



TECNOLÓGICO DE ESTUDIOS SUPERIORES DE COACALCO

Unidad de Estudios de Posgrado e Investigación

MAESTRÍA EN SISTEMAS AMBIENTALES

T É S I S

OBTENCIÓN DE NANO-HÍBRIDOS BASADOS EN
FITONANOPARTÍCULAS Y NANOESTRUCTURAS
BASE CARBONO PARA SU USO EN LA REMEDIACIÓN
DE SUELOS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN SISTEMAS AMBIENTALES

PRESENTA:

JOSÉ ROBERTO PÉREZ TORRES

MATRÍCULA: **102220078**

DIRECTOR(A) DE TESIS:

DRA. CECILIA MERCADO ZÚÑIGA

COACALCO DE BERRIOZÁBAL, MÉXICO, DICIEMBRE, 2024

RESUMEN

La nanotecnología es una ciencia multidisciplinaria que estudia y manipula materiales a escala nanométrica, donde las propiedades físicas, químicas y biológicas se alteran significativamente. Esta disciplina ha revolucionado áreas como la medicina, la energía y los materiales avanzados, permitiendo el diseño de estructuras funcionales con alta precisión. Dentro de este campo, los nanohíbridos emergen como materiales compuestos que combinan propiedades de componentes orgánicos e inorgánicos, ofreciendo características únicas como alta resistencia, biocompatibilidad y multifuncionalidad. Estos materiales tienen aplicaciones en sensores, catálisis, almacenamiento de energía y sistemas de administración de fármacos, posicionándose como soluciones innovadoras frente a desafíos tecnológicos y ambientales. La integración sostenible de los nanohíbridos, a menudo mediante síntesis verde, resalta su potencial en un desarrollo responsable y eficiente. En el presente trabajo se realizó la síntesis para la obtención de nanohíbridos utilizando nanopartículas metálicas mediante síntesis verde y nanotubos de carbono y óxido de grafeno. Las nanopartículas metálicas utilizadas fueron cobre, oro y plata las cuales fueron sintetizadas con estabilizadores orgánicos tales como cáscara de naranja, cáscara de plátano y hueso de aguacate. De igual forma se realizó la síntesis de nanotubos de carbono y óxido de grafeno. Para la obtención de nanohíbridos, se sintetizó el óxido de grafeno con las nanopartículas metálicas, así como los nanotubos de carbono de igual forma. Se caracterizó mediante las técnicas de Raman, en donde se observa la presencia de nanotubos de carbono y óxido de grafeno, espectroscopia Ultravioleta/visible (UV-Vis) de las nanopartículas metálicas con nanotubos de carbono y óxido de grafeno en la cual se determina la presencia de nanohíbridos con nanopartículas de oro y nanotubos de carbono y microscopía electrónica de barrido (MEB) la cual solo se realizó en las nanopartículas de oro con extracto de aguacate y nanotubos de carbono en donde se confirma la presencia de ambos materiales.

ABSTRACT

Nanotechnology is a multidisciplinary science that studies and manipulates materials at the nanoscale, where physical, chemical, and biological properties are significantly altered. This discipline has revolutionized fields such as medicine, energy, and advanced materials, enabling the design of functional structures with high precision. Within this realm, nanohybrids emerge as composite materials combining the properties of organic and inorganic components, offering unique characteristics such as high strength, biocompatibility, and multifunctionality. These materials find applications in sensors, catalysis, energy storage, and drug delivery systems, positioning themselves as innovative solutions to technological and environmental challenges. In this work, nanohybrids were synthesized using metallic nanoparticles obtained through green synthesis, as well as carbon nanotubes and graphene oxide. The metallic nanoparticles used included copper, gold, and silver, synthesized with organic stabilizers such as orange peel, banana peel, and avocado seed. Additionally, carbon nanotubes and graphene oxide were synthesized. To form nanohybrids, graphene oxide was combined with metallic nanoparticles, and similarly, carbon nanotubes were hybridized. Characterization techniques included Raman spectroscopy, confirming the presence of carbon nanotubes and graphene oxide; UV-Vis spectroscopy, which demonstrated the formation of nanohybrids with gold nanoparticles and carbon nanotubes; and scanning electron microscopy (SEM), performed on gold nanoparticles synthesized with avocado extract and carbon nanotubes, confirming the presence of both materials.

ÍNDICE

RESUMEN	2
ABSTRACT	3
AGRADECIMIENTOS	8
INTRODUCCIÓN	9
OBJETIVOS	10
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	11
JUSTIFICACIÓN	12
MARCO TEÓRICO	13
Nanotecnología	13
Tratamiento de suelos	13
Síntesis verde	14
Compuestos base carbono	16
<i>Nanotubos de carbono</i>	16
<i>Funcionalización</i>	17
<i>Óxido de grafeno</i>	18
Nanohíbridos	19
Tipos de obtención de nanohíbridos (síntesis)	20
ESTADO DEL ARTE	22
Aplicaciones de Nanohíbridos	22
METODOLOGÍA	24
COMPUESTOS BASE CARBONO	25
Elaboración de nanotubos de carbono (NTC)	25
Elaboración de óxido de grafeno (OG)	27
Funcionalización de NTC	28
SÍNTESIS	29
MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN	30
Raman	30
<i>Efecto Raman: consideraciones teóricas</i>	30
<i>Polarizabilidad molecular</i>	31
<i>Dispersión Rayleigh</i>	32
<i>Dispersión Raman</i>	33

<i>Características de un espectro Raman</i>	33
<i>Información obtenida a partir de un espectro Raman</i>	34
<i>Posición o frecuencias características</i>	34
<i>Desplazamiento de los picos Raman</i>	34
<i>Polarización del pico Raman</i>	34
<i>Anchura de los picos</i>	35
<i>Intensidad de los picos</i>	35
<i>Espectro Raman de fases condensadas</i>	35
<i>Análisis de muestras que son mezclas de materiales</i>	36
<i>Ventajas de la espectroscopia Raman</i>	37
<i>Instrumentación</i>	38
<i>Tipos de láser empleados</i>	38
<i>Sección óptica</i>	38
<i>Espectrómetro</i>	39
<i>Detector CCD</i>	39
<i>Sistema informático</i>	39
<i>Problemas inherentes en la captura de un espectro Raman</i>	39
Espectroscopía ultravioleta/visible (UV-Vis)	40
<i>Naturaleza de la radiación</i>	41
<i>Espectroscopia de Ultravioleta-Visible</i>	42
<i>Transiciones que involucran electrones d y f</i>	43
<i>Transiciones que involucran electrones π, σ y n</i>	45
<i>Transiciones que involucran electrones de transferencia de carga</i>	46
<i>Aplicaciones</i>	46
<i>Análisis cuantitativo</i>	46
<i>Absorción de metales pesados</i>	47
<i>Fotocatálisis</i>	48
<i>Cálculo de energía de banda prohibida</i>	48
Microscopia electrónica de barrido	50
<i>Modalidades y Técnicas acopladas en Microscopía Electrónica de Barrido</i>	51
<i>Haz de iones focalizado (FIB)</i>	54
<i>Microscopio electrónico de barrido de doble haz (Dual Beam)</i>	54
<i>Aplicaciones del Microscopio electrónico de barrido de doble haz</i>	54

Microscopia electrónica de transmisión	55
<i>Técnicas en Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)</i>	56
<i>Determinación de tamaño de partícula</i>	59
<i>Microscopia electrónica de alta resolución (HRTEM)</i>	60
RESULTADOS	62
Caracterización Raman	62
Nanotubos de carbono (NTC)	63
Oxido de grafeno (OG)	64
Caracterización UV-Vis	65
<i>Nano híbridos con NTC</i>	66
<i>Nano híbridos con OG</i>	69
Caracterización de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	72
CONCLUSIÓN	78
REFERENCIAS	79

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Campos de la nanotecnología (Drexler,1986)	13
Tabla 2 Métodos de síntesis de nanohíbridos	21
Tabla 3 Tipos de laser para Raman.....	38
Tabla 4 Longitud de onda de los diferentes tipos de radiación	42
Tabla 5 Propiedades de los catalizadores estudiados por UV-Vis.....	44
Tabla 6 Especies absorbentes que contienen π , σ y n	45
Tabla 7 Ejemplos de adsorbentes empleados en la remoción de metales pesados	47
Tabla 8 Brecha de banda prohibida (Band Gap) de óxidos de metales de transición	49
Tabla 9 Acrónimos en inglés, nombre en inglés y español, de las modalidades y técnicas acopladas en microscopia electrónica de barrido	52
Tabla 10 Acrónimos en inglés, nombre en inglés y español de las técnicas utilizadas en microscopia electrónica de transmisión	56
Tabla 11 EDS nanopartículas de oro y nanotubos de carbono	77

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Diagrama de flujo de procedimiento de síntesis	24
Figura 2 Solución Tolueno-Ferroceno.....	25
Figura 3 Producción de nanotubos de carbono.....	25
Figura 4 Temperatura y muestra nebulizada.....	26
Figura 5 Obtención y recolección de nanotubos de carbono	26
Figura 6 Nanotubos obtenidos.....	26
Figura 7 Solución grafito-ácido sulfúrico	27
Figura 8 Oxido de grafeno obtenido.....	27
Figura 9 Funcionalización de nanotubos	28
Figura 10 Solución OG con precursor y extracto	29
Figura 11 Solución NTC con precursor y extracto.....	29
Figura 12 Componentes del campo eléctrico y magnético del plano de radiación electromagnética polarizada.....	41
Figura 13 Señales que se desprenden en la interacción haz de electrones con la muestra (Elaboración propia basado en (Pichardo, 2014))	51
Figura 14 Señales que se desprenden en la interacción electrón-materia (Elaboración propia basado en (Pichardo, 2014)).....	56
Figura 15 Microscopio Raman Confocal Thermo Scientific™ DXR™ 2.....	62
Figura 16 Grafica Raman de NTC	63
Figura 17 Grafica Raman de OG.....	64
Figura 18 Cary Series UV-Vis-NIR Spectrophotometer de marca Agilent Technologies.....	65
Figura 19 Grafica UV-Vis de oro con NTC	66
Figura 20 Grafica UV-Vis de plata con NTC	67
Figura 21 Grafica UV-Vis de cobre con NTC	68
Figura 22 Grafica UV-Vis de plata con OG.....	69
Figura 23 Grafica UV-Vis de oro con OG.....	70
Figura 24 Grafica UV-Vis de cobre con OG.....	71
Figura 25 Nova Nanolab, Microscopio Electrónico de Barrido (MEB).....	72
Figura 26 Microscopia Electrónica de Barrido de Nanopartículas de oro 20kV	73
Figura 27 Microscopia Electrónica de Barrido de Nanopartículas de oro 25kV.....	74
Figura 28 Microscopia Electrónica de Barrido de Nanopartículas de oro 25kV-II	75
Figura 29 EDS Nanopartículas de oro con nanotubos de carbono	76
Figura 30 Grafica EDS nanopartículas de oro y nanotubos de carbono	77

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a la Dra. Cecilia Mercado Zúñiga por su enriquecedora guía en el desarrollo del presente trabajo y por todo el apoyo durante el proceso del posgrado. Mi admiración y respeto más altos por su profesionalismo e incansable soporte y paciencia que culminó en la investigación que aquí se plantea.

También quiero agradecer al Maestro Alexis Galván Rojas cuyo trabajo de colaboración fue crucial para llevar la presente a conclusión. Su esfuerzo y dedicación fueron parte fundamental, además de gran motivación para concluir el posgrado.

A mis compañeros de posgrado por compartir el tiempo, la dedicación y el esfuerzo para nuestros estudios; Mario, Ricardo e Isaac. Y aprovecho para agradecer a Leopoldo cuya guía y motivación se hicieron presentes.

A mi madre, donde quiera que estes, comparto este logro contigo el cual no hubiera sido posible sin la educación que me diste.

Y finalmente quiero agradecer al Consejo Mexiquense de Ciencia y Tecnología cuyo auspicio permitió el desarrollo de este trabajo.

INTRODUCCIÓN

La nanotecnología, una de las disciplinas científicas más innovadoras del siglo XXI, explora y manipula la materia a escala nanométrica, donde las propiedades físicas, químicas y biológicas de los materiales presentan características únicas. Este enfoque ha permitido desarrollar materiales avanzados con aplicaciones revolucionarias en áreas como la medicina, la energía, la electrónica y la sostenibilidad ambiental. Entre estos desarrollos destacan los nanohíbridos, que combinan componentes orgánicos e inorgánicos para aprovechar lo mejor de ambos mundos, ofreciendo propiedades multifuncionales como alta resistencia, reactividad química específica y estabilidad térmica.

En este contexto, la síntesis verde surge como una alternativa sostenible frente a los métodos tradicionales de fabricación de nanomateriales, que suelen involucrar químicos tóxicos y altos consumos energéticos. La síntesis verde emplea reactivos no tóxicos, fuentes renovables y condiciones de reacción suaves, promoviendo la sostenibilidad y reduciendo el impacto ambiental. En la creación de nanohíbridos, esta metodología permite integrar componentes biocompatibles y sostenibles sin comprometer el rendimiento, lo que resulta crucial para aplicaciones en biomedicina, descontaminación ambiental y energías renovables.

La intersección de la nanotecnología, la síntesis verde y los nanohíbridos no solo abre puertas a soluciones innovadoras en múltiples sectores, sino que también representa un compromiso con el desarrollo tecnológico responsable y sostenible para enfrentar los desafíos globales actuales.

OBJETIVOS

General

- Desarrollar nanoestructuras conformadas por nanoestructuras base carbono y nanopartículas metálicas, obtenidas por bioreducción utilizando diferentes estabilizadores.

Particulares

- Obtener y caracterizar nanoestructuras base carbono que se servirán como material base.
- Implementar la bioreducción como metodología experimental para obtener fitonanopartículas metálicas utilizando diferentes estabilizadores.
- Formar las nanoestructuras híbridas a partir de la combinación de las nanoestructuras base carbono y las fitonanopartículas.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La explotación de los recursos naturales es uno de los medios a través de los cuales el ser humano sustenta su desarrollo, como, por ejemplo, a través del cultivo de productos para alimentación. El sector agrícola es de gran importancia para el desarrollo de las comunidades, y en muchos casos las tierras de cultivo están expuestas a contaminación que puede permear en los cultivos, afectando la salud de las personas que los consumen. Lo anterior ha llevado al desarrollo de materiales basados en nanoestructuras para responder a la contaminación de suelos de cultivo y reducir el impacto de la polución en productos destinados a la alimentación. Los métodos desarrollados para la obtención de dichos nanomateriales en muchos casos son demasiado caros, impactando el costo-beneficio, lo que obstaculiza su desarrollo.

Por otro lado, los métodos para la obtención de nanomateriales destinados para la descontaminación de suelos de cultivo tienen como consecuencia la síntesis de compuestos contaminantes, lo que se contrapone al objetivo principal para el cual se crean las nanoestructuras. El presente proyecto busca hacer frente a los factores de costo y contaminación de los actuales métodos para la generación de nanoestructuras destinadas a la descontaminación de suelos de cultivo mediante el estudio, diseño, síntesis y caracterización de nano-híbridos.

JUSTIFICACIÓN

En la actualidad el uso de la nanotecnología se ha desarrollado exponencialmente en diversos sectores de la industria que atienden a diferentes aplicaciones. En el mercado internacional se pueden encontrar productos hechos a base de nanomateriales aplicados o dirigidos a sectores que van desde la medicina hasta el sector alimenticio. Sin embargo, uno de los campos más importantes a atender haciendo uso de las extraordinarias propiedades de los materiales en la escala del nanómetro, es su uso en la conservación de suelos, aguas y la calidad del aire. Considerando que, específicamente el Edo. de México participa en gran medida en el sector agrícola con la producción de plantas, tunas, maíz y otros, es de suma importancia contribuir a la mejora de este sector ya que la mayor parte de los suelos de cultivo están expuestos a contaminación. Y aunque ya se han desarrollado algunos materiales nanoestructurados, estos se han hecho a través de técnicas sofisticadas en donde el proceso de su obtención es demasiado costoso y a la vez genera subproductos que contribuyen a la contaminación del aire.

Debido a lo anterior, es de suma importancia que se generen materiales nanoestructurados que combinen las extraordinarias propiedades que ofrecen las nanoestructuras base carbono con las particulares propiedades de las nanopartículas metálicas a través de metodologías experimentales que sean amigables con el medio ambiente.

MARCO TEÓRICO

Nanotecnología

La nanotecnología es la ingeniería, ciencia y aplicación de materiales a escalas de un tamaño muy pequeño, que se encuentra en un rango de 1 a 100 nanómetros (nm). A este tamaño, sus propiedades químicas, biológicas y físicas de los materiales pueden cambiar de manera significativa comparado con un tamaño macroscópico (Drexler, 1986).

El campo que abarca la nanotecnología es bastante extenso y tiene aplicaciones en:

Tabla 1 Campos de la nanotecnología (Drexler, 1986)

Medicina	Desarrolla nanopartículas que pueden entregar fármacos directamente a las células enfermas.
Energía	Mejora la eficiencia de las celdas solares, baterías de larga duración y catalizadores para reducir la contaminación.
Materiales	Permite la creación de materiales más ligeros y resistentes (nanocompuestos), usados en aeronáutica, automóviles, ropa deportiva, etc.
Electrónica	Permite desarrollar dispositivos más pequeños y potentes, como chips y sensores con mayor capacidad de procesamiento y almacenamiento.
Medio ambiente	Se utiliza para la remediación de suelos y aguas contaminadas, filtros de agua más eficientes, y soluciones para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero.

Tratamiento de suelos

La nanotecnología tiene un papel importante en tratamiento de suelos contaminados, aportando soluciones más eficientes, selectivas y sostenibles para enfrentar la contaminación y degradación ambiental.

Las nanopartículas pueden ser utilizadas para descomponer o neutralizar contaminantes en el suelo, como metales pesados, pesticidas y productos químicos tóxicos. Por otro lado, los nanomateriales reactivos como el hierro cero Valente, es capaz de reducir contaminantes persistentes como compuestos orgánicos clorados, los cuales son difíciles de degradar por métodos convencionales.

Las nanopartículas tienen una gran relación superficie-volumen, lo que les permite emplear menores cantidades de material para obtener resultados más eficientes en comparación con tecnologías tradicionales. Los métodos de remediación basados con nanotecnología son más rápidos y pueden acceder a zonas contaminadas que están más profundas o son difíciles de alcanzar.

A diferencia de otros métodos que pueden ser invasivos y generar residuos secundarios, el uso de nanopartículas puede minimizar estos impactos. Los nanomateriales pueden diseñarse para ser selectivos, atacando solo a los contaminantes sin alterar las propiedades del suelo o afectar al ecosistema. Los nanofiltros pueden utilizarse para eliminar contaminantes de aguas subterráneas, evitando la contaminación de agua asociada al suelo.

En la agricultura, las nanopartículas se pueden usar para controlar la liberación de nutrientes en el suelo, asegurando que los fertilizantes sean absorbidos de manera más eficiente por las plantas, lo que reduce el desperdicio y la contaminación por escorrentía. Los nanofertilizantes y nanopesticidas permiten una distribución más uniforme y controlada de las sustancias químicas, reduciendo la acumulación tóxica en los suelos. La nanotecnología también tiene aplicaciones en la mejora de la estabilidad del suelo. Los nanocompuestos se pueden usar para reforzar suelos erosionados o degradados, mejorando su estructura y reduciendo la erosión por el viento o el agua.

Las ventajas que presentan los nanomateriales frente a los métodos convencionales es el costo-beneficio, mayor efectividad y adaptabilidad.

Algunos ejemplos que actualmente se utilizan para la remediación de suelos son:

Las nanopartículas de dióxido de titanio se utilizan para la degradación de contaminantes orgánicos en el suelo mediante procesos fotocatalíticos, las nanoesponjas que absorben derrames de petróleo y otros contaminantes oleosos en el suelo y el agua y los nanotubos de carbono y otros nanomateriales que pueden ser utilizados como sensores para detectar contaminantes presentes en el suelo en concentraciones muy bajas (Carrillo *et al.*, 2009).

Síntesis verde

La síntesis verde es un enfoque de producción de nanopartículas y nanomateriales que utiliza métodos ecológicos y sostenibles, disminuyendo el uso de productos químicos tóxicos y los impactos negativos sobre el medio ambiente. A diferencia de los métodos

tradicionales, que a menudo requieren el uso de sustancias peligrosas y condiciones extremas (altas temperaturas, presiones o productos químicos corrosivos), la síntesis verde emplea materiales biológicos o naturales como plantas, bacterias, hongos y algas para reducir y estabilizar las nanopartículas.

En la síntesis verde se utilizan organismos vivos o extractos biológicos como fuentes de agentes reductores y estabilizantes, lo que evita el uso de sustancias químicas nocivas. Por ejemplo, compuestos presentes en plantas, como polifenoles, proteínas o azúcares, pueden reducir los iones metálicos a nanopartículas. A diferencia de los métodos tradicionales que requieren altas temperaturas o presiones, la síntesis verde puede llevarse a cabo a temperatura ambiente o bajo condiciones ambientales benignas, reduciendo el consumo de energía. Al eliminar o reducir el uso de químicos peligrosos, la síntesis verde minimiza los residuos contaminantes generados durante la producción de nanopartículas, haciéndola más respetuosa con el medio ambiente (Garzón, 2018).

Algunos métodos y materiales que se ocupan en la síntesis verde son los extractos de plantas en donde los compuestos naturales presentes en las plantas (como flavonoides, alcaloides, taninos, etc.) se han utilizado para sintetizar nanopartículas de metales como oro, plata y cobre. Estos extractos actúan como agentes reductores que convierten los iones metálicos en nanopartículas, y también sirven como agentes estabilizantes que evitan la aglomeración de las partículas. También se utilizan microorganismos como bacterias, hongos y algas y estos pueden ser utilizados para producir nanopartículas a través de procesos bioquímicos. Los microorganismos tienen la capacidad de reducir metales a escala nanométrica y generar partículas con propiedades específicas. De igual forma, los polímeros naturales y biopolímeros tales como la quitina y el quitosano (derivados de crustáceos), así como proteínas, son empleados en la estabilización y producción de nanopartículas con menor impacto ambiental (Garzón, 2018).

