



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA
CALIFORNIA**
Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño
Campus Ensenada

**Efecto de la longitud de onda en la carbonización
láser en lignina y celulosa para la obtención de
carbón poroso.**

Presenta:
Iván Valdez Corrales

Directora:
Dra. Yasmín Esqueda Barrón

Centro de Investigación Científica y de Estudios Superiores de Ensenada, Baja
California, México. (CICESE).

Co-Director:
Dr. Franklin David Muñoz Muñoz

Programa de Ingeniería en Nanotecnología, Facultad de Ingeniería, Arquitectura y
Diseño (FIAD-UABC), Ensenada, Baja California, México.

Tesis para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener
el grado de:

Licenciado en Ingeniería en Nanotecnología

MARZO, 2025



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE INGENIERÍA, ARQUITECTURA Y DISEÑO



**“Efecto de la longitud de onda en la carbonización
láser en lignina y celulosa para la obtención de carbono poroso”**

TESIS

PARA CUBRIR LOS REQUISITOS NECESARIOS PARA OBTENER EL TÍTULO DE
Ingeniero en Nanotecnología

PRESENTA

Iván Valdez Corrales
1269658

A quien el Comité de Tesis autoriza el trabajo terminal, después de haber efectuado una
revisión minuciosa del mismo y de acuerdo con el Art. 19 del R.G.E.P.E.P, las y los
señores profesores emiten los siguientes votos aprobatorios mediante rúbrica:

**Dra. Yasmin Esqueda
Barrón
DIRECTOR**

**Dr. Franklin David Muñoz
Muñoz
CODIRECTOR**

**Dr. Guillermo Amaya Parra
SINODAL**

**Dra. Jorge Octavio Mata
Ramírez
SINODAL**

**Dra. Ana Karina Cuentas
Gallegos
SINODAL**

“Por la Realización Plena del Ser”

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:

Dra. YASMÍN ESQUEDA BARRÓN

Dr. FRANKLIN DAVID MUÑOZ MUÑOZ

MIEMBROS DEL COMITÉ JURADO DE TESIS

Dr. GUILLERMO AMAYA PARRA

Dr. JORGE OCTAVIO MATA RAMIREZ

Dra. ANA KARINA CUENTAS GALLEGOS

Resumen

La presente tesis se enfoca en la obtención de carbón poroso mediante la carbonización láser de compuestos de lignina y α -celulosa. El objetivo es investigar el impacto de diferentes longitudes de onda sobre la estructura y porosidad del carbón resultante. Para ello, se elaboraron pastillas de estos compuestos para luego someterlas a distintos parámetros láser con el objetivo de determinar los límites de cada material e identificar el intervalo de carbonización de esta técnica. El carbón resultante fue analizado para conocer sus propiedades y características utilizando técnicas como espectroscopía Raman y microscopía electrónica de barrido (SEM). Este estudio tiene como propósito contribuir a la comprensión de los procesos de carbonización al utilizar radiación solar, y optimizar los procesos de pirólisis solar dedicada a la obtención de estos materiales.

Palabras clave: Carbón poroso, carbonización láser, lignina, α -celulosa, espectroscopía Raman.

Abstract

This thesis focuses on obtaining porous carbon through laser carbonization of lignin and α -cellulose compounds. The objective is to investigate the impact of different wavelengths on the structure and porosity of the resulting carbon. To achieve this, pellets of these compounds were prepared and subjected to various laser parameters to determine the limits of each material and identify the carbonization range of this technique. The resulting carbon will be analyzed to understand its properties and characteristics using techniques such as Raman spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM). This study aims to contribute to the understanding of carbonization processes using solar emission to enhance the potential of solar pyrolysis for obtaining these materials.

Keywords: Porous carbon, laser carbonization, lignin, α -cellulose, Raman spectroscopy.

Dedicatoria

A mi madre que me ha dado la posibilidad de estudiar
y que ha hecho todo en sus manos para verme superado, gracias.

A mi hermana que con su humor me ha hecho más amenos
los días de redacción.

A mi novia Erika y futura esposa, que me ha hecho ver la
luz en los días más oscuros, te amo.

A mis abuelos paternos que, aunque no estén aquí, yo sé que
me cuidan y me apoyan desde donde se encuentren,
los extraño.

A mis abuelos maternos que me apoyan a la distancia,
los amo y los extraño.

A mis mascotas Spike y Nala (QEPD), que estuvieron
para animarme con su alegría y compañía.

Agradecimientos

Después de tantos altibajos llego al final de esta travesía, esta tesis es la culminación de años de esfuerzo y sacrificios, en este momento tan importante quisiera agradecer a las personas e instituciones que me ayudaron, apoyaron y creyeron en mí a lo largo del camino.

A la Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño (FIAD) por formarme en mi carrera profesional y a su personal, que siempre tuvo la pasión y vocación para apoyar al alumnado.

Al Centro de Nanociencia y Nanotecnología (CNyN) por poner a mi disposición los laboratorios y a su personal que con su experiencia y conocimientos me han dado un gran avance en mi desarrollo profesional.

Al proyecto PAPIIT con registro AG100923 que aportó los recursos para el desarrollo de este proyecto.

A la Dra. Ana Karina Cuentas Gallegos por permitirme ser parte de su equipo de investigación, por confiar en mí para completar este documento e instruirme en el camino de la investigación.

Un agradecimiento especial a mi directora de tesis, la Dra. Yasmín Esqueda Barrón por compartir sus conocimientos y experiencia en espectroscopia Raman, el manejo de láseres y la interpretación de resultados, por aconsejarme, corregirme, por incentivar mi pasión por la investigación e instar a que utilice mi creatividad para la resolución de problemas, además de enseñarme a ser una mejor persona, entre otras tantas cosas. Gracias por todo, espero convertirme en un colaborador suyo y seguir siendo su amigo.

A mi codirector de tesis, el Dr. Franklin David Muñoz Muñoz que en sus clases me formó en el camino de ser autodidacta e ir un paso más allá de lo que se enseña en las clases convencionales, por su asertividad en las correcciones en la redacción y revivir mi pasión por la química orgánica, espero poder colaborar con usted en un futuro.

Al Dr. Guillermo Amaya Parra, que a lo largo de los semestres se fue ganando mi confianza y mi afecto, siempre pendiente de sus alumnos y sus necesidades, por su gran calidad humana y por inculcarme su misión, la visión industrial de la nanotecnología.

A mi novia, amiga y confidente, la Ing. Erika Alejandra Aguilar Casillas, por su apoyo y amor incondicional y por darme la oportunidad de formar parte de su vida.

A mis amigos, el Ing. Óscar Ibarra González, el Ing. José Ángel Vargas González, la Ing. Paulina Cornejo Lesso y la Lic. Leslie Olivas Cajita por su apoyo y cariño, por las incontables risas y momentos inolvidables a lo largo de la carrera, por darme un alivio y una bocanada de aire fresco en las horas más duras, ser mi hombro para llorar y ser uno de mis pilares, espero que nuestra amistad perdure para siempre.

A mis amigos, Héctor Arath Torres Ruiz, Joel Arturo Armenta Cota, Irving de la Torre Campuzano y Luis Javier Villalobos Guerrero por ser mi apoyo incondicional desde hace más de 8 años, que, aunque no los veo muy seguido todos sabemos que nuestra amistad sigue intacta y que perdurará toda la vida.

Al Laboratorio de Láseres de Pulsos Ultracortos y Procesamiento de Materiales del CICESE por permitir utilizar un espacio de su laboratorio para continuar con los experimentos y darme acceso para utilizar el equipo de espectroscopia Raman.

Al Instituto Tecnológico de Tijuana (ITT) y al Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV), por facilitarme el uso del SEM para realizar las micrografías de mis muestras.

A mis sinodales, la Dra. Yasmín Esqueda Barrón, el Dr. Guillermo Amaya Parra, el Dr. Franklin David Muñoz Muñoz, el Dr. Jorge Octavio Mata Ramírez y la Dra. Ana Karina Cuentas Gallegos por su tiempo y dedicación de revisar esta tesis.

Y por último y más importante a mi madre, no tengo palabras para agradecer lo mucho que has hecho por mí, así que usaré unas palabras que te he dedicado con anterioridad: “hoy quiero agradecerte por todo lo que has hecho por mí, por darme la vida y educarme, por sacarnos adelante a mi hermana y a mí, te agradezco por ser padre y madre a la vez, dando los consejos de un padre y el cariño de una madre, solo me queda aprovechar la oportunidad que me das para cumplir mis sueños y esperanzas, un escalón a la vez, espero llenarte de orgullo así como me enorgullece tener una mamá como tú, simplemente, gracias mamá.”.

“Por la realización plena del ser”

Índice general

Resumen	1
Abstract	2
Dedicatoria	3
Agradecimientos	4
Indice de figuras	7
Indice de cuadros	10
1 Introducción	11
2 Antecedentes y marco teórico	13
2.1 Antecedentes	13
2.2 Pirólisis	14
2.2.1 Pirólisis solar	15
2.2.2 Pirólisis láser	15
2.2.3 Carbonización láser	16
2.3 Láser pulsado y láser continuo	16
2.4 Dinámicas del láser con los materiales	17
2.5 Compuestos lignocelulósicos	17
2.5.1 Características de la celulosa	18
2.5.2 Características de la lignina	18
2.6 Mecanismo de transformación de celulosa y lignina a carbón	19
2.6.1 Carbón obtenido de la celulosa por pirólisis convencional	20
2.6.2 Carbón obtenido de la lignina por pirólisis convencional	20
2.7 Carbón poroso y su importancia en diversas aplicaciones	23
2.8 Caracterización de carbón poroso por Espectroscopía Raman	24
3 Justificación	25
4 Hipótesis y objetivos	26
4.1 Hipótesis	26
4.2 Objetivos	26
4.2.1 Objetivo general	26
4.2.2 Objetivos específicos	26
5 Metodología	27
5.1 Materiales	27
5.2 Equipos	27
5.3 Caracterización de los láseres	28
5.4 Caracterización de lignina, α -celulosa y carbonos	29

5.4.1	Espectrofotometría UV-VIS	29
5.4.2	Espectroscopía Raman para compuestos de lignina, α -celulosa y carbón	30
5.4.3	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	31
5.5	Técnica de carbonización láser	32
6	Resultados	34
6.1	Caracterización de lignina y α -celulosa	34
6.1.1	Espectro de absorbancia	34
6.1.2	Espectroscopia Raman	35
6.1.3	Espectros de IR	36
6.1.4	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	37
6.2	Caracterización de los láseres utilizados en la carbonización láser . . .	37
6.3	Resultados de la carbonización láser de α -celulosa	39
6.3.1	Carbonización láser de α -Celulosa con radiación UV e IR . . .	39
6.3.2	Resultados de la carbonización láser de α -Celulosa con radiación visible en 450 nm	40
6.4	Resultados de la carbonización láser de lignina	43
6.4.1	Resultados de la carbonización láser de lignina con radiación UV	43
6.4.2	Resultados de la carbonización láser de lignina con radiación IR	47
6.4.3	Resultados de la carbonización láser de lignina con radiación 450nm (azul).	51
7	Conclusiones	53
8	Trabajo futuro	55
	Referencias	56

Índice de figuras

1	Diagrama de pirólisis rápida de biomasa.	14
2	Representación de la radiación electromagnética de la luz	15
3	Pirólisis láser (Imagen obtenida de Sharma et al, 2020).	16
4	Representación esquemática de fibras de celulosa, hemicelulosa y lignina de la pared celular vegetal.	18
5	Estructura química de la celulosa.	19
6	Unidades estructurales de la lignina.	19
7	Reacciones en la conversión de la celulosa en carbón.	21
8	Estructura de la lignina.	22
9	Diagrama de los tipos de poros.	23
10	Espectros Raman de diferentes estructuras de carbono (Grafeno, grafito pirolítico altamente orientado (HOPG), nanotubos de carbono de pared simple (SWNT)) (Imagen obtenida de Saito et al, 2011). . .	24
11	a) Prensa hidráulica, b) troquel para pastillas y c) pastillas de α -celulosa y lignina.	27
12	a) Láser IR, b) Láser UV, c) CNC con láser visible (450nm- azul) utilizados para la carbonización láser	28
13	Imágenes del espectrómetro (a), la cámara (b) y el medidor de potencia (c), utilizados para la caracterización de los láseres.	28
14	Espectrofotómetro Carry 6000 de la marca Agilent con esfera integradora utilizado para realizar mediciones de reflectancia difusa. Imagen obtenida de la página del fabricante (www.agilent.com). . . .	30
15	Micro-Raman a) Espectrómetro Raman, modelo Xplora marca Horiba Jobin Yvon (Imagen obtenida de Lević, 2019), y b) Espectrómetro Raman de la modelo Dimension – P2 de la marca Lambda Solutions. . .	31
16	Microscopio Electrónico de Barrido JEOL-JSM7401F (Imagen obtenida de la página del fabricante http://www.jeol.com)	32
17	Arreglo óptico para la carbonización láser.	32
18	Nomenclatura utilizada para las muestras irradiadas.	33
19	Representación de las pastillas después de ser irradiadas utilizando distintos parámetros láser.	33
20	Espectros de absorbancia obtenidos utilizando el modelo de Kubelka-Munk de a) α -celulosa y b) lignina.	34
21	Espectro Raman de α -celulosa.	35
22	Espectro Raman de lignina	35
23	Espectroscopia IR de α -celulosa.	36
24	Espectros de IR de lignina comercial	36

25	Microscopía SEM de a) α -celulosa, y b) lignina en forma de pastilla. .	37
26	Espectros de emisión del láser UV - 380 nm (emisión continua), Visible-azul en 450nm (emisión continua) e IR - 1064 nm (emisión pulsada).	37
27	Relación de la potencia emitida por el láser y la corriente suministrada al diodo láser UV, y visible. Y la potencia emitida del láser IR contra el porcentaje de potencia del software.	38
28	Cálculo del área del haz enfocado del láser IR.	38
29	Pastillas de α -celulosa después ser irradiadas utilizando 4 distintas velocidades de barrido (100, 500, 1000 y 2000 mm/min). Muestras irradiada con un láser de 1064nm, a) con 360 mW (CEL-1064-360), b) con 470 mW (CEL-1064-470), c) con 630 mW (CEL-1064-630), y con un láser 380 nm d) con 630 mW (CEL-380-630).	40
30	a) Imagen de la muestra de α -celulosa carbonizada con láser de 450 nm, y micrografía SEM de b) frontera entre la zona irradiada y la no irradiada, c y d) micrografía del borde de la zona irradiada de la muestra CEL-450-1400-800.	41
31	Histograma del diámetro de los huecos obtenidos en la interfaz de la pastilla de α -celulosa carbonizada con láser de 450 nm y con una irradiancia de 178.25 W/cm ²	41
32	a) Espectro Raman de la muestra CEL-450-1400-800 y b) la descomposición de sus bandas.	42
33	Imágenes de lignina irradiada con láser de 380 nm utilizando diferentes parámetros láser.	43
34	Espectros Raman de lignina irradiada con 380 nm con diferentes parámetros.	44
35	Descomposición de los espectros Raman de las muestras de lignina irradiadas con el láser UV (380 nm).	45
36	Micrografías SEM e histogramas del tamaño de huecos en las muestras LIG-380-50-100, LIG-380-750-1000 y LIG-380-100-1000. . .	46
37	Imágenes de la carbonización láser de lignina con radiación IR (1064 nm).	47
38	Espectros Raman de la carbonización láser de lignina con radiación IR (1064 nm).	48
39	Descomposiciones de los espectros Raman de la carbonización láser con radiación IR (1064 nm).	49
40	Micrografías SEM de la carbonización láser con radiación IR (1064 nm) e histograma de tamaño de las estructuras.	50
41	a) Imagen obtenida con un microscopio óptico de la lignina sin irradiar e irradiada con una longitud de onda de 450 nm, y b) descomposición del espectro Raman de la muestra LIG-450-450-1000. .	51
42	a), b) Imagen obtenida con un SEM de la lignina irradiada con una longitud de onda de 450 nm, y c) Histograma con el tamaño de poro observado en las micrografías SEM.	52

Índice de cuadros

1	Parámetros de irradiación láser.	38
---	--	----

Capítulo 1

Introducción

El carbón es una roca sedimentaria que se forma de manera natural por la descomposición de materia orgánica vegetal y la acción de bacterias anaeróbicas, lo cual se da en zonas pantanosas o con lagunas de baja profundidad (Secretaría de Economía, 2014). Actualmente, es posible obtenerlo de fuentes naturales (vegetales, animales y orgánicas), sintéticas (polímeros sintéticos y otros compuestos orgánicos), minerales (carbón mineral y minerales de carbonato), urbanas (residuos sólidos urbanos) y algas (micro y macroalgas, bacterias y hongos). Entre los carbones provenientes de fuentes naturales se encuentra la biomasa vegetal (madera, residuos agrícolas, celulosa y lignina) (Fan et al., 2024). Los carbones derivados de la biomasa se clasifican de acuerdo con su estructura, que puede ser: en esferas (0D), en nanotubos (1D), en nanoláminas (2D) y en estructuras de carbono porosas (3D). Existe una alta demanda de carbones con una distribución de tamaño de poro específico en campos como la catálisis, la fotovoltáica, la farmacología, y los sistemas de almacenamiento de energía, (Pavlenko et al., 2022).

La porosidad del carbón es de gran interés en áreas como ecología, en la industria y otros campos para la retención, recuperación, separación y modificación de especies en fase líquida o gas. Su superficie rugosa y agrietada, es adecuada para la fijación de moléculas. El carbón poroso es un material absorbente prometedor debido a su rendimiento de absorción de CO_2 y su selectividad CO_2/N_2 (Shao et al., 2024). En el área de almacenamiento de energía electroquímica juega un papel crucial en dispositivos como baterías y supercapacitores, donde los poros de diferentes tamaños e interconectados en una estructura jerárquica permiten la absorción y liberación rápida de iones, lo que mejora significativamente la capacidad de almacenamiento y la velocidad de carga, así como la descarga de los materiales (Priya et al., 2023).

Existen diversos métodos para producir materiales de carbono con propiedades específicas. Los más utilizados son los de activación física o química, y el uso de plantilla o hidrotermal. Estos métodos son fundamentales en la preparación de materiales de carbono con gran área superficial y estructura porosa. La técnica de activación química se realiza previo a la pirólisis, para ello se emplean sustancias como KOH , NaOH , H_3PO_4 y ZnCl_2 que promueven el aumento del área superficial de los materiales. En contraste, la activación física se realiza durante la pirólisis del precursor, para ello se requieren altas temperaturas con flujo de N_2 , lo que resulta en una área superficial específica y un volumen de poro limitado. La combinación

de activación física y química, especialmente con KOH en atmósfera de N_2 , produce materiales con una alta área superficial y volumen de poro (Hady et al, 2020). Otra técnica conocida se basa en utilizar una plantilla dura o blanda, donde se controlan las estructuras mesoporosas formadas al mezclar o condensar la plantilla con precursores de carbón. Por su parte, la carbonización hidrotermal, se lleva a cabo en un reactor donde algunos de los procesos involucrados son: hidrólisis, deshidratación y condensación de precursores con agua como solvente a alta temperatura y presión. Este método ofrece un control autónomo sobre la morfología y la distribución del tamaño de poro. La combinación de los métodos como es la carbonización hidrotermal y la activación puede producir materiales porosos con alta área superficial específica. Estos métodos influyen en la estructura porosa, el tamaño y la distribución de poros, así como en la composición química de los materiales resultantes (Bhaskar et al, 2011).

El carbono poroso se ha consolidado como un recurso imprescindible en diversas industrias debido a su estructura singular y adaptable. Con una elevada área superficial y una porosidad bien desarrollada, este material ha captado la atención de la comunidad científica y de la industria por igual. Su capacidad para absorber una amplia gama de sustancias químicas tanto en fase gaseosa como líquida lo convierte en un componente esencial en aplicaciones que van desde la purificación de agua hasta la catálisis y el almacenamiento de energía. La clave de su eficacia radica en el control preciso de su estructura de poros, donde la investigación se centra en desarrollar micro y mesoporos para maximizar su capacidad de adsorción. Esta adaptabilidad estructural permite ajustar el carbono poroso según las necesidades específicas de cada aplicación industrial, lo que abre un amplio espectro de posibilidades en sectores como la energía renovable, la industria química y la electrónica. Además, su versatilidad lo convierte en un candidato prometedor para abordar desafíos ambientales y tecnológicos actuales, como la captura de carbono y la reducción de emisiones contaminantes. En este contexto, el estudio y desarrollo del carbono poroso no solo busca mejorar la eficiencia de los procesos industriales existentes, sino también impulsar la innovación y el descubrimiento de nuevas aplicaciones que puedan transformar nuestro enfoque hacia una producción más sostenible y respetuosa con el medio ambiente (Ni et al, 2023; Klepel et al, 2020; Kyotani, 2003).

Capítulo 2

Antecedentes y marco teórico

2.1 Antecedentes

Existen métodos como la pirólisis, que es utilizada para carbonizar distintos materiales o compuestos. La principal característica es que este proceso se presenta en ausencia de oxígeno. Esta técnica se caracteriza por la transformación química, estructural y morfológica de una sustancia bajo condiciones controladas de alta temperatura (Ibrahim et al., 2020). Durante este proceso, la elevada temperatura provoca una vibración intensa de las moléculas, lo que conduce a la descomposición del material en compuestos más pequeños. Este proceso adquiere relevancia en la síntesis de carbón poroso, un material de interés para la industria alimentaria, el tratamiento de agua y limpieza de aire, entre otras.

