



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO



FACULTAD DE QUÍMICA

**Estudio de la fotoluminiscencia de
suspensiones coloidales basadas en
nanomateriales de M-MO_x/C (M=Co, Mn)
obtenidos mediante ablación láser de sólidos
en líquidos**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

Doctor en Ciencia de Materiales

PRESENTA:

M. en C. M. Noé Enríquez Sánchez

DIRIGIDA POR:

Dr. Marco Antonio Camacho López

Dr. Miguel Ángel Camacho López

Dr. Alfredo Rafael Vilchis Nestor

Índice general

Abstract	3
Resumen	5
1. Introducción	7
1.1. Materiales híbridos, nanocompuestos y materiales multifuncionales	7
1.2. Óxidos metálicos	9
1.2.1. Cobalto y óxidos de cobalto	9
1.2.2. Manganeso y óxidos de manganeso	11
1.3. Desechos de café y biocarbón	12
1.4. Nanomateriales de carbono	13
1.5. Fotoluminiscencia de nanomateriales de carbono	16
1.6. Nanomateriales Metal-Óxido metálico/Carbono	22
1.7. Ablación láser de sólidos en líquidos	25
1.8. Sonoquímica y síntesis de nanomateriales	29
1.9. Hipótesis y Objetivo	33
1.9.1. Hipótesis	33
1.9.2. Objetivo general	33
1.9.3. Objetivos específicos	33
2. Fundamentos de las Técnicas de Caracterización	35
2.1. Análisis térmicos	35
2.2. Espectroscopía UV-visible	37
2.3. Espectroscopías vibracionales	40
2.3.1. Espectroscopía Infrarroja	41
2.3.2. Espectroscopía Raman	45
2.4. Difracción de Rayos X	48
2.5. Microscopía Electrónica	52
2.5.1. Microscopía electrónica de transmisión	54
2.5.2. Microscopía electrónica de barrido	57
2.5.3. Espectroscopía de Rayos X de energía dispersiva	59
2.6. Espectroscopía de Fluorescencia	61

3. Desarrollo Experimental	66
3.1. Síntesis de nanopartículas de óxidos metálicos	66
3.2. Síntesis de biocarbón a partir de desechos de café	67
3.3. Síntesis de suspensiones coloidales de nanoestructuras de carbono	67
3.4. Síntesis de nanomateriales $M - MO_x/C$ ($M = Co, Mn$)	68
3.5. Caracterización	69
4. Resultados y Discusión	71
4.1. Nanopartículas de óxidos metálicos	71
4.1.1. Espectroscopía UV-visible	72
4.1.2. Espectroscopía Raman	73
4.1.3. Difracción de Rayos X	75
4.1.4. Microscopía electrónica de transmisión	76
4.2. Biocarbón de café	78
4.2.1. Análisis térmicos	78
4.2.2. Espectroscopía infrarroja	81
4.2.3. Espectroscopía Raman	82
4.2.4. Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de Rayos X de energía dispersiva	84
4.3. Suspensiones coloidales de nanoestructuras de carbono	86
4.3.1. Espectroscopía infrarroja	86
4.3.2. Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de Rayos X de energía dispersiva	89
4.3.3. Difracción de Rayos X	90
4.3.4. Microscopía electrónica de transmisión	92
4.3.5. Propiedades ópticas	97
4.4. Nanomateriales $M - MO_x/C$ ($M = Co, Mn$)	101
4.4.1. Nanomateriales $CoO_x/C - T$ y $MnO_x/C - T$	101
4.4.1.1. Espectroscopía infrarroja	101
4.4.1.2. Espectroscopía Raman	102
4.4.1.3. Microscopía electrónica de transmisión	104
4.4.1.4. Propiedades ópticas	107
4.4.2. Nanomateriales $CoO_x/C - P$ y $MnO_x/C - P$	110
4.4.2.1. Espectroscopía infrarroja	110
4.4.2.2. Espectroscopía Raman	111
4.4.2.3. Microscopía electrónica de transmisión	113
4.4.2.4. Propiedades ópticas	116
5. Conclusiones	121
Perspectivas	124
Bibliografía	124

Abstract

The aim of the present work is to evaluate the effect of the liquid medium on the photoluminescent properties of colloidal suspensions based on $M - MO_x/C$ ($M = Co, Mn$) nanomaterials obtained by the laser ablation technique of solids in liquids.

The methodology used to obtain the materials was developed in four stages. The first stage consisted of obtaining metal oxide nanoparticles by laser ablation of solids in liquids, as well as their characterization by UV-vis spectroscopy, Raman spectroscopy, X-ray diffraction and transmission electron microscopy. The second stage was to obtain biochar from the thermal treatment of coffee waste in a tubular furnace, and its characterization by infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy. The third stage was based on the synthesis of colloidal suspensions of carbon nanostructures by ultrasound treatment of coffee biochar in three different liquid media, toluene (C_7H_8), hydrogen peroxide (H_2O_2) and sodium hypochlorite ($NaClO$); the material obtained was characterized by infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy, X-ray diffraction, transmission electron microscopy, UV-vis spectroscopy and fluorescence spectroscopy. Finally, in the last stage, colloidal suspensions of $M - MO_x/C$ nanomaterials were obtained by laser ablation of solids in liquids, which were characterized by infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, transmission electron microscopy, UV-vis spectroscopy and fluorescence spectroscopy.

From the process of synthesis of metal oxide nanoparticles it was possible to obtain nanoparticles of cobalt and manganese oxides, especially the Co_3O_4 and Mn_3O_4 phases, in an easy and fast way. Furthermore, from the analyses obtained by X-Ray diffraction and Raman spectroscopy it was observed that there is no presence of peaks associated to other cobalt oxide or manganese oxide phases, as well as signals associated to metallic cobalt or manganese, therefore, the ablation process under the conditions given in this work produces only the Co_3O_4 and Mn_3O_4 phases.

In the case of coffee biochar, the effect of temperature on the thermal treatment of coffee waste was studied. It was observed that the increase in temperature negatively affects the yield of the biochar obtained, since it allows the thermal cracking of heavy hydrocarbon materials, which leads to an increase in liquid and gas and a decrease in biochar yield. Likewise, the increase in temperature affects the carbon and oxygen contents present in each of the samples obtained; in addition, according to the Raman spectroscopy results, it can be observed that as the treatment temperature increases, the degree of structural disorder tends to decrease, because, with the increase in pyrolysis temperature, the crystalline phase of the biochar

increases in size and the whole structure becomes more ordered.

From the results obtained from the synthesis and characterization of colloidal suspensions of carbon nanostructures, it was observed that it is possible to change the photoluminescence emission by varying the liquid medium during the treatments of coffee biochar, which is related to the functional groups introduced during the ultrasound treatment and the thermal treatment. From the results obtained by infrared spectroscopy, it was found that for the biochar treated in C_7H_8 the most notable change was the increase in signals associated with $C - H$ bonds, while for the biochar treated in H_2O_2 an increase in oxygen-containing functional groups was observed and, finally, for the biochar treated in $NaClO$ signals associated with $C - Cl$ bonds were observed confirming the incorporation of chlorine atoms in the structure of the material. In addition, the variation in the liquid medium allowed obtaining different carbon nanostructures.

Finally, from the results obtained from the synthesis of $M - MO_x/C$ nanomaterials using the laser ablation technique of solids in liquids, it was found that the photoluminescence properties of the carbon nanostructures are affected by the incorporation of $M - MO_x$ nanoparticles, the main change observed was the decrease of the emission intensity. Additionally, it was determined that the ablation parameters, such as target and liquid medium, employed in the synthesis process are important for obtaining the final products, since the results obtained are very different when changing the liquid medium and the ablation target. Likewise, the interaction of the laser beam with the carbon nanostructures present in the liquid medium can cause changes in their morphology, which can affect their photoluminescent properties.

Resumen

El objetivo del presente trabajo es evaluar el efecto del medio líquido en las propiedades fotoluminiscentes de suspensiones coloidales basadas en nanomateriales de $M - MO_x/C$ ($M = Co, Mn$) obtenidas por la técnica de ablación láser de sólidos en líquidos.

La metodología empleada para la obtención de los materiales se desarrolló en cuatro etapas. La primera de ella consistió en la obtención de nanopartículas de óxidos metálicos mediante la técnica de ablación láser de sólidos en líquidos, así como su caracterización mediante espectroscopía UV-vis, espectroscopía Raman, difracción de Rayos X y microscopía electrónica de transmisión. La segunda etapa fue la obtención de biocarbón a partir del tratamiento térmico de desechos de café en un horno tubular, y su caracterización mediante espectroscopía infrarroja, espectroscopía Raman, microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de Rayos X de energía dispersiva. La tercera etapa se basó en la síntesis de suspensiones coloidales de nanoestructuras de carbono mediante el tratamiento con ultrasonido de biocarbón de café en tres medios líquidos diferentes, tolueno (C_7H_8), peróxido de hidrógeno (H_2O_2) e hipoclorito de sodio ($NaClO$); el material obtenido fue caracterizado mediante espectroscopía infrarroja, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de Rayos X de energía dispersiva, difracción de Rayos X, microscopía electrónica de transmisión, espectroscopía UV-vis y espectroscopía de fluorescencia. Finalmente, en la última etapa se obtuvieron las suspensiones coloidales de nanomateriales $M - MO_x/C$ mediante la técnica de ablación láser de sólidos en líquidos, los cuales fueron caracterizados mediante espectroscopía infrarroja, espectroscopía Raman, microscopía electrónica de transmisión, espectroscopía UV-vis y espectroscopía de fluorescencia.

Del proceso de síntesis de nanopartículas de óxidos metálicos fue posible obtener nanopartículas de óxidos de cobalto y manganeso, en especial las fases Co_3O_4 y Mn_3O_4 , de una manera fácil y rápida. Además, de los análisis obtenidos por difracción de Rayos X y espectroscopía Raman se observó que no hay presencia de picos pertenecientes a otras fases del óxido de cobalto o del óxido de manganeso, así como señales pertenecientes a cobalto o manganeso metálicos, por lo tanto, el proceso de ablación bajo las condiciones dadas en este trabajo produce únicamente las fases Co_3O_4 y Mn_3O_4 .

Para el caso del biocarbón de café se estudió el efecto de la temperatura en los tratamientos térmicos de los desechos de café. Se observó que el aumento de la temperatura afecta negativamente al rendimiento del biocarbón obtenido, ya que este permite el craqueo térmico de los materiales de hidrocarburos pesados, lo que lleva al aumento de líquido y gas y a la disminución del rendimiento del biocarbón. Así mismo,

el aumento de la temperatura afecta los contenidos de carbono y oxígeno presentes en cada una de las muestras obtenidas; además, de acuerdo con los resultados de espectroscopía Raman, se puede observar que al aumentar la temperatura de tratamiento el grado de desorden estructural tiende a disminuir, esto debido a que, con el incremento de la temperatura de pirólisis, la fase cristalina del biocarbón aumenta de tamaño y toda la estructura se vuelve más ordenada.

De los resultados obtenidos de la síntesis y caracterización de las suspensiones coloidales de nanoestructuras de carbono se observó que es posible cambiar la emisión de fotoluminiscencia variando el medio líquido durante los tratamientos del biocarbón de café, lo cual está relacionado con los grupos funcionales introducidos durante el tratamiento con ultrasonido y el tratamiento térmico. De los resultados obtenidos por espectroscopía infrarroja, se encontró que para el biocarbón tratado en C_7H_8 el cambio más notable fue el incremento de señales asociadas a enlaces $C - H$, mientras que para el biocarbón tratado en H_2O_2 se observó un incremento en los grupos funcionales que contienen oxígeno y, finalmente, para el biocarbón tratado en $NaClO$ se observaron señales asociadas a enlaces $C - Cl$ confirmando la incorporación de átomos de cloro en la estructura del material. Además, la variación en el medio líquido permitió la obtención de diferentes nanoestructuras de carbono.

Finalmente, de los resultados obtenidos de la síntesis de los nanomateriales $M - MO_x/C$ mediante la técnica de ablación láser de sólidos en líquidos, se encontró que las propiedades de fotoluminiscencia de las nanoestructuras de carbono se ven afectadas por la incorporación de las nanopartículas de $M - MO_x$, el principal cambio que se observó fue la disminución de la intensidad de emisión. Adicionalmente, se determinó que los parámetros de ablación, como el blanco y el medio líquido, empleados en el proceso de síntesis son importantes para la obtención de los productos finales, ya que los resultados obtenidos son muy diferentes al cambiar el medio líquido y el blanco de ablación. De igual manera, la interacción del haz láser con las nanoestructuras de carbono presentes en el medio líquido puede ocasionar cambios en su morfología, lo cual puede afectar en sus propiedades fotoluminiscentes.

Capítulo 1

Introducción

1.1. Materiales híbridos, nanocompuestos y materiales multifuncionales

Los materiales híbridos pueden definirse como compuestos multicomponentes que tienen al menos uno de sus componentes orgánicos e inorgánicos en el dominio de tamaño submicrométrico y, más habitualmente, en el nanométrico [1]. Mientras que los materiales compuestos nanoestructurados o nanocompósitos se definen como materiales multicomponentes que comprenden múltiples dominios de fases diferentes en los que al menos un tipo de dominio de fase es una fase continua y en los que al menos una de las fases tiene al menos una dimensión del orden de nanómetros [2]. En base a lo antes mencionado surge la siguiente pregunta ¿Cuál es la diferencia entre los materiales híbridos inorgánicos-orgánicos y los nanocompuestos inorgánicos-orgánicos? Los materiales híbridos inorgánicos-orgánicos son aquellos en los que los componentes inorgánicos y orgánicos están integrados a nivel molecular o nanométrico. En estos materiales, las fases inorgánicas y orgánicas se combinan químicamente para formar una estructura única y homogénea con propiedades sinérgicas [3, 4]. Los nanocompuestos inorgánicos-orgánicos son materiales en los que uno de los componentes, ya sea inorgánico u orgánico, está presente en una escala nanométrica y está disperso dentro del otro componente, que generalmente forma una matriz. A diferencia de los híbridos, los componentes no están necesariamente unidos químicamente, sino que se combinan físicamente, y las interacciones pueden ser físicas (Van der Waals, electrostáticas) o químicas.

Los diferentes materiales híbridos suelen clasificarse en dos familias principales dependiendo de la naturaleza de la interfaz entre los componentes. La Clase I incluye sistemas híbridos en los que los componentes orgánicos e inorgánicos interactúan mediante enlaces débiles como fuerzas de van der Waals, puentes de hidrógeno o enlaces electrostáticos. La Clase II corresponde a materiales híbridos en los que los componentes orgánicos e inorgánicos están unidos por enlaces químicos covalentes o ionocovalentes¹ [1].

El término material multifuncional se define como cualquier material o sistema basado en materiales

¹Linus Pauling, trabajando con las energías de enlace en compuestos considerados covalentes, asignó valores de electronegatividad a los primeros 10 elementos y determinó una medida del carácter iónico del enlace. Después, encontró y propuso una relación para medir el porcentaje de carácter iónico en un enlace ($I = 1 - e^{-(X_A - X_B)^2/4}$) con la que fijó un valor de diferencias de electronegatividades de 1.7 —o su correspondiente 50% de ionicidad— como un límite para separar a los compuestos iónicos (valores arriba de 1.7) de los covalentes [5].

que combina integralmente dos (o más) propiedades, una de las cuales es normalmente estructural y la otra funcional, como por ejemplo óptica, eléctrica, magnética, térmica, entre otras [6]. Por lo tanto, los materiales multifuncionales son necesariamente materiales compuestos, así mismo los materiales compuestos pueden considerarse multifuncionales, ya que pueden lograr la multifuncionalidad mediante una selección adecuada de los diferentes materiales utilizados para formar el material.

La generación de materiales compuestos permite la síntesis de nuevos nanomateriales que poseen diferentes propiedades y funcionalidades que los hacen adecuados para nuevas aplicaciones. Por ejemplo, la capacidad anticancerígena superior de los nanocompuestos ha atraído la atención para el desarrollo de materiales de tamaño nanométrico para el tratamiento del cáncer. Algunas de las funciones importantes de los nanocompuestos en la administración de fármacos dirigidos al cáncer son las siguientes [7]:

- Los nanocompuestos tienen más de un metal o polímero de tamaño nanométrico, por lo que se pueden obtener diferentes propiedades físico-químicas mediante la combinación de materiales diferentes.
- La terapia fototérmica, que utiliza nanocompuestos es mínimamente invasiva y útil para eliminar células cancerosas específicas.
- Los abundantes grupos funcionales asociados con los nanocompuestos permiten la bioconjugación, lo que los convierte en candidatos importantes para la quimioterapia contra el cáncer.
- El diagnóstico y la terapia del cáncer simultáneos son posibles con nanocompuestos mediante la incorporación de una nanoestructura de núcleo-cubierta magnética con agentes fototérmicos para imágenes multimodales, así como una terapia fototérmica guiada contra el cáncer.

Los materiales magnéticos nanoestructurados tienen enormes aplicaciones en el campo de las ciencias biomédicas y nanomedicina. Por ejemplo, la quimioterapia y la radioterapia se han utilizado para el tratamiento del cáncer desde hace mucho tiempo, sin embargo, los efectos nocivos asociados a la destrucción de células sanas durante la quimioterapia han atraído la atención para desarrollar nuevas rutas de tratamiento; se ha observado que la eficacia de estas terapias puede mejorarse mediante el concepto de hipertermia, en el que las células cancerosas se calientan a una temperatura de entre 41 y 45 °C, de esta manera se han preparado nanoportadores que generan hipertermia en células cancerosas en forma de sistemas de administración de fármacos. De igual manera, los materiales a base de grafeno son materiales prometedores para el tratamiento del cáncer debido a su buena absorbanza en el infrarrojo cercano, su gran superficie específica y su abundante funcionalidad.

Es importante contar con materiales formados por dos a más componentes que nos permitan aprovechar las propiedades con las que cuenta cada uno de ellos. Ejemplo de ello sería obtener un material con propiedades fotoluminiscentes y que al mismo tiempo presente propiedades magnéticas o eléctricas, como lo es un material a base de nanoestructuras de carbono y nanopartículas de óxido de cobalto o manganeso, permitiría aprovechar estas propiedades en aplicaciones biomédicas, como lo son terapia fotodinámica e hipertermia, aprovechando la estabilidad y biocompatibilidad con la que cuenta el carbono, así como sus

propiedades fotoluminiscentes, en combinación con las propiedades magnéticas de los óxidos de cobalto y manganeso.

1.2. Óxidos metálicos

Los óxidos metálicos son compuestos iónicos que están formados por iones metálicos positivos y iones de oxígeno negativos. Las interacciones electrostáticas entre los iones metálicos positivos y los iones de oxígeno negativos dan como resultado enlaces iónicos firmes y sólidos. Las capas *s* de los óxidos metálicos están completamente ocupadas, de modo que la mayoría de los óxidos metálicos tienen una buena estabilidad térmica y química. Sin embargo, es posible que sus capas *d* no estén completamente llenas, lo que les confiere una gran variedad de propiedades únicas que los hacen de gran utilidad en dispositivos electrónicos. Estas propiedades incluyen bandas prohibidas amplias, altas constantes dieléctricas, transiciones electrónicas reactivas, y buenas características eléctricas, ópticas y electrocrómicas, así como superconductividad [8].

Los óxidos metálicos desempeñan un papel muy importante en muchas áreas de la química, la física y la ciencia de los materiales. En aplicaciones tecnológicas, los óxidos se utilizan en la fabricación de circuitos microelectrónicos, sensores, dispositivos piezoeléctricos, pilas de combustible, recubrimientos para la pasivación de superficies contra la corrosión, catalizadores, dispositivos de conversión, recolección y almacenamiento de energía, baterías de iones de litio, celdas solares, en la producción de hidrógeno, purificación de agua y aire, entre otros [9, 10].