Las ventajas que ofrece la síntesis verde son eficiencia energética, pues al realizarse en condiciones más suaves, disminuye el consumo energético en comparación con otros métodos de síntesis. Es amigable con el medio ambiente evitando el uso de sustancias tóxicas, reduciendo la contaminación y la generación de residuos peligrosos. Es segura y biocompatible pues los nanomateriales producidos por métodos verdes son más seguros para aplicaciones en medicina y otras áreas sensibles, ya que presentan menor toxicidad (Parveen *et al.*, 2016).

Compuestos base carbono

Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono (CNT) son nanomateriales con amplias aplicaciones que se producen a gran escala. Los CNT fueron vistos por primera vez por Sumio Iijima en 1991 y se distinguen por su estructura tubular hueca a escala nanométrica (Iijima, 1991).

Las moléculas cilíndricas de carbono presentan elevadas relaciones de aspecto (valores longitud-diámetro), normalmente superiores a 10^3 , con diámetros que van desde aproximadamente 1 nanómetro hasta decenas de nanómetros y longitudes de hasta milímetros. Esta estructura unidimensional única y sus propiedades concomitantes dotan a los nanotubos de carbono de una naturaleza especial, lo que les confiere un potencial ilimitado en aplicaciones asociadas a la nanotecnología (Ren, 2024).

Dependiendo de la cantidad de capas, los CNT pueden dividirse en nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT) o de pared múltiple (MWCNT). Tanto los SWCNT como los MWCNT son nanomateriales ampliamente utilizados en aplicaciones comerciales, especialmente en diseños de pilas de combustible (Arico *et al.*, 2005), energía fotovoltaica (Jariwala *et al.*, 2013) y biomedicina (De Volder *et al.*, 2013).

Un SWCNT puede describirse como un tubo largo formado por la envoltura de una única lámina de grafeno en un cilindro de aproximadamente 1 nanómetro de diámetro, cuyos extremos están tapados por jaulas de fullereno. Las estructuras de fullereno, con estructuras alternas de cinco hexágonos adyacentes a un pentágono, forman la superficie con la curvatura deseada para encerrar el volumen. Las paredes laterales de los nanotubos de carbono están formadas por láminas de grafeno compuestas por células hexagonales vecinas (Ren, 2024).

Los MWCNT son ensamblajes de SWCNT alineados concéntricamente con diferentes diámetros. La distancia entre conchas adyacentes es de aproximadamente 0,34 nanómetros. Los MWCNT difieren de los SWCNT no sólo en sus dimensiones, sino también en sus propiedades correspondientes. Se han desarrollado varias técnicas para producir nanotubos de carbono en cantidad considerable, con alto rendimiento y pureza, manteniendo un coste razonable. Entre las técnicas más desarrolladas figuran la descarga por arco, la ablación por láser y la deposición química en fase vapor (CVD), y la mayoría de los procesos implican costosas condiciones de vacío (Ren, 2024).

Algunas propiedades de los nanotubos son las siguientes:

- Alta conductividad térmica
- Alta conductividad eléctrica
- Elasticidad de ~18% de alargamiento hasta el fallo
- Resistencia a la tracción muy alta
- Flexibilidad
- Bajo coeficiente de expansión térmica
- Buena emisión a campos de electrones

La naturaleza única del carbono se combina con la perfección molecular de los CNT de pared simple para dotarlos de propiedades materiales extraordinarias, como una conductividad térmica y eléctrica, rigidez, resistencia y tenacidad muy elevadas. Es el único elemento de la tabla periódica que se une a sí mismo en una red extendida con la fuerza del enlace carbono-carbono. El electrón pi deslocalizado donado por cada átomo es libre de moverse por toda la estructura, en lugar de permanecer con su átomo donante, lo que da lugar a la primera molécula conocida con conductividad eléctrica de tipo metálico. Además, las vibraciones de alta frecuencia del enlace carbono-carbono ofrecen una conductividad térmica intrínseca superior incluso a la del diamante (AZoNano, 2019).

Funcionalización

La funcionalización es el proceso de añadir nuevas funciones, características, capacidades o propiedades a un material modificando la química de su superficie. Se trata de una técnica fundamental utilizada en la química, la ciencia de los materiales, la ingeniería biológica, la ingeniería textil y la nanotecnología. La funcionalización se realiza adhiriendo moléculas o nanopartículas a la superficie de un material, a veces mediante un enlace químico y otras simplemente por adsorción (es decir, lo que se intenta adherir se pega a la superficie sin formar un enlace covalente o iónico) (Aerogel.org» Functionalization, s. f.).

La funcionalización puede:

- Hacer impermeable un material que absorbe agua.
- Cambiar el color de un material.
- Convertir una superficie en antibiótica.
- Hacer sensores químicos («narices artificiales»).
- Hacer magnéticos materiales no magnéticos
- Fabricar baterías sofisticadas.

Para los CNT, la funcionalización consiste en la generación de grupos funcionales en la superficie de los CNT. Estos grupos funcionales ayudan a disminuir las fuerzas de atracción de Van der Waals de largo alcance y aumentan la interacción CNT-matriz/disolvente, dando lugar a una dispersión homogénea o a la solubilización de los CNT (Dyke & Tour, 2004), (Zhu et al., 2003).

La funcionalización aumenta la reactividad, mejora la solubilidad y proporciona una vía para la modificación química posterior de los CNT, como la adsorción de iones, la deposición de metales, las reacciones de injerto, etc. Además, los grupos funcionales también pueden servir como grupos de anclaje para unir dos elementos y derivatizarlos mediante reacciones químicas con otros grupos funcionales. Teniendo en cuenta las ventajas que ofrece la funcionalización de los CNT, se han llevado a cabo numerosos estudios de modelización para predecir las propiedades de los CNT funcionalizados, así como su impacto en otras biomoléculas (Noordadi et al., 2018) (Wolski et al., 2017).

Óxido de grafeno

El óxido de grafeno, un tipo de derivado del grafeno es un material en capas obtenido a partir del óxido de grafito. La superficie del grafeno contiene numerosos grupos funcionales que contienen oxígeno, como hidroxilos, grupos funcionales epoxi, grupos carbonilo, grupos carboxilo, etc (Wan et al., 2016). Debido a la existencia de estos grupos funcionales, el óxido de grafeno tiene una buena hidrofilia y una gran superficie específica, lo que se utiliza ampliamente en catalizadores, sensores, productos farmacéuticos y otros campos. Además, el óxido de grafeno tiene muchas ventajas, como su bajo coste, su producción en masa y su sencillo proceso de disolución (Yang et al., 2016).

Este material se conoció mucho antes que el grafeno prístino (Brodie, 1859) y se considera uno de los materiales precursores más importantes del grafeno (Geim, 2009). Debido a la presencia de grupos funcionales de oxígeno, el GO debe reducirse mediante procedimientos térmicos (Rozada et al., 2014) o químicos (Chua et al., 2014) para obtener grafeno. Sin embargo, estos procedimientos no restauran completamente la estructura del grafeno y algunos grupos O permanecen unidos en el plano basal modificando las propiedades del óxido de grafeno (Martín-García, 2012).

El óxido de grafeno presenta varias ventajas porque los grupos de oxígeno pueden unir polímeros, nanopartículas u otras moléculas para sintonizar las propiedades de los nuevos

materiales según las necesidades de las distintas aplicaciones. Además, los grupos O proporcionan dispersabilidad acuosa al óxido de grafeno, que es una propiedad importante en aplicaciones biomédicas (Potts et al., 2010).

El óxido de grafeno tiene una amplia gama de aplicaciones en las cuales podemos destacar:

- Biosensores (Dideikin & Vul, 2019)
- Purificación de agua (Jiříčková et al., 2022)
- Membranas (Ghulam et al., 2022)
- Celdas solares (Dideikin & Vul, 2019)
- Administración de fármacos (Wang et al., 2011)
- Recubrimientos transparentes conductores (Dideikin & Vul, 2019)
- Pilas de litio (Dideikin & Vul, 2019)
- Terapia de cáncer (Ghulam et al., 2022)
- Súper capacitores (Dideikin & Vul, 2019)
- Eliminación de contaminantes orgánicos (Asghar et al., 2022)

Nanohíbridos

Un nanohíbrido es una partícula con un tamaño nanométrico que contiene elementos orgánicos e inorgánicos los cuales están conectados mediante enlaces no covalentes a escala nanométrica. Los materiales nanohíbridos desempeñan un papel esencial en la innovación de materiales avanzados en la actualidad (Sanad y Rashad, 2017). Los compuestos nanohíbridos presentan mayor resistencia a la fractura que otros compuestos (Santos et al., 2010)

Uno de los materiales nanohíbridos más favorables es aquel en el que las partículas inorgánicas a nivel nanométrico o molecular están intercaladas en el sistema de matriz orgánica. Los materiales nanohíbridos difieren mucho de los compuestos tradicionales, en los que los componentes son de tamaño macroscópico, es decir, de nivel micrométrico a milimétrico. Los materiales híbridos presentan características intermedias entre las dos fases originales o incluso nuevas propiedades. Por lo tanto, también difieren de los nanocompositos. (Vora & Lau, 2022).

Tipos de obtención de nanohíbridos (síntesis)

Los tipos de síntesis de nanohíbridos dependen del tipo de materiales involucrados, la escala nanométrica requerida y las aplicaciones previstas. Estos son los métodos más comunes de síntesis de nanohíbridos:

Síntesis química húmeda

En este método se incluyen reacciones químicas en solución líquida, generalmente utilizando reactivos solubles en agua o solventes orgánicos para formar nanohíbridos.

Ejemplos:

- Método de Stöber: Utilizado para sintetizar nanopartículas de sílice con un tamaño controlado. Se basa en la hidrólisis y condensación de precursores como el tetraetoxisilano (TEOS). Posteriormente, se funcionalizan con grupos orgánicos o polímeros, como se observa en los nanohíbridos $\text{NpSiO}_2\text{@HPAM}$ (Nathalia, 2024).
- Reacciones de acoplamiento químico: En este proceso, un biopolímero (como celulosa) se une químicamente a nanopartículas mediante reacciones de amidación, utilizando agentes de acoplamiento como las carbodiimidas (David, 2022).

Síntesis por sol-gel

Es un proceso en el que se forma un gel a partir de un precursor líquido (sol), seguido de la formación de una red sólida. Este método permite la incorporación de nanopartículas en una matriz híbrida.

- Ejemplo: La formación de nanocompuestos con óxido de titanio para aplicaciones fotocatalíticas utiliza este enfoque para lograr estructuras homogéneas y porosa (Vidal-Limón et al., 2018)

Funcionalización de superficies

Implica modificar las propiedades químicas de la superficie de nanopartículas mediante la adición de grupos funcionales. Esto se realiza mediante:

- Aminofuncionalización: Incorporación de grupos amino en nanopartículas para mejorar su reactividad y compatibilidad con polímeros, como en la síntesis de nanohíbridos NpSiO₂ funcionalizados con APTES (Nathalia, 2024).
- Modificación con biomoléculas: Se utilizan proteínas, lípidos o ADN para diseñar nanomateriales con propiedades específicas, como las aplicadas en sensores o biomedicina (Fioravanti, 2024).

Métodos de autoensamblaje

Los nanomateriales se ensamblan espontáneamente mediante interacciones no covalentes (electrostáticas, hidrofóbicas o de enlace de hidrógeno).

- Ejemplo: La formación de nanohíbridos con nanopartículas metálicas y matrices poliméricas para aplicaciones energéticas o catalíticas (Vidal-Limón et al., 2018).

Síntesis asistida por plasma o métodos físicos

Estos métodos permiten la deposición de capas nanométricas en un sustrato mediante técnicas como sputtering, deposición química en fase vapor (CVD), o plasma térmico.

- Aplicaciones: Generación de nanocompuestos con propiedades mecánicas mejoradas o capas conductoras para dispositivos electrónicos.

Métodos electroquímicos

Los ensambles de nanohíbridos se pueden crear utilizando técnicas como la electrodeposición para generar estructuras bidimensionales.

- Ejemplo: Uso de nanopartículas metálicas combinadas con sustratos de carbono en sistemas electroquímicos avanzados para celdas de combustible (Fioravanti, 2024).

Tabla 2 Métodos de síntesis de nanohíbridos

Método	Ventajas	Limitaciones
Química Húmeda	Control de tamaño y funcionalidad	Requiere solventes y condiciones específicas
Sol-gel	Matrices homogéneas y porosas	Sensible a la humedad y la temperatura
Funcionalización superficial	Mejora compatibilidad y reactividad	Puede ser costoso dependiendo del reactivo
Auto ensamblaje	Simplicidad y reproducibilidad	Limitado a materiales compatibles

Métodos físicos	Precisión en recubrimientos	Equipos especializados y costos elevados
Métodos electroquímicos	Alta precisión en estructuras bidimensionales	Limitado a sistemas electroactivos

ESTADO DEL ARTE

Aplicaciones de Nanohíbridos

Los nanohíbridos tienen aplicaciones diversas gracias a su capacidad de combinar propiedades únicas de componentes orgánicos e inorgánicos.

Energía y Medio Ambiente

Producción de energéticos: Los nanohíbridos se emplean en la generación de hidrógeno mediante fotocatalisis, utilizando materiales como óxidos de titanio funcionalizados con nanopartículas metálicas. Su capacidad para captar luz solar y catalizar reacciones químicas los hace ideales para combustibles limpios.

- Ejemplo: Un nanohíbrido basado en óxido de titanio mostró ser 10 veces más eficiente en la generación de hidrógeno comparado con los catalizadores convencionales (Vidal-Limón et al., 2018).

Medicina y Biotecnología

Liberación controlada de fármacos: Los nanohíbridos permiten transportar medicamentos de manera dirigida, reduciendo efectos secundarios y aumentando la eficiencia del tratamiento. Nanohíbridos basados en sílice y biomoléculas como proteínas o ADN se han diseñado para liberar fármacos en tejidos específicos.

- Ejemplo: Nanopartículas de sílice funcionalizadas para terapias oncológicas han demostrado ser eficaces para la entrega dirigida de agentes quimioterapéuticos (Fioravanti, 2024).

Industria del Petróleo

Recuperación mejorada de petróleo (EOR): Los nanohíbridos basados en sílice y poliacrilamida mejoran la viscosidad de fluidos inyectados en pozos petroleros, permitiendo una mayor extracción de hidrocarburos en condiciones extremas de salinidad y temperatura.

- Ejemplo: Un nanohíbrido de nanopartículas de SiO₂ y polímeros HPAM mostró una recuperación adicional de petróleo del 52% en pruebas experimentales (Nathalia, 2024).

Electrónica y Materiales Avanzados

Sensores: Los nanohíbridos basados en óxidos metálicos y polímeros conductores se emplean para la detección de gases y biomoléculas debido a su alta sensibilidad y respuesta rápida.

- Ejemplo: Sensores de nanohíbridos que detectan compuestos orgánicos volátiles (COVs) a nivel de trazas.

Dispositivos electrónicos flexibles: Se han desarrollado nanohíbridos con propiedades eléctricas mejoradas para fabricar baterías, celdas solares y pantallas flexibles (Vidal-Limón et al., 2018).

METODOLOGÍA

En la siguiente imagen (figura 1) se muestra el diagrama de flujo del proceso para obtener los nanohíbridos

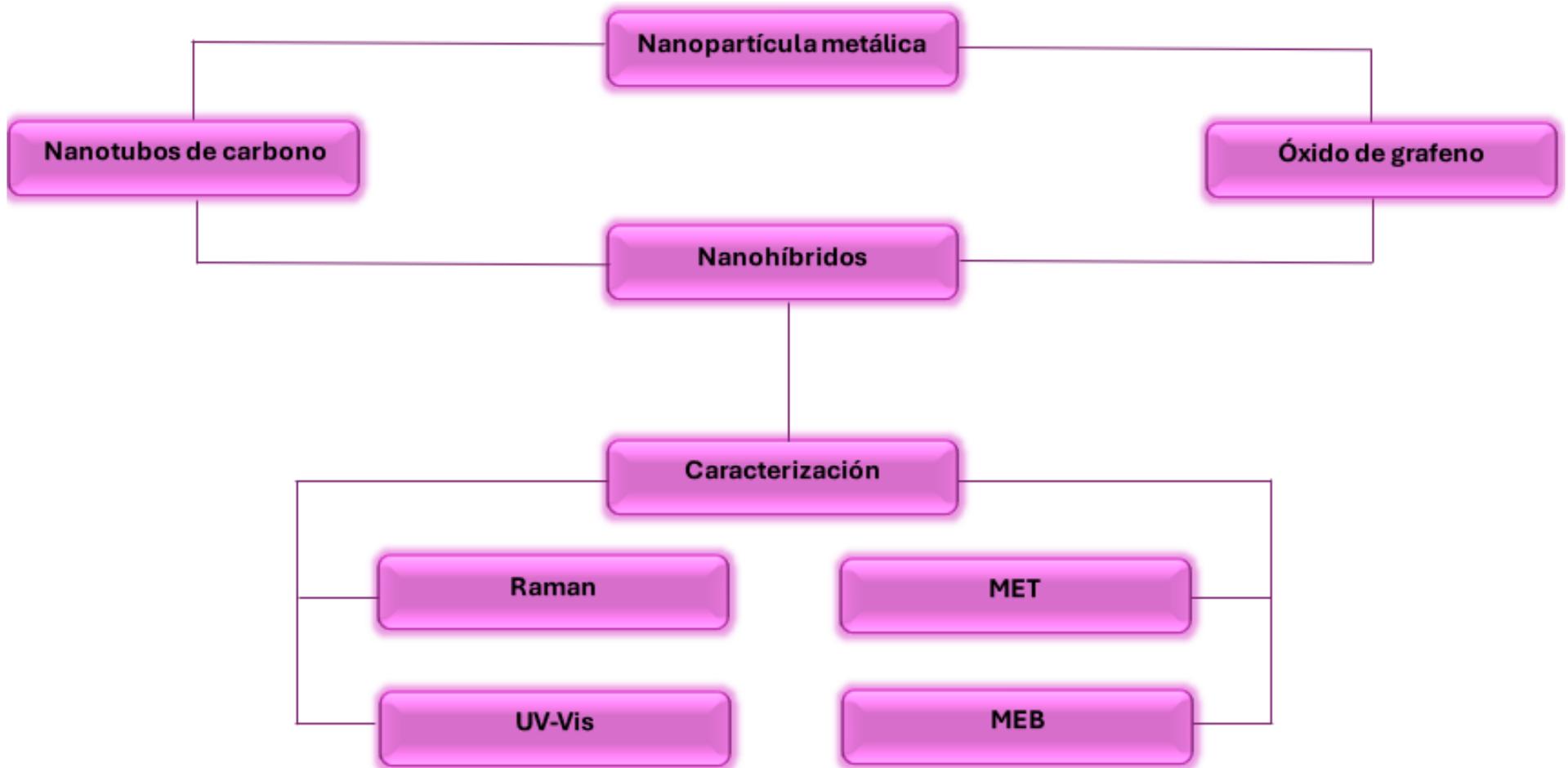


Figura 1 Diagrama de flujo de procedimiento de síntesis

COMPUESTOS BASE CARBONO

El desarrollo del trabajo se realizó de la siguiente manera:

Elaboración de nanotubos de carbono (NTC)

En un vaso de precipitado se disuelven 60 mL de Tolueno con 268 g de Ferroceno, se mantienen en agitación constante hasta homogeneizar.

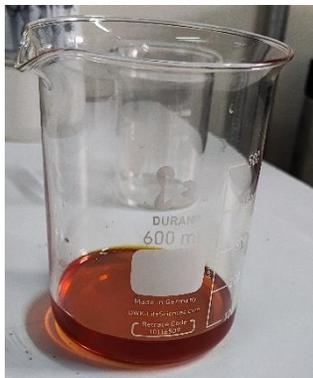


Figura 2 Solución Tolueno-Ferroceno

Esta solución se lleva al nebulizador ultrasónico de marca YUE HUA, el cual estará conectado a un horno tubular de marca CARBOLITE y utilizando argón como gas de arrastre.



Figura 3 Producción de nanotubos de carbono

El horno se debe calentar a 850°C. Al llevar a esta temperatura se debe comenzar a nebulizar la solución y agregarle el gas de arrastre. Este procedimiento se deja por 30 min.



Figura 4 Temperatura y muestra nebulizada

Pasados los 30 minutos, el horno se deja enfriar por 24hr. Finalmente, se retira el producto del tubo de cuarzo y posteriormente se pesa.



Figura 5 Obtención y recolección de nanotubos de carbono

Como resultado final, se obtuvieron 2.824 g de NTC



Figura 6 Nanotubos obtenidos

Elaboración de óxido de grafeno (OG)

En un vaso de precipitado se agrega 2.5 g grafito con 35 mL de ácido sulfúrico al 10%. A esto se le adiciona 4.5 g permanganato de potasio y se mantiene en agitación durante 2 horas. Posteriormente se le agrega gota a gota 70 mL de agua destilada hasta llegar a 84°C, para después seguir en agitación durante 15 minutos más.



Figura 7 Solución grafito-ácido sulfúrico

Pasados los 15 minutos, se le agrega 10 mL de peróxido de hidrógeno al 30% y se deja reposar durante 40 minutos.

Finalmente, se lava y se centrifuga a 1500 rpm por 3 minutos. El producto final se metió a la mufla durante 24 horas a una temperatura de 60°C.

Como resultado, se obtuvo 2.5g de OG



Figura 8 Oxido de grafeno obtenido

Funcionalización de NTC

Para la funcionalización de los NTC de carbono se realizó el siguiente procedimiento:

- Se agregan 450 mL de agua destilada, 27 mL de ácido sulfúrico y 9 mL de ácido nítrico a un vaso de precipitado
- Se mantiene en agitación para después agregar los NTC
- Se deja en agitación durante 1 hora
- Se realiza un lavado y filtrado al vacío. El lavado se repite 3 veces y es con agua destilada
- Como último paso, se mete a la mufla por 1 hora a una temperatura de 150°C para eliminar el agua en la muestra.