Dentro de las técnicas de pirólisis se encuentra la pirólisis en horno convencional, en donde los materiales se calientan por medio del flujo radiante proveniente del calentamiento de las paredes del horno. Además, el gas portador (usualmente N_2) es calentado por las paredes del horno y los materiales pueden ser calentados por el gas. Es difícil estimar la influencia en los materiales por separado de la radiación de las paredes y la convección del calentamiento del gas (Ledé et al., 2002). En el caso de un horno solar, se lleva a cabo la pirólisis de materiales a altas temperaturas bajo la radiación solar colectada, siendo la temperatura y la velocidad de calentamiento lo que influyen en la estructura y el rendimiento del carbón resultante (Ayala-Cortés et al., 2019). Por otro lado, existe otro tipo de pirólisis no convencional conocida como pirólisis láser, que es una técnica que utiliza radiación láser (monocromática) controlada para sintetizar y modificar materiales a nivel nanoestructural, ofreciendo resultados prometedores en términos de porosidad y morfología (Lee et al., 2022; Huang et al., 2023). En este trabajo se realizará una distinción, entre la pirólisis láser que es el tratamiento que se realiza en un ambiente libre de oxígeno y la carbonización láser que es el tratamiento que se realiza en un ambiente en presencia de oxígeno.

La técnica seleccionada para la obtención de carbono es esencial para la aparición de poros, y por ello, se han detectado diferencias entre los carbones obtenidos del incremento de la temperatura en hornos convencionales y de los obtenidos de la incidencia de la radiación solar. A pesar de los avances en la síntesis de carbón poroso utilizando hornos solares, no se ha logrado comprender aún cómo es que la

radiación, a diferentes longitudes de onda, influye en la estructura y porosidad del carbono, siendo un área de interés para explorar. En consecuencia, este proyecto de investigación aborda esta brecha de conocimiento, con un enfoque específico en compuestos de lignina y α -celulosa.

La pirólisis y carbonización láser se presentan como técnicas prometedoras debido a su capacidad para controlar parámetros clave tales como la longitud de onda de la radiación, la irradiancia, y la velocidad a la que se realiza la carbonización. Esto ofrece la oportunidad de entender como realizar una síntesis selectiva de carbón poroso con aplicaciones potenciales en la optimización de sistemas de hornos solares (Ibrahim et al., 2020; Lobato-Peralta et al., 2022) A continuación se explicaran los distintos tipos de pirólisis para su mejor comprensión.

2.2 Pirólisis

La pirólisis es un proceso termoquímico fundamental en el que sustancias sólidas o fluidas se descomponen a altas temperaturas en ausencia de oxígeno, en una atmósfera inerte (Figura 1). Cabe señalar que la velocidad de pirólisis aumenta con la temperatura. Este proceso de descomposición térmica implica la ruptura de una materia prima de alto peso molecular para producir moléculas volátiles primarias. Las reacciones primarias de descomposición y deshidrogenación a menudo se acompañan de reacciones secundarias de polimerización e isomerización de los compuestos volátiles primarios. La magnitud de estas reacciones secundarias depende de las condiciones de pirólisis y del tipo de reactor utilizado, favoreciendo temperaturas elevadas y tiempos de residencia prolongados. Aunque es difícil lograr una atmósfera completamente libre de oxígeno, también se producirán reacciones de oxidación en pequeñas cantidades. (Ibrahim et al., 2020)

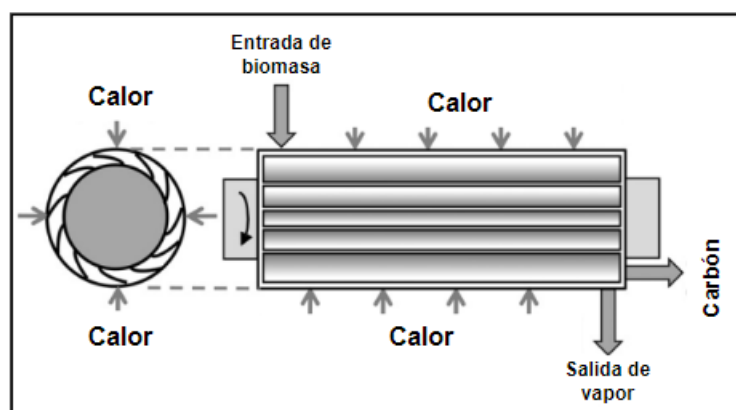


Figura 1: Diagrama de pirólisis rápida de biomasa.
(Imagen obtenida de Bridgwater et al., 2012)

2.2.1 Pirólisis solar

Antes de entrar en el tema de pirólisis solar, hay que contextualizar el tipo de radiación utilizada para realizar esta técnica y es la radiación solar. Esta radiación está conformada por ondas electromagnéticas transversales que se propagan en todas direcciones después de ser emitidas por el sol. Sin embargo, en este tipo de métodos solo se logra recolectar la radiación en el visible, cubriendo una parte del ultravioleta y de infrarrojo, como se aprecia en la Figura 2.

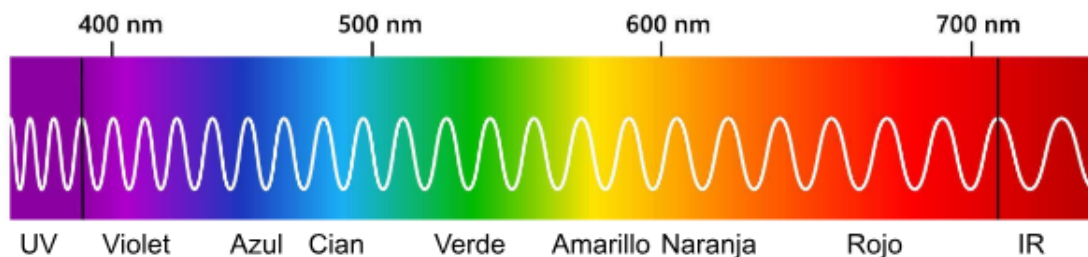


Figura 2: Representación de la radiación electromagnética de la luz
(Imagen obtenida de Pimukova, E., 2024).

En comparación con el método convencional de pirólisis, la energía solar concentrada proporciona tasas de calentamiento superiores y calienta los materiales de manera unilateral. Dado que el calor se transfiere directamente por radiación, la temperatura ambiente es considerablemente más baja que en el punto focal, lo que resulta en un rápido enfriamiento de los compuestos volátiles una vez que se liberan del material. Por lo tanto, se espera que el fenómeno de “segundo craqueo” ocurra exclusivamente dentro del material y sea favorable en estas condiciones de transferencia de calor. La incorporación de energía solar concentrada genera condiciones extremas de calentamiento, como temperaturas elevadas (superiores a 1000 °C) y tasas de calentamiento rápidas (más de 100 °C/s), lo que indudablemente modificará el comportamiento de la pirólisis de biomasa, especialmente las características del carbón vegetal (Zhong et al., 2022; Zhong et al., 2023).

2.2.2 Pirólisis láser

De manera general, la pirólisis láser implica el uso de un rayo láser como fuente de energía para desencadenar la reacción de pirólisis en un material sólido, líquido o gaseoso (Figura 3). La pirólisis láser se lleva a cabo en un reactor con una atmósfera controlada y sin oxígeno. El propósito es romper los enlaces químicos de los compuestos para crear productos con diversas propiedades. Esta técnica requiere de instalaciones con fuentes láser pulsadas donde se controla la frecuencia de los pulsos, el tamaño del haz del láser, la distancia focal, la longitud de onda y la presión del gas auxiliar. Estos elementos son críticos para determinar los tipos de materiales que podrán ser procesados con esta tecnología (Spreafico et al., 2021).

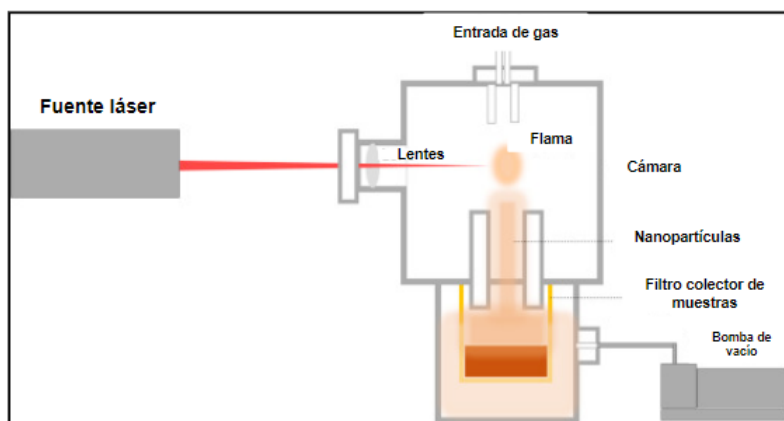


Figura 3: Pirólisis láser (Imagen obtenida de Sharma et al, 2020).

2.2.3 Carbonización láser

Aunque la mayoría de las investigaciones en torno a la carbonización realizadas en los últimos cien años se han enfocado en la modificación de precursores. Los avances más recientes en la tecnología del carbono se dirigen hacia la exploración de nuevas modalidades de tratamiento térmico, especialmente en la utilización de un láser para realizar la carbonización (Devi et al., 2023). El proceso de carbonización implica la descomposición parcial térmica de compuestos orgánicos vegetales que se encuentran en la biomasa, como son: celulosa, hemicelulosa y lignina. Estos componentes elementalmente contienen carbono, oxígeno, nitrógeno, hidrógeno e inorgánicos. La proporción de estos varía según el compuesto orgánico del que se obtiene, siendo aproximadamente el 40-45 % celulosa, el 15-25 % hemicelulosa y entre el 18-30 % lignina (Rodríguez, 2023).

La carbonización inducida por láser (LIC) difiere de la pirólisis láser debido a que no requiere un ambiente controlado ni cámaras de vacío. Esta técnica ha sido utilizada por su bajo costo, siendo una opción económicamente viable. Este método de procesamiento permite la modificación de materiales con una alta precisión, exactitud y reproducibilidad, siendo factores cruciales en la producción de materiales que difieren de los enfoques convencionales de calentamiento (Ruello et al., 2024). Este método utiliza un haz láser como fuente de calor para inducir la carbonización local del sustrato o precursores, facilitando la preparación de nanomateriales funcionales. Específicamente, en comparación con el proceso de pirólisis láser, la carbonización inducida por láser en ambiente de oxígeno se distingue por su simplicidad y rapidez, demostrando ventajas significativas en el ahorro de energía, es respetuosa con el medio ambiente y eficiente (Wang et al., 2021).

2.3 Láser pulsado y láser continuo

Un láser es luz amplificada por emisión estimulada de radiación (LASER por sus siglas en inglés). Este tipo de fuentes de luz tiene la característica de ser monocromáticas (emisión de una sola longitud de onda), presentar alta intensidad y co-

herencia espacial y temporal. Se pueden clasificar en láseres pulsados o continuos.

Los pulsos de luz láser son emisiones con duraciones que van de los milisegundos, nanosegundos, picosegundos a femtosegundos y actualmente hasta los atosegundos. Este tipo de láser se caracteriza por tener una alta energía por pulso en tiempos de emisión muy cortos. Por ejemplo, los láseres excímeros emiten pulsos intensos en el ultravioleta, mientras que los láseres de Nd:YAG en el ultravioleta, visible e infrarrojo. La calidad del pulso, su frecuencia de repetición y su forma, son cruciales para aplicaciones que requieren alta precisión e intensidad (Paschotta R. 2005). Un parámetro que suele calcularse y servir de referente se conoce como fluencia por pulso, que relaciona la energía de un pulso respecto al área del haz alcanzando los J/cm^2 .

En contraste, un láser de onda continua (CW- continuous wave) emite luz de manera ininterrumpida, manteniendo una emisión constante. Entre los láseres de emisión continua se encuentran los de estado sólido, gas, diodo láser, entre otros. En este tipo de láser no se habla de energía sino de la potencia emitida. El parámetro que sirve como referencia para este tipo de láseres se le conoce como Irradiancia, que es la relación de la potencia emitida por unidad de área del haz. Alcanzando valores que van de los mW/cm^2 hasta los kW/cm^2 o mayores (Paschotta R. 2005b).

2.4 Dinámicas del láser con los materiales

Cuando un láser continuo interactúa con un material puede ocurrir que la luz pase a través de él, se refleje, o se absorba, entre otras cosas, pero dependerá de las características del material el proceso físico involucrado. En el caso particular de la absorción de la luz del láser, esta puede inducir efectos fototérmicos o fotoquímicos. Los efectos fototérmicos se refieren al incremento de la temperatura en el material. Estas temperaturas pueden ir desde medio grado, cientos de grados hasta miles de grados, dependiendo de las características del láser y del material. Por otro lado, el efecto fotoquímico se refiere a que es posible inducir reacciones químicas con luz que producen cambios de estequiometría, fase o rompimientos de la molécula principal, y derivado de ello, se obtendrán productos secundarios.

2.5 Compuestos lignocelulósicos

La lignina y la celulosa son dos elementos esenciales que conforman la biomasa, siendo esta una de las mayores fuentes renovables de carbono en nuestro planeta. La lignina, un polímero aromático, y la celulosa, un polímero de carbohidratos, junto con la hemicelulosa, constituyen la estructura principal de las plantas. La lignina juega un papel crucial al fortalecer y dar rigidez a las paredes celulares, actuando como un tipo de pegamento entre las fibras de celulosa y enlazándose de manera covalente con la hemicelulosa. Por otro lado, la celulosa, formada por microfibrillas entrelazadas, proporciona estructura y soporte a las plantas. Estos componentes forman una red compleja (Figura 4) que dificulta el acceso a cada uno de ellos, pero también confiere propiedades únicas a la biomasa lignocelulósica.

La composición y distribución de lignina y celulosa varían según la especie vegetal, lo cual es fundamental para evaluar su utilidad como materia prima en diversas aplicaciones industriales.

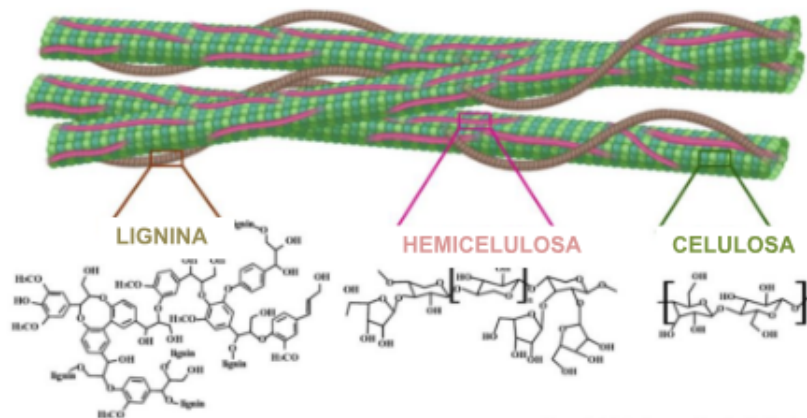


Figura 4: Representación esquemática de fibras de celulosa, hemicelulosa y lignina de la pared celular vegetal.
(Imagen obtenida de De Oliveira et al., 2020)

2.5.1 Características de la celulosa

La celulosa es un polímero natural que se configura como una cadena lineal de glucosa mediante enlaces glucosídicos β 1-4 como se visualiza en la Figura 5, estabilizada por enlaces de hidrógeno intracadena. La interacción de Van der Waals e hidrógeno intermolecular induce la formación de cadenas apiladas en fibrillas elementales, las cuales, a su vez, se agrupan en microfibrillas con alta rigidez axial, siendo componentes clave en las estructuras biológicas, como las paredes celulares vegetales (Gañán et al., 2017). La celulosa exhibe versatilidad morfológica y propiedades mecánicas diversas debido a su estructura semicristalina, mientras que la extracción de regiones cristalinas resulta en nanocristales de celulosa con aplicaciones potenciales en varias industrias. Aunque la estructura detallada y la distribución de dominios cristalinos y amorfos dentro de las fibrillas aún presentan desafíos, la complejidad estructural y la capacidad de reacción química de la α -celulosa, gracias a los grupos hidroxilo, promete diversas aplicaciones en campos como la nanotecnología y la biomedicina (Moon et al., 2011).

2.5.2 Características de la lignina

La lignina es un polímero tridimensional complejo que se encuentra principalmente en plantas vasculares y se forma mediante la polimerización radical de alcoholes específicos, como p-hidroxicinámico, coniferílico y sinapílico. Estos alcoholes dan lugar a unidades fenilpropanoides denominadas p-hidroxifenil, guayacilo y siringilo durante la polimerización (Figura 6). La abundancia de estas unidades varía entre distintos grupos de plantas y tejidos (Ghaffar et al., 2013). Estas unidades

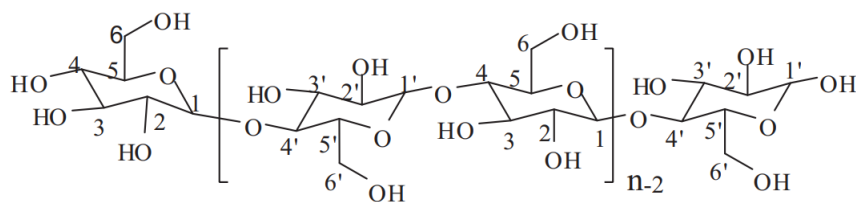


Figura 5: Estructura química de la celulosa.
(Imagen obtenida de Suhas, 2016)

aromáticas presentan enlaces éter y carbono-carbono, siendo el enlace β -O-4 el más predominante. La estructura de la lignina, que constituye entre el 15 % y el 40 % de la masa seca de las plantas, es esencial para proporcionar resistencia y rigidez a las paredes celulares. Su complejidad estructural dificulta la formulación de un modelo consensuado para su estructura química y física. La lignina colabora con las hemicelulosas como matriz para las microfibrillas de celulosa, cuya estructura cristalina está densamente empaquetada. Se sugiere la presencia de enlaces covalentes entre la lignina y los carbohidratos, como ésteres y éteres bencílicos y glicósidos fenólicos (Wang et al., 2022).

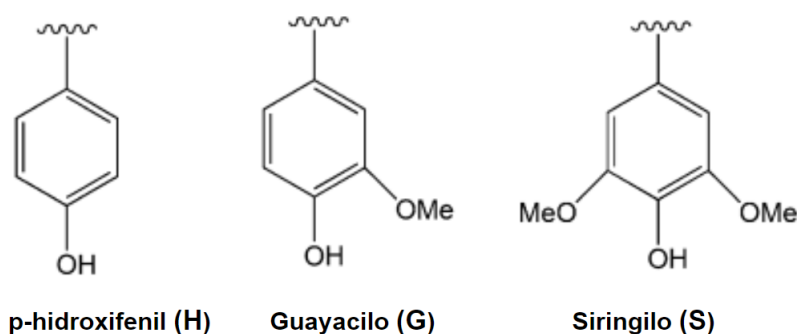


Figura 6: Unidades estructurales de la lignina.
(Imagen obtenida de Chatterjee, 2015)

2.6 Mecanismo de transformación de celulosa y lignina a carbón

Dado que los recursos de biomasa compuestos por componentes complicados tienen mecanismos específicos de pirólisis, la selección de la biomasa apropiada es el paso clave para la síntesis de materiales de carbono con estructuras y morfologías deseadas. Durante la carbonización de la biomasa, ocurre una serie de reacciones correlativas (por ejemplo, deshidratación, descarboxilación, despolimerización, isomerización, aromatización y carbonización). La descomposición de la mayoría de las biomásas ocurre a 200-400 °C para producir carbón. En esta etapa, se formarán una variedad de grupos funcionales (por ejemplo, carboxilo, carbonilo, fenol, quinona y lactona), dotando a los materiales de carbono con propiedades únicas. Cuando la temperatura aumenta, los materiales de carbono perderán estos grupos funcionales

y liberarán productos gaseosos, lo que cambiará aún más las estructuras de carbono (Shen et al., 2022).

2.6.1 Carbón obtenido de la celulosa por pirólisis convencional

La pirólisis de la celulosa consiste principalmente en 2 reacciones, la deshidratación y la despolimerización como se aprecia en la Figura 7. A 300 °C la reacción predominante es la deshidratación, que estabiliza la estructura de la celulosa. En este proceso, la eliminación de los grupos hidroxilo (-OH) da como resultado dobles enlaces, dobles enlaces conjugados y una estructura aromática en el paso de carbonización; derivado de esto, el anillo de celulosa deshidratado se vuelve más complicado de despolimerizar a través de la estructura de celulosa original. La pérdida de peso se atribuye principalmente a la evaporación del agua. Si la despolimerización se realiza en las primeras etapas de la pirólisis sin la deshidratación completa de la estructura, puede conllevar a fragmentos pequeños y volátiles y causar una gran pérdida de masa a temperaturas altas. Resultando en que a velocidades de calentamiento lentas de unos pocos °C/h aumente el rendimiento de la carbonización (Dumanli et al., 2012).