1.2.1. Cobalto y óxidos de cobalto

El químico sueco George Brandt, fue el primero en aislar el cobalto en el siglo XVIII y T. O. Bergman lo identificó como elemento en 1780. El cobalto es un elemento magnético relativamente raro con propiedades similares al hierro y al níquel, se encuentra en la naturaleza principalmente como arseniuros, óxidos y sulfuros. Es un metal relativamente no reactivo, no se oxida en aire seco o húmedo a temperaturas ambientales normales, es estable al exponerse a oxígeno atmosférico, pero al calentarlo por debajo de los 900 °C produce óxidos mixtos y óxido cobaltoso por encima de 900 °C [11].

Los óxidos de cobalto tienen tres estados de oxidación, óxido cobaltoso (monóxido de cobalto u óxido de cobalto [II]) con fórmula química CoO , óxido cobaltico (óxido de cobalto [III]) con fórmula química Co_2O_3 , y óxido cobaltosico (óxido de cobalto [II, III]) con fórmula química Co_3O_4 [12]. El primero y último tienen una estructura cristalina cúbica como puede apreciarse en la Figura 1.1.

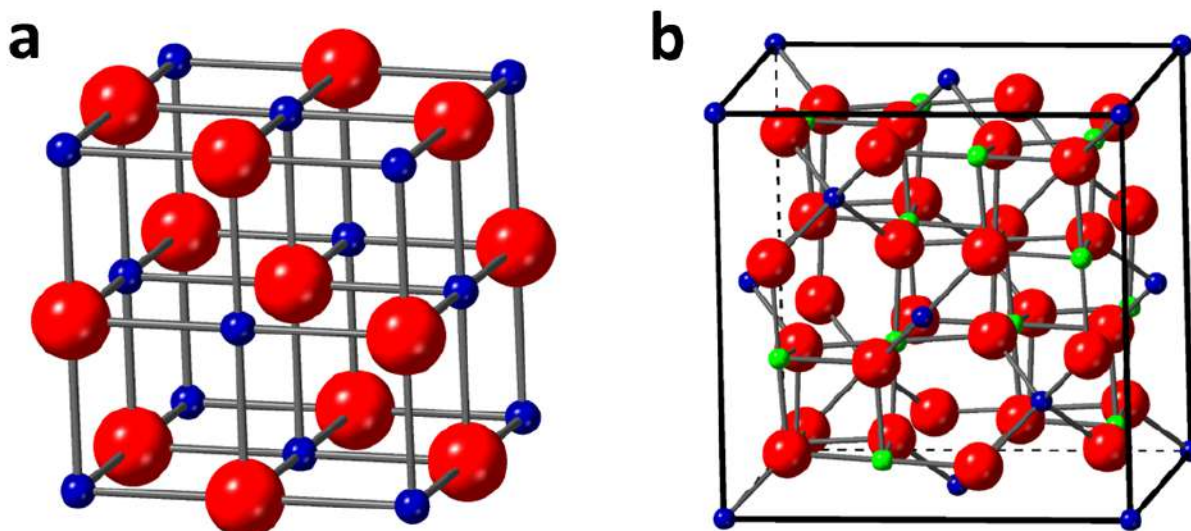


Figura 1.1: Estructura cristalina de óxidos de cobalto a) CoO [13] y b) Co_3O_4 [14]. Las estructuras fueron generadas empleando el programa CrystalMaker Software® y la base de datos Crystallography Open Database (<http://www.crystallography.net/cod/>) [15–20].

El CoO (Figura 1.1a) cristaliza en la estructura de la sal de roca, es antiferromagnético ($T_N \sim 298 K$) y aislante eléctrico, posee una energía de banda prohibida de 2.2 a 2.4 eV [21, 22]. Mientras que el Co_3O_4 (Figura 1.1b) pertenece a la estructura cristalina de espinela normal basada en un arreglo cúbico de empaquetamiento cerrado de iones óxido, en la que los iones Co^{2+} ocupan los sitios tetraédricos y los iones Co^{3+} ocupan los sitios octaédricos [22, 23]. Es un material antiferromagnético ($T_N \sim 30 - 40 K$) [24] y un semiconductor de tipo p , posee una banda energía prohibida en el rango de 1.48 a 2.19 eV [23, 25].

Las nanopartículas de cobalto y óxido de cobalto están ganando gran interés debido a sus propiedades antimicrobianas, anticancerígenas, antioxidantes, antifúngicas y de inhibición enzimática [25]; sus aplicaciones se encuentran en fotocatalizadores [26], electrodos de baterías [27] y supercapacitores [28], así como aplicaciones en biomedicina [29].

Se han empleado diferentes métodos de síntesis para la obtención de nanomateriales de cobalto, como biosíntesis [30], método solvotermal [31], tratamientos térmicos [32], entre otros. Empleando las técnicas de ablación y fragmentación láser en líquidos ha sido posible la síntesis de nanopartículas de cobalto y óxidos de cobalto. Por ejemplo, empleando polvos de Co [33, 34], CoO [33], Co_3O_4 [33, 35, 36] y Co_2O_3 [37], utilizando agua desionizada como medio líquido, fue posible la síntesis de nanopartículas de CoO [36], Co_3O_4 [33–36] y Co_2O_3 [37]; así mismo, empleando un blanco de Co y agua desionizada como medio líquido fue posible la síntesis de nanopartículas de Co_3O_4 [38, 39]. Cambiando el medio líquido por solventes orgánicos como tolueno y acetona fue posible la síntesis de nanopartículas tipo núcleo-coraza $Co@C$ [40] y $Co_3C@C$ [41]. Los parámetros de síntesis utilizados en ablación o fragmentación láser son muy variados con longitudes de onda que van desde los 355 nm hasta los 1064 nm, tiempos irradiación de los 10 a los 60 minutos, así como

energías entre los 30 mJ y los 20 J.

1.2.2. Manganeso y óxidos de manganeso

El manganeso (Mn) es el doceavo elemento más abundante en la tierra como metal de transición [42]. El manganeso es un elemento multivalente, cada estado de valencia tiene un óxido u óxidos característicos. El $MnOx$ se encuentra en la naturaleza como mineral en al menos 30 estructuras cristalinas diferentes en un rango amplio de estados de oxidación. Los óxidos binarios de manganeso incluyen al MnO , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 y MnO_2 . La fase MnO adopta la estructura de sal de roca, al igual que muchos de los monóxidos, donde los cationes y los aniones están coordinados octaédricamente. La Hausmanita, Mn_3O_4 , tiene una estructura de espinela con una fórmula de composición $Mn^{2+}(Mn^{3+})_2O_4$, donde los iones Mn^{2+} y Mn^{3+} ocupan los sitios tetraédricos y octaédricos, respectivamente. En la Figura 1.2 se observan las estructuras cristalinas de las fases MnO y Mn_3O_4 del óxido de manganeso.

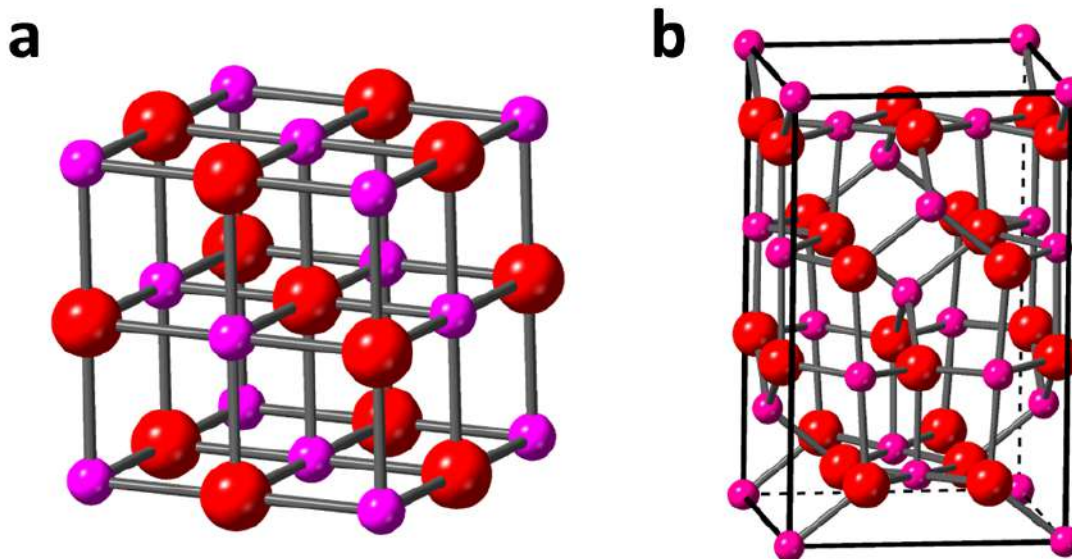


Figura 1.2: Estructura cristalina de óxidos de cobalto a) MnO [43] y b) Mn_3O_4 [44]. Las estructuras fueron generadas empleando el programa CrystalMaker Software® y la base de datos Crystallography Open Database (<http://www.crystallography.net/cod/>) [15–20].

En cuanto al manganeso y los óxidos de manganeso a escala nanométrica sus aplicaciones se encuentran en fotocatalizadores [45], electrodos de baterías [46] y supercapacitores [47], así como agentes de contraste en imágenes por resonancia magnética [48].

Empleando la técnica ablación láser de sólidos en líquidos se han sintetizado nanopartículas de manganeso y óxidos de manganeso. En el caso de manganeso se han sintetizado nanopartículas esféricas con tamaños de 6 a 50 nm, utilizando un láser Nd:YAG con emisión en 1064 nm, una lámina de manganeso y etanol como medio líquido [49]. En cuanto a los óxidos se han obtenido las fases MnO [50] y Mn_3O_4 [51], empleando

nuevamente un láser Nd:YAG con emisión en 1064 nm, manganeso metálico como blanco, y agua destilada o desionizada como medios líquidos; para el caso de la fase MnO se han obtenido esferas, cubos y alambres con tamaños entre 3.3 y 4.5 nm, mientras que para la fase Mn_3O_4 los productos obtenidos son nanocristales tetragonales con tamaños de 7.1 a 9.2 nm. Así mismo, se ha estudiado el efecto del tiempo de ablación en la síntesis de óxidos de manganeso [52]. Utilizando un láser Nd:YAG con emisión en 1064 nm, un blanco de manganeso y agua desionizada como medio líquido, se prepararon suspensiones coloidales variando el tiempo de ablación desde un minuto hasta los 35 minutos. Se encontró que, para tiempos cortos de ablación de 1, 5 y 10 minutos es posible obtener una mezcla de fases del óxido de manganeso, la fase MnO y la fase Mn_3O_4 , mientras que para tiempos de ablación más largos 15, 20, 25 y 35 minutos se obtiene exclusivamente la fase Mn_3O_4 .

1.3. Desechos de café y biocarbón

El café es una de las bebidas más consumidas en el mundo y el segundo producto comercializado después del petróleo [53]. Por ejemplo, en el 2015 el consumo de café en todo el mundo alcanzó aproximadamente 9.1 mil millones de kilogramos. El tratamiento y procesamiento de los granos de café, junto con la molienda de los granos secos, el tostado de los granos de café verdes y la elaboración del café, producen cada año un gran volumen de biorresiduos, los cuales son tóxicos y representan graves problemas ambientales [54]. Por ejemplo, a partir de un kilogramo de café Robusta se producen entre 330 y 450 gramos de bebida de café instantáneo, mientras que se generan entre 670 y 550 gramos de borra de café [55]. Los principales residuos de la industria cafetera son la borra de café y la cascarilla del café, que se producen durante el proceso de preparación del café instantáneo y el tostado del grano. La cascarilla de café y la borra de café son residuos altamente contaminantes que requieren una gran cantidad de oxígeno para degradarse debido a la presencia de materiales orgánicos. Además, tienen un carácter tóxico debido a la cafeína, los taninos y los polifenoles que los componen. Por lo tanto, la cascarilla de café y la borra de café representan un peligro de contaminación si se vierten al medio ambiente [53].

La reutilización de biorrecursos renovables como fuentes de energía o combustibles alternativos en sustitución de materias primas de origen fósil ha recibido mucha atención en los últimos años. El potencial uso de estos materiales de desecho, además de implementar su revalorización, ayuda en cierta medida a reducir el impacto ambiental que generan. Sin embargo, el uso de residuos de biomasa cruda como combustible a menudo enfrenta varios problemas, que pueden limitar su aplicación más amplia en la generación de energía. Estos incluyen su gran volumen, alto contenido de humedad, bajo poder calorífico, densidad de energía baja, naturaleza higroscópica y humo durante la combustión, lo que hace que la eficiencia de la combustión sea baja. Con el fin de superar algunas de las limitaciones antes mencionadas del material de biomasa, la conversión termoquímica es una ruta prometedora para convertir la biomasa lignocelulósica en combustible [56].

La pirólisis es la descomposición termoquímica de un combustible a temperaturas entre los 300 y 900 °C sin la adición de oxígeno externo [57, 58]. Durante el proceso de pirólisis se forman productos

sólidos, líquidos y gaseosos. El sólido y el líquido generalmente se denominaban biocarbón y bioaceite, respectivamente, y los gases se denominaban gas de síntesis y normalmente contienen dióxido de carbono, hidrógeno y óxido nítrico. La pirólisis generalmente incluye pirólisis rápida y pirólisis lenta. La característica típica de la pirólisis rápida es que la materia prima se agrega al reactor después de que la temperatura alcanza el valor deseado y el tiempo de residencia suele durar varios segundos. Mientras que para la pirólisis lenta, la materia prima se coloca en el reactor al comienzo de la pirólisis y el tiempo de residencia varía de media a varias horas [57].

El biocarbón se define como un sólido poroso rico en carbono producido por la descomposición térmica de biomasa en un reactor con poco o en ausencia completa de aire y a temperaturas moderadas (por ejemplo, entre 350-700 °C). En términos más técnicos, el biocarbón se produce mediante la llamada pirólisis de biomasa bajo un suministro limitado de O_2 a temperaturas relativamente bajas [59]. Las propiedades fisicoquímicas del biocarbón varían de acuerdo con la temperatura de pirólisis y los tipos de materias primas empleados, muchos desechos orgánicos se pueden utilizar como materia prima para producir biocarbón, como los desechos agrícolas. La pirólisis, la gasificación y la carbonización hidrotermal son los métodos comunes para la preparación de biocarbón, siendo la pirólisis el método más utilizado.

La lignina, la hemicelulosa y la celulosa son los tres componentes orgánicos principales de la biomasa. La composición de la biomasa tiene un impacto directo en el rendimiento y las características del producto durante el proceso de pirólisis debido a que sus componentes se comportan de manera diferente durante el tratamiento térmico. La hemicelulosa describe un grupo de polisacáridos con una estructura de cadena ramificada. Se descompone entre 220 y 315 °C, siendo el más reactivo de los tres componentes principales. La celulosa también es un polisacárido, pero su estructura no está ramificada, a diferencia de la hemicelulosa. Es más estable térmicamente y se descompone a temperaturas que van de 280 a 400 °C. La lignina es una macromolécula tridimensional compleja con una variedad de enlaces químicos diferentes. Por lo tanto, su descomposición no se produce en un rango de temperatura limitado, como el de la celulosa y la hemicelulosa. Por otro lado, debido a la gran cantidad de grupos funcionales con distintas estabilidades térmicas, la lignina se descompone en un amplio rango de temperaturas. La degradación térmica comienza a los 200 °C y puede finalizar en temperaturas de hasta 900 °C. Debido a sus diferentes estabilidades térmicas, la composición en términos de celulosa, hemicelulosa y lignina influye en la temperatura de tratamiento requerida, así como en el rendimiento de masa para cualquier conjunto de condiciones [58].

1.4. Nanomateriales de carbono

El carbono elemental existe en dos alótropos naturales, el diamante (Figura 1.3a) y el grafito (Figura 1.3b), que consisten en redes extendidas de átomos de carbono con hibridación sp^3 y sp^2 , respectivamente; estos representaron por mucho tiempo los únicos alótropos conocidos del carbono, hasta que, en 1985 con el descubrimiento de los fullerenos, observados por primera vez por Kroto, se inició lo que se conoce como la era de los alótropos sintéticos de carbono [60], los cuales incluyen a los fullerenos, los nanotubos, el grafeno,

entre otros.

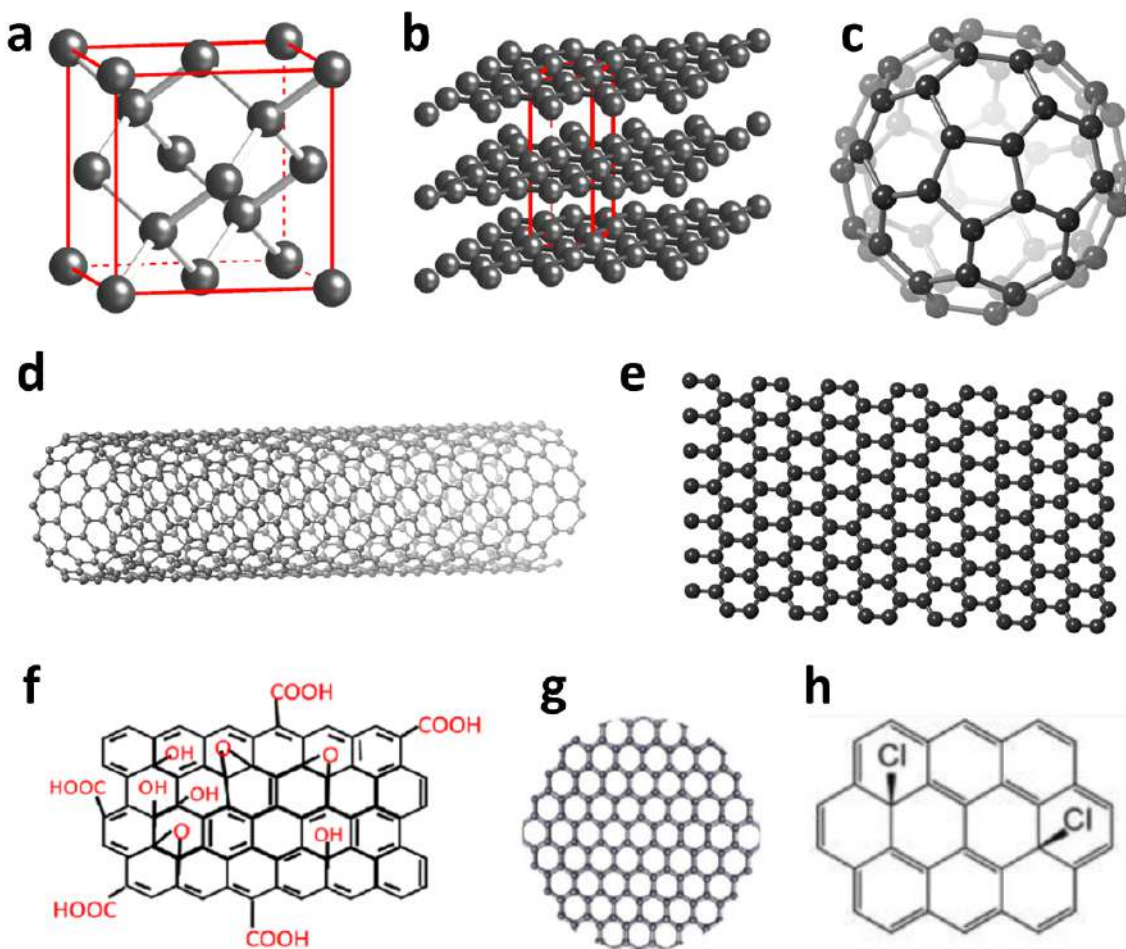


Figura 1.3: Estructuras correspondientes a algunos de los alótopos del carbono, a) diamante, b) grafito, c) fullereno C_{60} (“Buckball”), d) nanotubo, e) grafeno, f) óxido de grafeno [61], g) punto cuántico de carbono [62], h) grafeno halogenado [63]. (Algunas de las estructuras se tomaron de la base de datos que se encuentra en el programa CrystalMaker Software®).