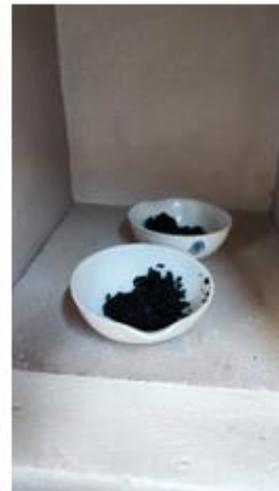


Figura 9 Funcionalización de nanotubos

SÍNTESIS

Para el procedimiento de síntesis para realizar nanohíbridos se desarrolló la siguiente metodología:

En un vaso de precipitado se agregaron 40 mL de la solución precursora con 5 mL de extracto y 0.05 g de OG, se mantiene en agitación durante 5 minutos.

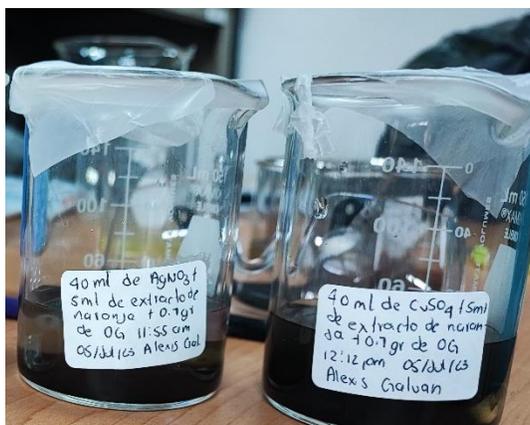


Figura 10 Solución OG con precursor y extracto

De igual forma, en un vaso de precipitado se agregaron 40 mL de solución precursora con 5 mL de extracto y 0.05 g de NTC, se mantiene en agitación durante 5 minutos.



Figura 11 Solución NTC con precursor y extracto

MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

Raman

La técnica de espectroscopia Raman se fundamenta en la aplicación del efecto Raman como proceso bifotónico para el análisis de diversos materiales orgánicos e inorgánicos. Se basa en el estudio de los cambios de frecuencia de la luz dispersada por un material cuando éste se excita por una luz monocromática de frecuencia definida; esta diferencia de frecuencia en la luz dispersa se debe a la respuesta de los diferentes modos vibracionales moleculares del material, dicha respuesta se representa a través de una gráfica o espectro.

Efecto Raman: consideraciones teóricas

A partir de la interacción de la luz con la materia se obtiene una respuesta vibracional representada a través de un espectro, de la cual es necesario conocer los fundamentos físicos que hay detrás de este fenómeno para entender cómo se obtiene un espectro Raman.

Cuando se expone un material a un haz luminoso intenso, de una longitud de onda o frecuencia (ν_0) determinada, pueden ocurrir fenómenos de los cuales algunos incluso se podrían apreciar a simple vista. El primero de ellos es la reflexión; aquí una parte del haz incidente es reflejado a partir de la frontera entre el material y el medio circundante como el aire; que dependiendo de la rugosidad es el ángulo de reflexión que el haz tomará. Por otro lado, una parte de la luz que logra penetrar el material puede ser absorbida total o parcialmente y otra lo atraviesa por completo para luego reflejarse nuevamente en la frontera posterior o de salida. Si la energía del haz incidente coincide con la energía necesaria para una transición entre niveles energéticos mediante mecanismos de dipolo eléctrico, magnético u otro, entonces se tiene una absorción de la radiación incidente al medio. Estos fenómenos de transmisión y reflexión de la luz en un material como función de la frecuencia dan base a las espectroscopias de absorción.

No obstante, existen fenómenos ópticos que no es posible apreciar a simple vista, estos son los denominados fenómenos de dispersión o "scattering". Estos hacen referencia a la interacción que tiene una parte de la luz con el material cuando penetra y lo abandona haciéndolo en todas las direcciones.

Entonces se trata de un evento de colisiones entre la luz y los constituyentes de la materia. Estas colisiones pueden ser de carácter elástico, en donde la luz dispersada por la muestra conservará su frecuencia inicial por lo que recibe el nombre de dispersión elástica o

Rayleigh. También existen eventos en los cuales se lleva a cabo una transferencia de energía debido a colisiones inelásticas ocasionando cambios de frecuencia en la luz dispersada, dicho evento se denomina dispersión inelástica o Raman; estos cambios de frecuencia son debidos a que el material absorbe energía (dispersión Raman Stokes) o por haberla cedido (dispersión Raman anti-Stokes). Dichos eventos se efectúan entre los distintos niveles energéticos del medio, además, la interacción de la luz con la materia puede producir cambios en las propiedades moleculares, tales como su polarizabilidad molecular.

Polarizabilidad molecular

La materia como tal, está compuesta por átomos que se encuentran ordenados de un arreglo de moléculas en las cuales sus núcleos atómicos y electrónicos se encuentran en sus posiciones de equilibrio. Si se considera una sola molécula cuando su equilibrio se ve perturbado por la acción de un campo electrónico externo lo que se obtiene es un cambio en el momento bipolar de la molécula; es decir, el cambio induce un momento bipolar.

Este momento dipolar inducido se traduce macroscópicamente en la polarización del medio. Por otro lado, el momento dipolar, en una primera aproximación, se expresa de la siguiente manera:

$$\vec{\mu} = \underline{\alpha} \vec{E}$$

Donde $\vec{\mu}$ es el momento dipolar inducido, \vec{E} es el campo eléctrico externo y $\underline{\alpha}$ es la polarización expresada en [Cm²/v].

Como resultado de la acción del campo eléctrico, se tendrá un desplazamiento de cargas que dependerán de factores como la magnitud y orientación de los enlaces intermoleculares, además de la magnitud y dirección del campo eléctrico. En muchos casos el momento inducido y el campo externo tienen la misma dirección, pero esto solo se presente cuando la molécula tiene cierto arreglo y para el caso más general se tiene que \vec{E} y $\vec{\mu}$ no son colineales lo que conlleva a que $\underline{\alpha}$ tenga una forma más compleja, más en concreto, una expresión tensorial como:

$$\begin{bmatrix} \mu \\ \mu\gamma \\ \mu z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{x\gamma} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{\gamma x} & \alpha_{\gamma\gamma} & \alpha_{\gamma z} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{z\gamma} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_\gamma \\ E_z \end{bmatrix}$$

Cabe mencionar que $\underline{\alpha}$ describe la capacidad de la respuesta de un medio material ante un campo \vec{E} , originando el desplazamiento de electrones menos ligados de la molécula, es decir, se produce la deformación o cambio en la orientación de la nube electrónica. Esto se ve más acentuado en moléculas con un número considerable de electrones en sus capas más externas o con más enlaces.

Dispersión Rayleigh

Si el campo \vec{E} es originado por una onda electromagnética se expresa de la siguiente forma:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i2\pi\nu_0 t}$$

De este modo $\overline{\mu}(t) = \alpha \vec{E}_0 e^{-i2\pi\nu_0 t}$ por lo tanto se tiene que en la molécula se induce un momento dipolar que oscila a la misma frecuencia de la radiación incidente ν_0 .

Entonces para un instante de tiempo dado, la potencia por unidad de ángulo sólido (Ω) será:

$$\left[\frac{dl}{d\Omega} \right] = \frac{1}{16\pi\epsilon_0 c^2} \overline{|Re\ddot{\mu}|^2}$$

Que al tomar en cuenta la potencia irradiada por unidad de superficie se tendrá:

$$\left[\frac{dl}{d\Omega} \right] = \left[\frac{\pi}{\epsilon_0} \right]^2 \widetilde{\nu}_0^4 \alpha^2 I_0$$

Donde $\widetilde{\nu}_0$ es el denominado número de onda [cm^{-1}]. Esto último indica que la dispersión Rayleigh crece con la cuarta potencia de la frecuencia de radiación incidente. Este fenómeno se acentúa, en el rango visible, en el azul más que en el rojo.

No obstante, se crece de información específica de los enlaces moleculares del material, pero se dice que este fenómeno óptico tiene una presencia considerable.

Dispersión Raman

Portamos de una sola molécula, la cual está constituida por N átomos, tiene 3N grados de libertad. De estos, 3N-6 son debidos a vibración molecular con 3 rotaciones y otros 3 a traslaciones.

Luego, para determinar el movimiento molecular es necesario recurrir a un conjunto de coordenadas constituidas por la combinación de coordenadas cartesianas de cada átomo para asignar una frecuencia o energía a la molécula. Esta combinación de coordenadas cartesianas recibe el nombre de coordenadas normales, las cuales dependerán de la simetría molecular; y su amplitud y frecuencia dependen de la masa atómica y de la energía de enlace.

Tomando la parte vibracional, Se considera una molécula vibrando con una frecuencia ν_i siguiendo una determinada coordenada normal q_i , lo que traerá consigo una variación en la polarizabilidad dependiendo de la distribución de cargas de la molécula. Dicha variación puede expresarse con el desarrollo en serie de Taylor como:

$$\alpha^{q_i} = \alpha_0 + \left[\frac{\partial \alpha}{\partial q_i} \right]_0 q_i + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 \alpha}{\partial q_i^2} \right]_0 q_i^2 + \dots$$

De dónde, haciendo una primera aproximación asumiendo que la variación de q_i con el tiempo es de la forma $q_i(t) = q_0 \cos 2\pi\nu_i t$, tendremos que

$$\alpha^{q_i}(t) = \alpha_0 + \left[\frac{\partial \alpha}{\partial q_i} \right]_0 q_0 \cos 2\pi\nu_i t$$

Características de un espectro Raman

Un espectro Raman está formado por una serie de picos o bandas con cierta intensidad (de unidades arbitrarias) y con una posición o frecuencia medida en unidades de número de onda (cm^{-1}), el cual es definido como el número de ondas contenido en una longitud de un cm. Cabe mencionar que no es estrictamente una diferencia de frecuencia debida a la

dispersión de la luz sobre la muestra; de hecho, es una diferencia normalizada respecto a la frecuencia de as incidente y la velocidad de la luz.

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu - \nu_0}{c} [cm^{-1}]$$

Cada respuesta Raman corresponde a una vibración de enlace molecular o de enlaces individuales. El espectro tiene en el eje horizontal por cero a la frecuencia de as láser usado para excitar la muestra y la subsecuente escala es la frecuencia normalizada antes mencionada que comúnmente es conocida como desplazamiento Raman (Raman shift).

En el eje vertical se halla la escala de intensidad cuyas unidades de medida pueden ser número de cuentas o cuentas/segundo, desde el punto de vista funcional del detector de un equipo Raman ya que el detector captura los fotones dispersados que posteriormente son convertidos en cuentas por segundo; pero generalmente se asumen unidades arbitrarias (u.a.) para este eje. Por lo general en artículos de publicación en el eje vertical de un espectro Raman no se especifica alguna unidad de intensidad en particular, aunque se da mucho el caso de poner como etiqueta intensidad Raman o simplemente no especifica.

Información obtenida a partir de un espectro Raman

Un espectro Raman puede proporcionar información cualitativa muy específica acerca de materiales que estamos analizando (orgánico e inorgánico) por medio de rasgos espectrales muy particulares.

Posición o frecuencias características

Proporcionan información acerca de la composición del material (huella espectroscópica) mediante la respuesta vibracional de enlaces presentes

Desplazamiento de los picos Raman

Hacen referencia a los estados de esfuerzo y tensión de arreglo molecular.

Polarización del pico Raman

Se asocia con la orientación y simetría cristalina, siempre y cuando se conozca la estructura cristalina (grupo puntual de cristales).

Anchura de los picos

Se asocia con la calidad cristalina ofreciéndonos información como la cantidad de deformación plástica.

Intensidad de los picos

Se relaciona con la cantidad de material excitado.

Estos mismos rasgos espectrales son usados para tener información de tipo cuantitativo; por ejemplo; a partir de la intensidad de los picos (bandas), es posible establecer una relación lineal con la concentración de constituyentes en muestras, principalmente en muestras en las cuales se conoce la relación proporcional de cada uno de los constituyentes, como ocurre en los casos de soluciones.

Por otra parte, hacer un análisis cuantitativo a partir de un espectro Raman no siempre suele ser sencillo, por lo que es necesario usar diversos métodos estadísticos multivariantes, los cuales aportan información a partir de correcciones espectrales destinada a describir e interpretar datos que vienen de varias variables estudiadas en conjunto. Mediante el análisis multivariante, las variables pueden ser examinadas simultáneamente para acceder a las funciones clave del proceso que las produce. Este enfoque permite explorar la actuación conjunta de las variables y determinar el efecto de cada variable en la presencia de otros. Una de las utilidades de estos métodos estadísticos ha sido de la de poder hacer una identificación, discriminación y clasificación de microorganismos y otras especies biológicas. Entre los diferentes métodos estadísticos multivariantes podemos mencionar los siguientes los puntos el Análisis de Componentes Principales (PCA), Análisis de por Factores (FA), Análisis de Discriminación Lineal (LDA), Análisis Clusters (HCA) los Mínimos Cuadrados Parciales (PLS), entre otros.

Espectro Raman de fases condensadas

Es posible obtener un aspecto ramén de casi cualquier material que cuente con un enlace covalente. Se puede analizar muestras sólidas, polvos, líquidos, geles y gases por espectroscopia Raman.

En el caso del análisis de gases a veces los espectros suelen presentar bandas agudas; pero, debido a la baja concentración de moléculas el uso de cámaras presurizadas, de

cubetas de paso múltiple y de láser de Gran potencia significa una parte importante dentro de la instrumentación de análisis.

Por su parte, analizar materiales en fase líquida, como pueden ser soluciones o muestras acuosas de materiales biológicos (tejidos, células) no presentan problemas ya que el agua es un dispersor Raman muy débil cuyo espectro tiene reducido número de picos por lo que su interferencia es mínima y no opaca la señal del analito aun si el agua representa la mayor parte de la solución.

Ahora bien, cuando hablemos de muestras en estado sólido debemos mencionar que su característica principal es la presencia de una acentuada orientación de los átomos, moléculas e iones que constituyen un arreglo periódico. Es esta característica la cual ocasiona los cambios notables en los espectros en comparación con los que obtenemos de una fase gaseosa.

Con este tipo de espectroscopia la cantidad de material analizar es mínima, debido a que el diámetro o spot de la fuente de excitación es la que marca el área superficial mínima para la caracterización. Esto se aprecia más en las nuevas tecnologías como lo son la micro espectroscopia Raman o espectroscopia micro-Raman, donde el uso de un sistema óptico de un microscopio permite la focalización de haz incidente a áreas del orden de micras la cual posibilita requerir cantidades mínimas de muestra, por ejemplo, en el caso de polvos las muestras pueden llegar a tener un peso del orden de miligramos.

La espectroscopia Raman como técnica de caracterización, ofrece la ventaja de no requerir de una preparación previa de las muestras la cual permite realizar análisis tanto *in situ*, *in vitro* e *in vivo*

Análisis de muestras que son mezclas de materiales

Es posible analizar muestras que son una mezcla de diferentes materiales, pero el espectro ramal que se obtiene mostrará, de forma combinada, la información de todas las moléculas del volumen analizado. Como consecuencia, al tener una mezcla de materiales cada pico en el espectro representará a todas las moléculas presentes, pero si se conoce de antemano las proporciones de cada componente, es posible obtener una información cuantitativa acerca de la composición de la mezcla mediante la intensidad relativa de sus picos.

Ventajas de la espectroscopia Raman

Esta técnica de caracterización presenta ciertas ventajas en comparación a otros métodos y análisis, dependiendo de la información que se desea obtener de un material, podemos destacar los siguientes:

Análisis químico molecular: el espectro rama proporciona información de estructura química de un material en función de la posición o frecuencia vibracional de las diferentes bandas o picos (enlaces o grupos funcionales).

Tiempos cortos de análisis: los análisis se realizan de forma rápida tardando generalmente segundos, aunque muchas veces depende de la cantidad de material analizado que es posible tener tiempos de unos cuantos minutos.

Sin preparación previa de la muestra: otras técnicas requieren que las muestras se presenten en condiciones muy específicas para poder ser caracterizados (diluida, moliendas, compactadas, inmersas en resina, etc.); sin embargo, en rama las muestras pueden analizarse tal y como se presenta, sin necesidad de cuidados especiales aún si se trata de muestras con alto porcentaje de humedad. No obstante, si bien la humedad no es un factor predominante para determinar las bandas Raman su presencia puede influenciar en la posición de estas.

No es destructiva: esto es lo que distingue a la espectroscopia Raman ya que al no ser destructiva puedo decir que no es invasiva y con ello es posible conservar la integridad de las muestras para realizar pruebas adicionales en caso de requerirlas. Muchas otras técnicas de caracterización requieren de la destrucción de la muestra para obtener información que se busca.

Apta para análisis in situ, in vitro e in vivo: puede ser la espectroscopia Raman una técnica no destructiva y no invasiva, es aplicable a análisis de reacciones sin tener que perturbar la reacción misma e incluso es posible trabajar en el área de microbiología sin obtener resultados adversos además de contar con la resolución espacial de un microscopio. Un sistema Raman puede ser complementado con un microscopio confocal lo cual abre las posibilidades de obtener análisis microscópicos con resoluciones especiales de sub-micras. Esto permite que se puedan analizar regiones muy particulares de una muestra o elementos como granos y partículas aisladas. El empleo de un microscopio conlleva a que a veces la técnica se desconozca como micro-Raman.

Instrumentación

Los equipos de espectroscopia Raman generalmente constan de los siguientes partes: una fuente de excitación láser, una parte óptica, un espectrómetro, un detector y un sistema de control que actualmente es computacional. Sin embargo, con el paso del tiempo sus requerimientos de funcionamiento se han ido adecuando a las exigencias actuales.

Tipos de láser empleados

Se ha mencionado desde un principio que la técnica Raman hace uso de los láseres como fuente de excitación, pero también es de tener en cuenta que no siempre los modos vibracionales de un material se excitarán de la misma manera, esto llevará en muchos casos a la disminución en la intensidad de las bandas Raman, en la presencia de más o menor cantidad de ruido, pequeño escurrimientos de las bandas o en la ausencia de las mismas (aunque esto último también depende de otros factores como las reglas de selección). Es por ello que se debe tener en cuenta el tipo de material que se desea analizar para poder seleccionar el láser o longitud adecuada para obtener un espectro que proporcione la mayor información y en lo posible atenuar los demás fenómenos ópticos que no sean útiles para el análisis.

En la tabla 3 se presentan los tipos de laser empleados.

Tabla 3 Tipos de laser para Raman

Tipo de laser	λ (nm)	Usos
Ultravioleta	244	Materiales biológicos y catálisis (resonancia Raman)
	325	Semiconductores
Visible	488,514	Semiconductores, catálisis, biológicos, polímeros, materiales y uso general
	633	Análisis de corrosión y uso general
Infrarrojo cercano	785	Polímeros, biológicos, catálisis y uso general
	830	Biológicos

Sección óptica

La función principal de esa sección es la de focalizar sobre la muestra el haz incidente y al mismo tiempo recolectar la mayor cantidad de luz dispersada. Dentro de la sección óptica se encuentran elementos importantes como:

- *Espejo dicroico*: su papel es el permitir un paso bidireccional del haz excitado/colección hacia la muestra. Este espejo permite una gran reflexión de láser y además permite un buen grado de transmisión de la respuesta Raman.
- *Lente focalizadora*: es la encargada de focalizar el haz de excitación sobre la muestra y determina el tamaño del spot del haz de acuerdo al número de apertura (NA) de la lente.
- *Filtros notch*: restringen el paso de señal Rayleigh permitiendo únicamente que la señal Raman sea la única en seguir su camino hacia la siguiente sección del equipo de análisis.

Espectrómetro

La función principal del espectrómetro es la de separar las frecuencias de la señal a analizar, dentro del sistema existe una red de difracción o grating, cuya función es similar a la de un prisma, pero este se mueve mecánicamente haciendo un barrido continuo de las diferentes longitudes de onda que serán posteriormente colimadas hacia el detector. El número de ranuras en el grating es un factor determinante en la resolución de los espectros que los equipos pueden llegar a colectar.

Detector CCD

Existen diferentes tipos de detectores, uno de ellos es de tipo CCD (Charge Coupled Device), el cual colecta la señal proveniente del monocromador, convirtiendo los fotones en cargas eléctricas que posteriormente serán leídas como señales analógicas y finalmente digitalizadas para su transferencia hacia el ordenador del equipo.

Sistema informático

Este componente del equipo se encarga de controlar y establecer las condiciones y parámetros especiales para la adquisición de la señal Raman, involucrando el control de los demás componentes del equipo (alineación de fuentes de excitación, monocromador, selección de grating y detectores) así como su posterior análisis (tratamiento matemático, grabado de espectros, etc.).

Problemas inherentes en la captura de un espectro Raman

Cuando se toma el espectro Raman de un material, uno espera que el perfil de este sea “suave” sin rasgos que puedan interferir para una clara interpretación; sin embargo, esto no siempre es posible, por lo general en el perfil del espectro presenta el factor “ruido o

interferencia". Existen diferentes tipos de ruido y puede deberse a causas diferentes las cuales son:

Ruido shot: este ruido es generado por la misma naturaleza aleatoria de la luz

Ruido generado por la muestra: es debido a fenómenos ópticos no deseados, tales como la fluorescencia causada por la heterogeneidad de la muestra.

Ruido instrumental: depende del diseño, temperatura y eficiencia del detector que se esté utilizando

Ruido computacional: es producido por la digitalización de la señal de salida

Fuerzas externas: principalmente debido a factores externos ajenos al equipo de medición como las fuentes de luz externas o partículas de alta energía (rayos cósmicos).

De este tipo de ruidos aquellos que se pueden presentar con mayor frecuencia son el ruido shot, el cósmico y la fluorescencia. Pero, con los parámetros de análisis adecuados es posible atenuar los efectos del ruido y en caso de no ser así es posible recurrir a técnicas de procesamiento de señal que no conlleven a la pérdida de información (Pichardo, 2014).

Espectroscopía ultravioleta/visible (UV-Vis)

Los átomos, las moléculas y las especies químicas son capaces de absorber, dispersar o emitir la radiación al interactuar con ella. La interpretación y cuantificación de estos efectos se realiza por medio de la espectroscopia. La absorción y la emisión de la radiación se relacionan con los cambios en los estados energéticos de las especies químicas implicadas y cada especie tiene estados de energía característicos, la espectroscopia se emplea para la identificación de diferentes especies.

