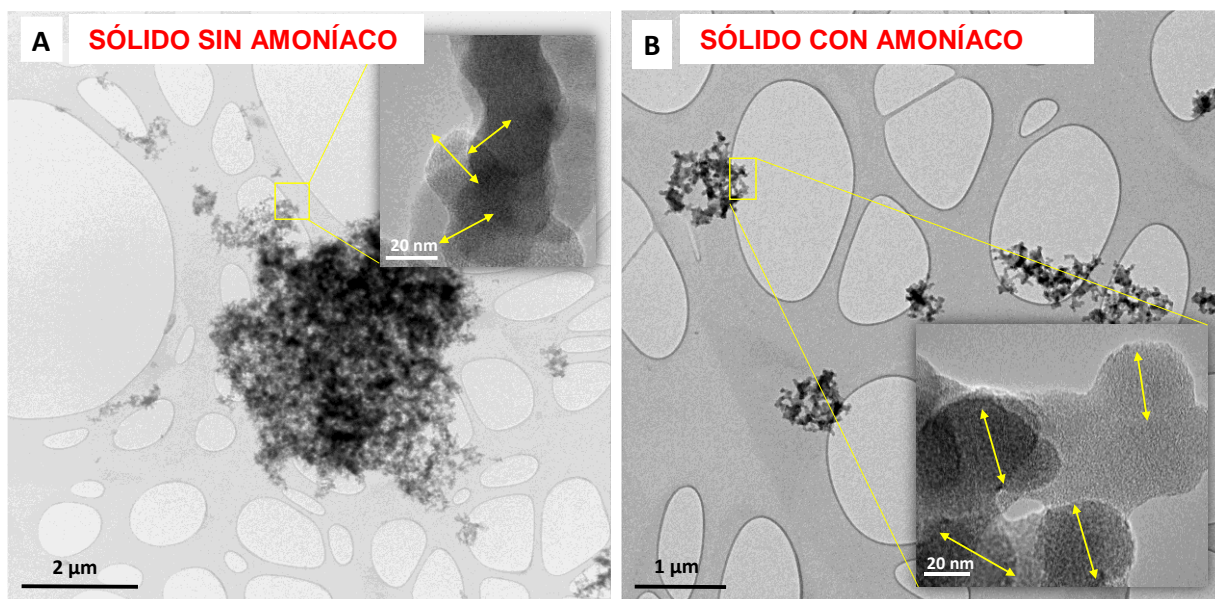


Figura 9. Imágenes de TEM a diferente magnificación A) correspondiente al sólido sintetizados sin amoníaco y B) correspondiente al sólido sintetizado con amoníaco.

Mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) realizada a los sólidos, se ha determinado el incremento en la cantidad de nitrógeno que proporciona la introducción de la corriente de amoníaco. Los resultados se muestran en la tabla 7.

Tabla 7. Análisis de XPS de los sólidos sintetizados.

Composición atómica	C 1s %	O 1s %	N 1s %	S 2p %	F 1s %
Sólido sin amoníaco	84,77	7,73	6,76	0,63	0,11
Sólido con amoníaco	76,57	6,48	15,17	1,02	0,76

La introducción de amoníaco en la corriente portadora (manteniendo el flujo total constante) ha permitido prácticamente duplicar el porcentaje atómico de nitrógeno. El resultado indica que utilizando diferentes porcentajes de amoníaco se podría controlar el contenido final de nitrógeno en las nanopartículas. Los porcentajes de S y F detectados indican que bajo las condiciones de reacción empleadas una pequeña fracción de SF₆ se descompone.

La sonicación del sólido sintetizado sin amoníaco en una disolución acuosa de DMSA/NaOH permite obtener los *carbon dots* funcionalizados con DMSA (N-CNDs-DMSA). Mientras que la sonicación de dicho sólido en etanol proporciona los *carbon*

dots sin funcionalización superficial (N-CNDs). Como cabe esperar, los dos tipos de *carbon dots* extraídos del sólido son nanopartículas morfológicamente similares entre ellas y similares a las recogidas en TREG, puesto que todas se sintetizan utilizando las mismas condiciones experimentales de presión y potencia láser, siendo la única variable el sistema de recogida. Así, tanto los *carbon dots* N-CNDs-DMSA (Figura 10A) como los N-CNDs (Figura 10B) tienen forma esférica, con un diámetro de aproximadamente 2-2,5 nm y son muy cristalinos. En ambos casos, las suspensiones coloidales son estables durante largos períodos de tiempo, las nanopartículas no precipitan aportando un color amarillo a la suspensión.

