

# Materiales y nanomateriales

## Principios, aplicaciones y técnicas de caracterización

Jorge E. Silva Yumi  
Carlos A. Medina S.



ESPOCH  
2022

**Materiales y nanomateriales.  
Principios, aplicaciones y técnicas de caracterización**

---

# **Materiales y nanomateriales. Principios, aplicaciones y técnicas de caracterización**

---

Jorge E. Silva Yumi  
Carlos A. Medina S.



**Materiales y nanomateriales. Principios, aplicaciones y técnicas de caracterización**

© 2022 Jorge E. Silva Yumi

Carlos A. Medina S.

© 2022 Escuela Superior Politécnica de Chimborazo

Panamericana Sur, kilómetro 1 ½  
Instituto de Investigaciones  
Dirección de Publicaciones Científicas  
Riobamba, Ecuador  
Teléfono: 593 (03) 2 998-200  
Código Postal: EC0600155

Aval ESPOCH

Este libro se sometió a arbitraje bajo el sistema de doble ciego  
(*peer review*)

Corrección y diseño:  
La Caracola Editores

Impreso en Ecuador

Prohibida la reproducción de este libro, por cualquier medio,  
sin la previa autorización por escrito de los propietarios del  
*Copyright*

CDU: 53 + 546-547

Materiales y nanomateriales. Principios, aplicaciones y técnicas de caracterización

Riobamba: Escuela Superior Politécnica de Chimborazo

Dirección de Publicaciones, año 2022

171 pp. vol: 17,6 x 25 cm

ISBN: 978-9942-42-550-8

1. Física

2. Mecánica de sólidos

3. Química orgánica

4. Química inorgánica

## ÍNDICE GENERAL

Presentación .....	8
Capítulo I. Nanomateriales y nanocompuestos .....	9
1.1 Introducción .....	9
1.1.1 Nanomateriales .....	9
1.1.2 Nanotecnología .....	12
1.1.3 Nanociencia .....	12
1.1.4 Tipos de nanomateriales .....	13
1.1.4.1 Nanomateriales naturales .....	13
1.1.4.2 Nanomateriales sintéticos .....	14
1.1.4.2.1 Nanomateriales inorgánicos .....	14
1.1.4.2.2 Nanomateriales orgánicos .....	16
1.1.5 Características estructurales .....	18
1.1.5.1 Tamaño .....	18
1.1.5.2 Propiedades superficiales .....	19
1.1.5.3 Forma de la nanopartícula .....	20
1.1.6 Nanocompuestos .....	20
1.1.6.1 Compósitos de nanotubos de carbono .....	21
1.1.6.2 Compósitos de grafeno .....	22
1.1.6.3 Compósitos de zeolitas .....	24
1.1.6.4 Compósitos de materiales mesoporosos .....	25
1.1.6.5 Compósitos a base de bio-materiales .....	26
Capítulo II. Síntesis y aplicaciones .....	29
2.1 Métodos de síntesis .....	29
2.2.1 Síntesis de nanomateriales .....	29
2.2.1.1 Enfoque <i>top-down</i> (de arriba hacia abajo) .....	30
2.2.1.1.1 Molido mecánico .....	30
2.2.1.1.2 Ablación laser .....	31
2.2.1.1.3 <i>Sputtering</i> .....	31
2.2.1.1.4 Electrodeposición .....	32
2.2.1.2 Enfoque <i>bottom up</i> .....	32
2.2.1.2.1 Descarga de arco eléctrico .....	32

2.2.1.2.2 Condensación de gas inerte .....	33
2.2.1.2.3 Síntesis en llama.....	33
2.2.1.2.4 Deposición de fase de vapor .....	34
2.2.1.2.5 Método Sol Gel .....	34
2.2.2 Aplicaciones de los nanomateriales .....	34
2.2.2.1 Productos comerciales .....	37
2.2.3 Técnicas de caracterización de nanomateriales .....	43
Capítulo III. Difracción de rayos X .....	46
3.1 Principio de difracción de rayos X.....	46
3.2 Difractómetro de rayos X.....	48
3.2.1 Producción de rayos-X .....	49
3.3 Preparación de la muestra .....	51
3.3.1 Monocristal.....	51
3.3.2 Policristalina .....	51
3.4 Difractograma de rayos-X.....	53
3.5 Aplicaciones de la técnica .....	54
Capítulo IV. Espectroscopía Infrarroja.....	56
4.1 Principio de la espectroscopía IR .....	56
4.2 Espectrofotómetro IR .....	58
4.3 Preparación de la muestra .....	60
4.4 Representación y análisis de un espectro infrarrojo.....	63
4.5 aplicaciones de la técnica .....	65
Capítulo V. Espectroscopía Mössbauer.....	67
5.1 Principio de la espectroscopía Mössbauer.....	67
5.2 Espectrómetro Mössbauer. ....	70
5.3 Preparación de la muestra. ....	73
5.4 Representación de un espectro. ....	74
5.5 Aplicaciones de la técnica .....	76
Capítulo VI. Espectroscopía ultravioleta visible.....	78
6.1 Principio de la espectroscopía UV .....	79
6.2 Espectrómetro UV .....	81
6.3 Preparación de la muestra .....	83
6.4 Espectro UV-visible .....	84
6.5 Aplicaciones de la técnica .....	86

Capítulo VII. Fluorescencia de rayos-X .....	88
7.1 Principio de la fluorescencia de rayos-X.....	89
7.2 Espectrómetro de fluorescencia de rayos-X.....	92
7.3 Preparación de la muestra .....	94
7.4 Espectro de fluorescencia de rayos-X .....	96
7.5 Aplicaciones de la técnica .....	97
Capítulo VIII. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS).....	99
8.1 Principio de la espectroscopia de fotoelectrones de rayos X. ....	100
8.2 Espectrómetro de fotoelectrones de rayos X.....	102
8.3 Preparación de la muestra para XPS .....	105
8.4 Espectro XPS .....	106
8.5 Aplicaciones de la técnica .....	108
Capítulo IX. Microscopía electrónica de barrido.....	110
9.1 Principio de la microscopía electrónica de barrido .....	110
9.2 Microscopio electrónico de barrido .....	112
9.3 Preparación de la muestra .....	115
9.4 Representación de la imagen.....	118
9.5 Aplicaciones de la técnica .....	120
Capítulo X. Microscopía electrónica de transmisión.....	122
10.1 Principio de la microscopía electrónica de transmisión.....	122
10.2 Microscopio electrónico de transmisión .....	124
10.3 Preparación de la muestra .....	126
10.4 Representación de la imagen.....	129
10.5 Aplicaciones de la técnica .....	130
Capítulo XI. Microscopía de fuerza atómica .....	132
11.1 Principio de la microscopía de fuerza atómica.....	132
11.2 Microscopio de fuerza atómica .....	134
11.2.1 Modos de operación.....	138
11.2.1.1 Modo de contacto.....	138
11.2.1.2 Modo de no contacto.....	138
11.2.1.3 Modo de contacto intermitente .....	139
11.3 Representación de la imagen .....	139
11.4 Aplicaciones de la técnica .....	142

Capítulo XII. Termogravimetría .....	143
12.1 Principio de la termogravimetría.....	143
12.2 Termogravímetro .....	144
12.3 Preparación de la muestra .....	148
12.4 Termograma.....	148
12.5 Aplicaciones de la técnica .....	151
Capítulo XIII. Calorimetría diferencial de barrido .....	153
13.1 Principio de la calorimetría diferencial de barrido .....	154
13.2 Calorímetro diferencial de barrido .....	155
13.3 Preparación de la muestra .....	156
13.4 Termograma calorimétrico DSC .....	157
13.5 Aplicaciones de la técnica .....	158
Bibliografía .....	160



## PRESENTACIÓN

La nanociencia y la nanotecnología son áreas multidisciplinarias aún en desarrollo. Cuando se sintetiza un nanomaterial o se descubre una nanoestructura natural, es necesaria su caracterización al igual que cualquier material. Existen un sin número de técnicas para lograr este cometido. En este libro presentamos algunas de las técnicas más utilizadas para el estudio y caracterización de materiales y nanomateriales; cuyos equipos existen y están disponibles en diferentes instituciones de nuestro país.

Este texto es el resultado de una amplia investigación y recolección de información de textos especializados en la materia y del contacto directo con los equipos y técnicas de caracterización empleadas en el estudio de los nanomateriales y materiales, contiene amplia información textual, complementada con esquemas, gráficos y fotografías que ayudan a un fácil entendimiento y comprensión de su contenido.

El texto está dividido en capítulos en función de las técnicas de caracterización, su estructura permite un fácil tratamiento del contenido.

El capítulo I. «Nanomateriales y nanocompuestos»: presenta un panorama general de los términos: nanociencia, nanotecnología, nanomateriales, así como los tipos y las características de estos.

El capítulo II. «Síntesis y aplicaciones»: se enfoca en la revisión de los diferentes métodos empleados en la obtención de nanomateriales.

Del capítulo III al capítulo XIII se muestran los principios básicos de las técnicas utilizadas en la caracterización de materiales y nanomateriales, así como de los procedimientos necesarios para la preparación de las muestras y el análisis de los resultados.

Esperamos que el libro constituya un aporte básico para los estudiantes de las carreras de Química, Física, Biología, Bioquímica, Biotecnología Ambiental, Nanotecnología, y todas las demás que trabajen con materiales y nanomateriales.

# **CAPÍTULO I. NANOMATERIALES Y NANOCOMPÓSITOS**

## **1.1 INTRODUCCIÓN**

### **1.1.1. NANOMATERIALES**

Son varios años desde que los términos nanomaterial, nanociencia y nanotecnología se han venido utilizando a diario. Existe una gran diversidad de áreas en las que se aplica la nanotecnología o al menos se investigan las propiedades para aplicaciones en diferentes industrias como la de petróleos (Elnashaie & Rafsanjani, 2015), aeroespacial, automovilística, química, la construcción, cosméticos, electrónica, energía, ambiente, alimentos, el desarrollo de biosensores (Pundir, 2015), medicina, deportes, textil, entre otras (Dolez, 2015). Hoy en día incluso existe ya un variedad de productos disponibles comercialmente que contienen nanomateriales, con un sinnúmero de propiedades como: bactericidas, materiales adsorbentes, catalizadores, etc.

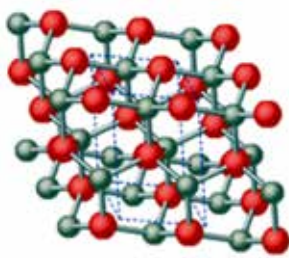
El interés que despiertan los nanomateriales se debe a que presentan propiedades químicas y físicas muy versátiles, que difieren de los materiales macrométricos (Sengupta & Sarkar, 2015). Se habla cada día más y más de nanorobots, nanodispositivos, nanomáquinas, entre otros términos que nos llevan a pensar que puede ser un cambio sin retorno.

Existen varias definiciones de nanomaterial, una de las más conocidas y utilizadas es aquel material que tiene al menos una de sus dimensiones menor a 100 nm o también, aquel material cuyo tamaño está comprendido entre 1 y 100 nm. En este texto citamos las definiciones establecidas por la ISO (International Organization for Standardization) en su norma ISO/TR 18401:2017, define como nanoescala, el rango de longitud aproximadamente desde 1 nm a 100 nm y nanomaterial como el material con cualquiera de sus dimensiones externas comprendidas en la nanoescala o que tenga una estructura interna o estructura superficial en la nanoescala (<https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:tr:18401:ed-1:v1:en>).

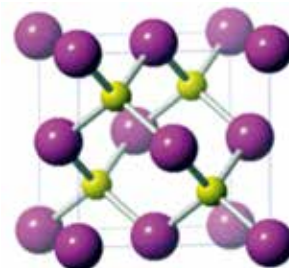
Figura 1.1 Diferentes nanopartículas y aplicaciones



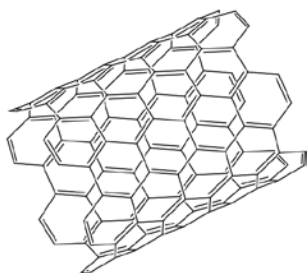
Fullereno



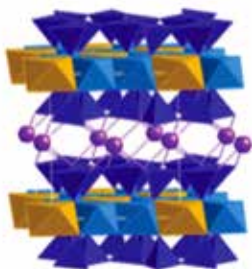
Óxido de zinc



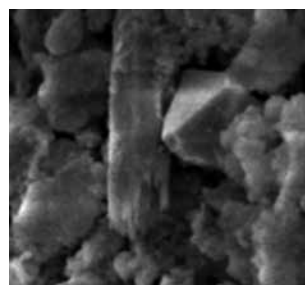
Sulfuro de cadmio



Nanotubos de carbono



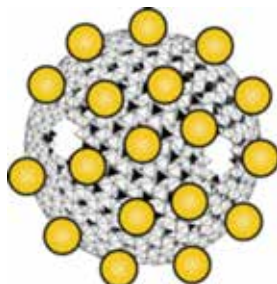
Montmorillonita



Halloysita y cuarzo



Sulfuro de cadmio (CdS)

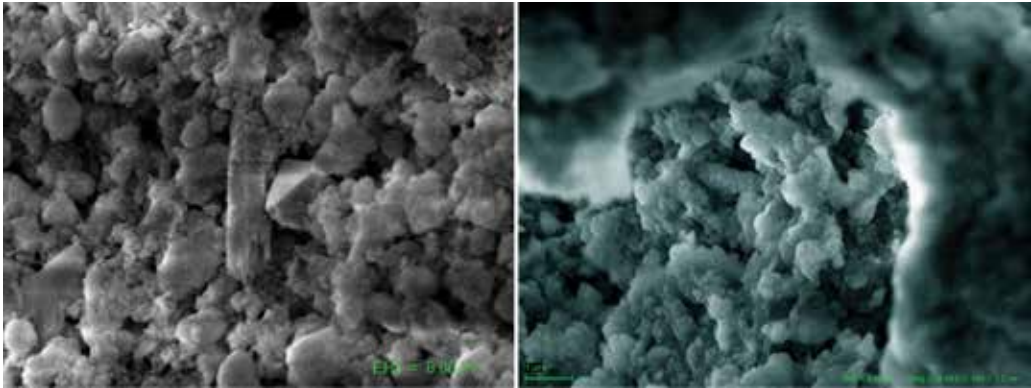


Alofán recubierto con CdS



Nanopartículas de cobre

Figura 1.2 Microscopía electrónica de barrido de nanopartículas de alofán



En la actualidad existe prácticamente una infinidad de materiales tanto naturales como sintéticos con dimensiones nanométricas, de ellos podemos citar los más usados: nanotubos de carbono, alofán (un aluminosilicato esférico) imogolita (un aluminosilicato con forma de tubo), óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) y alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Otros términos útiles en la comprensión de los nanomateriales se citan en la Tabla 1.

Tabla 1.1 Términos usados

<b>Término</b>	<b>Definición</b>
Aglomerado	Colección de partículas débiles o medianamente ligadas, donde la superficie externa resultante es similar a la suma de las superficies de los componentes individuales
Agregado	Partícula que comprende partículas fuertemente unidas o fundidas donde el área de superficie externa resultante es significativamente menor que la suma de las áreas superficiales de los componentes individuales
Nanocompósito	Sólido que comprende una mezcla de dos o más materiales separados en fase, uno o más que son nanofase

### 1.1.2 Nanotecnología

La nanotecnología se ocupa del diseño, producción, y aplicación de dispositivos y sistemas en la escala nanométrica. La nanotecnología cubre un amplio campo de investigación como la química, física, ciencia de materiales e ingeniería, por lo que requiere de trabajo interdisciplinario y multidisciplinario.

La definición de nanotecnología dada por la ISO es: la aplicación de conocimientos científicos para manipular y controlar la materia predominantemente en la nanoescala para hacer uso de propiedades y fenómenos distintos del tamaño y estructura dependientes de aquellos asociados con átomos o moléculas individuales, o la extrapolación de tamaños más grandes del mismo material (<https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:tr:18401:ed-1:v1:en>).

Una definición muy simple de nanotecnología es aquella “tecnología a nanoescala” (Ramsden, 2011).

### 1.1.3 Nanociencia

La nanociencia es una disciplina relacionada con el estudio de materiales a nanoescala o nanomateriales, que presentan propiedades únicas debido a sus pequeñas dimensiones, estos nanomateriales son conjuntos de átomos o moléculas a escala nanométrica (Hornyak, Moore, Tibbals, & Dutta, 2009).

La nanociencia es en realidad el estudio de objetos / partículas y sus fenómenos a una escala muy pequeña que oscila aproximadamente entre 1 y 100 nm. Nano “se refiere a una escala de tamaño en el sistema métrico. Se usa en unidades científicas para designar una mil millonésima parte de la unidad base, aproximadamente 100.000 veces más pequeña que el diámetro de un cabello humano. Un nanómetro es  $10^{-9}$  m ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ), una dimensión en el mundo de átomos y moléculas (el tamaño del átomo de H es 0.24 nm y, por ejemplo, 10 átomos de hidrógeno alineados miden aproximadamente 1 nm). Las nanopartículas son aquellas partículas que contienen de 100 a 10.000 átomos. Así, las partículas de tamaño aproximadamente entre 1 y 100 nm son el bloque de construcción de los nanomateriales.

### 1.1.4 Tipos de nanomateriales

Existen diferentes maneras de clasificar los nanomateriales, por ejemplo, en función de sus dimensiones pueden estar en cero dimensiones (quantum dots), en una dimensión (nanotubos de carbono, imogolita), en dos dimensiones (grafeno) y en tres dimensiones (nanodiamante) (N. Kumar & Kunbhat, 2016; P. Visakh, 2016). Se pueden clasificar también en función de su naturaleza (orgánicos e inorgánicos), o atendiendo a su forma (cilíndrica, tubular, jaula o helicoidal) y origen (naturales y sintéticos), etc. En este libro presentamos una clasificación en función de su origen, si corresponden a un origen natural o si han sido obtenidos por medio de síntesis química.

#### 1.1.4.1 Nanomateriales naturales

Los nanomateriales han estado y están presente en la naturaleza en diferentes materiales. Entre los ejemplos que se pueden citar como nanomateriales naturales están las arcillas que corresponden a silicatos minerales en forma de láminas, que se sobrepone una sobre otra y se mantienen juntas por enlaces relativamente fuertes.

Las arcillas se encuentran ampliamente distribuidas en la naturaleza, como ejemplos específicos se pueden citar: sepiolita, halloysita, imogolita y paligorskita (Abdullaeva, 2017), otras arcillas son caolinita, mica y montmorillonita.

A parte de arcillas en los suelos se pueden encontrar también sustancias húmicas producto de la descomposición de material vegetal, las sustancias húmicas se clasifican en ácidos húmicos, ácidos fúlvicos y huminas.

Otras nanopartículas naturales presentes en los suelos son también los óxidos de hierro, como ferrihidrita, magnetita, óxidos de manganeso cuyas partículas llegan en algunos casos a los nanómetros.

En suelos de tipo volcánicos se pueden encontrar nanopartículas naturales como alofán imogolita y halloysita. El primero es un aluminosilicato con forma de esfera, mientras que el segundo también es un aluminosilicato pero con la forma de nanotubo.

Figura 1.3 Agregado y partículas de arcilla en donde se aprecian las dimensiones nanométricas.

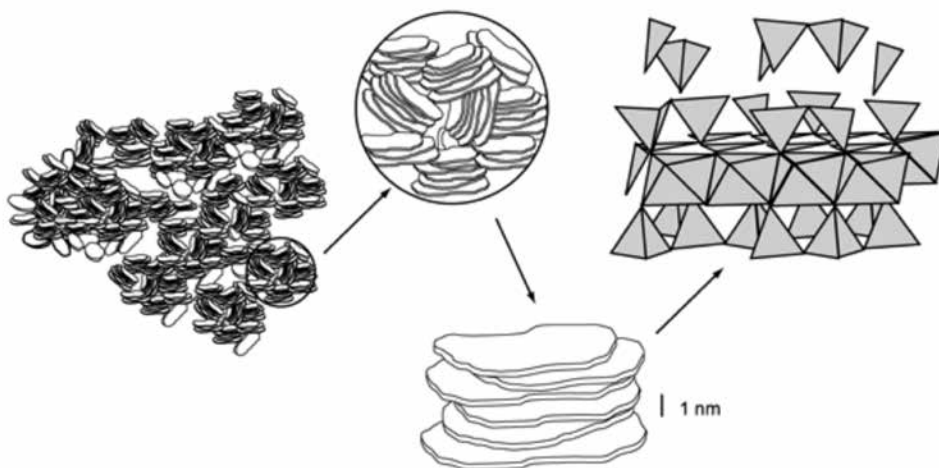


Figura 1.4 Nanopartículas de alofán (izquierda) que puede se extraídas a partir de suelos de origen volcánico (izquierda).



### 1.1.4.2 Nanomateriales sintéticos

Dentro de los nanomateriales sintéticos, se puede decir que existe una infinidad de aquellos, pasando por nanopartículas metálicas, óxidos, sulfuros, etc., y cada día aumentan más y más. En este texto se cita la clasificación por tipo de nanopartículas de acuerdo a su naturaleza y si su origen es de tipo orgánico o inorgánico.

#### 1.1.4.2.1 Nanomateriales inorgánicos

Las nanopartículas inorgánicas se pueden formar a partir de elementos individuales o de compuestos químicos, se pueden sintetizar a través de diferentes métodos y a partir de diferentes materiales de origen, por ejemplo a partir de sales inorgánicas, o a partir de materiales macrométricos. En todos los casos, los nanomateriales inorgánicos están estructurados por átomos unidos mediante enlaces covalentes, metálicos o iónicos, formando en la mayoría de los casos una estructura tridimensional, que se repite una y otra vez alcanzando dimensiones en el rango de 1 a 100 nm (Romero & Moya, 2012).

Dentro de los estos nanomateriales destacan las nanopartículas de Fe, Cu, Ag, Au, entre otras, todas tienen aplicaciones en diferentes campos, por ejemplo las nanopartículas de Fe se utilizan para el tratamiento de aguas y aguas residuales mediante reacciones tipo Fenton para la degradación de contaminantes orgánicos, como hidrocarburos clorados (Sombra, Lago, & Yokoyama, 2016), para la reducción de  $\text{Cr}^{6+}$  a su forma menos tóxica  $\text{Cr}^{3+}$  o perclorato ( $\text{ClO}_4^-$ ) al ión cloruro ( $\text{Cl}^-$ ) (Fryxell & Cao, 2007).

Las nanopartículas de plata se han estudiado para el desarrollo de empaques con propiedades antimicrobianas, o en la industria de alimentos para el desarrollo de películas para el almacenamiento de arroz (L. Li et al., 2017; Salman, Bilal, Niazi, Jahan, & Ahmad, 2018).

Las nanopartículas de cobre al igual que la mayoría de nanopartículas metálicas se sintetizan por métodos de química húmeda, se utilizan agentes reductores



como borohidruro de sodio ( $\text{NaHB}_4$ ), citrato de sodio ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ), hidrazina ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) o alcoholes (Chandra, Kumar, & Tomar, 2014; N. Kumar & Kunbhat, 2016).

Los óxidos de silicio, el óxido de aluminio, el óxido de cobre y el óxido de titanio se han estudiado para mejorar las propiedades de los refrigerantes (Azwadi, Sidik, Noor, Mohd, & Mamat, 2015). El óxido de titanio también es usado en la parte ambiental para la degradación de contaminantes orgánicos.

### 1.1.4.2.2 Nanomateriales orgánicos

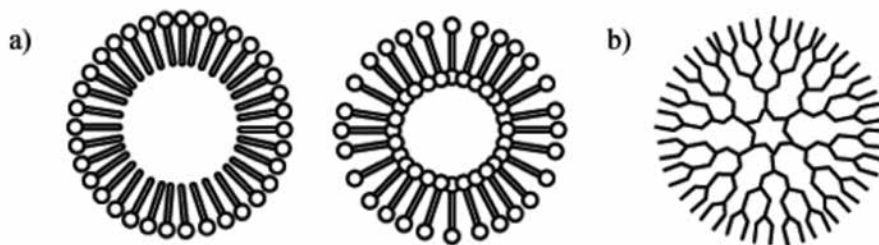
Este tipo de nanopartículas se preparan a partir de lípidos como: liposomas, niosomas, transferosomas, dendrímeros o polímeros y son muy utilizados en medicina, cosmética así como la industria farmacéutica (Prokopec & Svecov, 2018).

A diferencia de las nanopartículas inorgánicas que forman estructuras tridimensionales las nanopartículas orgánicas pueden constituir moléculas únicas como el caso de los dendrímeros (Figura 1.5 b). Las nanopartículas orgánicas son partículas sólidas producto de la autoorganización de moléculas orgánicas como lípidos o polímeros (Kumas & Lal, 2015) que caen en el rango de los nanomateriales.

Las nanopartículas orgánicas se pueden obtener por el método top-down o descendente o por el método bottom-up o ascendente, pueden ser de tipo natural o sintéticas. En la naturaleza se encuentran nanopartículas orgánicas como proteínas, lípidos o estructuras más complejas como los virus (Romero & Moya, 2012).

Las nanopartículas orgánicas forman parte de muchos procesos industriales en el área de alimentos y cosméticos principalmente. Los liposomas son bicapas lipídicas esféricas constituidas de fosfolípidos, colesterol u otras moléculas lipídicas similares y se utilizan principalmente en el área farmacéutica y en el área de nanomedicina (Mitra, Cholkar, & Mandal, 2017), para la encapsulación y liberación de fármacos principalmente.

Figura 1.5 Estructura de liposomas a) y dendrímeros b).



Una de las principales aplicaciones de las nanopartículas orgánicas es la encapsulación de compuestos, debido a que la ruta de encapsulación es relativamente simple. Las nanopartículas orgánicas tienen las características de ser biodegradables y por tal razón son muy atraídas para la administración de fármacos y aplicaciones biomédicas (Romero & Moya, 2012).

Otra nanopartícula orgánica es la nanocelulosa, cuya fuente principal es la madera, cultivos agrícolas, desechos o subproductos, la cual se ha propuesto como refuerzo para el desarrollo de empaques para la industria de alimentos (Azeredo, Rosa, & Mattoso, 2016; Salman et al., 2018) o incluso para el desarrollo de pantallas led de tipo orgánico.

Los nanotubos de carbono se utilizan principalmente como materiales de investigación en diferentes áreas debido a las múltiples propiedades que poseen. Al igual que la mayoría de nanomateriales, estos se producen en pequeños volúmenes a un costo elevado. Sin embargo, en los últimos años han surgido métodos de síntesis que han permitido la aplicación en productos comerciales incorporando en ellos nanotubos de carbono, por ejemplo en implementos deportivos como: raquetas de tenis, bicicletas, zapatos deportivos, cascos, etc., debido a su gran resistencia y peso muy ligero (Myhra & Riviére, 2013).

### **1.1.5 Características estructurales**

Uno de los temas principales de la investigación en nanomateriales es identificar cuáles son las propiedades fisicoquímicas relevantes que se deben medir o cuantificar. Sin embargo, esto depende mucho de la aplicación científica a la cual este destinado el nanomaterial en cuestión.

Al igual que en los materiales a granel, las propiedades fisicoquímicas y superficiales de los nanomateriales, como el tamaño, la forma, composición, el peso molecular, la identidad, la pureza, la estabilidad y la solubilidad, son muy importantes para las interacciones particulares. Estas interacciones pueden proporcionar beneficios en las distintas aplicaciones presentando mejoras en la eficacia, reducción de efectos secundarios ambientales, aumento de velocidades de reacción, etc. Esto exige técnicas fiables y robustas para estudiar las diferentes características fisicoquímicas de los nanomateriales en general.

#### **1.1.5.1 Tamaño**

El tamaño de un nanomaterial no esférico se define como un diámetro equivalente de una partícula esférica. El número de moléculas que aportan sitios reactivos aumenta exponencialmente cuando el tamaño de partícula disminuye por debajo de 100 nm (relación área superficial y volumen). La relación entre el tamaño de la nanopartícula y el área de superficie es relevante para la actividad catalítica de los nanomateriales.

Los efectos de tamaño en las microestructuras surgen cuando su tamaño se reduce hasta un valor crítico, cuando la longitud de escala llega a ser igual o compatible con el tamaño característico (longitud, espesor, diámetro) de los elementos que constituyen una molécula (átomos).

Los efectos que dependen del tamaño son responsables de la variación de las características estructurales, termodinámicas, electrónicas, espectroscópicas, electromagnéticas y químicas de estos sistemas, que son diferentes de la masa y sus átomos o moléculas aislados.

Aunque existen varias técnicas para medir el tamaño de partículas, establecer un sistema de medición exacto y preciso no es tarea sencilla ya que este tipo de material no es de naturaleza homogénea. Los átomos están unidos entre sí en forma de partículas y, por tanto, no son libres de interactuar individualmente con el entorno circundante.

Las técnicas actualmente disponibles capaces de realizar mediciones basadas en el tamaño de nanomateriales son muchas, pero citaremos las más utilizadas por los investigadores. Se puede medir el tamaño de partícula tanto con microscopías de barrido electrónico (SEM), de fuerza atómica (AFM), o de transmisión (TEM), difracción de rayos-X (XRD), espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS).

### **1.1.5.2 Propiedades superficiales**

Entre las diferentes propiedades de la superficie, la composición, la energía, la carga de la superficie, la humectabilidad, y la absorbancia de especies son parámetros importantes. La energía superficial por ejemplo es relevante para la disolución, agregación y acumulación de nanomateriales. La carga superficial, tiene un efecto potencial sobre la unión del receptor y gobierna la estabilidad de las dispersiones o agregación de los nanomateriales, que generalmente se estudia mediante el potencial zeta o por movilidad electroforética (EPM). Por ejemplo, estudios han demostrado una mejora de la absorción de nanomateriales cargados positivamente, en comparación con sus homólogos cargados negativamente o viceversa dependiendo del tipo de molécula que se requiera adherir. Así mismo, la absorbancia de las especies altera potencialmente la superficie del nanomaterial, así como la conformación y la actividad de las especies adheridas en los centros activos.

### 1.1.5.3 Forma de la nanopartícula

Además del tamaño y las propiedades de la superficie, la forma de los nanomateriales puede desempeñar un papel importante en diferentes aspectos como la degradación, transporte, cinética, toxicidad, etc. Un ejemplo es la mayor toxicidad de las nanopartículas de níquel en forma de dendrímero en comparación con las esféricas o de manera similar, las nanopartículas de plata en forma de placa fueron más peligrosas que las nanopartículas de plata esféricas, cuando se realizaron experimentos con *Escherichia coli* y embriones de pez cebra (Ispas et al., 2009). Otro ejemplo de la importancia de la forma en la nanomedicina es el efecto en el flujo y la administración de fármacos de las nanopartículas con forma de filamento al ser comparadas con las nanopartículas esféricas (Geng et al., 2007).

Las técnicas actualmente disponibles capaces de realizar investigaciones de la forma de los nanomateriales son la microscopía de fuerza atómica (AFM), microscopía de transmisión electrónica (TEM), resonancia ferromagnética (FMR) o por dispersión de luz elípticamente polarizada (EPLS).

### 1.1.6 Nanocompositos

Los nanocompositos son materiales que están constituidos de dos o más tipos de materiales con diferentes propiedades, cuya combinación resulta en la suma de las propiedades de sus componentes. Los compositos consisten en un material a granel (la matriz) y un material de refuerzo, agregado para mejorar las propiedades de la matriz. Los tres tipos diferentes de morfologías de nanocompuestos que se obtienen generalmente incluyen sistemas de fase separada, sistemas intercalados y sistemas exfoliados. Se forman diferentes sistemas debido a la naturaleza de los componentes y métodos de preparación.

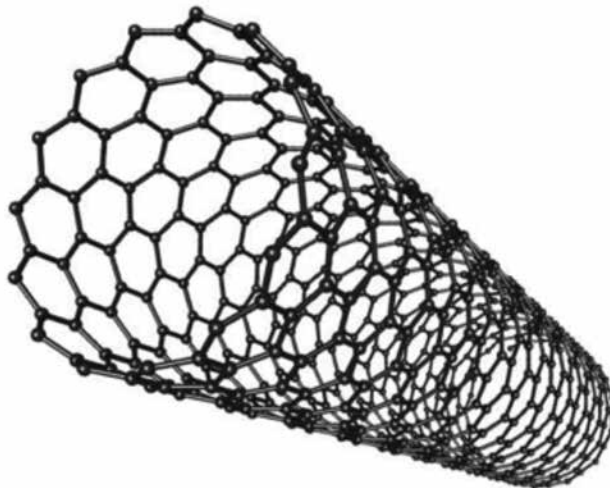
Los nanocompuestos son materiales heterogéneos, por lo que sus propiedades están determinadas por los mismos factores que en los compuestos tradicionales, es decir, propiedades de los componentes, composición y estructura. Los medios para incorporar nanopartículas modificadoras se pueden dividir en métodos de dispersión mecánica, dispersión ultrasónica y procesamiento de alta energía.

### 1.1.6.1 Compositos de nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono consisten en tubos formados por láminas enrolladas de grafeno. Los tubos están dispuestos de manera concéntrica para formar nanotubos de carbono que pueden ser de pared simple, de pared doble y pared múltiple. La disposición atómica de estos tubos, así como el número de paredes, diámetro, longitud y densidad de los defectos, tiene un impacto significativo en las propiedades de este nanomaterial.

Se han estudiado varias modificaciones en los nanotubos por ejemplo, la incorporación de elementos como oxígeno, flúor o nitrógeno en las paredes exteriores. También se ha trabajado en investigaciones que no impliquen la variación de su estructura mediante adsorción de tensioactivos, polímeros o moléculas biológicas.

Figura 1.6 Estructura de un nanotubo de carbono



Fuente: <https://phys.org/news/2016-09-team-accurately-permeability-carbon-nanotubes.html>

La aplicación de nanotubos como refuerzo es muy importante en cualquier tipo de matriz, por ejemplo, se han realizado materiales compuestos de matriz polimérica con el objetivo de generar mejoras en propiedades como densidad, resistencia, flexibilidad y fácil procesabilidad. Las matrices cerámicas reforzadas con nanotubos por su parte generan nano compositos con super deformabilidad plástica, alta resistencia, mejor tenacidad a la fractura y conductividades eléctricas y térmicas más altas. Así mismo, las matrices metálicas producen nanocompuestos de alta resistencia y buenas propiedades de amortiguación.

Los nanocompuestos se fabrican utilizando métodos de mezcla en fusión o en solución. La modificación física por ejemplo consiste en una funcionalización no covalente (enlaces) mediante tensioactivos o polímeros, en las que las moléculas interactúan por medio de fuerzas de Van der Waals en las paredes laterales de los nanotubos.

El uso de los nanotubos de carbono en el área de nanocompuestos se ha investigado bastante en los últimos años. Sin embargo, todo el potencial de ellos se ve afectado por la escasa interacción interfacial con la mayoría de las matrices.

### **1.1.6.2 Compositos de grafeno**

El grafeno es una lámina de átomos de carbono unidos por enlaces covalentes y dispuestos en formas hexagonales, cada átomo de carbono está unido a otros tres átomos de carbono. El grafeno es una lámina de espesor de un átomo de carbono, es extraordinariamente fuerte, muy ligero y eléctricamente superconductor. El grafito común es el material de la mina de un lápiz y está compuesto por hojas de grafeno apiladas. Las hojas de grafeno en el grafito tienen un espacio entre cada hoja y las hojas se mantienen unidas por fuerzas de Van der Waals.

La movilidad de los electrones del grafeno es más rápida que cualquier material conocido y los investigadores están desarrollando transistores de grafeno que serían mucho más rápidos que los de silicio.

Debido a las excepcionales propiedades térmicas, mecánicas y electrónicas del grafeno, se destaca como agente de relleno de varias matrices importantes

Figura 1.7 Estructura del grafeno



Fuente: [https://www.researchgate.net/figure/Schematic-diagram-of-a-Graphite-and-b-Single-layer-of-graphene-from-graphite\\_fig2\\_332713705](https://www.researchgate.net/figure/Schematic-diagram-of-a-Graphite-and-b-Single-layer-of-graphene-from-graphite_fig2_332713705)

para aplicaciones de muchos compuestos capaces de mejorar las cualidades físicoquímicas. Existen algunos trabajos de investigación importantes sobre compuestos basados en grafeno con una matriz de polímero que demostraron tener cualidades mecánicas mejoradas, en los que se optimizó la cantidad y combinación de adhesivos con grafeno para producir un material compuesto muy fuerte, de baja densidad, ligero y resistente a los daños.

Se han sintetizado con éxito nanocompuestos híbridos basados en grafeno-fullereno, láminas de óxido de grafeno mezcladas en la solución de sílice para obtener nanocompuestos de grafeno encapsulados en metal. Nanocompositos de grafeno y SnO como material de ánodo para una batería de iones de litio que exhibió una alta capacidad de almacenamiento y un rendimiento cíclico mejorado. La gran cantidad de posibilidades orientadas a aplicaciones y propiedades sugiere que es probable que la investigación y las perspectivas futuras de los nanocompuestos basados en grafeno se expandan enormemente en todas las disciplinas.



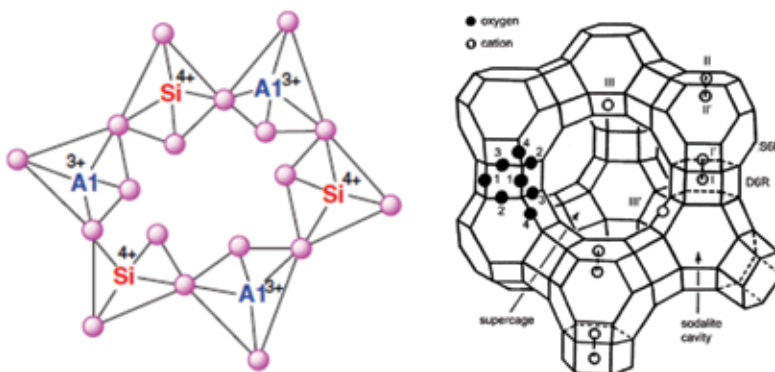
### 1.1.6.3 Compositos de zeolitas

Las zeolitas son una serie de aluminosilicatos microporosos cristalinos que naturalmente se encuentran en la superficie de la tierra formando parte de suelos, depósitos del lecho marino, depósitos volcánicos, sedimentos, etc. Se han identificado más de 40 zeolitas naturales, de las cuales la clinoptilita, chabazita, mordeinita y tectosilicato han recibido mayor atención debido a su abundante presencia y propiedades microporosas, pero también se han reportado alrededor de 150 tipos de zeolitas artificiales en la base de datos de la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA).

La fórmula general de las zeolitas es  $M_x^n Si_{1-x} Al_x O_2 \cdot yH_2O$ , donde M pueden ser metales como sodio, potasio, litio, plata, calcio y bario o también hidrógenos o amonio. En general, las zeolitas se construyen mediante estructuras tetraédricas de  $[SiO_4^{4-}]$  y  $[AlO_4^{5-}]$  unidos en todas sus esquinas mediante el intercambio de átomos de O, lo que genera una red infinita.

Las zeolitas son materiales con mucha aplicación en adsorbentes, purificación de aguas, lechos de intercambio iónico, catalizadores, materiales ópticamente activos, microelectrónica, células solares, baterías, fotocatalisis, adsorción de gases de emisión, intercambio iónico, encapsulación de fármacos, entre otras. Debido a

Figura 1.8 Estructura de las zeolitas



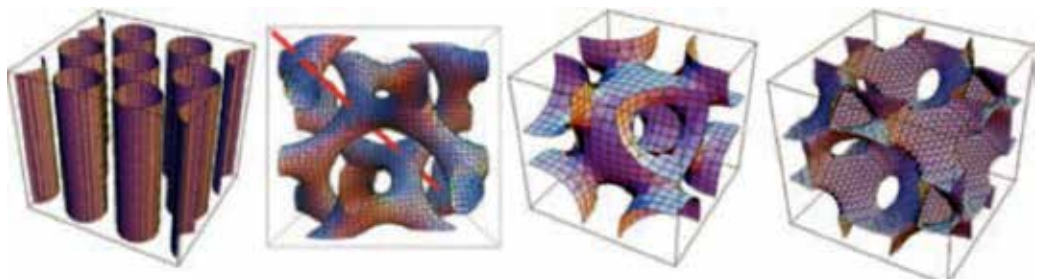
Fuente: [https://www.researchgate.net/figure/Stylized-drawing-of-the-framework-structure-of-zeolite-Y-Near-the-center-of-the-each\\_fig1\\_264173600](https://www.researchgate.net/figure/Stylized-drawing-of-the-framework-structure-of-zeolite-Y-Near-the-center-of-the-each_fig1_264173600)

que son materiales de frecuente uso en las diferentes áreas, pues también resulta de interés obtener nanocompositos utilizando a las zeolitas como matriz base. Se ha sintetizado por ejemplo láminas de  $\text{TiO}_2$  con zeolita, el material preparado se utilizó como fotocatalizador en la degradación del bisfenol A. Las láminas mostraron una mayor eficiencia para la eliminación de bisfenol A, que las láminas de  $\text{TiO}_2$  puras. Se han sintetizado también compuestos de zeolitas incorporando óxidos de germanio, óxido de zinc, óxido de cobre, hidróxido de hexametonio y bromuro de hexametonio por los diferentes métodos existentes. Las aplicaciones de las zeolitas y sus compositos dependen puramente del tamaño de los poros, las formas de los poros, las redes de los poros, las composiciones estructurales y los cationes de los materiales zeolíticos.