Esta técnica es una herramienta útil en la caracterización de catalizadores y su aplicación de estos, al estudiar la interacción de la luz con las moléculas o partículas que forman o que son afectadas por el catalizador. La espectroscopia ultravioleta-visible o espectrofotometría ultravioleta-visible Se refiere a la espectroscopia de absorción o reflectancia En la región espectral del UV-Vis. La absorción o reflectancia en el visible, afecta directamente el color percibido de las especies químicas involucradas. En esta región del espectro electromagnético las moléculas llevan a cabo transiciones electrónicas.

La espectroscopia ultravioleta visible se usa rutinariamente para análisis cualitativos y cuantitativos de compuestos químicos, tales como los quiones del metal de transición, compuestos orgánicos altamente conjugados y macromoléculas biológicas. Los análisis espectroscópicos normalmente se llevan a cabo en la solución, pero también pueden estudiarse sólidos usando la esfera de integración. Esta técnica de caracterización tiene una gran importancia para los diferentes sectores de la industria, como son: química, petroquímica, farmacéutica, alimenticia, refresquera, textil, pinturas, papel, entre otras más.

Naturaleza de la radiación

Existen diferentes formas de radiación, por ejemplo, luz visible, ondas de radio, infrarrojo, rayos X y rayos gamma. De acuerdo con el modelo de onda como todos estos tipos de radiación pueden describirse como oscilaciones de campo eléctrico y magnético figura 7. La intensidad de la radiación es proporcional a la amplitud de la onda. La longitud de onda, λ , de la radiación y la magnitud de esta como ocasionan o producen las diferentes formas de radiación mencionada al principio de este párrafo.

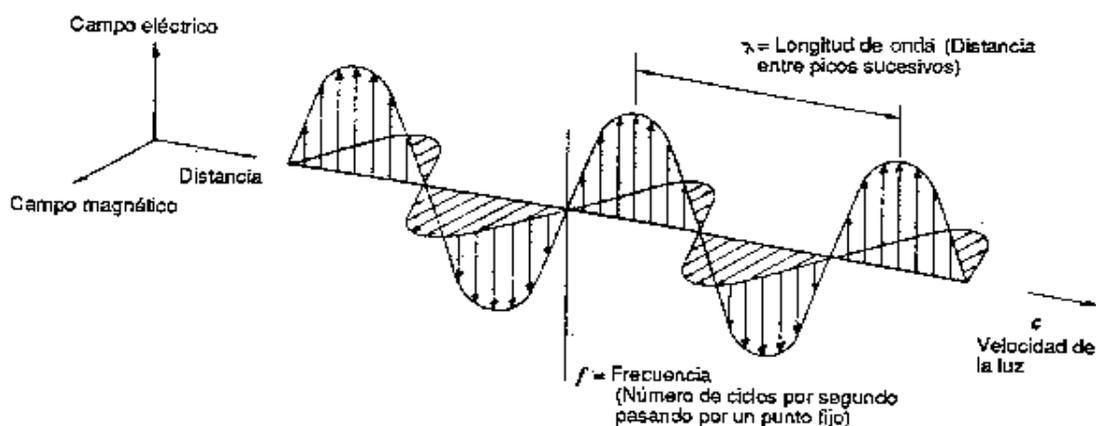


Figura 12 Componentes del campo eléctrico y magnético del plano de radiación electromagnética polarizada

La radiación entonces consistirá en paquetes de energía llamados fotones como los cuales viajan a la velocidad de la luz y estas formas diferentes de radiación tendrán diferente energía. La discusión de la espectroscopia electrónica se centrará en la interacción del componente del campo eléctrico de la radiación con el sistema molecular. Esta interacción resulta de la absorción de radiación por la molécula. En la tabla 4 se presentan los números de onda de los diferentes tipos de radiación y se resalta el tipo de radiación a discutir.

Tabla 4 Longitud de onda de los diferentes tipos de radiación

Tipo de radiación	Longitud de onda (cm)	Tamaño aproximado
Radio	$\sim 10^2 - 10^4$	Humanos, edificios
Microondas	~ 1	Abejas
Infrarrojo	$\sim 10^{-2}$	Cabeza de alfiler
Visible	$\sim 10^{-5}$	Protozoarios
Ultravioleta	$\sim 10^{-6}$	Moléculas
Rayos x	$\sim 10^{-8}$	Átomos
Rayos gamma	$\sim 10^{-10} - 10^{-12}$	Núcleo atómico

Espectroscopia de Ultravioleta-Visible

El término espectroscopia UV-Visible, generalmente se refiere a los cambios en la energía de los electrones de Valencia que ocurren en la región de 200 a 800 nm. Existe otra región a longitud de onda más corta entre 100-200 nm que también corresponde a estos cambios y se denomina "ultravioleta del vacío". Se llama así debido a que el nitrógeno atmosférico absorbe este tipo de radiación, por lo que se debe efectuar el vacío para poder excluir las absorciones de este gas de las absorbancias del compuesto en estudio. La espectrometría ultravioleta visible es un método óptico de análisis, que tiene como principio de mediación la absorción de la energía radiante emitida por una fuente de luz, que atraviesa una sustancia (sólido, líquido o gas). Durante dicho proceso la radiación electromagnética es transferida a los átomos o moléculas que se encuentran en la muestra; el resultado es que estas partículas son promovidas desde el estado basal hacia estados de mayor energía o estados excitados. Para que ocurra la absorción de la radiación UV-Vis cada fotón incidente deberá ser de una energía exactamente igual a la diferencia energética entre el estado basal y alguno de los estados excitados de la especie absorbente. Los grupos de átomos que dan origen a la absorción en el UV-Vis se conocen como grupos cromóforos. La mayoría de los grupos insaturados y heteroatómicos que tienen pares electrones no compartidos, son cromóforos potenciales y estos grupos son la base de la elucidación de los grupos estructurales en las moléculas activas en esta región del espectro electromagnético.

El instrumento utilizado en esta espectrometría se llama espectrofotómetro UV-Vis. Mide la intensidad de la luz que pasa a través de una muestra (I), y la compara con la intensidad de luz antes de pasar a través de la muestra (I_0). La relación I/I_0 se llama Transmitancia (T), Y se expresa habitualmente como un porcentaje (%). La absorbancia (A) se basa en la transmisión mediante la siguiente relación:

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\log(\%T)$$

La gráfica de absorción contra longitud de onda recibe el nombre de espectro de absorción de la especie molecular en estudio y se emplea como una identificación de la estructura. Un espectro UV-Vis es esencialmente un gráfico de absorbancia de luz frente a una longitud de onda en el rango de ultravioleta visible. Para una sustancia determinada la longitud de onda (λ) en la cual se produce el máximo de absorbancia en el espectro se llama λ max.

El patrón espectral resultante es entonces una función de las propiedades físicas y químicas de los materiales óxidos en estudio cuya información revela los posibles estados de oxidación, cambios tanto estructurales como de la composición de la esfera de coordinación de los complejos de transición de iones metálicos hasta la estructura de bandas en sólidos. Esta información es importante para estudios de materiales catalíticos.

Transiciones que involucran electrones d y f

Los compuestos e iones de los metales de transición presentan dos tipos de espectros electrónicos. Además de la absorción por transferencia de carga presentan bandas débiles de absorción debidas al campo ligante, esto se refiere a que ocurren transiciones $d \rightarrow d$ Entre los niveles de energía de los electrones de las subcapas d^n ($1 \leq n \leq 9$). El número y la posición relativa de dichos niveles en los complejos de los iones de metal de transición (en la solución, interfaz sólido-líquido o en la estructura de los sólidos) resultan de la división de los niveles de energía de los iones por diferentes causas como lo son el efecto del campo ligante, las interacciones electrónicas (orbital, spin, spin – órbita acoplamiento del momento angular), la configuración de las interacciones y el efecto Jahn – Teller. Estas características a su vez son controladas por el estado de oxidación de los iones metálicos, el número y tipo de ligando y la geometría alrededor de los iones. Porque se dan todas estas dependencias, la correcta interpretación de un espectro de transiciones d-d puede proporcionar información relevante acerca de la naturaleza de los iones metálicos y la composición y estructura de los sitios donde están alojados. El color característico de los iones y complejos de los metales de transición se debe siempre a la absorción del campo ligante. Los

fenómenos de absorción resultados de las transiciones electrónicas de los electrones ubicados en los niveles externos *d* y *f*. Para los elementos de la primera y segunda serie de los metales de transición, los responsables son los electrones 3*d* y 4*d* y para la serie de los lantánidos y actínidos, las transiciones electrónicas se deben a los electrones 4*f* y 5*f*.

Si las subcapas *d* y *f* están parcialmente llenas la radiación de longitud de onda puede causar transiciones electrónicas entre estos niveles de diferente energía. Además, los niveles de energía formados en un campo ligado dependerán de la simetría del complejo formado (estructura tetraédrica, octaédrica, tetragonal o cuadrada plana), y la distribución de energía de los orbitales *d* será distinta. En el caso que para un mismo metal existan varios compuestos con la misma simetría, los ligantes definirán las diferencias de energía, lo que se denominan como “apertura del campo ligante” y este efecto se aprecia en los espectros de absorción que servirá para caracterizar a los diferentes sólidos.

En la tabla 8 se resumen las propiedades y componentes de soportes como de la fase adsorbida, que se puede estudiar por Espectroscopia UV-Vis. El intervalo de frecuencias abarca desde 5,000 hasta 50,000 cm^{-1} , obteniéndose información acerca de las propiedades de los catalizadores, como pueden ser, transiciones electrónicas en las moléculas adsorbidas, transiciones electrónicas dentro del bloque de orbitales *d* en los iones de metal de transición, transiciones electrónicas entre ligantes e iones de metales de transición, transiciones electrónicas que involucran defectos de superficie y la medición de energía de banda prohibida (Band Gap) de los catalizadores o soportes modificados cuya aplicación más importante es en el área de la Fotocatálisis.

Tabla 5 Propiedades de los catalizadores estudiados por UV-Vis

Superficie	Rango frecuencias, cm^{-1}	Fase adsorbida	Rango frecuencias, cm^{-1}
Banda prohibida	30,000 – 50,000	Moléculas con grupos cromóforos	14,000 – 50,000
Defectos	30,000 – 50,000	Iones Metales de Transición	5,000 – 50,000
Iones de transición	5,000 – 50,000		

La energía de banda prohibida es la diferencia de energía entre la banda de conducción (vacía) y la banda de valencia (llena) y se presenta como una serie de continua de absorción a partir de una frecuencia característica y que se extiende a un mayor número de onda.

Transiciones que involucran electrones π , σ y n

Cuando dos átomos forman un enlace químico, los orbitales atómicos de cada uno de ellos se combinan para formar dos orbitales moleculares, una de baja energía que es orbital enlazante y otro de mayor energía, que es el orbital antienlazante. Los enlaces covalentes que se originan entre los orbitales de 2 átomos que se enlazan químicamente pueden ser de 2 tipos y se conocen como enlaces σ y enlaces π .

Al efectuarse dicho enlace covalente se forman simultáneamente orbitales antienlazante: σ^* en el caso de un orbital molecular enlazante σ y π^* en el caso de un orbital molecular enlazante π .

Los electrones que no participan en la formación de enlaces covalentes en la molécula, se denominan electrones n o no enlazantes. En las moléculas orgánicas los electrones n están localizados principalmente en los orbitales atómicos de átomos como: nitrógeno, oxígeno, azufre y del grupo de los halógenos.

La absorción de energía radiante en el ultravioleta o visible por los electrones n , π o σ resultan la excitación de estos, los cuales pasan a ocupar algunos de los orbitales antienlazantes. La absorción de radiación ultravioleta o visible es capaz y efectuar dichas transiciones.

En la tabla 6 se muestran algunos tipos de transiciones electrónicas que presentan ciertas especies absorbentes, junto con sus valores de λ máxima y ϵ (coeficiente de extinción molar).

Tabla 6 Especies absorbentes que contienen π , σ y n

Transición electrónica	λ máx	ϵ máx	Ejemplos
$\sigma - \sigma^*$	135	-	Etano
$n - \sigma^*$	173	200	Cloruro de metilo
$n - \sigma^*$	259	400	Loduro de metilo
$\pi - \pi^*$	165	11,000	Etileno
$\pi - \pi^*$	217	21,000	1,3-Butadieno
$\pi - \pi^*$	188	900	Acetona
$n - \pi^*$	290	17	Acetaldehído
$n - \pi^*$	204	41	Ácido acético
π aromático - π^*	255	215	Benceno
π aromático - π^*	270	1450	Tolueno

Transiciones que involucran electrones de transferencia de carga

Ocurre en muchas especies inorgánicas y se les llama complejos de transferencia de carga. Para que un complejo muestre el comportamiento de transferencia de carga, uno de sus componentes debe de tener propiedades de donador de electrones y otro debe ser capaz de aceptar los electrones. Así la absorción de radiación involucra a la transferencia de un elector del donador a un orbital asociado con el aceptor. En consecuencia, el estado excitado es el producto de un tipo de proceso de oxidación/reducción interno.

Aplicaciones

La ley de Beer-Lambert establece que la absorbancia de una solución es directamente proporcional a la concentración de la solución como se representan en la siguiente ecuación. Por tanto, la espectrometría UV-Vis puede usarse para determinar la concentración de una solución. Es necesario saber qué con qué rapidez cambia la absorbancia con la concentración. Esto puede ser obtenido a partir de referencias (las tablas de coeficientes se extinción molar) o, con más exactitud, determinándolo a partir de una curva de calibración.

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon \cdot c \cdot L$$

Donde: A es la absorbancia medida. I_0 es la intensidad de la luz incidente a una determinada longitud de onda, I es la intensidad de transmisión, L la longitud de onda.

Para cada especie y longitud de onda, ε es una constante conocida como absortividad molar o coeficiente de extinción. Esta constante es una propiedad fundamental molecular en un solvente dado, a una temperatura y presión particular, y tiene unidades $1/M \text{ cm}$ o, a menudo, $U/M \text{ cm}$.

Análisis cuantitativo

La espectroscopia UV-Vis se utiliza habitualmente en la determinación cuantitativa de soluciones de iones metálicos de transición y compuestos orgánicos muy conjugados y como su concentración disminuye cuando están expuestos a un absorbente sólido. Esta aplicación es importante, en cuestiones ambientales, al tratarse de disminuir las especies contaminantes (orgánicas e inorgánicas) en las descargas de aguas residuales.

Los disolventes para estas determinaciones son a menudo el agua para los compuestos solubles en agua coma el etanol para compuestos orgánicos solubles. Los disolventes

orgánicos pueden tener una significativa absorción de UV-Vis, por lo que no todos los disolventes son adecuados para el uso en espectrometría UV-Vis. El etanol absorbe muy débilmente en la mayoría de las longitudes de onda. La polaridad y el pH del disolvente puede afectar la absorción del espectro de un compuesto orgánico. Los campos de aplicación para este tipo de análisis cuantitativo empleado empleando la espectroscopia UV-Vis están en el industrial, en el clínico, el forense y en el medio ambiente.

Las limitaciones en el uso de la ley de Beer son:

- Solo es aplicable a soluciones diluidas ($<10^{-2}$ M). Interacciones entre iones o moléculas afectan la absorción de la radiación
- Desviación química debido a la asociación o disociación del analito (se forman productos de características distintas al analito. Ejemplo indicadores ácido base)
- Desviaciones por la radiación policromática y radiación parásita (limitaciones instrumentales)
- Florescencia y turbidez (disminución de absorbancia por radiación emitida o aumento de absorción por partículas en suspensión)

Absorción de metales pesados

La creciente preocupación por la contaminación ambiental como ha dado como resultado un aumento en la investigación y el desarrollo de tecnologías sustentables, así como una normatividad de cada vez más estricta. Dentro de los efluentes líquidos industriales, uno de los contaminantes que más afecta al medio ambiente es el de los metales pesados. La útil aplicación de la espectroscopia UV-Vis es la detección y eliminación de metales pesados de cuales se tiene al Fe, Mn, Pb, Cr, Cd, Hg, etc. Con esta problemática se han elaborado materiales sólidos absorbentes que captura en dichos metales, disminuya la concentración y como resultado una menor contaminación. Algunos ejemplos de estos metales pesados y su tratamiento con algunos materiales se mencionan en la tabla 7.

Tabla 7 Ejemplos de adsorbentes empleados en la remoción de metales pesados

Metal	Adsorbente
Cr (VI)	Biomasa activada
Ni (II)	Biomasa soportada matriz poliuretano
Cd (II)	Carbón activado
Pb (II)	Carbón activado
Cr (III)	Zeolitas

Fotocatálisis

Con respecto a la catálisis, tiene una amplia aplicación en el área ambiental donde el principal objetivo es llevar a cabo reacciones para la disminución de contaminantes que perjudican el medio ambiente. En estos procesos destacan los métodos catalíticos y fotocatalíticos. Un proceso fotocatalítico, es el mismo que un proceso catalítico donde la reacción superficial es de tipo redox; sin embargo, este mecanismo redox en la fotocatalisis es desencadenado principalmente por la acción de la luz excitando un sólido, el cual debe tener propiedades semiconductoras.

Cálculo de energía de banda prohibida

Para el cálculo de la energía de banda prohibida se toma en cuenta el valor de la intersección de la recta tangente a la curva con el eje de longitud de onda (λ). Este valor se utiliza en la ecuación de Planck que relaciona la energía de un fotón y la frecuencia de acuerdo con la siguiente ecuación.

$$E = hf$$

Donde E: energía (J), h: constante de Planck: 6.6261×10^{-34} (Js), f: Frecuencia (Hz).

Tomando en cuenta la relación entre la frecuencia y velocidad de la luz se tiene entonces la siguiente ecuación.

$$\lambda = c/f$$

Donde:

λ : longitud de onda (m), c: velocidad de la luz en el vacío y f: frecuencia (Hz)

Entonces la longitud de onda radiada se puede expresar de acuerdo con la ecuación siguiente:

$$\lambda = hc/Eg$$

Donde: Eg: energía de banda prohibida (J), λ : Longitud de onda (m),

Teniendo finalmente esta última ecuación, la cual expresa la energía de separación en electrón voltios (eV) y la longitud de onda en nm.

$$E_g = 1.24 \times 10^3 / \lambda$$

Algunos valores de la energía de banda prohibida (E_g) para diferentes óxidos metálicos son presentados en la tabla 8.

Tabla 8 Brecha de banda prohibida (Band Gap) de óxidos de metales de transición

Oxido metálico	Band Gap, nm	Oxido metálico	Band Gap, nm
Mno	434 – 322	V ₂ O ₃	12500
CoO	454	Cr ₂ O ₃	370
NiO	330	Fe ₂ O ₃	625
CuO	2000	Co ₂ O ₃	227 – 208
ZnO	416	Sc ₂ O ₃	400 – 370
CdO	526	TiO ₂	387
ZnS	335		

Los procesos fotocatalíticos requieren de materiales semiconductores con bandas de energía prohibida (E_g) entre 3.5 eV y 2.2 eV, con lo cual se puede obtener una mejor degradación de compuestos orgánicos en condiciones menos energéticas.

La técnica de espectroscopia UV-Vis es muy importante en la caracterización de materiales, ya que la modificación por agentes dopantes, especies químicas adsorbidas o alteración de factores externos, modifican el comportamiento electrónico del material. Esto favorece, ya que se obtienen materiales semiconductores que pueden ser empleados como fotocatalizadores y degradar compuestos orgánicos tóxicos. Estos mismos estudios de degradación pueden ser cuantificados mediante esta técnica de UV-Vis. Aunado a estas aplicaciones ambientales, se encuentra la absorción de metales pesados mediante solidos absorbentes.

Las aplicaciones de esta técnica de espectroscopia pueden ser varias, pero los resultados obtenidos son muy importantes en la caracterización y aplicación de catalizadores (Pichardo, 2014).

Microscopia electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (MEB) o SEM por sus siglas en inglés (Scanning Electron Microscopy), a diferencia de la microscopía óptica utiliza un haz de electrones que sustituye el haz de luz como fuente de iluminación. Con los instrumentos actuales se alcanza hasta 1 nanómetro de resolución, muy superior a cualquier instrumento óptico. La buena noticia es que cada vez se hacen equipos con mayor resolución.

Debido a que el límite de amplificación de un microscopio óptico está restringido por la longitud de onda de la luz visible; los microscopios electrónicos emplean electrones, que tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz y pueden revelar estructuras mucho más finas. La longitud de onda más corta de la luz visible es de alrededor de 4000 Å ($1\text{Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$). La longitud de onda de los electrones que se utilizan en los microscopios electrónicos de barrido se encuentra generalmente entre 0.55 Å (500 V) y 0.071 Å (30kV).

La microscopia electrónica de barrido es una técnica de análisis que interactúa con la muestra a una profundidad de 1 μm , consiste en hacer incidir sobre un material sólido un haz fino de electrones, con voltajes de aceleración desde 0.1 kV hasta 30kV.

Mediante el uso de dos pares de bobinas electromagnéticas, el haz de electrones se desplaza sobre la superficie de la muestra realizando un barrido XY que obedece a una trayectoria de líneas paralelas. La interacción del haz incidente con la muestra genera diversas señales (electrones secundarios, electrones retrodispersados, electrones Auger, emisión de rayos X característicos, figura 9) que son recogidos por distintos detectores. Esto permite la caracterización morfológica y de composición superficial de materiales tanto orgánicos como inorgánicos.

Un microscopio electrónico de barrido funciona a partir de un haz de electrones producido por una fuente de electrones que puede ser un cañón termoiónico (filamento de tungsteno o de hexaboruro de lantano) o un cañón de emisión de campo FEG por sus siglas en inglés (Field Emission Gun).