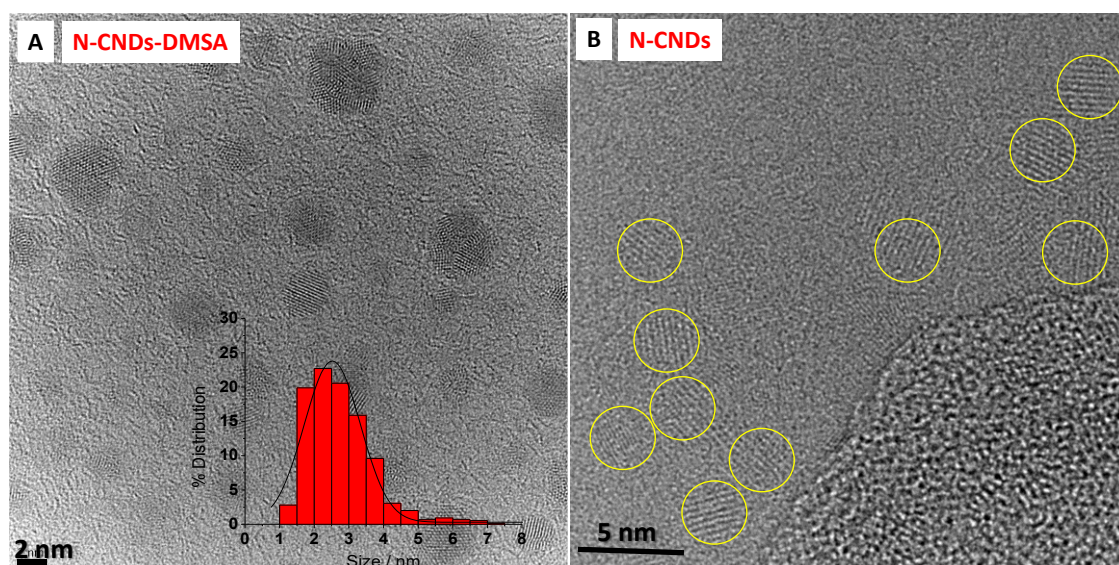
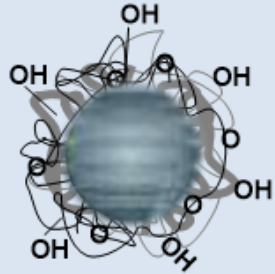
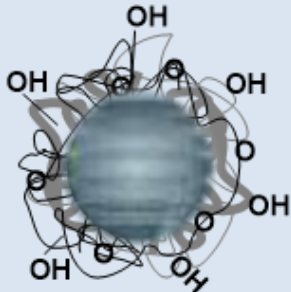
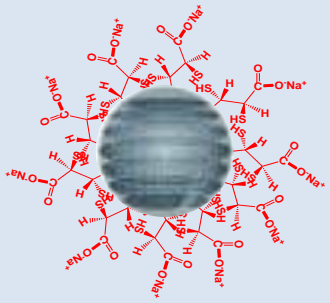



Figura 10. A) Imagen de HR-TEM y distribución de tamaño de los N-CNDs-DMSA y B) Imagen de HR-TEM de los N-CNDs.

Morfológicamente los cuatro tipos de *carbon dots* sintetizados son iguales. La diferencia entre ellos se encuentra en la funcionalización superficial de los mismos (Tabla 8). Así, los N-CNDs-TREG y N-CNDs-TREG-NH₃ funcionalizados con moléculas de trietilenglicol, poseen en su superficie grupos éteres y alcoholes y presentan un valor de potencial ξ de -18 mV a pH 5,6. Mientras que los N-CNDs-DMSA funcionalizados con la sal sódica del ácido dimercaptosuccínico, poseen en su superficie grupos -COO⁻ que confieren un potencial superficial, al mismo pH, mucho más negativo con un valor de -38 mV. Los *carbon dots* sin funcionalizar tienen mayoritariamente grupos -OH y -CO⁻ con un potencial ligeramente más negativo que los funcionalizados con TREG.

Tabla 8. Representación esquemática de los *carbon dots* sintetizados y potencial ξ .

Carbon dots	Grupos superficiales	Potencial ξ (mV)
 <p>N-CNDs-TREG</p>	Alcoholes (-OH) Éteres (-O-)	-18
 <p>N-CNDs-TREG-NH₃</p>	Alcoholes (-OH) Éteres (-O-)	-18
 <p>N-CNDs-DMSA</p>	Carboxilatos (-COO ⁻)	-38
 <p>N-CNDs</p>	Alcoholes (-OH) Carbonilo (-CO-)	-22