#### 1.1.6.4 Compositos de materiales mesoporosos

Se define como un material mesoporoso a un material que contiene poros con diámetros entre 2 y 50 nm. Los materiales porosos son casi todos los sólidos de la tierra hasta cierto punto, como las arcillas, madera, minerales rocosos y otros. Los sólidos mesoporosos existen de forma natural o se los obtiene de manera sintética por tratamiento térmico o síntesis química. El creciente interés en los materiales porosos se debe a su capacidad para interactuar con átomos, iones, moléculas y nanopartículas no solo en sus superficies, sino en la mayor parte de los materiales, pues poseen alta estabilidad, áreas superficiales y grandes volúmenes de poros, lo

Figura 1.9 Estructura de materiales mesoporosos



Fuente: [https://www.researchgate.net/figure/Figura-1-Estructura-de-los-materiales-mesoporosos-sintetizados-De-izquierda-a-derecha\\_fig1\\_40836138](https://www.researchgate.net/figure/Figura-1-Estructura-de-los-materiales-mesoporosos-sintetizados-De-izquierda-a-derecha_fig1_40836138)

que los ha convertido en los materiales preferidos por los investigadores para ser utilizados como adsorbentes, intercambiadores de iones, catalizadores, soportes de catalizadores y en muchas otras aplicaciones relacionadas.

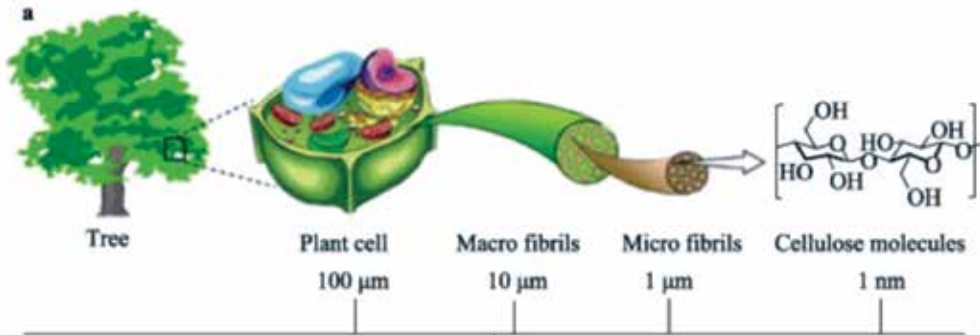
En la actualidad, se sabe mucho sobre materiales mesoporosos ordenados con diferentes composiciones que pueden ser de estructuras inorgánicas u orgánicas puras (materiales carbonosos) o estructuras híbridas orgánico-inorgánicas. Los óxidos metálicos mesoporosos y los óxidos mixtos con estructuras semicristalinas, como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , se preparan con éxito mediante una estrategia de síntesis directa. Las Zeolitas que se explicaron en el acápite anterior, son materiales mesoporosos al igual que la sílice que precisa de una estructura bien ordenada y proporciona una gran superficie y accesibilidad. Los nanocompuestos mesoporosos de sílice y polímeros se pueden fabricar atrapando polímeros en los nanocanales de sílice mediante el enlace de hidrógeno entre los grupos silanol en la superficie de la sílice y los grupos en la cadena de los polímeros. Se han preparado materiales mesoporosos usando tensioactivos neutros o también materiales de carbono mesoporoso que se utiliza como matriz potencial para la inmovilización de biomoléculas.

Las demandas cada vez mayores en aplicaciones industriales y académicas, han exigido la comprensión, el diseño y la manipulación de los poros en estos materiales, esto ha permitido un avance significativo de la ciencia y tecnología de los materiales mencionados, que han desempeñado papeles cada vez más importantes en la sociedad moderna.

### 1.1.6.5 Compositos a base de bio-materiales

Los nanocompuestos de base biológica son materiales que están formados por partículas en el rango de 1 a 100 nm de tamaño provenientes de fuentes naturales renovables. Estos nanomateriales a base de fibras y resinas, se combinan para diseñar nuevos materiales con propiedades mejoradas que comprenden características que los hacen biodegradables, gracias a sus propiedades renovables respetuosas con el medio ambiente, como consecuencia contribuyen con la reducción de la emisión de dióxido de carbono.

Figura 1.10 Estructura de la celulosa



Fuente: <http://jbb.xml-journal.net/article/doi/10.1016/j.jobab.2020.10.001>

Los nanomateriales de residuos agrícolas y forestales por ejemplo han atraído la atención debido a su abundancia. En la actualidad, las investigaciones se enfocan en buscar nanomateriales de base biológica con la esperanza de reemplazar a los recursos fósiles (polímeros de base petroquímica). Los bio-materiales desarrollados presentan características superiores a los materiales a escala micrométrica debido a las diferencias en las propiedades fisicoquímicas como la mayor área superficial que poseen. Muchas investigaciones se han llevado a cabo utilizando otros compuestos poliméricos naturales como quitosano, dextrano, gelatina, alginato, albúmina y almidón.

La celulosa es el principal componente de la mayoría de los materiales biológicos, el cual es un polímero muy abundante en la naturaleza, también es de mucha importancia la hemicelulosa y la lignina. La hemicelulosa ya se ha utilizado en aplicaciones alimentarias, pero también existen posibilidades para la producción de nuevos polímeros a base de estas.

Los nanocristales de celulosa son partículas con forma de varilla o bigotes, a diferencia de la celulosa, la celulosa nanoestructurada proporciona alta resistencia intrínseca, alta temperatura de fusión, rigidez direccional y facilidad de modificación química que pueden proporcionar un alto refuerzo y andamiaje en la formación de nanocomposites.

La quitina funciona naturalmente como un polisacárido estructural similar a la celulosa. La quitina / quitosano y sus derivados se ha estudiado como un

biopolímero catiónico natural debido a su excelente biodegradabilidad y toxicidad nula. El almidón es otro de los biomateriales de interés para la síntesis de composites, por ejemplo, se han desarrollado trabajos de investigación a base de almidón de maíz y almidón de yuca.

Todos estos bionanomateriales y sus compuestos se están explorando para una variedad de aplicaciones biomédicas, como la administración de fármacos, la bioimagen, la ingeniería de tejidos, los biosensores, remediación ambiental, etc.

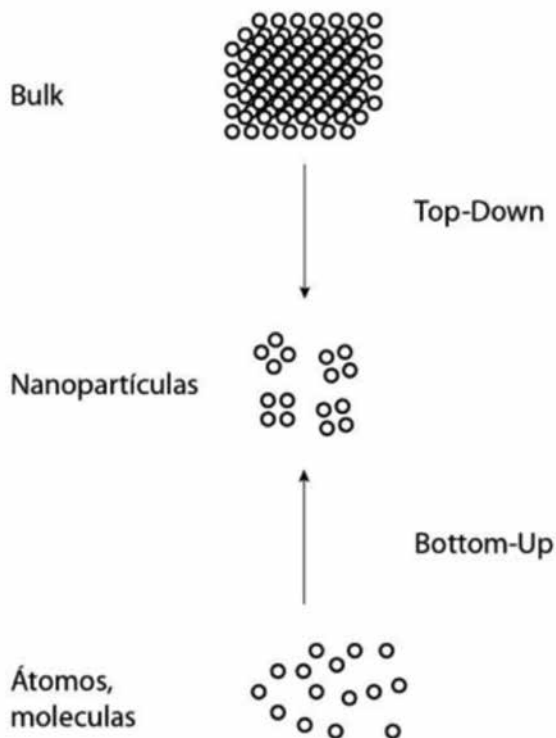
## CAPÍTULO II. SÍTESIS Y APLICACIONES

### 2.1 MÉTODOS DE SÍTESIS

#### 2.1.1 Síntesis de nanomateriales

La síntesis de materiales permite obtener materiales con composición, estructura y propiedades específicas. De manera general la síntesis de nanomate-

Figura 2.1 Representación esquemática



riales se clasifica en dos enfoques o estrategias: *top-down*, descendente, de arriba hacia abajo, y *bottom-up* o ascendente, de abajo hacia arriba, en el primer enfoque o estrategia (*top-down*) se parte de un material macro, se reducen gradualmente sus dimensiones hasta llegar a un material en las dimensiones de los nanómetros empleando diferentes técnicas para la reducción del tamaño. En el enfoque *bottom-up* o ascendente se parte de especies moleculares o atómicas, las cuales mediante reacciones químicas llegan a constituir o ensamblarse en materiales de dimensiones nanométricas.

### 2.1.1.1 Enfoque *top-down* (de arriba hacia abajo).

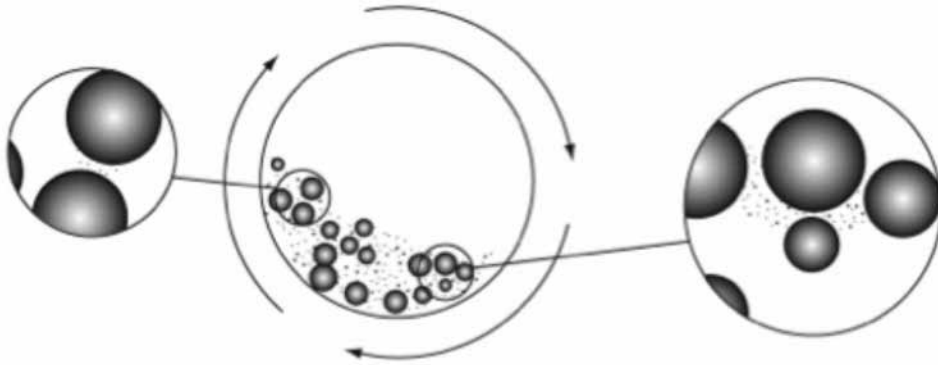
En el método *top-down* o descendente, se aplican métodos que aplican fuerzas por lo general mecánicas o de abrasión para reducir mecánicamente el tamaño de los materiales que se encuentran con dimensiones macro métricas o micro métricas hasta llegar a dimensiones dentro de la escala nanométrica.

Dentro de este enfoque se pueden mencionar métodos específicos como el molido mecánico, la homogeneización mediante alta presión, microfluidización, homogeneización de alto cizallamiento, emulsificación por membrana, ultrasonido, entre otros.

#### 2.1.1.1.1 Molido mecánico

Consiste en reducir un sólido de tamaño macrométrico a partículas en el rango de los nanómetros mediante molido. El molino de bolas es el más ampliamente utilizado, debido a su facilidad de operación, sin embargo el molido por lo general provee nanopartículas con un amplia distribución de tamaño por lo que es necesario realizar un proceso de tamización para obtener fracciones con un tamaño promedio específico.

Figura 2.2 Detalle interno de un molino de bolas en el que se visualiza la manera en que se produce la reducción de tamaño.



#### 2.1.1.1.2 Ablación laser

Consiste en eliminar material de una superficie sólida de un material denominado precursor mediante la vaporización generada por acción de la irradiación con un rayo láser de baja energía, los átomos expulsados del material se depositan en un sustrato ubicado frente al material precursor generando la formación de un nanomaterial. Se puede realizar en fase gaseosa, fase líquida o en vacío y se pueden obtener una amplia gama de nanomateriales (N. Kumar & Kunbhat, 2016). La ventaja de este método es que se pueden obtener nanomateriales multicomponente y controlar su estequiometría.

#### 2.1.1.1.3 Sputtering

Es una técnica que consiste en la erosión de un material que constituye el objetivo y su posterior deposición en el material sustrato. La deposición ocurre debido a que los átomos eyectados del material objetivo no se encuentran en su



equilibrio termodinámico y por lo tanto tienden a depositarse sobre cualquier superficie (N. Kumar & Kunbhat, 2016).

#### 2.1.1.1.4 Electrodeposición

El proceso de electro-explosión consiste en la aplicación de un pulso de energía eléctrica en un periodo corto de tiempo sobre cables metálicos delgados, en presencia de un gas inerte o reactivo, con lo cual se alcanzan temperaturas altas que permiten la generación de un plasma que está comprimido debido al alto voltaje producido durante el pulso. El enfriamiento extremadamente rápido de este plasma genera estructuras metaestables con dimensiones en el rango de los nanómetros (N. Kumar & Kunbhat, 2016).

#### 2.1.1.2 Enfoque *bottom up*

En el método bottom-up o ascendente, se aplican diferentes métodos de tipo físico, químico o biológico para la obtención de nanopartículas partiendo de compuestos que se encuentran en la escala molecular o incluso atómica, en este enfoque se puede citar: la precipitación anti-solvente, el auto-ensamblaje, la coacervación, las microemulsiones, la auto-nanoemulsificación, la inversión de fase y la síntesis mediante el uso de plantilla, entre otros métodos.

##### 2.1.1.2.1 Descarga de arco eléctrico

En este método se aplica una descarga eléctrica entre dos electrodos que produce la vaporización del material del electrodo, el vapor de átomos condensa ge-

nerando un nanomaterial. El material del electrodo empleado está en función del tipo de nanomaterial que se desea obtener, un ejemplo muy conocido es el empleo de electrodos de grafito para la obtención de nanotubos de carbono (carbon nanotubes CNT). Aunque el método en principio parece simple existen muchas variables a considerar, como la pureza del electrodo utilizado, la atmósfera en la cual se produce la vaporización, la magnitud de la descarga eléctrica, en otras muchas variables.

#### 2.1.1.2.2 Condensación de gas inerte

Al igual que en el método del arco eléctrico, se produce la vaporización de un sólido a alta temperatura en presencia de un gas portador inerte (argón o helio), al enfriar el gas portador se produce un vapor sobresaturado, lo cual genera la condensación y formación de partículas de tamaño nanométrico. La ventaja de este método es que se pueden obtener películas o recubrimientos. El método de condensación en gas inerte se ha utilizado para la síntesis de nanopartículas de oro, dióxido de silicio, dióxido de titanio, óxido de tungsteno, entre otras.

#### 2.1.1.2.3 Síntesis en llama

También se produce la vaporización de un precursor o material a partir del cual se van a generar las nanopartículas, este vapor se mezcla con un combustible y un agente oxidante para luego introducir la mezcla en una llama, en donde se generan monómeros, que luego por nucleación, agregación o aglomeración producen materiales en el rango de los nanómetros. Este método se ha utilizado para obtener nanopartículas de óxidos, fullerenos, nanotubos.

### 2.1.1.2.4 Deposición de fase de vapor

El método implica la deposición de un vapor, el cual se fusiona para generar el nanomaterial. La deposición puede ser química o física, que a su vez generan métodos derivados de estos como el método de deposición química en fase de vapor (CVD) y la deposición física en fase de vapor (PVD). La diferencia se encuentra en que la deposición química produce una reacción química con el sustrato, mientras que, en la deposición física, el proceso es solo físico.

### 2.1.1.2.5 Método sol gel

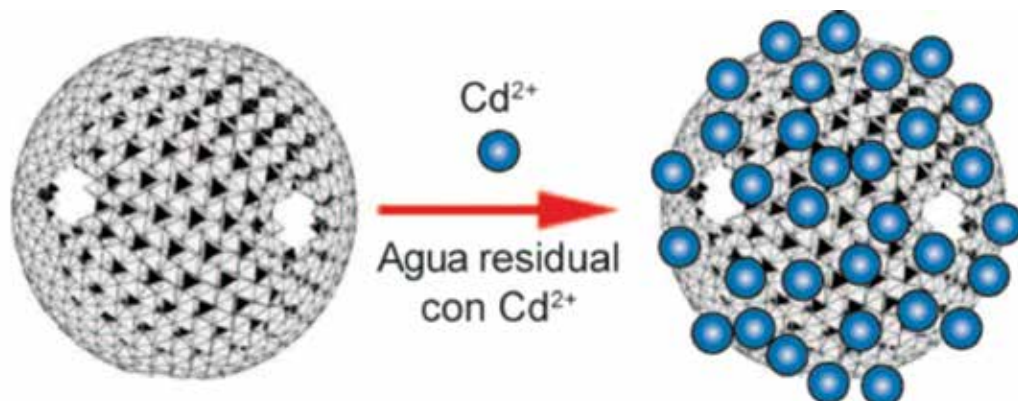
El método implica la formación de una suspensión coloidal (sol) el cual por gelificación forma una red inorgánica en solución. Por lo general se utilizan como precursores a los alcóxidos metálicos, los cuales sufren primero una hidrólisis y posteriormente una condensación que da por producto los nanomateriales.

## **2.1.2 Aplicaciones de los nanomateriales**

Existe un amplio espectro de aplicaciones en áreas que pasan desde la parte ambiental, arquitectura, medicina, electrónica, agroindustria, farmacéutica. En la industria aeroespacial y automotriz se trabaja principalmente en la búsqueda de materiales que permitan sustituir el uso de metales, los cuales presentan problemas de oxidación, pero que mantengan o mejoren las propiedades que aportan aquellos metales en las estructuras de los artículos fabricados.

En arquitectura y construcción, se trabaja por ejemplo en el desarrollo de hormigón con nanopartículas con el fin de obtener un hormigón más duradero, con menor contracción y que sea resistente a la corrosión. Se investiga también la incorporación de nanopartículas al vidrio principalmente semiconductores como

Figura 2.3 Aplicación de nanomateriales para la remoción de contaminantes desde medios acuosos por medio de adsorción.



el dióxido de titanio, el cual a través de la absorción de la luz ultravioleta y la generación de especies oxidantes podría descomponer contaminantes presentes en la atmósfera interna de los edificios.

La catálisis es otra área en la que la nanotecnología tiene una aplicación, la gran área superficial de estos materiales nanométricos, permite que su actividad específica se vea incrementada. Lo que se busca en catálisis es aumentar la actividad de los catalizadores a través de una aceleración más eficaz de la reacción deseada y la supresión de reacciones que se producen paralelamente en el proceso de catálisis.

En el área ambiental, las aplicaciones van principalmente orientadas a la remediación de suelos, aguas y aguas residuales, así como la detección de diferentes especies mediante nanosensores. Los principales procesos implicados en la remediación de aguas y aguas residuales son: la adsorción y la fotodegradación especialmente de compuestos orgánicos (Gautam, 2016). Para todos estos procesos se utilizan directamente nanopartículas aunque también se generan nanocompuestos, y nanomateriales funcionalizados, cuyo objetivo es recuperar las nanopartículas y mejorar las propiedades de los nanomateriales.

En el tratamiento de aguas resulta de suma importancia la mineralización de compuestos orgánicos a través de procesos de oxidación avanzados usando

nanopartículas de hierro, óxido de titanio, sulfuro de cadmio, etc. También está el tratamiento de aguas por procesos de adsorción (Duke, Zhao, & Semiat, 2013) los cuales permiten remover, aniones, cationes y compuestos orgánicos que resultan más resistentes a procesos de mineralización.

En el área farmacéutica la aplicación de la nanotecnología está en el campo de imagen y diagnóstico, se utilizan por ejemplo nanopartículas como agente de contraste, por otra parte existen investigaciones enfocadas en la liberación puntual de fármacos y en los últimos años el diseño de sistemas de liberación modificados (Demetzos, 2016). En nanomedicina tanto para el diagnóstico, tratamiento y prevención de enfermedades a través del uso de sensores.

En el área de alimentos las investigaciones van enfocadas a la generación de envases y embalajes con propiedades especiales, por ejemplo, materiales que absorben gases que son producto de la respiración de las frutas, lo cual tiene impacto en el tiempo de vida de los productos, manteniéndolos frescos por un periodo más largo. Dentro de las nanopartículas que se proponen para el uso en envases y embalajes están las nanopartículas de plata y cobre por sus propiedades antimicrobianas y bactericidas, óxidos metálicos, como el óxido de titanio, el cual reduce la oxidación de los alimentos y provoca mayor estabilidad en el tiempo, nanopartículas de quitosano que tiene propiedades antibacterianas, son biodegradables y no son tóxicas. Los nanotubos de carbono para mejorar las propiedades mecánicas de envases, y nanocelulosa por sus propiedades antioxidantes y antibacterianas.

Estas nanopartículas son directamente añadidas con las otras materias primas durante el moldeo por inyección.

Figura 2.4 Fabricación de empaques con nanopartículas.



Otra de las aplicaciones en el área de alimentos es el desarrollo de sensores químicos a nanoescala los cuales están orientados al monitoreo del estado de los alimentos y permiten detectar una posible contaminación con pesticidas o agentes infecciosos.

Las investigaciones en lubricantes es una área aún en desarrollo, pues los materiales utilizados tradicionalmente han sido grafito (C), el disulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ) o el disulfuro de wolframio ( $\text{WS}_2$ ), además de los dicalcogenuros de metales de transición.

En la industria del petróleo, las propiedades como la resistencia a la corrosión y resistencia mecánica de los nanomateriales, hacen de estos, potenciales materiales para ser aplicados en la fabricación de maquinaria de perforación utilizada en esta industria (Elnashaie & Rafsanjani, 2015). Por otra parte, el uso de la nanotecnología puede servir para la exploración, monitoreo y transporte seguro del petróleo. Hoy en día se utilizan nanomateriales para reducir la viscosidad de los aceites lubricantes, este principio se podría utilizar para reducir la viscosidad del crudo de petróleo y evitar calentarlo para disminuir la viscosidad y así poder transportarlo más fácil.

Otra aplicación es el uso de nanopartículas magnéticas para el almacenamiento de información, el uso de nanopartículas para celdas de combustible, para baterías recargables, para terapia del cáncer, para protección solar o puntos cuánticos para aplicaciones biomédicas (Agarwal et al., 2011).

### **2.1.2.1 Productos comerciales**

Entre los productos comerciales que se encuentran disponibles actualmente tenemos ropa con nanopartículas de plata y cobre, lavadoras con nanopartículas de cobre, agentes de limpieza con nanopartículas de cobre, agua con nanopartículas de cobre, cremas, guantes, esponjas entre otros productos.

Algunas empresas comercializan geles sanitizantes antibacterianos desarrollados a base de nanopartículas de cobre que elimina el 99,9% de bacterias, también se comercializan jabón líquido. La ventaja del gel es que se aprovecha la pro-

Figura 2.5 Sanitizante antibacteriano con nanopartículas de cobre.



Fuente: <https://www.facebook.com/ProCopper/>

propiedad sanitizante del cobre y se evita el resaca de la piel ya que este no contiene alcohol.

Así mismo existen productos como agua funcional con nanopartículas de cobre, apropiada para el consumo humano y que proporcionaría beneficios para la salud gracias a sus propiedades regenerativas anti envejecimiento.

Figura 2.6 Agua con nanopartículas de cobre.



Fuente: <http://www.umanda.cl/>

Algunas marcas utilizan nanomateriales en sus productos como máquinas de lavar con tecnología de nanocobre, que eliminan bacterias, que traspasan a la ropa.

Figura 2.7 Lavadora con nanopartículas de cobre.

The image is a screenshot of a website advertisement for Mademsa. At the top, there is a navigation bar with the Mademsa logo and menu items: PRODUCTOS, BÓNUS COMPRAS, SERVICIO TÉCNICO, CALAMIN, and LA MARCA. There are also social media icons for Instagram and Facebook. The main heading reads "Elimina Bacterias: nanopartículas de Cobre". Below this, there is a paragraph of text explaining the benefits of copper nanoparticles in washing machines, mentioning their antibacterial and antifungal properties. To the right of the text is a photograph of a washing machine drum with a yellow "CONCURSO" (Contest) banner. Below the text and image, there is a photograph of a white front-loading washing machine next to a black box labeled "ELIMINA BACTERIAS FILTRO CON TECNOLOGIA NANO COBRE".

Fuente: [http://mademsa.cl/blog/post/1090\\_elimina-bacterias-nanopartículas-de-cobre](http://mademsa.cl/blog/post/1090_elimina-bacterias-nanopartículas-de-cobre)

Con respecto productos de desinfección también se usan nanopartículas de cobre que eliminan el 99.99 % de gérmenes, virus y bacterias, que se puede utilizar en cerámicas, azulejos, tinas, cocinas y otras superficies. Pero no solo comercializa este desinfectante para pisos sino también esponja con nanopartículas de cobre aprovechando las propiedades biocidas del cobre, lo que permite eliminar las bacterias que se podrían alojar en ellas evitando de esta manera que los gérmenes se traspasen a quienes las utilizan y tampoco a otras superficies.



Figura 2.8 Desinfectante con nanopartículas de cobre.



Fuente: <http://chile.somosvirutex.com/>

La innovación en materia de salud pública se ha enfocado en la salud bucal a través de la creación de prótesis dentales que contienen nanopartículas de cobre, las cuales le otorgan propiedades antimicrobianas. El pequeño porcentaje de cobre contenido en estas prótesis impide a los microorganismos adherirse a la placa y por tanto a las encías evitando la inflamación y dolores comunes del uso de prótesis dentales.

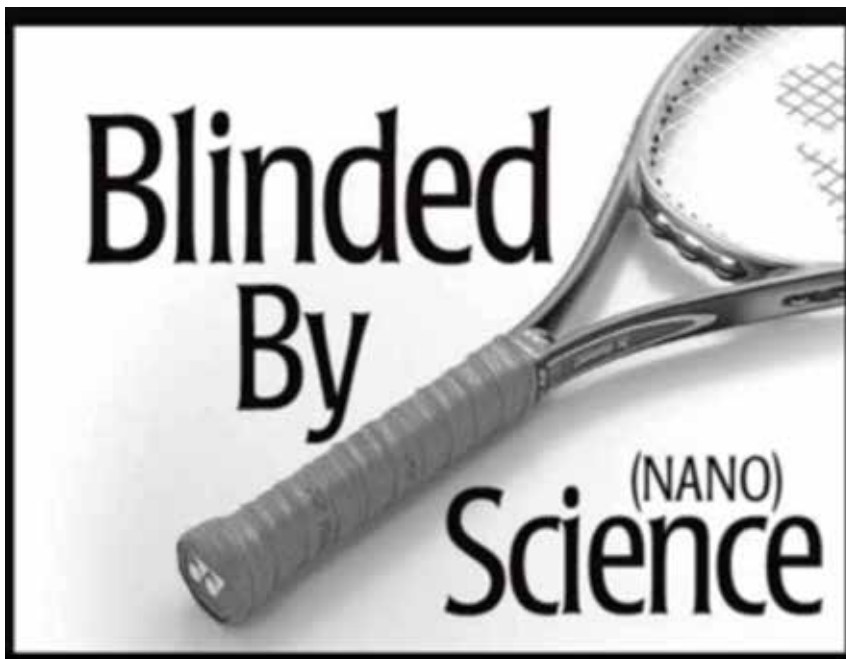
Figura 2.9 Prótesis dentales con nanopartículas de cobre.



Fuente: <http://www.odontologia.uchile.cl/u/ImageServlet?idDocumento=122914&indice=3>

Implementos deportivos con tecnología NanoStrength, en los que nanotubos de carbono son ubicados en ciertos lugares para reforzar el marco de la raqueta para mejorar la estabilidad global. El uso de nanomateriales le brinda características especiales en peso y comodidad que es ideal para jugadores que buscan mejorar su juego o para aquellos que necesitan una raqueta amigable.

Figura 2.10 Implementos de ortivos con nanotubos de carbono.



Fuente: <https://www.tennisexpress.com/babolat-ns-drive-os-tennis-racquets-1380>

Otro producto comercial es por ejemplo una cerámica funcional para interiores y que contienen nanopartículas de alofán, esta cerámica tiene la capacidad de controlar la humedad del ambiente, adsorber sustancias peligrosas, y reducir olores. El alofán es un mineral natural presente en cenizas volcánicas y en suelos de origen volcánico y que posee propiedades como alta porosidad y capacidad de intercambio iónico.

Figura 2.11 Cerámicas con nanopartículas de alofán.

The image is a composite of two parts. On the left, a photograph shows a woman in a white hospital gown holding a baby. On the right, a technical advertisement for EOCARAT ceramic is displayed. The ad features several green circular icons and text blocks. Key text includes: "EOCARAT is the functional Interior Ceramics made in JAPAN.", "EOCARAT Reduces VOC's and cleans the air.", "Antibacterial and Odorless", and "EOCARAT Zero emission of formaldehyde". A table at the bottom right lists test results for various parameters.

<http://www.japanese.co.il/inax/userdata/SendFile.asp?DBID=1&LNGID=2&GID=2>

En el mundo de los fármacos, la doxorubicina liposomal es un fármaco anticanceroso que consiste en doxorubicina encapsulada en un liposoma.

Figura 2.12 Nanomedicina anticancerosa.

The image is a composite of three parts. On the left, a snippet from the 'Journal of Controlled Release' is shown, featuring the article title 'Doxil® - The first FDA-approved nano-drug: Lessons learned' and an abstract. In the center is a glass vial of DOXIL liposomal injection. On the right is the product packaging box, which is purple and white, displaying the product name 'DOXIL (doxorubicin HCl liposome injection)' and the dosage '20 mg in 10 mL (2 mg/mL) sterile, single use vial'. The box also includes the manufacturer information: 'Manufactured by: Ben Venue Laboratories, Inc., Bedford, OH 44146' and 'Manufactured for: ControCor Ortho Biotech Products, L.P., Kertland, NJ 08859-0678'.

Fuente: <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2012.03.020>

### 2.2.3 Técnicas de caracterización de nanomateriales

Las propiedades y en consecuencia las aplicaciones de los nanomateriales dependen de la composición química así como del tamaño y morfología (Prokopec & Svecov, 2018). Las aplicaciones de los nanomateriales dependen de las propiedades fisicoquímicas que estos presentan por lo que estas deben ser evaluadas antes de su aplicación.

Luego de la síntesis de materiales o nanomateriales, es necesario realizar una caracterización completa del material para obtener información de sus características fisicoquímicas, así como su estructura cristalina, composición, tamaño, morfología, carga superficial, defectos, etc.

Para conocer la morfología de los nanomateriales y entender el comportamiento óptico, térmico y eléctrico, es necesario realizar algunas técnicas de caracterización que se discutirán más adelante. La Información acerca del tamaño y la forma del material por ejemplo se puede obtener mediante microscopía electrónica de transmisión, microscopía electrónica de barrido, microscopía de fuerza atómica, incluso difracción de rayos X. Las propiedades ópticas pueden ser analizadas mediante espectroscopía UV visible o por espectroscopía Raman y las propiedades termicas se pueden estudiar por análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría diferencial de barrido, entre otras (Sneha, Oluwatobi, Nandakumar, & Sabu, 2018).

Por lo general una sola técnica analítica no es suficiente para obtener toda la información de un material o nanomaterial por lo que es necesario combinar o complementar la información obtenida con varias técnicas.

Existen varias técnicas de caracterización de nanoestructuras y nanomateriales. La morfología de los nanomateriales puede ser determinada por microscopía electrónica de transmisión o microscopía electrónica de barrido, esta última nos da información acerca de la topografía de los nanomateriales. La microscopía electrónica de barrido también puede generar información de la composición química, orientación cristalográfica y estructura electrónica (Tiwari & Demir, 2014).

El comportamiento electroquímico de los nanomateriales puede ser caracterizado por voltametría cíclica, voltametría diferencial de pulso, etc. La conductividad de un nanomaterial puede ser caracterizada por impedancia electroquímica.

Tabla 2.1 Técnicas de caracterización de las propiedades de los nanomateriales

<b>Propiedad caracterizada</b>	<b>Técnicas</b>
Tamaño	Microscopía electrónica de transmisión, Microscopía de barrido electrónica, Difracción de rayos X, Microscopía de fuerza atómica, UV-vis, Resonancia magnética nuclear, Dispersión dinámica de la luz
Forma	Microscopía electrónica de transmisión, Microscopía de fuerza atómica, dispersión de luz elípticamente polarizada
Composición química	Difracción de rayos X, Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X, Espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente, Microscopía de barrido electrónica acoplada a rayos X de energía dispersiva, Resonancia magnética nuclear
Estructura cristalina	Difracción de rayos X, Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
Estado de oxidación	Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X, Espectroscopia de absorción de rayos X, Espectroscopia de Mosbauer
Área de superficie	Resonancia magnética nuclear, Brunauer-Emmett-Teller
Concentración	UV-vis, Espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente, Resonancia magnética nuclear, Sedimentación centrífuga diferencial
Propiedades óptica	UV-vis, Espectroscopia de fotoluminiscencia
Carga superficial	Potencial zeta, Movilidad electroforética

De manera general la microscopía, difractometría y espectroscopía son las técnicas más usadas para la caracterización de materiales y nanomateriales. Dentro de estas existe un amplio espectro de técnicas específicas, cada una con sus ventajas y desventajas, y muchas de estas complementarias en cuanto a la información que proporcionan.

Todas las técnicas funcionan sobre un principio común, un haz de electrones, neutrones, fotones, iones, etc., incide o interactúa con la muestra dando lugar a un haz o señales emitidas que se detectan, son amplificadas y son transformadas en una imagen o un gráfico que nos proporciona la información del material como: morfología, composición, concentración, etc. (Che & Védrine, 2012).

Para determinar si una técnica es adecuada para caracterizar un determinado material un punto clave es conocer el principio fundamental sobre el cual ope-

ra dicha técnica. Si bien existen técnicas desarrolladas específicamente para el estudio de nanomateriales, existen técnicas que son extensivas a otros tipos de materiales, pero que también se pueden aplicar para el estudio de nanomateriales.

La espectroscopía o métodos espectroquímicos, miden la radiación electromagnética absorbida o emitida por especies atómicas o moleculares.

La composición elemental se puede determinar por espectrofotometría de absorción atómica, aunque resultan más práctico y ventajoso utilizar la fluorescencia de rayos X o espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS), que nos pueden dar información tanto de tipo cualitativo como cuantitativo.

La morfología se puede determinar mediante técnicas microscópicas como la microscopía electrónica de barrido (SEM), la microscopía electrónica de transmisión (TEM) o incluso la microscopía de fuerza atómica (AFM).

La estructura cristalina se puede determinar principalmente por difracción de rayos X (XRD), en la actualidad existen equipos portátiles que ofrecen la versatilidad de los equipos robustos y comúnmente utilizados de difracción de rayos X.

La estructura local se puede determinar por espectroscopia infrarroja, resonancia magnética nuclear, espectroscopia Mössbauer, entre otras técnicas.

La estructura química, especialmente de nanomateriales de tipo orgánico pero también de algunos nanomateriales inorgánicos se puede determinar por espectrofotometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) o mediante Resonancia magnética Nuclear de  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{13}\text{C}$ , etc. La FTIR sirve también para caracterizar materiales cuando se realiza la modificación química de su superficie, la presencia o ausencia de grupos funcionales dará cuenta de su modificación.

La estabilidad térmica, es decir el estudio de la degradación de nanomateriales en función de la temperatura se puede realizar por análisis termogravimétrico o calorimetría diferencial de barrido. El tamaño de ciertas nanopartículas se puede determinar por espectroscopía UV-Visible aunque también se puede determinar por dispersión dinámica de la luz más conocida como DLS por su nombre en inglés *dynamic light scattering* o incluso por microscopía electrónica de barrido. Existen otro sinnúmero de técnicas que permiten analizar materiales y nanomateriales de manera específica (Salame, Pawade, & Bhanvase, 2018).

## **CAPÍTULO III. DIFRACCIÓN DE RAYOS X**

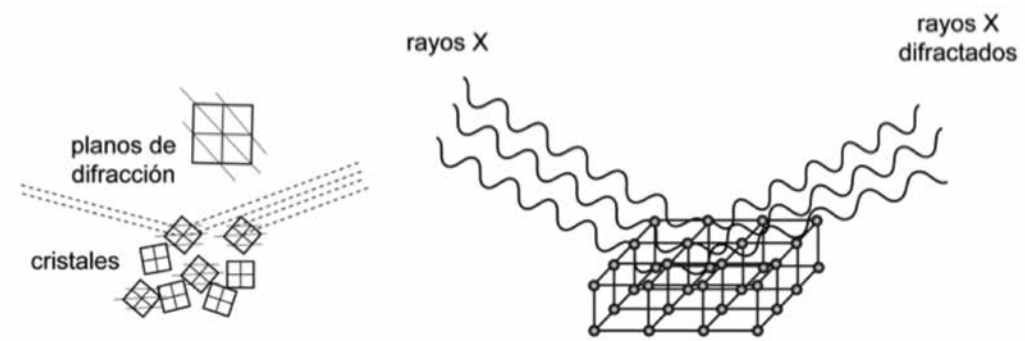
La difracción de rayos X, en inglés XRD, *X-ray Diffraction*, es una técnica muy ampliamente utilizada para el estudio de materiales, principalmente cristalinos. Existen en general dos tipos de difracción de rayos X en función de la muestra analizada: difracción de rayos X de monocristal (cristal único) y difracción de rayos X en polvo.

La difracción de rayos X de un monocristal permite determinar las posiciones de los átomos, las longitudes y ángulos de enlace dentro de la celda unitaria. La desventaja de la difracción de rayos X de un monocristal es que a menudo es difícil obtener un cristal individual, por lo que la difracción de rayos X en polvo es la técnica más comúnmente empleada. La difracción de rayos X en polvo permite determinar si la muestra es cristalina o no e identificar cuantas y cuales fases cristalinas están presentes, el grado de pureza de la fase así como medir las propiedades estructurales de estas fases. La difracción de rayos X aplicada a nanomateriales permite comprender las propiedades que estos presentan y que difieren del material macro (C. S. S. R. Kumar, 2016).

### **3.1 PRINCIPIO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X**

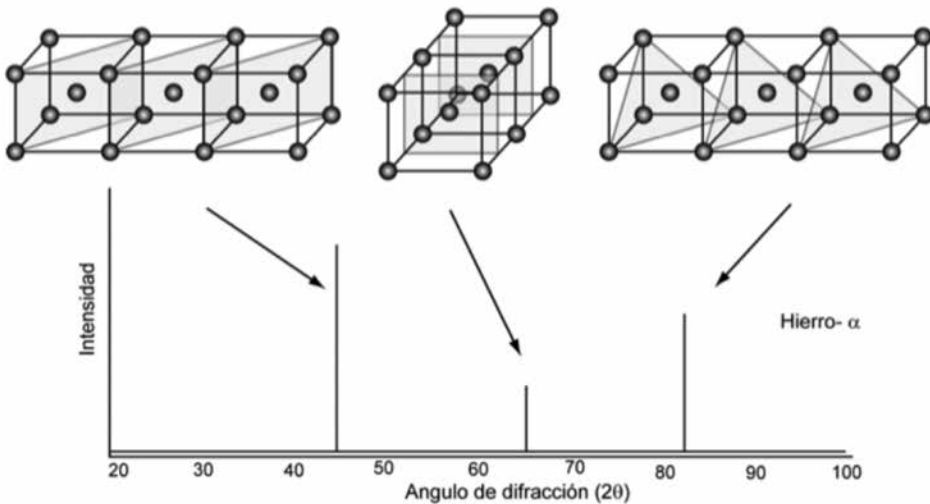
El principio de la difracción de rayos X se basa en la incidencia de un rayo X monocromado sobre una muestra en forma de polvo distribuido de manera aleatoria o de manera orientada, lo cual se logra mediante distintos métodos de preparación de la muestra. Los átomos forman planos, a medida que la muestra gira, el rayo que incide sobre estos es difractado a ángulos específicos ( $2\theta$ ) en función de su composición y estructura cristalina.

Figura 3.1 Efecto de la interacción de rayos X con un material cristalino.



Los rayos difractados son recibidos por un detector y su intensidad es registrada generando un patrón de señales de difracción en la forma de un gráfico (difractograma) de cuentas o intensidad versus ángulo de difracción ( $2\theta$ ).

Figura 3.2 Planos cristalinos que generan las señales en un difractograma de rayos X.

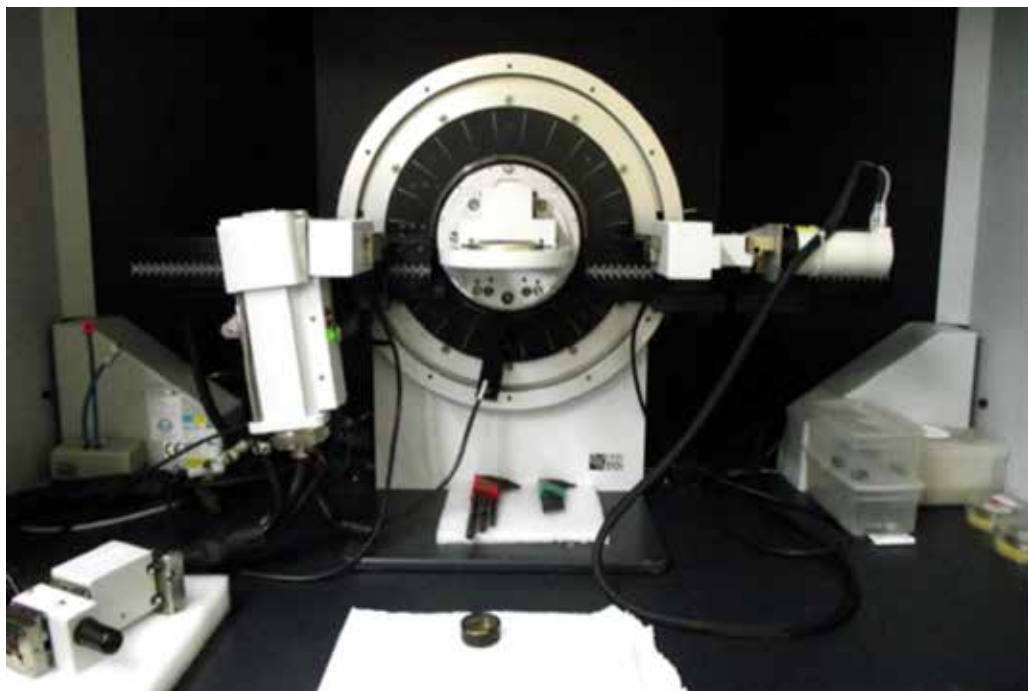




### **3.2 DIFRACTÓMETRO DE RAYOS X**

Un difractómetro de rayos X (Figura 3.3) es un equipo de precisión que en esencia permite medir la intensidad de los rayos X difractados por una muestra en polvo.