2.6.2 Carbón obtenido de la lignina por pirólisis convencional

La fibra de lignina se carboniza a más de 1000°C, eliminando todos los elementos excepto el carbono y consiguiendo la grafitización de la estructura. Este paso es crucial ya que resulta en la mayor pérdida de peso y una transformación significativa en la composición química de la fibra. A medida que aumenta la temperatura de carbonización, la cantidad de grupos funcionales que contienen oxígeno, como los grupos carbonilo, carboxilo y metoxi, disminuye, mientras que se produce un aumento notable en los átomos de arilo y acilo condensado. La pirólisis se realiza en atmósfera sin oxígeno, con argón o nitrógeno, y a una velocidad de calentamiento específica, clave para influir en la fragilidad y porosidad de la fibra de carbono resultante. Este proceso también altera la superficie y porosidad liberando componentes volátiles, generando imperfecciones y defectos (Chatterjee et al., 2015). Se han empleado diversas temperaturas y velocidades de calentamiento en el procesamiento de la lignina, junto con cambios rápidos en la composición química por encima de los 190°C. Se plantea que la descomposición térmica de la lignina comienza con la ruptura del enlace más débil (β -O-4) como se observa en la Figura 8, seguida de múltiples reacciones de oxidación, reordenamiento y eliminación activadas por radicales. La descomposición de los grupos metoxilo requiere un calentamiento más lento a temperaturas elevadas. La velocidad y extensión de esta descomposición están influenciadas por la temperatura, la tasa de calentamiento y el nivel de oxígeno presente. Además de la hemólisis, la autooxidación, es otra reacción relevante que ocurre en presencia de aire, formando grupos carbonilo y carboxilo en la estructura de la lignina. A temperaturas entre 200-250°C, la formación de estos grupos incrementa el contenido de oxígeno en la fibra, pero a temperaturas más altas, estos grupos pierden oxígeno y generan anhídridos, ésteres y entrecruzamientos en la estructura de la lignina. Durante la carbonización de la lignina, se emiten varios gases, como CO₂, CO, CH₄

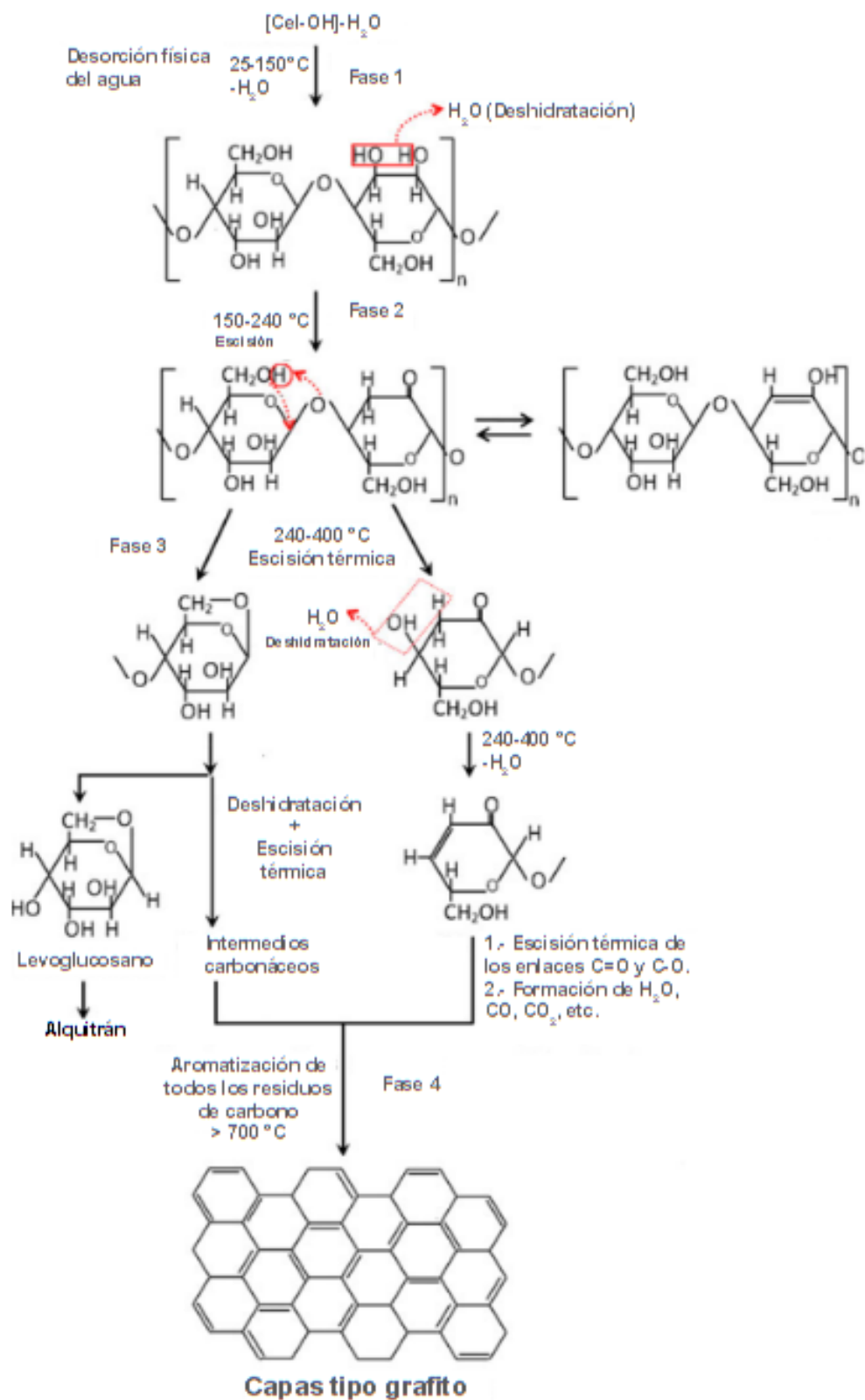


Figura 7: Reacciones en la conversión de la celulosa en carbón.
(Imagen obtenida de Dumanlı, 2012)

y H_2O . La liberación de agua ocurre entre 100 y 600 °C, mientras que los grupos hidroxilo ($-\text{OH}$) se descomponen a altas temperaturas. La humedad presente en las muestras se libera a alrededor de 100 °C. El CO_2 y el CO se desprende en diferentes rangos de temperatura: el primero junto con la desorción del agua y el segundo como resultado de la ruptura de grupos carbonilo o carboxilo, o de reacciones de formación de carbones, dependiendo del tipo de lignina (Poursorkhabi et al., 2020).

Entre los trabajos que se han reportado sobre la pirólisis láser se encuentran aquellos donde implementan esta técnica para sintetizar y modificar materiales a nivel nanoestructural. Los trabajos reportados para lignina indican que utilizando una longitud de onda del láser de 355 nm se logró sintetizar grafeno sobre polidimetilsiloxano (PDMS), observando bandas en espectroscopía Raman características del grafeno y una alta porosidad confirmada por fisisorción de nitrógeno con el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) (Lee et al., 2022). Otro trabajo con lignina y poliacrilonitrilo (PAN) fue realizado con un láser centrado en 450 nm, en la caracterización Raman se detectó carbón amorfo con alta porosidad en sus muestras (Huang et al. 2023). En el trabajo realizado utilizando un láser de CO_2 de $10.6 \mu\text{m}$ sobre lignina alcalina con polietilenglicol (PEO), fue identificado grafeno con alta porosidad en algunas de las muestras (Mahmood et al. 2019). Y, utilizando este mismo láser de CO_2 en madera, se reportaron indicios de grafeno y alta porosidad en el material (Ye et al. 2017). Estos estudios ofrecen perspectivas valiosas sobre cómo los parámetros de pirólisis láser influyen en la nanoestructura de los materiales.

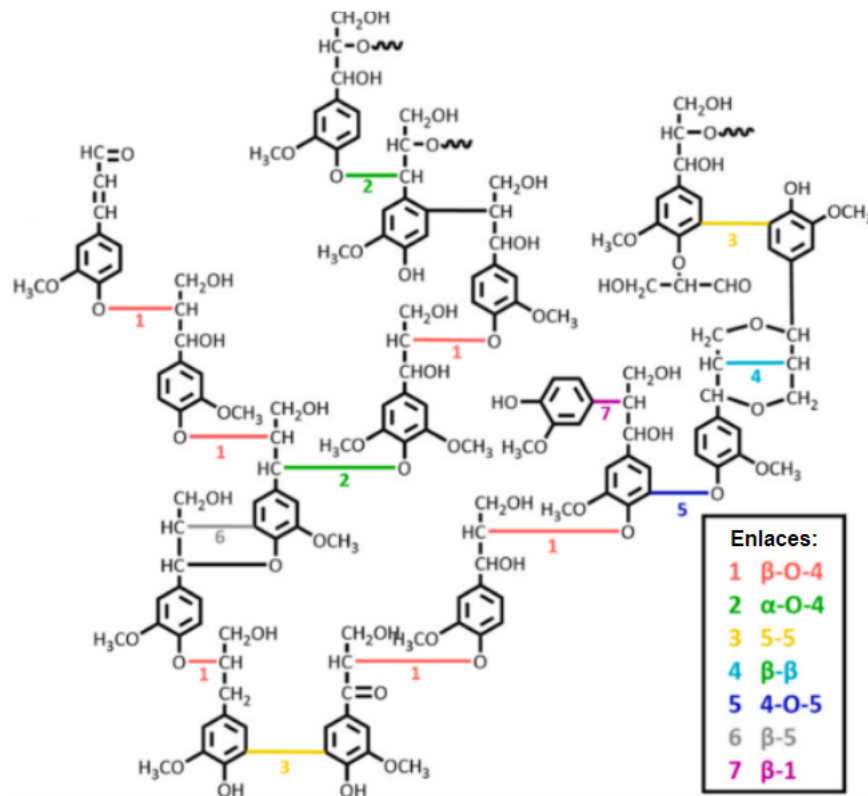


Figura 8: Estructura de la lignina.
(Imagen obtenida de Li, W et al., 2023)

2.7 Carbón poroso y su importancia en diversas aplicaciones

Al tratar con sólidos porosos, es beneficioso describir la superficie externa y clasificar los poros según su tamaño (Figura 9), los cuales se dividen en microporos ($d < 2$ nm), mesoporos ($2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$) y macroporos ($d > 50 \text{ nm}$) (Everett et al., 1972). Los materiales de carbono que presentan hibridaciones de enlaces del tipo sp^2 destacan por su capacidad para formar estructuras porosas y objetos a gran escala a partir de entidades nanométricas, generando una amplia variedad de disposiciones de nanotexturas, con áreas superficiales específicas entre 1000 y 3000 m^2/g (Paredes et al., 2003; Kiciński et al., 2014). Los materiales de carbono poroso derivados de biomasa (BDPCMs) conservan las microestructuras únicas de la biomasa original y pueden formar esqueletos de carbono tridimensional y estructuras porosas cuando se carbonizan. Además, su riqueza heteroatómica también permanece después de la carbonización y ayuda a mejorar las propiedades físicas y químicas del material de carbono (Wang et al., 2023). Los carbonos porosos, como los mesoporosos y macroporosos, tienen aplicaciones diversas. La arquitectura porosa jerárquica es altamente interconectada, con poros de diferentes tamaños en una sola estructura, facilitando el transporte y las reacciones. Los microporos actúan como sitios catalíticos, mientras que los mesoporos facilitan el transporte de masa y los macroporos la difusión rápida de moléculas (Sam et al., 2024). Estos materiales se utilizan en campos como la catálisis (Devi et al., 2022), remediación medioambiental (Wang et al., 2023), remoción de fármacos (Rehman et al., 2024) y el almacenamiento de energía (Mudassir et al., 2023).

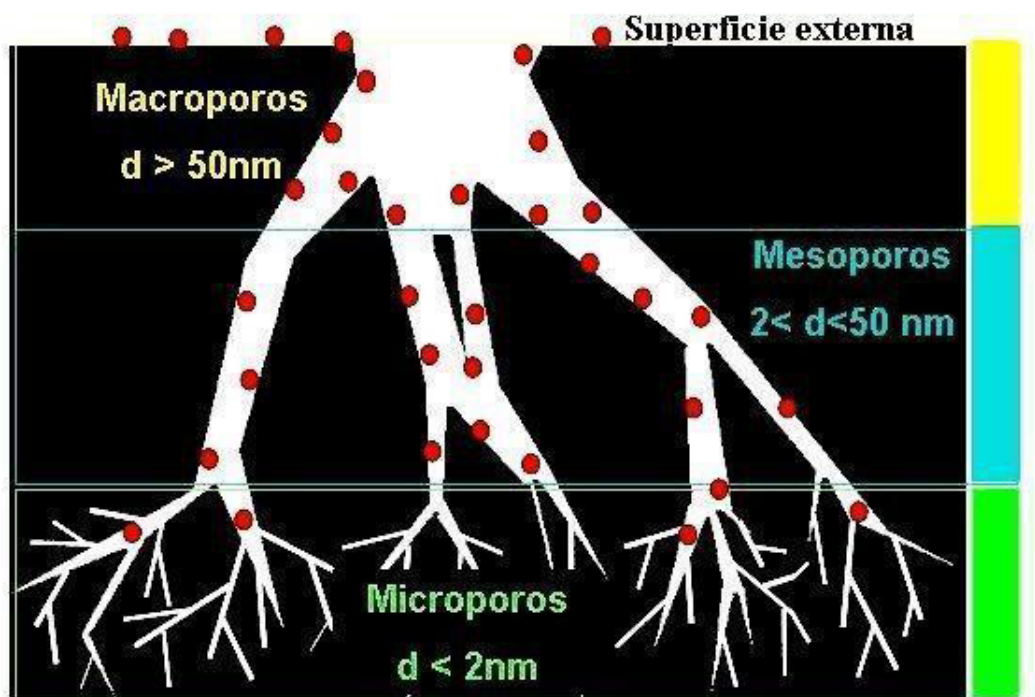


Figura 9: Diagrama de los tipos de poros.
(Imagen obtenida de Lewoyehu et al, 2021)

2.8 Caracterización de carbón poroso por Espectroscopía Raman

Los espectros Raman de carbón poroso son espectros que presentan varias bandas características que aportan información sobre la estructura del carbón. La banda entre 1550 cm^{-1} y 1590 cm^{-1} identificada como G se asocia a los movimientos en el plano del orbital sp^2 de los átomos de carbono, y corresponde al modo vibracional de la red grafitica con simetría E_{2g} . La banda D que aparece entre 1350 cm^{-1} y 1400 cm^{-1} , indica la cantidad de defectos, el desorden en la estructura, y la aparición de hibridaciones sp^3 (Tuinstra y Koenig) y corresponde al modo vibracional de la red grafitica con simetría A_{1g} . Ambas bandas G y D son las más representativas del carbón. Sin embargo, existen otras bandas como la D' que aparece en 1620 cm^{-1} , que se encuentra traslapada (como un hombro) a la banda G, y corresponde al modo vibracional de la red grafitica con simetría E_{2g} . La banda A que se encuentra entre 1480 y 1500 cm^{-1} . Y finalmente, la banda I en 1200 cm^{-1} que es originada por enlaces sp^2 - sp^3 o por vibraciones de estiramiento C-C y C=C de estructuras similares al polieno y también a las impurezas en el carbón.

Los materiales de carbono presentan una variedad de defectos, como bordes, agujeros, átomos sustitutivos, límites de grano y grietas, que rompen la simetría de la red (Li, Z et al., 2023). También existen los materiales con una estructura más organizada, como es el grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) que presenta una banda de resonancia en 2725 cm^{-1} (Nemanich et al. 1977), con señales débiles en 2450 y 3250 cm^{-1} . Esta banda es conocida como 2D o G' (Nalwa et al., 2001).

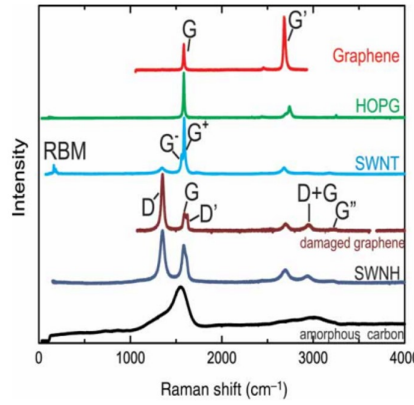


Figura 10: Espectros Raman de diferentes estructuras de carbono (Grafeno, grafito pirolítico altamente orientado (HOPG), nanotubos de carbono de pared simple (SWNT)) (Imagen obtenida de Saito et al, 2011).

La relación entre las intensidades de la banda D respecto a la G, nos permite determinar la cantidad de los defectos en la estructura del carbón (Dresselhaus et al., 2010; Amdani, R. Z. et al., 2020). Dado que la banda G solo está relacionada con el movimiento relativo de los átomos de carbono sp^2 , la intensidad de D disminuirá al reducir las hibridaciones sp^3 y los defectos en comparación con la intensidad de G (Sadezky et al., 2005; Zhang et al., 2022; Ferrari et al., 2000; Wu et al., 2022).

Capítulo 3

Justificación

En esta tesis se utilizó la técnica de carbonización inducida por láser de forma controlada para estudiar el efecto de la longitud de onda en pastillas de lignina y α -celulosa en la obtención de carbón poroso. El gran potencial de la técnica láser consiste en la posibilidad de establecer cómo influye la radiación ultravioleta, visible e infrarroja en los cambios que adquieren los carbones obtenidos con cada radiación utilizada. Esta técnica destaca su versatilidad al utilizar radiación selectiva, irradiancia controlada y una distribución espacial de la radiación homogénea. Siendo esta técnica sencilla de implementar, económica y eficiente para la síntesis de carbón poroso. La investigación busca establecer cómo diferentes longitudes de onda influyen en la estructura y porosidad del carbón producido. Al mismo tiempo, este proyecto impulsa la sostenibilidad ya que la carbonización estimulada por láser se considera como una técnica respetuosa con el ambiente.

Los resultados derivados de este proyecto serán de gran utilidad para el trabajo realizado en el horno solar del Instituto de Energía Renovable (IER). El parámetro de irradiancia (Potencia por unidad de área) se utilizará para homologar ambas técnicas. La intención es aportar posibles mejoras para optimizar el diseño e implementación de los hornos solares y mejorar la producción de carbón obtenido. La información generada no solo podría contribuir a publicaciones científicas, sino que también serviría como referencia para investigaciones futuras.

Capítulo 4

Hipótesis y objetivos

4.1 Hipótesis

Para la carbonización láser, el valor seleccionado en la longitud de onda usada para irradiar muestras de lignina y celulosa influye en la formación de carbón poroso y el tamaño de los poros, mientras que la velocidad de procesamiento y la irradiancia impactan directamente en la morfología y estructura del carbón resultante.

4.2 Objetivos

4.2.1 Objetivo general

Analizar el impacto de la radiación ultravioleta, visible (azul) e infrarroja en la carbonización inducida por láser de lignina y celulosa. La investigación busca comprender cómo esta elección afecta la formación de carbono poroso y el tamaño de poro, resaltando la relevancia de las propiedades que adquieren los carbones.

4.2.2 Objetivos específicos

- Establecer el procedimiento experimental para elaborar muestras a partir de lignina y α -celulosa comercial.
- Identificar los parámetros óptimos para producir la carbonización láser en las muestras de lignina y α -celulosa mediante la variación de la longitud de onda, la potencia y la velocidad de procesamiento.
- Analizar la estructura del carbón poroso resultante de la carbonización inducida por láser mediante la espectroscopía Raman para estimar sus defectos y su composición estructural.
- Realizar análisis del carbono poroso mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM por sus siglas en inglés) para evaluar su morfología.
- Estimar el tamaño de poro del carbono obtenido utilizando las micrografías SEM.

Capítulo 5

Metodología

5.1 Materiales

Las muestras que se realizaron para el desarrollo de este proyecto fueron elaboradas en formato de pastilla. Para esto se utilizaron alrededor de 0.5 g de lignina o α -celulosa, que se colocaron en forma de polvo en un troquel y posteriormente fueron prensadas a una presión de 10 Ton con una prensa hidráulica de la marca Specac (Ver Figura 11). Los precursores comerciales utilizados fueron lignina-álcali (CAS: 8068-05-1) y α -celulosa (CAS: 9004-34-6) de Sigma-Aldrich.

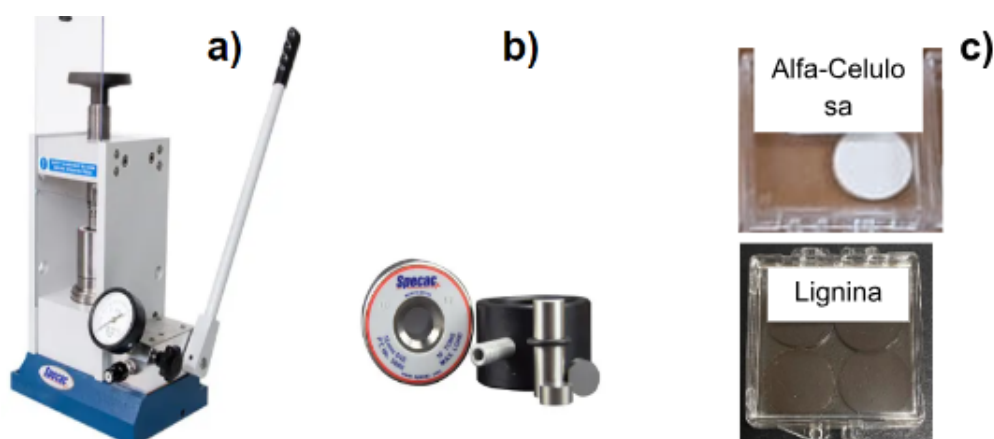


Figura 11: a) Prensa hidráulica, b) troquel para pastillas y c) pastillas de α -celulosa y lignina.

5.2 Equipos

Los equipos utilizados para la carbonización láser fueron: láser ultravioleta (CW), láser visible (azul CW) y láser infrarrojo (pulsado), adaptados a un equipo de Control Numérico por Computadora (CNC) que permite el movimiento en XYZ. En la Figura 12, se presentarán las imágenes de cada uno de los equipos mencionados.

El láser ultravioleta (UV) modelo LSR375-NL-200 de la compañía Civil Laser es un diodo láser de emisión continua (CW) que cuenta con un control que le suministra la corriente necesaria al diodo láser para incrementar o reducir la potencia



Figura 12: a) Láser IR, b) Láser UV, c) CNC con láser visible (450nm- azul) utilizados para la carbonización láser

de salida. El láser de 450 nm incluido en la CNC cuenta con una perilla para controlar la potencia de salida del láser. Adicional a los láseres, se utilizará un sistema automatizado XYZ conocido como CNC (Control Numérico por Computadora) de gran utilidad para el movimiento de la muestra en los ejes XYZ. Este equipo está adaptado con una montura que lleva un espejo (45°C) y una lente de 75 mm para enfocar el haz en la superficie de la pastilla y realizar la carbonización láser en un área específica.