La caracterización óptica de los *carbon dots* se ha realizado mediante espectroscopia de absorción ultravioleta-visible y espectroscopia de fluorescencia. La Figura 11 muestra los espectros de absorción UV-vis y los espectros de emisión de

fotoluminiscencia (PL) correspondientes a los N-CNDs-TREG (Figura 11A), N-CNDs-TREG-NH₃ (Figura 11B), N-CNDs-DMSA (Figura 11C) y N-CNDs (Figura 11D), respectivamente. Se observa, en todos los casos, una banda de absorción típica de los *carbon dots* alrededor de 250 nm. Los espectros de emisión de fotoluminiscencia (PL) son muy similares. La excitación con longitudes de entre 360-550 nm, produce una emisión por parte de las nanopartículas a mayores longitudes de onda comprendidas entre 430 y 550nm. Todas las nanopartículas presentan el pico máximo en torno a 450-5000 nm, y una intensidad de señal descendiente con el aumento de la longitud de onda utilizada, a excepción de la funcionalización con DMSA. Hay que destacar que estos *carbon dots*, además presentan un comportamiento de *up-conversion*. Cuando son excitados con longitudes de onda en el visible (780 y 800 nm) emiten a longitudes de onda menores.

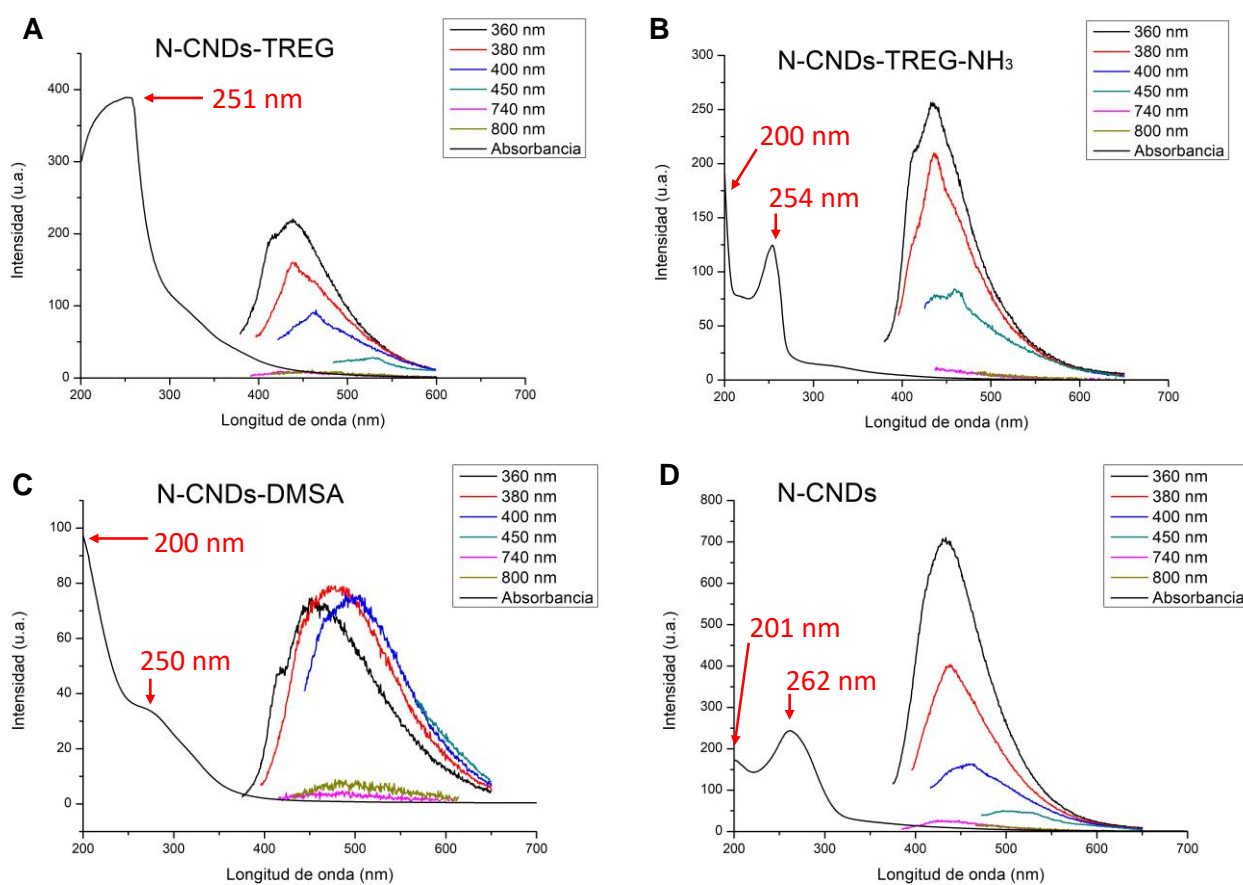


Figura 11. Caracterización óptica de los *carbon dots*: Espectros de absorción UV-vis y espectros de fotoluminiscencia: A) N-CNDs-TREG, B) N-CNDs-TREG-NH₃, C) N-CNDs-DMSA y D) N-CNDs.