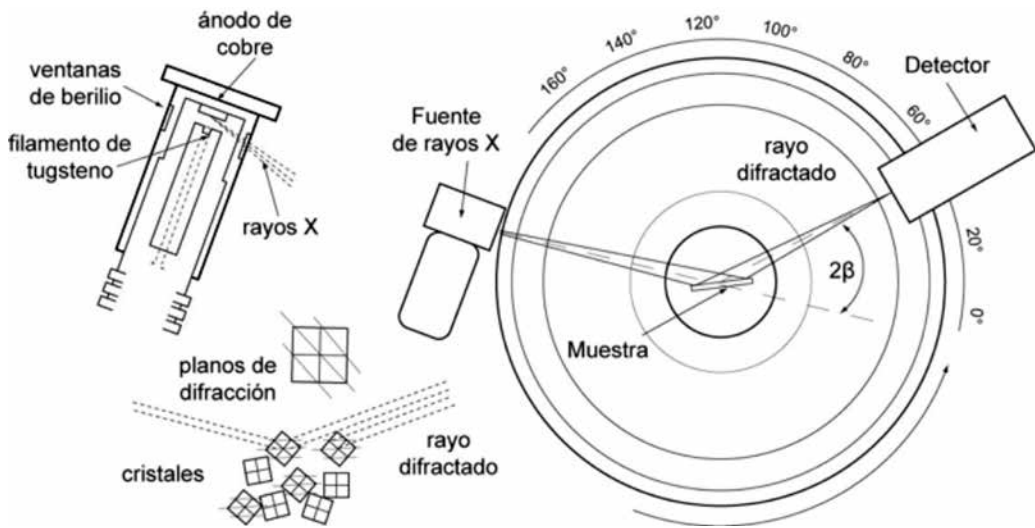
Figura 3.3 Difractómetro de rayos X.



En función del ángulo de difracción se genera un patrón de señales, conocido como difractograma, el cual puede ser comparado con otros difractogramas disponibles en bases de datos y de esta manera poder identificar él o los componentes que están presentes en determinada muestra.

Un difractómetro de rayos X (Figura 3.4) está constituido por tres componentes principales: una fuente de rayos X, un portamuestras y un detector.

Figura 3.4 Estructura detallada de los componentes de un difractómetro de rayos X.



### 3.2.1 Producción de rayos-X

Los rayos X corresponden a radiación electromagnética con longitud de onda de aproximadamente  $1\text{\AA}$  ( $1 \times 10^{-10}$  m); magnitud casi igual a la distancia interatómica en los cristales, se producen cuando partículas cargadas con alta energía colisionan contra la materia.

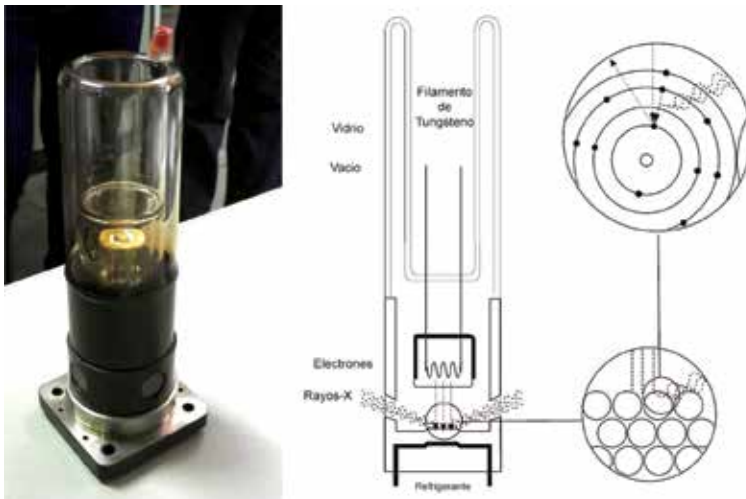
Los rayos X son generados en un tubo de rayos X el cual consiste en una estructura de vidrio (Figura 3.5) dentro de la cual se ha realizado vacío para evitar la colisión de las partículas o moléculas presentes en el aire con los electrones desprendidos en el filamento de tungsteno o los rayos X emitidos desde el ánodo de cobre. Los rayos X generados al interior del tubo dejan este al atravesar ventanas de Berilio.

Figura 3.5 Lámpara para la generación de rayos X



En un equipo de difracción de rayos X los rayos se generan cuando un haz de electrones que se produce por el calentamiento de un filamento, por lo general de Tungsteno, es acelerado hacia un ánodo(+) por la aplicación de una diferencia de potencial (20 - 50 kv), los electrones que golpean el ánodo (una pieza de cobre) generan un espectro de rayos X.

Figura 3.6 Detalle de una lámpara utilizada para la generación de rayos X.



### 3.3 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

#### 3.3.1 Monocristal

Cuantitativamente, es el agua el componente más importante (90%) que actúa como medio en el cual se encuentran sustancias que forman la leche en estado de: suspensión, emulsión o disolución verdadera.

#### 3.3.2 Policristalina

La difracción de rayos X en polvo, utiliza un polvo o sólido que contiene muchas partículas o cristales pequeños que están orientados de manera aleatoria. El tamaño de partícula ideal es de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$ , lo cual se logra mediante el molido y tamizado de la muestra.

Durante el molido se requiere tener atención al tipo de muestra o compuesto, ya que en dependencia de esta será la fuerza aplicada para reducirla a cristales pequeños, por ejemplo, sólidos moleculares como compuestos orgánicos deben molerse con suavidad ya que estos por lo general se encuentran ligados a través de fuerzas débiles como enlaces hidrógeno, dipolos y fuerzas de Van der Waals. Los sólidos inorgánicos pueden molerse con más fuerza ya que estos se encuentran ligados por enlaces covalentes o iónicos. Por lo general se utiliza un mortero de ágata (Figura 3.7).

Se debe evitar el uso de morteros de cerámica, ya que puede provocar contaminación de la muestra. Un método muy útil consiste en colocar una pequeña cantidad de muestra en el centro de un portaobjetos, colocar un segundo portaobjetos encima, y comprimir las dos juntas, y realizar un ligero movimiento de torsión.

Figura 3.7 Molido de una muestra para análisis por difracción de rayos X.



Figura 3.8 Portamuestras metálico y de lucita para análisis por difracción de rayos X.



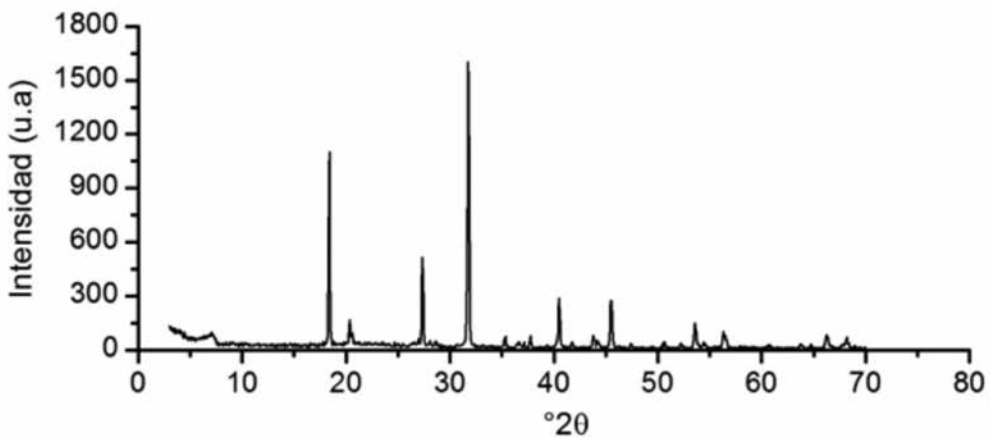
Figura 3.9 Portamuestras con muestras previo a un análisis por difracción de rayos X.



### 3.4 DIFRACTOGRAMA DE RAYOS-X

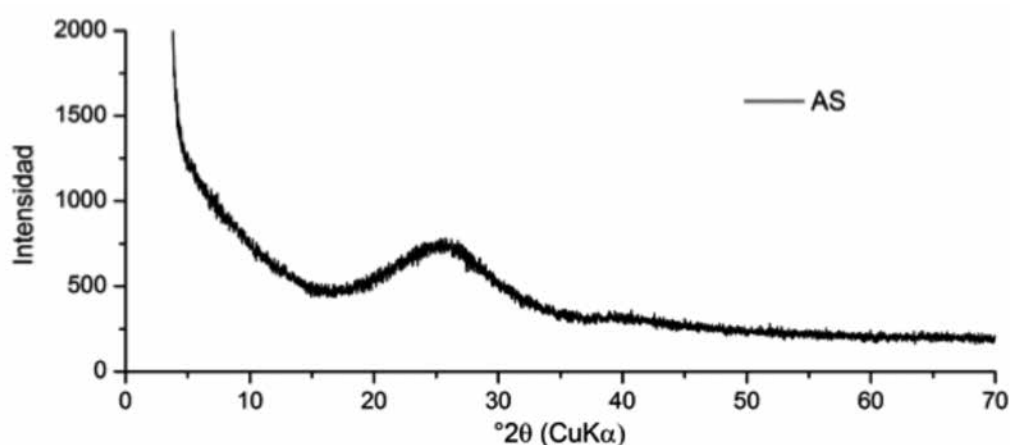
Un difractograma es un gráfico de intensidad versus ángulo de difracción, la presencia de señales agudas o picos de difracción indica la presencia de fases cristalinas en la muestra.

Figura 3.10 Difractograma de un sólido cristalino.



Para determinar si estos planos corresponden a planos paralelos entre sí o a planos en varias orientaciones se requiere realizar un proceso conocido como indexación. La posición de las señales de difracción se puede utilizar para la determinación de los parámetros de una celda unitaria ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ). la comparación de las áreas de los picos al igual que otras técnicas instrumentales puede utilizarse para la determinación de la concentración de un componente, el ancho de pico puede utilizarse para la determinación del tamaño de grano del cristal (Sardela, 2014).

Figura 3.11 Difractograma de un sólido no cristalino.



### 3.5 APLICACIONES DE LA TÉCNICA

Es una técnica muy utilizada en análisis cristalográfico para identificar y cuantificar diversas fases cristalinas presentes en materiales sólidos y polvos. En aplicaciones de detección, la XRD se usa generalmente para correlacionar las propiedades de un material con su desempeño de detección. Es también una de las técnicas más utilizadas para determinar la estructura de materiales inorgánicos y orgánicos.

Los datos obtenidos en el análisis de polímeros proporcionan información sobre cristalinidad, tamaño cristalino, orientación de los cristales y composición de fase en polímeros semicristalinos, sin embargo, no todos los materiales orgánicos son completamente cristalinos, por lo tanto, la XRD tiene su limitación hacia los materiales no cristalinos.

También se usa para estudiar películas delgadas nanoestructuradas y nanopartículas, sin embargo, no se pueden usar directamente para estudiar materiales amorfos. Además de la caracterización antes mencionada, esta técnica se puede utilizar para caracterizar silicatos (arcilla) o compuestos soportados sobre material base (nanocomposites), en esta área han atraído un gran interés, tanto en industria y en la academia, porque consiguen mejorar las propiedades

de los materiales, en comparación con el material virgen por ejemplo (Giannini et al., 2016).

Como ya se ha mencionado que es una herramienta para caracterizar el tamaño cristalino, algunos estudios han determinado el tamaño medio de cristales de las nanopartículas de magnetita por ejemplo utilizando el ensanchamiento de la línea de rayos-X, y se encontró que la magnetita tiene un tamaño comprendido entre 9-53 nm.

Un estudio reciente de difracción de rayos X demostró un nuevo enfoque que utiliza pulsos de femtosegundos de un láser de electrones libres de rayos X duros para la determinación de la estructura, esto puede beneficiar la determinación de la estructura de las macromoléculas que no producen un tamaño de cristal suficiente para usar fuentes de radiación convencionales o son poco sensibles al daño por radiación (Feijoo et al., 2019).

Se han reportado estudios de mediciones de expansión térmica de nanográfito mediante difracción de rayos-X a alta temperatura (25-500oC), o también se ha trabajado en la estimación del tamaño de los cristalitos y la deformación de la red en una aleación de aluminio reforzada con partículas de TiC de tamaño nanométrico a partir de la ampliación de la línea de difracción de rayos-X.



## **CAPÍTULO IV. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA**

Más conocida como IR, del inglés Infrared spectroscopy, es una técnica principalmente utilizada para elucidación estructural, identificación y análisis cuantitativo de materiales. Útil para identificar grupos funcionales y cambios estructurales en estos grupos funcionales, detecta las características de vibración de los grupos químicos en una muestra.

Cualitativamente con la espectroscopia IR se pueden identificar componentes y estructuras específicas a través de la identificación de bandas de absorción y la comparación con espectros estándar de una base de datos (Lu, 2013).

La espectroscopia IR es útil para analizar materiales de tipo orgánico, aunque también se pueden estudiar materiales de tipo inorgánico como óxidos e hidróxidos. Ha sido también comúnmente utilizada para caracterizar nanopartículas metálicas y nanomateriales a base de carbono, permitiendo estudiar la superficie de estos materiales mediante la identificación de ligandos enlazados a la misma, permite además corroborar y mejorar la funcionalización o modificación superficial de nanomateriales.

### **4.1 PRINCIPIO DE LA ESPECTROSCOPIA IR**

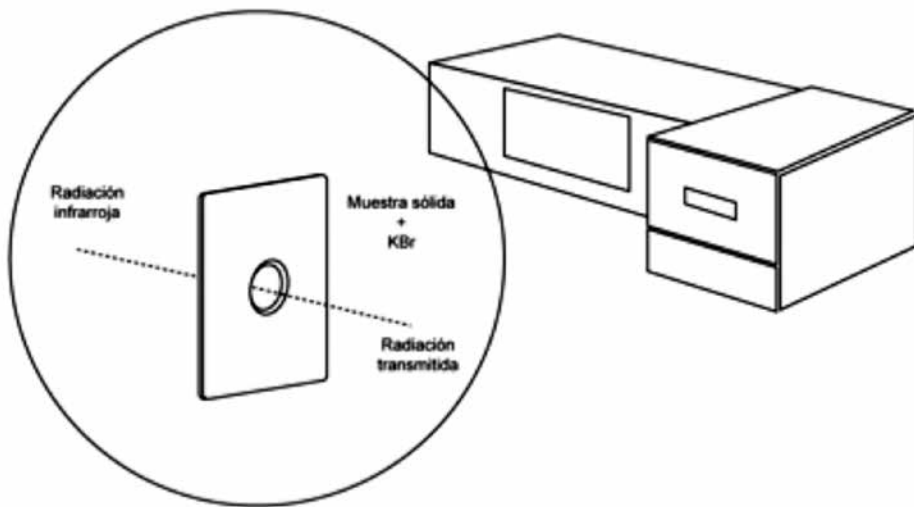
Para materiales en estado sólido un haz de radiación infrarroja es dirigido a través de una pastilla de bromuro de potasio (KBr) conteniendo el material, una parte de la radiación es adsorbida y el resto transmitida. La radiación transmitida es recibida en un detector que permite generar un gráfico (espectro infrarrojo) de la adsorción o transmisión de la radiación infrarroja con respecto a la longitud, número de onda o frecuencia de la radiación infrarroja.

La absorción de la radiación infrarroja debido a la excitación del nivel de energía vibracional basal a un estado de energía más alto proporciona informa-

ción sobre la estructura molecular (en términos de grupos funcionales individuales), interacciones moleculares y ensamblajes supramoleculares (Prokopec & Svecov, 2018).

Debido a que cada material tienen una composición así como un arreglo de átomos únicos, dos materiales nunca producen el mismo espectro IR por lo tanto, este constituye una especie de huella digital del nanomaterial, la cual contiene toda la información expresada en picos de absorción que corresponden a las frecuencias de vibración de los enlaces entre átomos que constituyen el material (Dutta, 2017).

Figura 4.1 Principio de funcionamiento de un espectrofotómetro infrarrojo.



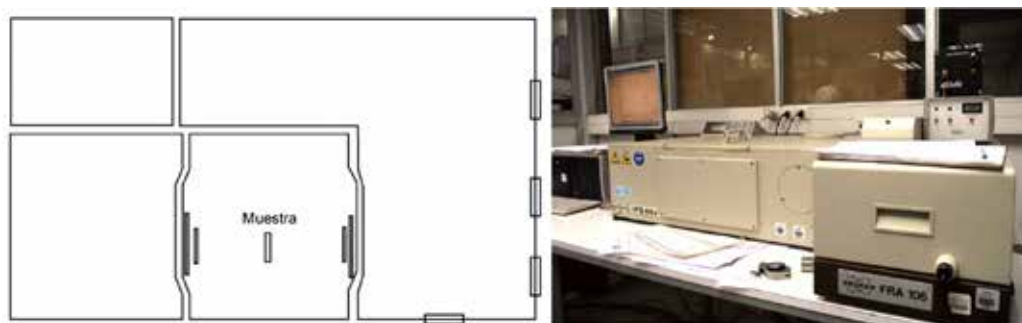
Por otra parte, como el tamaño de los picos es proporcional a la concentración, el análisis IR sirve para realizar tanto análisis cualitativo como cuantitativo de los materiales.

## 4.2 ESPETROFOTÓMETRO IR

Un espectrofotómetro está constituido por tres componentes principales, una fuente de radiación, un interferómetro y un detector. En un espectrofotómetro tradicional un haz de radiación infrarroja originado en la fuente es dirigido a través de una muestra en estado líquido, sólido o gaseoso. Una parte de la radiación es adsorbida y el resto transmitida, la radiación transmitida es recibida en el detector, finalmente se genera y visualiza en la pantalla de un computador un gráfico (espectro infrarrojo) de adsorción o transmisión de la radiación infrarroja versus la longitud, número de onda o frecuencia de la radiación infrarroja.

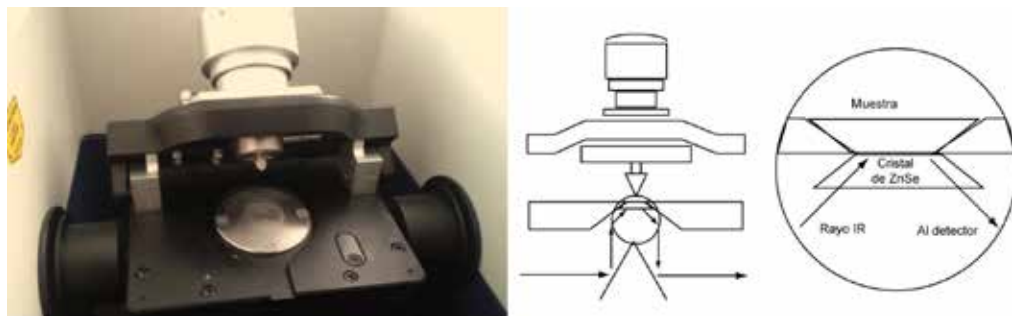
Dentro del espectro electromagnético la región de radiación infrarroja se encuentra entre  $12800 - 100 \text{ cm}^{-1}$ .

Figura 4.2 Detalle general de un espectrofotómetro Infrarrojo.



La espectroscopia IR, se utiliza tanto para la verificación de materiales, así como para la identificación de los mismos, o para identificar la funcionalización o grado de funcionalización de nanomateriales, lo cual consiste en la modificación de la superficie de este mediante el soporte a través de enlaces covalentes o iónicos de distintos compuestos o moléculas con el fin de modificar la carga superficial, con el fin de mejorar alguna propiedad. La funcionalización o modificación de la superficie se confirma con la aparición de nuevas señales de vibración o por la desaparición de las mismas.

Figura 4.3 Detalle de un espectrofotómetro con punta de cristal basado en ATR.



Actualmente existen equipos que utilizan la técnica ATR (*Attenuated Total Reflectance*), la técnica ATR involucra un cristal con un alto índice de refracción y excelentes propiedades de transmisión de radiación IR. Las ventajas de esta técnica es que no se requiere mayor preparación de la muestra, por lo que es una técnica rápida y no destructiva.

La técnica ATR utiliza el fenómeno de reflexión total interna. Un haz de radiación IR ingresa al cristal a  $45^\circ$  con relación a la superficie y sufre una reflexión total interna cuando el ángulo de incidencia en la interfaz entre la muestra y el cristal es mayor que el ángulo crítico, donde este último es una función de los índices de refracción de las dos superficies.

El haz de radiación penetra una fracción más allá de la superficie reflectante ( $0,5 - 3 \mu\text{m}$ ) y cuando un material que absorbe radiación selectivamente está en contacto cercano con la superficie reflectora, el rayo pierde energía, luego de una o varias reflexiones internas, el haz IR sale del cristal, la radiación atenuada resultante se mide y traza en función de la longitud de onda por el espectrómetro y da lugar a las señales espectrales características de absorción de la muestra.

La profundidad de penetración depende de la longitud de onda, los índices de refracción del cristal ATR y de la muestra, así como del ángulo de la luz incidente (Khan et al., 2018)

Ambas técnicas, la de transmitancia que emplea pellets de KBr y las técnicas modernas de reflexión ATR o DRIFT pueden ser usadas (Prokopec & Svecov, 2018).

### **4.3 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA**

La espectrofotometría IR es una técnica no destructiva, en general puede analizar muestras en todas las fases, sólida, líquida o gaseosa. En función del equipo que se disponga, los procedimientos de preparación son más o menos sencillos.

Para analizar muestras sólidas se pulveriza 1 a 2 mg de muestra en un mortero de ágata con 300 a 400 mg de bromuro de potasio (KBr) de grado espectroscópico; el cual es transparente a la radiación IR. La mezcla obtenida debe ser completamente homogénea, esta se coloca en una prensa para obtener un disco transparente (Figura 4.4). Se debe tener la precaución de evitar la absorción de humedad por el KBr y de la mezcla (Khan et al., 2018).

Figura 4.4 Porta muestra con muestra para el análisis en un espectrofotómetro de haz.



Una vez obtenido este disco de un diámetro de aproximadamente 13 mm, y 1 mm de espesor, este disco se coloca en el portamuestras del equipo (Figura 4.4). A través de este disco pasará la radiación infrarroja, que interactuará con la muestra.

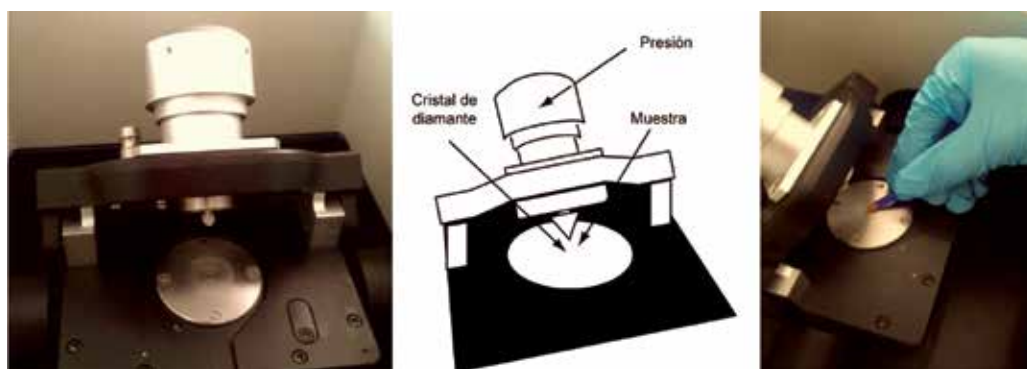
Se utiliza KBr debido a que este posee plasticidad y puede coalescer bajo presión, generando la pastilla casi transparente que se puede observar en la Figura 4.4, se pueden utilizar otras sustancias como las que se detallan en la tabla 4.3.1.

Tabla 4.1 Sustancias usadas en análisis IR

Nombre	Fórmula	Rango útil (cm <sup>-1</sup> )	Índice de refracción
Cloruro de sodio	NaCl	40 000 - 600	1,5
Bromuro de potasio	KBr	43 500 - 400	1,5
Fluoruro de calcio	CaF <sub>2</sub>	77 000 - 900	1,4
Fluoruro de bario	BaF <sub>2</sub>	66 666 - 800	1,5
Cloruro de potasio	KCl	33 000 - 400	1,5
Bromuro de cesio	CsBr	42 000 - 250	1,7
Yoduro de cesio	CsI	42 000 - 200	1,7

Actualmente existen equipos que usan el principio ATR (*Attenuated Total Reflection*) reflexión total atenuada que elimina la etapa de preparación de la muestra. Utiliza un cristal bajo el cual se coloca directamente la muestra a analizar, sea esta sólida o líquida (Khan et al., 2018). Según el tipo de la muestra a analizar el cristal puede ser de diamante monolítico, germanio o seleniuro de zinc (ZnSe).

Figura 4.5 Disposición de una muestra en un espectrofotómetro con punta de cristal basado en ATR.



El procedimiento para análisis mediante ATR es limpiar tanto la punta del cristal como la base sobre la cual se coloca la muestra con un tejido de celulosa e isopropanol, esto debe realizarse antes y después de hacer cualquier análisis, se mide el fondo del instrumento, y finalmente se coloca la muestra en el cristal, y se procede al análisis. Se pueden utilizar varios materiales como cristal, en la tabla 4.3.2 se detallan algunos de estos.

Material	Rango de Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Índice de refracción
Germanio	5000 - 850	4.0
ZnSe	5000 - 550	2.41
Diamante	4500 - 2500 1800 - 200	2.4
Silicio	8300 - 1500	3.4

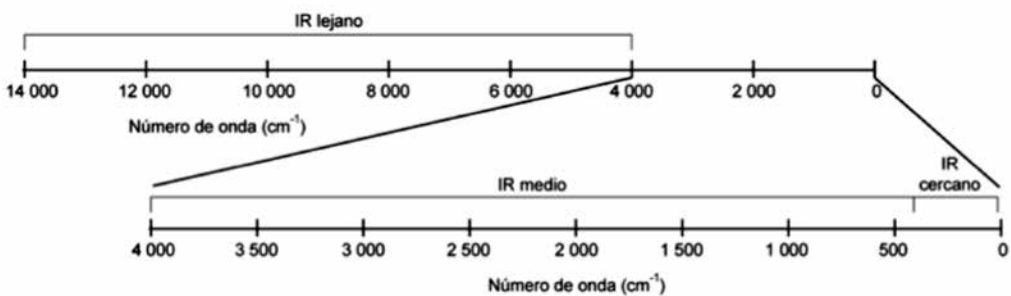
Para análisis de líquidos y muestras suaves, ZnSe es apropiado debido a que este es un material de bajo costo, pero solo puede ser usado entre pH 5 y 9. Para muestras coloreadas el germanio es la mejor opción debido a su alto índice de refracción. El diamante es químicamente inerte aunque es costoso.

#### 4.4 REPRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE UN ESPECTRO INFRARROJO

Un espectro IR es un gráfico (Figura 3.18) que muestra cuantitativamente la absorción o transmisión de la radiación infrarroja en función de la longitud de la radiación infrarroja o comúnmente su número de onda, contiene información acerca de los modos de vibración o frecuencias de vibración de un material.

La región de un espectro IR es comúnmente dividida en tres áreas como se muestra en la figura 3.17: infrarrojo cercano, infrarrojo medio e infrarrojo lejano.

Figura 4.6 Región del espectro electromagnético que corresponde a la radiación IR y sus subregiones: IR lejano, IR medio e IR cercano.

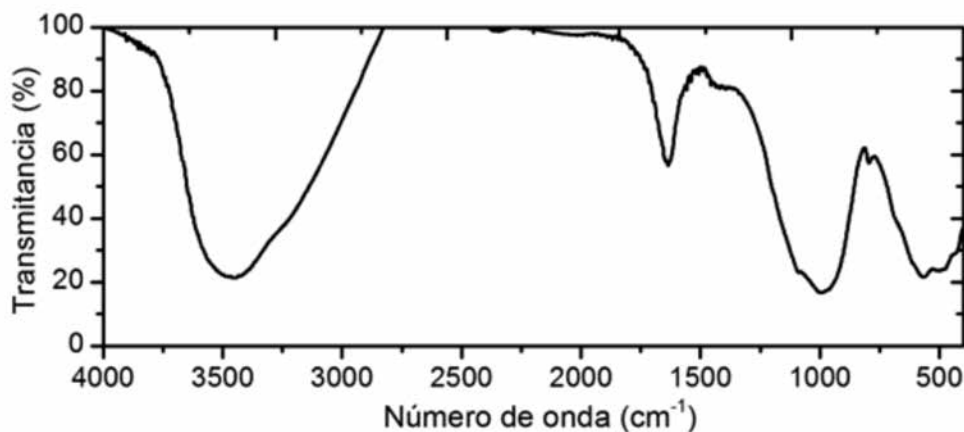




Las vibraciones se representan a longitudes de onda específicas, las regiones del espectro permiten identificar grupos funcionales. Como se había indicado, la espectroscopia IR es utilizada para la elucidación estructural y conociendo que muchos grupos funcionales generan una absorción IR característica a rangos de frecuencia específicos.

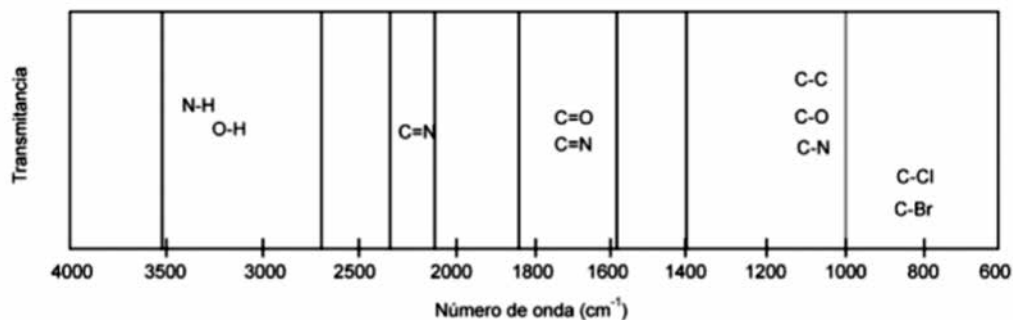
Por otra parte para la identificación, debido a que el espectro IR de cada molécula es único, la manera más fácil de identificar una muestra es encontrar un espectro IR de referencia, que se ajuste al del compuesto desconocido, compararlos y si es necesario finalmente realizar el análisis cuantitativo (Dutta, 2017).

Figura 4.7 Representación de un espectro infrarrojo.



En el caso de materiales orgánicos se pueden identificar principalmente grupos C-C, C=O, C-H, etc, característicos de este tipo de compuestos. En el caso de materiales inorgánico es posible identificar modos de vibración como por ejemplo Ti-O-Ti, Zr-O-Zr, Si-OH, Si-O-Al, entre otros. Existen tablas (Figura 4.8) que facilitan la identificación de ciertos grupos funcionales de tipo orgánico como inorgánico.

Figura 4.8 Valores para la señal de algunos grupos funcionales.



Los nanomateriales pueden ser analizados directamente a través de su absorción infrarroja inherente o a través de grupos funcionales presentes en su superficie o por ligandos enlazados a estos grupos funcionales superficiales (López-lorente & Mizaikoff, 2016).

Para nanopartículas de óxido de zinc, la señal a 1050  $\text{cm}^{-1}$  indica la presencia del enlace Zn-O, mientras que la señal a 3408  $\text{cm}^{-1}$  indica la vibración de estiramiento O-H, en nanopartículas de óxido de cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) exhibe las bandas de absorción para Co-O a 567  $\text{cm}^{-1}$ , el estiramiento Co-O-Co a 655  $\text{cm}^{-1}$ . Para el óxido de titanio la banda de absorción Ti-O aparece a 818  $\text{cm}^{-1}$ , mientras una banda aguda se observa a 3747  $\text{cm}^{-1}$  indicando el grupo OH. El óxido de hierro, muestra bandas de adsorción a 431 y 525  $\text{cm}^{-1}$  (Khan et al., 2018, Prokopec & Svecov, 2018).

## 4.5 APLICACIONES DE LA TÉCNICA

La espectroscopia infrarroja es una técnica de caracterización popular para análisis de muestras sólidas, líquidas y gaseosas. Por tanto, puede emplearse para identificar el tipo de enlace entre dos o más átomos y, en consecuencia, identificar grupos funcionales. La espectroscopia IR también se usa ampliamente para caracterizar la unión de ligandos orgánicos a nanopartículas y superficies orgánicas e inorgánicas.

Todos los compuestos orgánicos absorben la radiación IR, pero los materiales y nanomateriales inorgánicos se caracterizan con menos frecuencia, ya que los átomos pesados muestran transiciones vibratorias en la región del IR lejano, y tienen picos muy anchos que dificultan la identificación de los grupos funcionales.

La espectroscopia IR es útil para estudiar moléculas adsorbidas en superficies ya que al hacer comparación de los espectros, los picos característicos de los compuestos puros difieren en los espectros de mezclas de compuestos. El acoplamiento de una molécula a una superficie puede resultar en subproductos y cambios en los grupos funcionales. Como resultado, la unión covalente de los nanomateriales a las superficies puede confirmarse y cuantificarse mediante esta técnica.

Para aplicaciones de nanomateriales, la espectroscopia infrarroja se emplea comúnmente para usar la expresión de bandas espectrales características para revelar la conjugación nanomaterial-biomolécula, por ejemplo proteínas unidas a las superficies de nanopartículas (Jiang, Kim, Rutka, & Chan, 2008).

Aunque la espectroscopia IR se puede implementar para estudiar las características de la superficie de los nanomateriales, no es un método de análisis de superficie muy sensible a escala nanométrica.

## **CAPÍTULO V. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER**

Descubierta en 1957 por Rudolf Mössbauer, la espectroscopia Mössbauer es una técnica espectroscópica cuyo principio es la absorción y emisión resonante de rayos gama por núcleos principalmente en sólidos. La espectrometría Mössbauer es una espectrometría de absorción que sirve para determinar el grado de oxidación química y el entorno de los elementos químicos más cercanos al elemento analizado, aplicada principalmente para el hierro, se puede aplicar también a otros núcleos atómicos que presentan un espín no nulo, es decir, materiales que se comportan como imanes.

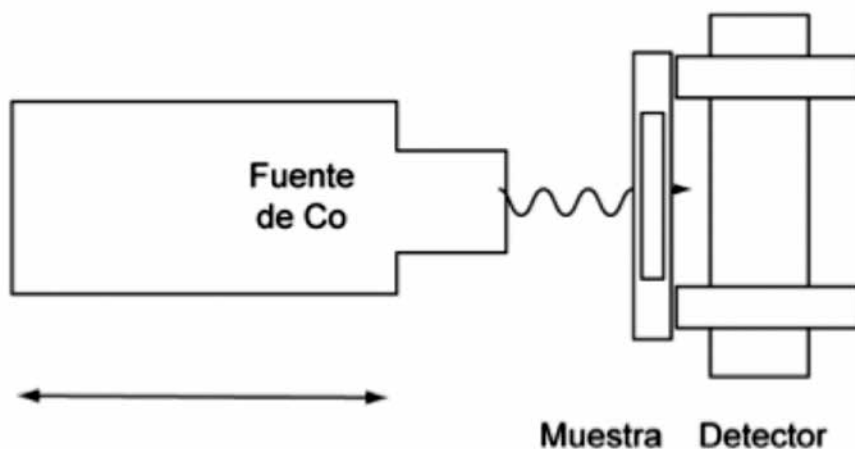
Un espectro Mössbauer contiene multipletes cuya forma y posición es característica tanto del número de oxidación como de la naturaleza y geometría de los vecinos más cercanos al elemento analizado. Brinda información sobre el enlace (tipo de compuesto), estado de oxidación y coordinación del hierro.

### **5.1 PRINCIPIO DE LA ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER.**

Una muestra se excita mediante una radiación gamma que se emite desde una fuente de radiación mientras esta es sometida a un desplazamiento oscilante lo cual genera el efecto Doppler y la variación de la energía de transición nuclear, por eso el efecto Mössbauer es conocido también como absorción resonante de rayos gamma.

En la parte posterior de la muestra se encuentra ubicado un detector el cual va a absorber la radiación, cuando la energía de radiación incidente es equivalente a la energía de transición electrónica, por lo tanto la señal recogida es baja.

Figura 5.1 Principio del análisis por espectroscopía Mössbauer.

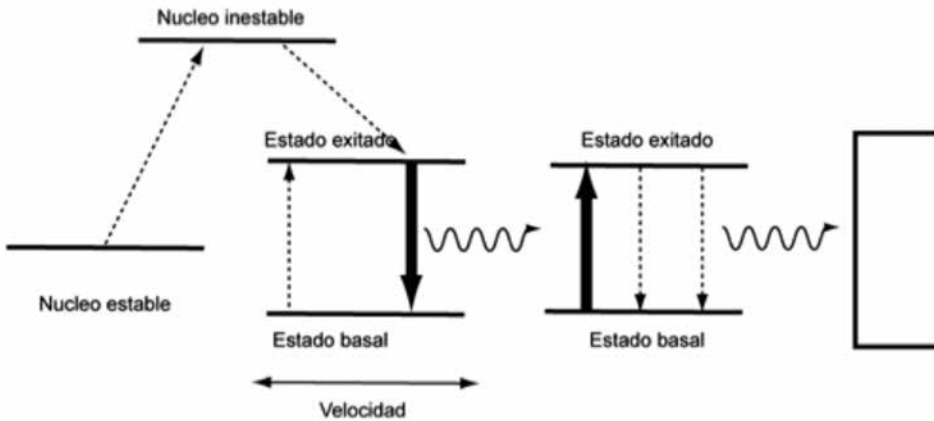


La señal recogida en el detector es representada en un gráfico de cuentas en función de la velocidad desplazamiento de la fuente.

La espectrometría Mössbauer utiliza la emisión libre de retroceso de rayos gamma desde un núcleo radiactivo, seguido de la absorción selectiva de dicha radiación en otro núcleo cercano. El fenómeno es extremadamente sensible a pequeñas diferencias entre la estructura del núcleo emisor y el núcleo absorbente.

Los núcleos atómicos al igual que los electrones pueden encontrarse solo en estados de energía determinados. Cuando un núcleo sufre una transición desde un determinado nivel de energía a uno de energía menor se produce la emisión de un fotón de alta energía o rayo gamma. En espectroscopía Mössbauer la absorción resonante se refiere al proceso en que un fotón o rayo gamma es absorbido por un núcleo, para que este proceso ocurra la energía del fotón debe ser igual a la diferencia de la transición entre dos estados determinados de energía (Figura 5.2).

Figura 5.2 Principio de la espectroscopía Mössbauer.



Emisión libre de retroceso Cuando un núcleo de un átomo libre emite un rayo gamma, este no puede ser absorbido por un núcleo similar ya que la energía del rayo gamma es menor que la de resonancia. Cuando un núcleo que forma parte de una red sólida la energía perdida en el retroceso es mínima y por lo tanto el fotón emitido puede ser absorbido por un núcleo idéntico, ya que, la energía emitida es igual a la energía de resonancia.

La espectroscopia Mössbauer utiliza el mismo tipo de núcleo que se desea analizar en la fuente del equipo, pero en la fuente se utilizará el estado excitado del núcleo de tal manera que la radiación gamma emitida por el primero o fuente será absorbido por el segundo que corresponde a la muestra. El estado excitado de un núcleo resonante puede obtenerse por la decadencia previa de un isótopo radioactivo, en este caso el isótopo más común es el  $^{57}\text{Co}$ .

La sensibilidad a la velocidad de desplazamiento es tal que si la velocidad de desplazamiento es de  $1 \text{ mm s}^{-1}$ , la resonancia es destruida por efecto Doppler, este hecho permite que al variar la velocidad de desplazamiento de la fuente es posible variar la energía de los fotones dentro de un rango a la vez que se permite cuantificar el efecto de este parámetro.

Al igual que cuando un auto que se encuentra en desplazamiento, cuando un núcleo, en este caso el de la fuente se encuentra en movimiento los fotones emitidos experimentan un corrimiento de energía.