El láser Infrarrojo (IR) es un láser pulsado que se encuentra montado en un equipo de marcaje modelo M4 de la marca AtomStack. Este sistema ya cuenta con espejos galvanométricos para la deflexión del haz, el cual es controlado por computadora. Este láser usa una lente de distancia focal de 10 cm que trae el equipo y es utilizada para enfocar el láser sobre la pastilla y así realizar la carbonización. El equipo cuenta con dos láseres rojos (638 nm) que sirven de guía para posicionar la muestra a la distancia focal de la lente; esto sucede al sobreponer los dos haces desplazando la perilla con movimiento en el eje Y.

5.3 Caracterización de los láseres

Para la caracterización de los láseres se utilizó un espectrómetro óptico, un medidor de potencia óptica y una cámara CCD (charge coupled device). Estos equipos se presentan en la Figura 13 y son utilizados para conocer la longitud de onda real del láser, la potencia de salida y el tamaño del spot del láser.

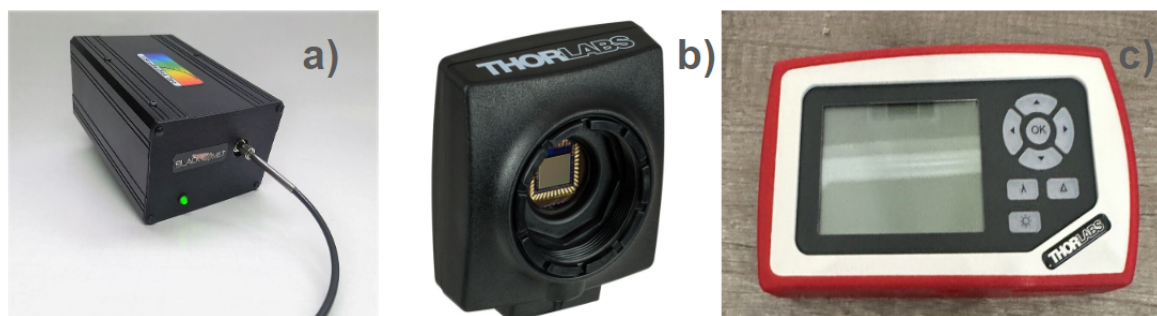


Figura 13: Imágenes del espectrómetro (a), la cámara (b) y el medidor de potencia (c), utilizados para la caracterización de los láseres.

El espectro de emisión láser fue obtenido utilizando un espectrómetro óptico mo-

delo Black-Comet de la marca StellarNet. Este equipo cuenta con un intervalo de medición de longitudes de onda que van de los 200 a los 1100 nm y fue utilizado para la caracterización espectral de los láseres. La medición se realizó haciendo incidir el láser a través de varios filtros para atenuar la intensidad y posteriormente entrará por la apertura del equipo con una potencia baja (para no dañar el equipo). De esta manera fue posible conocer la longitud de onda real del láser.

Para determinar la potencia láser se utilizó un medidor de potencia óptica modelo PM100D de la marca Thorlabs, que cuenta con un sensor donde se hace incidir el láser directamente (evitando enfocar sobre él). Este equipo debe configurarse para las distintas longitudes de onda que se van a medir, que pueden ser ultravioleta, visible e infrarrojas. Con este equipo se obtuvieron las curvas de calibración de los distintos controles de corriente (por software o hardware) contra la potencia emitida por el láser.

Finalmente, el tamaño del área del haz incidente se obtuvo adquiriendo una imagen con una cámara CCD (charge coupled device) modelo DCC1645M de la marca Thorlabs, con tamaño de píxel de $3.6 \mu\text{m}$. Posteriormente, utilizando el software ImageJ se consiguió el perfil de intensidad de la imagen y con esta información se calculó el área del haz enfocado para cada láser.

5.4 Caracterización de lignina, α -celulosa y carbones

5.4.1 Espectrofotometría UV-VIS

Para conocer los espectros de absorbancia de lignina y α -celulosa se realizó la medición conocida como reflectancia difusa. Esta medición fue realizada con los compuestos en polvo. Para ello se utilizó un espectrofotómetro con los accesorios de reflectancia difusa y a los datos obtenidos se les aplicó el modelo de Kubelka-Munk. De esta manera fue posible conocer los espectros de absorbancia calculados de los materiales.

Las mediciones de reflectancia difusa se realizaron utilizando un espectrofotómetro modelo Carry 4000 de la marca Agilent, como se observa en la Figura 14. El equipo cuenta con un accesorio formado de una esfera integradora y un contenedor donde se coloca la muestra. Este accesorio es capaz de colectar la luz reflejada en las paredes de la esfera integradora y enviarlas hacia un detector. La esfera integradora es básicamente una esfera hueca recubierta internamente con un material blanco de reflectancia difusa cercana a 1. La esfera tiene aberturas a través de las cuales puede penetrar un haz de luz, así como puertos para montar muestras, estándares y los detectores apropiados. El tamaño de partícula es el factor que más influye en la reflectancia; los mejores resultados se obtienen con tamaños de partícula pequeños, por lo que generalmente es recomendable moler la muestra a un tamaño fino $<10 \mu\text{m}$ (Torrent, 2015).

La teoría de Kubelka-Munk se basa en varias suposiciones, incluyendo una ilumi-



Figura 14: Espectrofotómetro Carry 6000 de la marca Agilent con esfera integradora utilizado para realizar mediciones de reflectancia difusa. Imagen obtenida de la página del fabricante (www.agilent.com).

nación y visualización difusa sin polarización de la luz, una superficie de objeto plana y paralela sin pérdida de luz en los bordes, una capa unitaria homogénea e isotrópica, la ausencia de partículas grandes, aglomeración u orientación de partículas, contacto óptico entre capas, y partículas dispersoras significativamente más grandes que la longitud de onda de la luz.

$$F(R) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

Ecuación 1

$F(R_\infty)$ se interpreta como la absorbancia del material. Se presenta como la Ecuación 1, y requiere de R_∞ que es el valor de reflectancia difusa medida, siendo $F(R_\infty)$ conocida como la función de Kubelka-Munk (Choundhury, 2015).

Los espectros de absorbancia de lignina y α -celulosa obtenidos con esta función de Kubelka-Munk nos proporcionaron información sobre las longitudes de onda que absorbe el material.

5.4.2 Espectroscopía Raman para compuestos de lignina, α -celulosa y carbón

La espectroscopía Raman es una técnica valiosa para caracterizar los compuestos de lignina, α -celulosa y carbón. Para ello fue necesario utilizar dos equipos distintos, debido a que la lignina y la celulosa emiten fluorescencia al ser excitadas con un láser verde (532 nm) y no se consigue detectar los modos vibracionales. Por esta razón se utilizó un láser rojo (638 nm) e IR para realizar la medición. Sin embargo, el láser verde (532 nm) es ideal para medir los modos vibracionales del carbono. Los espectros Raman obtenidos de lignina y α -celulosa se midieron utilizando un micro-Raman modelo Xplora de la marca Horiba Jobin Yvon, que cuenta con longitudes de onda de 638 nm y 785 nm. El equipo se presenta en la Figura 15a. Estas longitudes de onda son ideales para compuestos orgánicos. Sin embargo, aun utilizando estos láseres se presentó señal de luminiscencia, encontrando las bandas asociadas a los modos vibracionales de estos compuestos montadas sobre esta señal. Con esta técnica se obtiene información detallada sobre la estructura molecular, los enlaces químicos y las interacciones intra e intermoleculares de la lignina y la α -celulosa. Esto permite caracterizar su composición química y entender los cambios asociados a la carbonización.

En el caso de los espectros Raman de los carbones se utilizó un equipo de la marca Lambda Solutions, modelo P2, que cuenta con una longitud de onda de 532 nm y se encuentra adaptado a un microscopio óptico y potencia ajustable, como se observa en la Figura 15b. Esta técnica se destaca por ser una herramienta esencial para analizar la estructura y composición del carbón inducido por láser. Al explorar las vibraciones moleculares específicas de los enlaces carbono-carbono y carbono-hidrógeno, la espectroscopia Raman proporciona información detallada sobre la ordenación estructural y la presencia de defectos en la red carbonosa. Estos defectos juegan un papel crucial en la modulación de las propiedades físicas y químicas de los carbones, como su capacidad de adsorción, conductividad eléctrica y reactividad química. Además, la espectroscopia Raman permite la identificación de diferentes formas alotrópicas de carbono, como el grafito, el grafeno, óxidos de grafeno, el óxido de grafeno reducido o los nanotubos de carbono.

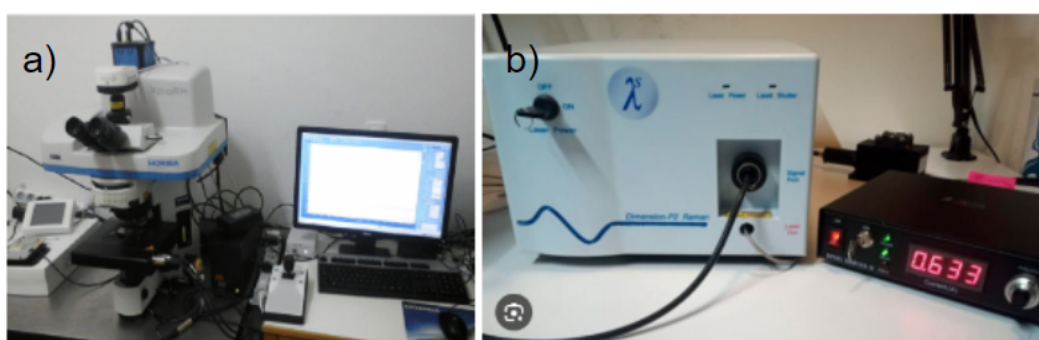


Figura 15: Micro-Raman a) Espectrómetro Raman, modelo Xplora marca Horiba Jobin Yvon (Imagen obtenida de Lević, 2019), y b) Espectrómetro Raman de la modelo Dimension – P2 de la marca Lambda Solutions.

5.4.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Con el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) se obtienen micrografías bidimensionales de la superficie de una muestra para determinar su morfología. Este equipo genera un haz de electrones que viaja hacia la muestra; estos colisionan con la muestra y desprenden electrones de ella, que se conocen como electrones secundarios (SE). Diversos detectores recopilan los electrones desprendidos de la superficie de la muestra, creando así una imagen que representa la textura y morfología, capturando más detalles en bordes y puntos afilados. La técnica permite obtener imágenes de alta resolución de la morfología superficial y estructural de estos materiales a nivel microscópico. Es esencial para estudiar la distribución de poros y la interacción de estos polímeros en diversas aplicaciones industriales. Para conocer la superficie de la α -celulosa y lignina se utilizó un equipo SEM JEOL FIB-4500, sin embargo, las micrografías SEM de los carbones fueron obtenidas con un equipo Jeol – JSM7401F presentado en la Figura 25. Esta información tiene un papel crucial en la caracterización de la porosidad en los carbones sintetizados, ofreciendo una visualización detallada de la morfología de los poros, su tamaño y distribución dentro de la estructura y de los cambios adquiridos respecto a la longitud de onda de la carbonización láser. Esta técnica resulta especialmente relevante en la síntesis de carbones porosos, donde la presencia y la distribución de poros influyen significativamente en propiedades clave como la capacidad de adsorción y la conductividad eléctrica. Debido a

las características de la carbonización láser que se produce en la superficie de las pastillas de α -celulosa y lignina la capacidad del SEM para revelar información de la porosidad es esencial para comprender y optimizar las propiedades de los materiales carbonosos, lo que tiene implicaciones importantes en una variedad de aplicaciones tecnológicas y de investigación.



Figura 16: Microscopio Electrónico de Barrido JEOL-JSM7401F (Imagen obtenida de la página del fabricante <http://www.jeol.com>)

5.5 Técnica de carbonización láser

En la Figura 17 se presenta el arreglo experimental utilizado para realizar la carbonización láser, en él se encuentra un arreglo óptico que utiliza espejos y lentes para enviar el láser UV y visible sobre la muestra. El sistema óptico está acompañado de un sistema automatizado que facilita el desplazamiento de las muestras en el eje XY para carbonizar áreas más grandes, y también permite el ajuste de la distancia focal en el eje Z. En este arreglo óptico, el haz del láser viaja hacia el espejo que se encuentra a un ángulo de 45° ; esta configuración refleja el haz láser a 90° dirigiéndolo a la lente (debajo del espejo) que llamaremos lente de procesado. El láser llega a la muestra con incidencia normal y enfocado en la superficie de las pastillas de lignina o α -celulosa optimizando el proceso de carbonización.

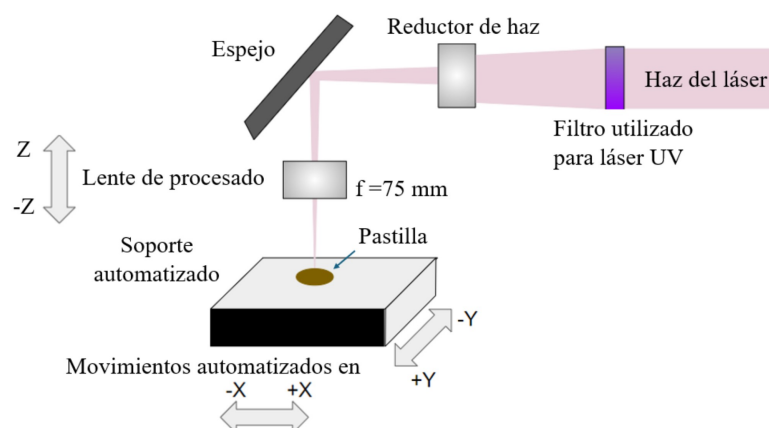


Figura 17: Arreglo óptico para la carbonización láser.

Los experimentos realizados fueron nombrados con la siguiente nomenclatura que se presenta en la Figura 18;

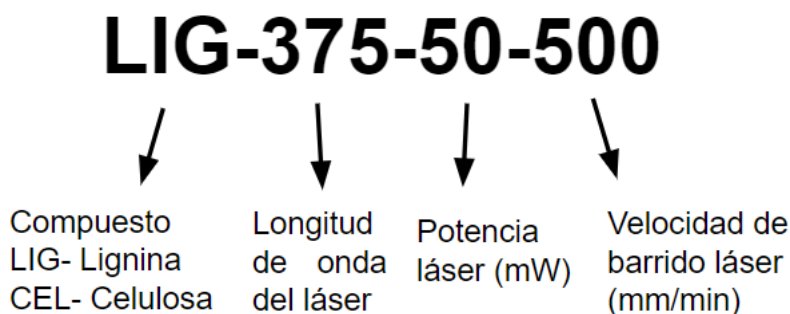


Figura 18: Nomenclatura utilizada para las muestras irradiadas.

Las pastillas de lignina y celulosa presentan una superficie plana que permite una irradiación homogénea a lo largo y ancho de toda la pastilla. Cada pastilla se dividió en 4 regiones, y cada región es modificada con distintos parámetros láser, lo que facilita identificar las diferencias entre los carbones obtenidos. La representación de las pastillas finales se muestra en la Figura 19.

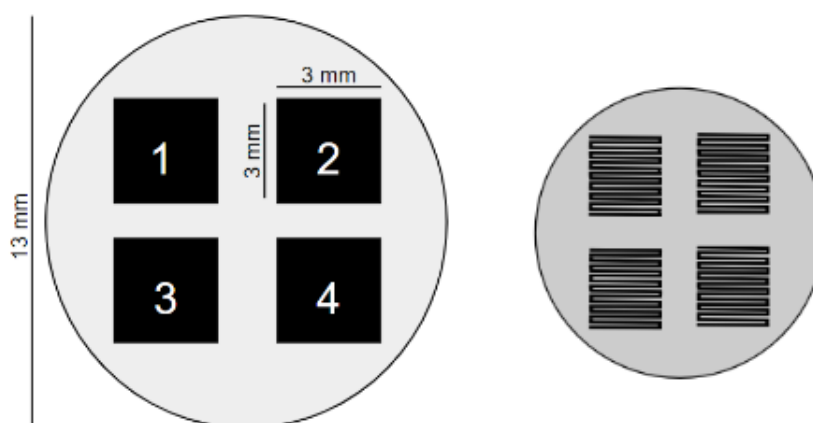


Figura 19: Representación de las pastillas después de ser irradiadas utilizando distintos parámetros láser.

La carbonización láser se puede realizar utilizando láseres continuos o pulsados. Los láseres de emisión constante presentan una potencia constante a la salida. Sin embargo, los láseres pulsados emiten pulsos energéticos a una frecuencia de repetición establecida, por lo que se suele medir la energía por pulso a la salida del láser. A la relación de la potencia láser por unidad de área se conoce con el nombre de irradiancia. Sin embargo, a la distribución de energía del pulso por unidad de área se conoce como fluencia por pulso. Tanto la potencia como la energía por pulso nos dan información de la distribución del haz en una área determinada.

Capítulo 6

Resultados

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización inicial de α -celulosa y lignina, posteriormente la información de la caracterización de los láseres utilizados para la carbonización, y finalmente, los resultados de la carbonización láser.

6.1 Caracterización de lignina y α -celulosa

6.1.1 Espectro de absorbancia

Para determinar cómo influye la longitud de onda en los compuestos de lignina y α -celulosa se calcularon los espectros de absorbancia utilizando el modelo de Kubelka-Munk basado en los datos de las mediciones de reflectancia difusa. Como se puede apreciar en la Figura 20a la α -celulosa absorbe en el intervalo entre 200 y 400 nm, que corresponde a la radiación UV, mientras que la lignina absorbe mayormente en el intervalo entre 200 y 800 nm. En el caso de la lignina (Figura 20b) decrece significativamente la absorción de 800 nm a 1200 nm, lo que corresponde al intervalo de radiación IR.

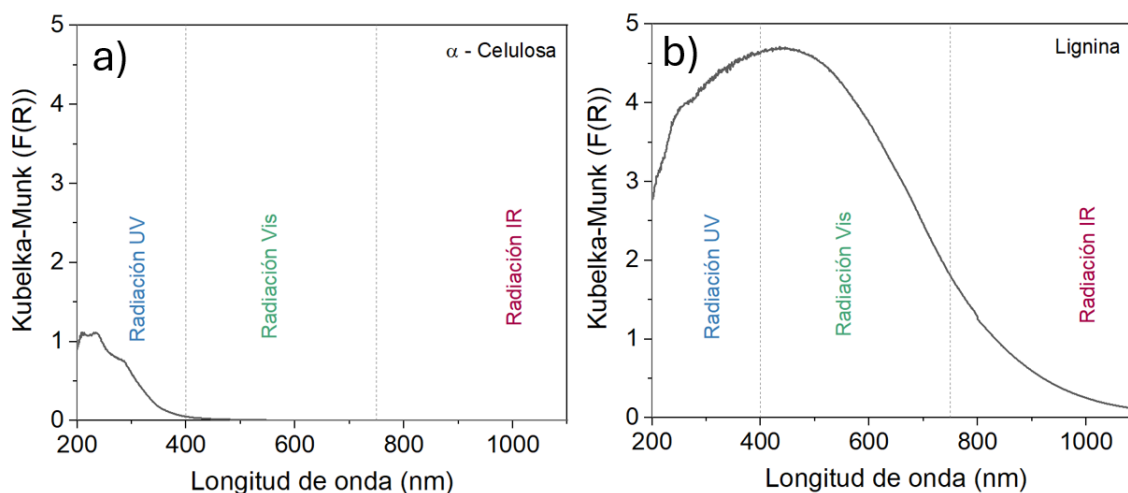


Figura 20: Espectros de absorbancia obtenidos utilizando el modelo de Kubelka-Munk de a) α -celulosa y b) lignina.

6.1.2 Espectroscopia Raman

Los espectros Raman de α -celulosa se muestran en la Figura 21, en ellos se detecta la presencia de bandas en 350, 779, 1111, 1383 y 2907 cm^{-1} . El pico en 350 cm^{-1} se relaciona con los modos de flexión del esqueleto de la α -celulosa. Un grupo de picos en 779 cm^{-1} implica la flexión de H-C-C y H-C-O localizada en los átomos C-6, mientras que una banda en 1111 cm^{-1} sugiere la presencia de modos de estiramiento de enlaces de carbono y oxígeno en la estructura de la α -celulosa. Esto podría estar relacionado con los enlaces C-O-C y C-C dentro de la cadena de α -celulosas, la intensidad y la anchura de esta banda pueden indicar la cantidad y la distribución de estos enlaces en la muestra. Por otro lado, la banda en 1383 cm^{-1} podría estar asociada con los modos de flexión de los grupos metilo y metileno; también podría reflejar la presencia de modos de flexión de los enlaces C-H y O-H en la estructura de la α -celulosa. La intensidad y la anchura de esta banda podrían indicar la presencia de grupos laterales y la complejidad de la estructura molecular de la muestra. El pico en 2907 cm^{-1} corresponde a la vibración de enlaces C-C, enlaces carbono-oxígeno C-O, y enlaces C=C, entre otros (Wiley et al., 1987; De Gelder et al., 2007).

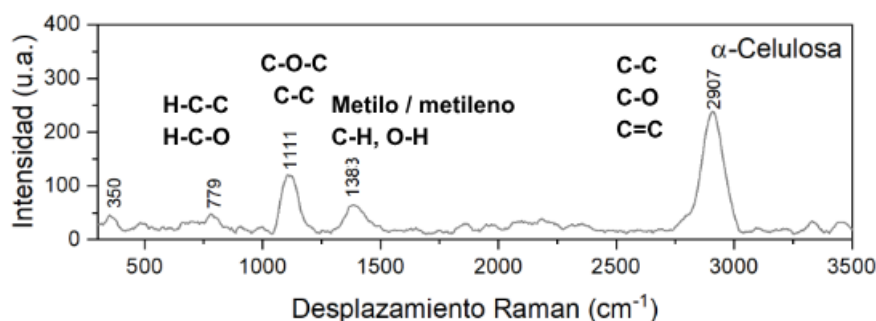


Figura 21: Espectro Raman de α -celulosa.