4.2. Síntesis y caracterización de los híbridos

Para las síntesis de las nanopartículas híbridas se utilizaron los dos tipos de *carbon dots* funcionalizados con trietilenglicol: N-CNDs-TREG y N-CNDs-TREG-NH₃. El contacto de las nanopartículas de TiO₂ (P25) activada con una suspensión en etanol que contienen los *carbon dots* permite su deposición sobre la superficie de las nanopartículas de óxido de titanio, formándose así los sistemas híbridos denominados N-CNDs-TREG@P25 y N-CNDs-TREG-NH₃@P25 (Figura 12A).

La Figura 12B muestra una imagen de TEM correspondiente a las nanopartículas híbridas N-CNDs-TREG@P25. Se trata de un sólido nanoestructurado de color gris formado por partículas de óxido de titanio (tamaño comprendido entre 25 y 35 nm), decoradas con los N-CNDs-TREG, uniformemente distribuidos en su superficie. La Figura 12C corresponde a una imagen HR-TEM de las nanopartículas híbridas N-CNDs-TREG-NH₃@P25. Se distingue claramente la estructura ordenada de las nanopartículas de P25.

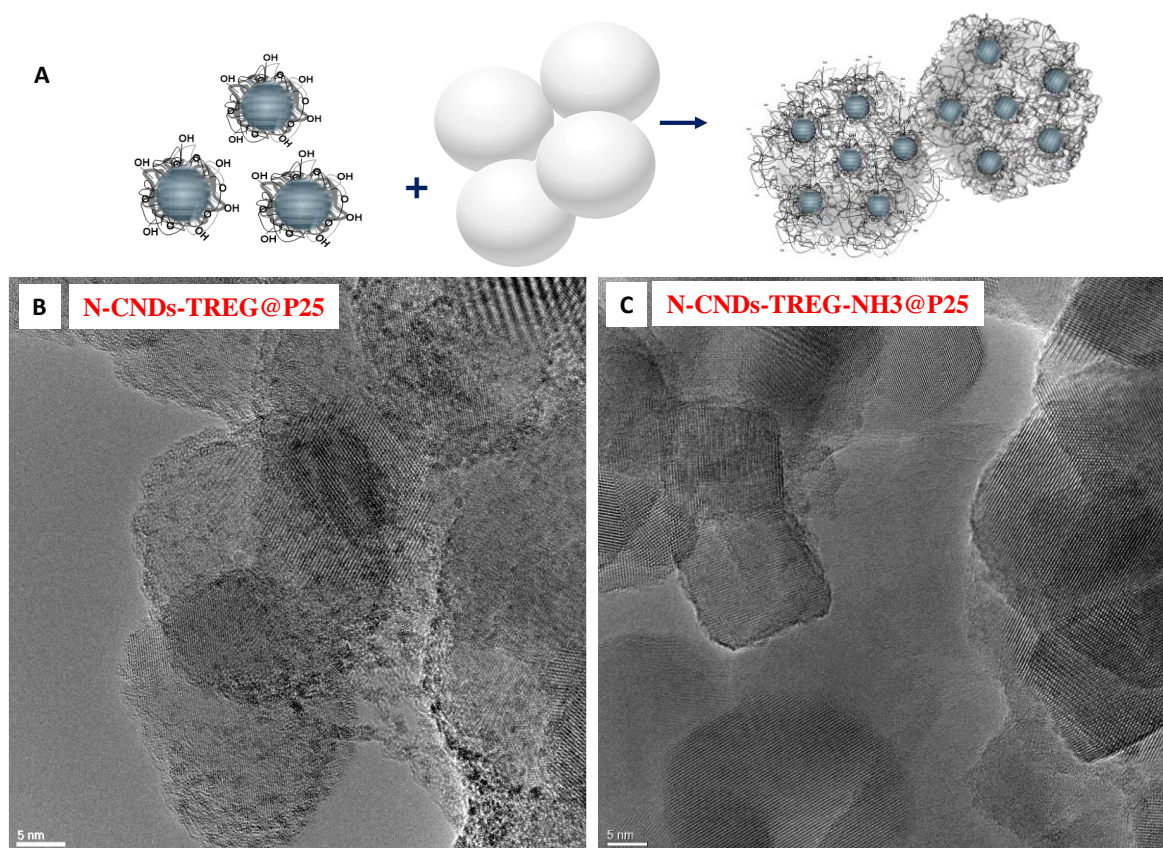


Figura 12. A) Representación esquemática de la síntesis de las nanopartículas híbridas; B) Imagen de TEM de las nanopartículas híbridas N-CNDs-TREG@P25 y C) Imagen de TEM de las nanopartículas híbridas N-CNDs-TREG-NH₃@P25.