Los fullerenos (Figura 1.3c) constan de 12 anillos pentagonales de átomos de carbono junto con varios números de anillos hexagonales que pueden disponerse en maneras diferentes, las especies más estables de esta clase son el C_{60} y el C_{70} [64].

Los nanotubos de carbono (Figura 1.3d) son alótopos del carbono que son largos, delgados y cilíndricos, de entre 1 y 3 nanómetros de diámetro y de cientos a miles de nanómetros de largo. Son una especie de material de grafito y pueden verse como láminas de grafeno enrolladas. Los nanotubos de carbono se dividen principalmente en nanotubos de carbono de pared simple y nanotubos de carbono de pared múltiple. Los de pared simple tienen una sola capa de grafeno, mientras que los de pared múltiple están formados por múltiples capas de grafeno enrolladas [65].

El grafeno (Figura 1.3e) es una forma cristalina bidimensional de carbono en la que los átomos de carbono unidos por enlaces sp^2 están dispuestos en una red plana en forma de panal. El grafeno puede considerarse como el bloque de construcción de muchos otros alótropos; conceptualmente, uno puede imaginar envolver una lámina de grafeno en una bola para formar un fullereno esférico, enrollarla para formar un nanotubo o apilar láminas de grafeno para formar grafito [64].

El grafeno carece de banda prohibida porque sus bandas de valencia y conducción se tocan entre sí, por lo que es considerado como un semimetal. La falta de banda prohibida en el grafeno limita su uso en tecnologías electrónicas y optoelectrónicas. La estructura de bandas del grafeno se puede modificar para abrir la banda prohibida mediante muchas estrategias, por ejemplo, halogenación, oxidación, hidrogenación o unión no covalente de diversas moléculas y especies [66]. Una forma alternativa de modificar la estructura electrónica del grafeno es mediante dopaje químico sustitutivo, que implica reemplazar un átomo de carbono en la red de grafeno con un heteroátomo que tiene un número diferente de electrones, como nitrógeno, fósforo, azufre, o boro [64]. El deseo de preparar materiales funcionales con bandas prohibidas distintas de cero ha impulsado la síntesis de muchos derivados del grafeno, los cuales incluyen el óxido de grafeno, el óxido de grafeno reducido, el grafeno hidrogenado, los halógenos de grafeno, como fluoruro de grafeno o cloruro de grafeno, entre otros más, que difieren del material original en términos de su estructura y/o composición química.

El óxido de grafeno (Figura 1.3f) es un derivado oxidado del grafeno, de manera simple se puede considerar que el óxido de grafeno consiste en láminas individuales de grafeno decoradas con grupos funcionales de oxígeno tanto en los planos basales como en los bordes. En el óxido de grafeno una gran fracción de átomos de carbono tienen hibridación sp^3 que se unen covalentemente con átomos de oxígeno en forma de grupos epoxi e hidroxilo. Los átomos de carbono restantes tienen hibridación sp^2 y se unen con átomos de carbono vecinos o con átomos de oxígeno en forma de grupos carboxilo y carbonilo, que decoran predominantemente los bordes de las láminas de grafeno, el óxido de grafeno es por lo tanto una red 2D de átomos de carbono con enlaces sp^2 y sp^3 [67].

El punto cuántico de carbono o punto cuántico de grafeno (Figura 1.3g), representa otra clase de nanomaterial de carbono. Estructuralmente, los puntos cuánticos de carbono son nanopartículas esféricas compuestas de nanodominios de carbono con hibridación sp^2 embebidas en una matriz de carbono con hibridación sp^3 [68]. En términos de estructura química y propiedades físicas, los puntos cuánticos de carbono se parecen en muchos aspectos al óxido de grafeno, y la distinción entre los puntos cuánticos de carbono y el óxido de grafeno proviene principalmente de la diferencia de tamaño, donde los puntos cuánticos de carbono generalmente se refieren a nanopartículas de carbono grafitico con un tamaño inferior a 10 nm [69].

Los halógenos de grafeno (Figura 1.3h) son derivados del grafeno, en los que algunos átomos de carbono están unidos covalentemente con átomos de halógeno. Los átomos de carbono unidos con halógenos tienen hibridación sp^3 y otros tienen hibridación sp^2 . Las propiedades fisicoquímicas de los haluros de grafeno

dependen en gran medida del grado de halogenación [66].

El grafano es una forma del grafeno totalmente hidrogenada, en el que todos los átomos de carbono tienen una hibridación sp^3 , formando una red hexagonal, y los átomos de hidrógeno están unidos al carbono en ambos lados del plano de manera alterna [70, 71]. Durante el proceso de hidrogenación se puede formar grafeno parcialmente hidrogenado, el cual consiste en una capa de grafeno en la que solo un lado está hidrogenado [70]. De manera similar a la hidrogenación existe el derivado del grafeno completamente funcionalizado con grupos $-H$ y $-OH$ unidos a la red de átomos de carbono en hibridación sp^3 completa, llamado grafeno hidroxilado [72].

1.5. Fotoluminiscencia de nanomateriales de carbono

Una propiedad general de la fluorescencia es que generalmente se observa el mismo espectro de emisión de fluorescencia independientemente de la longitud de onda de excitación, este comportamiento es conocido como la regla de Kasha [73].

Se ha encontrado que las nanoestructuras de carbono, como nanopartículas de carbono, puntos cuánticos de carbono, óxidos de grafeno, entre otros, exhiben una fotoluminiscencia dependiente de la longitud de onda de excitación, es decir, su emisión de fluorescencia puede ajustarse al cambiar la longitud de onda de excitación. Si bien este comportamiento parece contradecir lo establecido anteriormente por la regla de Kasha, ha atraído mucha atención debido a sus diversas aplicaciones, sin embargo, los mecanismos por los cuales se presenta este fenómeno no son del todo claros. Diversos autores han tratado de explicar este comportamiento, no obstante, los diferentes métodos de síntesis y las variadas fuentes de carbono empleadas en los múltiples trabajos han dificultado poder establecer algún mecanismo general. Entre los principales modelos para describir este comportamiento están los efectos de confinamiento cuántico o también conocido como efectos de tamaño, la presencia de dominios aromáticos, la existencia de trampas superficiales (grupos de oxígeno, enlaces libres, hibridaciones sp^2 y sp^3 de átomos de carbono), entre otros [74].

Para los puntos cuánticos de carbono se reportan diferentes mecanismos de emisión, siendo tres los principales; el primero de ellos es la emisión del núcleo, debido a los dominios π conjugados del núcleo de carbono o al efecto de confinamiento cuántico. El segundo de ellos es debido a los estados de superficie, relacionados con la presencia de grupos funcionales conectados con la cadena principal de carbono; y el último es debido al estado molecular, donde la emisión se origina a partir de moléculas fluorescentes libres o unidas [75].

Una de las características ópticas más distintivas de los puntos cuánticos es su color de emisión, puntos cuánticos del mismo material, pero de diferente tamaño tienen fotoluminiscencia distinta. La fotoluminiscencia en los puntos cuánticos cambia en función del tamaño, puntos cuánticos de menor tamaño poseen anchos de banda prohibida más grandes, por lo tanto, se requiere más energía para excitar al electrón y los fotones emitidos son de mayor energía. Así mismo, en los puntos cuánticos que

contienen impurezas se forman subniveles en la brecha de energía por lo que la emisión de fotones se da después de una transición no radiativa de la banda de conducción al nivel de impurezas, seguida de una transición radiativa hacia la banda de valencia, en lugar de seguir la transición hacia el nivel vibracional más bajo del estado excitado, seguida de una transición radiativa hacia la banda de valencia [76].

H. Wang *et al.* [77] sintetizaron puntos cuánticos de carbono mediante una ruta química. Los puntos cuánticos de carbono obtenidos tuvieron un tamaño promedio de 2.6 nm (Figura 1.4a). Los puntos cuánticos de carbono en los diferentes solventes utilizados en el estudio mostraron diferentes picos de fotoluminiscencia bajo una única longitud de onda de excitación (Figura 1.4b). Los picos de emisión se observaron en 511, 525, 545, 554, 568, 602 y 615 nm cuando estos estuvieron dispersos en tetracloruro de carbono (CCl_4), tolueno (C_7H_8), cloroformo ($CHCl_3$), acetona (C_3H_6O), *N,N*-dimetilformamida (DMF), metanol (CH_3OH) y agua (H_2O), respectivamente. En general, los picos de emisión cambiaron de azul a rojo a medida que aumentó la polaridad del disolvente. Además, como se observa en las Figuras 1.4c-d, las bandas de emisión de fluorescencia de los puntos cuánticos de carbono en cualquier disolvente no cambian con diferentes longitudes de onda de excitación.

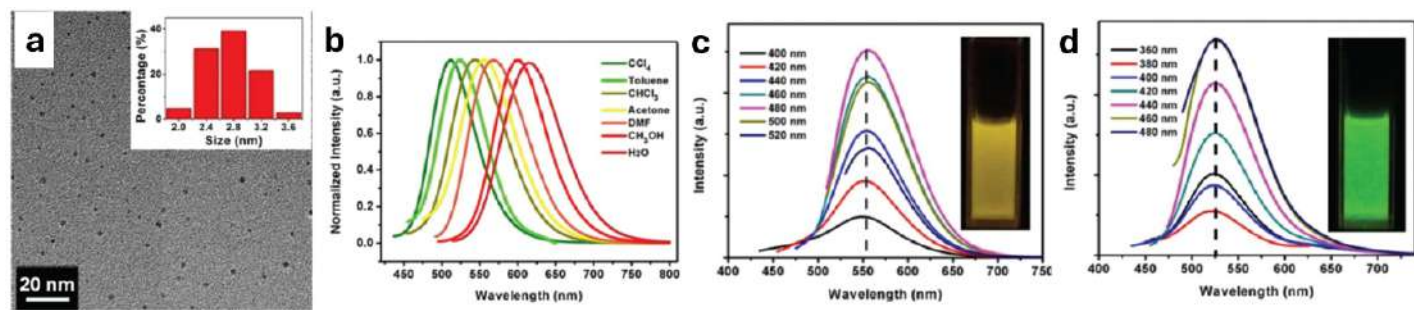


Figura 1.4: a) Imagen TEM de los puntos cuánticos de carbono, el inserto muestra el histograma de tamaños, b) espectros de fotoluminiscencia de los puntos cuánticos de carbono en 7 disolventes excitados por luz de 420 nm, c) y d) espectros de emisión de fotoluminiscencia de los puntos cuánticos de carbono a diferentes longitudes de onda de excitación en diferentes solventes (acetona, tolueno, respectivamente) [77].

Un comportamiento similar fue reportado por H. Ding *et al.* [78] quienes sintetizaron puntos cuánticos de carbono mediante una ruta hidrotermal, los cuales poseían fotoluminiscencia sintonizable, con emisiones en un gradiente de colores del azul al rojo bajo luz ultravioleta de 365 nm (Figura 1.5a). Posteriormente, los puntos cuánticos de carbono fueron separados mediante cromatografía en columna de sílice debido a su diferencia de polaridad, y encontraron que las partículas mostraban una emisión fotoluminiscente independiente de la longitud de onda de excitación (Figura 1.5b). Las muestras obtenidas tenían distribuciones de tamaños similares, con un tamaño promedio de 2.6 nm, y un núcleo de carbono compuesto por estructuras gráficas, el estado de la superficie varió gradualmente entre las muestras, especialmente el grado de oxidación. Por lo tanto, el desplazamiento al rojo observado en sus picos de emisión se atribuyó a una reducción gradual en sus bandas prohibidas con la creciente incorporación de especies de oxígeno en sus estructuras superficiales (Figura 1.5c). Es decir, sus bandas de energía dependen de los grupos y estructuras de la superficie, pero no del tamaño de las partículas.

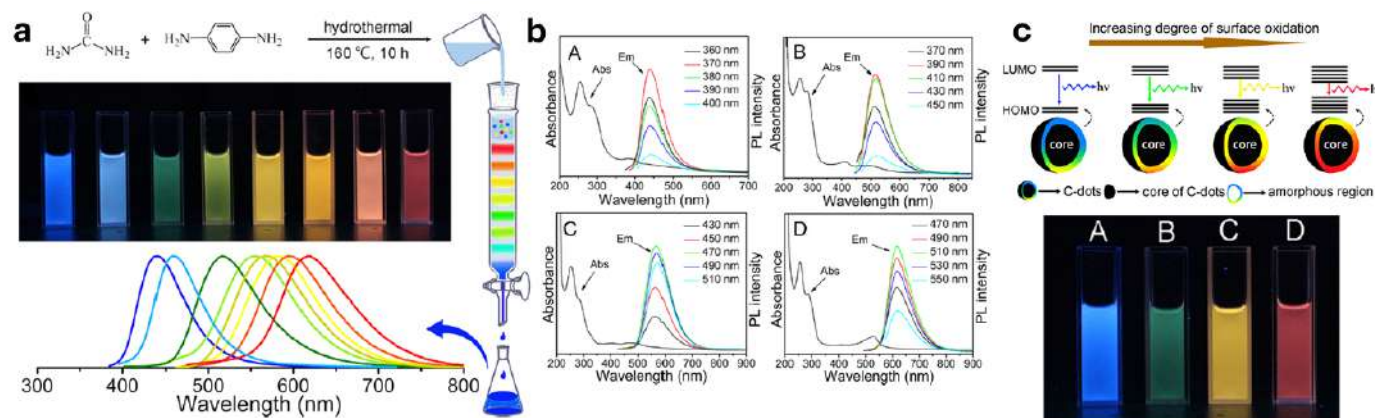


Figura 1.5: e) Fotografía de los puntos cuánticos de carbono obtenidos por síntesis hidrotérmica iluminados con luz UV (365 nm), y sus espectros de emisión correspondientes, f) curvas de absorción y espectros de emisión de fotoluminiscencia a diferentes longitudes de onda de excitación, g) modelo para la fotoluminiscencia sintonizable de puntos cuánticos de carbono con diferentes grados de oxidación y fotografía de cuatro muestras seleccionadas (A, B, C y D) bajo luz ultravioleta [78].

Por otra parte, H. Li *et al.* [79] sintetizaron puntos cuánticos de carbono empleando un proceso electroquímico, encontrando que el espectro de emisión de fotoluminiscencia cambiaba con la longitud de onda de excitación (Figura 1.6a), los puntos cuánticos de carbono sintetizados consistían en una mezcla de distintos tamaños, los cuales fueron purificados y separados mediante cromatografía de columna para obtener puntos cuánticos de carbono con distribuciones de tamaños estrechas (Figura 1.6b). Los estudios revelaron que las propiedades fotoluminiscentes variaban con el tamaño de las partículas, partículas pequeñas con un tamaño de 1.2 nm mostraban una emisión en la región ultravioleta (350 nm), las partículas de tamaño medio, entre 1.5 y 3 nm, daban una emisión en la región visible (400-700 nm), finalmente las partículas más grandes con un tamaño promedio de 3.8 nm emitían en el infrarrojo cercano (800 nm). Los análisis de la superficie de las partículas mostraron que la emisión dependía exclusivamente del tamaño de partícula. La Figura 1.6c muestra imágenes ópticas de suspensiones de puntos cuánticos de carbono de cuatro tamaños distintos bajo luz UV, lo cual respalda la conclusión de que puntos cuánticos de distinto tamaño producen diferentes colores de emisión.

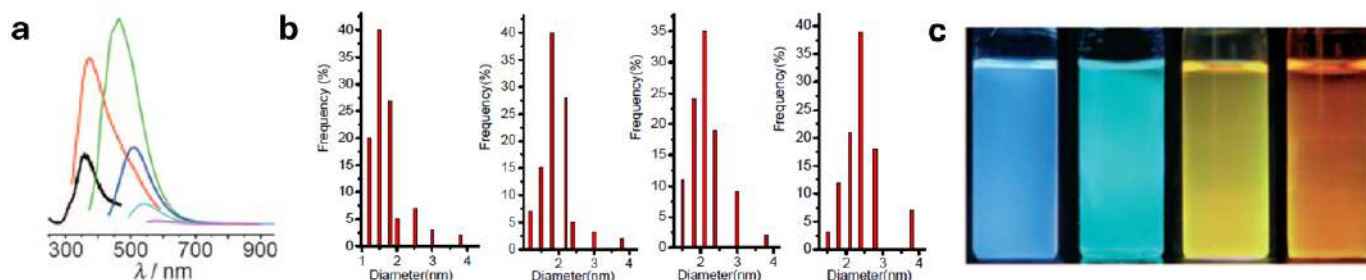


Figura 1.6: a) Espectros de emisión de fotoluminiscencia a diferentes longitudes de onda de excitación para los puntos cuánticos de carbono obtenidos, b) distribución de tamaños de los puntos cuánticos de carbono después de que fueron separados por cromatografía de columna, c) imagen óptica de los puntos cuánticos de carbono iluminados con luz UV (365 nm) [79].

Por lo tanto, se espera que la emisión de fotoluminiscencia sea dependiente de la longitud de onda de excitación cuando se tiene una suspensión con partículas de diferente tamaño, ya que cuando las nanopartículas de carbono estén iluminadas por ciertas longitudes de onda, el tamaño específico de las nanopartículas de carbono dominará la emisión de fotoluminiscencia. A medida que cambia la longitud de onda de excitación las nanopartículas de carbono de tamaño correspondiente dominarán la emisión de fotoluminiscencia, mientras que al tener partículas del mismo tamaño podemos esperar que los cambios en la emisión de fotoluminiscencia sean ocasionados por la presencia de distintos estados de superficie en las nanopartículas, la presencia de distintos grupos funcionales provocará la formación de subniveles de energía dentro de la brecha de energía prohibida.

La aproximación descrita anteriormente encaja adecuadamente cuando se tienen materiales cero dimensionales (0D), sin embargo, cuando se trata de materiales de dos dimensiones (2D) los efectos de tamaño no parecen ser del todo claros. Como se mencionó anteriormente, el grafeno es una forma bidimensional de carbono que carece de banda prohibida, debido a ello y a las rápidas relajaciones de sus portadores de carga, el grafeno generalmente no exhibe fotoluminiscencia. Al reducir la dimensionalidad del grafeno, su banda prohibida se puede ajustar debido al confinamiento cuántico, sin embargo, la banda prohibida no depende únicamente del tamaño físico del fragmento de grafeno. Adicionalmente, los métodos más comunes para reducir el tamaño de estructuras grandes inevitablemente producen productos químicamente funcionalizados. Por ejemplo, la oxidación de material grafitico no solo rompe los enlaces entre los átomos de carbono, sino que también altera la red π al hacer que los grupos funcionales de oxígeno se unan a algunos de los centros de carbono en el plano del grafeno. De tal manera que, la simetría de largo alcance del arreglo sp^2 del grafeno es interrumpida por átomos de carbono con hibridación sp^3 , dando lugar a estados similares al grafeno confinados cuánticamente. Las propiedades optoelectrónicas de dichos materiales, que tiene enlaces sp^2 y sp^3 , están determinadas por los estados π de los dominios aromáticos. Por lo tanto, la fotoluminiscencia de tales sistemas a menudo se atribuye a la recombinación radiativa de pares hueco-electrón confinados en los grupos sp^2 , que se supone son los centros de luminiscencia. Los cambios estructurales inducidos por la funcionalización son más importantes que los propios grupos funcionales para ajustar las propiedades fotoluminiscentes de los derivados del grafeno. La energía de la luz emitida está determinada por el confinamiento espacial del par hueco-electrón, que depende del tamaño de las islas aromáticas incrustadas. Por lo tanto, la fotoluminiscencia de los derivados del grafeno funcionalizados podría potencialmente ajustarse controlando los tamaños de las estructuras sp^2 residuales dentro de la red sp^3 [64].