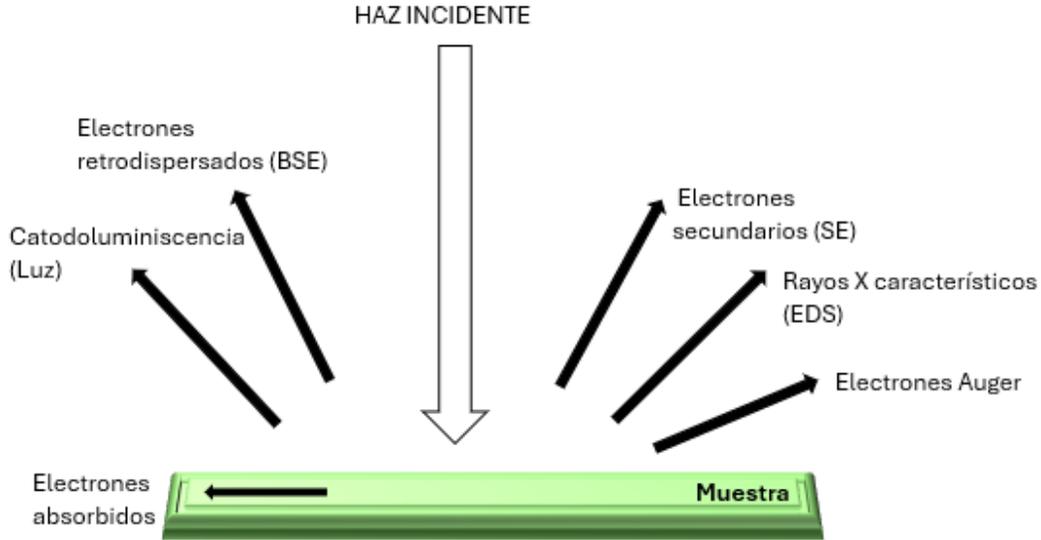


Figura 13 Señales que se desprenden en la interacción haz de electrones con la muestra
(Elaboración propia basado en (Pichardo, 2014))

Al cañón se aplica una diferencia de potencial que acelera el haz de electrones hacia la columna, éstos son dirigidos por medio de lentes electromagnéticas hacia la muestra (la trayectoria de los electrones debe estar en vacío, de lo contrario colisionarían con las moléculas de aire y serían absorbidos). Los electrones chocan e interactúan con la muestra produciendo varias señales que son recogidas por detectores adecuados. La señal recogida es enviada a un centellador/fotomultiplicador y finalmente mediante un amplificador, se envía la señal analógica a una cámara digital (CCD). Cualquier señal que pueda ser colectada y amplificada, puede ser usada para formar una imagen en el SEM.

La muestra (salvo que sea conductora) deberá ser generalmente recubierta con una película delgada (entre 10 y 20 nm) de oro o carbón, lo que genera propiedades conductoras en la superficie. La técnica de recubrimiento de las muestras se denomina “sputtering” o pulverización catódica.

Modalidades y Técnicas acopladas en Microscopía Electrónica de Barrido

Las principales modalidades y técnicas acopladas en microscopía electrónica de barrido se encuentran resumidas en la tabla 9 y generalmente se combinan entre ellas, proporcionando información sobre la morfología, composición química, mapeo de elementos, dando un panorama de la superficie del catalizador en estudio.

Tabla 9 Acrónimos en inglés, nombre en inglés y español, de las modalidades y técnicas acopladas en microscopía electrónica de barrido

Acrónimos en inglés	Nombre en inglés	Nombre en español
SEM	Scanning Electron Microscopy	Microscopía electrónica de barrido
ESEM	Envirionmenal Scanning Electron Microscopy	Microscopía electrónica de barrido ambiental
BSE	Backcattered Electron	Electrones retrodispersados
SE	Secondary Electron	Electrones secundarios
EDS ó EDX	Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy	Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X

Electrones secundarios

Se emiten electrones secundarios debido a la colisión del haz incidente de electrones contra la muestra. La señal de electrones secundarios se emplea normalmente para obtener una imagen de la muestra, es la señal que proporciona una imagen más real de la superficie analizada, pues un electrón secundario proviene de los primeros nanómetros de la superficie de la muestra, con una energía inferior a 50 eV.

Electrones retrodispersados

Algunos electrones primarios son “reflejados” o más correctamente dicho, son retrodispersados tras interactuar con los átomos de la muestra. Técnicamente la señal de electrones retrodispersados está compuesta por aquellos electrones que emergen de la muestra con una energía superior a 50 eV. Estos electrones proceden en su mayoría del haz incidente que rebota en el material después de diferentes interacciones.

La intensidad de la señal de electrones retrodispersados para una energía dada del haz, depende del número atómico (Z) de los átomos en el material. Así, a mayor número atómico (átomos más pesados) mayor intensidad y las zonas donde ellos se encuentren se verán más brillantes que las zonas con átomos de menor número atómico (Z). Este hecho permite distinguir fases en un material con diferente composición química. Esta es la principal aplicación de la señal de electrones retrodispersados.

Absorción de electrones

La muestra absorbe electrones en función del espesor y la composición; esto produce una diferencia de contraste en la imagen.

Emisión de rayos X característicos

Cuando electrones de niveles internos son expulsados por colisiones con los electrones primarios, habrá transiciones entre los niveles de energía con emisión de rayos X, cuyas energías o correspondientemente longitudes de onda están relacionadas con la composición elemental del espécimen, permitiendo realizar una identificación de elementos mediante espectroscopia por dispersión de energía de rayos X, EDS, por sus siglas en inglés.

Emisión de electrones Auger

Cuando un electrón es expulsado de un cierto nivel atómico, otro electrón de un nivel más externo puede llenar esta vacancia resultando en un exceso de energía. Esta energía extra puede ser liberada emitiendo un electrón de la capa más externa, a éste se le conoce como el electrón Auger. Estos electrones son de baja energía del orden de eV y son utilizadas para obtener información sobre la composición de unas cuantas capas atómicas de la superficie de la muestra.

Con todas estas señales relacionadas entre sí, el SEM suministra información morfológica, topografía y composicional de la superficie de materiales sólidos.

Otra de las principales características que presenta un SEM es su gran profundidad de campo, que da apariencia tridimensional a las imágenes al permitir enfocar y observar superficies con relieves enfocando diferentes alturas o profundidades al mismo tiempo. Además, puede producir imágenes de alta resolución (de hasta 1 nm), es decir, que detalles muy cercanos en la muestra pueden ser observados de manera nítida a altas magnificaciones. Una ventaja del SEM es la observación de muestras desde algunos centímetros de tamaño hasta polvos, con una preparación relativamente sencilla. Si bien, cuando la muestra no es conductora y se analiza al alto vacío, se recomienda recubirla con un material conductor, de otra forma se carga eléctricamente presentando zonas muy brillantes que no corresponden a las características del material. Finalmente, se recomienda que la muestra esté libre de humedad.

Haz de iones focalizado (FIB)

El haz de iones focalizado (Focused ion beam, FIB) es capaz de realizar cortes, desbastes y depósitos, asimismo puede generar imágenes a través de un colector de señales y un monitor de computadora (referencia).

Principio de operación:

En la parte más alta de la columna del haz de iones se localiza una fuente de partículas cargadas, las características y las capacidades peculiares del FIB son generadas a partir de la fuente de iones. La fuente se compone de un dispositivo que contiene galio en estado líquido, que está en contacto con una aguja de W, el líquido fluye y alcanza la punta de la aguja, que se encuentra frente al electrodo de extracción como el alto voltaje genera un campo eléctrico sobre la punta, suficiente para la emisión de iones Ga. La emisión de iones ocurre en la extremidad del cono denominada cono de Taylor.

Los átomos ionizados están positivamente cargados, son 128,000 veces más pesados que los electrones y con energías de orden de keV pueden llevar a cabo cortes, desbastes y depósitos de materiales con alta precisión, es decir, permite remover o adicionar material, así como llevar a cabo la preparación de muestras in situ de manera eficiente. La principal diferencia de iones con los electrones radica en sus respectivas masas. La pesada masa de iones puede separar directamente átomos de un material sólido, lo cual hace de esa técnica una herramienta poderosa de micromaquinado

Microscopio electrónico de barrido de doble haz (Dual Beam)

El microscopio electrónico de barrido de doble haz es una combinación FIB- SEM que permite utilizar las posibilidades del as de electrones y del as de iones de Ga. Se puede trabajar simultáneamente con ambos, enfocándolos en un mismo punto de la superficie de la muestra, debido a la optimización de la geometría de ambas columnas, haciéndolos coincidir en una altura eucéntrica. De esta manera se puede hacer imágenes con ambas de la misma región, creando un ambiente tridimensional de trabajo y de nanomanipulación.

Aplicaciones del Microscopio electrónico de barrido de doble haz

El microscopio electrónico de barrido de doble haz, además de la función de un SEM, con el haz iones es capaz de:

- Desbastar, pulir y depositar material en áreas seleccionadas.
- Realizar cortes longitudinales y transversales de una zona específica.

- Preparar muestras para su análisis con microscopio electrónica de transmisión (TEM).

La microscopía electrónica de barrido es una herramienta que ayuda mucho a conocer más de materiales nanométricos ya que permite conocer propiedades físico químicas a nivel micro y nanómetro como cómo son la composición, distribución de elementos, morfología. Así también, permite preparar muestras para ser observadas en el microscopio electrónico de transmisión (Pichardo, 2014).

Microscopia electrónica de transmisión

El microscopio electrónico de transmisión es un instrumento que proporciona información muy variada sobre la estructura, morfología, composición química, estados de oxidación, cristalinidad, entre otras propiedades de materiales catalíticos, desde niveles de micras hasta niveles de sub-Angstrom. Esa gran versatilidad proviene de la interacción de los electrones con la materia como en la que ocurren varios procesos que se ilustran en la figura 8. Las señales (fotones, electrones, rayos X característicos, electrones con pérdidas de energía, etc.) pueden ser detectados por medio de dispositivos adecuados (detectores) proporcionando toda una gama de parámetros físicos y fisicoquímicos acerca del material observado.

La microscopía electrónica de transmisión, al igual que otras técnicas, se ha desarrollado rápidamente como nunca. Se debe principalmente al desarrollo de detectores más sensibles, de fuentes de electrones de emisión del campo con monocromadores, de correctores de aberración para las lentes electromagnéticas, y finalmente el desarrollo de la computación y el software, que han permitido que los resultados se manejen de manera digital.

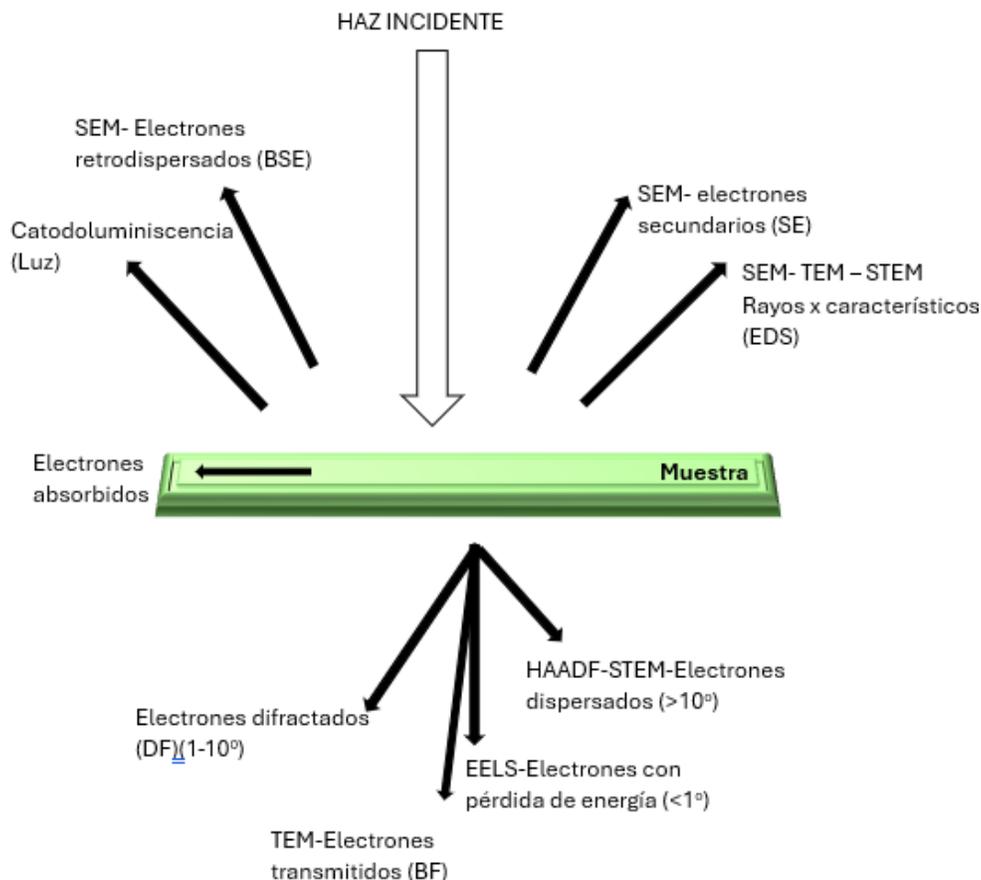


Figura 14 Señales que se desprenden en la interacción electrón-materia (Elaboración propia basado en (Pichardo, 2014))

Técnicas en Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Las principales técnicas utilizadas en la actualidad en los microscopios de última generación se encuentran en la tabla 10, a pesar de que esta lista es extensa, existen otros métodos de operación de un TEM en algunos casos, combinaciones de ellas. La microscopía electrónica de transmisión en su conjunto es un método avanzado de análisis, que es muy compleja pero que permite conocer propiedades únicas de la materia, y por lo tanto permite entender ciertos comportamientos de los materiales catalíticos.

Tabla 10 Acrónimos en inglés, nombre en inglés y español de las técnicas utilizadas en microscopía electrónica de transmisión

Acrónimo en inglés	Nombre en inglés	Nombre en español
TEM	Transmission electron microscopy	Microscopía electrónica de transmisión
BF	Bright field	Campo claro

DF	Dark field	Campo oscuro
SAD	Selected área diffraction	Difracción de área selecta
HRTEM	High resolution transmission electron microscopy	Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución
STEM	Scanning transmission electron microscopy	Microscopia electrónica de barrido y transmisión
ACEM	Aberration-corrected electron microscopy	Microscopia electrónica con aberración corregida
ETEM	Environmental transmission electron microscopy	Microscopia electrónica de transmisión ambiental
ADF	Annular dark field	Campo oscuro anular
HAADF	High angle annular dark field	Campo oscuro anular de gran ángulo
EELS	Electron energy loss spectroscopy	Espectroscopia por pérdida de energía de electrones
EDS ó EDX	Energy dispersive spectroscopy	Espectroscopia dispersiva de energía

Para que una muestra pueda ser observada en un microscopio electrónico de transmisión debe tener ciertas características. Como la muestra es irradiada con un haz de electrones, éstos para poder obtener información útil del material estudiado, deben poder atravesar o “transmitirse” en la muestra de interés. Afortunadamente, en los catalizadores sólidos es fácil lograr que el material sea suficientemente delgado, simplemente moliendo el catalizador en un mortero. En TEM, el término delgado quiere decir que la muestra sea menor a 100 nm de grosor, entre más delgado mejor, el límite puede ser una monocapa de átomos.

A diferencia de un microscopio óptico, que utiliza lentes de vidrio para amplificar una imagen y luz para observar un objeto, el TEM utiliza lentes electromagnéticas que serán las responsables de desviar los electrones a lo largo de la columna que se encuentra al alto vacío. Para acelerar los electrones, es necesario aplicar una diferencia de potencial o voltaje, los voltajes más comúnmente usados se encuentran en el rango de 100 a 300 mil volts (kV), que con los avances más recientes permiten tener resoluciones atómicas por debajo de 1Å.

El TEM en su conjunto está formado principalmente por cuatro lentes: lente condensadora, el que ilumina la muestra; lente objetiva, que da la resolución de la imagen; lente intermedia, primera amplificación de la imagen; lente proyectora, amplificación final de la imagen. En los microscopios de última generación, cada una de estas lentes cuentan con lentes o minilentes adicionales que hacen más estables y versátiles, que conjunto con el cañón de electrones de emisión de campo monocromadores, correctores de aberración, detectores más sensibles y sistemas de registro digitales, han permitido que la microscopia electrónica de transmisión sea un método avanzando de análisis, en el estudio de materiales.

Algunas técnicas más utilizadas en microscopia electrónica de transmisión son: a) Imagen de campo claro (BF), se forma con los electrones transmitidos que no sufre ninguna desviación por parte de la muestra, para ello se utiliza la apertura de contraste para seleccionar dicho haz (una apertura en una lámina metálica con agujeros de diferente tamaño de entre 10 y 300 micras, colocadas en la columna del microscopio) b) Imagen de campo oscuro (DF), se forman dejando pasar sólo el haz difractado utilizando la apertura del contraste, c) Imágenes de alta resolución (HRTEM), se forma combinando el haz transmitido más el difractado, utilizando una apertura de mayor tamaño.

Actualmente como la microscopía electrónica de transmisión y barrido (STEM) se utiliza cada vez más, debido al desarrollo de detectores más sensibles y a la introducción de correctores de aberración que permiten obtener resoluciones por debajo de 1Å en el modo de HAADF, esta técnica permite diferenciar entre elementos pesados y ligeros.

Por el contrario, en HRTEM la interferencia entre el haz transmitido y el difractado producen imágenes que cambian con el desenfoque, dando a veces interpretaciones erróneas a las imágenes de alta resolución. La diferencia esencial entre el TEM y STEM consiste en la forma de cómo llegan los electrones incidentes a la muestra. En TEM un haz de electrones paralelo llega a la muestra, de esta forma toda la imagen se forma al mismo tiempo y puede tomarse una "fotografía instantánea". En STEM el haz de electrones llega a la muestra de forma de cono (haz convergente) y mediante un sistema de bobinas, el haz de electrones se mueve barriendo la región de interés como por lo que la imagen toma algunos segundos en formarse, dependiendo de la velocidad del barrido

En TEM-STEM el detector de análisis químico elemental (EDS ó EDX) se encuentran en la parte superior del portamuestras (al igual que los microscopios electrónicos de barrido, SEM). Estos detectores permiten analizar elementos químicos desde el carbono hasta el

uranio, aunque con los desarrollos tecnológicos actuales cada vez se construyen detectores más sensibles. Un aspecto importante tanto en el TEM como en el STEM es que algunas de las técnicas se pueden combinar, con lo cual podemos obtener más información del catalizado. Así, por ejemplo, en la combinación del STEM se pueden obtener análisis puntuales, líneas y mapeos de composición de los elementos presentes en el catalizador, así como las imágenes correspondientes en BF, DF Y HAADF, todos en modo STEM, así podemos saber si el catalizador es homogéneo en cuanto a la composición elemental.

Determinación de tamaño de partícula

La determinación del tamaño de partícula de un catalizador puede ser tan simple o compleja dependiendo del catalizador en estudio. Lo primero que se debe saber es que si el material es cristalino o amorfo o es una combinación entre ellos. Si el material es amorfo, el tamaño de partícula prácticamente corresponde al tamaño de átomos del material. Si el material es altamente cristalino y presenta formas regulares como la determinación de su tamaño es relativamente fácil; si el material corresponde a nanotubos o materiales similares, es más valioso indicar lo largo y el grosor del material. Si forma láminas, es importante indicar el ancho, el largo y el grosor de la lámina. Si el material presenta formas geométricas irregulares, diferentes a los mencionados se obtiene un promedio de la misma partícula. Otro aspecto muy importante es conocer si la partícula que estamos midiendo está formada por un cristal o por muchos cristales, esto es importante cuando se le compare con la determinación del tamaño de cristal obtenido por difracción de rayos X, donde el tamaño del cristal se calcula usando dominios de difracción.

Existen materiales aún más complejos, corresponden a catalizadores mecánicos soportados, óxidos mixtos, óxidos multimetálicos, y en general aquellos materiales que presentan dos o más fases. Estos catalizadores necesitan ser estudiados con más cuidado debido a que ahora es necesario, además investigar la interacción entre el tamaño entre las bases presentes, o como en el caso de los catalizadores metálicos soportados, el tamaño puede ser tan pequeño que las partículas pueden estar formadas por unos cuantos átomos.

Las técnicas más utilizadas para medir el tamaño de partícula, dependiendo del tamaño de partículas son, en modo TEM, imágenes de campo claro (BF) e imágenes de alta resolución (HRTEM).

A veces los tamaños de partículas se encuentran del orden de algunos Armstrong, con los microscopios que tienen correctores de aberración, es posible determinar esas subnanopartículas conocidas como clústers.

En modo STEM, para el caso de un catalizador metálico soportado, si las partículas de interés presentan un número atómico mayor que el soporte (con una diferencia mayor a 10 en número atómico) pueden distinguirse claramente por medio de imágenes del campo claro (BF-STEM) y contraste Z (HAADF), la ventaja con estas últimas técnicas es que se pueden llevar a cabo análisis puntuales a nivel nanométrico de las partículas metálicas.

Otro aspecto importante de esta técnica son los análisis puntuales y mapeos de composición. Los análisis puntuales se llevan a cabo en áreas del orden de varios nanómetros e incluso de un nanómetro, por lo que se puede diferenciar la composición de una partícula a otra.

Microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM)

Una de las técnicas más utilizadas para el estudio de catalizadores es la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución en modo TEM conocido comúnmente como HRTEM, esta técnica permite observar de manera directa a planos atómicos, columnas de átomos, defectos de cristales a nivel atómico, y sobre todo identificar la fase cristalina y la orientación que presenta el cristal en la dirección que está observando. Con la incorporación de correctores de aberración en el TEM, es posible obtener resoluciones por debajo de 1 Å. Una imagen de HRTEM es una imagen compleja, ya que en realidad es una interferencia de ondas, la cual al variar el foco puede variar el contraste, de claro a oscuro o al revés, siendo difícil determinar dónde se encuentra una columna de átomos. Aquí es donde inicia la dificultad, primero es importante que la muestra sea delgada (preferentemente debajo de 10 nm), sea estable (no se destruya con el haz de electrones), éste completamente seca (la humedad provoca inestabilidad en la muestra). Aquí es útil el concepto de condición de "foco óptimo" o condición de foco extendido de Scherzer, esta condición da una proyección directa de la estructura atómica a lo largo de la dirección del haz de electrones. Para obtener esta condición en HRTEM, se obtiene una serie focal en la zona de interés (imágenes tomadas variando el foco del lente objetivo alrededor del contraste mínimo). Las variaciones en el contraste de imagen con el cambio de foco están relacionadas a la dependencia de la función de la transferencia de la lente en un foco determinado. Para un foco, se observan ciertas frecuencias espaciales, es decir se observan ciertas distancias interplanares. La combinación de imágenes mediante un software especializado puede proporcionar la

imagen real, sin embargo, esto no lo es del todo sencillo, por esa razón es más fácil recurrir a la condición del foco óptimo.