Los espectros de absorción UV-Vis de los híbridos N-CNDs-TREG@P25 y N-

CNDs-TREG-NH₃@P25 y el de las partículas de P25 sin *carbon dots* se muestran en la Figura 13. Se observa la aparición de un hombro de absorción en la región visible entre 400 y 600 nm, no presente en el P25, cuya intensidad es mayor en el híbrido N-CNDs-TREG-NH₃@P25. En base a este resultado, cabe esperar que la actividad fotocatalítica bajo luz blanca de dicho híbrido (N-CNDs-TREG-NH₃@P25) sea mayor que la del híbrido N-CNDs-TREG@P25 (*carbon dots* con menor contenido de nitrógeno). Si se corrobora este resultado, podría afirmarse que tanto la presencia de *carbon dots* en la superficie de la P25, como el grado de dopaje de los mismos, modifican la banda de absorción de las nanopartículas de P25 moviéndola hacia el visible.

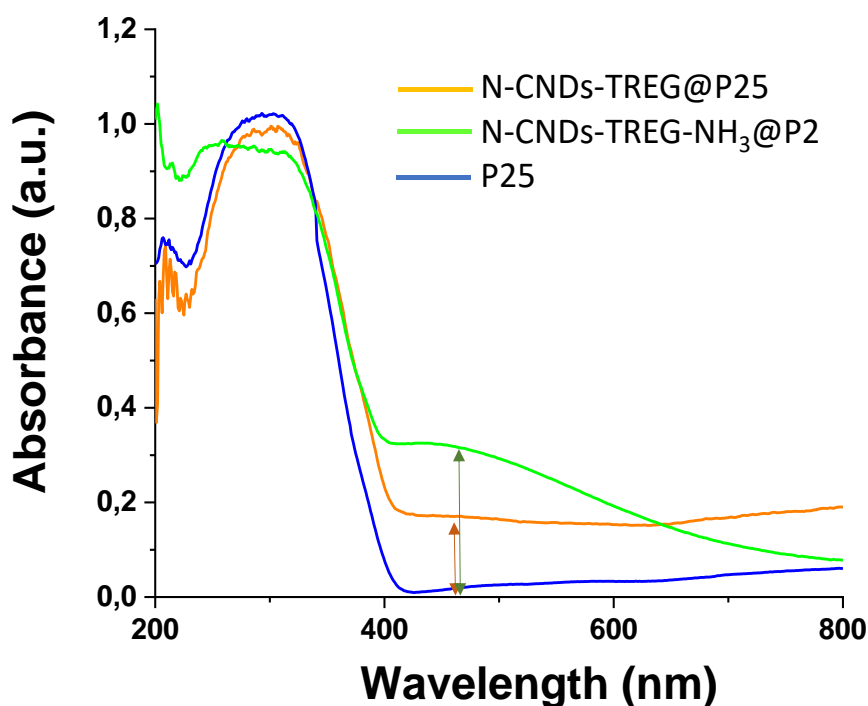


Figura 13. Espectro de absorción UV-Vis de las nanopartículas híbridas; N-CNDs-TREG@P25 y N-CNDs-TREG-NH₃@P25 y de la P25.

4.3. Ensayos fotocatalíticos

Los catalizadores N-CNDs-TREG@P25 y N-CNDs-TREG-NH₃@P25 sintetizados se depositaron por filtración sobre las membranas para los ensayos fotocatalíticos. Como blanco, para poder estudiar si la presencia de *carbon dots* afecta o no a la actividad catalítica, también se preparó una membrana con nanopartículas de P25.

Los resultados de los ensayos fotocatalíticos de degradación de las tres membranas, llevados a cabo en forma discontinua bajo luz blanca se muestran en la Figura 14.