## **5.2 ESPECTRÓMETRO MÖSSBAUER.**

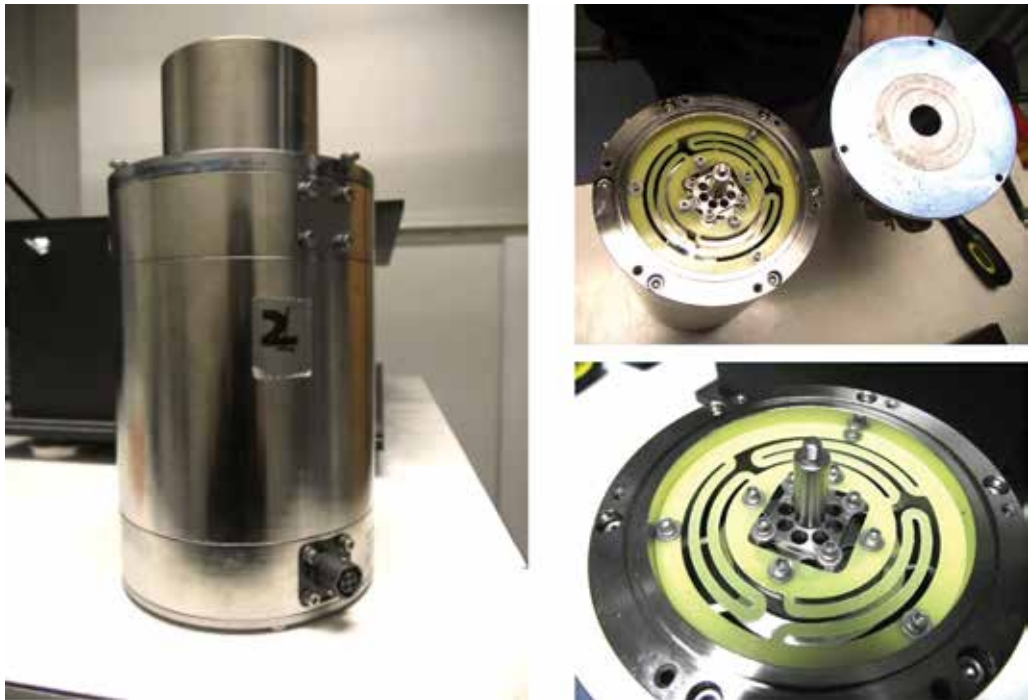
Un espectrómetro Mössbauer está constituido por un transductor electromecánico usualmente un motor lineal, el cual proporciona el movimiento oscilante lineal de la fuente de rayos gamma que es modificable y permite a su vez modificar la energía de los fotones emitidos, la fuente se encuentra ubicada en el extremo del motor lineal, en la parte más cercana a la muestra (Figura 5.3).

Figura 5.3 Fuente donde se encuentra el  $^{57}\text{Co}$  con la cual opera un equipo Mössbauer.



La fuente colocada en el extremo del motor lineal consiste en una fuente de  $^{57}\text{Co}$ , la cual se mueve a una velocidad específica, se utiliza el isótopo de cobalto  $^{57}\text{Co}$  dadas sus buenas características y costo.

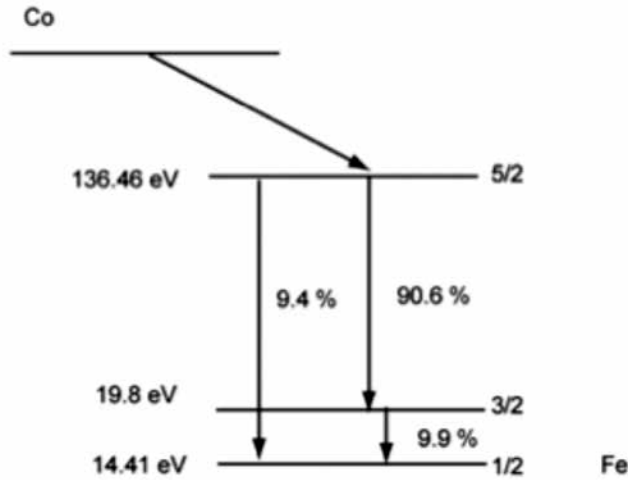
Figura 5.4 Detalle interno de la fuente donde se encuentra el  $^{57}\text{Co}$  con la cual opera un equipo Mössbauer.



El  $^{57}\text{Co}$  (vida media 270 días) decae por captura de electrones al primer estado excitado ( $I_e = 3/2$ ) de  $^{57}\text{Fe}$  (36,4 keV) que tiene una vida media de  $1,4 \times 10^{-7}$  segundos. El  $^{57}\text{Fe}$  (36,4 keV) a su vez decae desde su primer estado excitado ( $I_e = 3/2$ ) al estado fundamental ( $I_o = 1/2$ ) emitiendo un fotón (rayo  $\gamma$ ) de 14,4 KeV (Figura 5.5), el cual es finalmente absorbido por la muestra.



Figura 5.5 Decaimiento nuclear para la resonancia Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$ .



Otro isótopo muy utilizado, aunque en menor medida, es el  $^{119}\text{Sn}$ , en el cual también se observa el efecto Mössbauer. En algunos materiales el efecto se hace visible solo a muy bajas temperaturas por lo cual en la actualidad existe equipamiento en el cual se puede trabajar a bajas temperaturas.

El detector es el que recibe la radiación gamma que no ha sido absorbida por la muestra, existen tres tipos de detectores: contadores proporcionales, centelleadores y detectores de estado sólido. Los más utilizados para materiales a base de hierro son contadores proporcionales que consiste en una cámara que contienen Kr, Xe o Ar con una pequeña cantidad de metano, envasados a presión atmosférica o superior.

La espectroscopia Mössbauer posee una resolución muy fina en energía por lo que puede detectar cambios muy sutiles en el entorno nuclear de los átomos. Esta técnica proporciona mediciones denominadas interacciones hiperfinas únicas. El espectro obtenido es ajustado a una curva que representa el espectro experimental y que permite obtener los parámetros hiperfinos.

Si bien el efecto Mössbauer se ha observado para más de 100 isótopos, para su aplicación el isótopo debe ser estable y debe tener un estado excitado de baja energía para que la emisión esté libre de retroceso. La espectroscopia Möss-

Figura 5.6 Elementos que pueden ser analizados por espectroscopía Mössbauer.

H																			He
Li	Be											B	C	N	O	F			Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl			Ar
<b>K</b>	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	<b>Fe</b>	Co	<b>Ni</b>	Cu	<b>Zn</b>	Ga	<b>Ge</b>	As	Se	Br			<b>Kr</b>
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	<b>Tc</b>	<b>Ru</b>	Rh	Pd	Ag	Cd	In	<b>Sn</b>	<b>Sb</b>	<b>Te</b>	<b>I</b>			<b>Xe</b>
<b>Cs</b>	<b>Ba</b>	<b>La</b>	<b>Hf</b>	<b>Ta</b>	<b>W</b>	<b>Ra</b>	<b>Os</b>	<b>Ir</b>	<b>Pt</b>	<b>Au</b>	<b>Hg</b>	Tl	Pb	Bi	Po	At			Rn
Fr	Ra	Ac																	
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw			

bauer es muy utilizada para el análisis de muestras que contienen hierro, este elemento se encuentra en compuestos minerales, óxidos, aleaciones y muestras biológicas.

### 5.3 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA.

Para obtener un espectro Mössbauer, las muestras deben ser lo suficiente delgadas de tal manera que los fotones que no son absorbidos puedan atravesarlas y la radiación no absorbida llegue al detector (Greenwood & Gibb, 1971).

Si la muestra es muy delgada, la probabilidad de que la absorción resonante se produzca disminuye, por el contrario si las muestras son muy gruesas, la probabilidad de que la absorción resonante ocurra aumenta, pero también puede darse el caso de que la muestra absorba fotones con un amplio rango de energía y que ninguno alcance el detector.

Figura 5.7 Preparación de la muestra para analizar por medio de espectroscopía Mössbauer.



En muestras en polvo, la presencia de partículas muy grandes también puede causar una reducción significativa en la absorción observada (Greenwood & Gibb, 1971).

En general, los absorbentes pueden ser láminas metálicas, polvos compactos, mezclas con diluyentes sólidos inertes, mezclas con grasas inertes, líquidos congelados o soluciones congeladas. La única limitante está en el material utilizado para las ventanas del contenedor de muestra; este debe estar libre del isótopo resonante y tener un bajo coeficiente de atenuación de masa para el rayo-  $\gamma$  que se estudia. Los plásticos orgánicos y el papel de aluminio son los más comúnmente utilizados.

#### **5.4 REPRESENTACIÓN DE UN ESPECTRO.**

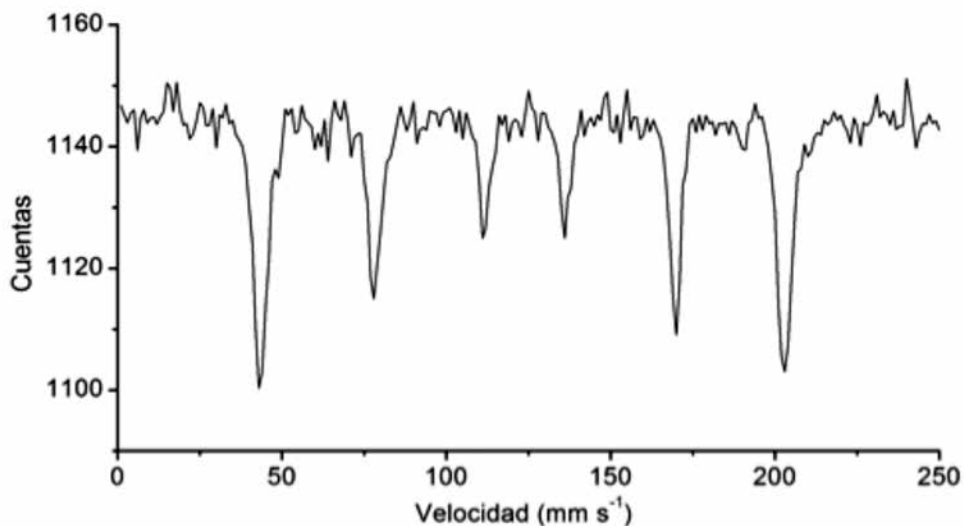
Un espectro de Mössbauer es una representación de los rayos  $\gamma$  transmitidos a través de una muestra en función de la velocidad de la fuente expresada en  $\text{mm s}^{-1}$ , que da como resultado un conjunto de multipletes cuya forma y posición es

característica tanto del número de oxidación como de la naturaleza y su entorno, constituido por los átomos más cercanos al elemento analizado.

La disminución de la tasa de conteo que se evidencia en el espectro es producto de la absorción resonante que provoca que los fotones que son absorbidos por la muestra nunca lleguen al detector. Los máximos de absorción corresponden a los estados en que la energía del absorbente es idéntica a la de la fuente.

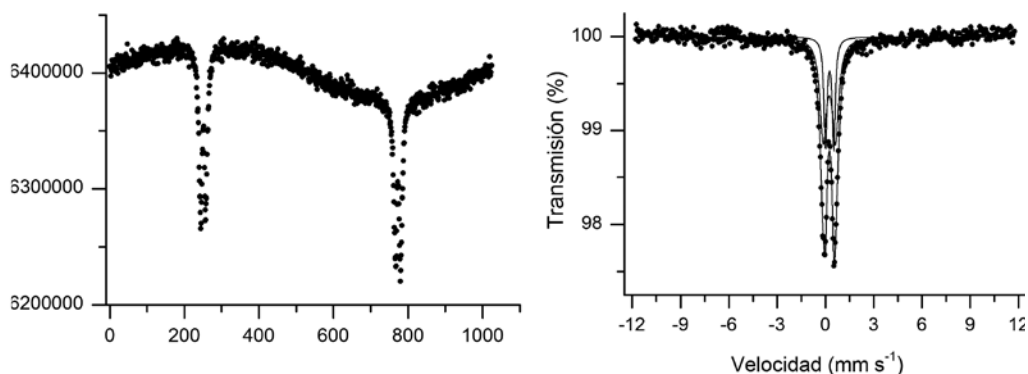
Previo a cualquier análisis la velocidad del espectrómetro debe calibrarse, la calibración se realiza con un material de referencia con un espectro Mössbauer bien conocido, el material comúnmente utilizado es una lámina delgada de hierro metálico ( $^{57}\text{Fe}$ ), el cero de velocidad se toma en el centro del espectro de referencia a temperatura ambiente.

Figura 5.8 Espectro Mössbauer de una muestra de óxido de hierro.



El ajuste de un espectro Mössbauer consiste en crear por medio de procedimientos matemáticos una curva que contenga el conjunto de puntos del espectro experimental y que permite obtener los parámetros hiperfinos.

Figura 5.9 Espectro Mössbauer de una muestra de óxido de hierro natural y su posterior ajuste.



## 5.5 APLICACIONES DE LA TÉCNICA

La espectroscopia de Mössbauer es una valiosa herramienta que se puede utilizar para evaluar el estado de oxidación, la simetría y el estado de espín, así como el orden magnético de átomos metálicos en una muestra de nanopartículas y así identificar las fases magnéticas de la misma. Para materiales magnéticos los espectros de Mössbauer registrados en función de la temperatura se pueden utilizar para estimar la energía de anisotropía magnética y cuantificar el desbloqueo térmico (Abdullin, Pyataev, Domracheva, & Gruzdev, 2016).

Los valores de desplazamiento de isómeros de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  por ejemplo son significativamente distintos entre sí y la espectroscopia de Mössbauer se ha aceptado generalmente como el método adecuado para determinar el número de oxidación. Mössbauer es una poderosa herramienta para seleccionar el isótopo resonante en presencia de otros átomos en una muestra

La espectroscopia de hierro de Mössbauer es una herramienta poderosa para caracterizar las nanopartículas de óxido de hierro que experimentan relajación superparamagnética. También se ha investigado la estructura local y las propiedades magnéticas de las nanopartículas de óxido de hierro cúbico formadas en zeolita.

Con respecto a las nanopartículas de ferrita, además de la distribución de cationes, Mössbauer puede proporcionar información sobre la estructura del dominio magnético, la polarización de espín y la densidad de electrones s alrededor de los núcleos de la sonda de Mössbauer (Sousa et al., 2009).

## **CAPÍTULO VI.**

### **ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA VISIBLE**

Las nanopartículas tienen propiedades ópticas muy variables con el cambio de tamaño, forma, concentración y composición, más aún cuando se reduce el tamaño de los materiales a la escala nanométrica y la interpretación de sus estructuras muchas veces resulta una tarea bastante compleja. Las propiedades ópticas únicas de las nanopartículas son una consecuencia de las vibraciones colectivas de los electrones de conducción (Gejo, Runcy, & Jithin, 2017).

La espectroscopia UV-visible es una técnica de espectroscopia basada en la cuantificación de la luz de la región UV (200 - 400 nm), absorbida o transmitida por una muestra, permite determinar la composición de una muestra (Cintil, Jiji, Raghvendra, Soney, & Sabu, 2017; Lu, 2013). La absorción de radiación ultravioleta o visible produce la transición entre niveles de energía electrónica de la molécula por lo que también se la conoce como espectroscopia electrónica. La espectroscopia UV-visible es una herramienta útil para caracterizar nanopartículas metálicas, principalmente el tamaño, la forma y su concentración, se puede utilizar también para determinar el grado de agregación de nanopartículas y de esta manera monitorear la estabilidad de suspensiones de nanopartículas (Cintil et al., 2017; C. Kumar, 2013).

En algunos casos se pueden determinar algunas propiedades superficiales asociadas a la estructura local debido a que las posiciones de las bandas de adsorción son sensibles al entorno de coordinación y al carácter de enlace. Por otra parte como técnica de análisis tradicional permite también medir la concentración de las especies metálicas utilizadas como precursores para la síntesis de nanomateriales.

Las nanopartículas tienen propiedades ópticas que son sensibles al tamaño, forma, concentración, lo que hace a las técnicas espectroscópicas como la espectroscopia UV-visible una herramienta útil para estudiar estos nanomateriales.

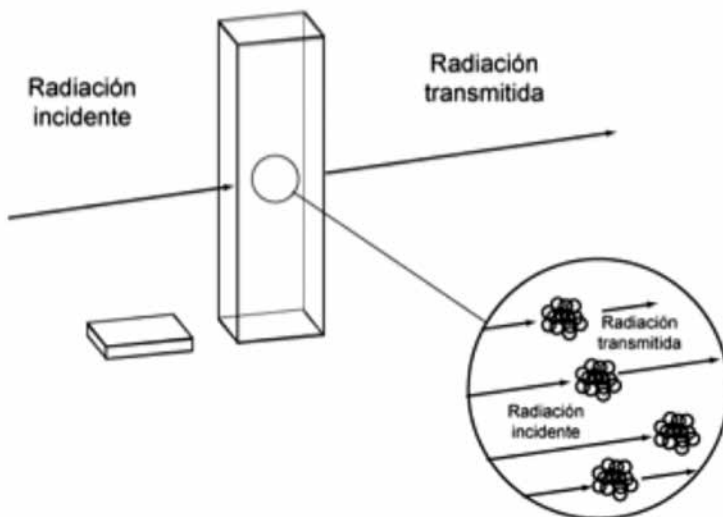
La espectroscopia UV-visible se ha utilizado para caracterizar nanopartículas de Ag, óxido de zinc. Las ventajas de la espectroscopia UV-visible son su simplicidad, sensibilidad, selectividad y el corto tiempo de medición que se emplea.

Es bien sabido que las nanopartículas plasmónicas absorben las radiaciones de la región visible al infrarrojo cercano (NIR) dependiendo del tamaño y la forma de las nanopartículas. Esta propiedad está asociada a la oscilación colectiva de los electrones de superficie de las nanopartículas y se conoce como SPR. Debido a la propiedad SPR de las nanopartículas, la dispersión de las nanopartículas plasmónicas proporciona uno o más picos que se pueden usar para obtener información útil sobre la forma, el tamaño y la distribución del tamaño de las nanopartículas (Begum et al., 2018).

### 6.1 PRINCIPIO DE LA ESPECTROSCOPÍA UV.

La espectroscopia UV-visible se basa en la medición de la luz absorbida debido a transiciones electrónicas en la muestra, la longitud de onda de luz requerida para transiciones electrónicas esta típicamente en la región ultravioleta (200-390 nm) y visible (390-780 nm) del espectro de radiación ultravioleta (Goyal, 2018).

Figura 6.1 Principio de la espectroscopia ultravioleta visible.





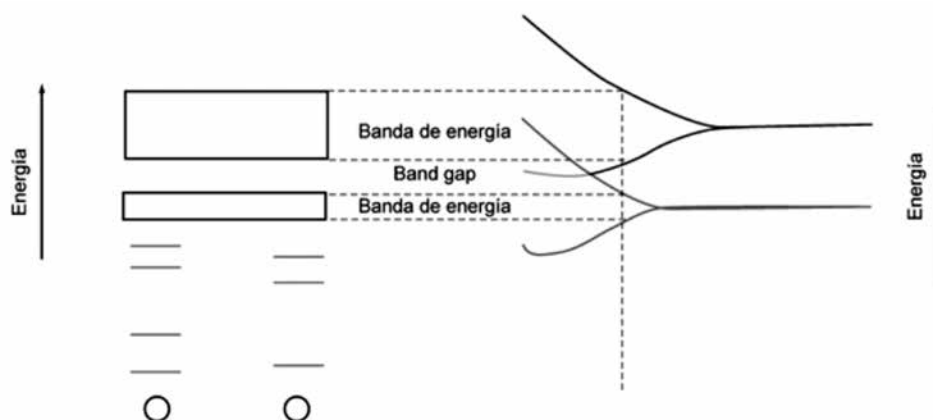
Una muestra es colocada entre una fuente de luz y un fotodetector, cuando la luz UV o visible incide sobre los átomos o moléculas de la muestra, produce la excitación de los electrones desde un nivel energético de menor energía hacia uno de mayor debido a la absorción de energía (Figura 6.1), la energía de la radiación que es absorbida es igual a la diferencia de energía entre los dos niveles que se produce la transición electrónica, la intensidad del rayo de luz es medido antes y después de la interacción con la muestra (Lu, 2013).

Cada especie molecular absorbe radiación electromagnética de su frecuencia característica si las moléculas absorben radiación esto resulta en la disminución de la intensidad de la radiación electromagnética.

La radiación ultravioleta visible corresponde a la sección del espectro electromagnético comprendido entre 190 y 800 nm, está dividida en la región ultravioleta que va desde 190 a 400 nm y la región visible comprendida entre 400 y 800 nm.

Las nanopartículas tienen propiedades ópticas únicas que son resultado de las oscilaciones colectivas de los electrones de la banda de conducción, denominada resonancia de plasmón de superficie y que se produce cuando un haz de luz interactúa con las nanopartículas (Gejo et al., 2017).

Figura 6.2 Proceso de transición electrónica en un sólido de una banda de menor energía a un banda de mayor energía.

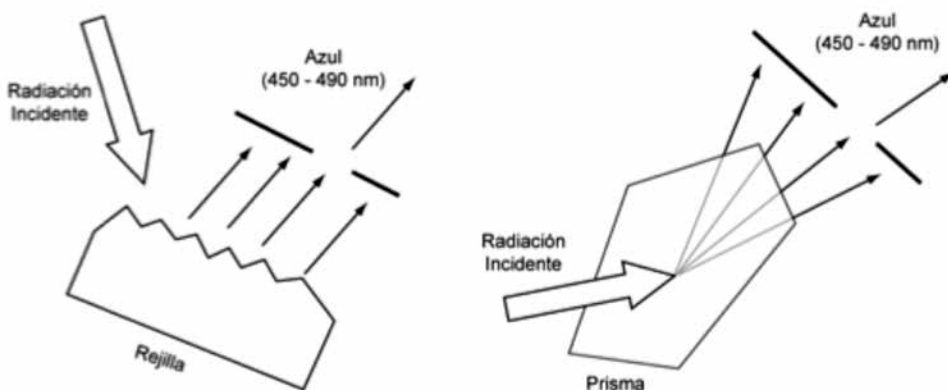


La información que proporciona esta técnica proporciona pistas sobre información estructural valiosa de las moléculas.

## 6.2 ESPECTRÓMETRO UV

Un espectrofotómetro consiste básicamente de cuatro componentes: fuente de luz, porta muestras, monocromador y detector (Aurélio, Almeida, Maciel, & Spectrum, 2018).

Figura 6.3 Separación de un amplio espectro de longitudes de onda en longitudes de onda específicas.



Las fuentes de radiación más comúnmente utilizadas para la región UV son las lámparas de arco de deuterio, hidrógeno, xenón o tungsteno. Como la energía emitida está constituida por un amplio rango de longitudes de onda, es necesario usar sistemas de dispersión que generan bandas más estrechas cuya función es separar ese amplio rango de longitudes de onda en longitudes de onda específicas.

Existen varias configuraciones de espectrofotómetros Uv-Vis, el de haz simple, el de haz doble y la longitud de onda dual. Los espectrómetros pueden tener uno o dos canales, la ventaja del espectrofotómetro de dos canales es que evita las diferencias de la fluctuación de la intensidad de la fuente de luz, así como las influencias de la cubeta y del solvente utilizado en el análisis.

El de haz único tiene solo un camino óptico desde la fuente hasta el detector, el haz pasa a través de la muestra y llega al detector después de cruzar la ranura de entrada, el monocromador y la ranura de salida (Aurélio et al., 2018), en este caso es necesario realizar una corrección por medio de un blanco, el cual contiene todo, excepto el analito de interés.

En el caso de un espectrofotómetro de dos canales un rayo de luz monocromática es dividido en dos rayos que pasan simultáneamente, uno a través de la celda que contiene la muestra mientras el otro a través de la celda de referencia, después de atravesar la muestra y la referencia los dos rayos son dirigidos hacia los detectores donde son comparados (Aurélio et al., 2018; Goyal, 2018), si la muestra absorbe luz a la misma longitud de onda, la luz transmitida será reducida.

Figura 6.4 Espectrofotómetro ultravioleta visible.



El detector determina a que longitud de onda la muestra absorbe una mayor cantidad de radiación UV-Vis.

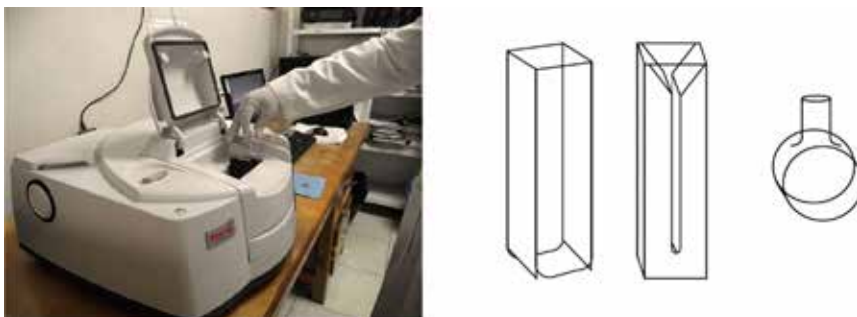
### 6.3 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

La espectroscopia UV-Vis es aplicada principalmente en el estudio de la síntesis de nuevos materiales y nanopartículas, se utiliza también para el monitoreo del crecimiento de películas (Alessio, Aoki, Furini, Aliaga, & Constantino, 2017).

La espectroscopía UV-Vis tiene ventajas como su simplicidad, sensibilidad y selectividad para nanopartículas y un corto tiempo de medición.

Si las muestras se encuentran en solución un volumen de la misma se coloca directamente en la cubeta de cuarzo, si las muestras son sólidas se debe obtener una suspensión estable de la misma, es recomendable que las muestras tengan una baja concentración y estén libres de cualquier clase de partículas extrañas o agregados.

Figura 6.5 Manipulación de la muestra al colocar en un espectrofotómetro ultravioleta visible (izquierda) y distintos tipos de portamuestras (derecha).



Cada medición debe ser corregida utilizando un blanco, que contiene todo lo utilizado para lograr la dispersión excepto el analito o sustancia de interés, esto garantiza que las señales espectrales del solvente o medio de dispersión no sean incluidas en el espectro de la muestra.

La cubeta de cuarzo se coloca directamente en el portamuestras dentro del equipo de medición, se debe tener la precaución de tomar la cubeta de cuarzo por los lados a través de los cuales la radiación UV-Vis no interactúa.

### 6.4 ESPECTRO UV-VISIBLE

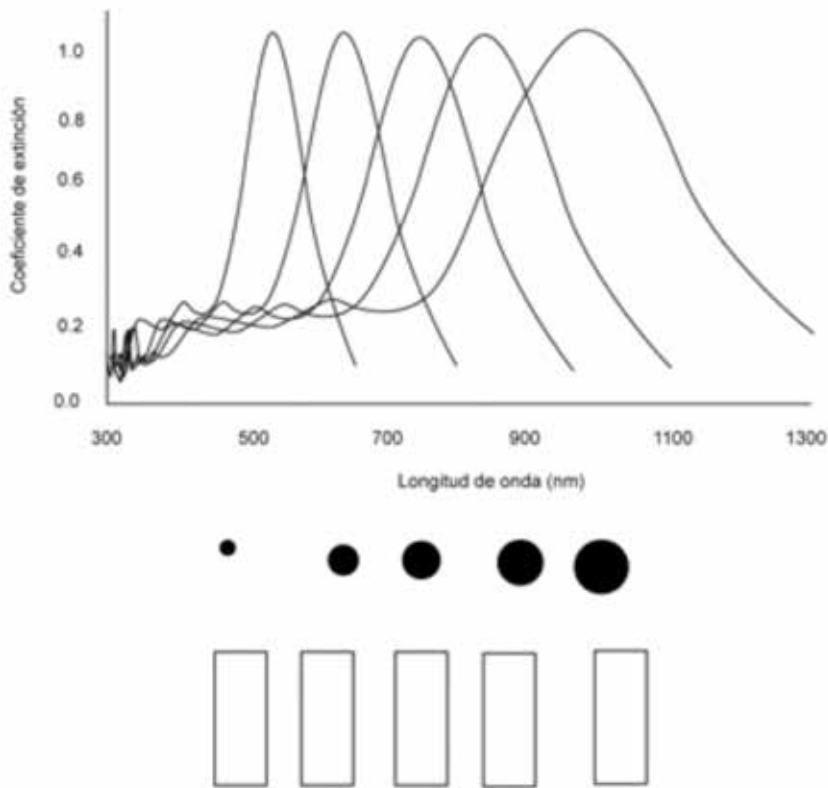
La intensidad de la luz transmitida es graficada en función de la longitud de onda de la luz. Los espectros Uv-Vis de nanomateriales son generalmente distintos de los de su contraparte en solución, por lo general muestran picos anchos debido a los efectos de confinamiento cuántico, desplazándose hacia longitudes de onda más pequeñas (energías altas) a medida que el tamaño de las nanopartículas disminuye, mientras el coeficiente de absorción molar incrementa con la disminución de tamaño.

Las nanopartículas muestran espectros de absorción anchos debido a efectos de confinamiento cuántico, y los picos de absorción se desplazan hacia longitudes de onda más pequeñas a medida que el tamaño de la nanopartícula disminuye. El desplazamiento del pico de absorción desde longitudes de onda altas hacia longitudes de onda más pequeñas es comúnmente llamado desplazamiento hacia el azul, por otra parte mientras que el coeficiente de extinción molar incrementa con la disminución del tamaño (Goyal, 2018).

Las nanopartículas tienen propiedades ópticas que cambian en función del tamaño, forma y concentración. Muchas nanopartículas han sido caracterizadas mediante espectroscopía Uv-Visible, principalmente nanopartículas de plata (Ag), oro (Au), Paladio (Pd), platino (Pt), óxido de zinc (ZnO), óxido de manganeso (MnO<sub>2</sub>), así como nanopartículas bimetálicas de Pd/Ag entre otras.

Las nanopartículas de plata, oro y cobre exhiben absorción en el rango de los 400-450 nm, 500-550 nm y 550-600 nm respectivamente debido a la resonancia

Figura 6.6 Efecto del tamaño, en la absorción de radiación Uv-vis.



plasmónica de superficie, más conocida como SPR del inglés surface plasmon resonance, fenómeno que ocurre cuando los electrones que se encuentran en la superficie de una nanopartícula oscilan al interactuar con radiación electromagnética. La banda de resonancia plasmónica de superficie es sensible al tamaño, forma, composición, estado de agregación y el índice de refracción del medio (Goyal, 2018).

Para las nanopartículas de oro y plata la RPS es máxima y su frecuencia se produce en el campo visible del espectro electromagnético.

Cuando el tamaño de la nanopartícula de oro aumenta, la longitud de onda de la RPS se desplaza a la zona de la luz infrarroja del espectro relegando las lon-

gitudes de onda del campo visible, presentando un color claro azul o púrpura, en el otro extremo las nanopartículas presentarán un color rojo característico de las nanopartículas de oro coloidal.

Los máximos de los espectros se pueden desplazar cambiando su forma, el recubrimiento y el estado de agregación de las nanopartículas.

Para monitorear la estabilidad de una suspensión de nanopartículas a medida que las partículas se desestabilizan el máximo de adsorción disminuirá en intensidad ampliándose y formando picos secundarios debido a la formación de agregados (Cintil et al., 2017), este análisis es muy útil en la elaboración de nanofluidos en los que es necesario evaluar la estabilidad de las nanopartículas en el fluido.

Los semiconductores con el potencial para ser usados en el desarrollo de celdas solares tienen la condición básica para proveer una fuerte absorción en el rango visible, las mediciones experimentales de absorción óptica pueden llevarse a cabo en espectrofotómetros ultravioleta-visible (Aurélio et al., 2018).

Las propiedades fotocatalíticas de óxidos metálicos también pueden ser estudiadas por medio de la espectroscopia UV-vis. Los óxidos metálicos pueden ser activados por luz y usados para el desarrollo de tecnología para el tratamiento de la contaminación, procesos de desinfección, entre otros.

Los nanotubos de carbono y el grafeno también son estudiados por espectroscopia UV-visible, ya que muestran un espectro de adsorción con máximos de absorción alrededor de 240 - 260 nm los nanotubos de paredes múltiples (MWCNT) (Alessio et al., 2017).

### **6.5 APLICACIONES DE LA TÉCNICA**

La espectroscopia ultravioleta-visible se utiliza mucho para caracterizar cuantitativamente moléculas nanométricas orgánicas e inorgánicas. Puede emplearse para identificar los constituyentes de una sustancia, determinar sus concentraciones e identificar grupos funcionales en moléculas. En consecuencia, la espectroscopia UV-vis no solo se utiliza para la caracterización, sino también para aplicaciones de detección.

Las nanopartículas tienen propiedades ópticas que son muy sensibles a los cambios de tamaño, forma, aglomeración y concentración. Las propiedades ópticas únicas de las nanopartículas metálicas son una consecuencia de las oscilaciones colectivas de los electrones de conducción.

La espectroscopia UV-vis ofrece una forma relativamente sencilla y eficaz de caracterizar cuantitativamente nanomateriales orgánicos e inorgánicos y pueden estar en forma gaseosa, líquida o sólida. Se pueden caracterizar materiales de diferentes tamaños, como polímeros, conjuntos supramoleculares, nanopartículas y materiales a granel. Las propiedades dependientes del tamaño también se pueden observar en un UV-visible.

El espectro de nanopartículas difiere al de sus contrapartes a granel, pues el ancho del pico de absorción depende en gran medida de la composición química y el tamaño de las partículas. Los picos de absorción de las nanopartículas semiconductoras se desplazan hacia longitudes de onda más pequeñas que tienen energías más altas a medida que disminuye las dimensiones de las partículas.

Se han publicado muchos trabajos de muy alto perfil sobre la utilidad de los espectros UV-Vis para determinar el tamaño y la concentración de las nanopartículas de Au y otros metales. Se ha presentado una investigación en la que se usan cuatro tipos diferentes de nanoestructuras de oro, las cuales fueron detectadas y discriminadas por esta técnica (Haiss, Thanh, Aveyard, & Fernig, 2007). Las nanoestructuras de plata también se han estudiado ampliamente mediante esta técnica, así se ha informado de una comparación sistemática de la eficacia catalítica de nanopartículas de plata y oro en la reacción cinética de reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol para determinar la eficiencia catalítica de nanopartículas a varias concentraciones y encontraron que la tasa de reducción aumenta con la concentración de nanopartículas (Kumar Sur, Ankamwar, Karmakar, Halder, & Das, 2018).



## CAPÍTULO VII. FLUORESCENCIA DE RAYOS-X

La Fluorescencia de Rayos X o más conocida como XRF por su nombre en inglés *X-ray Fluorescence Spectroscopy*, es una técnica espectroscópica para la determinación química de más de 80 elementos químicos, que van desde el berilio (Be,  $Z = 4$ ) hasta el uranio (U,  $Z = 92$ ) en concentraciones que llegan hasta el rango de los ppm.

La Fluorescencia de rayos X es una técnica analítica rápida; debido a que no requiere mayor preparación de la muestra, es directa y no destructiva, permite la determinación cualitativa, semi-cuantitativa y cuantitativa de la composición de muestras líquidas, sólidas o en polvo.

A diferencia de la espectroscopía óptica atómica que utiliza una solución para el análisis la XRF es útil para muestras sólidas, logrando superar la dificultad de análisis de ciertos elementos que forman compuestos refractarios, sin embargo la desventaja de la XRF es que su sensibilidad disminuye a medida que disminuye el número atómico, por lo que no es muy útil cuando el material a analizar contiene elementos con número atómico bajo (Lu, 2013).

La espectrometría de fluorescencia de rayos X, involucra la recolección de radiación emitida por muestras como el resultado de la exposición a rayos X (Donais & George, 2018).

Entre algunas ventajas de la XRF se puede mencionar que las muestras analizadas no se destruyen o cambian por la exposición a los rayos X, muchas muestras se pueden analizar con poco o ningún tratamiento previo, es rápida, se pueden realizar análisis en pocos minutos, fácil de usar, ya que en la actualidad los instrumentos se manejan a través de un software, al no requerirse mayor preparación de la muestra los costos se reducen considerablemente (Steven, 2011).

## 7.1 PRINCIPIO DE LA FLUORESCENCIA DE RAYOS-X

Se basa en la medición de las longitudes de onda e intensidades de las transiciones electrónicas que ocurren desde niveles externos hacia niveles internos de un átomo.

La radiación emitida es recolectada por un detector, generando un espectro de fluorescencia el cual es característico de cada elemento, pudiendo identificarse de esta manera los elementos presentes en una determina muestra.

En la fluorescencia de rayos X, los fotones de alta energía que son emitidos desde una fuente de rayos X inciden sobre una muestra interactuando con electrones de las capas internas de los átomos. Si la energía de los fotones incidentes es mayor que la energía de enlace de los electrones de las capas internas, un electrón interno de un átomo será expulsado en forma de fotoelectrón, provocando la ionización del átomo. Debido a la pérdida de este electrón de la capa interna, el átomo es bastante inestable por un tiempo muy corto (100 fs) hasta que el orbital vacío se llena otra vez con un electrón de mayor energía desde un orbital más externo. El exceso de energía puede ser liberado en forma de un fotón (radiación fluorescente) con una energía específica y característica del elemento, lo cual permite su identificación (Donais & George, 2018; Gauglitz & Moore, 2015).

Figura 7.1 Principio del análisis por Fluorescencia de rayos-X.

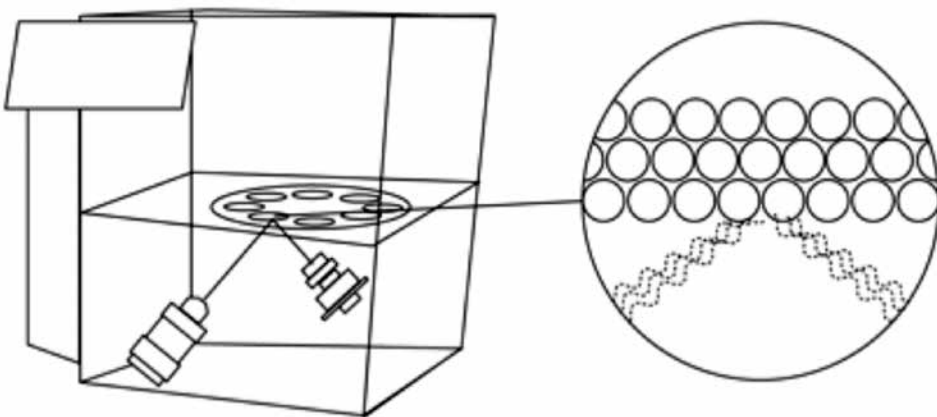
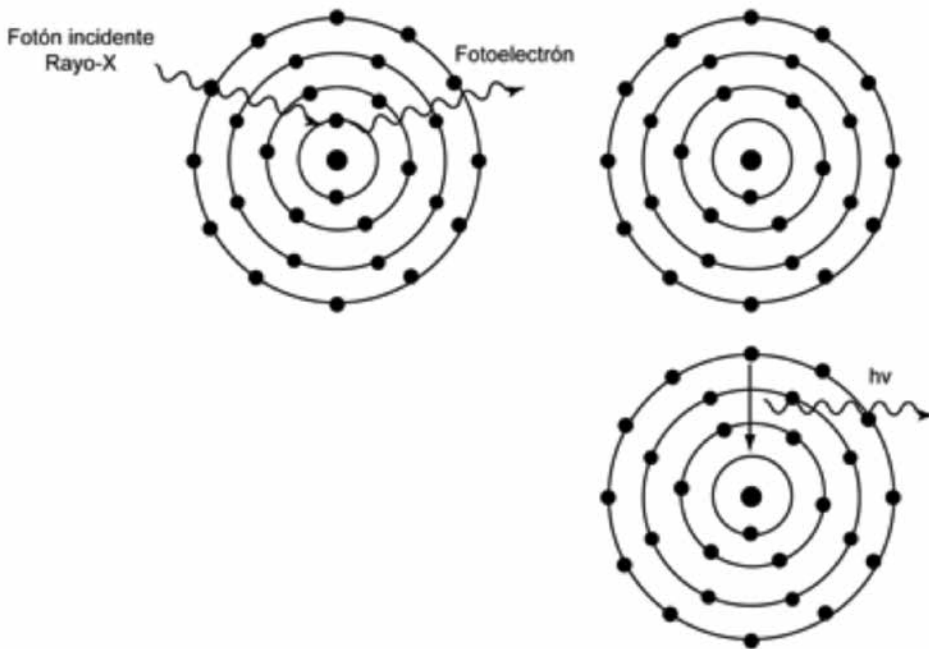


Figura 7.2 Mecanismo de la Fluorescencia de rayos-X.



La energía del fotón emitido es exactamente igual a la diferencia de energía de los orbitales que intervienen en el fenómeno, la energía de estos fotones es característica de cada elemento y por tanto sirve para su identificación.

Cada elemento proporciona un espectro de emisión característico, por tanto los espectros son diferentes para cada elemento ya que la posición de los picos depende de la diferencia de energía entre los niveles electrónicos, que a su vez dependen del número atómico. Se puede realizar análisis cualitativo identificando la longitud de onda o energía de los rayos X secundarios emitidos y análisis cuantitativo a partir de la cantidad (intensidad) de rayos X emitidos a cada longitud de onda.



## 7.2 ESPECTRÓMETRO DE FLUORESCENCIA DE RAYOS-X

Los instrumentos de espectrometría de fluorescencia de rayos X caen en dos categorías: equipos de fluorescencia de rayos X de dispersión por energía (*energy-dispersive x-ray fluorescence -EDXRF*) y equipos de fluorescencia de rayos X de dispersión por longitud de onda (*wavelength-dispersive x-ray-fluorescence -WDXRF*), la diferencia entre estos dos tipos de instrumentos es la forma en que los rayos X se dirigen a la muestra y como se recoge la fluorescencia resultante.

La primera se basa en un detector que puede discriminar las diversas energías de fotones y contarlas individualmente, mientras que la segunda se basa en un conjunto de cristales analizadores que solo difractan una energía (longitud de onda) en un detector que cuenta todos los fotones (Robinson, Frame, & Frama, 2014), siendo conocida por su exactitud, precisión y fiabilidad.

Los espectrómetros pueden utilizar la capacidad de difracción de un solo cristal para aislar bandas de longitud de onda estrecha (WDXRF) o un detector selectivo de energía para aislar las bandas de energía estrecha (EDXRF) de la radiación policromática que se produce en la muestra.