Por otro lado, el espectro Raman de lignina de la Figura 22 presenta varias bandas pequeñas; sin embargo, hay dos regiones distintivas: una en el intervalo de 1000 a 1550 cm^{-1} y otra alrededor de 3214 cm^{-1} . El pico en 1000 cm^{-1} corresponde al enlace C-O de arilo-O-CH₃ y arilo-OH. El pico en 1172 cm^{-1} es un modo vibracional del fenol; el de 1291 cm^{-1} puede ser una combinación de las vibraciones de arilo-O de arilo-OH y arilo-O-CH₃, C=C de alcohol coniferílico arilo-O de arilo-OH y arilo-O-CH₃. Mientras el pico en 3214 cm^{-1} pertenece al estiramiento asimétrico de C-H en O-CH₃ (Agarwal et al., 1997; Zhang et al., 2021).

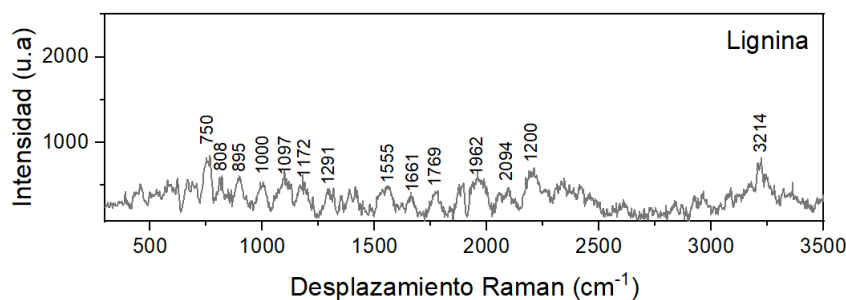


Figura 22: Espectro Raman de lignina

6.1.3 Espectros de IR

En la Figura 23, se presenta el espectro FTIR de α -celulosa, en el se aprecian las siguientes bandas; la banda en 3334 cm^{-1} se atribuye al estiramiento de grupos hidroxilo, las bandas en 2893 cm^{-1} y 1315 cm^{-1} corresponden a vibraciones de estiramiento y deformación del grupo C-H en la unidad de glucosa. La banda en 895 cm^{-1} es característica de la unión β -glicosídica entre unidades de glucosa. La señal a 1027 y 1053 cm^{-1} se asignan al grupo -C-O- de alcoholes secundarios y funciones éter presentes en la cadena principal de la α -celulosa.

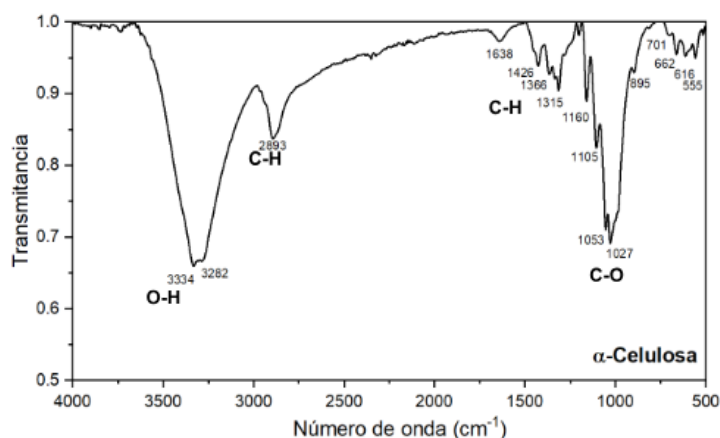


Figura 23: Espectroscopia IR de α -celulosa.

Por el contrario, el espectro FTIR de lignina que de la Figura 24 presenta picos distintivos que corresponden a vibraciones específicas de su estructura molecular. Los picos en 619 cm^{-1} , 673 cm^{-1} , 773 cm^{-1} , 835 cm^{-1} , y 874 cm^{-1} reflejan vibraciones de la estructura aromática y deformaciones de enlaces C-H. El grupo de picos entre 1027 cm^{-1} y 1584 cm^{-1} indica la presencia de diversas unidades monolignol, como guayacilo (G) y siringilo (S), proporcionando información sobre la composición de la lignina. Además, los picos en 2934 cm^{-1} y 3295 cm^{-1} están asociados con estiramientos de CH y OH en grupos alifáticos y fenólicos, respectivamente, permitiendo identificar grupos funcionales específicos en la estructura lignocelulósica (Boeriu et al., 2004).

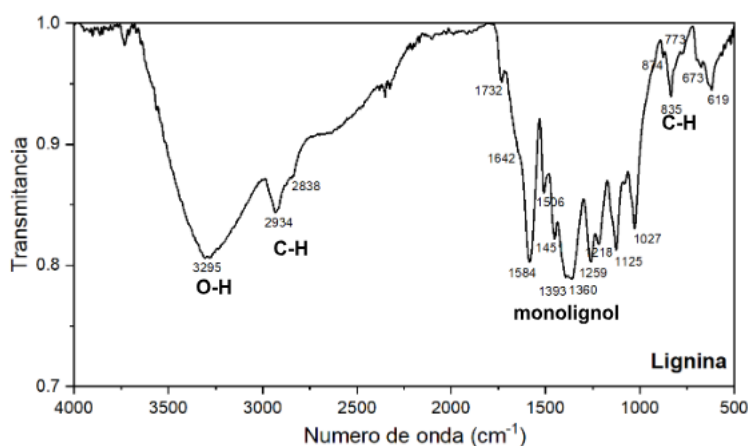


Figura 24: Espectros de IR de lignina comercial

6.1.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Las micrografías SEM de la superficie de α -celulosa y lignina se presentan en la Figura 25. En ellas se observa una superficie plana resultado del proceso de prensado de las pastillas. La Figura 25a muestra la micrografía de α -celulosa donde se aprecian segmentos de material compactado separados entre sí, mientras que en la Figura 25b el material se observa más compacto y con algunas grietas derivadas de la presión al realizar las pastillas.

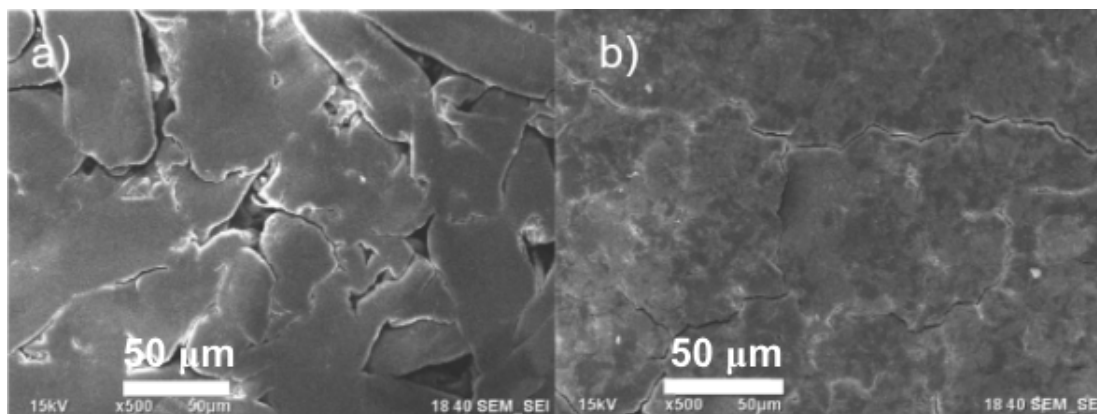


Figura 25: Microscopía SEM de a) α -celulosa, y b) lignina en forma de pastilla.

6.2 Caracterización de los láseres utilizados en la carbonización láser

Antes de comenzar con la carbonización láser, se realizó la caracterización de los láseres, para conocer con exactitud el espectro de emisión, la potencia suministrada y la irradiancia alcanzada. En la Figura 26 se presentan los espectros de emisión de los tres láseres utilizados en este trabajo. El láser UV presenta un espectro centrado en 380 nm. El láser azul (en el visible) se encuentra centrado en 450 nm, y finalmente, el láser infrarrojo en 1064 nm.

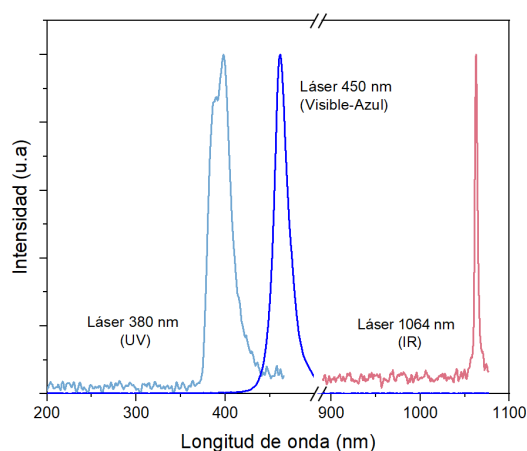


Figura 26: Espectros de emisión del láser UV - 380 nm (emisión continua), Visible-azul en 450nm (emisión continua) e IR - 1064 nm (emisión pulsada).

Por otro lado, se realizó la calibración de la potencia de emisión de los tres láseres contra la corriente que se le suministra al diodo láser (Figura 27), esto para conocer el comportamiento de esta fuente de luz y poder ajustar las potencias de interés durante la carbonización.

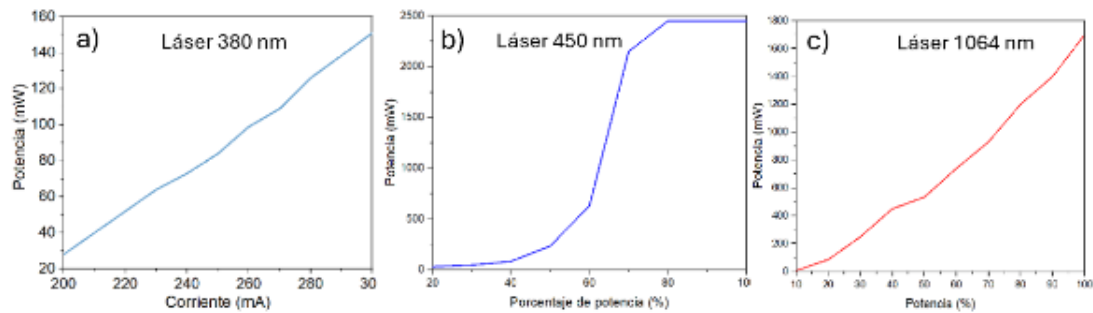


Figura 27: Relación de la potencia emitida por el láser y la corriente suministrada al diodo láser UV, y visible. Y la potencia emitida del láser IR contra el porcentaje de potencia del software.

Esta caracterización es importante para determinar la potencia máxima emitida de cada láser. El láser UV (380 nm) alcanzó una potencia de salida de 140 mW, mientras que el láser azul (450 nm) alcanzó los 2.5 W, y finalmente, el láser IR (1064 nm) fue de 1.7 W.

El tamaño del haz enfocado se calculó utilizando una imagen conseguida con una cámara CCD, la cual maneja un tamaño de píxel de $3.6 \mu\text{m}$. Posteriormente, utilizando el software de ImageJ se graficó el perfil de intensidad del haz y se realizó un ajuste para conocer el ancho a la altura media del haz (FWHM) como se aprecia en la Figura 28. El valor de FWHM al multiplicarse por el tamaño de píxel, nos entrega el valor del diámetro del haz. Para realizar el cálculo del área del haz, se hace una aproximación a un haz circular ($\pi \cdot \text{radio}^2$).

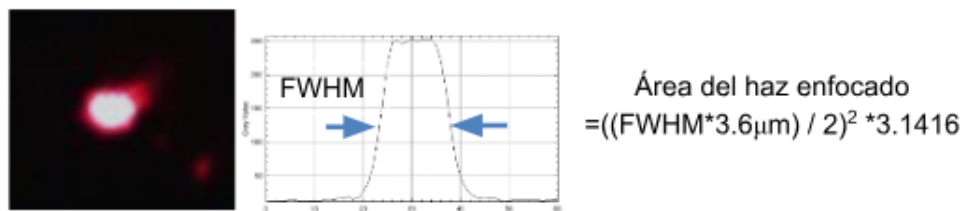


Figura 28: Cálculo del área del haz enfocado del láser IR.

El procedimiento se repitió para cada láser; a continuación, en la tabla 1 se presentan los datos del diámetro, área, potencia, irradiancia (láser continuo) y fluencia (láser pulsado) de los distintos láseres.

Tabla 1: Parámetros de irradiación láser

Láser	Diámetro	Área	Velocidad de barrido láser [mm/min]	Potencia [mW]	Irradiancia o fluencia [W/cm ² o J/cm ²]
380 nm	1.1 mm	0.0095 cm ²	100	50	5.3 W/cm ²
			500	75	7.9 W/cm ²
			1000	100	10.5 W/cm ²
			2000		
450 nm	1 mm	0.007854 cm ²	800	1400	178.2 W/cm ²
1064 nm	0.054 mm	0.000023 cm ²	100	360	409 mJ/cm ²
			500	470	534 mJ/cm ²
			1000	630	716 mJ/cm ²
			2000		

Es importante mencionar que no se contaba con un láser continuo en el IR, por lo que se utilizó un láser pulsado.

6.3 Resultados de la carbonización láser de α -celulosa

Después de someter las pastillas de α -celulosa al tratamiento láser, se caracterizaron las muestras utilizando microscopía óptica para detectar los cambios en la pastilla. La espectroscopía Raman fue utilizada para establecer los cambios en la composición química y la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) para determinar la morfología y topografía que adquiere el compuesto resultante. A continuación, se presentan los resultados de la carbonización láser con radiación UV, VIS e IR.

6.3.1 Carbonización láser de α -Celulosa con radiación UV e IR

Las pastillas de α -celulosa fueron sometidas al proceso de carbonización láser utilizando radiación UV e IR. Los resultados mostraron que la longitud de onda del láser UV (380 nm), incluso el láser IR pulsado (1064 nm) no consiguieron transformar las pastillas. Las imágenes que se presentan en la Figura 29 son las pastillas de α -celulosa después de ser irradiadas. Los puntos que se observan en el borde de las pastillas se colocaron con plumón para servir como referencia; sin embargo, no se observa cambio en la superficie.

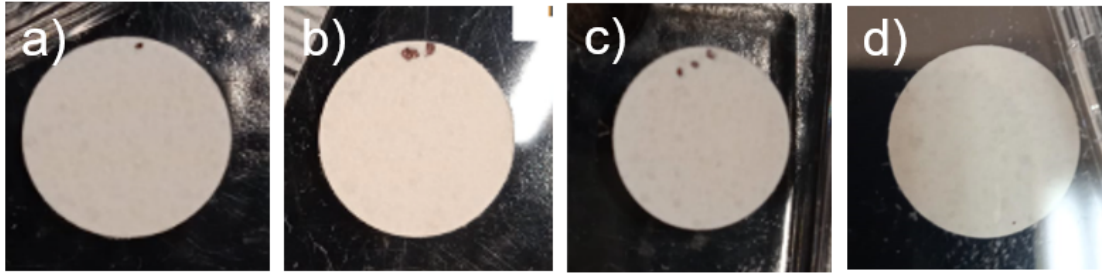


Figura 29: Pastillas de α -celulosa después ser irradiadas utilizando 4 distintas velocidades de barrido (100, 500, 1000 y 2000 mm/min). Muestras irradiada con un láser de 1064nm, a) con 360 mW (CEL-1064-360), b) con 470 mW (CEL-1064-470), c) con 630 mW (CEL-1064-630), y con un láser 380 nm d) con 630 mW (CEL-380-630).

Claramente se aprecia que ningún parámetro de irradiación láser modificó la superficie de las pastillas. Esto era un resultado esperado teniendo en cuenta el espectro de absorción que se presentó al inicio de este capítulo. Debido a ello, se utilizaron parámetros más intensos para realizar pruebas, pero no generaron cambios en los resultados. Esto se debe principalmente a que la α -celulosa presenta muy baja absorción para la radiación en 380 nm (UV) con irradiancias alcanzadas que van de 5.26 a 10.52 W/cm². Estos valores pueden no ser del orden de magnitud requerido para conseguir una transformación química significativa. En el caso particular del láser IR (pulsado), se podría pensar que al ser pulsos más energéticos, las fluencias alcanzadas podrían afectar al material; sin embargo, no se detectó ningún cambio en la superficie.

6.3.2 Resultados de la carbonización láser de α -Celulosa con radiación visible en 450 nm

La Figura 30a presenta la pastilla de α -celulosa nombrada CEL-450-1400-800 que fue irradiada con un láser de 450 nm (visible-azul). Debido a que las bajas potencias no modificaron el material, se aumentó la potencia hasta 1.4 W, con velocidades de barrido láser de 800 mm/min, alcanzando una irradiancia de 178.3 W/cm².

En la Figura 30a se aprecia un cambio en el color en la zona irradiada, consiguiendo un tono negro, lo que supone la presencia de carbón. La Figura 30b muestra la micrografía SEM de la interfaz entre la zona irradiada y la no irradiada. En ella se aprecia un cambio en el material, con la presencia de huecos en esta zona. En las Figuras 30c y d es posible observar con mayor detalle los huecos y las fracturas del material. Cabe señalar que, entre los huecos, el material es muy compacto y la presencia de las fracturas se puede atribuir a la alta irradiancia a la que fue sometida la muestra.

Para conocer la distribución del tamaño de los huecos se realizó la medición utilizando las micrografías SEM de la Figura 31. El histograma de los datos indica que van de 5 a 35 μ m, con un valor promedio de 17 μ m.

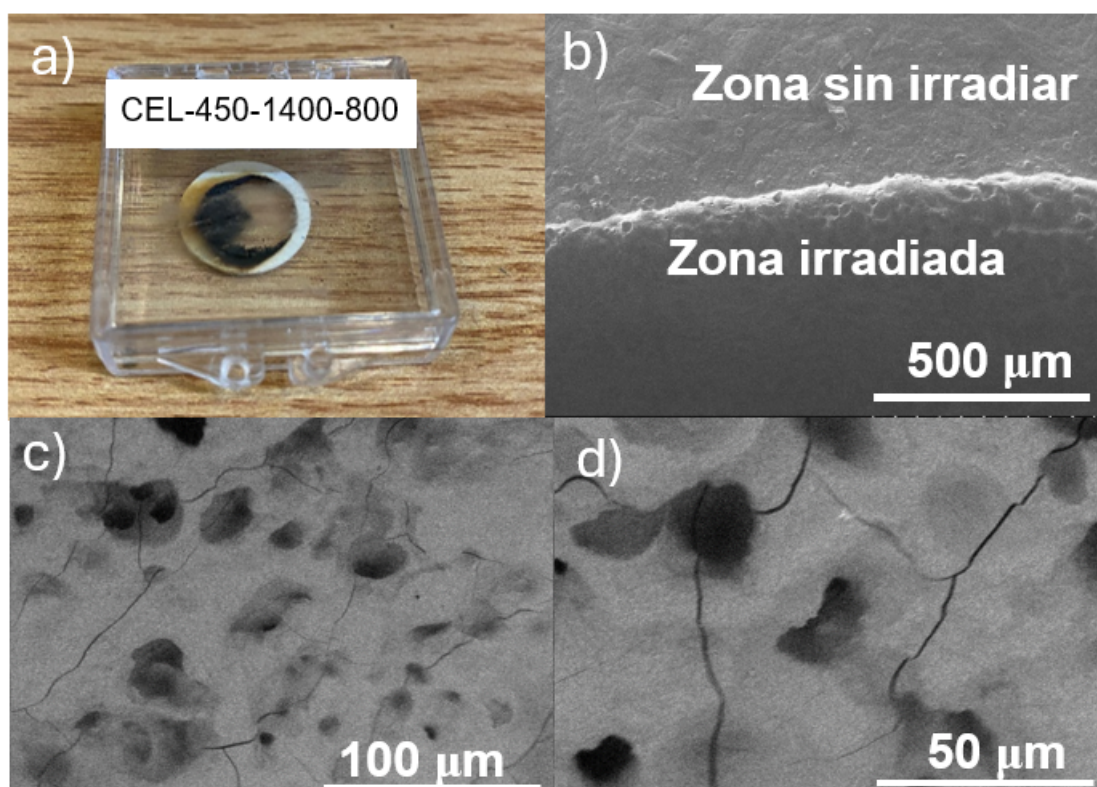


Figura 30: a) Imagen de la muestra de α -celulosa carbonizada con láser de 450 nm, y micrografía SEM de b) frontera entre la zona irradiada y la no irradiada, c y d) micrografía del borde de la zona irradiada de la muestra CEL-450-1400-800.