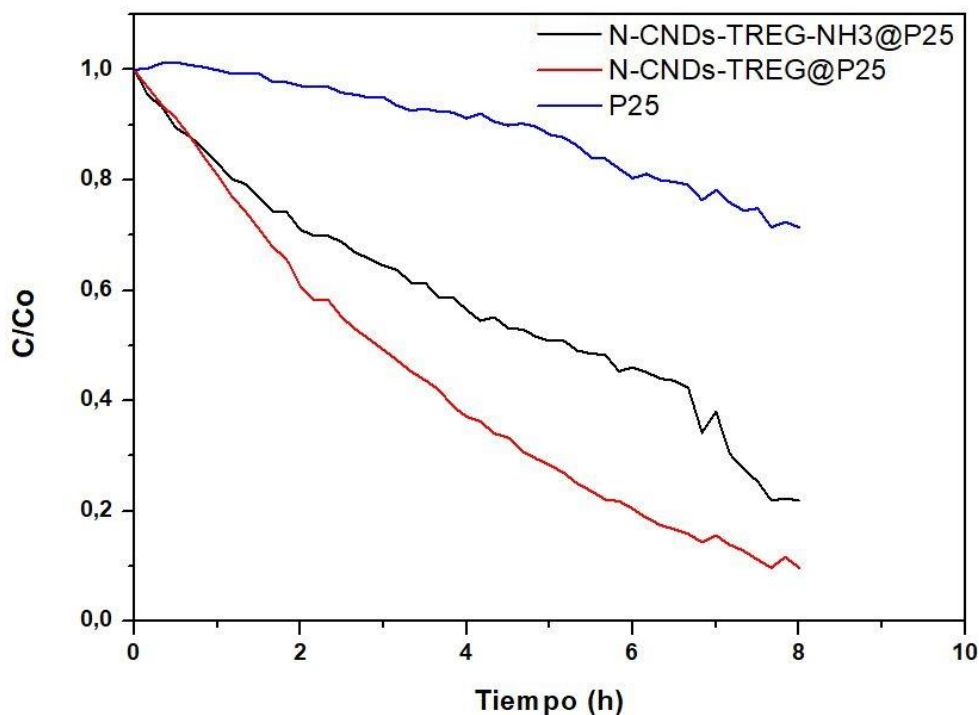


Figura 14. Degradación de acetaldehído (200 ppm) bajo luz blanca ($\lambda > 410$ nm, $I = 735$ W/m²) utilizando P25 y los híbridos N-CNDs-TREG@P25 y N-CNDs-TREG-NH₃@P25.

Se puede observar que ambos catalizadores N-CNDs-TREG@P25 y N-CNDs-TREG-NH₃@P25 muestran una mejora significativa de la actividad fotocatalítica frente a la que presentan las nanopartículas de P25. Si se compara la actividad fotocatalítica de los dos sistemas híbridos sintetizados, se observa que el híbrido N-CNDs-TREG@P25 alcanza prácticamente la conversión total tras 8 h de irradiación, mientras que el híbrido N-CNDs-TREG-NH₃@P25 en el mismo tiempo llega a una conversión algo superior al 78%. Este resultado no es el esperado teniendo en cuenta los espectros de absorción ultravioleta. Así, este comportamiento diferente al que cabría esperar, puede atribuirse a varios factores: *i*) problemas en la configuración del reactor, ya que los experimentos son preliminares y quizás sea necesario optimizar la planta y *ii*) diferente carga de *carbon dots* en los híbridos, por lo que es necesario desarrollar un protocolo analítico que permita cuantificar cuantos *carbon dots* se han depositado.

Como trabajo futuro a corto plazo se propone la repetición de los experimentos para comprobar reproducibilidad y la optimización si fuese necesario de la planta

experimental. A su vez, se propone desarrollar un protocolo (por fluorescencia) que permita determinar la cantidad de *carbon dots* depositados sobre las nanopartículas de P25.

5. Conclusiones

Las conclusiones de este trabajo fin de Master son las siguientes:

Se ha demostrado que la técnica de pirólisis láser es adecuada para sintetizar *carbon dots* individuales y controlar el grado de dopaje de los mismos.

Según el sistema de recogida empleado, ya sea en líquido o en sólido, se ha conseguido diferente funcionalización superficial: *carbon dots* funcionalizados con TREG, con DMSA y *carbon dots* sin funcionalizar.

Se han sintetizado con éxito nanopartículas híbridas formadas por partículas de P25 decoradas con *carbon dots*. El protocolo experimental desarrollado ha permitido una deposición uniforme y homogénea de los *carbon dots* en la superficie de las partículas de P25.

Los sistemas híbridos utilizados como fotocatalizadores han mostrado una mejora significativa de la actividad fotocatalítica frente a la que presenta la P25. Sin embargo, los resultados preliminares indican que el mayor contenido de nitrógeno en los *carbon dots* no es un factor determinante en la mejora de la actividad fotocatalítica.

En base a las aportaciones más destacables de este trabajo: i) desarrollo de una estrategia experimental que permite obtener *carbon dots* individuales de forma continua y controlar el grado de dopaje de los mismos y ii) desarrollo de protocolos experimentales que permiten obtener los mismos *carbon dots* con diferentes funcionalizaciones superficiales, se plantea como trabajo futuro a largo plazo:

- i) La síntesis de nuevos híbridos que incorporen los *carbon dots* con las diferentes funcionalizaciones desarrolladas y comparar su actividad fotocatalítica en la degradación de acetaldehído.
- ii) Extender su aplicación como fotocatalizadores para la degradación de otros contaminantes.
- iii) Utilizarlos como fotocatalizadores en procesos de especial interés bioquímico, como en la reacción de foto-oxidación de glucosa.