Los equipos de mesa por lo general corresponden a diseños WDXRF mientras que los equipos portátiles a diseños de tipo EDXRF.

Figura 7.4 Equipo de fluorescencia de rayos X de dispersión por energía (*energy-dispersive x-ray fluorescence -EDXRF*) y equipo de fluorescencia de rayos X de dispersión por longitud de onda (*wavelength-dispersive x-ray-fluorescence -WDXRF*).

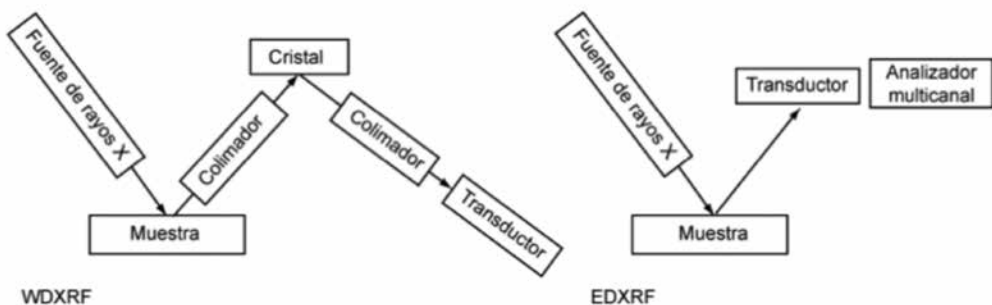


Figura 7.5 Equipo de Fluorescencia de rayos-X.



Todos los espectrómetros de rayos X convencionales comprenden tres partes principales, la unidad fuente primaria o fuente de excitación, la cual comprende un tubo de rayos X, un selector de longitud de onda (o energía), un detector y la electrónica implicada en la medición.

Los rayos X corresponde a radiación electromagnética con una longitud de onda comprendida en el rango de 0.005 a 10 nm (0.05 - 100 Å). Los rayos X se pueden emitir desde una muestra bombardeada con electrones, partículas alfa u otro rayo-X. Cuando se usan electrones o partículas alfa como fuente de excitación, el proceso se llama emisión de rayos X (Robison et al., 2014).

Los electrones emitidos por un filamento calentado a alta temperatura se aceleran en un campo eléctrico (el potencial puede alcanzar 50 kV) hacia un ánodo metálico (anticatodo). Una vez llegan al ánodo, los electrones son desacelerados al entrar en contacto con él y emiten un espectro de rayos X formado por una banda continua y líneas de metal con altos números atómicos (por ejemplo, rodio, tungsteno).

Debido a que se conoce la relación entre la longitud de onda de emisión y el número atómico, el aislamiento de líneas características individuales permite la identificación única de un elemento y las concentraciones pueden estimarse a partir de intensidades de línea características (Gauglitz & Moore, 2015).

En esta técnica al igual que en la mayoría de las técnicas de análisis los equipos están acoplados o conectados a un computador con el software respectivo, lo que permite una operatividad y visualización de los resultados de manera fácil.

Como ya se ha mencionado la fluorescencia de rayos X es una técnica que permite la determinación química de más de 80 elementos químicos. En la Figura 7.3 se pueden observar los elementos que pueden ser analizados por esta técnica. Los elementos más ligeros como el H y el He, no tienen un espectro de fluorescencia de rayos X. Las transiciones más probables de ocurrir aumentan con el aumento del número atómico.

### **7.3 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA**

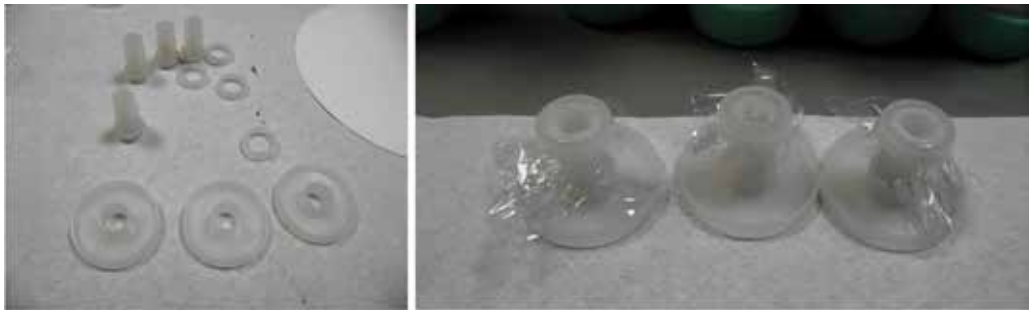
La preparación de muestra para XRF, como ya se había mencionado es relativamente sencilla, la muestra se puede utilizar en estado sólido, líquido o en polvo (Haschke, 2014).

A diferencia de otros métodos de análisis que requieren la digestión de las muestras, y por lo tanto el uso de reactivos costosos, el análisis por XRF requiere una mínima o nula preparación de la muestra, se pueden analizar muestras sólidas o líquidas directamente.

La muestra para el análisis por fluorescencia de rayos X debe realizarse de manera adecuada para poder obtener datos analíticos precisos de la composición de un material determinado. Existen dos métodos principales para la preparación de la muestra: método del polvo prensado y método de polvo suelto.

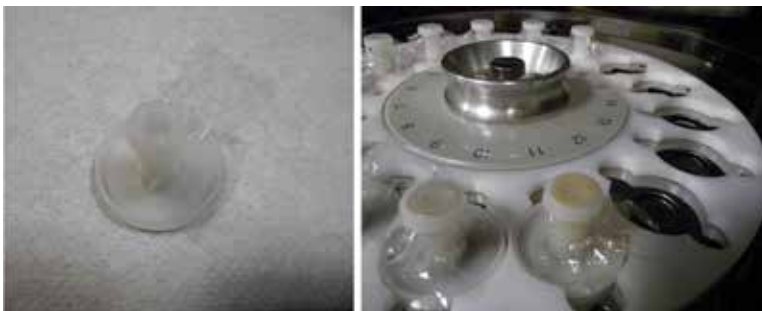
En el método de polvo, las muestras se colocan en celdas y películas que permiten su análisis al vacío, este método se utiliza para muestras que no pueden ser comprimidas en un pellet como grafito o mica. En el método de polvo prensado se preparan pellets comprimiendo la muestra en polvo dentro de un anillo por medio de troqueles y una prensa.

Figura 7.6 Portamuestras y muestras preparadas para análisis por Fluorescencia de rayos-X.



Una vez que las muestras han sido colocados en las celdas y películas, estas son posteriormente colocadas en el equipo de fluorescencia de rayos X. En la actualidad la mayoría de equipos permiten analizar varias muestras para lo cual disponen de un carrusel de muestras como el de la Figura 7.7, el análisis no dura más allá de unos pocos minutos para cada muestra.

Figura 7.7 Carrusel de un equipo de Fluorescencia de rayos-X para el análisis de varias muestras a la vez.





La Fluorescencia de Rayos X es un técnica no destructiva, por lo que el material analizado puede ser utilizado con otros fines sea de análisis o de experimentación, esto proporciona ventajas también sobre muestras en las cuales es imposible tomar una parte de estas, como por ejemplo un cuadro de pintura, restos arqueológicos, etc.

## **7.4 ESPECTRO DE FLUORESCENCIA DE RAYOS-X**

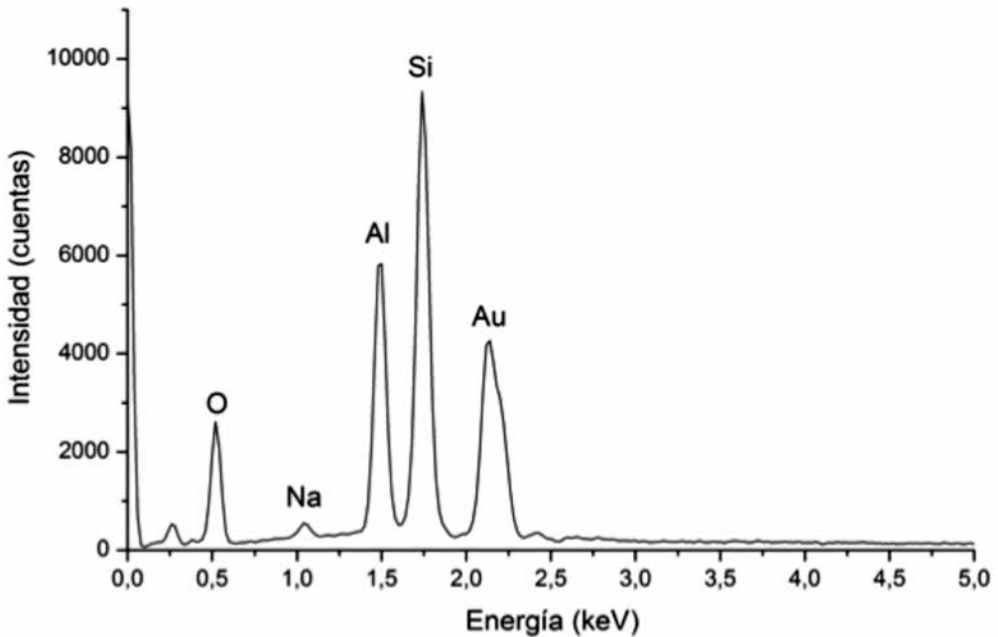
Un espectro de fluorescencia de rayos X resulta de la relación de intensidad en función de la energía en KeV. Los picos que aparecen en el espectro tienen valores de energía específicos que pueden ser usados para identificar los elementos que están presentes en una muestra analizada.

Cada elemento en la tabla periódica tiene un único número atómico ( $Z$ ), el cual corresponde al número de protones en su núcleo, el espacio alrededor del núcleo contiene electrones en un número igual al de los protones del núcleo, estos electrones se encuentran dispuestos en capas a diferentes distancias del núcleo (Donais & George, 2018), esta configuración única de cada elemento permite identificarlo en función de la energía liberada producto de transiciones electrónicas entre los diferentes niveles o capas en las que se encuentran los electrones.

Debido a que cada elemento en la tabla periódica tiene energías de enlace de electrones exclusivas, cada elemento tiene un correspondiente conjunto de picos XRF único. En un espectro de rayos X aparecen picos a diferentes energías (keV). Como cada elemento se caracteriza por un conjunto de picos a una energía determinada se puede establecer la composición elemental de la muestra.

En el espectro la altura de los picos depende de la intensidad y por tanto de la concentración del elemento presente en la muestra y por otra parte también de la probabilidad de que se produzca dicha señal.

Figura 7.8 Espectro de Fluorescencia de rayos-X.



## 7.5 APLICACIONES DE LA TÉCNICA

La espectroscopia de fluorescencia de rayos-X es una de las técnicas más simples y muy utilizadas para el análisis de materiales ya que es una técnica no destructiva y la sensibilidad de detección tiene un amplio rango (ppm). En los últimos años, la técnica ha experimentado un progreso notable y ha demostrado su aplicabilidad a una variedad de campos como la arqueología, el medio ambiente, la geología y la ciencia de los materiales.

Esta técnica permite obtener imágenes de mayor profundidad en comparación con las modalidades ópticas. XRF se ha utilizado en estudios in vivo para la cuantificación de metales como plomo y hierro, además el yodo. La tomografía de fluorescencia de rayos X (XRF) se desarrolló como una técnica de imagen basada en el análisis cuantitativo de XRF utilizando rayos X de sincrotrón monocromáticos para el análisis elemental de muestras pequeñas. Recientemente se ha in-

formado sobre un sistema de tomografía XRF con nanopartículas de molibdeno espectralmente emparejadas como agente de contraste, lo que permite obtener imágenes tumorales de alta resolución en ratones (Y. Li et al., 2018).

La XRF se utiliza en una amplia gama de investigaciones que incluyen estudios en petrología ígnea y sedimentaria, o en el análisis de contenido de azufre de los crudos y productos del petróleo. En la minería para estudios geológicos de suelos; la producción de cemento, fabricación de cerámica y vidrio, en el control de calidad de metales (metalurgia) o también en estudios ambientales.

La fluorescencia de rayos X es particularmente adecuada para investigaciones que involucran análisis químicos a granel de los elementos metálicos como Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P en rocas y sedimentos. Los análisis químicos a granel de oligoelementos como Ba, Ce, Co, Cr, Cu, Ga, La, Nb, Ni, Rb, Sc, Sr, Rh, U, V, Y, Zr, Zn, con límites de detección de unas pocas partes por millón.

La técnica se limita al análisis de muestras relativamente grandes, por lo general mayores a un gramo de material, además, la mayoría de los instrumentos disponibles comercialmente tienen una capacidad muy limitada para medir con precisión y exactitud la abundancia de elementos con número atómico mayor que 11 y tampoco pueden distinguir las variaciones entre los isótopos de un elemento.

## **CAPÍTULO 8.**

# **ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES DE RAYOS X (XPS)**

En inglés *x-ray photoelectron spectroscopy* (XPS) o también antes conocida como *Electron spectroscopy for chemical analysis* (ESCA) espectroscopía electrónica para análisis químico, es una técnica espectroscópica de electrones utilizada para determinar la composición elemental y los estados de oxidación de los elementos en la superficie de materiales y nanomateriales.

Además de la composición elemental, en la que se pueden detectar todos los elementos presentes en una muestra con excepción de hidrógeno y helio, XPS también puede proporcionar información sobre el entorno porque la energía de enlace depende del entorno químico local, se puede obtener información sobre el estado químico de los elementos presentes en la superficie, estado de oxidación, pertenencia a un grupo funcional, etc.

XPS mide la cantidad y la energía cinética de electrones que son emitidos desde un material como resultado de la interacción de este con fotones de rayos X. Este método requiere una superficie plana, la profundidad de muestreo suele ser inferior a 10 nm debido al camino relativamente corto que pueden recorrer los fotoelectrones emitidos antes de estar sujetos a un proceso de dispersión inelástica.

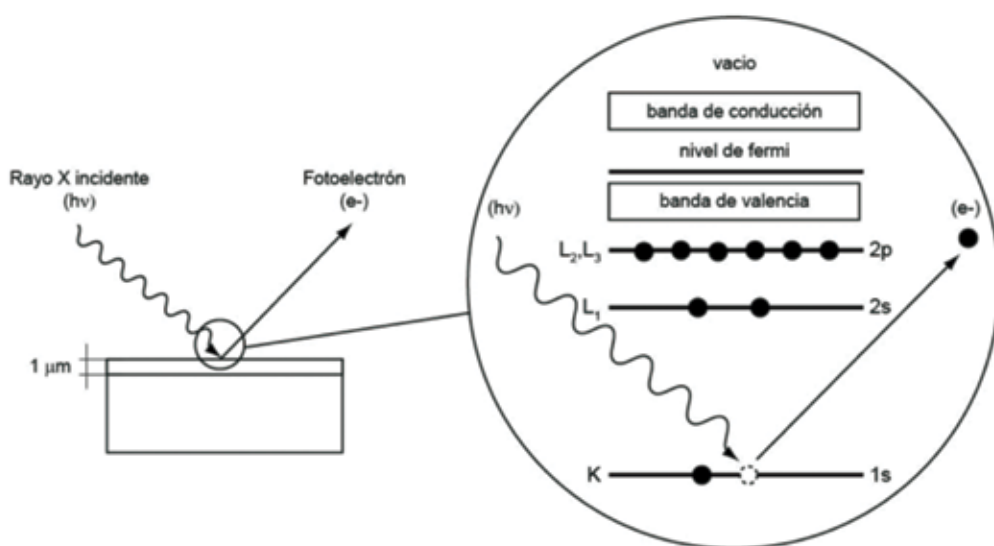
Su aplicación está enfocada al análisis de superficies de metales, polímeros, cerámicos, semiconductores, materiales biológicos, entre otros, para validar la eficacia de los métodos de limpieza de superficies y para evaluar las fallas de corrosión y adherencia (Kohli, 2012).

## 8.1 PRINCIPIO DE LA ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES DE RAYOS X.

XPS implica la detección de fotoelectrones emitidos por una muestra producto de la irradiación de la muestra con fotones de rayos X. El principio sobre el cual funciona XPS es el efecto fotoeléctrico. El efecto fotoeléctrico es la emisión de electrones cuando radiación electromagnética incide sobre un material, los electrones emitidos mediante este proceso se llaman fotoelectrones. Este efecto se puede atribuir a la transferencia de energía de la radiación a un electrón.

XPS concierne con una forma especial de fotoemisión, es decir la emisión de un electrón desde un nivel interno de un átomo por acción de un fotón de rayos X de energía  $h\nu$ . La superficie del material a analizar se irradia con fotones de rayos-X suaves. XPS utiliza como fuente monoenergética rayos X de  $MgK\alpha$  ó  $AlK\alpha$  debido a su estrecho ancho de línea. Estos fotones tienen un poder de penetración limitado en un material sólido de aproximadamente 1 a 10 micrómetros (Baer & Thevuthasan, 2010).

Figura 8.1 Interacción de fotones de rayos X con los electrones internos de los átomos ubicados en la superficie del material.



Los rayos X interactúan con los electrones internos de los átomos de la muestra (Figura 3.43), la energía del fotón de rayos X se transfiere a los electrones, parte de estos electrones se mueven a través del sólido hacia la superficie y luego de superar el umbral de la función de trabajo se emiten en el vacío con una energía cinética dada por la diferencia entre la energía del fotón y la energía de enlace electrónico (Abou-Ras, Kirchartz, & Rau, 2016)

La energía de los fotoelectrones emitidos por la muestra es característica de cada elemento y la energía de enlace (EB) de los electrones expulsados se determina a partir de la energía cinética medida (EK) mediante la siguiente ecuación:

$$E_B = h\nu - E_K - W \quad (8.1)$$

Donde, EB representa la energía de enlace del electrón a nivel del núcleo,  $h\nu$  la energía característica del fotón de rayos X, EK es la energía cinética del fotoelectrón expulsado y W es la función de trabajo del espectrómetro.

La energía de enlace de los electrones (EB) es el parámetro que identifica el electrón específicamente, en términos de su elemento de origen y de su nivel de energía atómica. La energía cinética (EK) de los electrones es la cantidad experimental mediada por el espectrómetro, pero esta es dependiente de la longitud de onda de los rayos X utilizados. El número de fotoelectrones emitidos depende de la intensidad de los rayos X (Nakamura, 2018).

La energía de los fotoelectrones emitidos es analizada por un espectrómetro de electrones y los datos son presentados como un gráfico de la intensidad (cuentas o cuentas s<sup>-1</sup>) en función de la energía de los electrones.

La energía de enlace puede verse como la diferencia de energía entre los estados inicial y final después de que el fotoelectrón ha abandonado el átomo. Debido a que existen varios estados finales de los iones de cada tipo de átomo, existe una variedad igual de energías cinéticas de los electrones emitidos.

Cada elemento tiene un conjunto único de energías de enlace, XPS se puede utilizar para identificar y medir la concentración de los elementos en la superficie. Los cambios en las energías de enlace elementales (los cambios químicos) son el resultado de diferencias en el potencial químico y la polarización de los com-

puestos. Estos cambios químicos se pueden interpretar para identificar el estado químico de los materiales que se analizan.

Aunque los fotones de rayos X incidentes penetran muchos micrómetros de profundidad en la muestra, XPS es sensible a la superficie debido a la corta longitud del camino de los fotoelectrones. Los fotoelectrones con energías cinéticas que oscilan entre 300 y 1500 eV se utilizan con mayor frecuencia para el análisis XPS. Debido al corto rango de estos fotoelectrones, la profundidad de muestreo relacionada con la distancia que los electrones pueden viajar sin dispersión inelástica, el camino libre medio inelástico de electrones está en el rango de 0,5–3 nm (3– 8 capas de átomos). La intensidad del electrón decae para los átomos por debajo de la superficie, lo que hace que el límite práctico sea de ~8-10 nm para determinar la composición (Abou-Ras et al., 2016).

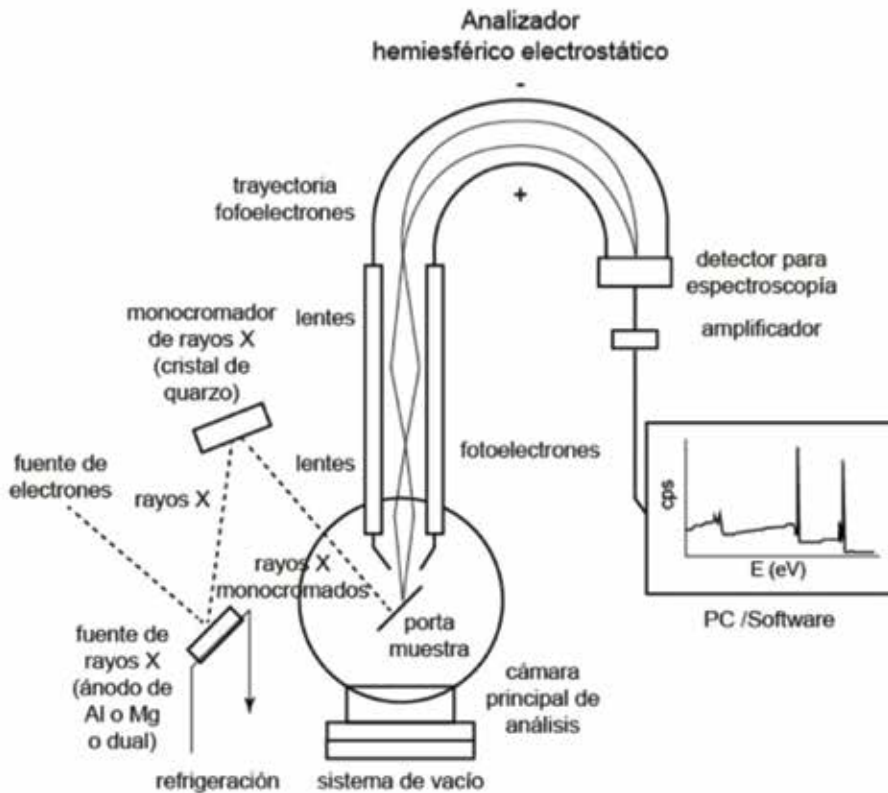
## **8.2 ESPECTRÓMETRO DE FOTOELECTRONES DE RAYOS X**

Los componentes de un sistema XPS incluyen: una fuente de rayos X, una cámara de análisis de acero inoxidable, sistema de ultra alto vacío, un analizador de energía de electrones, un detector de electrones, una cámara de introducción de muestra de vacío moderado además de accesorios como soportes de muestra, una platina de muestra y manipuladores de platina (Sardela, 2014).

Los rayos X se generan por un proceso igual al de los rayos X utilizados en difracción de rayos X. XPS utiliza como fuente monoenergética rayos X de MgK $\alpha$  (1253,6 eV) con un ancho de línea de la energía del fotoelectrón de  $\pm 0,7$  eV y AlK $\alpha$  (1486,3 eV) con un ancho de línea  $\pm 0,85$  eV. Con el uso de un monocromador es posible filtrar las líneas satélites así como la radiación de fondo (Bremsstrahlung) lo cual permite reducir el ancho de la línea de rayos X de AlK $\alpha$  (a  $\pm 0,35$  eV). Un ancho de línea de rayos X más estrecho da como resultado picos de XPS más estrechos y, por tanto, una mejor resolución de energía (Sardela, 2014).

Los equipos modernos poseen ánodos duales; una cara del ánodo se recubre con magnesio y la otra con aluminio, poseen dos filamentos, uno para cada cara. Esto permite cambiar muy rápidamente de un tipo de irradiación X a otro según las necesidades (Kohli, 2012).

Figura 8.2 Detalle de las partes principales que constituyen un espectrómetro de fotoelectrones de rayos x.



XPS deben funcionar en condiciones de vacío ultra alto (UHV), alrededor de  $10^{-8}$  Pa -  $10^{-10}$  Pa o menor, ya que los detectores de conteo de electrones en los instrumentos XPS suelen estar a un metro de la superficie del material irradiado, el ultra alto vacío asegura que el recorrido libre medio de los electrones sea suficientemente largo para que estos alcancen el detector para ser medidos (Sardela, 2014).

El ultra alto vacío evita que los electrones colisionen con las moléculas de gas residual y se pierdan para el análisis. El vacío también ayuda a aumentar el tiempo antes de que una superficie libre de impurezas adsorba las moléculas de gas en la cámara lo suficiente como para influir en el análisis.



El vacío es generado mediante bombas de tipo turbomolecular, iónica, sublimación o criogénica. La cámara de análisis está diseñada también para operar en condiciones de ultravacío debido a que los rayos x pueden ser atenuados por el aire, generalmente están hechas de acero inoxidable. Algunos espectrómetros poseen una segunda cámara acoplada a la de análisis para realizar un pretratamiento de la muestra.

Los electrones que escapan de la muestra son detectados por un espectrómetro de electrones basado en su energía cinética. El analizador funciona con una ventana de energía, conocida como energía de paso, aceptando solo aquellos electrones que tienen una energía dentro del rango de esta ventana. Para mantener una resolución de energía constante, la energía de paso es fija. Los electrones que ingresan se ajustan a la energía de paso antes de ingresar al analizador de energía.

Hay dos tipos de **analizadores de energía de electrones**: el analizador de espejo cilíndrico y el analizador hemisférico concéntrico.

En el analizador hemisférico concéntrico los electrones se enfocan en la entrada del analizador por una serie de lentes. Se aplica una diferencia de potencial, llamada energía de paso, a través de las dos placas hemisféricas, lo que permite que los electrones dentro de un rango estrecho de energía cinética se transmitan a través del analizador. Los electrones son recolectados a la salida por un detector (Kovač, 2011).

Una vez analizados y transmitidos es necesario contar los fotoelectrones individuales que llegan al detector. Para lograr este cometido, se utilizan **multiplicadores**. Existen varios tipos de multiplicadores de electrones, en los espectrómetros de electrones solo se utilizan dos tipos: multiplicadores de electrones de canal (*channeltrons*) y placas de canal.

Un multiplicador de electrones de canal es capaz de multiplicar cada electrón hasta 10<sup>8</sup> veces, proporcionando una salida de pulsos adecuada para una mayor amplificación mediante circuitos electrónicos que finalmente traducen esta información a un espectro en una pantalla de computador.

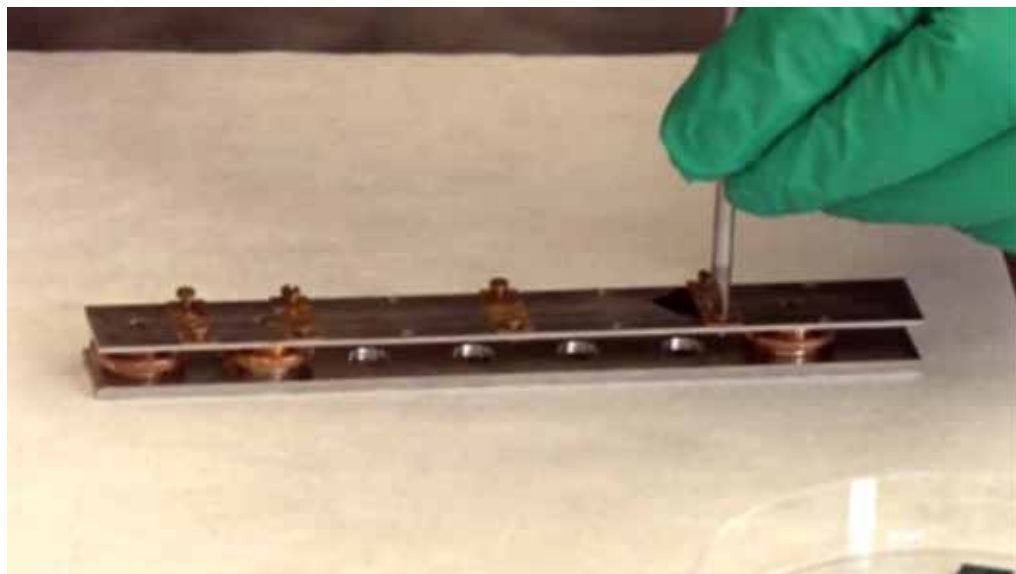
Una placa de canal consiste en un disco constituido por una especie de varios multiplicadores de electrones de canal, se utilizan para detectar señales en dos dimensiones; para la adquisición en paralelo de imágenes de fotoelectrones, barridos de líneas XPS y la adquisición en paralelo de electrones con resolución angular.

### 8.3 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA PARA XPS.

No se requiere preparación especial de muestras para XPS. Se pueden analizar muestras conductoras y aislantes. Las muestras deben ser estables al ultra alto vacío del espectrómetro, materiales muy porosos, con una alta presión de vapor o con un componente que tiene una alta presión de vapor pueden generar problemas durante el análisis. En algunos casos se puede enfriar la muestra a baja temperatura para disminuir o evitar la volatilización. Algunos polímeros o materiales biológicos pueden sufrir daños bajo irradiación prolongada por lo que es conveniente reducir el tiempo de irradiación.

El montaje de muestras para XPS se realiza con clips o conjuntos atornillados (Figura 8.3). Se puede usar cinta adhesiva conductora de doble faz, pero con precaución en función de la muestra a ser analizada. Para el análisis de polvos, se los puede incrustar en una hoja de indio o espolvorearlos sobre una cinta adhesiva conductora de doble faz.

Figura 8.3 Detalle de la preparación de la muestra previo al análisis por XPS.



Para una investigación típica de XPS donde se desconoce la composición del material, primero se debe obtener un amplio espectro de exploración para identificar los elementos presentes. Una vez que se ha determinado la composición elemental, se pueden utilizar escaneos detallados más estrechos de picos seleccionados para obtener información más completa de la composición química.

### 8.4 ESPECTRO XPS.

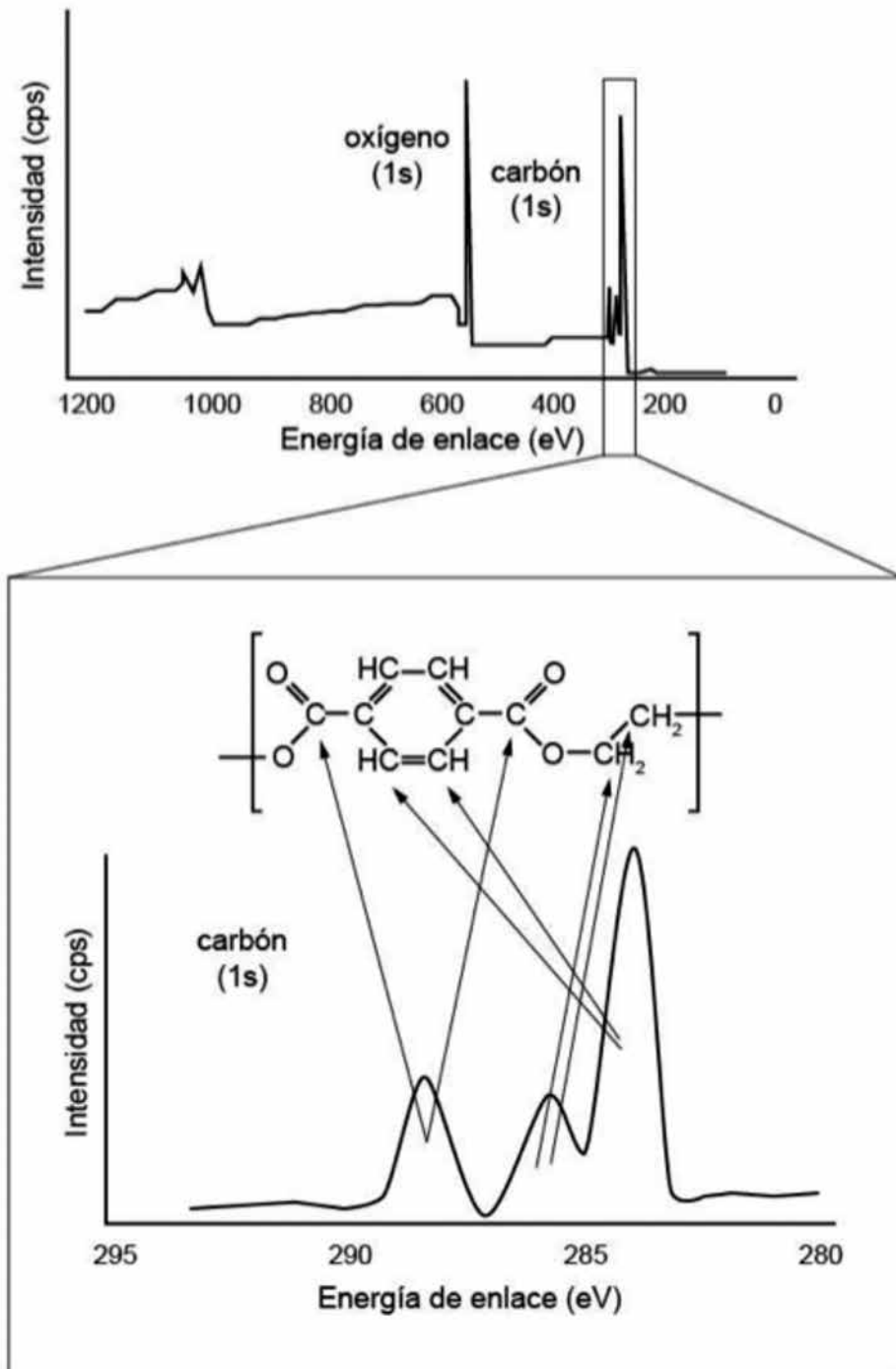
Los electrones emitidos por la muestra sin pérdida de energía inelástica que llegan al detector aparecen como líneas espectrales o picos de fotoelectrones, generando un gráfico del número de electrones detectados (eje Y, ordenada) o intensidad (cuentas por segundo) en función de la energía de enlace (eje X, abscisas). Debido a que la energía de enlace y la energía cinética tienen un signo diferente, la escala de energía de enlace se traza con un aumento de energía de derecha a izquierda.

Algunos electrones fotoemitidos pueden experimentar colisiones inelásticas, recombinación, excitación de la muestra, recaptura o atrapamiento en varios estados excitados dentro del material, lo cual puede disminuir el número de fotoelectrones que escapan. Los electrones que se dispersan de manera inelástica antes de salir de la superficie de la muestra tienen una menor energía cinética lo cual reduce la intensidad de los picos generando un fondo espectral.

Cada elemento da un conjunto de picos de XPS característicos. Las energías e intensidades de estos picos permiten la identificación (análisis cualitativo) y cuantificación de todos los elementos que existen en o sobre la superficie del material que se está estudiando asignando estados químicos y determinando la distribución de fase para cada elemento (análisis cuantitativo). Los picos individuales se pueden identificar gracias a una base de datos.

El espectro XPS refleja directamente el estado de los electrones de la capa interna, como la energía cinética y de enlace de electrones de los elementos son distintivas a partir de estas se puede determinar la composición del material mediante una metodología equivalente a la identificación de huellas dactilares. A partir del número relativo de fotoelectrones detectados, altura o área debajo de

Figura 8.4 Espectro XPS de Polietilen tereftalato (PETE) con el detalle de la identificación de las señales.



cada pico del espectro se puede realizar un análisis cuantitativo sin estándares debido a que está directamente relacionada con la cantidad de sustancia presente en el área irradiada (Nakamura, 2018).

Para cuantificar los espectros de XPS se debe convertir las intensidades de pico (altura del pico o el área del pico) a concentraciones atómicas restando el fondo espectral, es importante también corregir los denominados satélites de rayos X (transiciones características excitadas por un componente menor del espectro de rayos X), líneas espectrales desplazadas químicamente, picos extraños y pérdidas de plasmón.

Las áreas de los picos se utilizan con factores de sensibilidad derivados empíricamente o factores de sensibilidad atómica para calcular las concentraciones relativas. Utilizando estándares, se pueden obtener precisiones del 5% o mejores con reproducibilidad mayor al 2%. Se pueden utilizar pequeñas variaciones en las energías de enlace de las líneas de fotoelectrones, picos de satélite y división múltiple para identificar estados químicos.

En la Figura 3.46, se puede apreciar el espectro XPS generado para una muestra de polietilen tereftalato junto con la identificación de las señales a los correspondientes átomos. Los picos espectrales característicos corresponden a la configuración electrónica de los electrones dentro de los átomos, por ejemplo, 1s, 2s, 2p, 3s, etc. La cantidad de electrones detectados en cada uno de los picos característicos está directamente relacionada con la cantidad de ese elemento particular dentro del volumen de muestreo.

Si están equipados, los espectrómetros de fotoelectrones de rayos X modernos son capaces de recolectar imágenes de fotoelectrones bidimensionales, denominadas mapa o imagen elemental.

## 8.5 APLICACIONES DE LA TÉCNICA

XPS se utiliza en una multitud de campos que incluyen metales, catalizadores, semiconductores y materiales relacionados con la cerámica. El análisis XPS es una técnica de caracterización de superficies de materiales poliméricos, ya que,

tiene una sensibilidad superficial muy alta. De las principales características del método XPS son la capacidad de obtener información cuantitativa sobre la composición química y sobre los tipos de enlaces químicos en particular de los átomos de carbono, que son los más abundantes en los materiales orgánicos.

La detección de múltiples elementos, la cuantificación, las capacidades de perfilado de profundidad y la alta resolución de energía de enlace lo hacen muy adecuado para el examen de una variedad de materiales comúnmente utilizados en aplicaciones de bioingeniería (vidrio y poliestireno). Una de las aplicaciones más útiles, de XPS en bioingeniería es la detección de contaminación superficial. Los contaminantes como las siliconas y los hidrocarburos pueden prevenir la adhesión de componentes, pueden influir en las interacciones biológicas de un biomaterial o andamio de tejido y pueden interferir con la función de proteínas, péptidos y ADN inmovilizados en superficies (McArthur, 2006).

Se ha desarrollado una amplia gama de dispositivos de almacenamiento de energía: baterías de flujo Redox (RFB), baterías de iones de litio (LIB) y baterías de litio-azufre (LSB) para diversas aplicaciones que van desde el almacenamiento a nivel de la red hasta la electrónica móvil. La espectroscopia de fotoelectrones de rayos X, se ha utilizado ampliamente para estudiar estos materiales de almacenamiento de energía debido a su capacidad para identificar, cuantificar y obtener imágenes de la distribución química de especies activas redox (Shutthanandan et al., 2019).

La formación de imágenes XPS ha encontrado una aplicación importante en las áreas de oxidación, corrosión y magnetismo, unión y difusión de superficies, química de superficies de polímeros y aplicaciones geológicas. Uno de los mayores problemas que enfrenta la industria es la falla de las piezas metálicas fabricadas, que generalmente es causada por corrosión. Las imágenes XPS se han aplicado con éxito a muchos sistemas, incluido el fallo de juntas adhesivas, la corrosión por picaduras, las aleaciones y el análisis de placas de canal contaminadas. Así mismo, XPS se ha aplicado para el estudio de catalizadores, el uso industrial de los catalizadores hacia materiales multicomponentes más complejos se ha expandido. Dado que los procesos catalíticos ocurren en la superficie del catalizador, la comprensión de la química de la superficie, la actividad y el comportamiento de un catalizador es de inmensa importancia, si se quiere lograr una transferencia exitosa y una ampliación de un laboratorio de investigación a un entorno industrial (Morgan, 2019).

## **CAPÍTULO IX. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO**

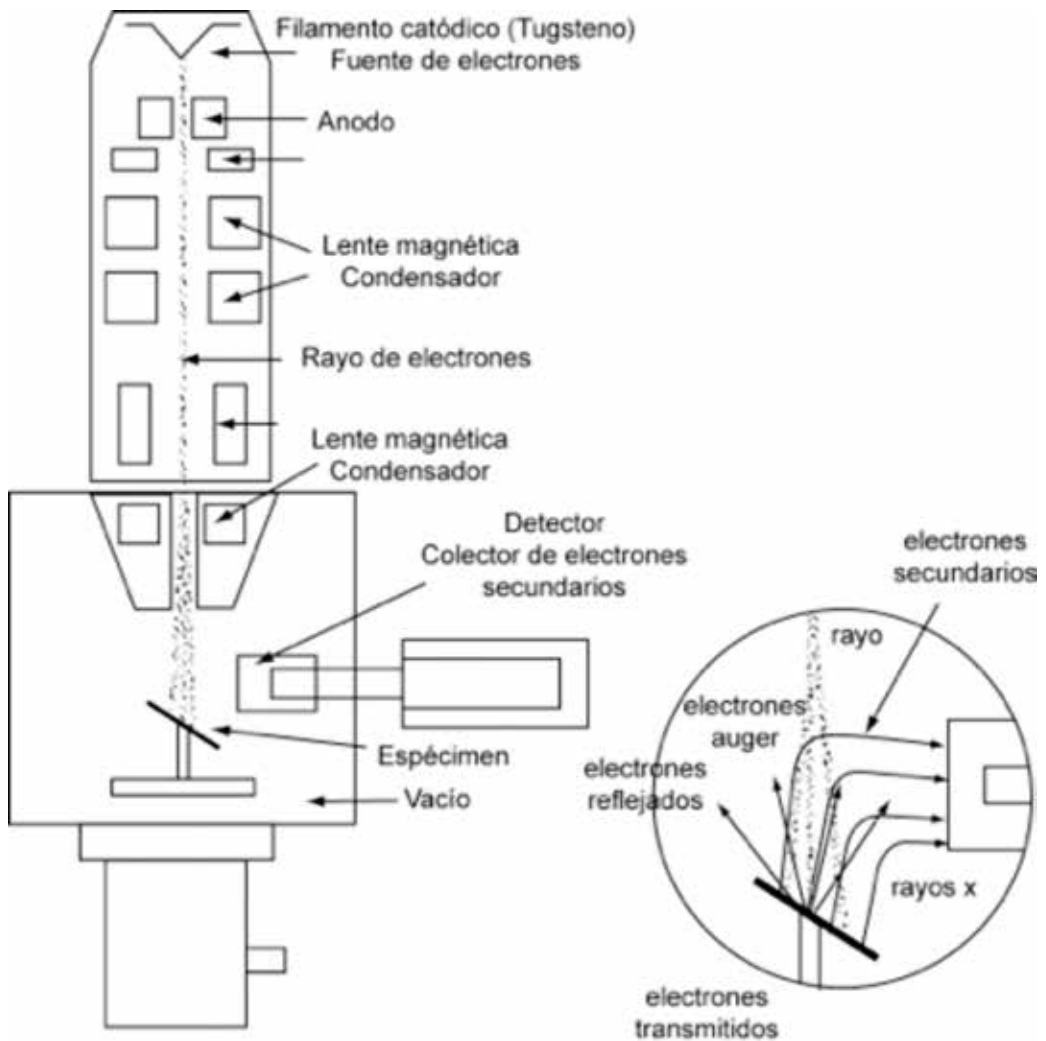
Muchas propiedades que presentan los materiales están asociadas con su tamaño, de aquí la importancia de determinarlo. La resolución de un microscopio óptico está restringida por la longitud de onda de la luz visible, ya que esta no permite la observación de imágenes menores a 200 nm. El límite de resolución se define como la distancia mínima por la cual dos estructuras pueden ser separadas y siguen apareciendo como dos objetos distintos, el límite de resolución depende de la longitud de onda de la fuente de iluminación (Zhou & Wang, 2006). El empleo de electrones los cuales tienen una longitud de onda menor a 0.1 nm permite la formación y observación de imágenes más pequeñas que 1 nm (Kirkland & Hutchison, 2007).