B. G. Eda *et al.* [67] reportaron la síntesis de películas delgadas preparadas a partir de suspensiones de óxido de grafeno; posteriormente el óxido de grafeno fue reducido mediante la exposición a vapor de hidracina durante varios periodos de tiempo. La intensidad de fotoluminiscencia para las películas depositadas era débil, sin embargo, la exposición breve al vapor de hidracina da como resultado un aumento en las intensidades de fotoluminiscencia, no obstante, esta tendencia se invierte para tiempos mayores a 3 minutos, es decir, una exposición más prolongada conduce a una extinción en la señal de fotoluminiscencia

(Figura 1.7a). La Figura 1.7b muestra una representación esquemática de la estructura de óxido de grafeno, el cual contiene clústeres sp^2 de aproximadamente 3 nm junto con configuraciones sp^2 más pequeñas dispersas en una matriz sp^3 aislante, donde una gran fracción de carbono está unida con oxígeno (los átomos de oxígeno están representados por puntos grises). Inicialmente, la concentración de dominios sp^2 más pequeños es baja, lo que produce una emisión de fotoluminiscencia moderada. En la Figura 1.7c, se muestra la evolución de los dominios sp^2 más pequeños debido a la eliminación de parte del oxígeno con la reducción, además las dimensiones de los clústeres sp^2 más grandes no cambia, la formación de nuevos dominios más pequeños aislados que constan de pocas unidades repetidas conjugadas da como resultado la mejora de la intensidad de fotoluminiscencia observada entre 20 segundos y 3 minutos de reducción. La eliminación adicional de oxígeno mediante la exposición continua al vapor de hidracina conduce a la percolación entre los grupos sp^2 más grandes a través del crecimiento de dominios sp^2 más pequeños, como se muestra en la Figura 1.7d, lo que conduce a la extinción de la fotoluminiscencia con una reducción más prolongada, como se muestra en la Figura 1.7a. Los clústeres grandes de sp^2 (3 nm) tienen brechas de energía que son más pequeñas que las de los clústeres sp^2 más pequeños. Es probable que la excitación y recombinación en estados de energía discretos y la brecha de energía más grande de los fragmentos pequeños, como se muestra en la Figura 1.7e, sean los responsables de la emisión de fotoluminiscencia mejorada en el óxido de grafeno ligeramente reducido. Esta dependencia de la fotoluminiscencia con la reducción indica que esta se origina a partir de la recombinación de pares hueco-electrón localizados dentro de pequeños grupos de carbono sp^2 incrustados dentro de una matriz sp^3 . Controlando la concentración de clústeres sp^2 aislados a través del tratamiento de reducción, la intensidad de fotoluminiscencia puede incrementarse en comparación con el material sintetizado.

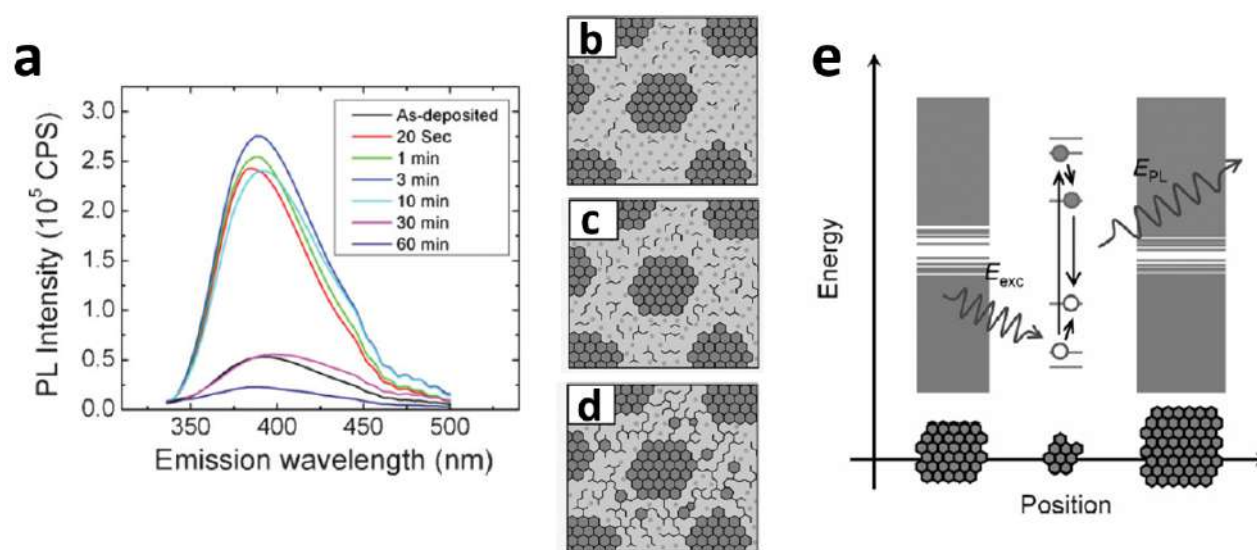


Figura 1.7: a) Espectros de fotoluminiscencia de las películas delgadas progresivamente reducidas obtenidos a una longitud de onda de excitación de 325 nm, b), c), d) modelo estructural del óxido de grafeno a diferentes etapas de reducción, e) estructura de bandas representativa del óxido de grafeno, los niveles de energía se cuantifican con una gran brecha de energía para fragmentos pequeños debido al confinamiento [67].

C. T. Chien *et al.* [80] prepararon suspensiones acuosas de óxido de grafeno a través del método de

Hummers, las cuales fueron sometidas a irradiación con una lámpara de Xenón a diferentes tiempos de exposición; la evolución del espectro de emisión de fotoluminiscencia con el tiempo de reducción se muestra en la Figura 1.8a. Las bandas de emisión se desplazan gradualmente hacia longitudes de onda más cortas en función del tiempo de exposición, así mismo, podemos observar que los colores de la emisión se pueden ajustar desde el amarillo-rojo en la solución de óxido de grafeno sintetizada hasta el azul para un tiempo de exposición a la lámpara de 3 horas. Se ha propuesto que la estructura atómica del óxido de grafeno consta de un plano basal de grafeno con una cubierta no uniforme de grupos funcionales que contienen oxígeno, lo que da como resultado grupos de carbono sp^2 de unos pocos nanómetros aislados dentro de una red de carbono defectuosa o matriz sp^3 . En materiales de carbono que contienen una mezcla de enlaces sp^2 y sp^3 , las propiedades optoelectrónicas están determinadas principalmente por los estados π y π^* de los sitios sp^2 que se encuentran dentro de la brecha $\sigma - \sigma^*$. En la Figura 1.8b-c se resumen los mecanismos que explican la evolución de la fotoluminiscencia del óxido de grafeno a una mayor reducción. El óxido de grafeno original consta de numerosos estados de defectos inducidos por el desorden dentro de la brecha $\pi - \pi^*$ y exhibe un espectro de fotoluminiscencia amplio y prominente centrado a longitudes de onda grandes, como se muestra en la Figura 1.8b. Después de la desoxigenación, el número de estados inducidos por los defectos dentro de la brecha $\pi - \pi^*$ disminuye y se forma un mayor número de estados debidos a los dominios sp^2 aislados recién formados, como se muestra en la Figura 1.8c. La recombinación hueco-electrón entre estos estados exhibe fluorescencia azul en longitudes de onda más cortas con un ancho de banda más estrecho. Por lo tanto, los espectros de fotoluminiscencia sintonizables del óxido de grafeno durante la reducción se atribuyen a la variación de estos dos tipos diferentes de estados excitados electrónicamente, como resultado del cambio de las estructuras electrónicas heterogéneas del óxido de grafeno y el óxido de grafeno reducido con hibridaciones sp^2 y sp^3 variables mediante reducción.

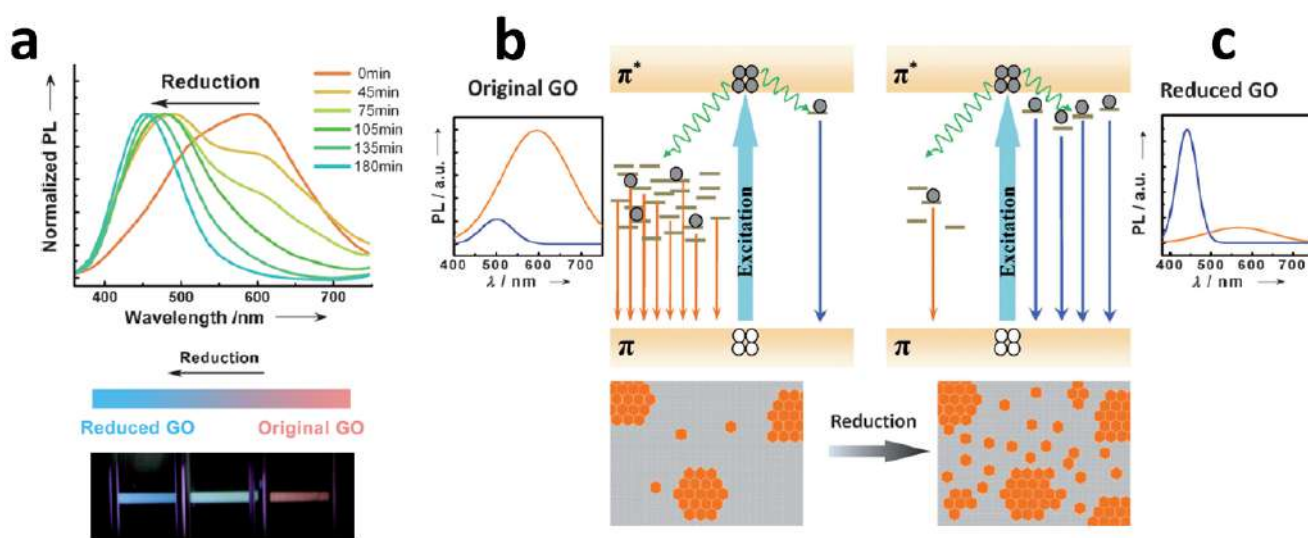


Figura 1.8: a) Espectros de emisión de fotoluminiscencia de las suspensiones de óxido de grafeno a diferentes tiempos de reducción fototérmica, b), c) mecanismos de emisión propuestos [80].

Por lo tanto, tenemos que los cambios en la emisión de fotoluminiscencia en materiales de dos dimensiones como el óxido de grafeno o el óxido de grafeno reducido están mediados por la presencia de dominios aromáticos (grupos sp^2) dentro del material.

1.6. Nanomateriales Metal-Óxido metálico/Carbono

En años recientes, los materiales compuestos nanoestructurados o nanocompósitos han sido cada vez más estudiados debido a su potencial uso en aplicaciones específicas, como la creación de materiales novedosos, energía, medicina y medio ambiente. Se han desarrollado y estudiado diversos tipos de nanocompósitos, sin embargo, la categoría más común se basa en óxidos metálicos y carbono en una variedad de formas [81]. Un material compuesto está formado por dos o más materiales diferentes que contribuyen al sistema completo con el objetivo de combinar las propiedades principales de cada componente, preservando simultáneamente sus identidades propias. La generación de materiales compuestos de óxidos metálicos y carbono ($MO - C$) es de gran importancia técnica, dado que estos materiales combinan las propiedades particulares de cada elemento y también nuevas propiedades excepcionales inducidas por su interacción [82]. De esta manera, es posible desarrollar una nueva clase de nanocompósitos con propiedades excepcionales que cumplan una extensa variedad de aplicaciones en diferentes áreas.

La síntesis de nanomateriales compuestos basados en óxidos metálicos y carbono han despertado un gran interés debido a sus potenciales usos en diversos campos de estudio, como por ejemplo en dispositivos de almacenamiento de energía como baterías y supercondensadores; usos fotocatalíticos, en la eliminación de contaminantes; en el sector médico, como agentes de contraste, en terapias contra el cáncer, el suministro de fármacos, y agentes antibacterianos.

El aumento en la demanda global de energía conduce al desarrollo de fuentes de energía no convencionales de alta potencia. El rápido crecimiento de los dispositivos electrónicos portátiles y los vehículos eléctricos híbridos se suman a la urgente y creciente demanda de fuentes de energía renovables y sostenibles de alta potencia [83, 84]. Hoy en día, la mayor parte de nuestras demandas de energía se cubren a través de combustibles fósiles, que generan problemas medioambientales, tales como el calentamiento global y la emisión de sustancias químicas tóxicas. Para hacer frente a este problema, es necesario desarrollar dispositivos alternativos de almacenamiento/conversión de energía de alta potencia y alta densidad energética. Las baterías son los dispositivos de almacenamiento de energía eléctrica más común, dado que proporcionan un nivel de potencia adecuado para numerosas aplicaciones y requerimientos de la vida cotidiana. Las baterías de iones de litio son los dispositivos de almacenamiento de energía más utilizados por la mayoría de ordenadores portátiles, teléfonos móviles y otros dispositivos electrónicos compactos, debido a su elevada densidad energética y larga durabilidad. Sin embargo, a pesar de su gran aceptación e implementación en diversas aplicaciones, las baterías de iones de litio siguen necesitando más investigación, innovación y desarrollo. Esto se debe a la necesidad de baterías con mayor densidad energética, una vida útil más larga y una alta velocidad de carga, que cumplan con los requerimientos energéticos para operaciones de almacenamiento y utilización de energía. El ánodo es un componente esencial de una pila recargable y,

de acuerdo con sus propiedades y morfología, tiene un efecto notable en el desempeño global de la pila. Diferentes tipos de materiales han sido utilizados como materiales anódicos en las baterías de iones de litio, como aleaciones, compuestos de metales de transición, compuestos basados en silicio y compuestos basados en carbono. Un objetivo crucial es que la forma, tamaño y estructura del material del ánodo permanezcan inalterables durante los ciclos de carga y descarga [85]. Siendo esta un área de oportunidad para el desarrollo de nuevos materiales que cumplan con este objetivo.

De igual manera, los condensadores electroquímicos o supercondensadores han atraído una enorme atención debido a su mayor densidad de potencia, excelente durabilidad y rápidos procesos de carga y descarga, que los hace una excelente alternativa en los sistemas de almacenamiento de energía [83]. En función del mecanismo de almacenamiento de energía, estos se clasifican en dos tipos, condensadores eléctricos de doble capa y pseudocondensadores. Los condensadores eléctricos de doble capa se basan en la acumulación de cargas en las interfaces entre los electrodos y los electrolitos, por lo que la capacitancia depende en gran medida de la superficie y la estructura porosa de los materiales de los electrodos. Los pseudocondensadores se basan en una reacción pseudoredox derivada de la transferencia de electrones entre el electrodo y el electrolito [84, 86]. Los electrodos basados en materiales de carbono ofrecen numerosas ventajas en los dispositivos de almacenamiento de energía gracias al control de la porosidad, la elevada estabilidad química y térmica, la amplia superficie específica y su rentabilidad, factores que convierten al carbono como uno de los candidatos más atractivo para la elaboración de electrodos. No obstante, los supercondensadores basados en carbono activado mantienen la densidad energética a un nivel mucho más bajo y una capacitancia específica mucho menor que otros dispositivos de conversión/almacenamiento eléctrico. Por otro lado, los electrodos basados en óxidos metálicos poseen una capacitancia específica y una densidad energética elevadas. Sin embargo, los electrodos basados en óxidos metálicos para supercondensadores se encuentran limitados debido a ciertos inconvenientes, como la dificultad para ajustar la porosidad, la limitada estabilidad a largo plazo y la reducida conductividad (a causa de la elevada resistividad) [82]. Por esta razón, el objetivo es desarrollar diversos compuestos de $MO - C$ de manera que se combinen las ventajas del carbono y los óxidos metálicos, y se eliminen las deficiencias de ambos, logrando con ello materiales compuestos con propiedades deseables o sintonizables. En los compuestos de $MO - C$, el carbono proporciona los canales adecuados para el transporte de carga y actúa como soporte físico de los óxidos metálicos; mientras que los óxidos metálicos son el elemento esencial que almacena la energía y la carga.

P. Chen *et al.* [87] reportan la síntesis de microesferas núcleo-coraza $Mn_3O_4@C$ mediante una ruta hidrotermal. Para la síntesis del material, en un primer paso se sintetizaron microesferas de MnO_2 mediante una reacción de precipitación. Posteriormente, las microesferas de MnO_2 (0.3 g), resorcinol (0.03 g), y formaldehído (0.035 mL) se disolvieron en agua destilada (60 mL). Finalmente, la solución se colocó en una autoclave de acero inoxidable revestido de teflón y se calentó a 90 °C durante 24 h. Después de eso, el polvo precursor obtenido se secó a 80 °C y se calcinó a 600 °C durante 6 h en una atmósfera de Ar para obtener las microesferas de $Mn_3O_4@C$. En este método se utilizó resorcinol y formaldehído como fuente de carbono para mejorar la conductividad eléctrica de las microesferas de Mn_3O_4 . Además, la capa de carbono puede

amortiguar eficazmente los cambios de volumen y mantener la integridad de la estructura. Por lo que, las microesferas de $Mn_3O_4@C$ pueden ser utilizadas como un candidato prometedor como material de ánodo para baterías de iones de litio.

De igual forma, M. S. Muthu *et al.* [88] reportan la síntesis de nanocompuestos de óxido de grafeno y óxido de cobalto (GO/C_3O_4) mediante una ruta hidrotermal. En un primer paso, se preparó el óxido de grafeno utilizando el método de Hummer. Luego, 50 mg de óxido de grafeno se dispersaron en etanol a través de sonicación durante 3 h, para luego añadir acetato de cobalto a la solución, que se sonico por una más. Finalmente, la suspensión resultante fue colocada en una autoclave de acero inoxidable revestido de teflón y se calentó a 473 K durante 12 h. El producto final se filtró y se secó al vacío a 323 K durante 24 h. El óxido de grafeno decorado con las nanopartículas esféricas de C_3O_4 mostró valores de capacitancia específica superiores a la de los materiales por separado (óxido de grafeno y nanopartículas de C_3O_4), demostrando que el nanocompuesto de óxido de grafeno/ C_3O_4 puede ser un candidato ideal para electrodos en supercondensadores.

Por otro lado, en el área médica, la resonancia magnética se ha convertido en una de las principales herramientas de diagnóstico clínico. Es altamente efectiva para obtener una alta resolución espacial y contraste de los tejidos blandos de forma totalmente no invasiva. Además, es considerablemente más segura que otras técnicas tomográficas, dado que no emplea radioisótopos ni radiación ionizante [48, 89]. Sin embargo, la baja intensidad de la señal y la limitada relación entre señal y ruido son unas de sus principales limitaciones, las cuales pueden conducir a un diagnóstico incorrecto. Para mejorar la calidad de la señal, se emplean diversos agentes de contraste, los quelatos paramagnéticos basados en gadolinio son el principal agente de contraste utilizado. Estos materiales mejoran el contraste entre el órgano y su entorno al incrementar el brillo de la imagen. A pesar de que se administran como compuestos de coordinación, su toxicidad es significativamente alta. Por lo tanto, es de suma importancia considerar algunos otros materiales que puedan utilizarse como agentes de contraste. Los agentes de contraste basados en manganeso se consideran sustitutos ideales debido a sus señales brillantes y su buena biocompatibilidad [48]. Además, estos materiales son útiles en el etiquetado y seguimiento de células. Aunque los agentes de contraste basados en manganeso son considerablemente más seguros que los agentes de contrastes basados en gadolinio, estos pueden generar cierta toxicidad a causa de la producción de especies reactivas de oxígeno.

En años recientes, también se han desarrollado generadores de imágenes multimodales, las cuales generalmente suelen estar motivadas por la necesidad de correlacionar mediciones de distintos aspectos de un fenómeno determinado. Estos sistemas tienen la capacidad de recoger datos de diferentes modalidades en una sola unidad. Además, las imágenes multimodales permiten el análisis simultáneo de más de una molécula, lo que posibilita el examen simultáneo de los sucesos celulares o la evolución de estos puede monitorearse en tiempo real [90, 91]. Por esta razón, las investigaciones en materiales tienden a enfocarse en el desarrollo de sondas de imagen multimodales. Así mismo, se busca que estos nuevos sistemas tengan un uso teranóstico (tanto para terapia como para imagen al mismo tiempo). La bioimagen basada en fluorescencia es complementaria en términos de características a la modalidad de imagen. La resonancia

magnética resulta útil para obtener imágenes precisas de detalles anatómicos complejos como la disposición de los vasos sanguíneos. Por otro lado, la fluorescencia resulta útil para obtener imágenes detalladas a nivel individual de la célula, imágenes de biomoléculas e imágenes funcionales a nivel microscópico. La combinación de una nanosonda fluorescente con un agente de contraste de resonancia magnética es muy útil para conseguir imágenes funcionales y el seguimiento de la distribución de células y biomoléculas *in vivo*. En investigaciones actuales, se ha demostrado que los puntos cuánticos de carbono son nanosondas fluorescentes con la capacidad de eliminar especies reactivas de oxígeno *in situ* [92]. También, se ha observado que las nanopartículas de óxidos de manganeso soportadas sobre puntos cuánticos de carbono resultan efectivas para las reacciones de reducción de oxígeno [93].