6. Bibliografía

- [1] J.M. Borja-Borja, B.S. Rojas-Oviedo, Nanomateriales: métodos de síntesis, Polo del Conocimiento: Revista científico-profesional 5 (2020) 426-445.
- [2] Linlin W., Chen H., Longquan S., The antimicrobial activity of nanoparticles: present situation and prospects for the future, International journal of nanomedicine 12 (2017) 1227-1249.
- [3] S.P. Patil, V.V. Burungale, Physical and chemical properties of nanomaterials, Nanomedicines for Breast Cancer Theranostics, Elsevier (2020) 17-31.
- [4] M. Audicana, Impacto de la nanotecnología en el sector internacional de la cosmética, Universidad de Sevilla, TFG (2019)
- [5] C. Pevida, Nanomateriales (de carbono) que limpian, Bol. Grupo Español Carbón 56 (2020) 21-24.
- [6] Yu H., Chao-Qiang F., Hui D., Su-Min W., Xiao-Chao Y., Shi-Ming Y., Current applications and future prospects of nanomaterials in tumor therapy, International journal of nanomedicine 12 (2017) 1815-1825.
- [7] Park J., Hwang J.C., Kim G.G., Park J.U., Flexible electronics based on one-dimensional and two-dimensional hybrid nanomaterials, InfoMat 2 (2019) 33-56.
- [8] K. Akbar, E. Moretti, A. Vomiero, Carbon Dots for Photocatalytic Degradation of Aqueous Pollutants: Recent Advancements, Wiley Online Library (2021)
- [9] D. Sanz, Desarrollo de fotocatalizadores activos bajo luz visible para la degradación de COVs, Tesis doctoral, Universidad de Zaragoza, España (2019)
- [10] J. Zhang, B. Tian, L. Wang, M. Xing, J. Lei, Photocatalysis: Fundamentals, materials and applications, Springer, Lecture Notes in Chemistry vol.100 (2019)
- [11] M.A. Lillo-Ródenas, *Nanomateriales que interaccionan con la luz*, Bol. Grupo Español Carbón, 56 (2020) 25-27.
- [12] J. Rodríguez-Chueca, M.I. Polo-López, R. Mosteo, M.P. Ormad, P. Fernández-Ibáñez, *Disinfection of real and simulated urban wastewater effluents using a mild solar photo-Fenton*, Applied Catalysis B: Environmental, 150–151 (2014) 619-629.
- [13] D. Chen, Y. Cheng, N. Zhou, P. Chen, Y. Wang, K. Li, S. Huo, P. Cheng, P. Peng, R. Zhang, L. Wang, H. Liu, Y. Liu, R. Ruan, Photocatalytic

- degradation of organic pollutants using TiO₂-based photocatalysts: A review, *Journal of Cleaner Production* 268 (2020) 121725
- [14] S. Lam, J. Sin, A. Zuhairi, A. Rahman, Photocatalytic TiO₂/Carbon Nanotube Nanocomposites for Environmental Applications: An Overview and Recent Developments, *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures* 22 (2014)
- [15] T.V. de Medeiros, J. Manioudakis, F. Noun, J.R. Macairan, F. Victoria, R. Naccache, *Microwave-assisted synthesis of carbon dots and their applications*, *Journal of Materials Chemistry C*, 7 (2019) 7175-7195.
- [16] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, Titanium dioxide photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1 (2000) 1-21.
- [17] D. Wang, L. Jia, X. Wu, L. Lu, A. Xu, One-step hydrothermal synthesis of N-doped TiO₂/C nanocomposites with high visible light photocatalytic activity, *Nanoscale* 4 (2012) 576-584.
- [18] M.C. Ortega-Liebana, J.L. Hueso, S. Ferdousi, K.L. Yeung, J. Santamaría, Nitrogen-doped luminescent carbon dots for optimal photo-generation of hydroxyl radicals and visible-light expanded photo-catalysis, *Diamond and Related Materials* 65 (2016) 176-182.
- [19] L. Cao, X. Wang, M.J. Meziani, F. Lu, H. Wang, P.G. Luo, Y. Lin, B.A. Harruff, L.M. Veca, D. Murray, S.Y. Xie, Y.P. Sun, *Carbon Dots for Multiphoton Bioimaging*, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (37), (2007) 11318–11319.
- [20] J. Shen, Y. Zhu, C. Chen, X. Yang, C. Li, *Facile Preparation and Upconversion Luminescence of Graphene Quantum Dots*, *Chem. Commun.* 47 (9), (2011) 2580–2582.
- [21] H. Li, X. He, Z. Kang, H. Huang, Y. Liu, J. Liu, S. Lian, C.H. Tsang, X. Yang, S.T. Lee, *Water-Soluble Fluorescent Carbon Quantum Dots and Photocatalyst Design*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 49 (26), (2010) 4430–4434.
- [22] D. Qu, M. Zheng, J. Li, Z. Xie, Z. Sun, *Tailoring Color Emissions from N-Doped Graphene Quantum Dots for Bioimaging Applications*, *Light Sci. Appl.* 4 (12), (2015) 364–364.
- [23] J. Liao, Z. Cheng, L. Zhou, *Nitrogen-Doping Enhanced Fluorescent Carbon Dots: Green Synthesis and Their Applications for Bioimaging and Label-Free Detection of Au³⁺ Ions*, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 4 (6), (2016) 3053–3061.