### **9.1 PRINCIPIO DE LA MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO**

Más conocida como SEM por su nombre en inglés (Scanning Electron Microscopy), debido a su considerable resolución y profundidad de campo proporciona imágenes tridimensionales que permiten apreciar la textura y morfología de las muestras (Zhou & Wang, 2006) y en algunos casos incluso la composición química, si se encuentra acoplado un analizador de energía dispersiva de rayos X como se observa en la figura 9.1.

La formación de una imagen en un microscopio electrónico es más complicada que en un microscopio óptico, ya que se requieren un conjunto de magnetos que permitan enfocar el haz de electrones sobre la muestra.

Figura 9.1 Esquema de funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido.



Un área de la muestra es barrida con un haz de electrones, los electrones secundarios generados de la interacción con la superficie son recogidos a través de un detector para generar una imagen que refleja las características superficiales de la misma.



## **9.2 MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO**

Un microscopio electrónico de barrido (figura 9.2) está constituido de una columna, en donde se encuentra el cañón de electrones que puede ser de emisión o termoiónico, una cámara de vacío y detectores, en la actualidad la mayoría de microscopios se encuentran acoplados a un computador en donde se puede visualizar a detalle la imagen de la muestra gracias a un software.

Figura 9.2 Microscopio electrónico de barrido.



Al igual que un microscopio óptico un microscopio electrónico posee lentes, pero en este caso las lentes son de tipo electromagnético con el fin de ayudar a focalizar los electrones hacia la superficie de la muestra.

La cámara es el espacio en donde va a estar ubicada la muestra sobre un tambor o porta muestras y donde se encuentran los detectores para la detección de las diferentes señales producidas por efecto de la interacción del haz de electrones con la muestra.

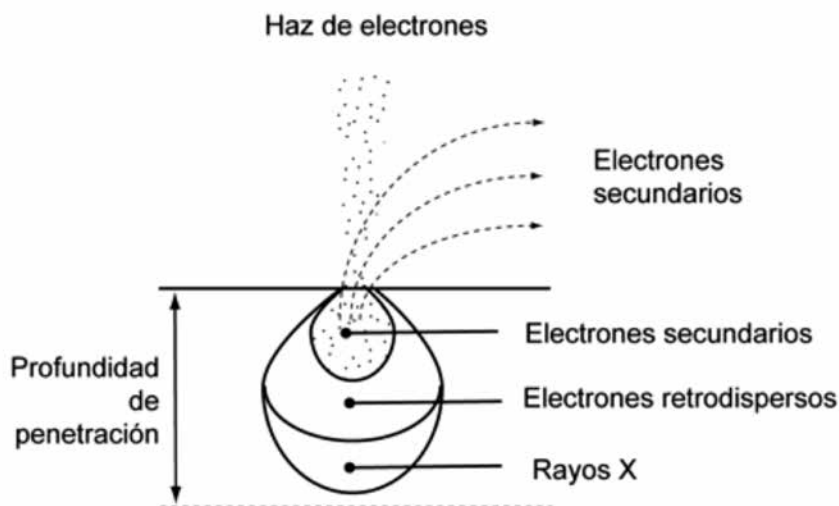
La profundidad a la que llegan los electrones en la muestra está en función de la tensión de aceleración de los electrones y la densidad de la muestra. La interacción del haz de electrones con la muestra produce de manera global dos tipos de interacciones, dispersión elástica e inelástica.

La dispersión elástica es producto de la interacción de los electrones con los núcleos de los átomos presentes en la muestra. La característica de la dispersión elástica es que no existe una pérdida de la energía pero hay un cambio en la dirección de los electrones dispersados, por lo general con ángulos de desviación menores a  $90^\circ$ .

La interacción inelástica ocurre a través de una variedad de interacciones entre los electrones incidentes con los electrones presentes en los átomos de la muestra, implica ángulos de dispersión relativamente pequeños.

La profundidad a la que esto ocurre se llama profundidad de penetración o rango de electrones. El volumen de muestra que contiene (la mayoría de) los electrones dispersos se denomina volumen de interacción y se representa a menudo en forma de pera en sección transversal (figura 9.3), porque la dispersión hace que el haz se extienda lateralmente cuando los electrones penetran el sólido y gradualmente pierden energía.

Figura 9.3 Interacción de un haz de electrones con un sólido en un microscopio electrónico de barrido.



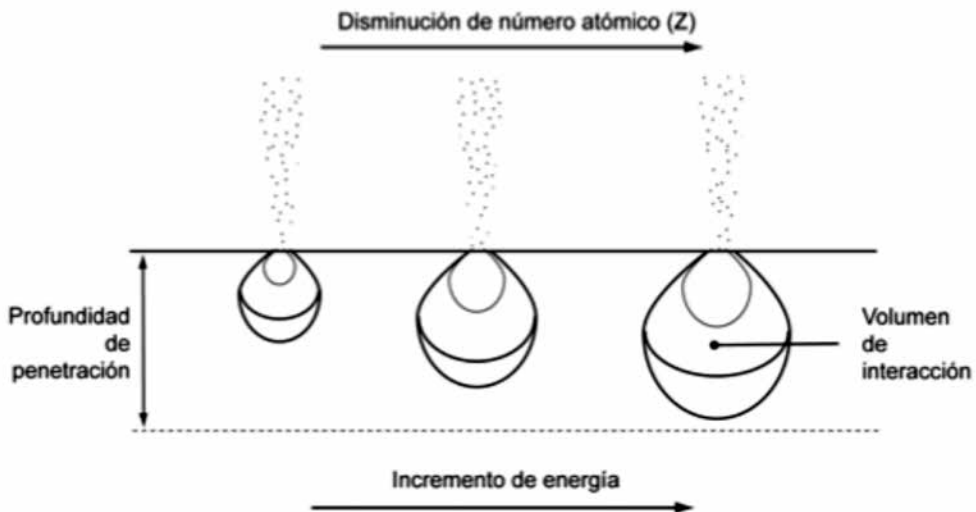
La interacción del haz de electrones con la muestra genera varios tipos de radiación, que pueden ser detectados y analizados por diferentes tipos de detectores ubicados dentro de la cámara. El equipo suministra información sobre la morfología, topografía, composición elemental, conductividad eléctrica, estructura cristalina, etc.

Los principales tipos de radiación generados son emisión de electrones secundarios, electrones retro dispersos, electrones absorbidos, rayos X, fotones, electrones auger, etc.

La señal utilizada para analizar la muestra y generar una imagen son electrones secundarios (*secondary electron*). Como los electrones secundarios tienen una energía entre 3-5 eV solo pueden escapar de una región de unos pocos nanómetros de la superficie del material, de esta manera estos se utilizan para obtener información de la topografía de un material específicamente para la visualización de la textura y rugosidad de la superficie.

La imagen topográfica depende de cuantos electrones alcanzan el detector y de la intensidad de la radiación superficial conforme el haz barre la superficie. La

Figura 9.4 Efecto de la energía del haz de electrones en la interacción con un sólido en un microscopio electrónico de barrido.



señal de un electrón secundario puede resolver superficies de estructuras en el orden de los 10 nm o menor (Zhou & Wang, 2006).

Los electrones que se dispersan elásticamente con un ángulo mayor a los  $90^\circ$  se denominan electrones retro dispersos o BSE del inglés backscattered electrons y proporcionan una señal útil para la obtención de imágenes de la muestra.

### 9.3 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

Al trabajar bajo condiciones de alto vacío, para poder formar una imagen se requiere una mínima preparación de la muestra. Por una parte muestras que se encuentren hidratadas, deben ser deshidratadas por algún procedimiento, por lo general es recomendable la liofilización con respecto al secado por calentamiento, si el interés es conservar la estructura original de la muestra.

Al trabajar con un haz de electrones la muestra debe ser conductora, existen materiales que se pueden observar directamente, pero existen también materiales que necesitan ser recubiertos con una capa de un material conductor que puede ser oro o carbono. El recubrimiento con una capa nanométrica se debe realizar en una cámara igual a la de la Figura 9.5.

Figura 9.5 Cámara para el recubrimiento de muestras no conductoras..



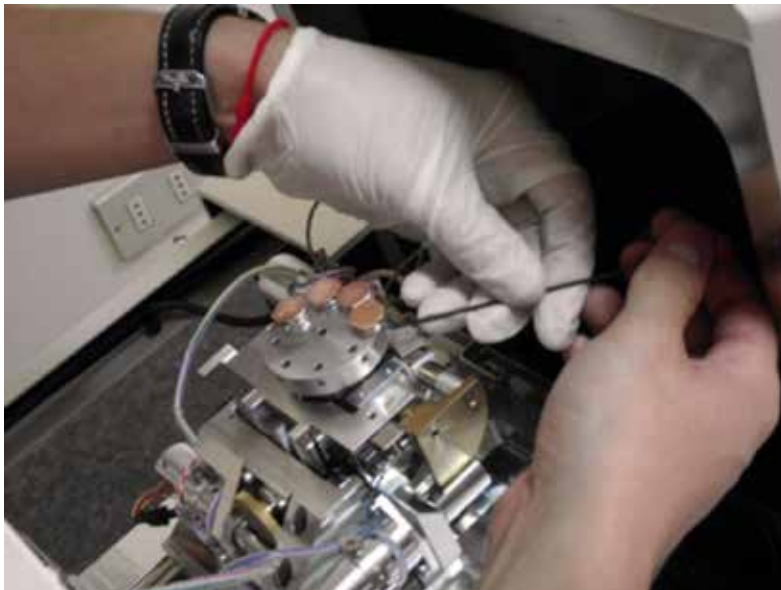
En un sputter coater se coloca la muestra en una cámara al vacío, el argón y la aplicación de un campo eléctrico generan una atmósfera de iones de argón, que inciden sobre el metal utilizado para el recubrimiento arrancándolo y redepositándolo sobre la muestra, generando de esta manera una capa nanométrica que vuelve conductora a la muestra.

Se recomienda utilizar un recubrimiento de oro si el objetivo del análisis es obtener imágenes de alta calidad de la muestra, mientras que es recomendable utilizar un recubrimiento de carbono si se va a realizar un análisis mediante rayos X.

Una vez que los materiales han sido recubiertos por una capa nanométrica de material conductor son colocados en el equipo para su visualización.

Existen diferentes tipos de porta muestra en función del tipo de muestra y en algunos casos del análisis, los portamuestras más comunes son los que se observan en la Figura 3.48. Es necesarios utilizar cintas conductoras de doble faz de cobre o carbono, para permitir la circulación de los electrones. Una vez que las muestras han sido colocadas en los portamuestras son montadas en los soportes que se ubican en la cabina de análisis.

Figura 9.6 Porta muestra múltiple para análisis por microscopia electrónico de barrido.



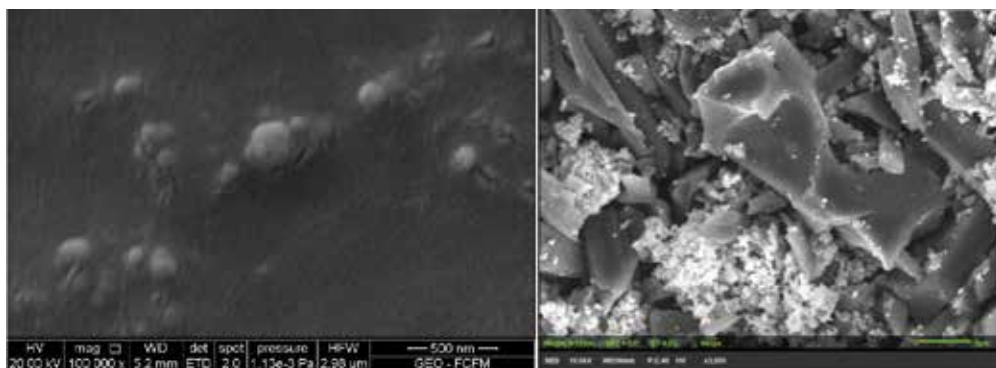
Mediante el software que dispone el equipo uno puede observar un área específica de la muestra y ampliarlo si se requiere. Si el equipo tiene acoplado un detector de rayos-X se puede determinar un análisis elemental o composición de la muestra (Garratt-Reed & Bell, 2003). Un gran número de puntos son analizados durante la adquisición de datos, un detector múltiple EDS, es usado para acelerar la adquisición de datos.

## 9.4 REPRESENTACIÓN DE LA IMAGEN

Producto de la interacción del haz de electrones que sale del cañón y que es modificado por acción de las bobinas deflectoras para realizar el barrido punto a punto sobre pequeñas áreas de la superficie de la muestra se genera una señal cuya intensidad es tomada por el procesador del equipo para generar una imagen por medio de la conversión de la intensidad a información digital en valores que se reflejan en una imagen en escala de grises (Figura 9.7).

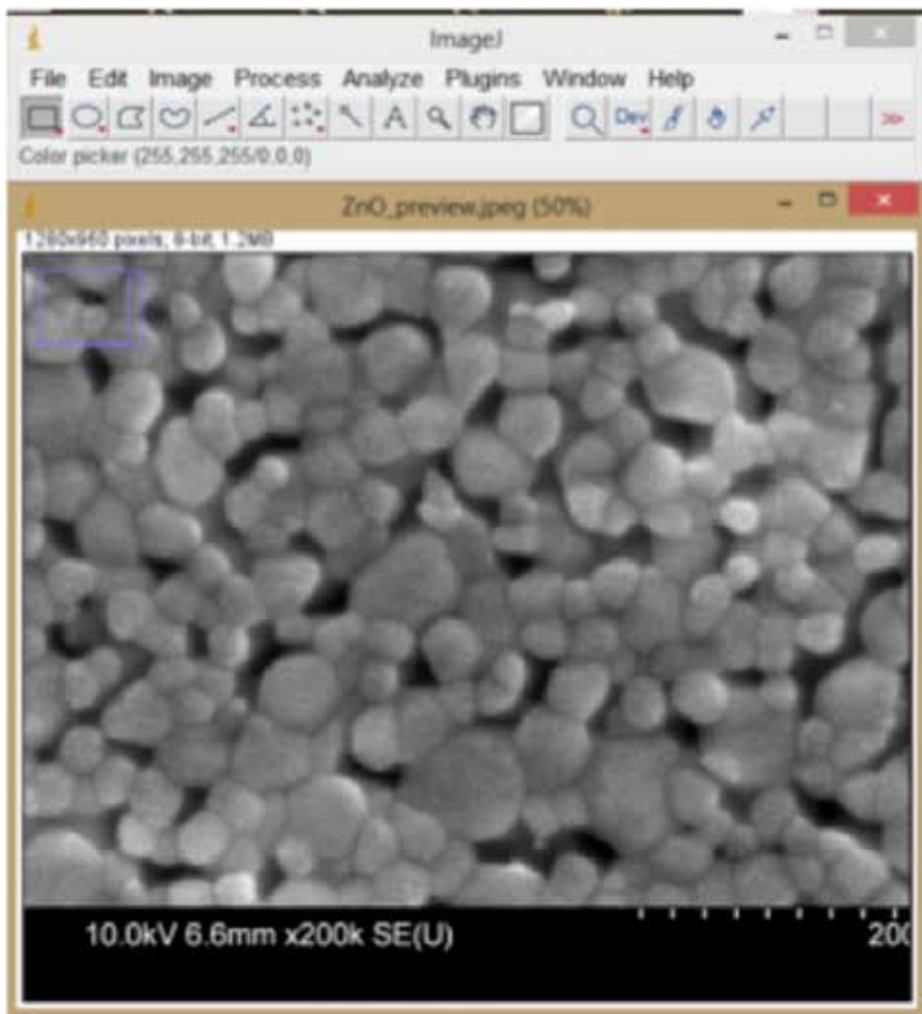
Para cambiar la magnificación de la imagen lo único que se hace, es cambiar el área de barrido, obteniendo así mayor detalle en dependencia del área barrida.

Figura 9.7 Microscopía electrónica de barrido de un compuesto.



A través de programas de tratamiento de imágenes digitales se puede aplicar color para obtener mayor contraste en lo que se está visualizando o se pueden utilizar otros programas específicos para obtener mayor información, por ejemplo, el programa imageJ, disponible en la web de manera gratuita (<https://imagej.net/Welcome>), permite obtener distancias, tamaños, calcular el tamaño promedio de la muestra que se está analizando (Figura 9.8).

Figura 9.8 Interfaz del programa ImageJ utilizado para el procesamiento de imágenes.





## **9.5 APLICACIONES DE LA TÉCNICA**

El SEM es una herramienta importante para el análisis cualitativo (composición y análisis elemental) y cuantitativo de elementos, como se vio en la sección anterior muestra imágenes tridimensionales muy detalladas con aumentos muy altos y con elevada resolución que permiten observar la estructura de la superficie de los nanocompuestos de polímeros, las nanofibras, nanotubos y otras nanopartículas. Sin embargo, la resolución del SEM, no es lo suficientemente alta para obtener imágenes de átomos individuales como puede hacerse con microscopía de transmisión. En aplicaciones de ingeniería de tejidos o cultivo celular, la imagen SEM es la principal técnica de caracterización para la construcción de andamios, el desarrollo y el crecimiento celular.

Esta técnica es quizás la más utilizada para la caracterización de nanomateriales, ya que las imágenes SEM tienen una gran profundidad de campo que es útil para comprender la estructura de la superficie de una muestra. También se puede utilizar para ver la dispersión de nanopartículas como nanotubos de carbono, nanoarcillas y nanorrellenos híbridos a granel sobre superficies de otros materiales para mejorar alguna propiedad.

El análisis composicional de un material también se puede obtener controlando los rayos-X producidos por la interacción electrón-espécimen. Por tanto, se pueden producir mapas detallados de distribución elemental. En la tecnología de sensores, esto se utiliza principalmente para estudiar superficies de películas delgadas y capas de detección. Los materiales multicapa y las nanoestructuras también se pueden estudiar examinando sus secciones transversales. A partir de las imágenes SEM es posible observar la interacción con el sustrato, así como el grosor de cada capa. Toda la información (topológica y morfológica) obtenida mediante SEM puede correlacionarse con la respuesta de los sensores y permite a los investigadores optimizar el rendimiento del sensor.

La creciente demanda de nanopartículas de oro por ejemplo en aplicaciones médicas han permitido estudiar la interacción entre las nanopartículas y los sistemas biológicos, así, la monitorización SEM de nanopartículas metálicas dentro de células y tejidos (Goldstein, Soroka, Frušić-Zlotkin, Popov, & Kohen, 2014).

Hoy en día, los SEM están diseñados para propósitos específicos que van desde estudios morfológicos de rutina, estudios criogénicos, hasta análisis de com-

posición de alta velocidad o para el estudio de materiales que contaminan al medio ambiente. Los desechos poliméricos por ejemplo en muchos casos terminan en el mar y estos con el paso del tiempo se transforman en microplásticos que son consumidos por los animales marinos. Sus análisis cuantitativos, cualitativos y ecotoxicológicos, basados en métodos analíticos, físicos y químicos, siguen siendo un desafío debido a la concentración limitada y el tamaño de estos microplásticos, pero gracias a esta técnica se ha conseguido realizar análisis a nanoescala que permiten cuantificación o detección (Gniadek & Dąbrowska, 2019).

## **CAPÍTULO X. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN**

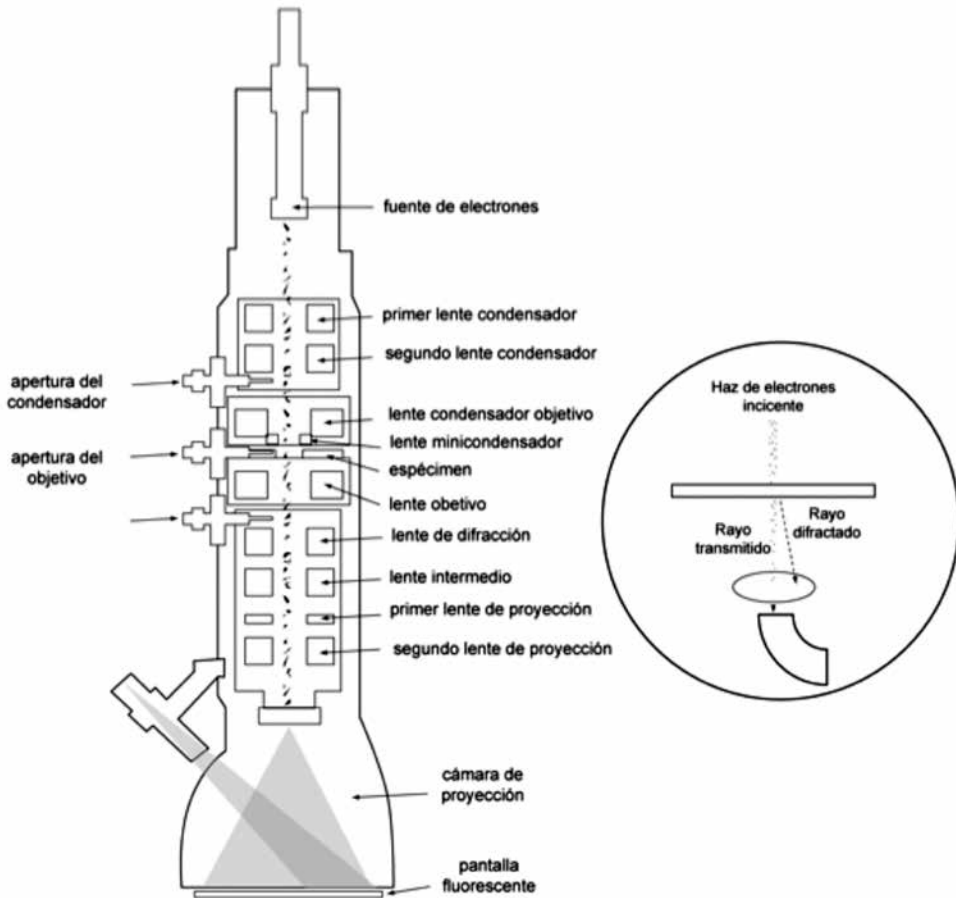
El análisis por microscopía electrónica de transmisión (Transmission electron microscopy, TEM) proporciona información estructural y química de los materiales (Kirkland & Hutchison, 2007). Al igual que el SEM un TEM es similar a un microscopio óptico con la diferencia que el haz de luz es reemplazado por un haz de electrones de alta energía y las lentes de vidrio para generar la luz visible son reemplazadas por lentes electromagnéticas para producir el haz de electrones. A diferencia de un microscopio óptico, un microscopio electrónico necesita un ambiente de vacío para que los electrones puedan interactuar con la muestra y no interactúen con las moléculas presentes en el aire.

### **10.1 PRINCIPIO DE LA MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN**

El TEM emplea un haz de electrones dirigido hacia el espécimen, ciertas características, como el cañon de electrones, las lentes de condensación y el sistema de vacío son similares a las del SEM, aunque la manera en que se crea la imagen difiere de esta (Myhra & Rivière, 2013).

Cuando el haz de electrones interactúa con una muestra dispuesta en una capa muy delgada, los electrones pueden atravesar la muestra formando un haz de electrones transmitido, al igual que en el SEM pueden sufrir dispersión elástica, o dispersión inelástica, generando electrones secundarios, electrones Auger, rayos X, entre otras señales.

Figura 10.1 Esquema detallado de un microscopio electrónico de transmisión.



Mientras que el SEM se utiliza principalmente para el estudio de la superficie o topografía de un material, el TEM se utiliza para estudiar la estructura interna de especímenes finos (Myhra & Riviére, 2013). La microscopía electrónica de transmisión proporciona información morfológica, composición y cristalográfica de una muestra (Sardela, 2014). La microscopía electrónica de transmisión es útil para una variedad de campos como la ciencia de materiales, la metalurgia, ciencias de la vida, biología, nanotecnología, química forense, geoquímica, entre otras áreas.

## **10.2 MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE TRANSMISIÓN**

Un microscopio electrónico de transmisión está constituido por el cañón de electrones, el cual puede ser de emisión termoiónica o de emisión de campo.

Figura 10.2 Microscopio electrónico de transmisión.



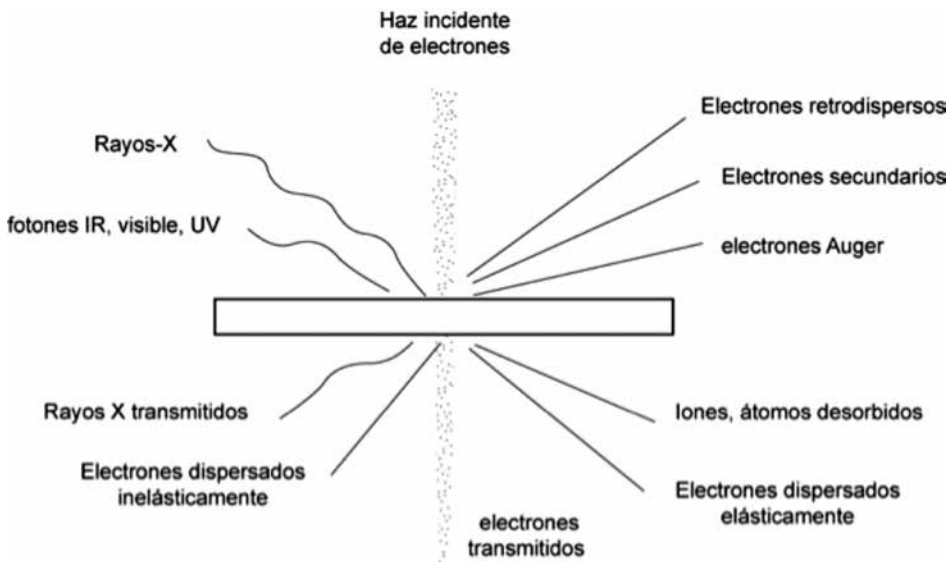
Fuente: [https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/c/c5/Electron\\_Microscope.jpg/220px-Electron\\_Microscope.jpg](https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/c/c5/Electron_Microscope.jpg/220px-Electron_Microscope.jpg)

El cañón de electrones de emisión termoiónica utiliza filamentos de Tungsteno (W) los cuales son calentados 2500°C o filamentos de hexaboruro de lantano (LaB6) calentados a 1600°C, los electrones son acelerados por la aplicación de una diferencia de potencial obteniéndose de esta manera el haz de electrones utilizado para analizar la muestra.

De manera análoga a un microscopio óptico y un microscopio electrónico de barrido, un microscopio electrónico de transmisión posee lentes: condensador, objetivo, de proyección, etc., pero en este caso corresponden a lentes de tipo electromagnético al igual que en un SEM, los lentes permiten modificar la trayectoria de los electrones de tal manera que estos puedan incidir sobre la muestra y permitan generar señales que permiten a su vez analizar la muestra y obtener la información que se está buscando.

Al igual que un microscopio electrónico de barrido un microscopio electrónico de transmisión necesita de un sistema de vacío para evitar la desviación de los electrones como producto de la interacción de estos con las moléculas que pueden estar presentes dentro de la columna.

Figura 10.3 Señales generadas cuando un haz de electrones interactúa con una muestra.



Una vez que los electrones inciden sobre la muestra se produce una serie de señales que van desde fotones de radiación UV-visible, electrones retrodispersos, electrones secundarios, electrones auger, etc. Los electrones que atraviesan la muestra (electrones transmitidos) son utilizados para formar una imagen o un patrón de difracción según el modo de trabajo en que se encuentre el TEM.

Al final del microscopio electrónico de transmisión se encuentra una pantalla fluorescente que es la que permite visualizar la imagen o el patrón de difracción de la muestra. Debajo de esta pantalla se encuentra ubicada una cámara CCD que es la que permite almacenar los datos de la imagen o del patrón de difracción.

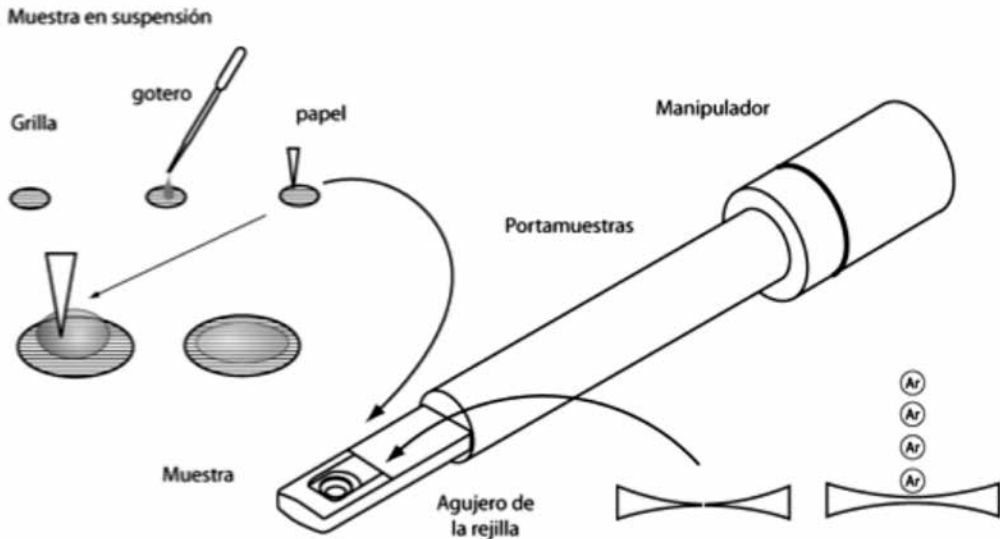
La ampliación máxima que se logra en un microscopio electrónico de transmisión supera el millón de veces, lo cual permite observar detalles a nanoescala muy claros, esa es la potencialidad de un microscopio electrónico de transmisión. Uno de los factores para la elección de un microscopio electrónico de transmisión es su poder de magnificación a más de su costo.

### **10.3 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA**

A diferencia de la microscopía electrónica de barrido en donde la muestra no requiere mayor preparación el análisis por microscopía electrónica de transmisión requiere que la muestra sea delgada, de tal manera que permita el paso de los electrones a través de la misma, los espesores que debe tener la muestra oscilan entre 30 nm a 50 nm, siendo 100 nm el límite más alto para el espesor de la misma.

La muestra se coloca primero en una grilla, la cual se coloca a su vez en el porta muestras y este se introduce en el equipo TEM para poder analizar la muestra, se puede utilizar calor, corriente o carga durante el análisis de la muestra y de esta manera obtener los resultados que uno está buscando.

Figura 10.4 Detalle de preparación de la muestra y partes de un porta muestras.



Para analizar partículas, nanopartículas o muestras en polvo es necesario contar con un soporte para las mismas. Para esto utilizamos rejillas de un diámetro entre 2 y 3 mm y espesor de entre 5 a 30  $\mu\text{m}$ , las rejillas pueden ser de Cu, Ni, Au y Mo, y adoptan diferentes formas, pueden ser de tipo malla en donde el número de malla indica el espacio entre líneas de la cuadrícula, por ejemplo malla 100 significa que existen 100 líneas por pulgada cuadrada, el tamaño de malla varía en función de las necesidades de la muestra, en la Figura 10.5, se pueden observar diferentes tipos de rejillas utilizadas para el análisis por TEM.

Cuando la muestra está en suspensión se coloca una gota de la suspensión sobre la rejilla que contiene carbono amorfo perforado, se deja evaporar el solvente y una vez que esto ha ocurrido se coloca en el portamuestras. Si se parte de un sólido macrométrico se debe cortarlo, adelgazarlo y bombardearlo con iones hasta perforarlo de tal manera que se puedan obtener bordes delgados donde se puede realizar el análisis.

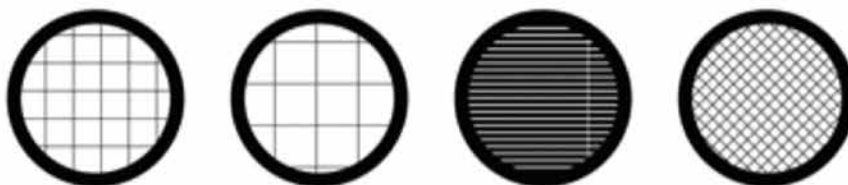


Figura 10.5 Rejillas de distinto tipo para el análisis de muestras en un TEM.

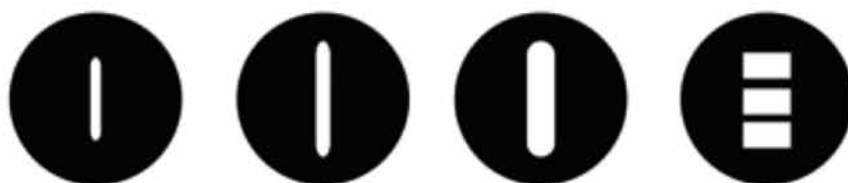
Rejilla de Malla Paralela



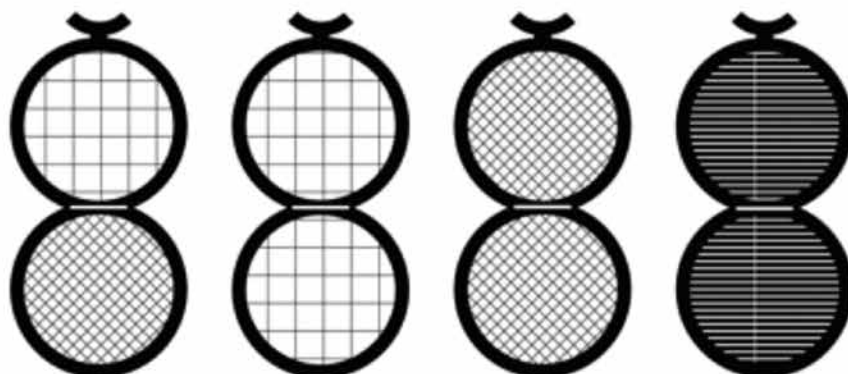
Rejilla de Malla Cuadrada



Rejillas de ranura



Rejillas plegables dobles



En algunos casos sobre la rejilla se coloca una película de carbón, que puede ser un lámina continua o una lámina que contiene orificios en su estructura, se utiliza carbón debido a su resistencia, estabilidad y buena conductividad.

## 10.4 REPRESENTACIÓN DE LA IMAGEN

Como ya se vio en un TEM, los electrones que inciden sobre una muestra producen una serie de interacciones, con la misma, los electrones que resultan de este impacto son recolectados para generar una imagen.

Dependiendo del tipo de la muestra y de la imagen que uno necesita se han desarrollado diferentes técnicas de análisis de imagen. Si bien en principio la toma de imágenes a groso modo resulta sencilla, es necesario un conocimiento de los principios de imagen para la obtención así como para la interpretación de la información que estas pueden proporcionar.

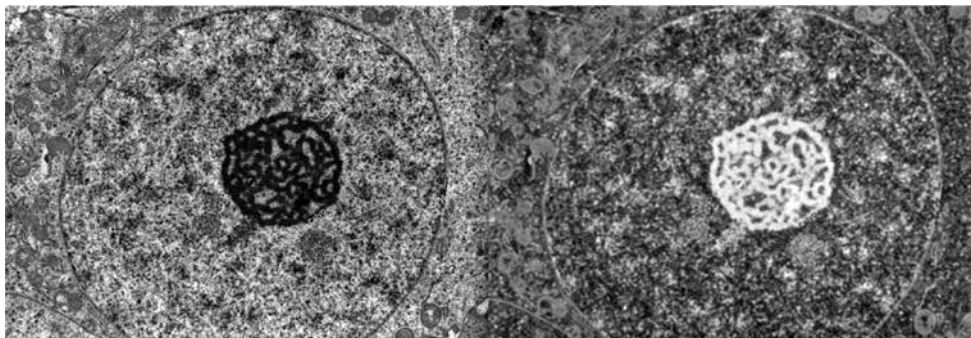
Uno de los factores que limita la resolución de un TEM son las aberraciones de tipo astigmático, esférica y cromática producidas por efecto de las lentes electromagnéticas consecuencia de su naturaleza misma y del modo de interactuar con los electrones presentes en el haz, las cuales no son perfectas.

Para reconocer los objetos dentro de una imagen debe existir suficiente contraste dentro de la misma, el ojo humano es incapaz de diferenciar objetos si el contraste se encuentra por debajo del 5% al 10%.

La lente objetivo y su apertura permite seleccionar uno o más *spots* de difracción para obtener una imagen. Si se selecciona la parte del difractograma que incluye los electrones que no han sido difractados, se obtendrá una imagen de campo claro y si no se la incluye se obtendrá una imagen de campo oscuro.

Por lo general las imágenes se obtienen en un TEM en el modo de campo claro (*bright-field BF*) o en el modo de campo oscuro (*dark-field*). En el modo campo claro la imagen se forma utilizando solo el haz directo de radiación pudiendo visualizar claras las zonas en las que no hay muestra mientras que los electrones difractados son excluidos mediante la apertura del lente objetivo.

Figura 10.6 Microscopía electrónica de transmisión de una célula.



Fuente: [https://www.news-medical.net/image-handler/ts/20180117052451/ri/673/picture/2018/1/TEM\\_-\\_full.jpg](https://www.news-medical.net/image-handler/ts/20180117052451/ri/673/picture/2018/1/TEM_-_full.jpg)

Las imágenes en campo oscuro son formadas a partir los rayos dispersados elásticamente y la apertura del objetivo que bloquea el haz directo y todos los demás electrones dispersados, en este modo se visualizará oscuras las zonas en las que no hay muestra.

## **10.5 APLICACIONES DE LA TÉCNICA**

Esta técnica se utiliza mucho en análisis de materiales y nanomateriales. En cualquier caso, las muestras deben ser de capas muy delgadas y capaces de soportar el alto vacío al interior del equipo. Para las muestras biológicas, el espesor máximo de la capa es de aproximadamente 1 micrómetro.

Es una herramienta apta para estudiar las propiedades a nanoescala de materiales cristalinos, permite obtener imágenes de átomos individuales y defectos de los cristales, además proporcionan información sobre las orientaciones, arreglos atómicos y estructuras de regiones estrechas de interés.

Las nanopartículas de SnO<sub>2</sub> tienen una estructura de cable planos y rectos en forma de nanocinturones de varias decenas de nanómetros de ancho. Estos nanocables son de particular interés en la fabricación de dispositivos y senso-

res a nanoescala, son materiales funcionales bien conocidos particularmente en dispositivos optoelectrónicos y sensores de gas. En este ejemplo, se ha empleado la TEM para realizar una caracterización detallada de la estructura del cristal. A partir de las imágenes TEM de alta resolución y la difracción electrónica de área seleccionada, se ha podido determinar la configuración cristalográfica de los nanocables de SnO<sub>2</sub> (Carlton & Ferreira, 2012).

Además de la alta resolución espacial de TEM que mejora los análisis morfológicos y estructurales de nanomateriales, se puede acoplar una amplia variedad de técnicas analíticas para diferentes aplicaciones; por ejemplo, los análisis químicos de la espectroscopia de pérdida de energía electrónica y la espectroscopia de rayos X de dispersión de energía pueden investigar cuantitativamente la estructura electrónica y la composición química de los nanomateriales.

La TEM húmeda se puede utilizar para determinar el tamaño de partícula, la dispersión, la agregación / aglomeración y el desplazamiento dinámico de nanomateriales en un entorno acuoso, permite también observar la resolución en alto contraste incluso a través de varios micrómetros de agua, sin agregar agentes de contraste y tintes (De Jonge & Ross, 2011).

TEM también se ha empleado para definir el grado de penetración de nanopartículas a través de diferentes tejidos, como las de TiO<sub>2</sub> a través de la piel para aplicaciones de protección solar.