B. Das *et al.* [89] reportan la síntesis de nanopartículas de óxido de manganeso dopadas con puntos cuánticos de carbono. La síntesis de las nanopartículas se realizó a través de la irradiación con microondas (1000 W, 2.5 GHz) de una solución de sacarosa (0.5 M), a la que posteriormente se le añadió una solución de $KMnO_4$ (0.1 M), que fue nuevamente irradiada durante 3 minutos. Las nanopartículas obtenidas poseían una forma irregular con un tamaño promedio de 20-40 nm, en las cuales los puntos cuánticos de carbono se encontraban sobre las estructuras de óxidos de manganeso como pequeños puntos con un tamaño promedio de 1-2 nm. El material obtenido se propone como una alternativa a los agentes de contraste basados en gadolinio, comúnmente utilizados en la obtención de imágenes por resonancia magnética. Estos materiales pueden ser utilizados como sonda multimodal de bioimagen por fluorescencia y contraste, además, ofrecen características de eliminación *in situ* de especies reactivas de oxígeno, seguimiento celular, y una excelente biocompatibilidad.

Nanocompuestos y estructuras tipo core-shell a base de manganeso y carbono, así como de cobalto y carbono, han sido sintetizadas mediante varias técnicas como hidrotérmal [87, 94], reacciones sonoquímicas [86], tratamientos térmicos [95], entre otros. Sin embargo, existen pocos reportes de la síntesis de estos materiales empleando la técnica de ablación láser [40, 96], esto debido a que la síntesis de las nanopartículas se ha efectuado mayormente en agua como medio líquido [39, 52]. Adicionalmente, las propiedades fotoluminiscentes para este tipo de sistemas son poco estudiadas.

1.7. Ablación láser de sólidos en líquidos

La síntesis mediante métodos con láser permite el diseño rápido de nanomateriales con propiedades únicas en comparación con otras rutas de síntesis, como por ejemplo su alta pureza, ya que esta ruta de síntesis física no requiere precursores químicos. La síntesis de dispersiones de nanopartículas estables y puras obtenidas por rutas químicas por lo regular requieren de procesos de purificación adicionales para eliminar el exceso de tensioactivos y reactivos residuales. La técnica de ablación láser de sólidos en líquidos (ALSL) es una técnica de bajo costo ya que el blanco y los solventes son de menor costo que las sales o precursores metálicos utilizados en síntesis químicas. Además, permite producir una gran variedad de materiales cubriendo la totalidad de la tabla periódica, ya que este método se puede aplicar con una variedad casi ilimitada de materiales y disolventes, dando acceso a nanopartículas metálicas, óxidos,

aleaciones, semiconductores, entre otros. Los nanomateriales generados por láser son prometedores en una gran variedad de campos como la biomedicina, la óptica o la catálisis, debido a la posibilidad de generar estos materiales sin ligandos en una variedad de líquidos.

La Figura 1.9 muestra la configuración general empleada durante los experimentos de ablación láser en medio líquido o de sólidos en líquidos, en los cuales un blanco sólido es sumergido en un medio líquido e irradiado durante cierto periodo de tiempo empleando un láser pulsado de determinada longitud de onda, normalmente el haz láser es enfocado mediante la óptica adecuada para obtener un cierto tamaño de spot. En algunos experimentos, el objetivo se gira bajo el haz láser para evitar la exposición de la misma área o el uso de una celda sellada para evitar la oxidación de las nanopartículas por el oxígeno del aire; además, cuando se emplean disolventes volátiles como acetona o etanol se requiere cubrir el líquido con alguna cubierta que sea transparente a la longitud de onda del láser.

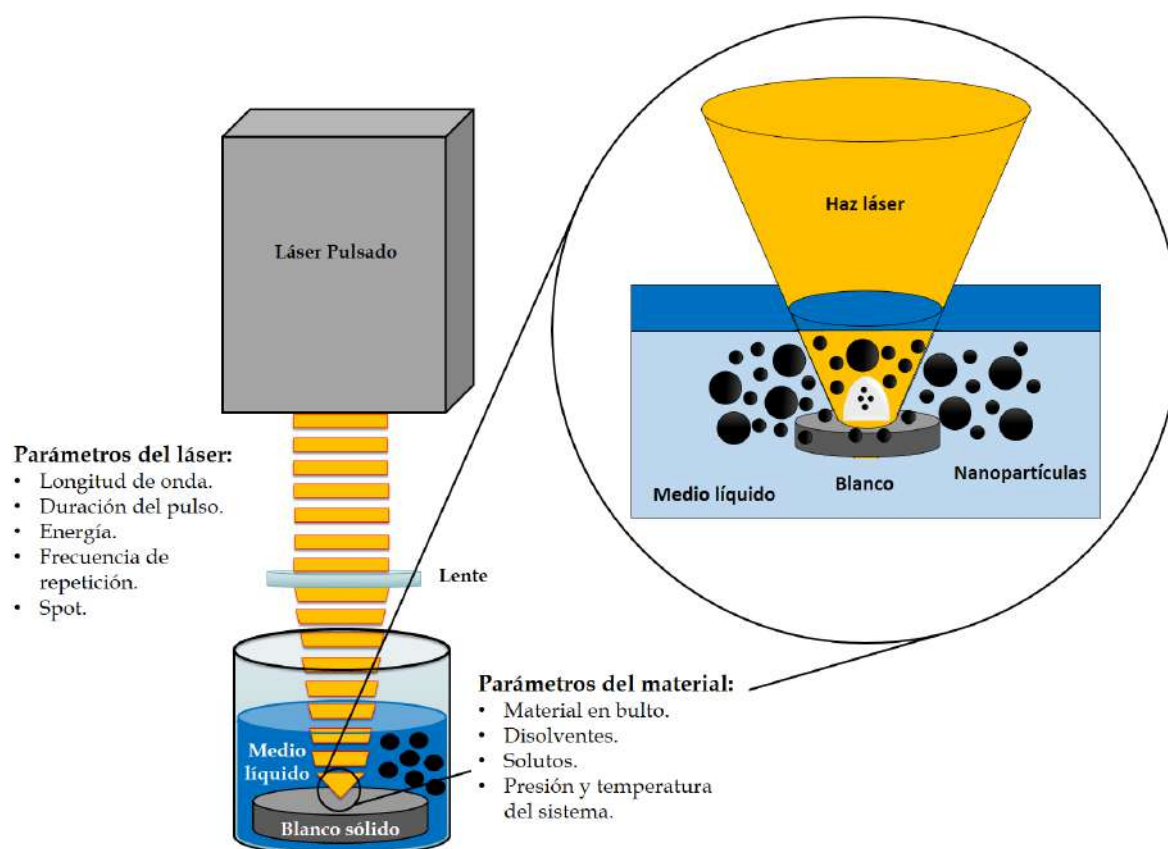


Figura 1.9: Diagrama experimental empleado en la fabricación de materiales por ablación láser. Un rayo láser interactúa con un material objetivo, lo que lleva a la formación de una pluma de plasma y una burbuja de cavitación en la que se condensa la materia ablacionada, después de que la burbuja de cavitación colapsa, las nanopartículas se dispersan en el líquido. Basada en [97, 98].

Los parámetros de síntesis mediante ALSL se pueden clasificar en parámetros del láser, los cuales incluyen, la longitud de onda, duración y energía por pulso, frecuencia de repetición y área del spot;

así como parámetros del material, que engloban a el material en bulto, el disolvente (el cual debe ser transparente a la longitud de onda del láser para evitar la absorción de energía por parte de este), la presión y temperatura del sistema [97].

El proceso de ablación puede ser descrito de manera general como se aprecia en la Figura 1.10. Primeramente, el blanco sólido absorbe la energía del pulso láser, lo que conduce a la formación de una pluma de plasma que se expande a través del líquido, la cual contiene el material ablacionado; este proceso está acompañado de la emisión de una onda de choque que libera energía en el líquido circundante. Durante la expansión la pluma de plasma, ésta se enfría y libera energía al líquido transformándolo en vapor caliente. Este fenómeno conlleva a la formación de una burbuja de cavitación oscilante que contiene tanto el material ablacionado como predominantemente el vapor del líquido; es en este punto donde tiene lugar la formación de las nanopartículas. Después del colapso de la burbuja de cavitación, se genera otra onda de choque y las partículas son liberadas en el medio líquido, formándose de ese modo una suspensión coloidal de nanopartículas del material del blanco o modificado, dispersas en el medio líquido elegido.

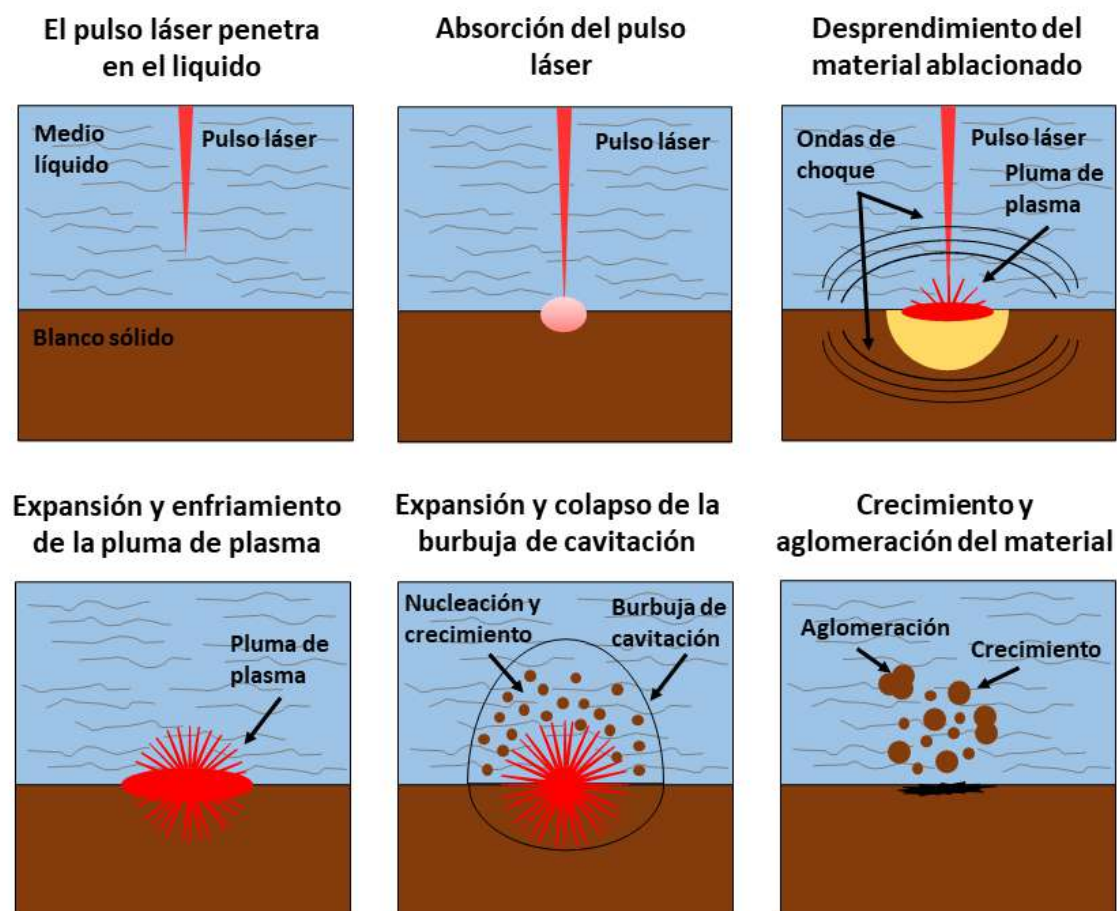


Figura 1.10: Mecanismos durante el proceso de ablación láser. El láser pulsado llega al objetivo entregando parte de su energía y aumentando la temperatura de este, provocando la evaporación del material generando una pluma de plasma compuesta por especies ionizadas del objetivo que posteriormente son condensadas en el medio líquido. Basada en [97].

La generación de nanopartículas se ve afectada de diferente manera por los distintos parámetros del láser.

- Longitud de onda. Las suspensiones coloidales de nanopartículas ya formadas pueden interactuar con los pulsos láser, por lo que es preferible utilizar longitudes de onda que no sean absorbidas por las nanopartículas; si las nanopartículas absorben los pulsos láser pueden sufrir modificaciones durante la síntesis como la disminución del tamaño promedio, además puede ocurrir un ensanchamiento de la distribución de tamaños.
- Energía por pulso. La energía por pulso afecta la cantidad de material ablacionado, la productividad de nanopartículas aumenta casi linealmente con la energía del pulso. Cuando se aumenta la energía del pulso, se observan distribuciones de tamaño más grandes y tamaños promedio mayores, además, es posible que a altas energías se tengan distribuciones de tamaño bimodales, mientras que a bajas energías las distribuciones son normalmente monomodales.
- Duración del pulso. La duración del pulso tiene una gran influencia en la distribución de tamaños, estructura y composición de las nanopartículas. Al usar la misma fluencia, pero aumentando la duración del pulso, se favorecen los mecanismos térmicos de ablación a expensas de los mecanismos de fotoionización.
- Área del spot. Cuando se aumenta el área del spot manteniendo la fluencia constante la productividad de nanopartículas aumenta. Si se administra más energía al blanco aumentando el área del spot, se elimina una mayor cantidad de material del blanco sólido y la concentración de especies en la pluma de plasma es mayor, lo que produce nanopartículas más grandes. Por otro lado, cuando se entrega más energía al blanco, también se favorece la ocurrencia simultánea de múltiples mecanismos de ablación, y generalmente implica un ensanchamiento en la distribución de tamaños de las nanopartículas.
- Frecuencia de repetición. La tasa de repetición define el intervalo de tiempo entre pulsos de láser consecutivos, la productividad de nanopartículas por unidad de tiempo aumenta con la tasa de repetición.
- Número de pulsos. El número de pulsos es proporcional al tiempo de ablación, con la constante de proporcionalidad dada por la frecuencia de repetición. La cantidad de material ablacionado aumenta con la cantidad de pulsos láser. Sin embargo, dado que las nanopartículas dispersan la luz, la cantidad de energía total entregada al blanco disminuye con el número de pulsos de láser, por lo que es necesario un flujo continuo de líquido para que la concentración de partículas aumente con el aumento de los pulsos láser. Además, también puede haber modificaciones en la composición o morfología de los productos obtenidos de la ablación sobre todo si el blanco sólido sufre modificaciones durante el proceso.

1.8. Sonoquímica y síntesis de nanomateriales

La Sonoquímica es el área de investigación en la que las moléculas sufren una reacción química debido a la aplicación de una potente radiación ultrasónica. El fenómeno físico responsable del proceso sonoquímico es la cavitación acústica [99]. El ultrasonido se compone de ondas acústicas con frecuencias superiores al límite de la audición humana, aproximadamente entre 20 kHz y más de 100 MHz [100]. Las ondas ultrasónicas generalmente se clasifican según sean ondas de baja potencia y alta frecuencia u ondas de alta potencia y baja frecuencia. El primer tipo tiene frecuencias de entre 1 y 10 MHz y una potencia en el rango de miliwatts. El segundo tipo de ondas ultrasónicas tiene frecuencias que oscilan entre 20 y 100 kHz, y su potencia puede oscilar entre varios y hasta miles de watts [101]. La sonoquímica generalmente utiliza frecuencias entre 20 y 40 kHz porque este es el rango empleado en los equipos de laboratorios comunes, los ultrasonidos de alta frecuencia, superiores a los 5 MHz no producen cavitación [100].

Las ondas ultrasónicas son ondas mecánicas, por lo que para propagarse deben viajar dentro de algún material [101]. Cuando las ondas de ultrasonido se propagan en un medio líquido, generan un patrón repetido de compresiones y rarefacciones² para suministrar energía a la fase líquida. Los ciclos de compresión y rarefacción ejercen una presión positiva y negativa sobre el líquido empujando o separando las moléculas entre sí, respectivamente [102]. Durante el ciclo de expansión una onda sonora de suficiente intensidad puede generar cavidades. Estas cavidades se conocen como burbujas cuando contienen vapor del solvente, gases o una combinación de ambos, y se conocen como vacíos si no contienen nada [101].

En un líquido, una burbuja es naturalmente inestable. Si la burbuja es grande, flotará hacia la superficie y explotará; si es pequeña, se disolverá nuevamente en el líquido. Sin embargo, una burbuja irradiada con ultrasonido absorbe continuamente energía de los ciclos alternos de compresión y expansión de la onda sonora. Esto provoca que las burbujas crezcan y se contraigan, manteniendo un equilibrio dinámico entre el vapor dentro de la burbuja y el líquido afuera. En algunos casos, las ondas ultrasónicas sostendrán una burbuja que simplemente oscilará en tamaño; en otros, el tamaño medio de la burbuja aumentará [103].

En la Figura 1.11 se presentan los tres pasos sucesivos de la cavitación acústica, los cuales son: nucleación, crecimiento de burbujas y colapso implosivo. Los líquidos suelen tener pequeñas cavidades de vapor que funcionan como sitios de nucleación para la formación de burbujas durante la primera etapa [101]. En la segunda etapa, una vez que se han formado las burbujas, se pueden expandir mediante un proceso conocido como difusión rectificada. Durante la rarefacción, se difunde más gas hacia la burbuja que el que sale durante la compresión porque el área de superficie durante la fase negativa es ligeramente mayor. Por lo tanto, la cavidad se expande un poco más de lo que se contrae en cada ciclo de sonido [101, 103]. En la tercera etapa, la cavidad en crecimiento ya no puede absorber energía de las ondas sonoras con tanta eficiencia. La cavidad ya no puede sostenerse por sí sola sin este aporte de energía, el líquido entra precipitadamente y la cavidad implosiona. Los gases y vapores se comprimen dentro de la cavidad, produciendo un calor intenso que eleva

²La rarefacción en el sonido se refiere a la región en una onda sonora donde las partículas están dispersas, creando una disminución en la presión y la densidad. Esto es lo opuesto a la compresión, que es la región de una onda sonora donde las partículas están más juntas.

la temperatura del líquido alrededor de la cavidad y crea un punto caliente local [103].

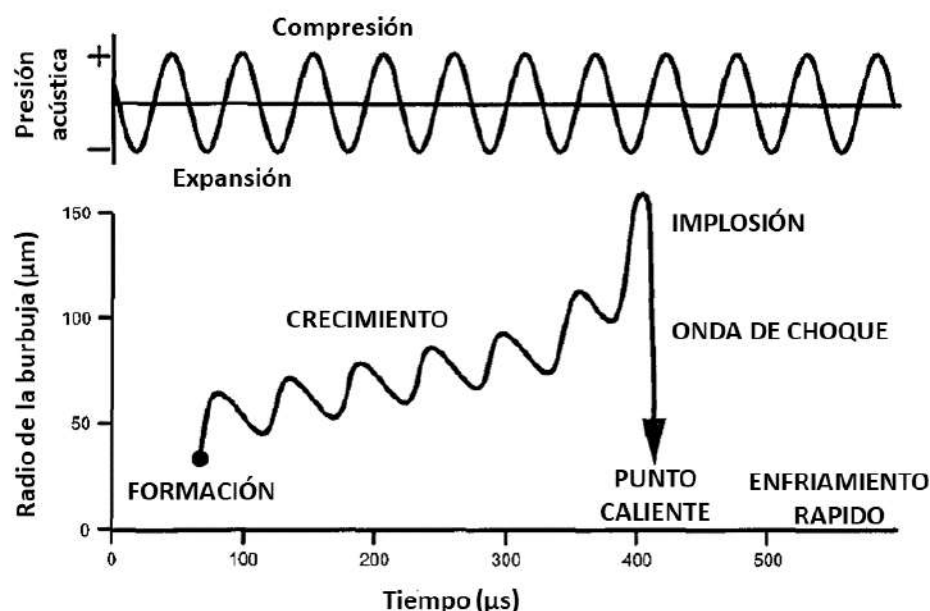


Figura 1.11: Representación esquemática de la cavitación acústica. Adaptada de [104].