- [24] V. Borse, M. Thakur, S. Sengupta, R. Srivastava, *N-Doped Multi-Fluorescent Carbon Dots for 'Turn off-on' Silver-Biothiol Dual Sensing and Mammalian Cell Imaging Application*, *Sensors Actuators, B Chem.* 248 (2017) 481–492.
- [25] H. Tetsuka, R. Asahi, A. Nagoya, K. Okamoto, I. Tajima, R. Ohta, A. Okamoto, *Optically Tunable Amino-Functionalized Graphene Quantum Dots*, *Adv. Mater.* 24 (39), (2012) 5333–5338.
- [26] K. Holá, M. Sudolska, S. Kalytchuk, D. Nachtigallová, A.L. Rogach, M. Otyepka, R. Zboril, *Graphitic Nitrogen Triggers Red Fluorescence in Carbon Dots*, *ACS Nano* 11 (12), (2017) 12402–12410.
- [27] R.L. Calabro, D.S. Yang, D.Y. Kim, *Controlled Nitrogen Doping of Graphene Quantum Dots through Láser Ablation in Aqueous Solutions for Photoluminescence and Electrocatalytic Applications*, *ACS Appl. Nano Mater.* 2 (11), (2019) 6948–6959.
- [28] G. Martínez, A. Malumbres, R. Mallada, J.L. Hueso, S. Irusta, O. Bomati-Miguel, J. Santamaría, *Use of a polyol liquid collection medium to obtain ultrasmall magnetic nanoparticles by láser pyrolysis*, *Nanotechnology*, 23 (2012)
- [29] M. Menéndez, *Síntesis de nanocatalizadores para aplicación en procesos de energía sostenible*, Universidad de Zaragoza (2020).

Índice de figuras

Figura 1. Áreas de aplicación de los nanomateriales

Figura 2. Mecanismo de fotocátalisis.

Figura 3. Estructura cristalina de rutilo (a), anatasa (b) y brookita (c) [14].

Figura 4. Reactor de pirólisis láser.

Figura 5. Planta de fotocátalisis: sombreado en verde para sistema continuo y líneas rojas para sistema discontinuo.

Figura 6. Representación esquemática de la zona y proceso de reacción.

Figura 7. Caracterización morfológica de N-CNDs-TREG obtenidos por pirólisis láser de piridina: A) Imagen de TEM, B) Imagen de HR-TEM, C) distribución de tamaño y D) Imagen topográfica de AFM en 2D y 3D que muestra la altura promedio de las nanopartículas.

Figura 8. Caracterización: morfológica de N-CNDs-TREG-NH₃: A) Imagen TEM y distribución del tamaño; B) Imagen de HRTEM y C) Imagen topográfica de AFM en 2D y 3D que muestra la altura promedio de las nanopartículas.

Figura 9. A) y B) Imágenes de TEM a diferente magnificación del sólido recogido en el filtro sintetizados sin amoníaco.

Figura 10. A) Imagen de HR-TEM y distribución de tamaño de los N-CNDs-DMSA y B) Imagen de HR-TEM de los N-CNDs.

Figura 11. Espectro de fotoluminiscencia de las partículas sintetizadas: A) N-CNDs-TREG, B) N-CNDs-TREG-NH₃, C) N-CNDs-DMSA, y D) N-CNDs.

Figura 12. A) Representación esquemática de la síntesis de las nanopartículas híbridas; B) Imagen de TEM de las nanopartículas híbridas N-CNDs-TREG@P25 y C) Imagen de TEM de las nanopartículas híbridas N-CNDs-TREG-NH₃@P25.

Figura 13. Espectro de absorbancia de P25 y los híbridos desarrollados en el rango ultravioleta – visible.

Figura 14. Degradación de acetaldehído (200 ppm) en experimento discontinuo bajo luz blanca ($\lambda > 410$ nm, $I = 735$ W/m²) utilizando P25 y los híbridos desarrollados.

Índice de tablas

Tabla 1. Resumen de los diferentes métodos de síntesis de carbon dots; ventajas e inconvenientes.

Tabla 2. Condiciones experimentales utilizadas en la síntesis.

Tabla 3. Resumen de los carbon dots sintetizados.

Tabla 4. Resumen de los materiales híbridos sintetizados.

Tabla 5. Flujos de operación de la planta de fotocatalisis.

Tabla 6. Parámetros de medida del espectrofluorímetro

Tabla 7. Análisis de XPS de los sólidos sintetizados sin y con amoníaco.

Tabla 8. Grupos funcionales y potencial ξ .

Tabla 9. Análisis XPS de las nanopartículas híbridas.