## **CAPÍTULO XI. MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA**

La microscopía de fuerza atómica (*atomic force microscopy* AFM) es una técnica ampliamente utilizada en todos los campos de la ciencia e ingeniería debido a su habilidad para medir superficies con resolución sub-nanométrica. La AFM, permite obtener información de la superficie de una muestra (topografía). Además de su resolución superior con respecto a los microscopios ópticos, o comparado con un microscopio electrónico (SEM), provee un contraste topográfico superior. Permite visualizar todo tipo de materiales, duros o suaves, sintéticos o naturales, las muestras no necesitan ser eléctricamente conductoras, no es necesario un recubrimiento metálico de la muestra, tampoco es necesario una deshidratación de la muestra ya que las muestras pueden ser analizadas en su estado hidratado.

La AFM es casi una técnica invasiva ya que la fuerza de la sonda que está en contacto con la superficie del material puede causar deformaciones, afortunadamente estos inconvenientes han sido superadores por la aparición de varios métodos de barrido o de contacto de la sonda con el material. Con la AFM se pueden examinar muestras sólidas en atmósfera normal (aire) o sumergidas en un líquido. Recientemente se han desarrollado instrumentos que permiten el control de la temperatura de la muestra.

La AFM sirve para estudiar la topografía de las muestras, puede estudiar la morfología, las deformaciones mecánicas, aunque actualmente puede proporcionar información adicional a esta (Demetzos, 2016).

### **11.1 PRINCIPIO DE LA MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA**

En la AFM la superficie de una muestra es escaneada con un sonda que tiene una punta con una radio de alrededor de 5 nm y está ubicada en el extremo de un

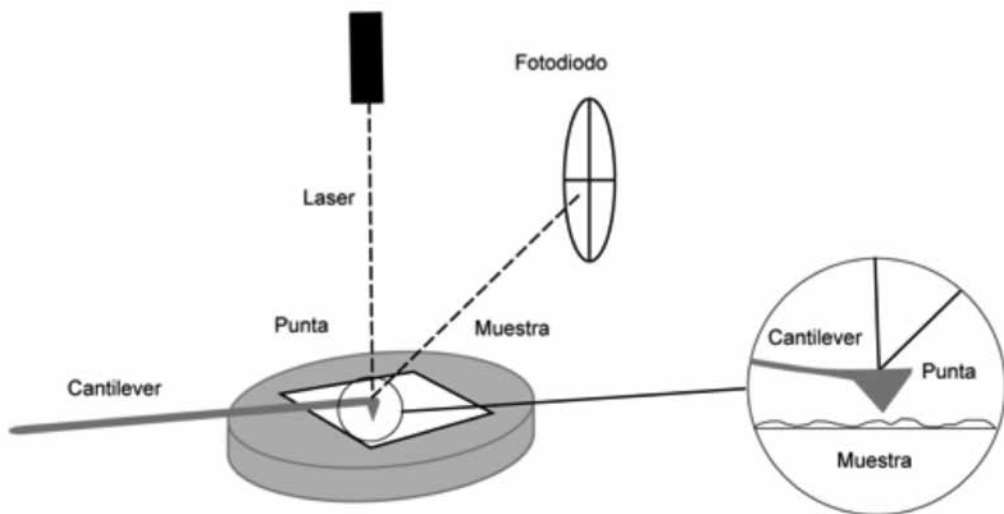
brazo que tiene una longitud de aproximadamente unos 100 nm de largo, la sonda es el corazón del instrumento ya que está en contacto directo con la muestra.

Esta técnica se utiliza para medir fuerzas atractivas o repulsivas entre la punta de la sonda de exploración y la superficie de la muestra, así como para adquirir imágenes de superficies a escala atómica.

Cuando la punta del AFM y la superficie de la muestra se colocan a unos pocos nanómetros entre sí, las fuerzas entre los átomos en la punta y en la muestra hacen que se desvíe. Luego se mide la cantidad de deflexión y se correlaciona con la fuerza. Las fuerzas generalmente medidas son: Van der Waals, fuerzas electrostáticas, magnéticas, capilares, Casimir y de solvatación.

Al acercar la punta a la superficie de la muestra, las fuerzas que actúan entre la punta y la superficie de la muestra hacen que el voladizo (tip) se doble y se desvíe a través de la superficie. Las fuerzas no se miden directamente, más bien, se calculan midiendo la deflexión del voladizo (*cantilever*). Si se conoce la rigidez del voladizo, entonces la fuerza se mide usando la ley de Hooke.

Figura 11.1 Microscopio de fuerza atómica.

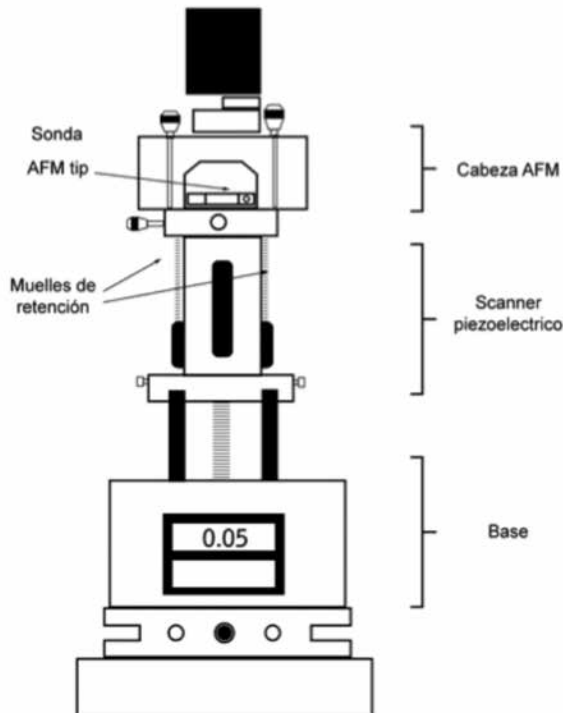


## 11.2 MICROSCOPIO DE FUERZA ATÓMICA

Un microscopio de fuerza atómica está constituido por una base, un escáner para el movimiento de la muestra y la cabeza del AFM donde se coloca el cantilever y la punta que va a estar en contacto con la muestra, además dispone de un fotodetector para rastrear la posición de la punta sobre la muestra.

La microscopía de fuerza atómica tiene dos funciones principales, la primera, proporcionar una imagen del espécimen y la segunda realizar medidas de fuerza. Se pueden tener dos tipos de equipos: uno en el que la muestra es montada en un escáner x-y-z moviéndose debajo de la sonda mientras la fuerza de esta permanece constante, (*sample-scanning*) y otro en el que la muestra permanece fija y el cantilever es el que se mueve a través de la superficie (*probe-scanning*) (Eaton y West, 2010).

Figura 11.2 Detalle de un microscopio de fuerza atómica.

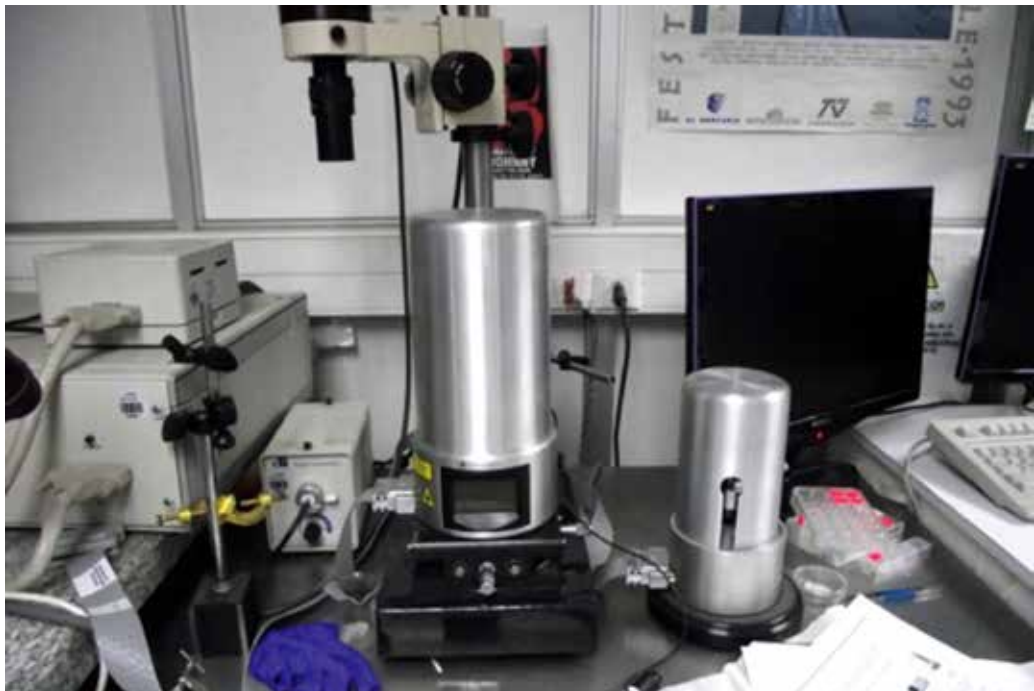


El campo de visión de la AFM, puede variar desde la escala atómica y molecular hasta tamaños mayores a los 125 nm. La AFM también puede examinar superficies rugosas debido a que su rango vertical puede alcanzar 8 - 10 nm (Braga & Ricci, 2004).

Mediante el uso de un microscopio de fuerza atómica podemos analizar materiales, como metales, semiconductores, cerámicos, minerales, polímeros, organismos biológicos como células, tejidos, y biomoléculas (proteínas, polisacáridos, ácidos nucleicos y lípidos).

La principal ventaja de la microscopía de fuerza atómica es su habilidad para escanear muestras no conductoras, permitiendo de esta manera el estudio de un amplio rango de muestras de interés científico y tecnológico, como polímeros, cristales moleculares y iónicos. Además la AFM puede operarse bajo todo tipo de condiciones ambientales, que incluyen aire, líquido, gas, vacío y temperaturas desde 5 K a 1000 K (Johnson & White, 2014).

Figura 11.3 Microscopio de fuerza atómica.

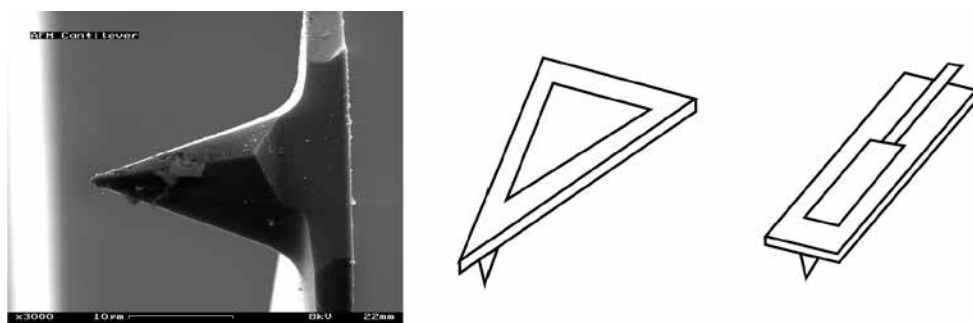




En la AFM la superficie de una muestra es escaneada con un sonda que tiene una punta con un radio de alrededor de 5 nm y que está ubicada en el extremo de un brazo que tiene una longitud de aproximadamente unos 100 nm de largo, la sonda es el corazón del instrumento ya que está en contacto directo con la muestra (Figura 11.4). El cantilever está fabricado de silicio (S) o nitruro de silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) y puede tener un diseño en V o un brazo único.

Para seguir la trayectoria así como la deflexión del cantilever, un rayo laser es enfocado en la parte posterior de este y el haz reflejado es detectado por un fotodetector (Kunio, Takeyasu, & Takeyasu, 2014).

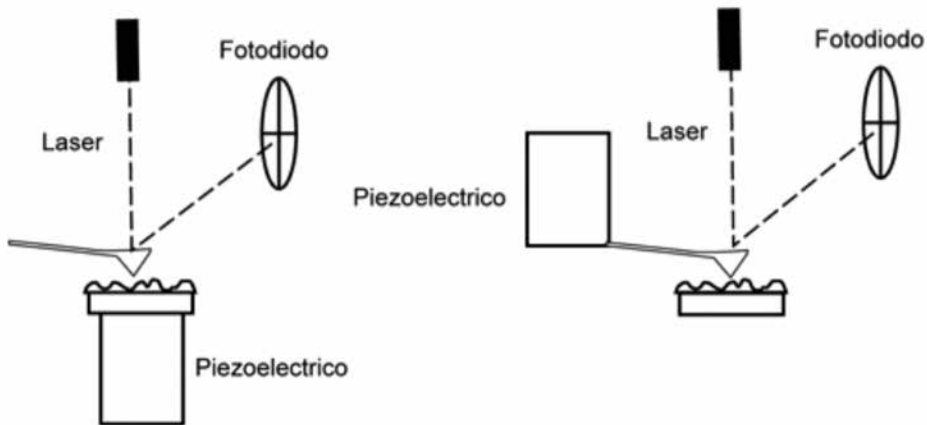
Figura 11.4 Diseño del cantilever utilizado en un microscopio de fuerza atómica.



Fuente: (Kunio, Takeyasu, & Takeyasu, 2014).

El microscopio de fuerza atómica es un instrumento que nos permite generar imágenes superficiales de las muestras con resolución nanométrica, tiene aplicación en las ciencias de materiales de biología, ya que se puede analizar las muestras tanto en aire como en líquido. Aunque es un microscopio no funciona ni con luz, ni con un haz de electrones, sino palpando la muestra como si fuera un tocadiscos.

Figura 11.5 Modos de escaneo de muestra y de cantilever.



Un microscopio de fuerza atómico se puede operar en dos modos, en modo de imagen o topográfico y espectroscopia (espectroscopia de fuerza). En el primer modo, una punta se escanea a lo largo de una superficie, produciendo imágenes tridimensionales de la superficie u otras propiedades dinámicas, como fricción, elasticidad, adhesión, propiedades magnéticas, etc. En contraste, las medidas del modo de espectroscopia de fuerza de interacción en función de la distancia punta-muestra. Este modo permite estudiar interacciones inter e intra moleculares (Johnson & White, 2014).

Las imágenes son formadas a través de los registros de las fuerzas de interacción entre la sonda y la superficie a medida que el cantilever escanea sobre la muestra.

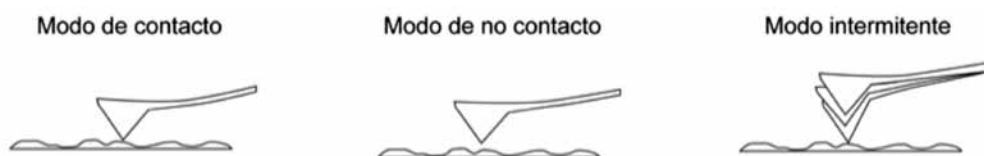
En la figura 11.2, se puede observar el detalle de las partes de un microscopio electrónico de barrido. La parte central de un microscopio de fuerza atómica es la sonda o punta, colocada en un brazo o cantilever la cual está en contacto con la superficie y proporciona información topográfica de la superficie de la muestra.

Varios factores ambientales pueden alterar drásticamente los resultados obtenidos con un AFM, estos incluyen, la presencia de vibraciones ya sean acústicas o mecánicas.

## **11.2.1 Modos de operación**

Existen tres principales métodos de operación de un MFA, modo de contacto, modo de no contacto y el modo intermitente más conocido en inglés como tapping mode (Figura 11.6).

Figura 11.6 Modos de operación de un microscopio de fuerza atómica.



### **11.2.1.1 Modo de contacto**

En este modo de funcionamiento la sonda (punta) está siempre en contacto con la superficie de la muestra durante el barrido. Es el modo más rápido de todos los modos topográficos. El cantilever usado para el modo de contacto tiene constantes de fuerza que son típicamente mucho menores que  $1 \text{ Nm}^{-1}$  y son fabricados de silicio (Si) o nitruro de silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). Si bien el modo de contacto permite la visualización de la superficie con resolución molecular y atómica, siendo útil para la caracterización superficies de metales y películas delgadas, puede ocasionar daño a la superficie.

### **11.2.1.2 Modo de no contacto**

En el modo de no contacto la sonda escanea la muestra sin ningún contacto y solos las fuerzas intermoleculares entre la sonda y la muestra pueden ser detecta-

das. La ventaja del modo de no contacto es que no daña la muestra, pero no es útil para materiales que tienen muchos cambios de altura en la superficie.

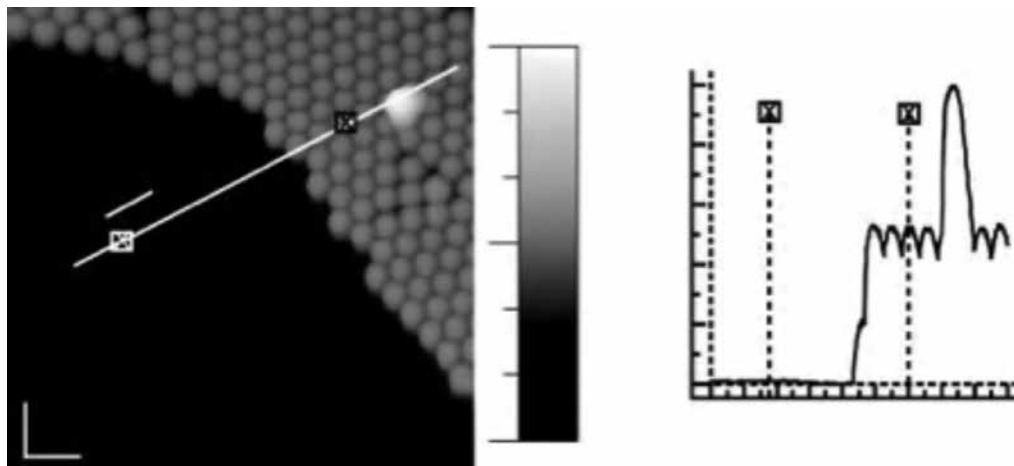
### **11.2.1.3 Modo de contacto intermitente**

En este modo la sonda oscila de manera intermitente sobre la muestra que se está analizando, el cantilever es usualmente fabricado de silicio y tiene constantes de fuerza mayores a  $10 \text{ N m}^{-1}$ . Este modo proporciona una alta resolución, permite visualizar superficies suaves, frágiles y adhesivas sin riesgo de dañar la muestra que está analizando y la resolución de la imagen es lo suficientemente alta, por lo que generalmente es utilizado para materiales biológicos. El desarrollo de técnicas como el modo tapping, hace posible generar imágenes superficiales incluso de muestras biológicas.

## **11.3 REPRESENTACIÓN DE LA IMAGEN**

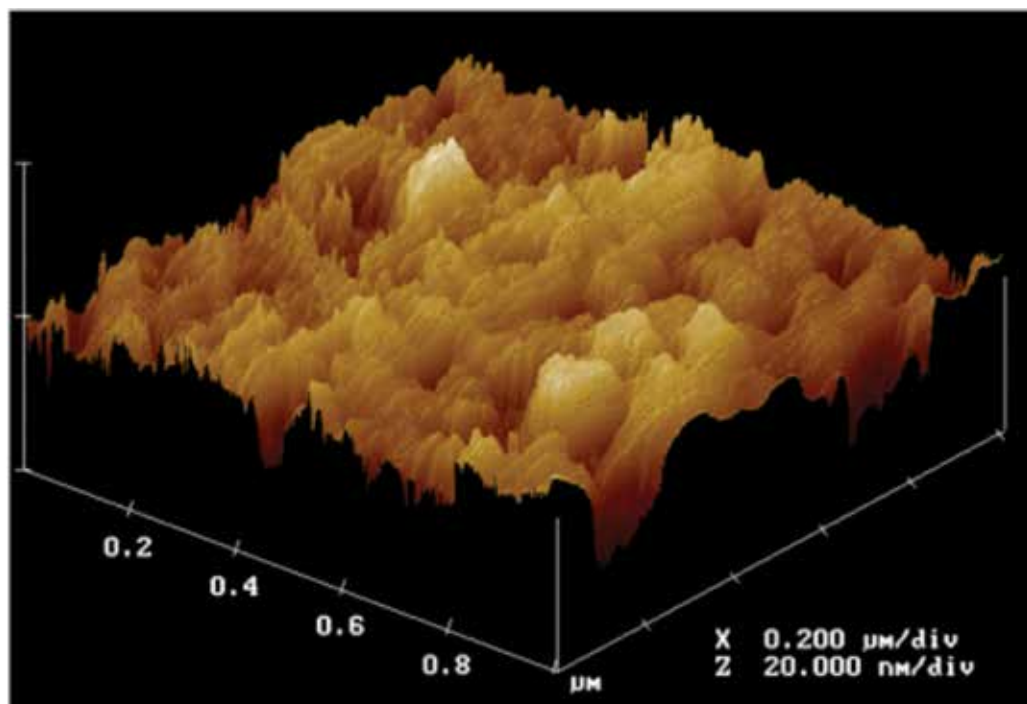
La característica más destacada de un microscopio de fuerza atómica es su capacidad para producir imágenes tridimensionales de alta resolución de una superficie. El método más común de representación de una imagen consiste en utilizar una escala de grises, en el que cada tono de gris corresponde a una altura específica. Si bien dicha representación puede ser intuitiva, no proporciona una medición visual directa de alturas y distancias. Para cuantificar distancias y alturas en el plano, se dibuja una línea de perfil en el mapa de color, lo que da una representación bidimensional simple.

Figura 11.7 Modo de representación de una imagen de un microscopio de fuerza atómica.



Fuente: (Bar, 2012)

Figura 11.8 Microscopia de fuerza atómica.



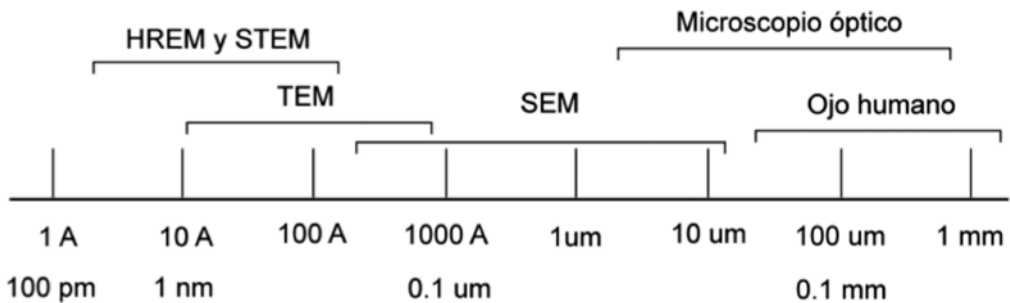
Una representación más intuitiva de la imagen es trazarla de modo tridimensional a modo de un programa de 3D, se puede aplicar un degradado de coloración, manejar sombras, modificar el ángulo de iluminación de imagen, la reflectividad de la superficie y la cantidad de luz ambiental, o cambiar la vista de perspectiva de la imagen.

Es necesario tener precaución en la representación tridimensional ya que las dimensiones pueden distorsionarse debido a la proyección de la imagen.

Al igual que un programa de diseño gráfico existen muchos filtros que se pueden aplicar a la imagen AFM. Si la imagen se encuentra en formato RAW, los datos deben ser procesados para reducir el ruido de alta frecuencia o mejorar los bordes de los objetos (Bar, 2012).

Comparado con la microscopía electrónica de transmisión, al ser la AFM una técnica tridimensional ofrece mayor información que un perfil 2D disponible de una sección transversal de una muestra obtenido por TEM (Braga & Ricci, 2004).

Figura 11.9 Rangos de trabajo para varias técnicas de visualización de sólidos.



## **11.4 APLICACIONES DE LA TÉCNICA**

Al igual que las técnicas SEM y TEM, AFM se puede utilizar para investigar el tamaño, la forma, la estructura, la sorción, la dispersión y la agregación de nanomateriales. El uso de esta herramienta es de importancia en la investigación y el desarrollo fundamental y práctico de una variedad de aplicaciones. La AFM se puede utilizar para explorar las nanoestructuras, propiedades y superficies. Por ejemplo, las características estructurales de los materiales cuando se ha realizado modificaciones de la superficie pueden evaluarse fácilmente con esta técnica mediante cuantificación de los valores de la rugosidad de la superficie y el área de la superficie cuadrática media.

Los materiales pueden ser analizados en diferentes estados físicos como en medios líquidos, al vacío y a bajas temperaturas. Esta técnica no solo se utiliza como una herramienta de caracterización para obtener mapas de fuerza y topográficos de superficies (en particular superficies de detección), sino que también es capaz de funcionar como un sensor de corriente, químico, físico y biológico. La AFM está ganando importancia debido a su capacidad para obtener imágenes de biomateriales sin causar daños apreciables a las superficies.

Además de sondear los tamaños y formas de los nanomateriales en condiciones fisiológicas, AFM es capaz de caracterizar la dinámica entre nanomateriales en situaciones biológicas, como observar la interacción de nanomateriales con bicapas lipídicas soportadas en tiempo real, lo que no se puede lograr con técnicas actuales (Patri, Dobrovolskaia, Stern, & McNeil, 2019).

AFM se puede combinar con XRD, SEM o TEM para obtener datos complementarios para caracterizar películas de nanopartículas de diferentes metales como la Ag, Fe o en aleaciones de acero, o a su vez, para estudiar la corrosión de estos.

Se ha utilizado AFM para estudiar una malla de nanocables de plata que la han utilizado como fotoelectrodo en células solares. Los nanocables de plata preparados se han mezclado con ZnO, que actúa como una capa de extracción de electrones en la célula solar. La microestructura y topografía de los nanocables de plata desarrollados a diversas concentraciones, se observaron con AFM. La técnica permitió conocer que hay una mejor aglomeración de nanocables en el producto preparado a una mayor concentración en comparación con una menor concentración. A baja concentración, los nanocables se distribuyen con menor aglomeración (Alami, Rajab, & Aokal, 2017).

## **CAPÍTULO XII. TERMOGRAVIMETRÍA**

Termogravimetría (Termogravimetry - TG) o análisis termogravimétrico (Thermogravimetry analysis - TGA).- es una técnica que mide la variación de masa de una muestra en función del tiempo o temperatura en una atmósfera de gas inerte o reactivo mientras la muestra se somete a un programa controlado de temperatura (Brown, 1988; Che & Védrine, 2012; Gabbott, 2008b).

El programa de temperatura que se seleccione va a depender de la información que se pretenda obtener de la muestra analizada (Gabbott, 2008a). El rango de temperatura a ser utilizado va desde temperatura ambiente hasta 1000°C o más alta. Los resultados de una termogravimetría se muestran como una curva en la que la masa o el porcentaje de masa se grafican en función de la temperatura o del tiempo.

La termogravimetría se utiliza para determinar la composición de un material y predecir su estabilidad térmica, se puede estudiar una propiedad o cambios en una propiedad de un material metálico, cerámico, polimérico, etc., por ejemplo, absorción, adsorción, desorción, vaporización, sublimación, descomposición, oxidación y reducción, además de evaluar la pérdida de productos volátiles o gaseosos durante el calentamiento (Hatakeyama & Liu, 1998; Sravanthi, Ravi, Rachvendra, & Sabu, 2017).

### **12.1 PRINCIPIO DE LA TERMOGRAVIMETRÍA**

Unos pocos miligramos de muestra son colocadas en un crisol de muestra, por lo general de porcelana o platino el cual está suspendido de una balanza de alta precisión. El platillo es introducido en un horno, en donde es sometido a una determinada velocidad de calentamiento, el cambio de masa es monitoreado en función de la temperatura en el modo de barrido o como función del tiempo en



el modo isotérmico en el que se mantiene una temperatura constante. Un gas de purga controla el entorno de la muestra, este gas puede ser inerte o reactivo Ar, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, el cual fluye sobre la muestra y sale por un escape (Cintil et al., 2017; Hatakeyama & Liu, 1998).

La elección del programa de temperatura dependerá del tipo de información que se requiere conocer de la muestra.

La atmósfera utilizada en el análisis también se puede seleccionar, puede ser reactiva, oxidante o inerte. La atmósfera utilizada por lo general puede ser de hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, argón o dióxido de carbono. Se pueden realizar cambios en la atmósfera durante el análisis (Gabbott, 2008a).

Se coloca una muestra en un horno y se monitorea su cambio de masa mediante una termobalanza. Las curvas termogravimétricas son graficadas como cambio de masa expresado en porcentaje versus la temperatura (en el modo barrido de temperatura) o tiempo (en el modo isotérmico) (Johnson & White, 2014; Leng, 2013).

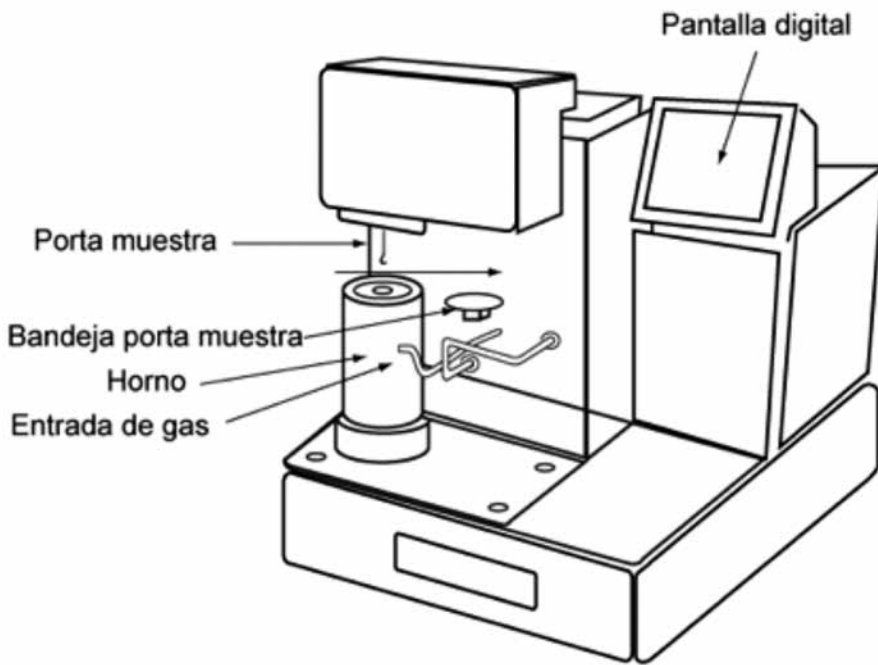
Los modos más comunes en que se realiza el análisis termogravimétrico son el dinámico y el estático o isotérmico. En el modo dinámico, la temperatura incrementa continuamente a una velocidad de calentamiento específica mientras que en el modo estático, la muestra es mantenida a una temperatura constante por un intervalo de tiempo, registrándose el cambio de masa que ocurra durante ese periodo de tiempo (Sravanthi et al., 2017).

La muestra se calienta a una velocidad constante (medición dinámica) o se mantiene a una temperatura constante (medición isotérmica).

## **12.2 TERMOGRAVÍMETRO**

La forma general de un equipo de análisis termogravimétrico consiste en la muestra colocada en pequeño crisol inerte, el cual está conectado a una microbalanza con un horno colocado alrededor de la muestra (Figura 12.1).

Figura 12.1 Equipo para análisis termogravimétrico.

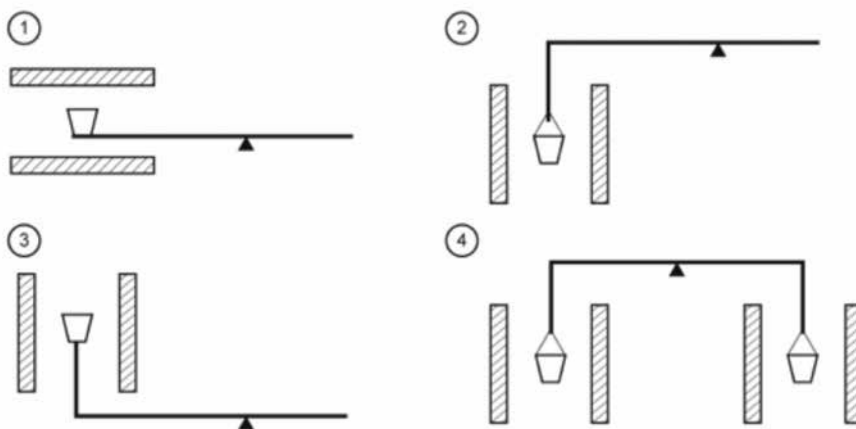


Las curvas termogravimétricas son registradas mediante una termobalanza, del cual, esta es componente principal de un equipo de análisis termogravimétrico, una termobalanza está constituida por una microbalanza electrónica, un horno, un programador de temperatura, un controlador de la atmósfera y un instrumento para registrar la salida de estos equipos.

Dependiendo de la resolución que proporcione la balanza se pueden clasificar en balanza semimicro (10 g), micro (1 g) o ultramicro (0,1 g). La resolución de la balanza es importante en particular cuando se miden materiales no homogéneos en los que unos pocos miligramos no son representativos del material.

En cuanto a su diseño, existen varios diseños de microbalanza como se pueden apreciar en la figura 12.2.

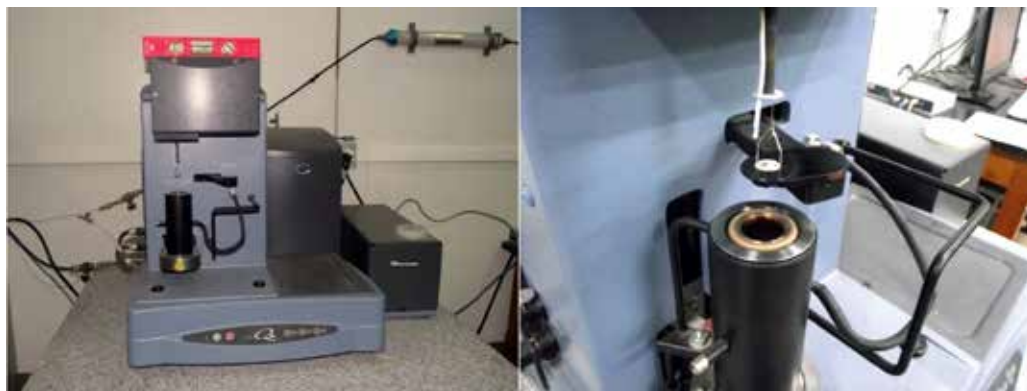
Figura 12.2 Distintos tipos de configuraciones de microbalanza:  
1) horizontal, 2) suspendido, 3) carga superior y con referencia.



El horno puede estar posicionado de varias maneras respecto a la balanza: arriba, debajo o alrededor del brazo de la balanza. En función de la temperatura que se requiere utilizan una aleación de níquel-cromo si se requiere trabajar alrededor de 1100°C o de una aleación platino-rodio si se requiere trabajar hasta 1600°C.

La muestra que es sujeto de análisis se coloca en el portamuestras llamado también crisol el cual se une al brazo de pesaje de la microbalanza. Los crisoles varían en cuanto a su forma, tamaño y material. Los materiales empleados para fabricar crisoles son el aluminio, el platino y el cuarzo, aunque en ocasiones se puede utilizar también acero inoxidable y grafito, el material empleado depende del rango de temperatura utilizado para el análisis y es recomendable que posea al menos 100°C de estabilidad térmica mayor respecto a las condiciones experimentales.

Figura 12.3 Detalle de la microbalanza y horno en un equipo para análisis termogravimétrico.



La atmósfera utilizada en el análisis también se puede seleccionar, esta puede ser reactiva, oxidante o inerte. La atmósfera utilizada puede ser de hidrógeno ( $H_2$ ), oxígeno ( $O_2$ ), nitrógeno ( $N_2$ ), argón ( $Ar$ ) o dióxido de carbono ( $CO_2$ ). El gas fluye sobre la muestra y abandona la cámara de cocción por la sección de purga, se puede además realizar cambios en la atmósfera durante el análisis (Cintil et al., 2017).

Las atmósferas inertes como argón o nitrógeno permiten evaluar la estabilidad térmica de los materiales, es decir el efecto que tiene la temperatura sobre la masa del material. Las atmósferas reactivas, aire u oxígeno permiten evaluar la estabilidad termo-oxidativa de los materiales, no solo por efectos de la temperatura.

Un equipo de análisis termogravimétrico puede ser acoplado a un espectrómetro de masas, espectrómetro infrarrojo, cromatógrafo de gases de tal manera que los productos gaseosos pueden ser identificados con ayuda de estos equipos.

La limpieza del tubo de horno luego de un análisis es importante para eliminar posibles restos de materia orgánica que pudo quedar o que se hayan condensado en un análisis previo. Se realiza con el horno abierto calentandolo hasta los  $900^\circ C$ , algunos equipos de TGA ya traen incorporada esta función en el software de manejo. Es incluso recomendable tener dos tubos de horno que permitan realizar corridas nuevas con tubo de horno limpio mientras se dé el mantenimiento al

otro tubo. Si no se realiza mantenimiento al tubo de horno, se verán afectados los resultados de los futuros análisis.

### **12.3 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA**

Existen varias consideraciones que se deben tomar en cuenta para el análisis de una muestra determinada, por ejemplo uno de los más básicos es que la muestra debe ser representativa del material a analizar, por otra parte, la cantidad de material debe ser adecuado para la precisión requerida y se debe tener cuidado en no contaminar la muestra en el proceso de preparación.

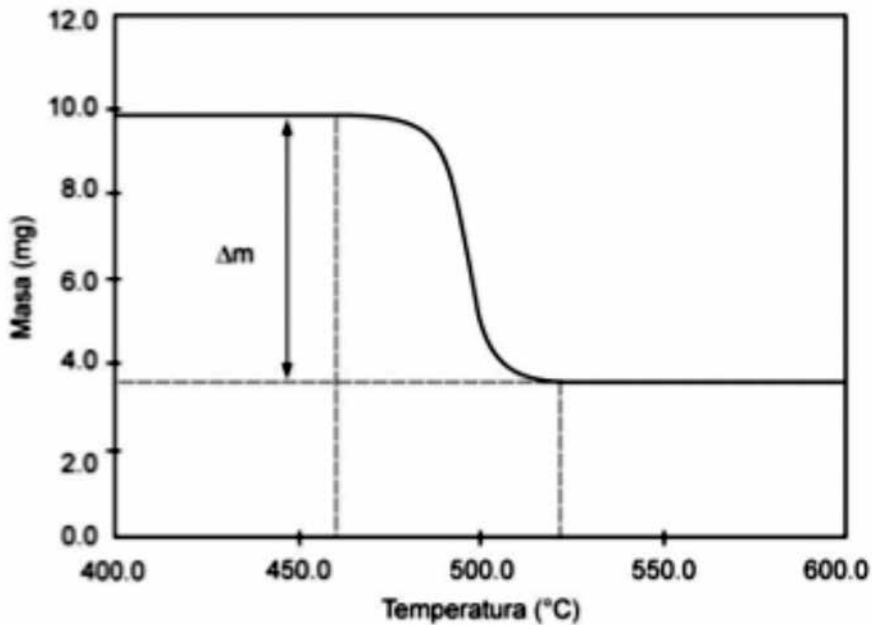
Una pequeña cantidad de muestra, entre 10 y 100 mg es utilizada, si es posible se debe cubrir la base del crisol porta muestra con el material a ser analizado. Para mejores resultados se deben analizar varias réplicas de la muestra y usar aproximadamente el mismo peso durante cada experimento, esto asegurará la reproducibilidad. Muchos trozos pequeños de muestra son mejores que un trozo grande, por tanto, se debe reducir el tamaño del material por trituración o molienda si es posible. Es mejor tener una gran superficie expuesta a la purga de muestra (Chen, 2016).

### **12.4 TERMOGRAMA**

Los resultados de un análisis termogravimétrico se muestran como una curva termogravimétrica que consiste en un gráfico del cambio de masa o el porcentaje de masa en función de la temperatura o el tiempo, la curva termogravimétrica proporciona información acerca de los cambios en la composición de la muestra, la estabilidad térmica y los parámetros cinéticos (Cintil et al., 2017).

Los resultados de una termogravimetría se muestran como una curva en la que la masa o el porcentaje de masa se grafican en función de la temperatura (modo dinámico) o del tiempo (modo isotérmico).

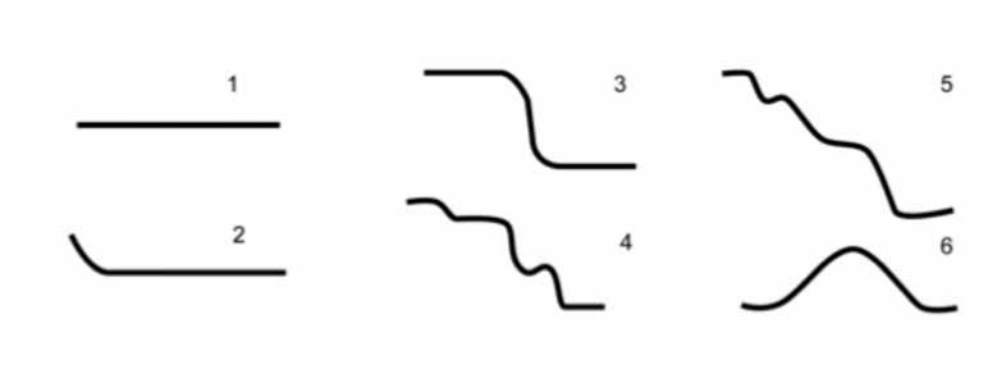
Figura 12.4 Detalle de una curva termogravimétrica donde se aprecia la pérdida de masa a medida que se incrementa la temperatura.



La curva termogravimétrica de la Figura 12.4, muestra una pérdida de masa ( $\Delta m$ ) en el intervalo de temperatura de 460 a 520°C aproximadamente.