La microscopía electrónica de transmisión es una herramienta imprescindible en el estudio de materiales sólidos en particular en catalizadores, ya que permite conocer diferentes propiedades del sólido a nivel micro y nanométrico, como es la composición, las fases presentes, distribuciones de elementos, morfología, entre otras propiedades físicas y químicas. La microscopía electrónica en general, es una técnica que debe usarse en conjunto con otros métodos de caracterización, para obtener información que permite entender y diseñar catalizadores (Pichardo, 2014).

RESULTADOS

Caracterización Raman

La espectroscopía Raman es una técnica poderosa para caracterizar nanotubos de carbono (NTC), permitiendo estudiar sus propiedades estructurales, electrónicas y vibracionales. También es una herramienta fundamental para caracterizar las propiedades estructurales y químicas del óxido de grafeno (GO). Este material, derivado del grafito a través de procesos de oxidación química, presenta bandas distintivas en su espectro Raman que reflejan tanto su grado de funcionalización como su estructura defectuosa.

El equipo utilizado para esta caracterización fue un Microscopio Raman Confocal Thermo Scientific DXR 2 (figura 15).



Figura 15 Microscopio Raman Confocal Thermo Scientific™ DXR™ 2

Nanotubos de carbono (NTC)

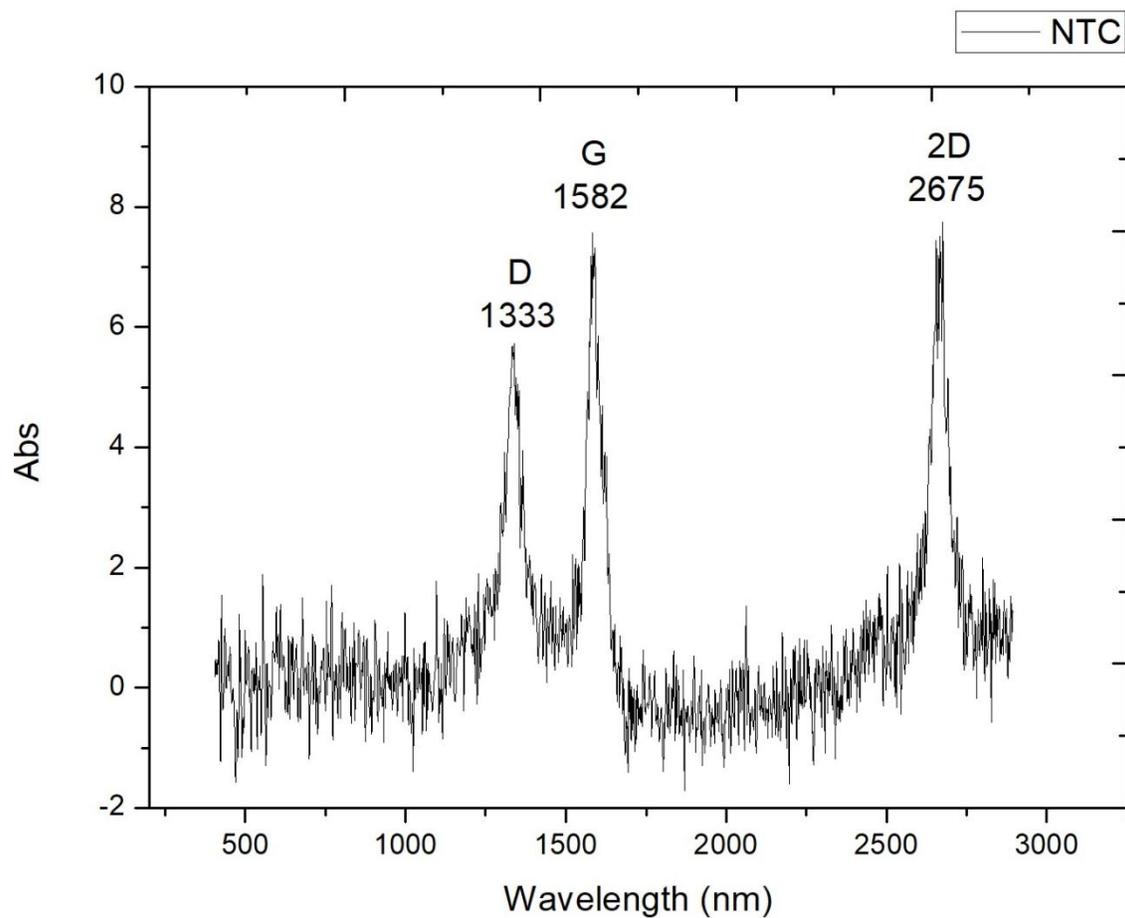


Figura 16 Grafica Raman de NTC

La figura 16 representa la gráfica obtenida mediante la caracterización Raman de NTC. Se observa la banda G (1582 nm), banda D (1333 nm) y banda 2D (2675 nm). Estos picos representan la presencia de nanotubos de carbono en la muestra (Gallego et al., 2014)

Oxido de grafeno (OG)

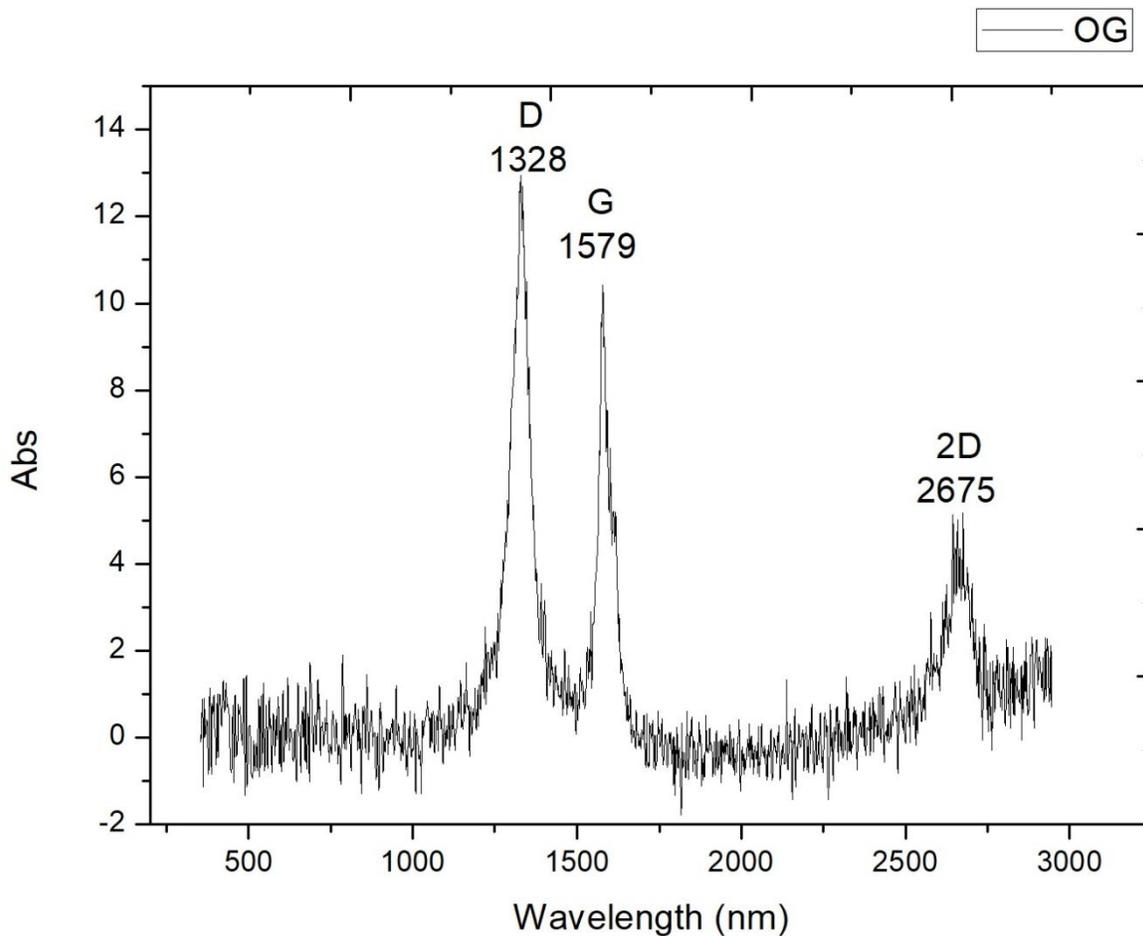


Figura 17 Grafica Raman de OG

La figura 17 representa la gráfica obtenida mediante la caracterización de Raman de óxido de grafeno. Se observa la banda D (1328 nm) banda G (1579 nm) y la banda 2D (2675 nm). Estos picos indican la presencia de óxido de grafeno en la muestra (Ferrari & Robertson, 2000).

Caracterización UV-Vis

La espectroscopía UV-Vis es una técnica común para estudiar la dispersión, funcionalización y propiedades electrónicas de los nanotubos de carbono (NTC).

Para esta caracterización se utilizó un *Cary Series UV-Vis-NIR Spectrophotometer* de marca *Agilent Technologies* (figura 18)



Figura 18 Cary Series UV-Vis-NIR Spectrophotometer de marca Agilent Technologies

Nano híbridos con NTC

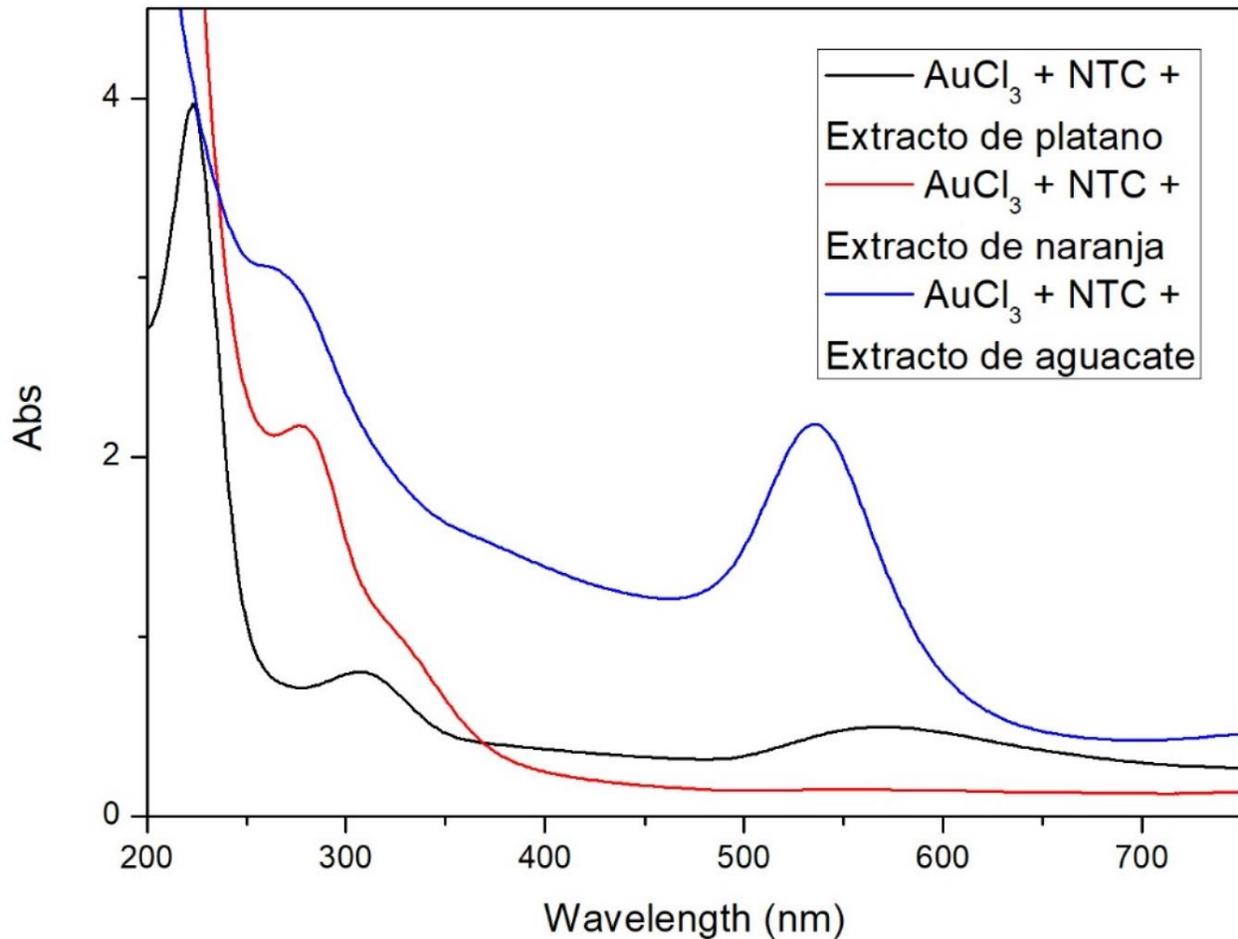


Figura 19 Grafica UV-Vis de oro con NTC

La figura 19 indica la gráfica de UV-Vis de nanotubos con síntesis verde de oro. En ella se observa la presencia de nanopartículas de oro en una banda de absorbancia de 536 nm aproximadamente (Ahmad et al., 2010) y la presencia de nano tubos de carbono a 280 nm aproximadamente (Bachilo et al., 2002). estos resultados se obtienen con la síntesis verde de extracto de aguacate.

En la síntesis verde de extracto de plátano y extracto de naranja no se logra observar la presencia de nanopartículas de oro ó de nanotubos de carbono.

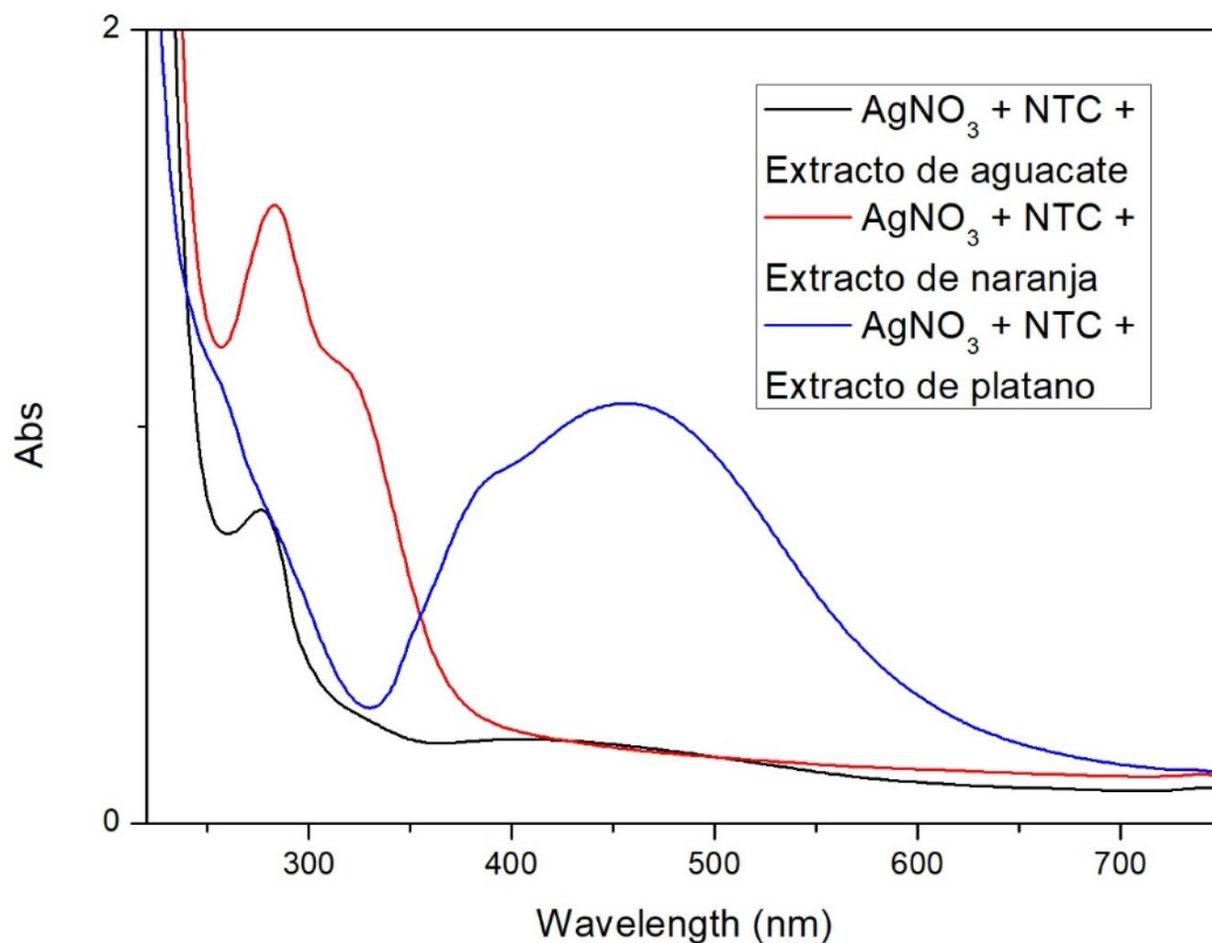


Figura 20 Grafica UV-Vis de plata con NTC

La figura 20 muestra la gráfica obtenida de UV-Vis de nanotubos con síntesis verde de plata. Se logra apreciar la presencia de plata en una banda de absorbancia entre los 400 y 460 nm (Liaqat et al., 2022) solamente con el extracto de plátano, pero la presencia de nanotubos en esta misma no se encuentra.

Por otra parte, se encuentra la presencia de nanotubos en la síntesis con extracto de aguacate y naranja pero no la presencia de nanopartículas de plata.

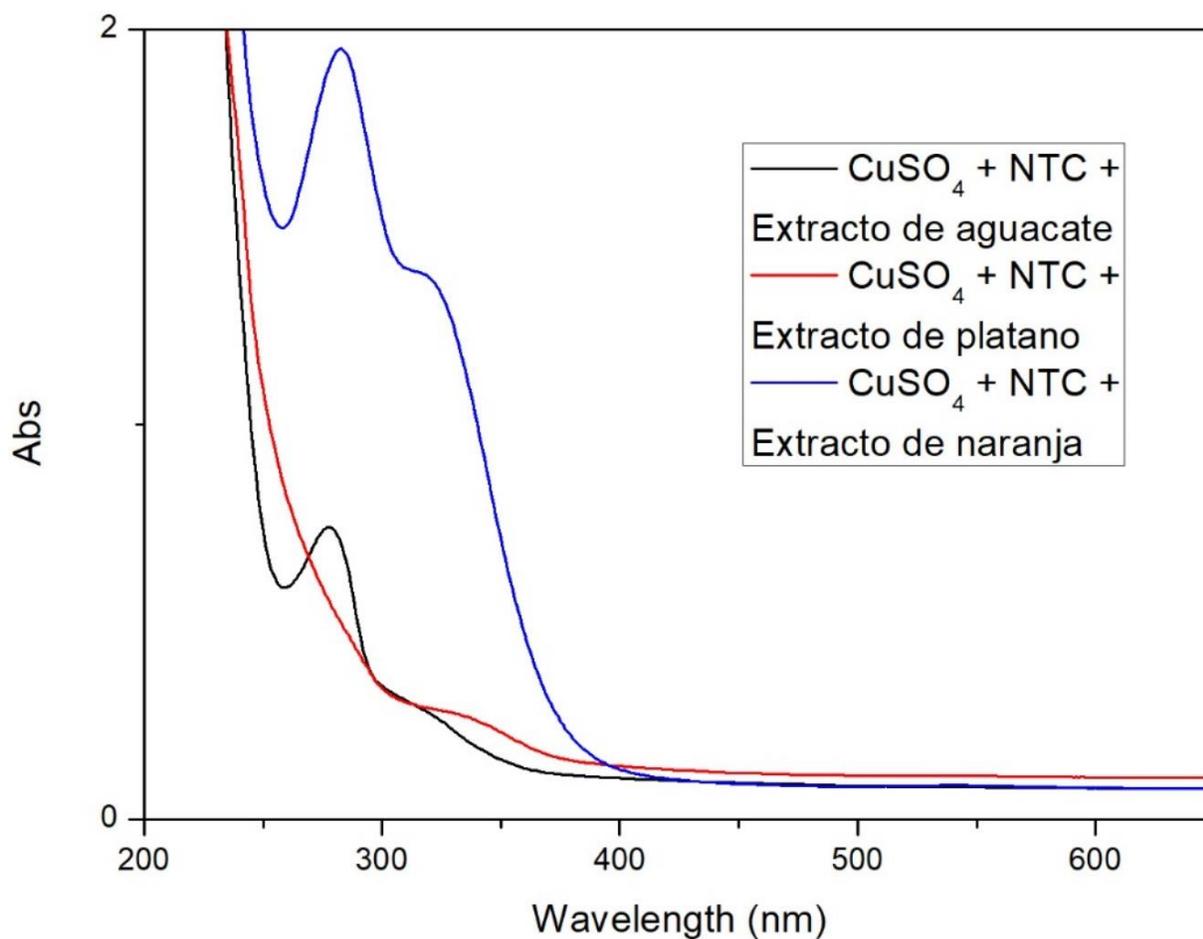


Figura 21 Grafica UV-Vis de cobre con NTC

En la figura 21 se observa la gráfica obtenida de UV-Vis de nanotubos con síntesis verde de cobre. Se observa una banda de absorbancia de entre los 236 y 300 nm (Renganathan et al., 2017) la cual indica la presencia de nanopartículas de cobre y solamente en la síntesis verde con extracto de aguacate se logra observar la presencia de nanotubos de carbono.