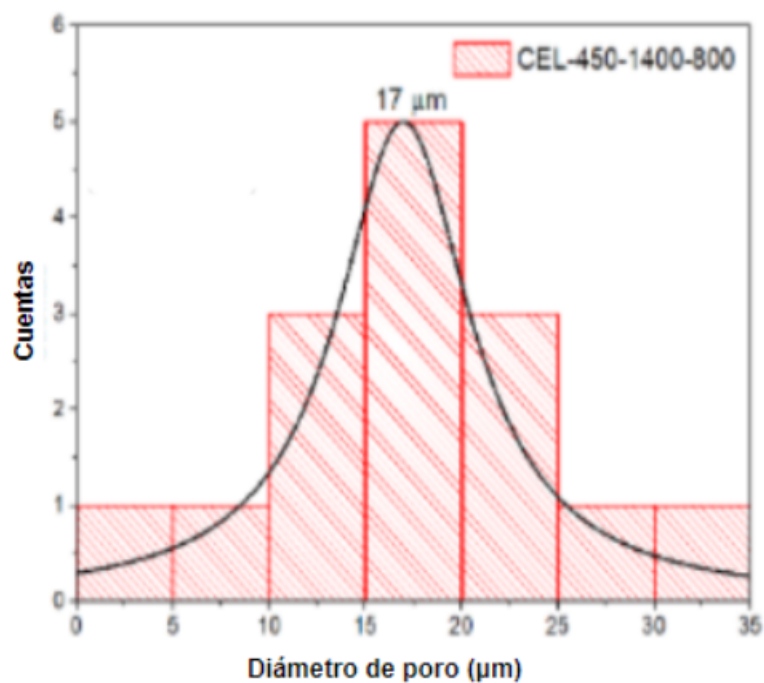


Figura 31: Histograma del diámetro de los huecos obtenidos en la interfaz de la pastilla de α -celulosa carbonizada con láser de 450 nm y con una irradiancia de 178.25 W/cm^2 .

La Figura 32a contiene el espectro Raman de la muestra CEL-450-1400-800. En ella se aprecian las bandas D, G y 2D características de carbón con estructura parcialmente ordenada. Las posiciones de las bandas se encuentran en 1325, 1590 y 2650 cm^{-1} , respectivamente. Se sabe que el pico D está relacionado de manera más general con la presencia de defectos en la estructura, así como vacancias, bordes de grano, dislocaciones en capas de grafeno e hibridaciones sp^3 , mientras que el pico G se relaciona con la hibridación sp^2 asociada a una estructura organizada como el grafito, y/o los nanotubos de carbono. Adicionalmente, se encontró una banda alrededor de 2700 cm^{-1} que se relaciona con el número de capas de la estructura de grafeno (Dresselhaus et al., 2010; Ferrari et al., 2000).

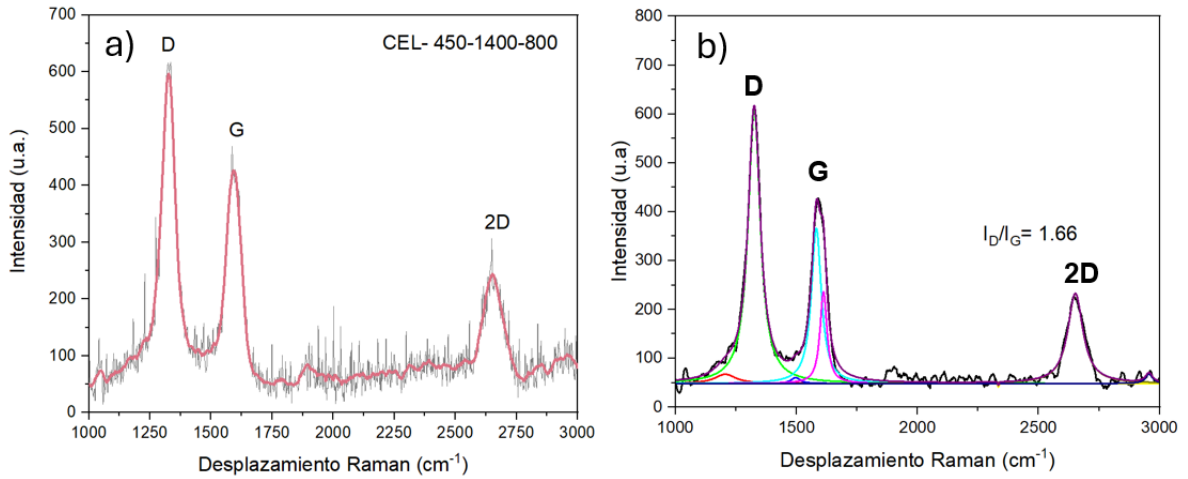


Figura 32: a) Espectro Raman de la muestra CEL-450-1400-800 y b) la descomposición de sus bandas.

El espectro Raman de la Figura 32b presenta la descomposición de las bandas que conforman el carbón, y el resultado de calcular I_D/I_G que fue de 1.66. Este valor nos habla de un carbón desordenado y la forma del espectro tiene similitud con los reportados para el óxido de grafeno reducido (rGO). Sin embargo, la aparición de la banda 2D indica la presencia de grafeno que solo ha sido parcialmente reducido. Lo que nos indica la presencia de una mezcla de grafeno y rGO. Este tipo de estructura presenta grupos funcionales en la superficie volviéndolo apto para diversas aplicaciones.

Cabe señalar que la longitud de onda de 450 nm no es absorbida directamente por la α -celulosa, sin embargo, solo esta longitud de onda y una alta irradiancia (178.25 W/cm^2) consiguieron carbonizar el material. Esto puede atribuirse a que alguna de las moléculas que conforman la celulosa absorbe de manera individual esta longitud de onda, produciendo rompimiento parcial de la cadena principal y permitiendo la carbonización por el incremento de la temperatura inducida por el láser, induciendo un tratamiento térmico instantáneo en el material.

6.4 Resultados de la carbonización láser de lignina

6.4.1 Resultados de la carbonización láser de lignina con radiación UV

Las pastillas de lignina fueron sometidas a la carbonización láser utilizando una longitud de onda de 380 nm (UV), en la Figura 33 se aprecian las imágenes de los cambios ocurridos después de variar los parámetros de la irradiación láser. En las imágenes se aprecia que las muestras LIG-380-50-500, LIG-380-50-1000, LIG-380-50-2000, LIG-380-75-2000 y LIG-380-100-2000 adquirieron un color amarillo, que puede atribuirse a una modificación parcial de la lignina sin llegar a la carbonización. Por otro lado, las imágenes de las muestras LIG-380-50-100, LIG-380-75-100, LIG-380-100-100, LIG-380-75-500, LIG-380-100-500, LIG-380-75-1000 y LIG-380-100-1000 presentan un tono negro característico del carbón.

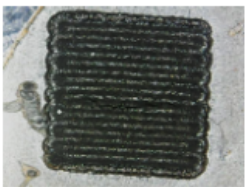
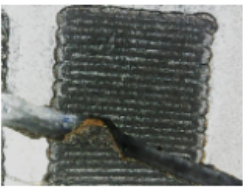
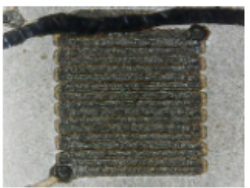
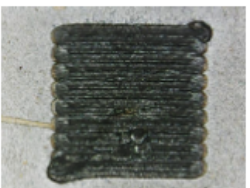
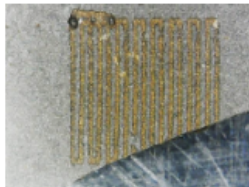
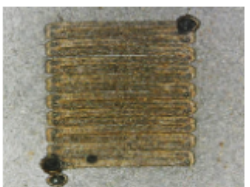
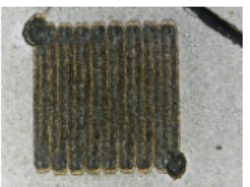
Irradiancia / Potencia	50 mW / 5.3 W/cm ²	75 mW/ 7.9 W/cm ²	100 mW/ 10.5 W/cm ²
Velocidad de barrido 100 mm/s			
Velocidad de barrido 500 mm/s			
Velocidad de barrido 1000 mm/s			
Velocidad de barrido 2000 mm/s			

Figura 33: Imágenes de lignina irradiada con láser de 380 nm utilizando diferentes parámetros láser.

Si relacionamos las imágenes ópticas de la Figura 33 con los espectros Raman de la Figura 34 podemos observar que las bandas de carbón se detectan solo en algunas de las zonas irradiadas y coinciden con aquellas muestras que adquirieron un tono negro. Sin embargo, las muestras que presentaron una coloración amarillenta no presentan bandas de carbon.

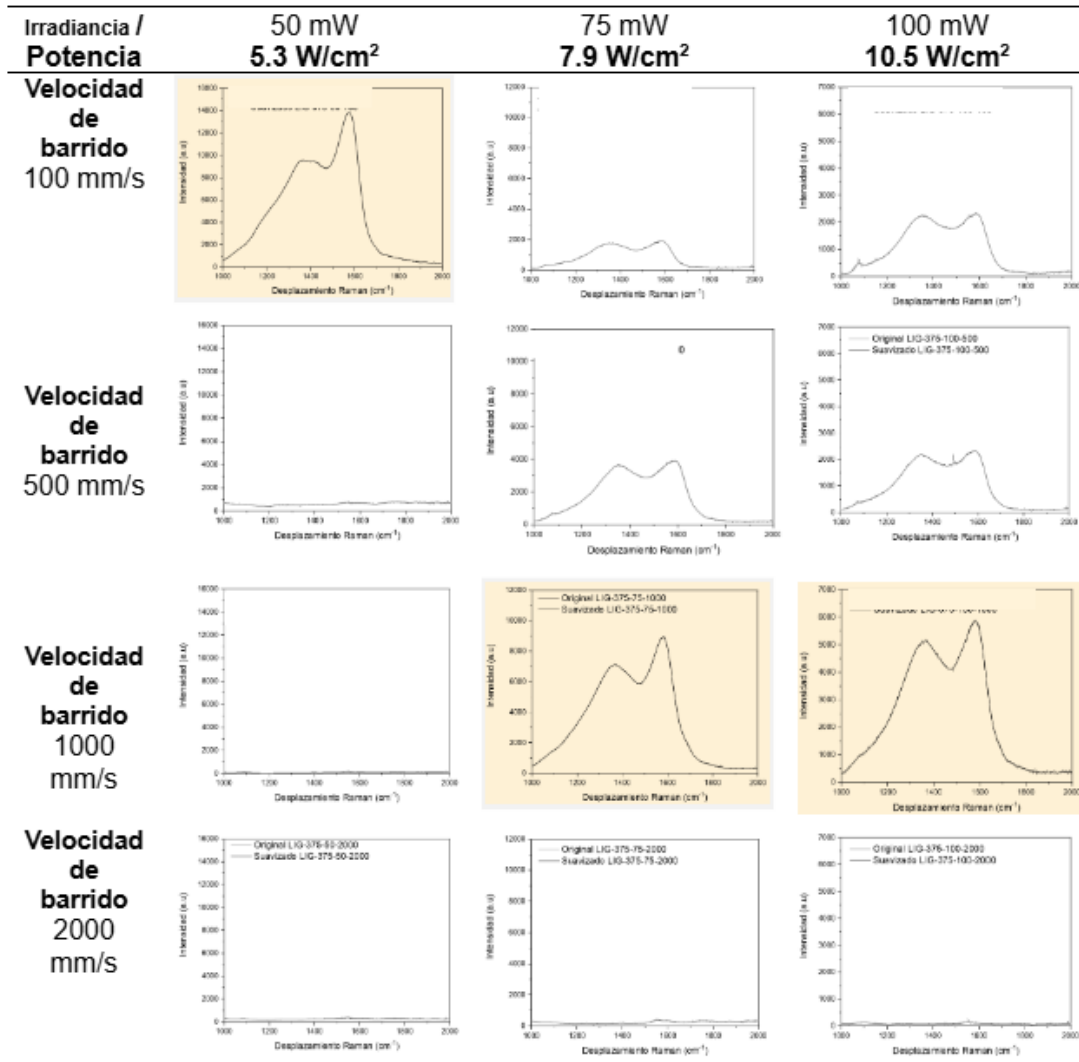


Figura 34: Espectros Raman de lignina irradiada con 380 nm con diferentes parámetros.

En la Figura 34 se puede apreciar que los carbones realizados con irradiancias de 7.9 W/cm² y 10.5 W/cm² y velocidades de barrido de 100 mm/min y 500 mm/min, presentan una baja intensidad en las bandas de carbón. Esto se atribuye a la evaporación o remoción de una parte del carbón obtenido, debido al tratamiento láser intenso al que fueron sometidos. También podemos observar tres espectros bien definidos y representativos que se obtuvieron con una irradiancia de 5.3 W/cm² y una velocidad de barrido de 100 mm/min, e irradiancias de 7.9 W/cm² y 10.5 W/cm² con velocidades de barrido de 1000 mm/min. Lo que indica que los parámetros seleccionados para estas muestras son los óptimos para la carbonización láser utilizando un láser de 380 nm.

Para profundizar en este análisis, se realizaron las descomposiciones de los tres espectros Raman seleccionados, la posición de sus bandas y la relación entre I_D/I_G se presentan en la Figura 35. Como se puede apreciar, la relación I_D/I_G toma valores de 0.7, 0.9 y 1.3. Los valores menores a 1 indican que se han eliminado grupos funcionales que contienen oxígeno del rGO obtenido, pero todavía hay presencia de defectos. Por otro lado, tenemos un valor de 1.3 que indica la presencia de una mayor cantidad de defectos o baja organización de los carbonos, como en el grafeno defectuoso, nanocarbones o carbon amorfo.

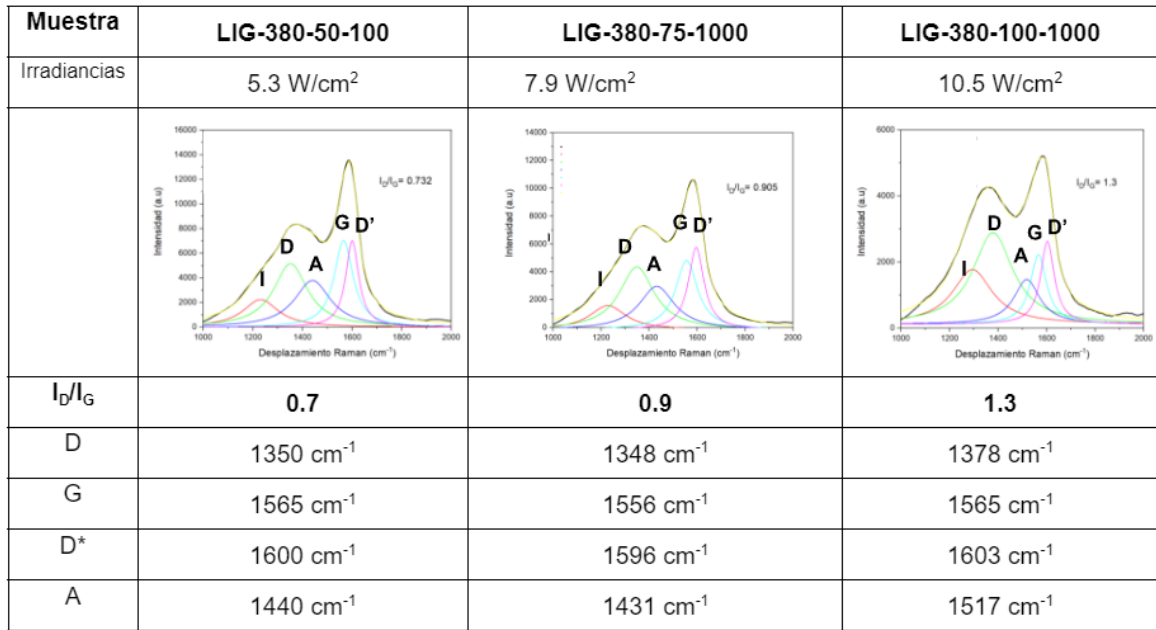


Figura 35: Descomposición de los espectros Raman de las muestras de lignina irradiadas con el láser UV (380 nm).

En las micrografías SEM de la Figura 36 se observan 2 zonas, la primera zona es donde ocurre la interacción más intensa del láser con la lignina, la llamaremos trazo, siendo la zona donde se consigue la carbonización. La segunda zona se refiere a la interacción indirecta del láser con la lignina, le llamaremos borde, y es donde la lignina no fue carbonizada (zonas brillantes). En la micrografía SEM de la muestra LIG-380-50-100 los trazos realizados con el láser presentan un ancho de 100 μm , en esta zona se detectó la presencia de algunos huecos con tamaños alrededor de los 2.6 μm . En la irradiación LIG-380-75-1000, los trazos aumentaron su ancho a 110 μm , debido al aumento de la potencia y se observó un incremento en el número de huecos detectados, alcanzando tamaños de 1.2 μm . Finalmente, la muestra LIG-380-100-1000 presentó un ancho de los trazos de 120 μm , lo cual fue atribuido al incremento adicional de la potencia, alcanzando un tamaño de hueco de 2.7 μm .

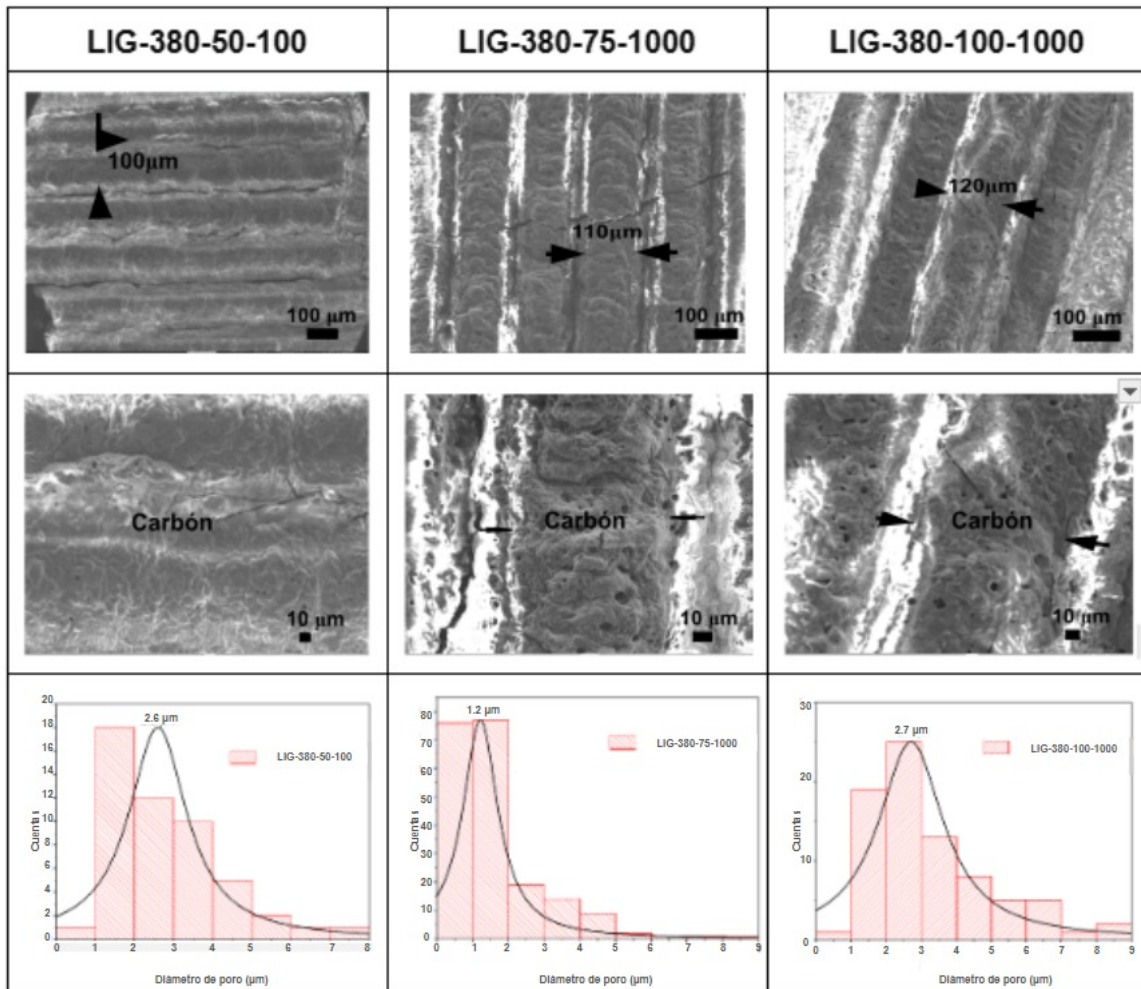


Figura 36: Micrografías SEM e histogramas del tamaño de huecos en las muestras LIG-380-50-100, LIG-380-750-1000 y LIG-380-100-1000.

Estos resultados se pueden resumir de la siguiente manera:

Tratamiento láser prolongado

Este tipo de tratamiento debe realizarse a bajas irradiancias (5.3 W/cm^2) y a velocidades lentas (100 mm/min), esto reduce los defectos en la estructura del carbón y genera dominios ordenados, semejante a un tratamiento térmico convencional. Consiguiendo que el material se compacte en la zona que interactúa con el láser.

Tratamiento láser instantáneo

Se consigue al aumentar la irradiancia (7.9 W/cm^2) y aumentar la velocidad de barrido (1000 mm/min), este tratamiento al ser muy rápido solo consigue dominios ordenados y pequeños, conservando defectos en el material. Lo que sería semejante a un tratamiento térmico, sin rampa de calentamiento.

Tratamiento láser intenso e instantáneo

Al aumentar la irradiancia (10.5 W/cm^2) y manteniendo la velocidad de barrido (1000 mm/min) respecto al tratamiento láser instantáneo, los defectos aumentarán significativamente, debido a que la alta potencia del láser puede inducir daño adicional a la estructura del carbono.

6.4.2 Resultados de la carbonización láser de lignina con radiación IR

En esta sección se presentan los resultados de la carbonización láser utilizando una longitud de onda de 1064 nm (IR). En la Figura 37 se encuentran las imágenes de las muestras irradiadas utilizando distintos parámetros láser. Las muestras LIG-1064-360-100, LIG-1064-470-100, LIG-1064-630-100, LIG-1064-470-500, LIG-1064-630-500 y LIG-1064-470-1000, presentaron una coloración grisácea. En contraste, las muestras LIG-1064-360-500, LIG-1064-360-1000, LIG-1064-630-1000, LIG-1064-630-2000 presentaron un tono negro, típico del carbón. Y las muestras LIG-1064-360-2000 y LIG-1064-470-2000 presentaron zonas negras y otras de color amarillo, que se atribuyen a una carbonización incompleta.