Las curvas termogravimétricas se pueden clasificar en siete tipos de acuerdo a su forma (Figura 12.5) (Srivanthi et al., 2017), las posibles interpretaciones para los distintos tipos son, la forma 1 no muestra un cambio en la masa en todo el intervalo de temperatura utilizado para el análisis, lo que puede indicar que la estabilidad térmica de la muestra es más alta que el rango de temperatura utilizado. La forma 2 muestra una pérdida de masa seguida por una línea que no muestra cambios adicionales, este comportamiento es observado en procesos de secado, por ejemplo, la forma 3 muestra solo una pérdida de masa.

Figura 12.5 Tipos de curvas termogravimétricas.

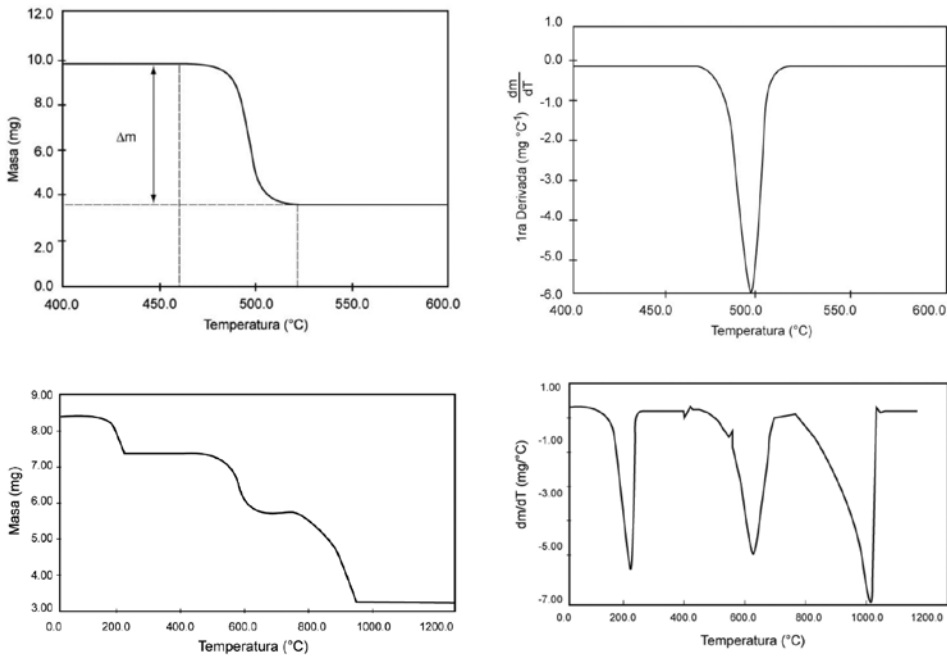


Los datos de salida pueden ser diferenciados electrónicamente o manualmente con respecto a la temperatura ( $dm/dT$ ) o el tiempo ( $dm/dt$ ) para dar curva diferencial termogravimétrica (Diferential termogravimetry o Derivative Thermogravimetry - DTG), esta representación muestra entonces la velocidad a la que cambia la masa o la velocidad de pérdida de masa respecto a la temperatura o el tiempo (Leng, 2013). El área bajo la curva DTG es proporcional a la pérdida de masa, esto permite comparar pérdidas de masa relativas o comparar la pérdida de masa entre dos o más muestras (Haines, 2002).

El registro de un análisis termogravimétrico es una curva sigmoideal que representa la pérdida de masa en función de la temperatura, conocida como curva termogravimétrica o TG, si a esa curva realizamos una derivada de primer orden tenemos una curva DTG, en forma de campana que nos da información de la velocidad de descomposición de la masa en función de la temperatura.

El DTG no contiene nueva información pero permite identificar claramente las temperaturas a las que la pérdida de masa es máxima.

Figura 12.6 Curvas termogravimétricas y su correspondiente curva diferencial termogravimétrica.



## 12.5 APLICACIONES DE LA TÉCNICA

TGA proporciona información sobre la masa y composición de los estabilizadores. Con esta técnica, se pueden caracterizar muchos nanomateriales que se deseen estudiar los cambios de masa y la pérdida de componentes con diferente temperatura de degradación.

Algunos estudios utilizaron  $\mu$ -TGA para identificar la presencia y cantidad de recubrimiento de ligando unido a la superficie en nanopartículas de Au. Sus resultados demostraron que la técnica antes mencionada es válida para determinar cuantitativamente los recubrimientos de nanopartículas. También se puede adquirir información sobre la pureza y los datos de composición de las nanopartículas. Normalmente se puede calcular la cobertura de la superficie de partículas



inorgánicas con ligandos combustibles si se conocen bien el tamaño de partícula y los pesos moleculares de los ligandos.

Una de las limitaciones de la técnica incluyen el hecho de que los compuestos no volátiles como  $\text{Li}_2\text{O}$  no pueden detectarse. Pero para solucionar estos inconvenientes TGA se puede adaptar a otras técnicas como espectroscopia de masas, espectroscopia infrarrojo con transformada de Fourier, difracción de rayos X, espectroscopia de fotoelectrones de rayos X y cromatografía de gases, de esta manera complementar los datos obtenidos en TGA. Además, la cuantificación del contenido de ciertos grupos y compuestos basados en TGA solo es precisa si sus pérdidas de peso se producen a distintas temperaturas.

Es bien sabido que la determinación de la estabilidad térmica en atmósfera modificada sirve en la industria de los polímeros. El estudio de un perfil de degradación térmica obtenido para compuestos poliméricos en la predicción del mecanismo de descomposición térmica es otro caso aplicativo.

Estudios han determinado la pureza de las nanopartículas y la medición de la cantidad de revestimientos superficiales, por ejemplo, la aplicación de TGA a microescala, se ha usado para evaluar la pureza y composición de los nanotubos de carbono identificando la temperatura de oxidación y la masa residual que queda después de que se completa la descomposición del carbono. Los resultados han indicado que los nanotubos de carbono con alto contenido de metales corresponden a una muestra impura ya que presentan una gran masa residual que queda después de la descomposición completa (Loganathan, Valapa, Mishra, Pugazhenth, & Thomas, 2017).

Otras aplicaciones importantes son la evaluación de la carga de fármacos o fracciones funcionales, mediciones de adsorción de gas, la determinación de la fuerza relativa de catalizadores o la predicción de la cinética de degradación térmica de nanocompuestos de polímeros.

## **CAPÍTULO XIII.**

### **CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO**

La calorimetría diferencial de barrido (Differential scanning calorimetry - DSC) es la técnica más empleada de las técnicas de análisis térmico, principalmente por su rapidez, simplicidad y disponibilidad.

La calorimetría diferencial de barrido es un método calorimétrico que mide la diferencia de flujo de calor entre una sustancia de interés y un material de referencia (diferencial) en función de la temperatura (barrido) mientras la sustancia y la referencia se someten a un programa de temperatura controlado (Johnson & White, 2014; J. Menczel et al., 2009).

El término diferencial tiene relación con el hecho que al utilizar una referencia se utilizan dos sensores de medición idénticos, uno para la muestra sujeta de análisis y el otro para la referencia, por tanto la señal de salida depende de la diferencia de respuesta de los dos sensores (Haines, 2002).

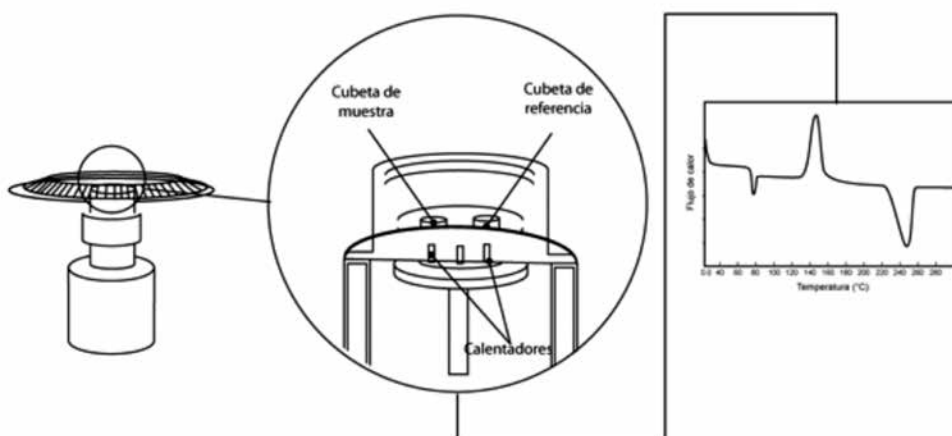
La calorimetría diferencial de barrido sirve para determinar el flujo de calor dentro o fuera de la muestra, cambios de fase, la cristalinidad, punto de fusión, reacciones sólido-sólido, polimorfismo, temperatura de transición vítrea, reacciones de entrecruzamiento, estabilidad oxidativa, comportamiento de descomposición, determinación de pureza, calor específico, entre otras propiedades (Cintil et al., 2017).

El DSC, es utilizado para denotar la técnica: calorimetría diferencial de barrido y el instrumento que realiza la medición: calorímetro diferencial de barrido (J. Menczel et al., 2009).

### 13.1 PRINCIPIO DE LA CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

En la calorimetría diferencial de barrido, una muestra es colocada dentro de un crisol, el cual es colocado dentro de una celda de medición (horno) junto con un platillo de referencia, el cual está normalmente vacío, se aplica un programa de temperatura controlada que puede ser calentamiento o enfriamiento a temperatura constante (Cintil et al., 2017), al igual que en el análisis termogravimétrico se puede utilizar una atmósfera de gas inerte. El equipo mide la diferencia en el flujo de calor entre la muestra y la referencia, por tanto la DSC constituye un método en el cual se mide la diferencia de energía.

Figura 13.1 Principio del análisis por calorimetría diferencial de barrido.



La aplicación de la calorimetría diferencial de barrido cubre las áreas de química orgánica e inorgánica, permite por ejemplo la determinación del calor de fusión, calor de cristalización, calor de reacción, la determinación de la temperatura de transición vítrea, la determinación de pureza, entre otras determinaciones (Höhne, Hemminger, & Flammersheim, 2003).

### 13.2 CALORÍMETRO DIFERENCIAL DE BARRIDO

Un calorímetro diferencial de barrido está constituido por un sistema de horno-instrumentación de medición, sistema de control de calentamiento-enfriamiento, control de gases de purga y sistema de procesamiento de datos e información.

Figura 13.2 Detalle de un equipo para análisis por calorimetría diferencial de barrido.

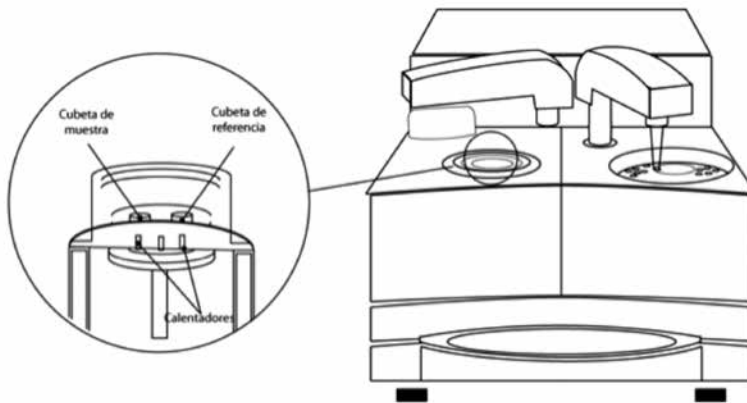


Figura 13.3 Equipo para análisis por calorimetría diferencial de barrido.



Los platillos son a menudo hechos de aluminio, oro, acero inoxidable o vidrio. Es necesario colocar la muestra de tal manera que se cree una capa uniforme en la parte inferior del platillo. Se cierra herméticamente y luego se pesa nuevamente. Cuando la muestra y la referencia están dentro del equipo, una purga de gas es aplicada. Como gas de purga se puede utilizar Helio o nitrógeno, aunque en ocasiones se puede emplear aire u oxígeno para estudiar procesos de oxidación (Obey, Lakshmanan, & Sabu, 2017).

Las celdas de DSC deben purgarse constantemente con un gas de alta pureza para eliminar la humedad de la muestra, garantizar que exista una atmósfera constante alrededor de la muestra y además, ayudar a transferir el calor a la bandeja de muestras. Por lo general se utiliza un gas inerte como nitrógeno o helio, aunque se puede utilizar el oxígeno, aire u otro gas reactivo si el objetivo del análisis es estudiar el comportamiento en esa atmósfera (J. Menczel et al., 2009).

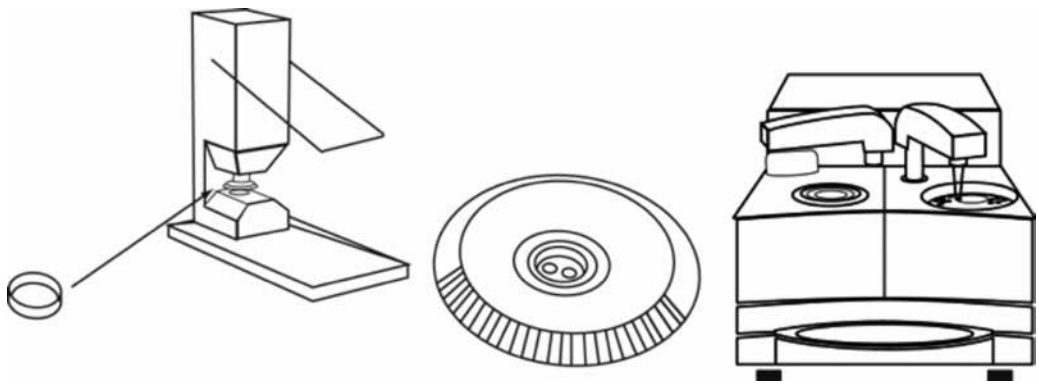
La calibración de la línea base se realiza sin los platillos en el equipo, la calibración de flujo de calor se realiza fundiendo una cantidad conocida de un material con un calor de fusión conocido.

### **13.3 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA**

Existen varios crisoles o platillos en donde se coloca la muestra. Las muestras son encapsuladas en un platillo de metal de alta pureza que puede ser de aluminio, platino, oro, plata, cobre o acero inoxidable. La muestra se coloca en el interior del crisol o platillo, luego se coloca una tapa en la parte superior y mediante un dispositivo se tapa la muestra. Ya que en este caso el gas de purga no tiene un acceso directo si se requiere un acceso, es necesario que las tapas sean perforadas.

Existen platillos herméticos que son capaces de soportar presiones desde 0,2 MPa hasta 20 MPa o alta presión que son elaborados de acero inoxidable grueso. Como la mayoría de equipos, los DSC también poseen muestreadores automáticos, que permiten analizar hasta 64 muestras, lo que permite automatizar los análisis.

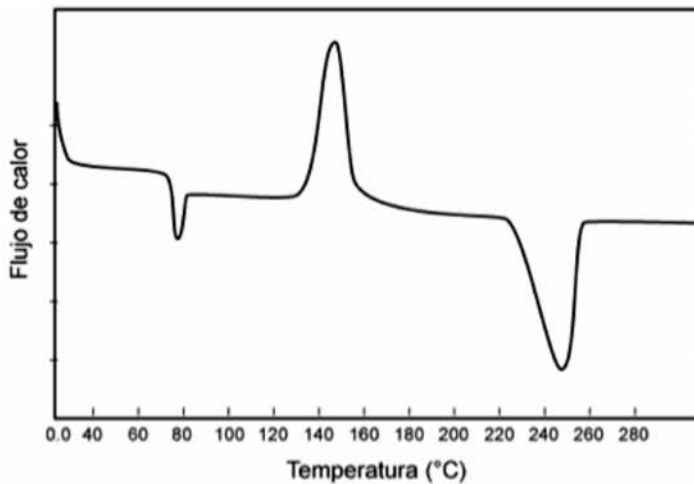
Figura 13.4 Equipo para preparación de muestras para análisis por calorimetría diferencial de barrido.



### 13.4 TERMOGRAMA CALORIMÉTRICO DSC

Una curva de calorimetría diferencial de barrido es un gráfico del flujo de calor (W) versus la temperatura (°C) (Gabbott, 2008b; Leng, 2013; J. Menczel et al., 2009).

Figura 13.4 Equipo para preparación de muestras para análisis por calorimetría diferencial de barrido.



El registro de un DSC mide variaciones de capacidad calorífica, existen dos cambios de transiciones: las exotérmicas, cuando el sistema desprende calor al ambiente o las endotérmicas, cuando el sistema absorbe calor del ambiente.

Las transiciones endotérmicas se presentan en dirección positiva al eje de ordenadas, las transiciones exotérmicas, por otra parte, se presentan en dirección negativa al eje de ordenadas.

Existen distintos tipos de transiciones, de primer orden, transiciones de equilibrio que implican calores latentes, en el barrido de calentamiento se pueden encontrar transiciones de segundo orden (Véase el termograma calorimétrico) (Speyer, 1994).

### **13.5 APLICACIONES DE LA TÉCNICA**

La DSC es una técnica que se utiliza para estudiar transiciones de fase o procesos térmicos como fusión o reacciones químicas.

Entre varias técnicas analíticas, la DSC se ha utilizado para cuantificar una fase amorfa o cristalina en nanosólidos. Se ha estudiado la cinética de cristalización de una aleación de un metal amorfo formada por hierro, silicio y boro utilizando DSC y comparando las curvas según se varíen los parámetros (velocidad de enfriamiento, variación de las proporciones de los precursores por ejemplo). Los nanocristales formados durante el enfriamiento en este proceso determinan las propiedades como la flexibilidad y transparencia del producto y la utilidad del material para aplicaciones eléctricas. La relación entre la temperatura de cristalización y la velocidad de calentamiento proporciona información sobre la energía de activación del proceso de cristalización. Cuanto más pequeños sean los nanocristales formados el material se vuelve más flexible y menos quebradizo. La endotermia de transición vítrea, la exotermia de cristalización y la endotermia de fusión son los parámetros principales de un material amorfo o cristalino que se evalúan durante el uso de DSC (Ebert et al., 2017).

La cuantificación y la distribución del tamaño de nanoporos presentes en materiales porosos es otra aplicación importante cuando se va a hacer uso de estos materiales para retener por adsorción compuestos de interés (moléculas diana). Los parámetros pueden determinarse mediante la técnica conocida como termoporosimetría

DSC. La medición de la distribución de tamaño de poro se realiza saturando una muestra con agua y midiéndola en el DSC usando un programa de calentamiento con un incremento de temperatura escalonado.

La técnica DSC podría usarse para mediciones de estabilidad. Por ejemplo, el análisis térmico de las nanopartículas de lípidos sólidos por DSC brinda información importante acerca del comportamiento de cristalización, el tiempo de las transiciones polimórficas, la fusión, la entalpía y el porcentaje de cristalinidad de las dispersiones de nanopartículas de glicéridos homogéneos (Koshy, Subramanian, & Thomas, 2017).

La calorimetría diferencial de barrido se ha utilizado como una técnica muy versátil en el campo farmacéutico para caracterizar los sistemas de liberación de fármacos e investigar las interacciones entre nanoportadores y fármacos, así como nanoportadores y biomembranas (Montenegro, Castelli, & Sarpietro, 2018). Otras aplicaciones de mucha importancia son: termoanálisis de nanopartículas coloidales, medición de la transición vítrea de macromoléculas en nanofases, caracterización de nanoportadores quelantes de iones, estudio de autoensamblaje de nanoestructuras supramoleculares, análisis de carbohidratos, lípidos, ácidos nucleicos y proteínas.



## BIBLIOGRAFÍA

Abdullaeva, Z. (2017). *Nanomaterials in Daily Life*. Springer, Cham. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-57216-1>

Abdullin, A. F., Pyataev, A. V., Domracheva, N. E., & Gruzdev, M. S. (2016). Mössbauer study of the surface of core-shell type nanoparticles. *Journal of Surface Investigation* 10(1), 35–38. <https://doi.org/10.1134/S1027451016010031>

Abou-Ras, D., Kirchartz, T., & Rau, U. (2016). Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells: Second Edition. *Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells: Second Edition*, 1–2, 1–681. <https://doi.org/10.1002/9783527699025>

Agarwal, A., Bakshi, S. R., Lahiri, D., Ciliberto, E., Dong, L., Nelson, B. J., ... Lee, J. (2011). *Inorganic Nanoparticles Synthesis, Applications and Perspectives*.

Adetayo, A. & Runsewe D. (2019). Synthesis and Fabrication of Graphene and Graphene Oxide: A Review. [Imagen]. ResearchGate. Recuperado de [https://www.researchgate.net/figure/Schematic-diagram-of-a-Graphite-and-b-Single-layer-of-graphene-from-graphite\\_fig2\\_332713705](https://www.researchgate.net/figure/Schematic-diagram-of-a-Graphite-and-b-Single-layer-of-graphene-from-graphite_fig2_332713705)

Alami, A. H., Rajab, B., & Aokal, K. (2017). Assessment of silver nanowires infused with zinc oxide as a transparent electrode for dye-sensitized solar cell applications. *Energy*, 139, 1231–1236. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.03.171>

Alessio, P., Aoki, P. H. B., Furini, L. N., Aliaga, A. E., & Constantino, C. J. L. (2017). Spectroscopic Techniques for Characterization of Nanomaterials. In *Characterization of Nanomaterials* (p. 0). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-49778-7/00003-5>

Aurélio, M., Almeida, P., Maciel, A. P., & Spectrum, E. (2018). Optical Spectroscopy and Its Applications in Inorganic Materials. In *Handbook of Materials Characterization* (pp. 293–315). Springer.

Azeredo, H. M. C., Rosa, M. F., & Mattoso, L. H. C. (2016). Nanocellulose in bio-based food packaging applications. *Industrial Crops & Products*, 97, 664–671. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.03.013>

Azwadi, N., Sidik, C., Noor, M., Mohd, W., & Mamat, R. (2015). A review on the application of nano fluids in vehicle engine cooling system. *International Communications in Heat And Mass Transfer*, 68, 85–90. <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2015.08.017>

Baer, D. R., & Thevuthasan, S. (2010). *Characterization of Thin Films and Coatings. Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings* (Third Edition). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-2031-3.00016-8>

Bar, A. M. (2012). *Atomic Force Microscopy in Liquid Biological Applications*.

Begum, R., Farooqi, Z. H., Naseem, K., Ali, F., Batool, M., Xiao, J., & Irfan, A. (2018). Applications of UV/Vis Spectroscopy in Characterization and Catalytic Activity of Noble Metal Nanoparticles Fabricated in Responsive Polymer Microgels: A Review. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 0(0), 1–14. <https://doi.org/10.1080/10408347.2018.1451299>

Braga, P., & Ricci, D. (Eds.). (2004). *Atomic Force Microscopy Biomedical Methods and applications*. Humana Press.

Brown, M. (1988). *Introduction to Thermal Analysis Techniques and applications*. New York: Chapman and Hall.

Carlton, C. E., & Ferreira, P. J. (2012). In situ TEM nanoindentation of nanoparticles. *Micron*, 43(11), 1134–1139. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2012.03.002>

Chandra, S., Kumar, A., & Tomar, P. K. (2014). Synthesis and characterization of copper nanoparticles by reducing agent. *Journal of Saudi Chemical Society*, 18(2), 149–153. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2011.06.009>

Che, M., & Védérine, J. C. (Eds.). (2012). *Characterization of solid materials and heterogeneous catalysts from structure to surface reactivity*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag. <https://doi.org/10.1002/9783527645329>

Chen, M. (2016). *Thermal Analysis. In Materials Science and Engineering of Carbon: Characterization* (pp. 249–272). Elsevier.

Cintil, J., Jiji, A., Raghvendra, K., Soney, C., & Sabu, T. (2017). Instrumental Techniques for the Characterization of Nanoparticles. In *Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization* (Vol. 3).

De Jonge, N., & Ross, F. M. (2011). Electron microscopy of specimens in liquid. *Nature Nanotechnology*, 6(11), 695–704. <https://doi.org/10.1038/nnano.2011.161>

Demetzos, C. (2016). *Pharmaceutical Nanotechnology*.

Dolez, P. (Ed.). (2015). *Nanostructures and nanomaterials*.

Donais, M., & George, D. (2018). *X-Ray Fluorescence Spectrometry and Its Applications to Archaeology An Illustrated Guide*. New York: Momentum Press.

Duke, M., Zhao, D., & Semiat, R. (2013). *Functional Nanostructured Materials and membranes for Water Treatment*.

Dutta, A. (2017). Fourier Transform Infrared Spectroscopy. In *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization* (pp. 73–93).

Eaton, P., & West, P. (2010). *Atomic force microscopy* (1st ed.). Oxford: Oxford University Press., p. 248

Ebert, D. D., Nobis, S., Lehr, D., Baumeister, H., Riper, H., Auerbach, R. P., ... Berking, M. (2017). The 6-month effectiveness of Internet-based guided self-help for depression in adults with Type 1 and 2 diabetes mellitus. *Diabetic Medicine*, 34(1), 99–107. <https://doi.org/10.1111/dme.13173>

Elnashaie, S. S., & Rafsanjani, H. H. (2015). *Nanotechnology for Chemical Engineers*.

Feijoo, I., Cabeza, M., Merino, P., Pena, G., Pérez, M. C., Cruz, S., & Rey, P. (2019). Estimation of crystallite size and lattice strain in nano-sized TiC particle-reinforced 6005A aluminium alloy from X-ray diffraction line broadening. *Powder Technology*, 343, 19–28. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.11.010>

Blessy Joseph, Sagarika V K, Chinnu Sabu, Nandakumar Kalarikkal, Sabu Thomas.(2020) Cellulose Nanocomposites:Fabrication and Biomedical Applications[Imagen]. *Journal of Bioresources and Bioproducts*, Recuperado de <http://jbb.xml-journal.net/article/doi/10.1016/j.jobab.2020.10.001>.

Fryxell, G., & Cao, G. (Eds.). (2007). *Environmental Applications of Nanomaterials Synthesis, Sorbents and Sensors*. London: Imperial College Press.

Gabbott, P. (Ed.). (2008a). *Principles and applicaions of thermal analysis*. Blackwell Publishing.

Gabbott, P. (Ed.). (2008b). *Principles and applications of thermal analysis*. Ames: Blackwell. <https://doi.org/10.1002/9780470697702>

Garratt-Reed, A., & Bell, D. (2003). *Energy Dispersive X Ray Analysis in the Electron Microscope*. BIOS Scientific Publishers Limited.

Gauglitz, G., & Moore, D. (Eds.). (2015). *Handbook of Spectroscopy*.

Gautam, R. K. (2016). *Nanomaterials for Wastewater Remediation*.

Gejo, G., Runcy, W., & Jithin, J. (2017). Ultraviolet Spectroscopy: A Facile Approach for the Characterization of Nanomaterials. In *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization* (Vol. 2). Elsevier.

Geng, Y., Dalhaimer, P., Cai, S., Tsai, R., Tewari, M., Minko, T., & Discher, D. E. (2007). Shape effects of filaments versus spherical particles in flow and drug delivery. *Nature Nanotechnology*, 2(4), 249–255. <https://doi.org/10.1038/nnano.2007.70>

Giannini, C., Ladisa, M., Altamura, D., Siliqi, D., Sibillano, T., & De Caro, L. (2016). X-ray Diffraction: A powerful technique for the multiple-length-scale structural analysis of nanomaterials. *Crystals*, 6(8), 1–22. <https://doi.org/10.3390/cryst6080087>

Gniadek, M., & Dąbrowska, A. (2019). The marine nano- and microplastics characterisation by SEM-EDX: The potential of the method in comparison with various physical and chemical approaches. *Marine Pollution Bulletin*, 148(July), 210–216. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.07.067>

Goldstein, A., Soroka, Y., Frušić-Zlotkin, M., Popov, I., & Kohen, R. (2014). High resolution SEM imaging of gold nanoparticles in cells and tissues. *Journal of Microscopy*, 256(3), 237–247. <https://doi.org/10.1111/jmi.12179>

Goyal, R. (2018). *Nanomaterials and Nanocomposites Synthesis, Properties, Characterization Techniques and Applications*. Boca Raton: CRC Press.

Greenwood, N., & Gibb, T. (1971). *Mössbauer Spectroscopy*. London: Springer.

Haines, P. (Ed.). (2002). *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*. The Royal Society of Chemistry.

Haiss, W., Thanh, N. T. K., Aveyard, J., & Fernig, D. G. (2007). Determination of size and concentration of gold nanoparticles from UV-Vis spectra. *Analytical Chemistry*, 79(11), 4215–4221. <https://doi.org/10.1021/ac0702084>

Haschke, M. (2014). *Laboratory Micro-X-Ray Fluorescence Spectroscopy Instrumentation and Applications*. (G. Ertl, H. Lüth, & D. Mills, Eds.). London: Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-04864-2>

Hatakeyama, T., & Liu, Z. (Eds.). (1998). *Handbook of thermal analysis*. John Wiley & Sons.

Höhne, G., Hemminger, W., & Flammersheim, H. (2003). *Differential Scanning Calorimetry*. New York: Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-06710-9>

Hornyak, G., Moore, J., Tibbals, H., & Dutta, J. (2009). *Fundamentals of Nanotechnology*.

Ispas, C., Andreescu, D., Patel, A., Goia, D. V., Andreescu, S., & Wallace, K. N. (2009). Toxicity and developmental defects of different sizes and shape nickel nanoparticles in zebrafish. *Environmental Science and Technology*, 43(16), 6349–6356. <https://doi.org/10.1021/es9010543>

Jiang, W., Kim, B. Y. S., Rutka, J. T., & Chan, W. C. W. (2008). Nanoparticle-mediated cellular response is size-dependent. *Nature Nanotechnology*, 3(3), 145–150. <https://doi.org/10.1038/nnano.2008.30>

Johnson, M., & White, M. (2014). Thermal methods. In D. W. Bruce, D. O'Hare, & R. I. Walton (Eds.), *Multi length-scale characterisation* (pp. 63–119). Chichester: John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/9781118683972.ch2>

Khan, S., Khan, S., Khan, L., Farooq, A., Akhtar, K., & Asiri, A. (2018). Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Application in Functional Groups and Nanomaterials Characterization. In S. Sharma (Ed.), *Handbook of Materials Characterization* (pp. 317–344). Springer.

Kirkland, A., & Hutchison, J. (Eds.). (2007). *Nanocharacterisation*.

Kohli, R. (2012). *Methods for Monitoring and Measuring Cleanliness of Surfaces. Developments in Surface Contamination and Cleaning: Detection, Characterization, and Analysis of Contaminants* (Vol. 4). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-7883-0.00003-1>

Koshy, O., Subramanian, L., & Thomas, S. (2017). *Differential Scanning Calorimetry in Nanoscience and Nanotechnology. Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization* (Vol. 3). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46139-9.00005-0>

Kovač, J. (2011). Surface characterization of polymers by XPS and SIMS techniques. *Materiali in Tehnologije*, 45(3), 191–197.

Kumar, C. (2013). *UV-VIS and Photoluminescence Spectroscopy for Nanomaterials Characterization*.

Kumar, C. S. S. R. (2016). *X-ray and Neutron Techniques for Nanomaterials Characterization*. Springer, Cham. DOI:10.1007/978-3-662-48606-1.

Kumar, N., & Kunbhat, S. (2016). *Essentials in Nanoscience and Nanotechnology*. New Jersey: Wiley.

Kumar Sur, U., Ankamwar, B., Karmakar, S., Halder, A., & Das, P. (2018). Green synthesis of Silver nanoparticles using the plant extract of Shikakai and Reetha. *Materials Today: Proceedings*, 5(1), 2321–2329. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.09.236>

Kumas, R., & Lal, S. (2015). Synthesis of Organic Nanoparticles and their Applications in Drug Delivery and Food Nanotechnology: A Review. *Journal of Nanomaterials & Molecular Nanotechnology*, 3(4), 1–11. <https://doi.org/10.4172/2324-8777.1000150>

Kunio, K., Takeyasu, T., & Takeyasu, K. (2014). *Atomic Force Microscopy in Nanobiology*.

Leng, Y. (2013). *Materials characterization introduction to microscopic and spectroscopic methods* (2th ed.). Weinheim: Wiley-VCH Verlag. <https://doi.org/10.1002/9783527670772>

Li, L., Zhao, C., Zhang, Y., Yao, J., Yang, W., Hu, Q., ... Cao, C. (2017). Effect of stable antimicrobial nano-silver packaging on inhibiting mildew and

in storage of rice. *Food Chemistry*, 215, 477–482. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.08.013>

Li, Y., Shaker, K., Larsson, J. C., Vogt, C., Hertz, H. M., & Toprak, M. S. (2018). A library of potential nanoparticle contrast agents for X-ray fluorescence tomography bioimaging. *Contrast Media and Molecular Imaging*, 2018. <https://doi.org/10.1155/2018/8174820>

Loganathan, S., Valapa, R. B., Mishra, R. K., Pugazhenth, G., & Thomas, S. (2017). *Thermogravimetric Analysis for Characterization of Nanomaterials. Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization* (Vol. 3). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46139-9.00004-9>

López-lorente, Á. I., & Mizaikoff, B. (2016). Recent advances on the characterization of nanoparticles using infrared spectroscopy. *Trends in Analytical Chemistry*, 84, 97–106. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.01.012>

Lu, K. (2013). *Nanoparticulate materials Synthesis, Characterization and Processing*.

McArthur, S. L. (2006). Thin films of Vanadium Oxide Grown on Vanadium metal. *Surface and Interface Analysis*, 38(c), 1380–1385. <https://doi.org/10.1002/sia>

Menczel, J., Judovits, L., Prime, R., Bair, H., Reading, M., & Swier, S. (2009). Differential Scanning calorimetry (DSC). In J. D. Menczel & R. B. Prime (Eds.), *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications* (pp. 7–229). New Jersey: John Wiley & Sons, Inc. <https://doi.org/10.1002/9780470423837>

Mitra, A., Cholkar, K., & Mandal, A. (Eds.). (2017). *Emerging nanotechnologies for diagnostics, drug delivery and medical devices*. Elsevier.

Montenegro, L., Castelli, F., & Sarpietro, M. G. (2018). Differential scanning calorimetry analyses of idebenone-loaded solid lipid nanoparticles interactions with a model of bio-membrane: A comparison with in vitro skin permeation data. *Pharmaceuticals*, 11(4). <https://doi.org/10.3390/ph11040138>

Morgan, D. J. (2019). Imaging XPS for industrial applications. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 231, 109–117. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2017.12.008>

Myhra, S., & Rivière, J. (2013). *Characterization of nanostructures*.

Nakamura, M. (2018). X-Ray Photoelectron Spectroscopy. In *Compendium of Surface and Interface Analysis* (pp. 833–842). <https://doi.org/10.1007/978-981-10-6156-1>

Obey, K., Lakshmanan, S., & Sabu, T. (2017). Differential Scanning Calorimetry in Nanoscience and Nanotechnology. In *Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization* (pp. 109–122).

Patri, A. K., Dobrovolskaia, M. A., Stern, S. T., & McNeil, S. E. (2019). Preclinical Characterization of Engineered Nanoparticles Intended for Cancer Therapeutics. *Nanotechnology for Cancer Therapy*, 105–137. <https://doi.org/10.1201/9781420006636-7>

Prokopec, V., & Svecov, M. (2018). The use of infrared spectroscopic techniques to characterize nanomaterials and nanostructures: A review. *Analytica Chimica Acta*, 1031. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.05.046>

Pundir, C. (2015). *Enzyme Nanoparticles Preparation, Characterization, Properties and Applications*.

Ramsden, J. (2011). *Nanotechnology An Introduction*.

Robison, J., Frame, E., & Framma, G. (2014). *Undergraduate Instrumental Analysis*.

Romero, G., & Moya, S. E. (2012). *Synthesis of Organic Nanoparticles. Metal Nanoparticles and Nanoalloys* (1st ed., Vol. 4). Elsevier LTD. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-415769-9.00004-2>

Salame, P., Pawade, V., & Bhanvase, B. (2018). *Characterization tools and techniques for Nanomaterials*. In *Nanomaterials for Green Energy* (pp. 83–111). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813731-4.00003-5>

Salman, M., Bilal, M., Niazi, K., Jahan, Z., & Ahmad, T. (2018). Preparation and characterization of PVA/nanocellulose/Ag nanocomposite films for antimicrobial food packaging. *Carbohydrate Polymers*, 184(January), 453–464. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.12.068>

Sardela, M. (Ed.). (2014). *Practical materials characterization*. New York: Springer. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-9281-8>



Sengupta, A., & Sarkar, C. (Eds.). (2015). *Introduction to Nano Basics to Nanoscience and Nanotechnology*.

Serra E., Blanco R. & Díaz I. (2008). Síntesis y caracterización de materiales mesoporosos ordenados y su aplicación como soportes en la inmovilización de lipasa. [Imagen]. ResearchGate. Recuperado de [https://www.researchgate.net/figure/Figura-1-Estructura-de-los-materiales-mesoporosos-sintetizados-De-izquierda-a-derecha\\_fig1\\_40836138](https://www.researchgate.net/figure/Figura-1-Estructura-de-los-materiales-mesoporosos-sintetizados-De-izquierda-a-derecha_fig1_40836138).

Shutthanandan, V., Nandasiri, M., Zheng, J., Engelhard, M. H., Xu, W., Thevuthasan, S., & Murugesan, V. (2019). Applications of XPS in the characterization of Battery materials. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 231(May), 2–10. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2018.05.005>

Sneha, M., Oluwatobi, S., Nandakumar, K., & Sabu, T. (Eds.). (2018). *Characterization of nanomaterials Advances and Key Technologies*. Elsevier.

Sombra, F., Lago, F. R., & Yokoyama, L. (2016). Synthesis and characterization of zero-valent iron nanoparticles supported on SBA-15. *Integrative Medicine Research*, 6(2), 178–183. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2016.11.004>

Sousa, E. C., Rechenberg, H. R., Depeyrot, J., Gomes, J. A., Aquino, R., Tourinho, F. A., ... Perzynski, R. (2009). In-field Mossbauer study of disordered surface spins in core/shell ferrite nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 106(9), 0–7. <https://doi.org/10.1063/1.3245326>

Speyer, R. (1994). *Thermal Analysis of Materials*. Marcel Dekker, Inc.

Sravanthi, L., Ravi, B., Rachvendra, K., & Sabu, T. (2017). Thermogravimetric Analysis for Characterization of Nanomaterials. In *Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization* (pp. 67–109).

Steven, M. (Ed.). (2011). *X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) in Geoarchaeology*. Springer.

Sung Man S. (2014). *The Effect of Co<sup>2+</sup>-Ion Exchange Time into Zeolite Y (FAU, Si/Al = 1.56): Their Single-Crystal Structures*. [Imagen]. ResearchGate. Recuperado de [https://www.researchgate.net/figure/Stylized-drawing-of-the-framework-structure-of-zeolite-Y-Near-the-center-of-the-each\\_fig1\\_264173600](https://www.researchgate.net/figure/Stylized-drawing-of-the-framework-structure-of-zeolite-Y-Near-the-center-of-the-each_fig1_264173600).

Tiwari, A., & Demir, M. (Eds.). (2014). *Advanced Sensors and Detection Materials*. Wiley.

Visakh, P. (2016). Introduction for Nanomaterials and Nanocomposites: State of Art, New Challenges, and Opportunities. In P. M. Visakh & M. Martínez (Eds.), *Nanomaterials and Nanocomposites Zero to Three Dimensional Materials and Their Composites* (pp. 1–15). Wiley-VCH.

West, A. R. (2014). *Solid State Chemistry*.

Zhou, W., & Wang, Z. (2006). *Scanning Microscopy for Nanotechnology Techniques and Applications*. Springer.

Yirka B. (s.f) Carbon nanotube [Imagen]. Phys. Recuperado de <https://phys.org/news/2016-09-team-accurately-permeability-carbon-nanotubes.html>.

La nanociencia y la nanotecnología son áreas multidisciplinarias aún en desarrollo. Cuando se sintetiza un nanomaterial o se descubre una nanoestructura natural, es necesaria su caracterización al igual que cualquier material. Existen un sin número de técnicas para lograr este cometido. En este libro presentamos algunas de las técnicas más utilizadas para el estudio y caracterización de materiales y nanomateriales y cuyos equipos existen y están disponibles en diferentes instituciones de nuestro país. Este libro es producto de varios años de trabajo, el cual empezó alrededor del 2012, durante todo este tiempo se han recopilado imágenes propias del detalle de las técnicas, desde laboratorios y equipos ubicados dentro y fuera del país, se han diseñado esquemas propios y se ha revisado literatura general y especializada.

Al ser la nanociencia y la nanotecnología áreas multidisciplinarias como ya se ha mencionado esperamos que constituya un aporte básico para los estudiantes de las carreras de Química, Física, Biología, Bioquímica, Biotecnología Ambiental, Nanotecnología, y todas las demás que trabajen con materiales y nanomateriales.

**Jorge Efrén Silva Yumi.** Es doctor en Química, tiene varias publicaciones en revistas nacionales e internacionales; ha participado en varios proyectos de investigación. Es director del Grupo de Investigación en Materiales Avanzados de la ESPOCH.

**Carlos Medina Serrano.** Es ingeniero químico e investigador. Ha participado en Congresos Nacionales e internacionales en temas de investigación en materiales y nanomateriales enfocados al tratamiento de aguas y la descontaminación ambiental.

ISBN: 978-9942-42-550-8



9 789942 425508