Para poder explicar la liberación de energía involucrada con la cavitación se ha propuesto la hipótesis de los puntos calientes, en la que cada burbuja de cavitación actúa como un microreactor localizado que, en sistemas acuosos, genera temperaturas de varios miles de grados y presiones superiores a las mil atmósferas [100]. La hipótesis de los puntos calientes explica los efectos químicos del ultrasonido al invocar las altas temperaturas y presiones generadas en los sitios de implosión de la cavidad. Según esta hipótesis, los posibles sitios de reacción incluyen el interior gaseoso de la cavidad, la capa líquida que rodea inmediatamente la cavidad y la solución a granel [101].

La naturaleza de las reacciones ultrasónicas depende de varios factores como la temperatura, la frecuencia e intensidad de las ondas ultrasónicas, el tipo de gas disuelto en solución y la naturaleza de las especies generadas en el disolvente irradiado, entre otros más. En primer lugar, a diferencia de la mayoría de las reacciones químicas, la velocidad de la mayoría de las reacciones sonoquímicas disminuye al aumentar la temperatura ambiente, es decir, la temperatura fuera de la cavidad. Esto se ha atribuido a la reducción de la presión de vapor del disolvente, lo que aumenta la intensidad del colapso de la cavitación. A presiones de vapor más bajas, menos vapor tiene oportunidad de difundirse dentro de la burbuja y así amortiguar el colapso cavitacional, haciendo así la implosión más violenta [101]. En segundo lugar, las reacciones sonoquímicas no dependen en gran medida de la frecuencia, a diferencia de los fenómenos químicos impulsados por luz. El principal efecto de la frecuencia es cambiar el tamaño crítico de una cavidad antes de la implosión [103], sin embargo, es necesario recordar que la frecuencia de las ondas acústicas utilizadas en los ultrasonidos de potencia varía entre 20 y 100 kHz y que frecuencias

superiores a los 5 MHz no producen cavitación. En cuanto a la intensidad, generalmente, existe una intensidad mínima por debajo de la cual no se produce la nucleación de las microburbujas y, por tanto, el colapso cavitacional. A intensidades muy altas, los efectos químicos asociados con el colapso cavitacional pueden disminuir debido a la sobreproducción de burbujas. Estas burbujas cubren la fuente del ultrasonido y dispersan las ondas acústicas. Además, es posible que la burbuja crezca demasiado como para tener tiempo suficiente para colapsar durante la fase de presión positiva [101]. Finalmente, el medio líquido y el gas que se disuelve en el líquido es bastante importante, los propios disolventes se degradan mediante ultrasonidos y los tipos de gases presentes en la solución afectan los tipos de reacciones que ocurren.

En una interfaz sólido/líquido, el colapso de la burbuja será asimétricamente porque el campo acústico está distorsionado por el límite. La gran superficie sólida dificulta el movimiento del líquido desde ese lado, por lo que el principal flujo de líquido hacia la burbuja que colapsa será desde el otro lado de la burbuja. El colapso asimétrico provoca la formación de un chorro de líquido que sale disparado de la burbuja hacia la superficie sólida con velocidades superiores a los 100 m/s [100,101]. Cuando el chorro de líquido incide sobre la superficie puede causar erosión localizada, picaduras y la eliminación de recubrimientos superficiales. Si el sólido es de naturaleza particulada, la cavitación puede producir varios efectos dependiendo del tamaño y tipo de material, los cuales incluyen la desagregación mecánica, la dispersión y la fragmentación de polvos quebradizos.

El primer requisito para la sonoquímica es una fuente de ultrasonido y, cualquiera que sea el tipo de instrumento comercial que se utilice, la energía se generará mediante un transductor ultrasónico, un dispositivo mediante el cual la energía mecánica o eléctrica se puede convertir en energía sonora. En la Figura 1.12 se observa una representación esquemática de las dos fuentes más comunes de ultrasonido para la sonoquímica de laboratorio, el baño de limpieza ultrasónico y el sistema de sonda ultrasónica. Estos generalmente operan a frecuencias de alrededor de 40 y 20 kHz, respectivamente [100].

El baño de limpieza por ultrasonido (Figura 1.12a) es la fuente de irradiación ultrasónica más disponible y económica. El baño ultrasónico es un tanque metálico que lleva acoplados a su base uno o varios transductores piezoeléctricos. Aunque es posible utilizar el propio tanque como recipiente de reacción, esto rara vez se hace debido a los problemas de corrosión de las paredes del baño. El método habitual consiste en sumergir el recipiente de reacción, normalmente de vidrio, en el tanque lleno de agua; el ultrasonido se propaga al recipiente de reacción a través del volumen de agua. El recipiente de reacción no necesita ninguna adaptación especial por lo que se puede colocar en el baño, lo que permite mantener fácilmente una atmósfera o presión inerte durante toda la reacción sonoquímica. Sin embargo, cuando se emplea esta configuración, es difícil controlar varios factores experimentales importantes. Por ejemplo, la frecuencia y la intensidad del ultrasonido producido por los transductores pueden cambiar durante la vida útil del baño; incluso cuando se conocen, la intensidad neta aplicada al recipiente de reacción es muy difícil de determinar. Además, el control de temperatura generalmente es deficiente, por lo que el sistema puede requerir un control termostático adicional. Finalmente, la posición del matraz es crucial para lograr resultados reproducibles.

En el sistema de sonda ultrasónica (Figura 1.12b), las ondas ultrasónicas generadas por un transductor ingresan a la mezcla de reacción a través de la punta de la sonda, que generalmente está hecha de titanio. Esto permite la introducción de energía acústica directamente en el sistema en lugar de depender de su transferencia a través del agua de un tanque y de las paredes del recipiente de reacción. La intensidad del ultrasonido se puede ajustar alterando la entrada de energía a los transductores o cambiando el tamaño de la punta. El sistema de sonda es más caro y su uso es menos conveniente porque se necesitan sellos especiales si la sonda se va a utilizar en reacciones que implican reflujos, atmósferas inertes o presiones superiores o inferiores a la ambiental. El control de la temperatura se puede lograr utilizando un baño de enfriamiento.

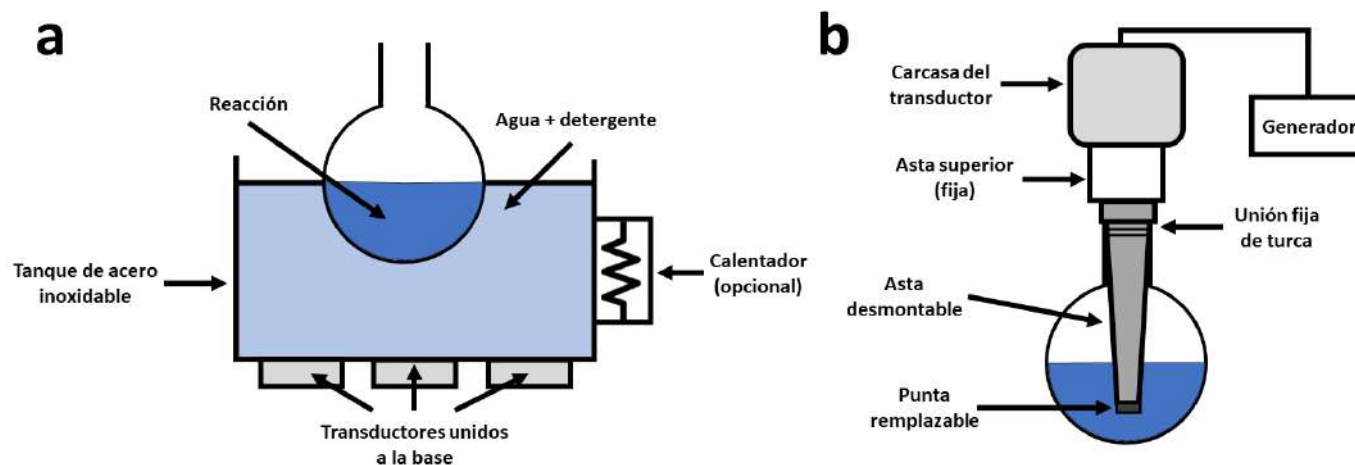


Figura 1.12: Fuentes más comunes de ultrasonido, a) baño de limpieza por ultrasonido y b) sistema de sonda ultrasónica. Basada en [100].

La combinación de ultrasonido con agentes oxidantes ha sido una estrategia utilizada para la síntesis y modificación de materiales de carbono. Por ejemplo, Q. Li *et al.* [105] reportaron la síntesis de nano hojas de carbono mediante la irradiación de negro de carbono con ultrasonido de 60 kHz en agua desionizada durante 44 horas. Por otra parte, P. Xue *et al.* [106] realizaron la modificación de negro de carbono en un proceso de dos pasos, primeramente, el negro de carbono es sometido a un proceso de oxidación con ácido nítrico, y posteriormente el material fue sometido a un proceso de exfoliación con radiación ultrasónica de 20 kHz. H. Guedidi *et al.* [107] reportan la modificación de carbón activado con peróxido de hidrógeno en ausencia y presencia de radiación ultrasónica de 20 kHz, encontrando que la oxidación del carbón activado fue más eficiente bajo la presencia de radiación ultrasónica. A. Vittore *et al.* [108] reportan la funcionalización de bordes de grafitos de alta superficie basado en tratamientos con peróxido de hidrógeno. Además, la exfoliación de una fracción del grafito oxidado fue posible mediante procedimientos de dispersión y sonicación en agua. W. Liu *et al.* [109] reportaron la oxidación de carbón activado en soluciones de hipoclorito de sodio a varias concentraciones bajo irradiación ultrasónica de 40 kHz durante 30 minutos, encontrando que la irradiación con ultrasonido favoreció la impregnación de hipoclorito de sodio en los

materiales de carbono mejorando la capacidad de oxidación del NaClO.

La Figura 1.13 proporciona un esquema general de las aplicaciones de los procesos sonoquímicos y ultrasónicos a la química de materiales.

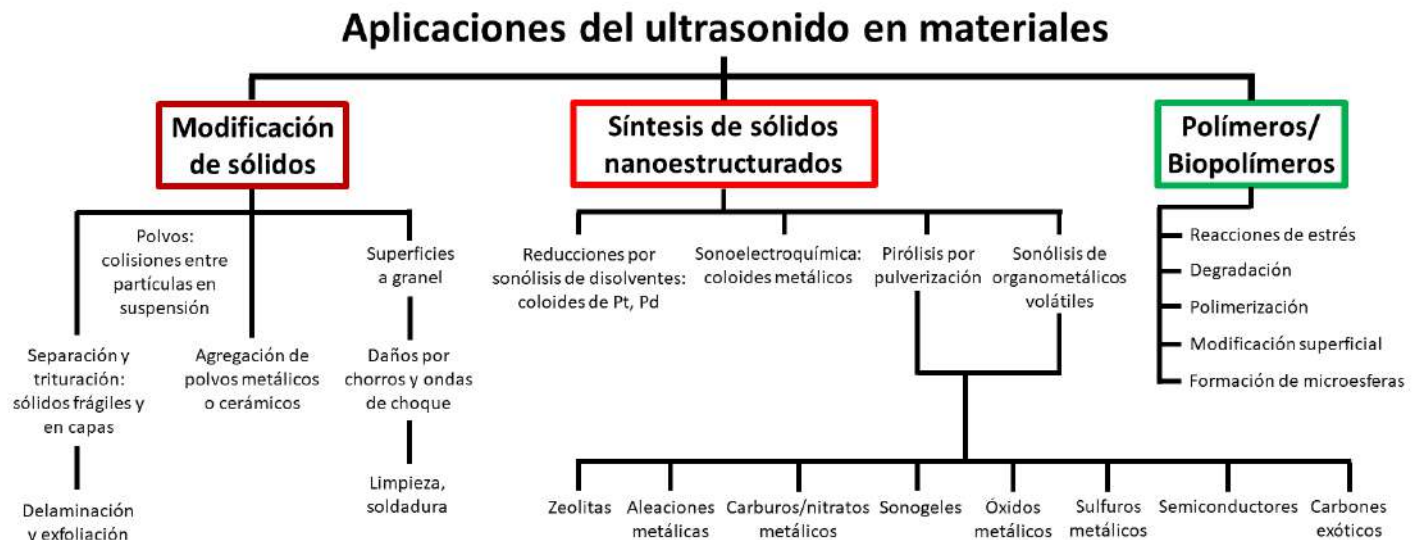


Figura 1.13: Esquema general de cómo se pueden utilizar los diversos aspectos físicos y químicos del ultrasonido en la producción de materiales nanoestructurados. Adaptada de [110].

1.9. Hipótesis y Objetivo

1.9.1. Hipótesis

El medio líquido empleado determinará las propiedades fotoluminiscentes de las suspensiones coloidales basadas en nanomateriales de $M - MO_x/C$ ($M = Co, Mn$) obtenidas por ablación láser de sólidos en líquidos.

1.9.2. Objetivo general

Estudiar el efecto del medio líquido en las propiedades fotoluminiscentes de suspensiones coloidales basadas en nanomateriales de $M - MO_x/C$ ($M = Co, Mn$) obtenidas por ablación láser de sólidos en líquidos.

1.9.3. Objetivos específicos

- Síntesis y caracterización de nanopartículas de CoO_x y MnO_x .

-
- Síntesis y caracterización de biocarbón a partir de desechos de café.
 - Síntesis y caracterización de suspensiones coloidales de nanoestructuras de carbono.
 - Síntesis y caracterización de nanomateriales $M - MO_x/C$ ($M = Co, Mn$).

Capítulo 2

Fundamentos de las Técnicas de Caracterización

2.1. Análisis térmicos

Siempre que se va a estudiar una muestra de material, una de las pruebas más fáciles de realizar es calentarla. La observación del comportamiento de la muestra y la medición cuantitativa de los cambios al calentarla pueden proporcionar una gran cantidad de información útil sobre la naturaleza del material [111]. Los análisis térmicos se refieren al grupo de técnicas experimentales analíticas que investigan el comportamiento de una muestra en función de la temperatura, mientras la muestra se somete a un programa de calentamiento controlado [112, 113]. En los análisis térmicos, los cambios de peso forman la base de la termogravimetría, mientras que la medición de los cambios de energía es la base del análisis térmico diferencial y de la calorimetría diferencial de barrido.

En un análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés) se registra continuamente la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada en función de la temperatura mientras esta se somete a un programa de calentamiento controlado [111, 114]. El termograma o la curva de descomposición térmica es una representación de la masa o el porcentaje de masa en función de la temperatura o el tiempo. Las mediciones de los cambios en la masa de la muestra en función de la temperatura se realizan en una termobalanza, también conocida como analizador termogravimétrico. Una termobalanza es una combinación de una microbalanza electrónica adecuada con un horno, un programador de temperatura y una computadora para el control. Permite pesar y calentar o enfriar muestras de manera simultánea y registrar datos de masa, tiempo y temperatura de forma controlada. La balanza debe estar en un sistema debidamente sellado para controlar la naturaleza y la presión de la atmósfera que rodea la muestra [115].

No todos los eventos térmicos provocan un cambio en la masa de la muestra, pero existen algunas excepciones muy importantes que incluyen la absorción, la desorción, la sublimación, la vaporización, la oxidación, la reducción y la descomposición. Las características de cambio de masa de un material dependen en gran medida de las condiciones experimentales utilizadas. Factores como la masa, el volumen y la forma física de la muestra, la forma y naturaleza del portamuestras, la naturaleza y presión de la atmósfera en la cámara de muestra y la velocidad de escaneo afectan significativamente las características de la curva TGA

registrada [112].

Las reacciones superpuestas a veces son difíciles de resolver y en algunos casos la resolución puede mejorarse ajustando las condiciones experimentales durante los análisis, sin embargo, a menudo no es deseable alterar las condiciones experimentales y, en ese caso, las reacciones superpuestas pueden resolverse más claramente trazando la curva derivada del análisis termogravimétrico, termogravimetría derivada (DTG, por sus siglas en inglés). En DTG, el cambio de masa con respecto a la temperatura (dm/dT) se representa gráficamente frente a la temperatura o el tiempo, alternativamente la derivada puede ser contra el tiempo (dm/dt). Un punto de inflexión en el paso de cambio de masa se convierte en un mínimo en la curva derivada y para un intervalo de masa constante dm/dT es cero. Se produce un pico en la curva DTG cuando la tasa de cambio de masa es máxima [112].

El análisis térmico diferencial (DTA, por sus siglas en inglés) registra las diferencias de temperatura entre la muestra y un material de referencia mientras ambos se someten al mismo programa de calentamiento. En un analizador térmico diferencial el conjunto de portamuestras es colocado en el centro del horno, un soporte se llena con la muestra y el otro con el material de referencia, mientras los termopares insertados en cada soporte miden la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia. Cuando el conjunto de portamuestras se calientan a una velocidad programada, las temperaturas tanto de la muestra como de la referencia aumentan uniformemente, si la muestra sufre un cambio de fase, se absorbe o emite energía y se detecta una diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia. Una curva DTA traza esa diferencia de temperatura en función de la temperatura o del tiempo.

Los cambios físicos y químicos provocados por los cambios de temperatura en la muestra causan los picos del análisis térmico diferencial. La fusión, la vaporización, la sublimación, la absorción y la desorción son procesos físicos endotérmicos. Por lo general, la cristalización y la adsorción son exotérmicas. Las reacciones químicas también pueden ser endotérmicas o exotérmicas. La deshidratación, la reducción y la descomposición son ejemplos de reacciones endotérmicas, mientras que las reacciones exotérmicas incluyen la oxidación, la polimerización y las reacciones catalíticas [114].

La calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés) es una técnica muy similar a DTA y proporciona prácticamente el mismo tipo de información, con la generalidad de que DSC se utiliza con mayor frecuencia para la medición cuantitativa de cambios de energía. Se diferencia del DTA ya que en lugar de permitir que se desarrolle una diferencia de temperatura entre la referencia y de muestra, el DSC mide la energía que debe aplicarse para mantener las temperaturas iguales [113].

Durante la investigación de un nuevo material, es poco probable que una sola técnica de análisis térmico proporcione toda la información necesaria para comprender su comportamiento. Generalmente se necesita información complementaria, que puede ser de otra técnica térmica, u otra forma de análisis. Por ejemplo, no se puede esperar que la información obtenida de instrumentos TGA y DSC separados se correlacione con precisión cuando la muestra experimenta diferentes condiciones durante el tratamiento térmico. Por eso

es preferible realizar mediciones térmicas simultáneas porque los resultados son directamente comparables. La ventaja de los aparatos simultáneos es que las condiciones de muestra y experimentales son idénticas y, por lo tanto, se pueden obtener rápidamente datos directamente comparativos. Así, por ejemplo, TGA nos indica cuándo una muestra está perdiendo peso y cuánto, mientras que DTA o DSC nos dirán si esa reacción es exotérmica o endotérmica.

2.2. Espectroscopía UV-visible

La determinación cuantitativa de una gran cantidad de especies inorgánicas, orgánicas y biológicas se realiza ampliamente mediante espectroscopía por absorción molecular en las regiones ultravioleta y visible. Muchas moléculas y grupos funcionales absorben en estos intervalos del espectro electromagnético, regiones donde las longitudes de onda van de 190 a 800 nm [116], por lo que la espectroscopía UV- visible está limitada a este rango de longitudes de onda.