Nano híbridos con OG

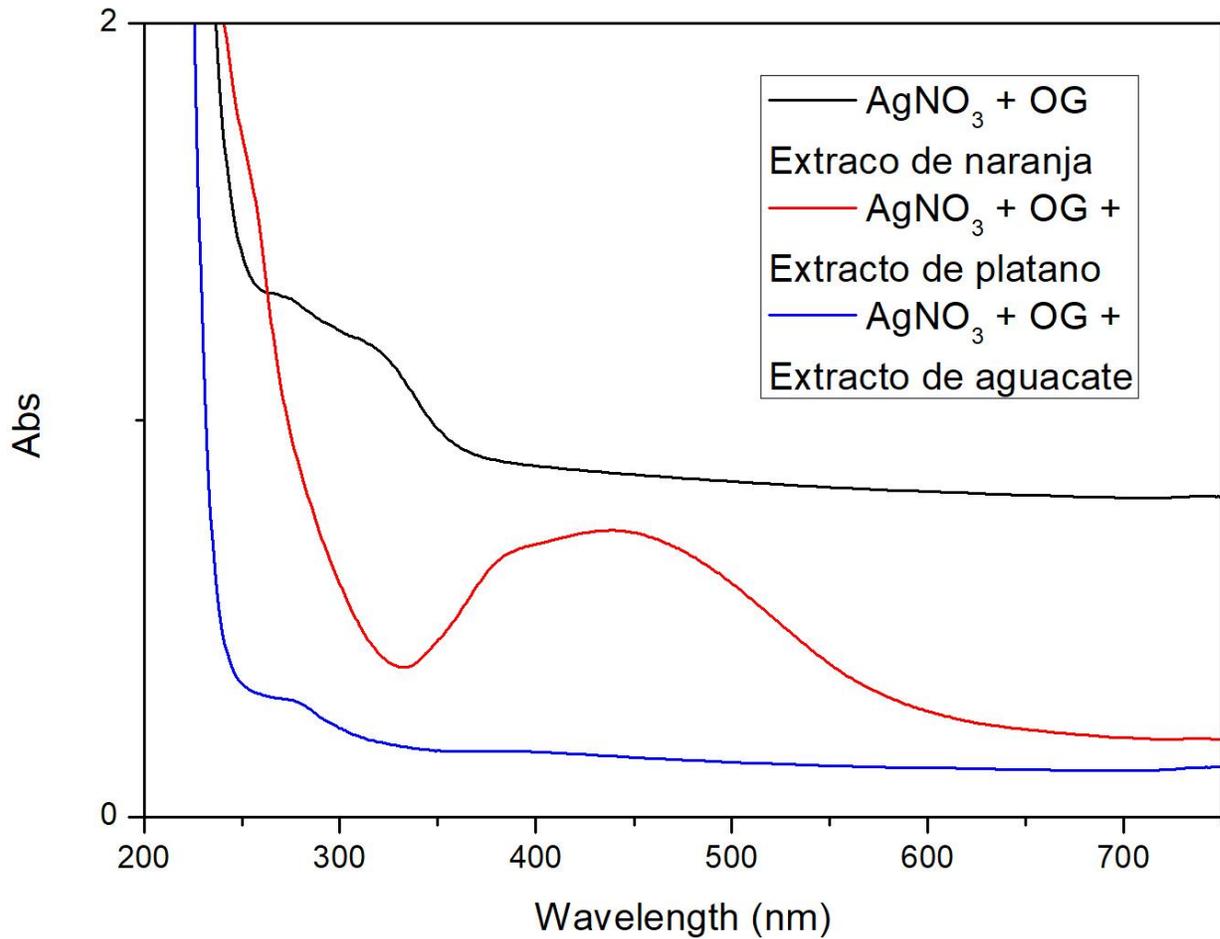


Figura 22 Grafica UV-Vis de plata con OG

En la figura 22 se observa la gráfica de UV-Vis de óxido de grafeno con síntesis verde de plata. La presencia de óxido de grafeno se encuentra en una banda de absorción entre los 230 y 295 nm (S. Yang et al., 2012).

Respecto a la gráfica se logra observar la presencia de óxido de grafeno con extracto de aguacate, pero no se observa la presencia de nanopartículas de plata. Con el extracto de naranja se logra apreciar de igual manera solo el óxido de grafeno. Y por último con la síntesis de extracto de plátano solo se observa la presencia de plata.

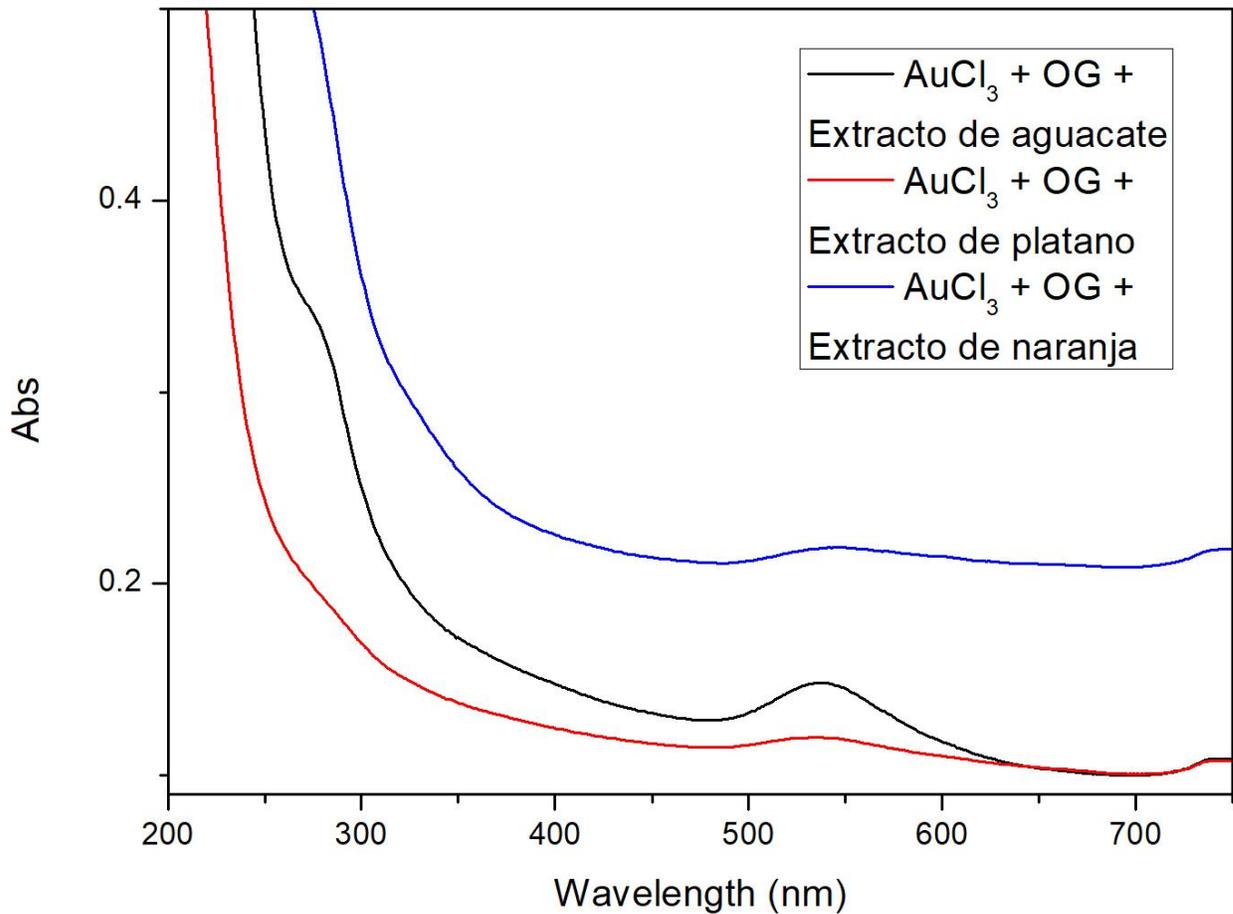


Figura 23 Grafica UV-Vis de oro con OG

En la figura 23 se observa la gráfica de UV-Vis de óxido de grafeno con síntesis verde de oro. Se observa la presencia de grafeno (S. Yang et al., 2012) y de nanopartículas de oro (Ahmad et al., 2010) con la síntesis de extracto de aguacate

Respecto a la síntesis de con extracto de naranja solo se observa la presencia de nanopartículas de oro. Mientras que en la síntesis con extracto de plátano se observan las nanopartículas de oro y el óxido de grafeno.

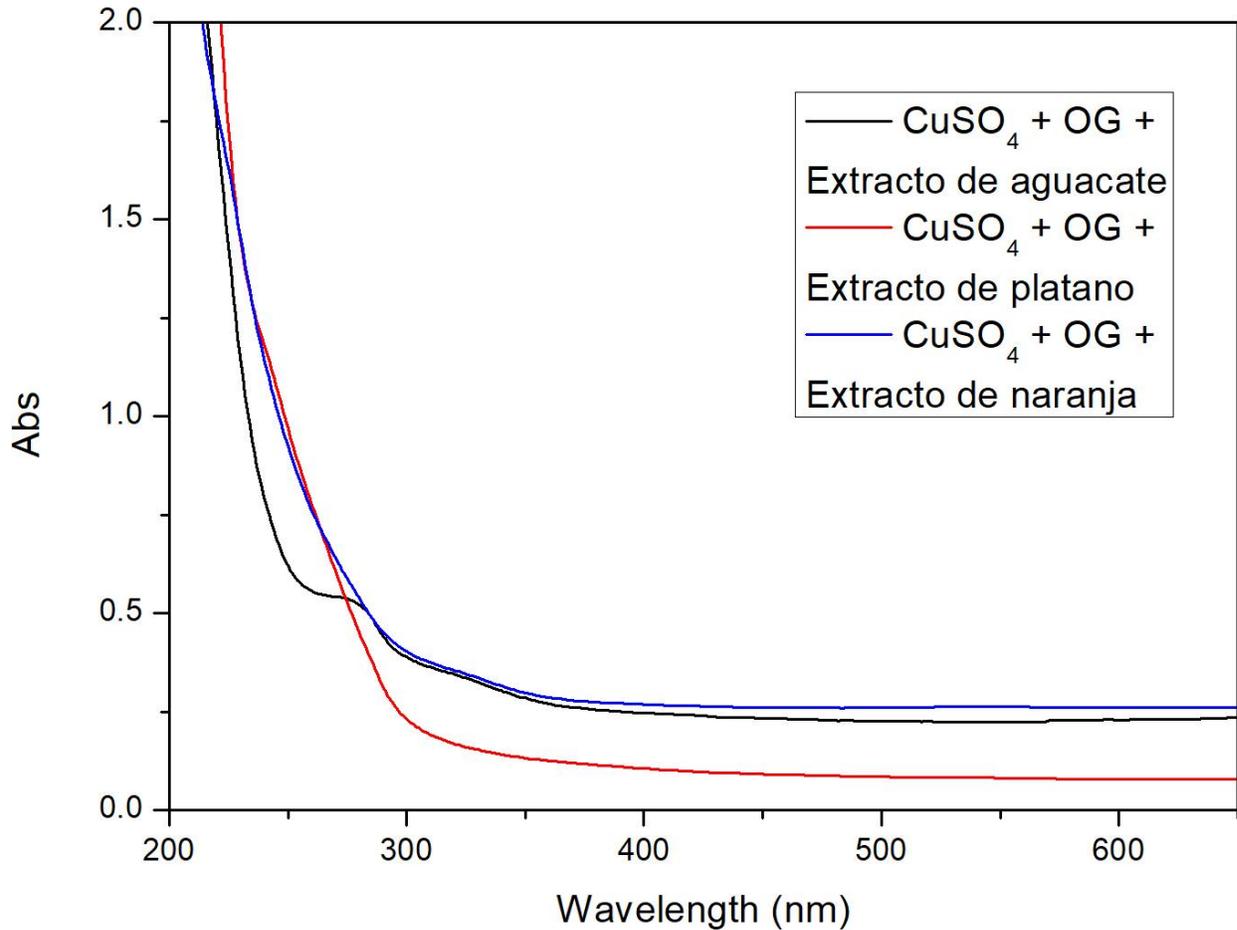


Figura 24 Grafica UV-Vis de cobre con OG

En la figura 24 se muestra la gráfica de UV-Vis de óxido de grafeno con síntesis de cobre. Se observa la presencia solamente de cobre en la síntesis realizada con extracto de aguacate.

Mientras que en la síntesis de extracto de plátano y extracto de naranja no se logra observar la presencia de nanopartículas de cobre ni de óxido de grafeno.

Respecto a los resultados obtenidos mediante la microscopía electrónica UV-Vis, se logró observar presencia de nanohíbridos con el óxido de grafeno con nanopartículas de oro y extracto de aguacate, pero en comparación con los otros precursores y extractos, se percibe que las muestras realizadas con el extracto de aguacate para la síntesis de nanopartículas de oro y nanotubos de carbono dio mejor resultado

Caracterización de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

En relación con los resultados obtenidos mediante el espectroscopia ultravioleta-visible se realizó la microscopía electrónica de barrido a la muestra de nanopartículas de oro con extracto de aguacate y nanotubos de carbono.

El equipo utilizado para esta caracterización fue *Nova Nanolab* de marca *Fei Company* (figura 25)

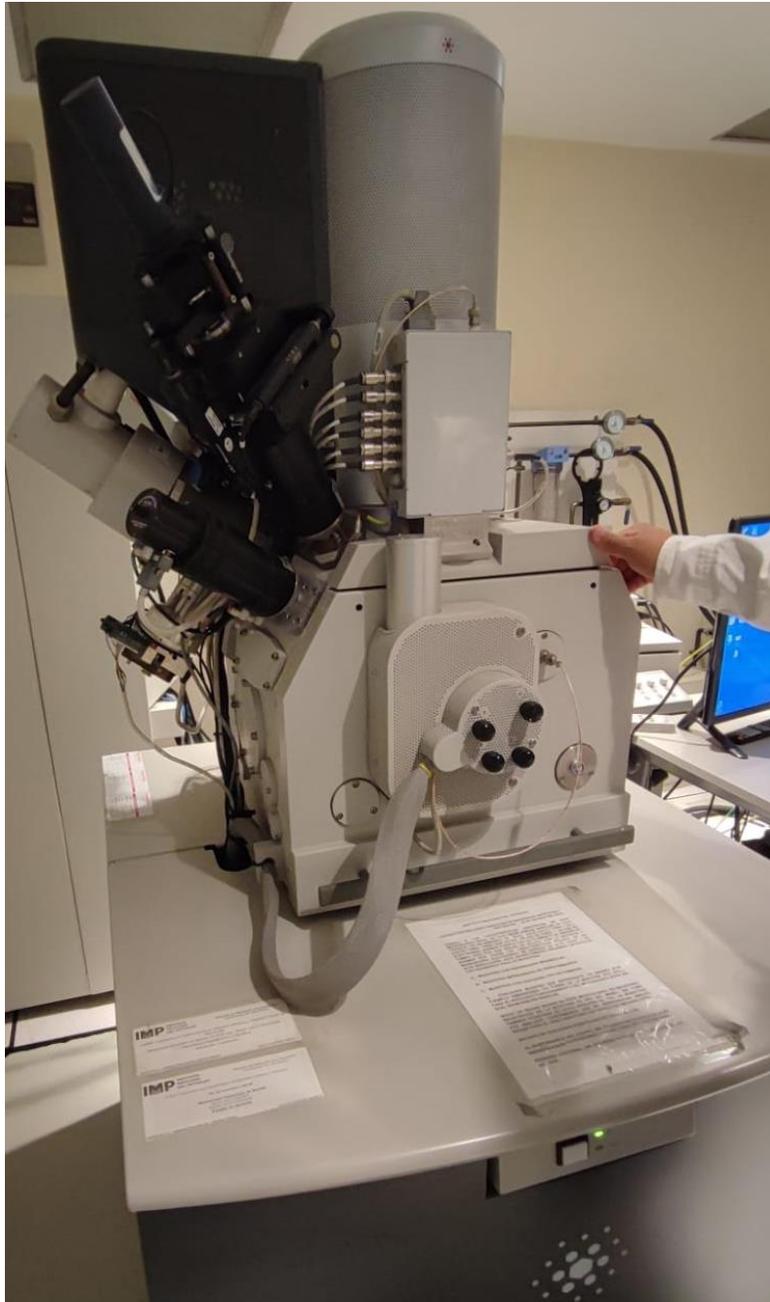


Figura 25 Nova Nanolab, Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)

Las micrografías que se muestran a continuación (Figura 26,27 y 28) son resultado obtenido de la caracterización de microscopio electrónico de barrido de la síntesis de nanopartículas de oro con extracto de aguacate y nanotubos de carbono y se realizaron a 20kV y 25kV.