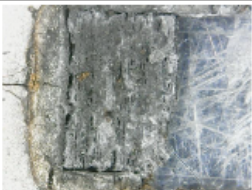
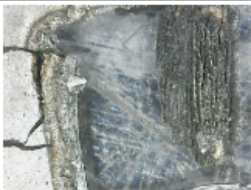
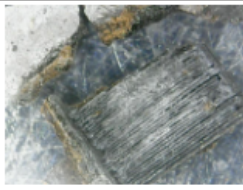
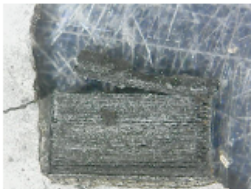
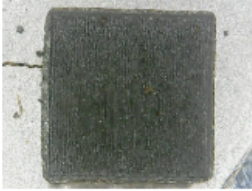
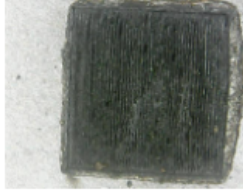
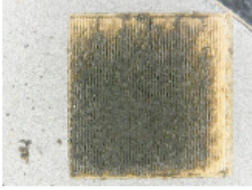
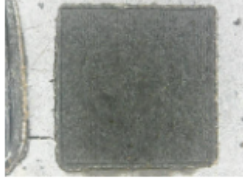
Potencia/ Irradiancia	360 mW 409 mJ/cm ²	470 mW 534 mJ/cm ²	630 mW 716 mJ/cm ²
Velocidad de barrido 100 mm/min			
Velocidad de barrido 500 mm/min			
Velocidad de barrido 1000 mm/min			
Velocidad de barrido 2000 mm			

Figura 37: Imágenes de la carbonización láser de lignina con radiación IR (1064 nm).

Las imágenes de las zonas irradiadas que corresponden a la Figura 37 y su correspondiente espectro Raman de la Figura 38 indican la presencia de carbón con casi todos los parámetros láser utilizado. Sin embargo, la muestra LIG-1064-630-100 no presenta las bandas Raman características del carbón, esto se debe a que se produce un tratamiento láser intenso derivado de la alta fluencia (630 mJ/cm^2) y de la baja velocidad de barrido (100 mm/min). Como consecuencia se le forma de una capa densa de ceniza en la superficie. Por otro lado, las muestras LIG-1064-360-2000 y LIG-1064-360-1000 presentan las bandas del carbón con muy baja intensidad, lo que indica una baja fluencia (409 mJ/cm^2) y altas velocidades de barrido (1000 y 2000 mm/min) consiguiendo una carbonización superficial de la muestra. Para las muestras LIG-1064-360-100, LIG-1064-470-100, LIG-1064-360-500, LIG-1064-470-500, LIG-1064-630-500, LIG-1064-470-1000, LIG-1064-470-2000, LIG-1064-630-1000 y LIG-1064-630-2000, las bandas características del carbón aparecen mejor definidas confirmando la carbonización de la lignina con un láser IR. Para analizar el tipo de carbón obtenido se seleccionaron 3 espectros los cuales se encuentran marcados en la Figura 38.

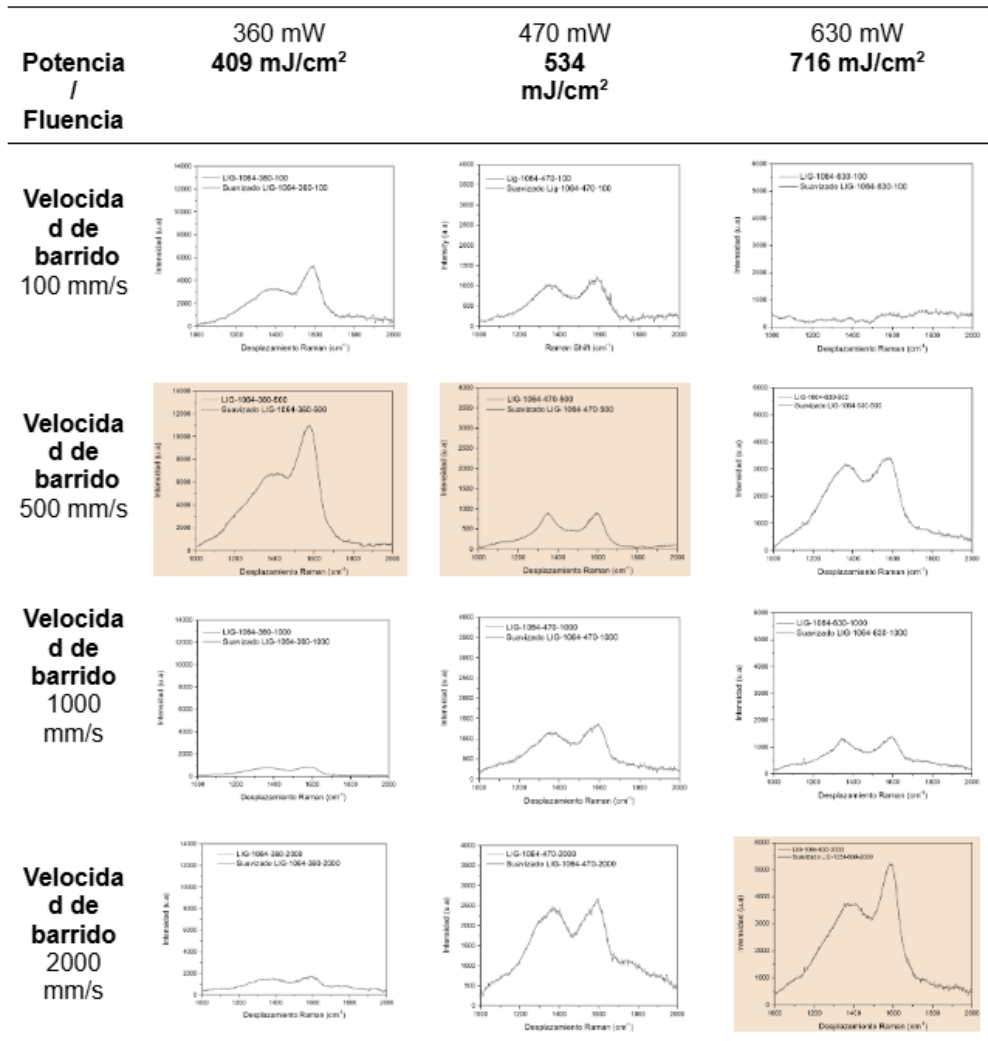


Figura 38: Espectros Raman de la carbonización láser de lignina con radiación IR (1064 nm).

En la Figura 39 se encuentran los 3 espectros seleccionados a los cuales se les realizó la descomposición utilizando la información del carbono. Los valores obtenidos para la relación I_D/I_G fueron de 1.17, 1.23 y 1.1 respectivamente. Estos resultados indican la presencia de carbón amorfo, grafeno con defectos o la presencia de nanocarbones todos ellos con una alta densidad de defectos.

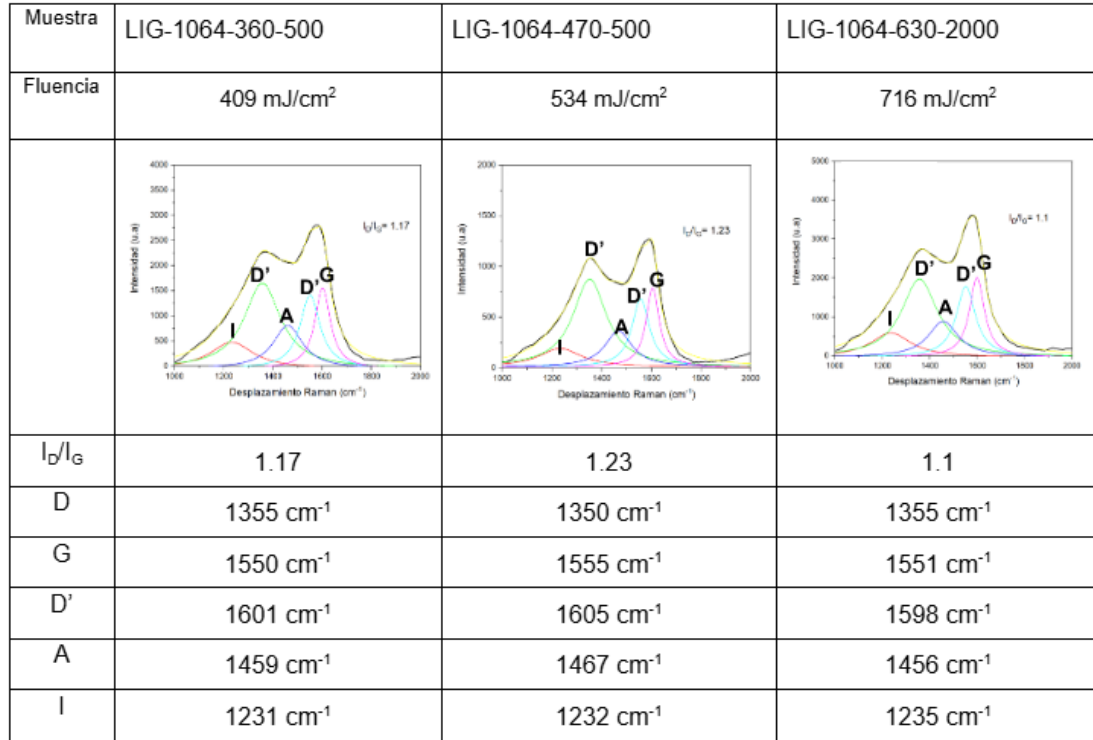


Figura 39: Descomposiciones de los espectros Raman de la carbonización láser con radiación IR (1064 nm).

Las micrografías SEM (ver Figura 40) de las zonas analizadas revelaron la presencia de carbón poroso con crecimientos en forma de agujas en su superficie. La muestra LIG-1064-360-500 presenta estas formaciones de aguja con espesores muy pequeños. Por otro lado, la muestra LIG-1064-470-500 presenta las agujas con un mayor espesor. Y la muestra LIG-1064-630-2000 ya no presenta la formación de agujas, solo se observa carbón poroso. Los histogramas del tamaño de poro indican valores entre los 0.16 y 0.18 μm .

A continuación se presenta un resumen de los carbones obtenidos con una longitud de onda de 1064 nm:

Tratamiento láser moderado

Este tipo de tratamiento se realiza a bajas y medianas fluencias (409 y 534 mJ/cm²) y a velocidad media (500 mm/s), esto promueve el crecimiento de nanowires en la superficie del carbon poroso.

Tratamiento láser intenso e instantaneo

Al aumentar la fluencia a 716 mJ/cm^2 y manteniendo la velocidad de barrido alta (2000 mm/min), desaparecen los nanowires, pero se forman pequeñas laminillas sobre el carbón.

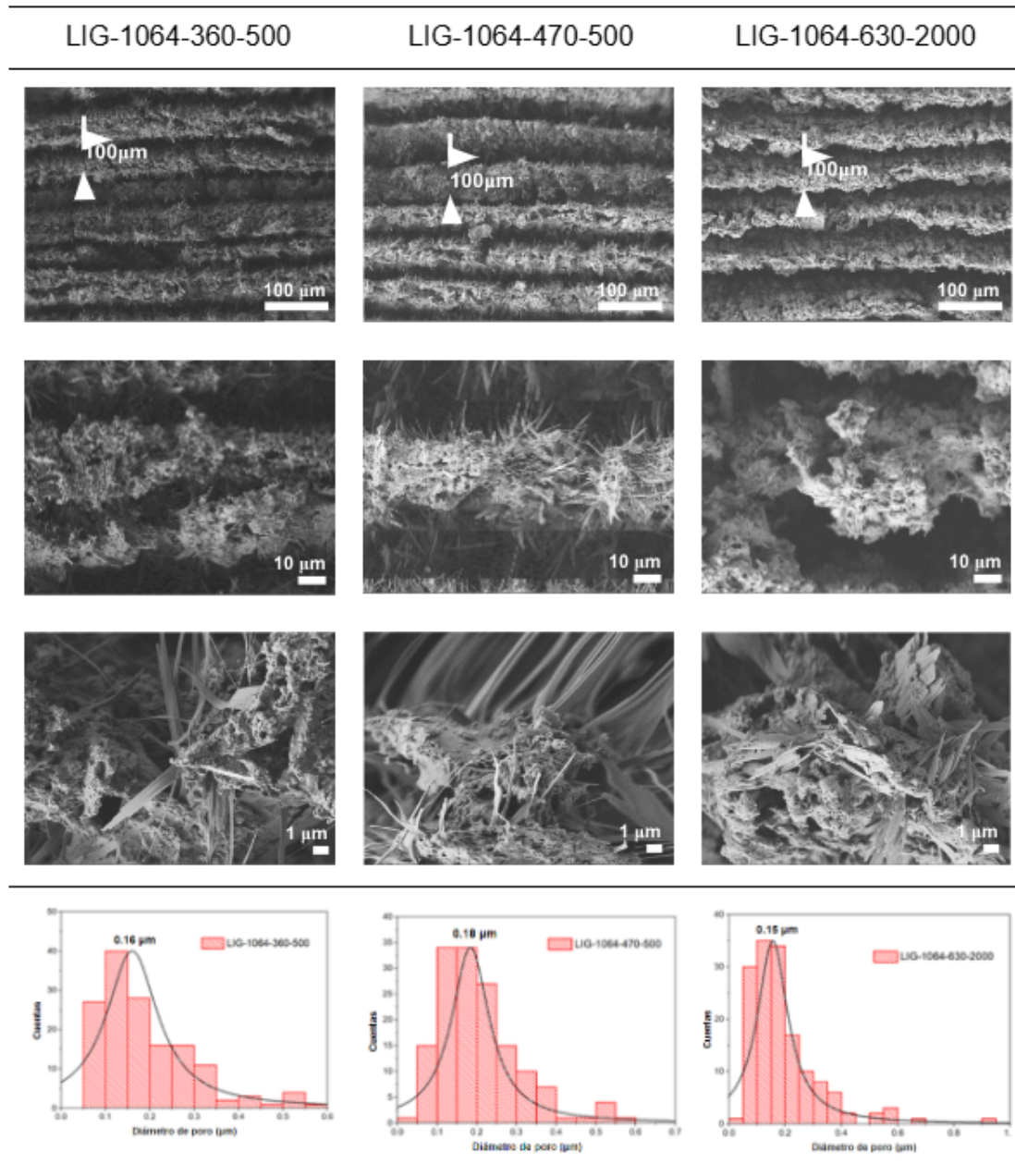


Figura 40: Micrografías SEM de la carbonización láser con radiación IR (1064 nm) e histograma de tamaño de las estructuras.

6.4.3 Resultados de la carbonización láser de lignina con radiación 450nm (azul).

Al realizar la irradiación láser utilizando una longitud de onda en el visible de color azul (450 nm) sobre la lignina se observó un cambio en la coloración de la superficie de la lignina, este cambió fue de un tono grisáceo a negro, como se aprecia en la Figura 41a. Cabe mencionar que con esta fuente láser no se realizó una matriz utilizando distintos parámetros láser, solo se mostrarn los resultados de la muestra LIG-450-450-1000.

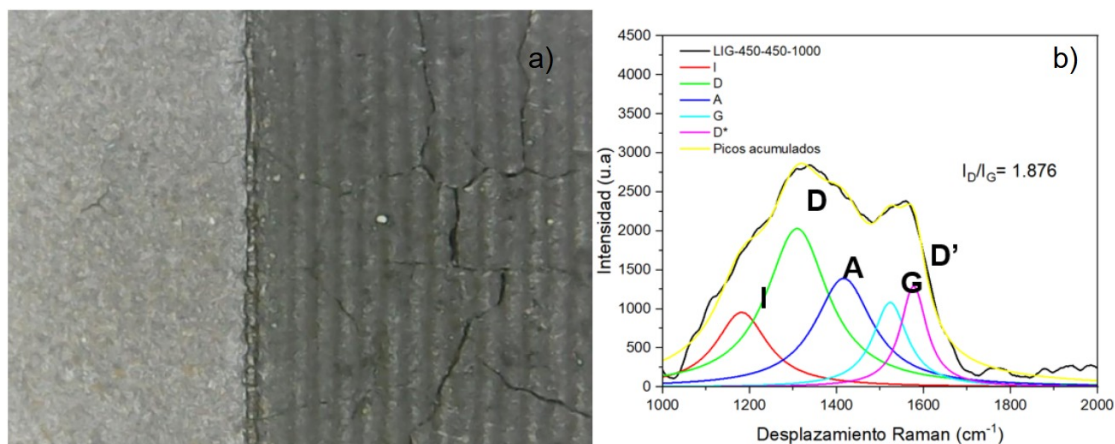


Figura 41: a) Imagen obtenida con un microscopio óptico de la lignina sin irradiar e irradiada con una longitud de onda de 450 nm, y b) descomposición del espectro Raman de la muestra LIG-450-450-1000.

El espectro Raman en la zona modificada indica una mayor intensidad de la banda D respecto a la banda G, lo que refiere a la presencia de carbón amorfo, con defectos en la estructura. La relación entre las intensidades de los picos D y G es de 1.876, lo que confirma la presencia significativa de defectos.

La Figura 42 presenta la morfología de la muestra. En ella se resalta la formación de poros inducidos por el tratamiento láser.

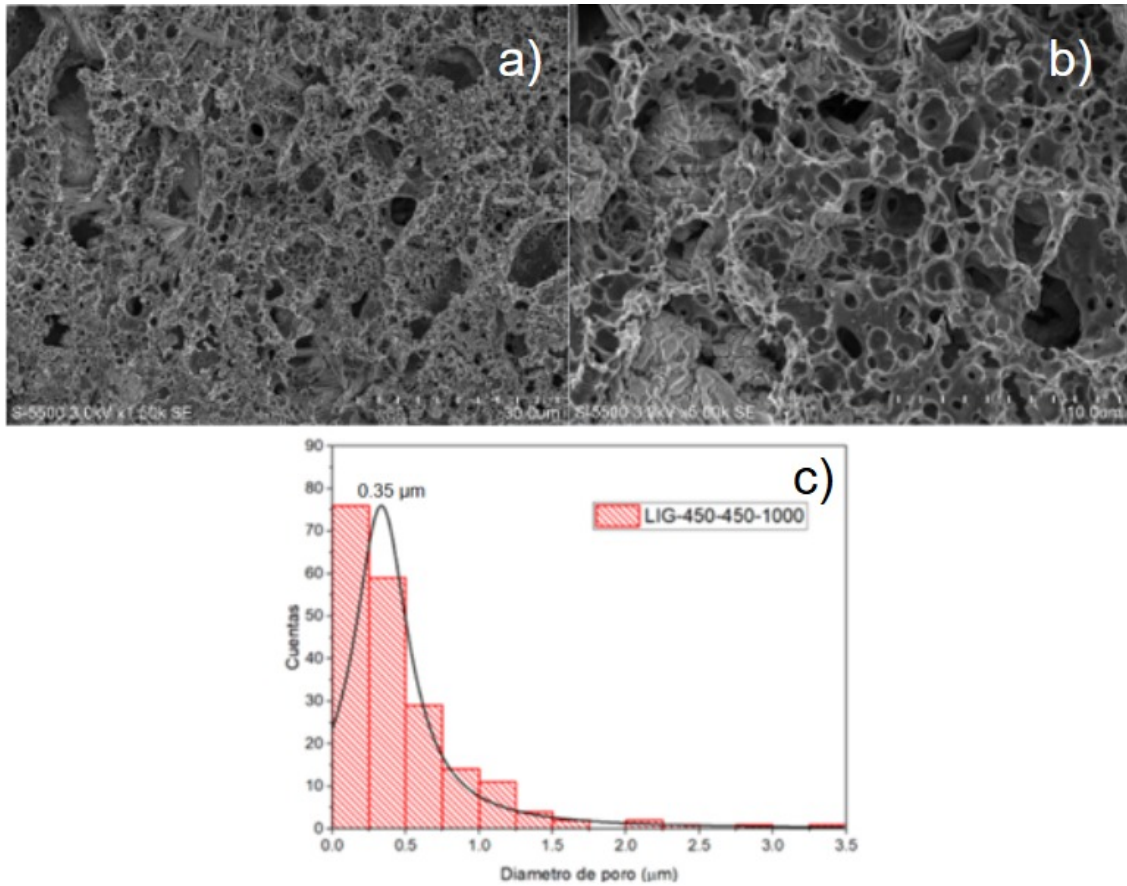


Figura 42: a), b) Imagen obtenida con un SEM de la lignina irradiada con una longitud de onda de 450 nm, y c) Histograma con el tamaño de poro observado en las micrografías SEM.

Al realizar un acercamiento a los poros de la muestra LIG-450-450-1000 (ver Figura 42a y b), se observa que la porosidad se extiende por toda la superficie. Los poros grandes presentan poros más pequeños en sus paredes, y se extiende hacia el interior del material. De acuerdo al histograma (Figura 42c), el tamaño promedio de los poros que se logró medir es de $0.3 \mu\text{m}$.

En resumen, los resultados obtenidos en lignina con el láser 450 nm indican que se obtiene porosidad en el carbón y esto promueve el incremento en la densidad de defectos detectados en el material.

Capítulo 7

Conclusiones

La carbonización láser implementada en presencia de aire y utilizando distintas longitudes de onda, nos permitió estudiar el comportamiento de los distintos compuestos lignocelulósicos.