Cuando la radiación interactúa con la materia, ocurren varios procesos, incluyendo reflexión, dispersión, absorción, fluorescencia y fosforescencia, entre otros. Normalmente, cuando se miden espectros UV-visible, sólo es deseable la absorción. Dado que la luz es una forma de energía, la absorción de luz por parte de la materia origina transiciones electrónicas entre los diferentes niveles de energía, y los átomos o moléculas del material pasan de un estado de baja energía (estado base) a un estado de mayor energía (estado excitado), la radiación electromagnética absorbida tiene una energía exactamente igual a la diferencia de energía entre los estados base y excitado.

Para los átomos, estas transiciones producen líneas muy bien definidas a longitudes de onda características de la diferencia entre los niveles de energía electrónicos de las especies absorbentes (Figura 2.1a). Sin embargo, para las moléculas la absorción de radiación electromagnética generalmente ocurre en un amplio rango de longitudes de onda porque las moléculas (a diferencia de los átomos) normalmente tienen muchos modos de vibración y rotación. En las moléculas, los niveles de energía vibracional y rotacional se superponen a los niveles de energía electrónicos y, como pueden ocurrir transiciones de muchas energías diferentes, las bandas de absorción se ensanchan (Figura 2.1b), lo que se observa de estos tipos de transiciones combinadas es que el espectro UV-visible de una molécula generalmente consiste en una banda ancha centrada cerca de la longitud de onda de la transición principal.

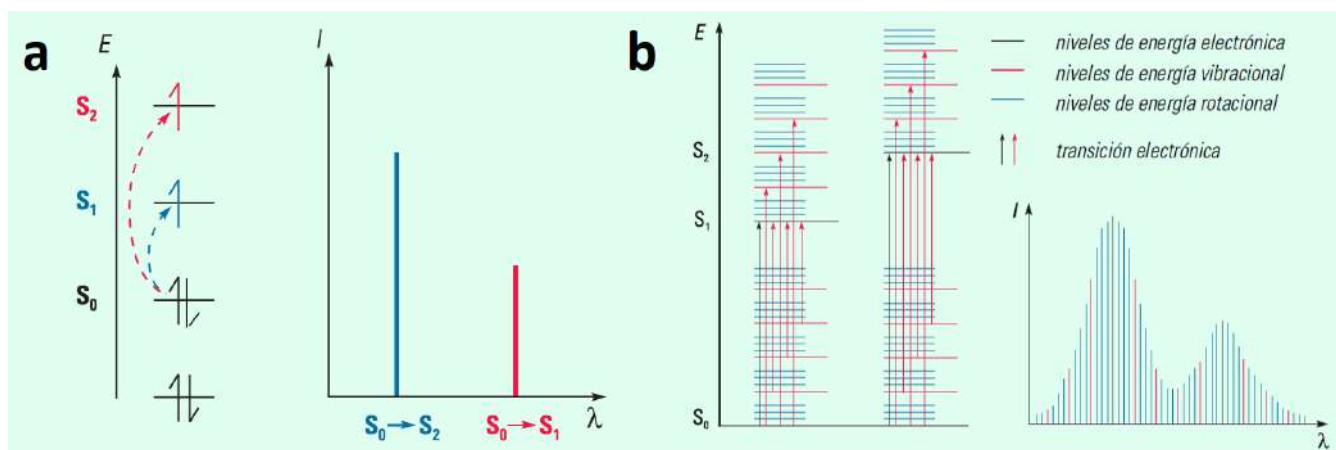


Figura 2.1: a) *Transiciones electrónicas y espectros de los átomos*, b) *Transiciones electrónicas y espectros UV-visible en moléculas*. Adaptada de [117].

La espectroscopía por absorción molecular se basa en la medición de la transmitancia (T) o de la absorbancia (A) de soluciones contenidas en celdas transparentes, cuando la luz atraviesa la solución (muestra), la cantidad de luz absorbida es la diferencia entre la radiación incidente (I_0) y la radiación transmitida (I). Sin embargo, dado que la muestra debe estar contenida en un recipiente pueden presentarse pérdidas de energía por reflexión o absorción por parte de las paredes del recipiente; además, si hay presencia de moléculas grandes estas pueden ocasionar dispersión, fenómenos que provocan la atenuación del haz incidente, para compensar estos efectos, el haz que pasa a través de la solución del analito se compara con un haz que pasa por una celda idéntica que contiene solo solvente. La cantidad de luz absorbida se expresa como transmitancia o absorbancia, la transmitancia normalmente se expresa en términos de una fracción de uno o como un porcentaje, y se define como se indica a continuación:

$$T = I/I_0 \quad (2.1)$$

$$T = (I/I_0) * 100 \quad (2.2)$$

Mientras que la absorbancia está definida como:

$$A = -\log T = \log(I_0/I) \quad (2.3)$$

Los valores de absorbancia se utilizan para la mayoría de las aplicaciones porque la relación entre esta y tanto la concentración como el paso óptico suele ser lineal de acuerdo con la Ley de Lambert-Beer:

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon bc \quad (2.4)$$

b es el paso óptico, c es la concentración de las especies absorbentes, y ϵ es el coeficiente de absorción molar.

La presencia de una banda de absorción a una determinada longitud de onda es una buena indicación

de la presencia de un cromóforo, sin embargo, la posición puede no ser fija, ya que esta depende del entorno molecular del cromóforo, el disolvente en el que se encuentre y de parámetros como el pH y la temperatura, que pueden causar cambios en la intensidad y en la posición del máximo de absorción.

Para que una sustancia sea activa en el visible debe ser colorida. El color de una sustancia se debe a que absorbe y transmite longitudes de onda específicas del espectro visible. Los compuestos que absorben la luz en la región visible del espectro no tienen el color correspondiente a la longitud de onda de la luz absorbida, sino que existe una relación inversa entre el color observado y el color absorbido. El color que percibimos no es el color correspondiente a la longitud de onda de la luz absorbida, sino su complementario. Por ejemplo, el Cuadro 2.1 muestra cómo una solución es amarilla porque absorbe radiación en el rango de 435 a 480 nm, que es donde se encuentra el color azul. Como resultado, este compuesto absorbe el color azul y transmite los colores complementarios, lo que da como resultado el color amarillo.

Color de la luz absorbida	Longitud de onda de la luz absorbida	Color observado
Violeta	400 nm	Amarillo
Azul	450 nm	Naranja
Azul-Verde	500 nm	Rojo
Amarillo-Verde	530 nm	Rojo-Violeta
Amarillo	550 nm	Violeta
Naranja-Rojo	600 nm	Azul-Verde
Rojo	700 nm	Verde

Cuadro 2.1: *Relación entre el color de la luz absorbida por un compuesto y el color observado* [116].

La espectroscopía UV-visible se utiliza principalmente para medir líquidos o disoluciones, por lo que una cubeta o celda debe contener el líquido o la disolución en el área de la muestra. Es importante que las cubetas utilizadas sean completamente transparentes a todas las longitudes de onda, ya que la absorción de la propia cubeta puede reducir el rango efectivo para la muestra. Las cubetas de plástico, que generalmente son de acrílico, y no son resistentes a todos los disolventes absorben fuertemente por debajo de los 300 nm, por lo que son inadecuadas para medir en esta región. Las cubetas de vidrio absorben por debajo de 320 nm, mientras que las cubetas de cuarzo fundido son razonablemente transparentes por debajo de 210 nm. Las cubetas de sílice fundida sintética de alta pureza son las mejores ya que son razonablemente transparentes por debajo de 190 nm [117]. Adicionalmente, el material que se quiere estudiar suele estar acompañado de un solvente. El solvente ideal para la preparación de muestras sería un solvente que disolviera todos los tipos de compuestos, que sea completamente transparente a todas las longitudes de onda, no inflamable y no tóxico. Es importante que el solvente no absorba en la misma región que la sustancia que se quiere analizar, además, sus posibles efectos sobre el sistema absorbente deben tenerse en cuenta.

Los instrumentos para medir la absorción de radiación ultravioleta, visible e infrarrojo incluyen una fuente, selectores de longitud de onda, un área de muestra y detectores, así como componentes ópticos como lentes y espejos. Comercialmente, existen varias configuraciones de espectrofotómetros, los más comunes

son los espectrofotómetros de haz simple y de doble haz. En la Figura 2.2 se muestra el diagrama de un espectrofotómetro de doble haz modelo Lambda 650 de la marca Perkin-Elmer, que permite medir el blanco y la muestra al mismo tiempo. Dos fuentes son utilizadas comúnmente en los espectrofotómetros UV-visible, la primera de ellas es una lámpara de deuterio que produce radiación en la región UV, la segunda fuente es una lámpara de tungsteno que ofrece intensidades sobre parte del espectro UV y totalidad de la región visible. Los selectores de longitud de onda son básicamente rejillas de difracción, las cuales se utilizan para seleccionar una longitud de onda de una fuente continua. Los detectores son dispositivos capaces de convertir una señal de luz en una señal eléctrica, generalmente son utilizados los tubos fotomultiplicadores o los fotodiodos.

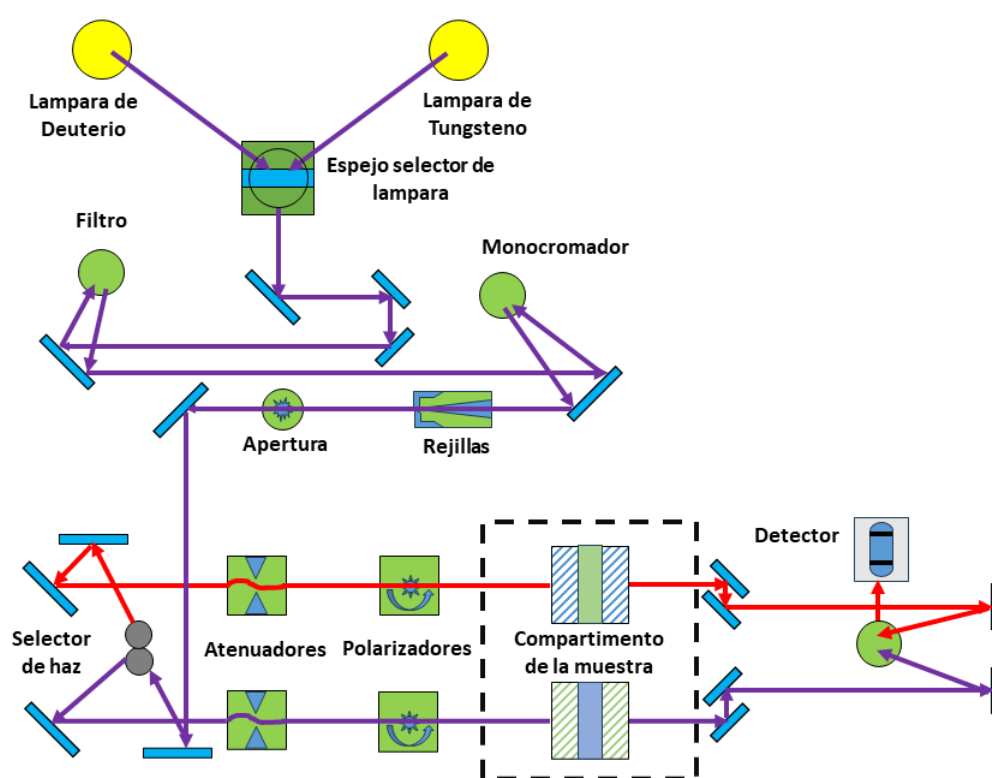


Figura 2.2: Diagrama esquemático de los componentes principales de un espectrofotómetro UV-vis de doble haz modelo Lambda 650 de la marca Perkin-Elmer.

2.3. Espectroscopías vibracionales

Las espectroscopías Raman e Infrarroja son técnicas necesarias para medir completamente los modos vibracionales de una molécula, aunque algunas vibraciones pueden estar activas tanto en Raman como en Infrarrojo, estas dos espectroscopías surgen de diferentes procesos y a pesar de las similitudes que hay entre ambas técnicas existen diferencias suficientes para hacer que las técnicas sean complementarias y no competitivas, por ejemplo, la espectroscopía Raman es mejor (mayor resolución o es más sensible)

en vibraciones simétricas de grupos no polares, mientras que la espectroscopía Infrarroja es mejor en vibraciones asimétricas de grupos polares [118].

Las espectroscopías Raman e Infrarroja implican el estudio de la interacción de la radiación que incide con una muestra, con las vibraciones moleculares presentes en ella, pero difieren en la forma en que la energía de los fotones se transfiere a la molécula. En la espectroscopía infrarroja la radiación utilizada cubre un amplio rango de frecuencias, y la absorción ocurre cuando la frecuencia de la radiación incidente coincide con la de una vibración, de tal forma que la molécula es promovida a un estado vibratorio excitado; posteriormente, se detecta la pérdida de esa frecuencia de radiación después de que ha atravesado la muestra. En el caso de la espectroscopía Raman se utiliza una sola frecuencia de radiación para irradiar la muestra, y es la radiación dispersada por la molécula, una unidad de energía vibratoria diferente a la del haz incidente, la que se detecta; a diferencia de la espectroscopía Infrarroja en la espectroscopía Raman no se requiere que la radiación incidente coincida con la diferencia de energía entre el estado base y el estado excitado. Además, la dispersión Raman se produce por vibraciones que provocan un cambio en la polarizabilidad de la nube de electrones alrededor de la molécula, en contraste con la absorción infrarroja donde las intensidades son causadas por un cambio en el momento dipolar.

2.3.1. Espectroscopía Infrarroja

Al igual que con otros tipos de absorción de energía, la absorción de radiación infrarroja excita a las moléculas a estados de mayor energía. Sin embargo, la radiación infrarroja no tiene la energía necesaria para producir las transiciones electrónicas similares a las producidas por la radiación ultravioleta y la luz visible, por lo que la absorción de radiación infrarroja se limita a especies moleculares para las cuales existe una pequeña diferencia entre los estados vibracionales y rotacionales. La absorción de radiación infrarroja es un proceso cuantificado, como otros procesos de absorción; una molécula solo absorbe fotones con frecuencias en el intervalo infrarrojo que coincidan con sus frecuencias vibratorias naturales. Es importante tener en cuenta que, incluso si la frecuencia de la radiación coincide exactamente con el movimiento del enlace, no todos los enlaces de una molécula son capaces de absorber energía infrarroja. Sólo los enlaces que tienen un momento dipolar que cambia con el tiempo pueden absorber radiación infrarroja.

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones, de estiramiento y de flexión. En una vibración de estiramiento, la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos cambia continuamente. Las vibraciones de flexión se caracterizan por un cambio en el ángulo entre dos enlaces y son de cuatro tipos: tijereteo, balanceo, aleteo y torsión [114]. Los distintos tipos de vibraciones se representan en forma esquemática en la Figura 2.3. En general, las vibraciones de estiramiento asimétricas ocurren a frecuencias más altas que las vibraciones de estiramiento simétricas, además, las vibraciones de estiramiento ocurren a frecuencias más altas que las vibraciones de flexión [116].

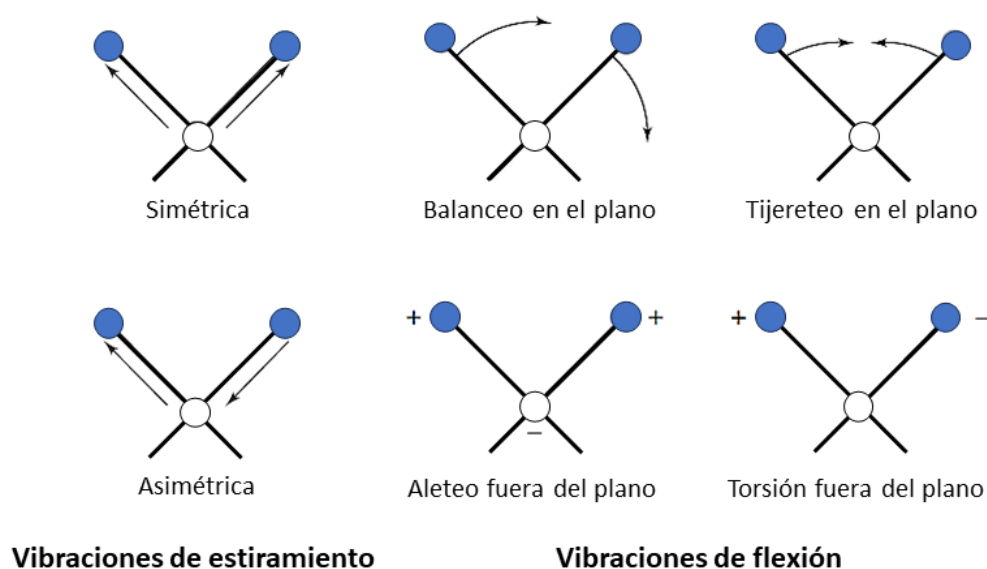


Figura 2.3: *Tipos de vibraciones moleculares.* Adaptada de [114].

Una aproximación simple para el caso de las vibraciones de estiramiento es representar a los átomos unidos por un resorte. La distancia de enlace cambia continuamente, pero se puede definir una distancia de enlace promedio o de equilibrio. Siempre que el resorte se estira o comprime más allá de esta distancia de equilibrio, la energía potencial del sistema aumenta. Como ocurre en un oscilador armónico, cuando un enlace vibra, su energía de vibración cambia continuamente y periódicamente de energía cinética a energía potencial y viceversa. La cantidad total de energía es proporcional a la frecuencia de la vibración (ν_{osc}), de acuerdo con la Ecuación 2.5 :

$$E_{osc} \propto h\nu_{osc} \quad (2.5)$$

Para un oscilador armónico esta energía está determinada por la constante de fuerza del resorte (k), o su rigidez, y las masas de los dos átomos unidos (m_1 y m_2). La frecuencia natural de vibración de un enlace viene dada por la Ecuación 2.6:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.6)$$

que se deriva de la ley de Hooke, donde μ es la masa reducida del sistema dada por la siguiente expresión:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (2.7)$$

k es una constante que varía de un enlace a otro. Como primera aproximación, las constantes de fuerza de los enlaces triples son tres veces mayores que las de los enlaces simples, mientras que las constantes de fuerza de los enlaces dobles son el doble que las de los enlaces simples. Además, los enlaces más fuertes tienen una constante de fuerza k mayor y vibran a frecuencias más altas que los enlaces más débiles, así

mismo, los enlaces entre átomos de masas más grandes (mayor masa reducida) vibran a frecuencias más bajas que los enlaces entre átomos más ligeros [116].

Para las moléculas sencillas, diatómicas y triatómicas, es posible calcular el número y tipo de vibraciones, así como si estas causarán absorción o no. Las moléculas complejas pueden contener múltiples átomos y enlaces. Es extremadamente difícil analizar los espectros infrarrojos de estas moléculas debido al gran número de vibraciones posibles. Se pueden encontrar las vibraciones posibles en una molécula poliatómica de la siguiente manera. Para ubicar un punto en el espacio se requieren tres coordenadas, mientras que para establecer N puntos se requieren tres coordenadas para cada uno, es decir, un total de $3N$ coordenadas. Para cada uno de los átomos de una molécula poliatómica, cada coordenada representa un grado de libertad. Por esta razón, se dice que una molécula tiene $3N$ grados de libertad si contiene N átomos. Para definir el movimiento de una molécula, se debe considerar el movimiento de toda la molécula en el espacio; esto incluye el movimiento de traslación de su centro de gravedad, el movimiento de rotación de toda la molécula alrededor de su centro de gravedad, y el movimiento de cada uno de sus átomos con respecto a otros átomos, o sus vibraciones individuales. Se requieren tres coordenadas para caracterizar el movimiento de traslación, por lo que este movimiento requiere tres grados de libertad; de igual manera, se requieren otros tres grados de libertad para describir la rotación de la molécula. Los $3N - 6$ grados que quedan son movimientos que alteran la distancia entre los átomos o el ángulo entre los enlaces y que indican la cantidad de vibraciones que la molécula puede experimentar. Una molécula lineal es un caso único, en donde todos los átomos se encuentran en una sola línea recta. En este caso, la rotación alrededor del eje del enlace no es posible; debido a esto, para explicar el movimiento de rotación, son suficientes dos grados de libertad. La cantidad de vibraciones de una molécula lineal es de $3N - 5$.