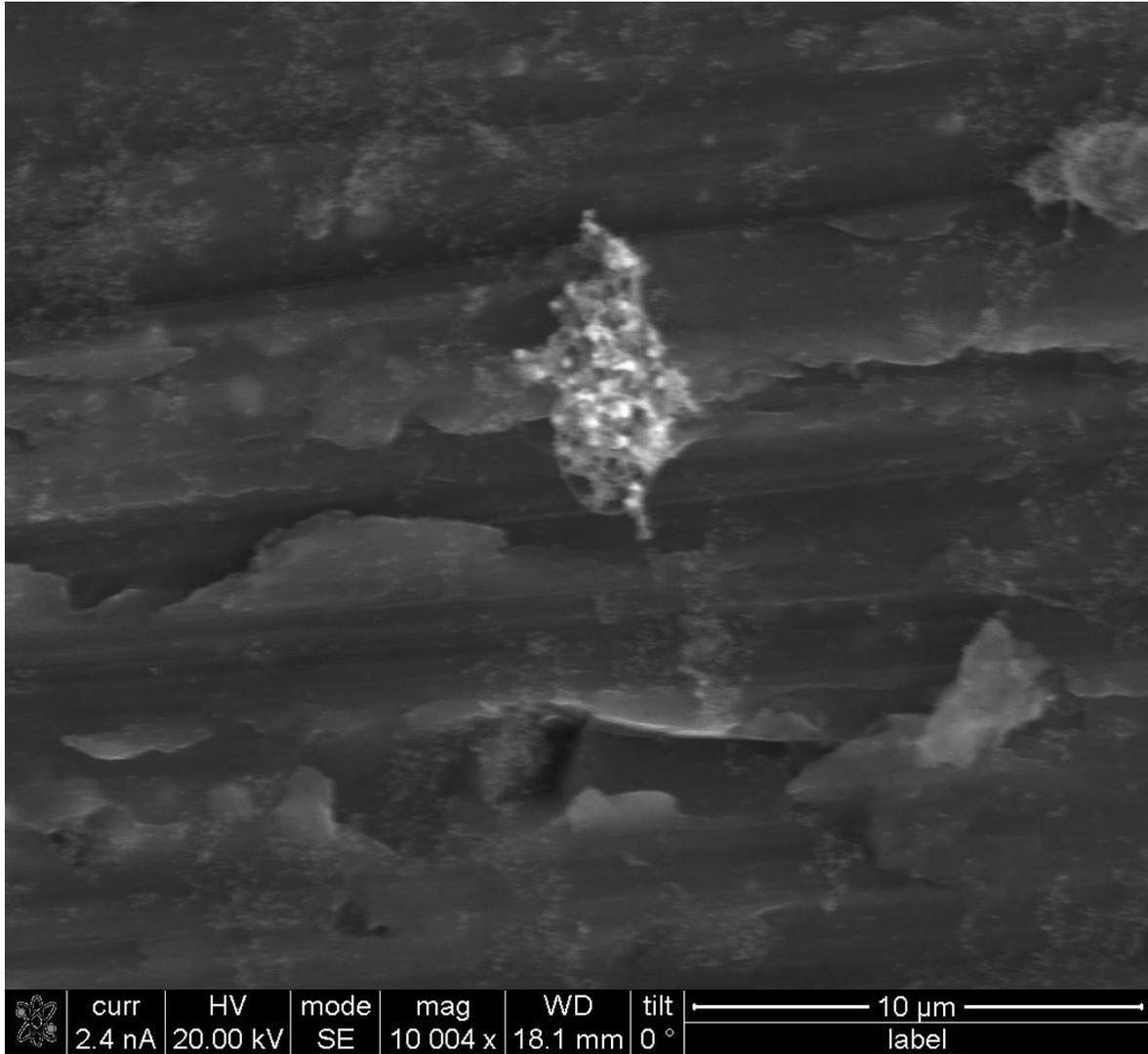


Figura 26 Microscopia Electrónica de Barrido de Nanopartículas de oro 20kV

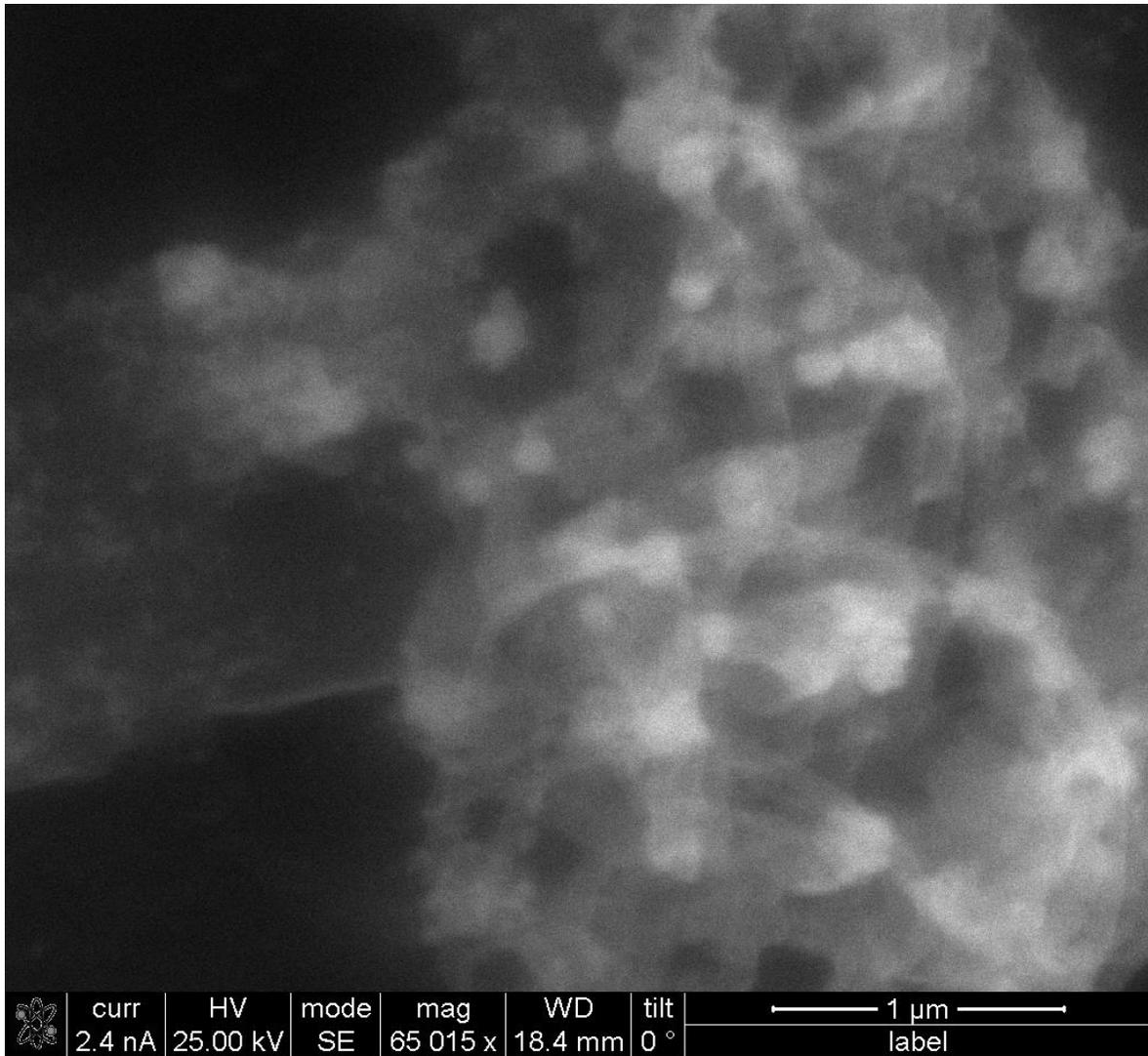


Figura 27 Microscopia Electrónica de Barrido de Nanopartículas de oro 25kV

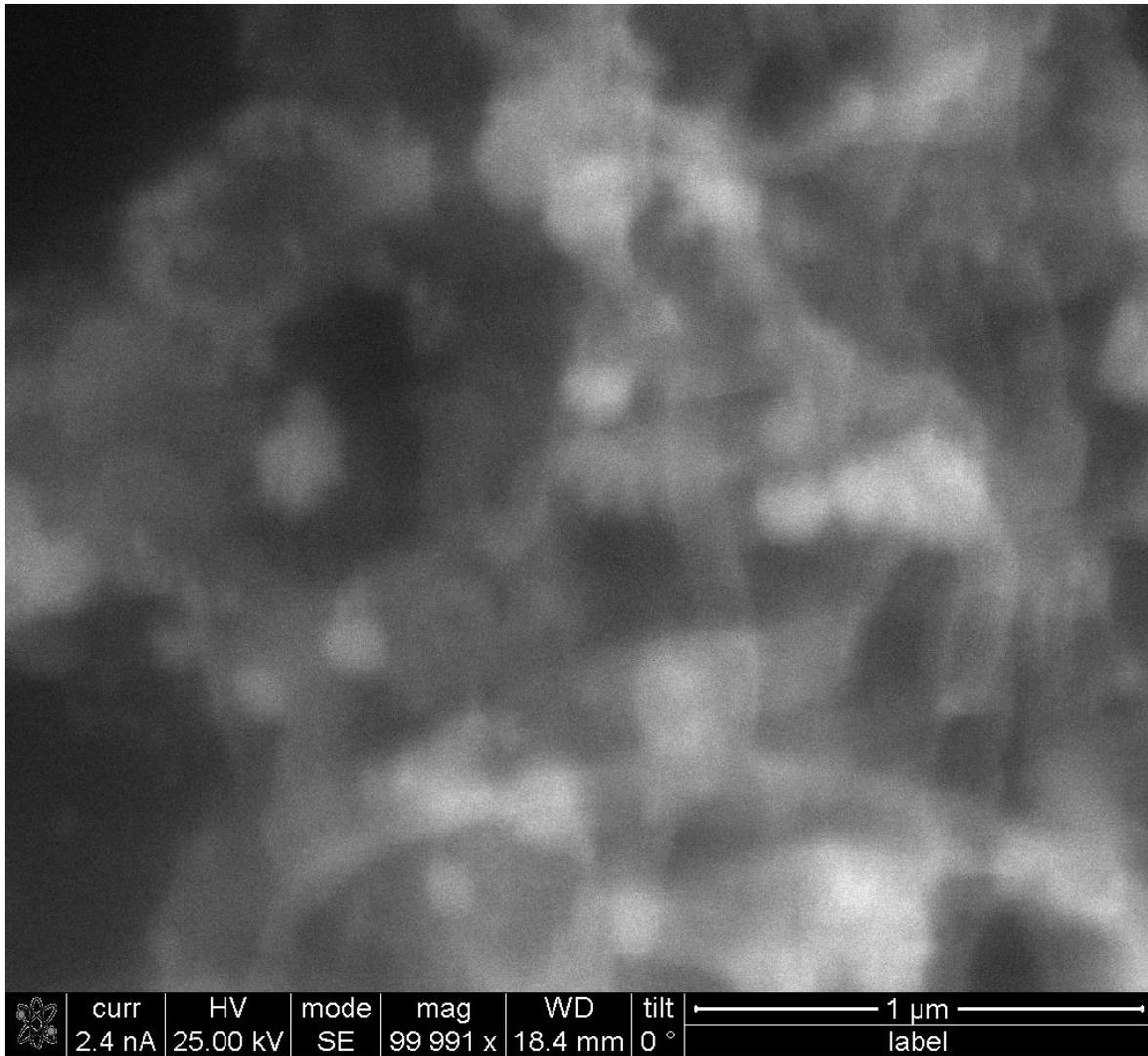


Figura 28 Microscopia Electrónica de Barrido de Nanopartículas de oro 25kV-II

En las micrografías presentadas se observan partículas con una morfología esférica con una tonalidad blanca (nanopartículas de oro) que contrasta en una superficie en forma de tubo (nanotubos de carbono), aunque por los aumentos no se logra especificar el tamaño de la nanopartícula.

Se realizó una EDS para corroborar que existe la presencia de oro y nanotubos en la muestra (figura 29).

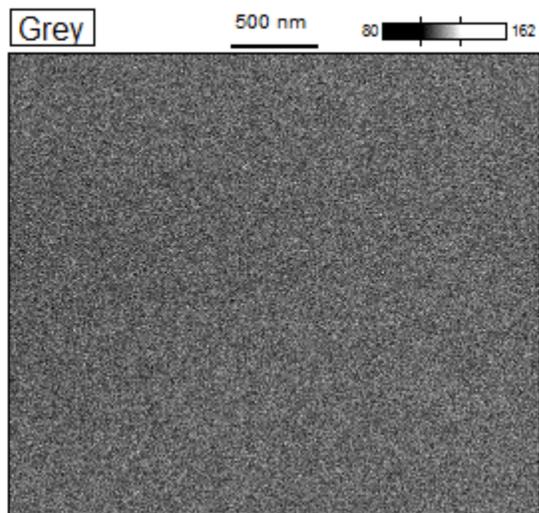
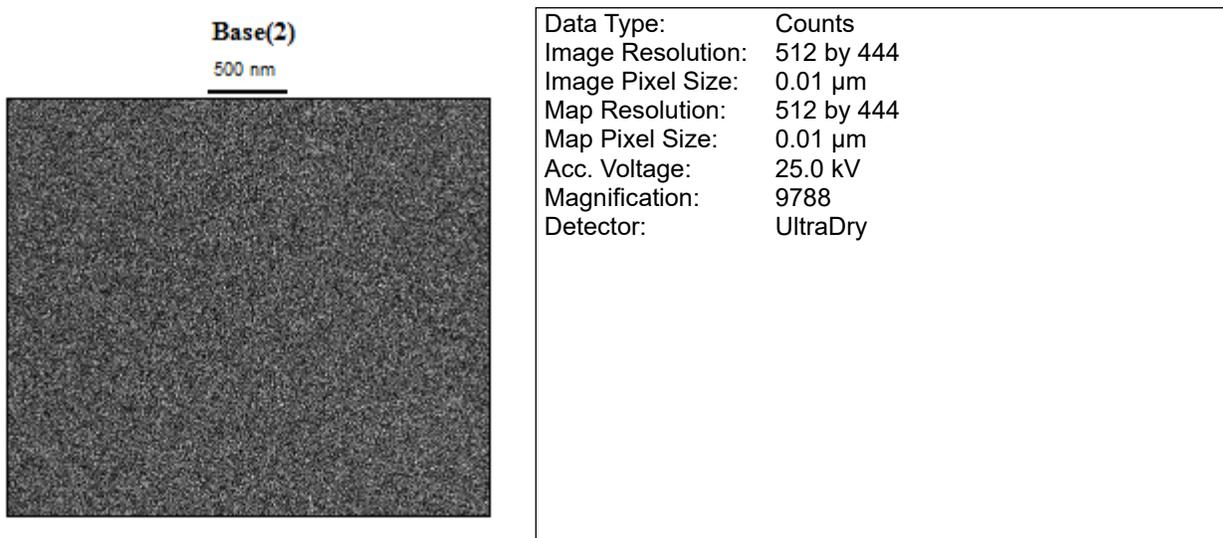


Figura 29 EDS Nanopartículas de oro con nanotubos de carbono

Los resultados obtenidos mediante el EDS se muestran en la siguiente tabla en la cual se logra observar la presencia de oro y carbono.

Tabla 11 EDS nanopartículas de oro y nanotubos de carbono

Element	Weight %	Atom %
C	8.9	19.1
O	0.9	1.4
Al	81.1	77.3
Cu	3.8	1.5
Au	5.4	0.7
Total	100.0	100.0

La figura 30 es la gráfica que se obtuvo del EDS realizado en dónde se logra observar la presencia de oro y carbono.

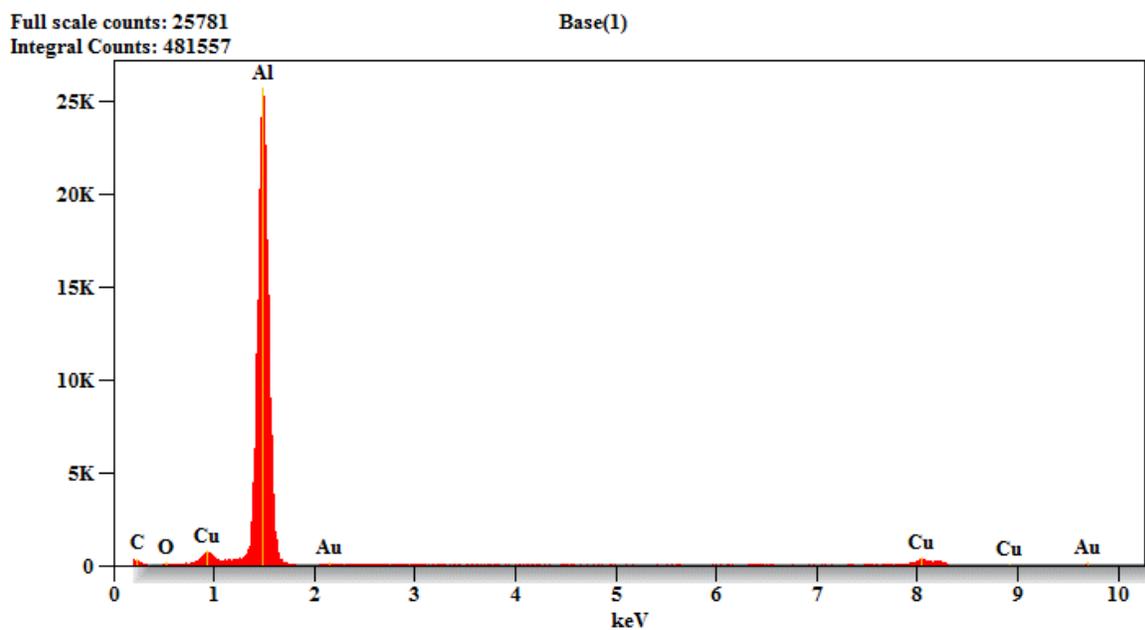


Figura 30 Grafica EDS nanopartículas de oro y nanotubos de carbono

CONCLUSIÓN

Se realizó la síntesis de nano híbridos mediante nanopartículas obtenidas con síntesis verde utilizando diferentes estabilizadores (plátano, naranja y aguacate). Se obtuvieron nano híbridos con nanopartículas de oro y nanotubos de carbono. Se caracterizó mediante Raman, espectroscopia ultravioleta visible y microscopía electrónica de barrido.

Respecto a los resultados obtenidos mediante las técnicas de caracterización que se aplicaron (Raman, UV-Vis y MEB) no se obtuvo resultado de nano híbridos con óxido de grafeno mientras que la obtención de nano híbridos con nanotubos de carbono se dio mediante la síntesis de nanopartículas de oro con extracto de aguacate. En dónde tenemos como resultado en Raman la presencia de nanotubos de carbono, en UV-Vis la presencia de ambos materiales y por último en MEB en donde en las imágenes y el EDS obtenido se observa también la presencia de ambos materiales.

REFERENCIAS

- Drexler, K. Eric (1986). *Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology*. Doubleday.
- Carrillo González, Rogelio, & González-Chávez, María del Carmen A. (2009). La nanotecnología en la agricultura y rehabilitación de suelos contaminados. *Mundo nano. Revista interdisciplinaria en nanociencias y nanotecnología*.
- Garzón. M (2018). *Nanomateriales, nanopartículas y síntesis verde*.
- Parveen, K., Banse, V., & Ledwani, L. (2016). Green synthesis of nanoparticles: Their advantages and disadvantages. *AIP Conference Proceedings*.
- Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*.
- Arico AS, Bruce P, Scrosati B, Tarascon JM, Van Schalkwijk W (2005). Nanostructured Materials for Advanced Energy Conversion and Storage Devices. *Nat Materials*.
- Jariwala D, Sangwan VK, Lauhon LJ, Marks TJ, Hersam MC (2013). Carbon Nanomaterials for Electronics, Optoelectronics, Photovoltaics, and Sensing. *Chem Soc Rev*.
- De Volder MFL, Tawfick SH, Baughman RH, Hart AJ (2013). Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications. *Science*.
- Ren, Guoqiang. "carbon nanotube". *Encyclopedia Britannica*, (2024), <https://www.britannica.com/science/carbon-nanotube>. Accessed 6 November 2024.
- AZoNano. (2019, 9 agosto). *Applications of Carbon Nanotubes*. <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=4842#>
- Aerogel.org » Functionalization. (s. f.). <https://www.aerogel.org/?p=1918#:~:text=Functionalization%20is%20the%20process%20of,%2C%20textile%20engineering%2C%20and%20nanotechnology>.
- Dyke, C. A., & Tour, J. M. (2004). Overcoming the Insolubility of Carbon Nanotubes Through High Degrees of Sidewall Functionalization. *Chemistry - A European Journal*.

Zhu, J., Kim, J., Peng, H., Margrave, J. L., Khabashesku, V. N., & Barrera, E. V. (2003). Improving the Dispersion and Integration of Single-Walled Carbon Nanotubes in Epoxy Composites through Functionalization. *Nano Letters*.

Noordadi, M., Mehrnejad, F., Sajedi, R. H., Jafari, M., & Ranjbar, B. (2018). The potential impact of carboxylic-functionalized multi-walled carbon nanotubes on trypsin: A Comprehensive spectroscopic and molecular dynamics simulation study.

Wolski, P., Nieszporek, K., & Panczyk, T. (2017). Pegylated and folic acid functionalized carbon nanotubes as pH controlled carriers of doxorubicin. Molecular dynamics analysis of the stability and drug release mechanism. *Physical Chemistry Chemical Physics*.

Wan, C. J., Zhu, L. Q., Liu, Y. H., Feng, P., Liu, Z. P., Cao, H. L., Xiao, P., Shi, Y., & Wan, Q. (2016). Proton-Conducting Graphene Oxide-Coupled Neuron Transistors for Brain-Inspired Cognitive Systems. *Advanced Materials*.

Yang, Y., Wen, J., Guo, L., Wan, X., Du, P., Feng, P., Shi, Y., & Wan, Q. (2016). Long-Term Synaptic Plasticity Emulated in Modified Graphene Oxide Electrolyte Gated IZO-Based Thin-Film Transistors. *ACS Applied Materials & Interfaces*.

Brodie, B. C. (1859). XIII. On the atomic weight of graphite. *Philosophical Transactions Of The Royal Society Of London*.

Geim, A. K. (2009). Graphene: Status and Prospects. *Science*.

Rozada, R., Paredes, J. I., López, M. J., Villar-Rodil, S., Cabria, I., Alonso, J. A., Martínez-Alonso, A., & Tascón, J. M. D. (2014). From graphene oxide to pristine graphene: revealing the inner workings of the full structural restoration. *Nanoscale*.

Chua, C. K., & Pumera, M. (2014). Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. *Chem. Soc. Rev.*

Martín-García, B., Velázquez, M. M., Rossella, F., Bellani, V., Diez, E., García Fierro, J. L., Cirera, A. (2012). Functionalization of Reduced Graphite Oxide Sheets with a Zwitterionic Surfactant. *ChemPhysChem*.

Potts, J. R., Dreyer, D. R., Bielawski, C. W., & Ruoff, R. S. (2010). Graphene-based polymer nanocomposites. *Polymer*.

Dideikin, A. T., & Vul, A. Y. (2019). Graphene Oxide and Derivatives: The Place in Graphene Family. *Frontiers In Physics*.

Jiříčková, A., Jankovský, O., Sofer, Z., & Sedmidubský, D. (2022). Synthesis and Applications of Graphene Oxide. *Materials*

Ghulam, A. N., Santos, O. A. L. D., Hazeem, L., Backx, B. P., Bououdina, M., & Bellucci, S. (2022). Graphene Oxide (GO) Materials—Applications and Toxicity on Living Organisms and Environment. *Journal Of Functional Biomaterials*.

Dideikin, A. T., & Vul, A. Y. (2019). Graphene Oxide and Derivatives: The Place in Graphene Family. *Frontiers In Physics*.

Wang, Y., Li, Z., Wang, J., Li, J., & Lin, Y. (2011). Graphene and graphene oxide: biofunctionalization and applications in biotechnology. *Trends In Biotechnology*.

Asghar, F., Shakoor, B., Fatima, S., Munir, S., Razzaq, H., Naheed, S., & Butler, I. S. (2022). Fabrication and prospective applications of graphene oxide-modified nanocomposites for wastewater remediation. *RSC Advances*.

Sanad, M. M. S., & Rashad, M. M. (2017). Magnetic Properties of Hematite-Titania Nanocomposites from Ilmenite Leachant Solutions. *Journal Of Electronic Materials*,

Vora, R. H., & Lau, K. S. (2022). Research and development of high-performance and thermomechanically stable Ceramer (polymers–ceramic composites materials) and «Ceramlmide» nanocomposites material formulations based on fluoro-polyimides for the advanced industrial applications. *En Elsevier eBooks* .

Santos, M. P. A. D., Luiz, R. R., & Maia, L. C. (2010). Randomised trial of resin-based restorations in Class I and Class II beveled preparations in primary molars: 48-Month results. *Journal Of Dentistry*.

Nathalia, E. G. S. (2024, 27 febrero). Síntesis y aminofuncionalización de nanopartículas de SiO₂ para la obtención de materiales híbridos NpSiO₂@HPAM con potencial aplicación en EOR. <https://noesis.uis.edu.co/handle/20.500.14071/42262>

David, M. G. P. (2022, 11 noviembre). Síntesis de nanohíbridos basados en nanosílíce y celulosa obtenida a partir de línteres de algodón: nanomateriales promisorios en pruebas fluido-fluido y conformance químico.

Vidal-Limón, A., Contreras, O., & Águilar, S. A. (2018). Materiales híbridos como alternativa nanotecnológica para la producción de energéticos. *Mundo Nano Revista Interdisciplinaria En Nanociencia y Nanotecnología*.

Fioravanti, F. (2024). Estrategias electroquímicas para el diseño de ensamblajes de nanohíbridos bidimensionales con nanopartículas metálicas para aplicaciones avanzadas. Web.

Pichardo, M. L. H. (2014). *Caracterización de catalizadores*.

Gallego, G. S., Batiot-Dupeyrat, C., Barrault, J., & Mondragón, F. (2014). Hydrogen and carbon nanotubes production by methane decomposition over Ni^o/La₂O₃ obtained from LaNiO_{3-δ} perovskite. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*.

Ferrari, A. C., & Robertson, J. (2000). Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review. B, Condensed Matter*.

Ahmad, N., Sharma, S., Alam, M. K., Singh, V., Shamsi, S., Mehta, B., & Fatma, A. (2010). Rapid synthesis of silver nanoparticles using dried medicinal plant of basil. *Colloids And Surfaces B Biointerfaces*.

Bachilo, S. M., Strano, M. S., Kittrell, C., Hauge, R. H., Smalley, R. E., & Weisman, R. B. (2002). Structure-Assigned Optical Spectra of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science*.

Liaqat, N., Jahan, N., Khalil-Ur-Rahman, N., Anwar, T., & Qureshi, H. (2022). Green synthesized silver nanoparticles: Optimization, characterization, antimicrobial activity, and cytotoxicity study by hemolysis assay. *Frontiers In Chemistry*.

Renganathan, s., fatma, s., & p, k. (2017). Green synthesis of copper nanoparticle from passiflora foetida leaf extract and its antibacterial activity. *Asian journal of pharmaceutical and clinical research*.

Yang, S., Yue, W., Huang, D., Chen, C., Lin, H., & Yang, X. (2012). A facile green strategy for rapid reduction of graphene oxide by metallic zinc. *RSC Advances*