En este trabajo se demostró la importancia de la longitud de onda en la carbonización láser y como ella influye en las características del carbón obtenido para darle la estructura general al carbón. Por otro lado, la variación de los parámetros de irradiancia y/o velocidad de barrido producen un segundo tratamiento que puede verse como un tratamiento térmico que mejorar o afecta la estructura del carbón final.

En el caso particular de la celulosa, se observó que la carbonización láser en un ambiente de aire, no es posible conseguirla utilizando radiación UV o IR, incluso no funcionaron los tratamientos láser muy intensos. Sin embargo, al cambiar la longitud de onda a luz azul, y utilizando irradiancias altas, se consiguió carbonizar la celulosa obteniendo una mezcla entre óxido de grafeno reducido y carbon grafitico. Esto se atribuye a que la longitud de onda emitida por el láser se absorbió parcialmente por la cadena polimérica de la celulosa rompiendola en segmentos más pequeños y promoviendo la carbonización. Es importante resaltar que la carbonización de la celulosa solo se consiguió al utilizar luz azul y altas irradiancias.

En el caso de la lignina se demostró que tanto la radiación UV, como la visible (azul) y la IR promueven la carbonización láser en un ambiente de aire. Es importante señalar que los carbones producidos presentan diferencias significativas que se atribuyen directamente a la longitud de onda utilizada. En el caso de la radiación UV el tipo de carbón obtenido es bastante compacto lo que lo aleja de un carbón poroso y se asemeja más a un óxido de grafeno reducido, donde la densidad de defectos puede controlarse con los parámetros de irradiancia y velocidad de barrido.

Por otro lado, la carbonización láser de lignina utilizando un láser visible (azul) promueve la obtención de un carbón amorfo con microporos, mesoporos y macroporos. Siendo un carbon con baja conductividad y una estructura desordenada.

Finalmete, la lignina carbonizada con una longitud de onda en el IR (pulsado), presenta carbones más amorfos que se pueden traducir en grafenos con una alta

densidad de defectos o nanocarbones. Esta longitud de onda no solo promueve la carbonización, si no también la síntesis de nanoagujas que crecen teniendo como base el carbón obtenido. Los parametros de irradiancia y velocidad de barrido pueden promover el cremimiento de las nanoagujas o inhibirlo. Cabe resaltar que el carbón presenta porosidad que incluye macroporos, microporos y mesoporos.

En definitiva, en lignina la radiación UV influye más en la formación de una estructura de carbón ordenado, mientras que la radiación visible es la que más impacta en la generación de una alta densidad de poros. Estos hallazgos subrayan la importancia de seleccionar la longitud de onda adecuada para optimizar las propiedades deseadas en términos de estructura o porosidad.

Con estos resultados podemos concluir que este trabajo de investigación logró cumplir los objetivos propuestos al comparar los efectos de la radiación infrarroja (IR), ultravioleta (UV) y visible (azul) en la carbonización inducida por láser de lignina y celulosa. Además, se validó la hipótesis que indica que la longitud de onda de la radiación láser influye significativamente en las propiedades del carbón resultante.

Con esta información es posible optimizar sistemas basados en energía solar, como son los hornos solares. El diseño de este tipo de hornos, promueve la interacción de la radiación solar con una aportación de las distintas longitudes de onda que lleguen al reactor y la irradiancia alcanzada.

Capítulo 8

Trabajo futuro

El trabajo futuro se dirige a la optimización de los hornos solares que pueden producir actualmente carbones dentro de un concentrador solar, pero que no tienen un control del tipo de estructura que se obtendrá.

En esa dirección es posible realizar propuestas que van dirigidas al uso de filtros o vidrio de color que limite el paso de ciertas longitudes de onda para poder tener una producción de carbones más controlados.

Para cerrar este trabajo es importante mencionar que aunque distintas radiaciones promueven la carbonización láser dependerá de las características del compuesto a carbonizar que longitudes de onda promuevan carbones con las características de interés.

Referencias

- Agarwal, U. P., & Ralph, S. A. (1997). FT-Raman Spectroscopy of Wood: Identifying Contributions of Lignin and Carbohydrate Polymers in the Spectrum of Black Spruce (*Picea Mariana*). *Applied Spectroscopy*, 51(11), 1648-1655. <https://doi.org/10.1366/0003702971939316>
- Amdani, R. Z., Ossler, F., & Brackmann, C. (2020). Raman spectroscopy for characterizing porous carbon. *Optical Sensors and Sensing Congress*. <https://doi.org/10.1364/lacsea.2020.lth4f.3>
- ATR – Theory and applications. (s. f.-b). Caltech. Recuperado 25 de junio de 2024, de <https://mmrc.caltech.edu/FTIR/Literature/ATR/Intro%20to%20ATR.pdf>
- Ayala-Cortés, A., Lobato-Peralta, D. R., Arreola-Ramos, C. E., Martínez-Casillas, D., Pacheco-Catalán, D. E., Cuentas-Gallegos, A. K., Arancibia-Bulnes, C. A., & Villafán-Vidales, H. I. (2019). Exploring the influence of solar pyrolysis operation parameters on characteristics of carbon materials. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 140, 290-298. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.04.006>
- Bhaskar, T., Bhavya, B., Singh, R., Naik, D. V., Kumar, A., & Goyal, H. B. (2011). Thermochemical Conversion of Biomass to Biofuels. En Elsevier eBooks (pp. 51-77). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-385099-7.00003-6>
- Boeriu, C. G., Bravo, D., Gosselink, R. J., & Van Dam, J. E. (2004). Characterisation of structure-dependent functional properties of lignin with infrared spectroscopy. *Industrial Crops And Products*, 20(2), 205-218. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2004.04.022>
- Bridgwater, A. V. (2012). Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, 38, 68-94. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>
- Bürgi, T. (2011). Attenuated total reflection infrared (ATR-IR) spectroscopy, modulation excitation spectroscopy (MES), and vibrational circular dichroism (VCD). En Elsevier eBooks (pp. 115-144). <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-53558-0.00005-9>
- Chatterjee, S., & Saito, T. (2015). Lignin-Derived Advanced Carbon materials. *ChemSusChem*, 8(23), 3941-3958. <https://doi.org/10.1002/cssc.201500692>

- Choudhury, A. R. (2015). Instrumental colourant formulation. En Elsevier eBooks (pp. 117-173). <https://doi.org/10.1533/9781782423881.117>
- De Gelder, J., De Gussem, K., Vandenabeele, P., & Moëns, L. (2007). Reference database of Raman spectra of biological molecules. *Journal Of Raman Spectroscopy*, 38(9), 1133-1147. <https://doi.org/10.1002/jrs.1734>
- De Oliveira Arnoldi Pellegrini, V., Sepulchro, A. G. V., & Polikarpov, I. (2020). Enzymes for lignocellulosic biomass polysaccharide valorization and production of nanomaterials. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 26, 100397. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2020.100397>
- Devi, M., Madan, C., Halder, A., & Sharma, S. (2022). Laser-derived porous carbon as a metal-free electrocatalyst for oxygen evolution reaction. *Carbon Trends*, 9, 100221. <https://doi.org/10.1016/j.cartre.2022.100221>
- Devi, M., Wang, H., Moon, S., Sharma, S., & Strauß, V. (2023). Laser-Carbonization – a powerful tool for Micro-Fabrication of patterned electronic carbons. *Advanced Materials*, 35(38). <https://doi.org/10.1002/adma.202211054>
- Dresselhaus, M. S., Jorio, A., Hofmann, M., Dresselhaus, G., & Saito, R. (2010). Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy. *Nano Letters*, 10(3), 751-758. <https://doi.org/10.1021/nl904286r>
- Dumanlı, A. G., Windle, A. H. (2012). Carbon fibers from cellulosic precursors: a review. *Journal Of Materials Science*, 47(10), 4236-4250. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-6081-8>
- Everett, D. H. (1972). Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. *Pure and Applied Chemistry*, 31(4), 577-638. <https://doi.org/10.1351/pac197231040577>
- Fan, Q., Song, C., & Fu, P. (2024). Advances in the Improvement of the Quality and Efficiency of Biomass-Derived Porous Carbon: A Comprehensive Review on Synthesis Strategies and Heteroatom Doping Effects. *Journal Of Cleaner Production*, 452, 142169. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.142169>
- Ferrari, A. C., & Robertson, J. (2000). Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review. B, Condensed Matter*, 61(20), 14095-14107. <https://doi.org/10.1103/physrevb.61.14095>
- Gañán, P., Zuluaga, R., Castro, C., Restrepo-Osorio, A., Velásquez Cock, J., Osorio, M., Montoya, Úrsula, Vélez, L., Álvarez, C., Correa, C., & Molina, C. (2017). Celulosa: un polímero de siempre con mucho futuro. *Revista Colombiana De Materiales*, (11), 1–4. <https://doi.org/10.17533/udea.rcm.328779>
- Ghaffar, S. H., & Fan, M. (2013). Structural analysis for lignin characteristics in biomass straw. *Biomass and Bioenergy*, 57, 264–279. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013>

- Hady, D., Susanti, R. F., & Arie, A. A. (2020). Preparation of Activated Carbons Originated from Orange Peel Waste by Subcritical H₂O Activation Method. *IOP Conference Series Materials Science And Engineering*, 742(1), 012047. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/742/1/012047>
- Huang, F., Zhou, S., Yan, Z., Wang, S., Zhang, H., Wang, S., & Zhou, S. (2023). Laser carbonization of lignin-based fiber membranes with heating treatment for flexible supercapacitors. *Applied Surface Science*, 619, 156757. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.156757>
- Ibrahim, H. A. (2020). Introductory chapter: Pyrolysis. En IntechOpen eBooks. <https://doi.org/10.5772/intechopen.90366>
- Kiciński, W., Szala, M., & Bystrzejewski, M. (2014). Sulfur-doped porous carbons: Synthesis and applications. *Carbon*, 68, 1-32. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.11.004>
- Klepel, O., & Danneberg, N. (2020). Porous Carbon Monoliths Made from Cellulose and Starch. *C*, 6(2), 32. <https://doi.org/10.3390/c6020032>
- Kumar, S., Sharma, A., Gautam, D., & Hooda, S. (2021). Characterization of Mesoporous Materials. En *Engineering materials* (pp. 175-204). https://doi.org/10.1007/978-3-030-85397-6_6
- Kyotani, T. (2003). Porous carbon. En Elsevier eBooks (pp. 109-127). <https://doi.org/10.1016/b978-008044163-4/50007-3>
- Lee, C., Jeong, S., Kwon, Y., Lee, J., Cho, S., & Shin, B. S. (2022). Fabrication of laser-induced graphene-based multifunctional sensing platform for sweat ion and human motion monitoring. *Sensors and Actuators A-physical*, 334, 113320. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2021.113320>
- Lević, S. (2019). Working Conditions in the Laboratory for Raman Microscopy. En Ubiquity Press eBooks (pp. 151-159). <https://doi.org/10.5334/bbj.j>
- Lewoyehu, M. (2021). Comprehensive review on synthesis and application of activated carbon from agricultural residues for the remediation of venomous pollutants in wastewater. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 159, 105279. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105279>
- Li, B. (2020). Progress on Synthesis and Applications of Porous Carbon Materials. *International Journal Of Electrochemical Science*, 15(2), 1363-1377. <https://doi.org/10.20964/2020.02.04>
- Li, W., Wang, G., Zhang, W., Li, J., Zhang, C., & Si, C. (2023). Lignin-derived 0–3 dimensional carbon materials: Synthesis, configurations and applications. *Industrial Crops And Products*, 204, 117342. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.117342>
- Li, Z., Deng, L., Kinloch, I. A., & Young, R. J. (2023). Raman spectroscopy of carbon materials and their composites: Graphene, nanotubes and fibres. *Progress In Materials Science/Progress In Materials Science*, 135, 101089. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2023.101089>

- Lédé, J., Blanchard, F., & Boutin, O. (2002). Radiant flash pyrolysis of cellulose pellets: products and mechanisms involved in transient and steady state conditions. *Fuel*, 81(10), 1269-1279. [https://doi.org/10.1016/s0016-2361\(02\)00039-x](https://doi.org/10.1016/s0016-2361(02)00039-x)
- Lobato-Peralta, D. R., Ayala-Cortés, A., Longoria, A., Pacheco-Catalán, D. E., Okoye, P. U., Villafán-Vidales, H. I., Arancibia-Bulnes, C. A., & Cuentas-Gallegos, A. K. (2022). Activated carbons obtained by environmentally friendly activation using solar energy for their use in neutral electrolyte supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, 52, 104888. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.104888>
- Mahmood, F., Zhang, C., Xie, Y., Stalla, D., Lin, J., & Chen, W. (2019). Transforming lignin into porous graphene VIA direct laser writing for solid-state supercapacitors. *RSC Advances*, 9(39), 22713-22720. <https://doi.org/10.1039/c9ra04073k>
- Moon, R. J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., & Youngblood, J. (2011). Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews*, 40(7), 3941. <https://doi.org/10.1039/c0cs00108b>
- Mudassir, M., Kousar, S., Ehsan, M. A., Usama, M., Sattar, U., Aleem, M., Naheed, I., Saeed, O. B., Ahmad, M., Akbar, H. F., Din, M. A. U., Ansari, T. M., Zhang, H., & Hussain, I. (2023). Emulsion-derived porous carbon-based materials for energy and environmental applications. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 185, 113594. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113594>
- Nalwa, H. S. (2001). *Handbook of Thin Films, Five-Volume Set*. Academic Press.
- Nemanich, R. J., Solin, S. A., & Gérard, D. (1977). Raman scattering from intercalated donor compounds of graphite. *Physical Review B*, 16(6), 2965-2972. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.16.2965>
- Ni, M., Zhou, L., Liu, Y., & Ni, R. (2023a). Advances in the synthesis and applications of porous carbon materials. *Frontiers In Chemistry*, 11. <https://doi.org/10.3389/fchem.2023.1205280>
- Paredes, J., Martinez-Alonso, A., & Tascon, J. (2003). Application of scanning tunneling and atomic force microscopes to the characterization of microporous and mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 65(2-3), 93-126. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2003.07.001>
- Paschotta R. (2005), article on "Pulsed Lasers" in the RP Photonics Encyclopedia, retrieved 2024-09-10, <https://doi.org/10.61835/uck>
- Paschotta R. (2005b), article on "Continuous-wave Operation" in the RP Photonics Encyclopedia, retrieved 2024-09-10, <https://doi.org/10.61835/n8h>
- Pavlenko, B. B., H, S. K., Żółtowska, S., Haruna, A. B., Zahid, M., Mansurov, Z., Supiyeva, Z., Galal, A., Ozoemena, K. I., Abbas, Q., & Jesionowski, T. (2022b). A comprehensive review of template-assisted porous carbons: Modern preparation methods and advanced applications. *Materials Science And Engineering: R: Reports*, 149, 100682. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2022.100682>

- Perfil de mercado del carbón. (2014). En www.economia.gob.mx. Secretaría de economía. Recuperado 17 de febrero de 2024, de https://www.economia.gob.mx/files/comunidad_negocios/industria_comercio/informacionSectorial/minero/pm_carbon_2014.pdf
- Pimukova, E. (2024). espectro de luz visible, infrarrojo y ultravioleta. longitud de onda de la luz espectro de color electromagnético visible para el ojo humano. diagrama de gradiente ilustración vectorial educativa sobre fondo blanco. Vecteezy. <https://es.vecteezy.com/arte-vectorial/7695531-espectro-de-luz-visible-infrarrojo-y-luz-ultravioleta-longitud-de-onda-electromagnetico-visible-color-espectro-para-ojo-humano-diagrama-degradado-educativo-vector-ilustracion-sobre-fondo-blanco>
- Poursorkhabi, V., Abdelwahab, M. A., Misra, M., Khalil, H., Gharabaghi, B., & Mohanty, A. K. (2020). Processing, Carbonization, and Characterization of Lignin Based Electrospun Carbon Fibers: A Review. *Frontiers In Energy Research*, 8. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.00208>
- Priya, D. S., Kennedy, L. J., & Anand, G. T. (2023). Emerging Trends in Biomass-derived Porous Carbon Materials for Energy Storage Application: A Critical review. *Materials Today Sustainability*, 21, 100320. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2023.100320>
- Rehman, A., Nazir, G., Heo, K., Hussain, S., Ikram, M., Akhter, Z., Algaradah, M. M., Mahmood, Q., & Fouda, A. M. (2024). A focused review on lignocellulosic biomass-derived porous carbons for effective pharmaceuticals removal: Current trends, challenges and future prospects. *Separation And Purification Technology*, 330, 125356. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125356>
- Rodrigues, T., Barcellos, D. C., & Braghini, A. (2023). State of the art on development and improvement of slow carbonization kilns for charcoal production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 176, 106257. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2023.106257>
- Ruello, J. L. A., Mengesha, D. N., Choi, Y., Baye, A. F., & Kim, H. (2024). Laser-cum-KOH activation allows interfacial engineering of cardboard-derived carbon, tunable ionic states, and universal dye adsorption. *Chemosphere*, 347, 140732. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.140732>
- Sadezky, A., Muckenhuber, H., Grothe, H., Nießner, R., & Pöschl, U. (2005). Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. *Carbon*, 43(8), 1731-1742. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.02.018>
- Saito, R., Hofmann, M., Dresselhaus, G., Jório, A., & Dresselhaus, M. S. (2011). Raman Spectroscopy of graphene and carbon nanotubes. *Advances in Physics*, 60(3), 413-550. <https://doi.org/10.1080/00018732.2011.582251>
- Sam, D. K., Li, H., Xu, Y., & Cao, Y. (2024). Porous Carbon Fabrication Techniques: A review. *Journal Of Industrial And Engineering Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2024.01.044>

- Shao, J., Wang, J., Yu, Q., Yang, F., Demir, M., Altıncı, O. C., Umay, A., Wang, L., & Hu, X. (2024). Unlocking the potential of n-doped porous carbon: facile synthesis and superior CO₂ adsorption performance. *Separation and Purification Technology*, 333, 125891. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125891>
- Sharma, M., Easha, P., Tapasvi, G., & Rawat, R. (2020). Nanomaterials in biomedical diagnosis. En *Elsevier eBooks* (pp. 57-83). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-817923-9.00002-x>
- Shen, Y. (2022). Preparation of renewable porous carbons for CO₂ capture – A review. *Fuel Processing Technology*, 236, 107437. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107437>
- Silva, S., Carey, J., Khan, R., Gerstner, E., & Anguita, J. (2002). Amorphous carbon thin films. En *Elsevier eBooks* (pp. 403-506). <https://doi.org/10.1016/b978-012512908-4/50059-x>
- Spreafico, C., Russo, D., & Degl’Innocenti, R. (2021). Laser pyrolysis in papers and patents. *Journal of Intelligent Manufacturing*, 33(2), 353-385. <https://doi.org/10.1007/s10845-021-01809-9>
- Suhas, S., Gupta, V. K., Carrott, P., Singh, R., Chaudhary, M., & Kushwaha, S. (2016). Cellulose: A review as natural, modified and activated carbon adsorbent. *Bioresource Technology*, 216, 1066-1076. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.05.106>
- Torrent, J., & Barrón, V. (2015). Diffuse Reflectance Spectroscopy. En *Soil Science Society of America book series* (pp. 367-385). <https://doi.org/10.2136/sssabookser5.5.c13>
- Wang, L., Wang, T., Hao, R., & Wang, Y. (2023). Synthesis and applications of biomass-derived porous carbon materials in energy utilization and environmental remediation. *Chemosphere*, 339, 139635. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139635>
- Wang, N., Bo, X., & Zhou, M. (2021). Laser conversion of biomass into porous carbon composite under ambient condition for PH-Universal Electrochemical Hydrogen Evolution Reaction. *Journal of Colloid and Interface Science*, 604, 885-893. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.07.057>
- Wiley, J. H., & Atalla, R. H. (1987). Band assignments in the Raman spectra of celluloses. *Carbohydrate Research*, 160, 113-129. [https://doi.org/10.1016/0008-6215\(87\)80306-3](https://doi.org/10.1016/0008-6215(87)80306-3)
- Wu, T., Lu, C., Sun, T., & Li, Y. (2022). Study on Raman multi-peak fitting and structure quantitative analysis of PAN-based carbon fibers. *Journal Of Materials Science*, 57(32), 15385-15412. <https://doi.org/10.1007/s10853-022-07589-8>
- Ye, R., Chyan, Y., Zhang, J., Li, Y., Han, X., Kittrell, C., & Tour, J. M. (2017). Laser-Induced graphene formation on wood. *Advanced Materials*, 29(37), 1702211. <https://doi.org/10.1002/adma.201702211>

- Yuxiang Lu. (2016). Electron microscopy characterization of the pore system in gas shale [Disertación de maestría, The University of Sydney]. <https://core.ac.uk/download/pdf/212687731.pdf>
- Zhang, C., Hartlaub, S., Petrović, I., & Yilmaz, B. (2022). Raman Spectroscopy Characterization of Amorphous Coke Generated in Industrial Processes. *ACS Omega*, 7(3), 2565-2570. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c03456>
- Zhang, X. (2021). Visualizing lignin quantitatively in plant cell walls by micro-Raman spectroscopy. *RSC Advances*, 11(22), 13124-13129. <https://doi.org/10.1039/d1ra01825f>
- Zhong, D., Chang, Z., Zeng, K., Li, J., Qiu, Y., Lü, Q., Flamant, G., Yang, H., & Chen, H. (2022). Solar Pyrolysis of Biomass - Part I: Volatile Evolution Mechanism. *Energy Conversion and Management*, 267, 115951. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115951>
- Zhong, D., Chang, Z., Zeng, K., Li, J., Qiu, Y., Lü, Q., Flamant, G., Yang, H., & Chen, H. (2023). Solar Pyrolysis of Biomass - Part II: The Physicochemical Structure Evolution of Char. *Fuel*, 333, 126474. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126474>