Debido a que cada tipo de enlace tiene una frecuencia natural de vibración diferente, y dado que dos enlaces del mismo tipo en dos compuestos diferentes se encuentran en dos entornos ligeramente distintos, no hay dos moléculas estructuralmente diferentes que tengan espectros infrarrojos idénticos. Aunque algunas de las frecuencias absorbidas en los dos casos pueden ser las mismas, en ningún caso los espectros infrarrojos de dos moléculas diferentes serán idénticos. Por lo tanto, el espectro infrarrojo puede usarse como una huella digital para moléculas.

El instrumento que determina el espectro de absorción de un compuesto se llama espectrómetro infrarrojo o, más precisamente, espectrofotómetro. Existen dos tipos de espectrofotómetros infrarrojos, instrumentos dispersivos y de transformada de Fourier (Figura 2.4).

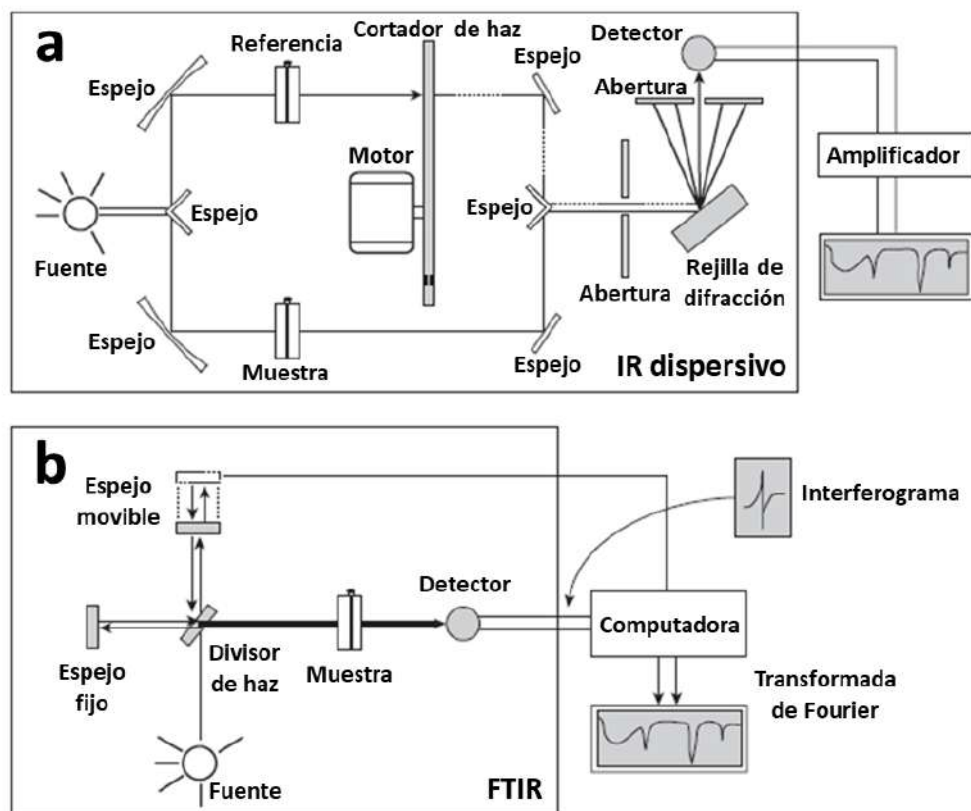


Figura 2.4: Diagramas esquemáticos de espectrofotómetros infrarrojos a) dispersivos y b) de transformada de Fourier. Adaptada de [116].

El espectrómetro infrarrojo dispersivo (Figura 2.4a) extrae un haz de radiación infrarroja de un cable caliente y lo divide en dos haces paralelos de radiación infrarroja de igual intensidad mediante una serie de espejos. La muestra se coloca en un haz y el otro haz se utiliza como referencia. Después, los haces son transferidos al monocromador, que los dispersa en un espectro continuo de frecuencias de luz infrarroja. El monocromador se compone de un divisor de haz que pasa los dos haces a una rejilla de difracción de manera alterna. La rejilla de difracción gira lentamente para cambiar la frecuencia o la longitud de onda de la radiación que llega al detector. El detector registra la relación entre las intensidades del haz de referencia y el haz de la muestra. De esta manera, el detector determina qué frecuencias han sido absorbidas por la muestra y qué frecuencias no se ven afectadas cuando la luz que pasa a través de la muestra. El espectro de la muestra se representa en un gráfico después de amplificar la señal del detector. Es importante tener en cuenta que el espectro se registra a medida que cambia la frecuencia de la radiación infrarroja mediante la rotación de la rejilla de difracción. Los instrumentos dispersivos registran un espectro en el dominio de la frecuencia.

Los espectrómetros infrarrojos más modernos funcionan según un principio diferente. El diseño del camino óptico produce un patrón llamado interferograma. El interferograma es una señal compleja, pero su patrón ondulatorio contiene todas las frecuencias que componen el espectro infrarrojo. Un interferograma

es esencialmente un gráfico de intensidad versus tiempo, es decir, un espectro en el dominio del tiempo. Sin embargo, para un buen análisis es preferible tener un espectro de intensidad contra frecuencia, es decir, un espectro en el dominio de la frecuencia. Las frecuencias de absorción individuales del interferograma se pueden separar mediante una operación matemática conocida como transformada de Fourier. Esto da como resultado un espectro casi idéntico al obtenido con un espectrómetro dispersivo. Este tipo de dispositivo se conoce como espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier o FTIR.

En la Figura 2.4b se muestra un diagrama esquemático de un espectrofotómetro FTIR el cual utiliza un interferómetro para procesar la energía enviada a la muestra. En el interferómetro, la fuente de energía pasa a través de un divisor de haz, un espejo colocado en un ángulo de 45° con respecto a la radiación entrante, que permite que la radiación entrante pase, pero la separa en dos haces perpendiculares, uno sin desviar y el otro orientado a un ángulo de 90° . El haz orientado a 90° va a un espejo estacionario y regresa al divisor de haz, mientras que el haz no desviado va a un espejo en movimiento y también regresa al divisor de haz. El movimiento del espejo hace que varíe la longitud del camino que atraviesa el segundo haz. Cuando los dos haces se encuentran en el divisor de haz, se recombinan, pero las diferencias en la longitud de la trayectoria de los dos haces provocan interferencias tanto constructivas como destructivas. El haz combinado que contiene estos patrones de interferencia se llama interferograma, el cual contiene toda la energía radiativa proveniente de la fuente y tiene una amplia gama de longitudes de onda.

El haz generado al combinar los dos haces se orienta hacia la muestra mediante el divisor de haz. A medida que pasa a través de la muestra, ésta absorbe simultáneamente todas las longitudes de onda (frecuencias) que normalmente se encuentran en su espectro infrarrojo. La señal del interferograma modificado que llega al detector contiene información sobre la cantidad de energía que fue absorbida en cada longitud de onda (frecuencia). El interferograma final contiene toda la información en una señal en el dominio del tiempo, y por medio de la computadora se implementa un proceso matemático llamado transformada de Fourier para extraer las frecuencias individuales que fueron absorbidas, y así reconstruir y trazar lo que reconocemos como un espectro infrarrojo típico.

2.3.2. Espectroscopía Raman

Cuando la luz interactúa con la materia los fotones pueden ser absorbidos o dispersados, o pueden no interactuar con el material y atravesarlo directamente. Sin embargo, si la energía de un fotón incidente coincide con la brecha de energía entre el estado fundamental y el estado excitado, el fotón puede ser absorbido y la molécula promovida a un estado excitado de mayor energía. También puede interactuar con la molécula y dispersarse; en estos casos, la energía del fotón no coincide con la diferencia de energía entre los dos niveles. El fenómeno de dispersión de la luz fue postulado por primera vez por Smekal en 1923 y observado experimentalmente por Raman y Krishnan en 1928 [119].

Los fotones de luz dispersados incluyen en mayor medida dispersión Rayleigh y una muy pequeña cantidad dispersión Raman (alrededor del 0.001 % de la intensidad inicial [114]). La dispersión Rayleigh es

un proceso elástico, es decir, que no se producen cambios en la energía (ocurre a la frecuencia del láser), mientras que en la dispersión Raman hay un cambio en la energía de los fotones en relación con la energía de excitación (proceso inelástico).

El diagrama de niveles de energía de la Figura 2.5 proporciona un panorama de las fuentes de dispersión Rayleigh y Raman (como se muestra existen dos tipos de dispersión Raman, Stokes y anti-Stokes). Las flechas con punta hacia arriba representan el cambio de energía de la molécula cuando interactúa con un fotón procedente de la fuente, el aumento de energía es igual a la energía del fotón $E = hv_{ex}$. Este proceso no está cuantizado y por tanto está en función de la frecuencia de la fuente de luz utilizada, como la longitud de onda de excitación está muy lejos de una banda de absorción afecta un estado virtual de energía (indicado mediante líneas discontinuas) ubicado entre el estado fundamental y el primer estado electrónico excitado (que se muestra en la parte superior del diagrama).

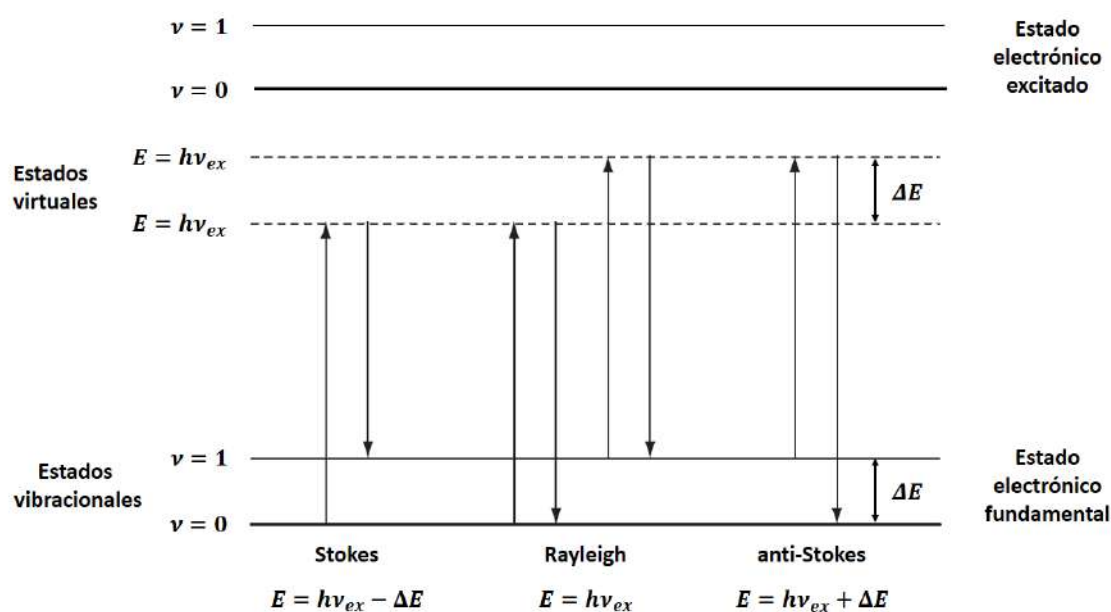


Figura 2.5: *Origen de la dispersión Rayleigh y Raman.* Adaptada de [114, 119].

Las flechas centrales representan los cambios que originan la dispersión Rayleigh, que es el cambio más probable ya que la mayoría de los fotones se dispersan de esa manera, y en el cual no hay pérdida de energía como se mencionó anteriormente, los fotones emitidos tienen la misma energía que el fotón de excitación $E = hv_{ex}$, y por lo tanto la molécula vuelve al mismo estado energético.

Una molécula en el nivel vibracional fundamental ($\nu = 0$) puede absorber un fotón de energía $E = hv_{ex}$ y volver a emitir un fotón de energía $E = hv_{ex} - \Delta E$, como se ilustra a la izquierda de la Figura 2.5, la radiación dispersada es de una frecuencia más baja que la radiación de excitación y se denomina dispersión Stokes. Así mismo, las moléculas en un estado vibracional excitado ($\nu = 1$) pueden dispersar también

radiación de manera inelástica y producir una señal Raman de energía $E = h\nu_{ex} + \Delta E$, como se ilustra a la derecha de la Figura 2.5, la radiación dispersada es de una frecuencia más alta que la radiación incidente y se denomina dispersión anti-Stokes. Las intensidades relativas de los dos procesos dependen de la población de los diversos estados de la molécula, estas poblaciones pueden calcularse a partir de la ecuación de Boltzmann, pero por lo general las líneas de Stokes son mucho más intensas que las anti-Stokes ya que a temperatura ambiente la mayoría de las moléculas se encuentran en el estado fundamental.

La Figura 2.5 ilustra una diferencia clave entre la absorción infrarroja y la dispersión Raman. La absorción infrarroja implicaría la excitación directa de la molécula del estado vibracional cero ($\nu = 0$) al estado vibracional uno ($\nu = 1$) por un fotón de exactamente la diferencia de energía entre estos dos estados, mientras que en la dispersión Raman se utiliza radiación de energía mucho más alta y se mide la diferencia de energía entre los estados vibracionales cero ($\nu = 0$) y uno ($\nu = 1$) restando la energía del fotón dispersado a la energía del haz incidente [119]. Por lo general, en un espectro Raman, la intensidad se representa en función del desplazamiento Raman, expresado en cm^{-1} , que está relacionado con la diferencia de frecuencias entre la luz dispersada y la radiación electromagnética incidente.

La intensidad de la radiación Raman dispersada está dada por la ecuación 2.8 [118]:

$$I_R \propto \nu^4 I_o N \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)^2 \quad (2.8)$$

donde I_o es la intensidad del láser incidente, N es el número de moléculas dispersoras en un estado dado, ν es la frecuencia de excitación del láser, α es la polarización de las moléculas y Q es la amplitud vibratoria.

La expresión anterior indica que la señal Raman depende de la concentración, y que usar una longitud de onda de excitación más corta o aumentar la densidad de potencia del flujo láser puede aumentar la intensidad de Raman. Por último, como ya se mencionó antes, sólo las vibraciones moleculares que causan un cambio en la polarización son activas en Raman, el cambio en la polarización con respecto a un cambio en la amplitud vibratoria debe ser mayor a cero ($\partial \alpha / \partial Q > 0$).

Los principales componentes de un espectrómetro Raman son: una fuente de excitación, un sistema de iluminación y recolección de luz, un selector de longitud de onda y un sistema de detección y procesamiento, la Figura 2.6 muestra un esquema de la disposición de los diferentes componentes presentes en un sistema micro-Raman modelo LabRam HR800.

Como fuente de excitación generalmente se emplean láseres, ya que estos son altamente monocromáticos, la mayoría poseen diámetros de haz pequeños que pueden reducirse aún más mediante un sistema de lentes, de tal forma que la energía puede ser concentrada en una región muy reducida, lo que permite observar muestras extremadamente pequeñas. Dado que la dispersión Raman es demasiado débil para poder recolectarla de manera eficiente es necesario eliminar la dispersión de Rayleigh la cual es mucho más intensa, para ello se emplean una serie de filtros. La excitación y la recolección de la luz dispersada se pueden lograr utilizando

varias configuraciones ópticas, como las geometrías de dispersión de 90° y 180° , ambas son efectivas, sin embargo, la configuración a 180° es la más común en sistemas que usan un microscopio para colectar la luz [119]. El sistema de detección consta de un dispositivo CCD que es un chip similar a los utilizados en cámaras digitales y videocámaras.

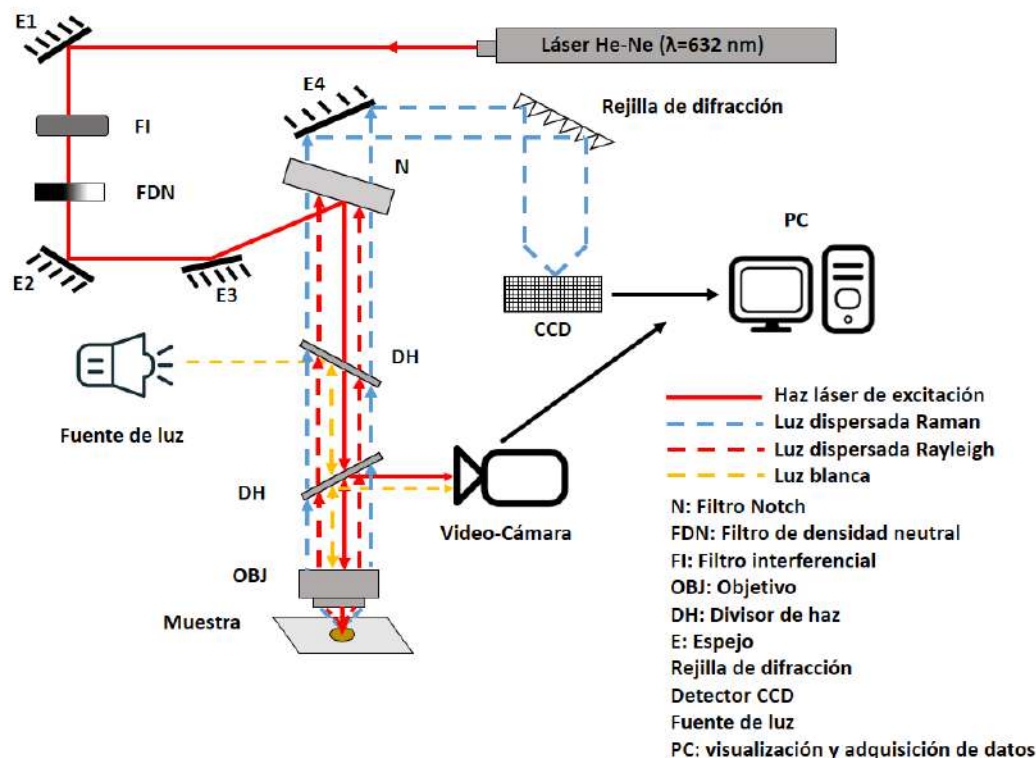


Figura 2.6: Diagrama esquemático de los componentes principales de un espectrómetro micro-Raman modelo LabRam HR800 de la marca Jobin-Yvon-Horiba. Adaptada de [120].

2.4. Difracción de Rayos X

Los Rayos X fueron descubiertos en 1895 por el físico alemán Röntgen [121, 122], y recibieron ese nombre ya que su naturaleza era desconocida en ese entonces. Hoy en día sabemos que los Rayos X son radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz, pero con una longitud de onda mucho más corta (con una mayor energía) del orden de 10^{-3} nm a 10 nm [122], los Rayos X utilizados en difracción tienen longitudes de onda en el rango de 0.5 a 2.5 \AA [121, 122].

Los Rayos X son generados cuando un haz de electrones acelerados a una muy alta velocidad choca con un material objetivo, al chocar los electrones contra el objetivo pierden su energía cinética, esa pérdida de energía es emitida como Rayos X. Estos Rayos X se producen generalmente mediante un tubo de Rayos X (Figura 2.7), el cual contiene dos electrodos metálicos, el cátodo que es la fuente de electrones y el ánodo

correspondiente al objetivo metálico. El cátodo está conformado por un filamento de tungsteno el cual es calentado mediante el paso de una corriente eléctrica para producir los electrones. Posteriormente, un potencial eléctrico de entre 20 y 60 kV [122] acelera los electrones emitidos por el filamento hacia el objetivo metálico, al chocar con el objetivo los electrones pierden su energía cinética y la energía perdida se emite como Rayos X, todo este proceso ocurre dentro de un tubo de vidrio al vacío. Los Rayos X son emitidos desde el ánodo en todas direcciones, pero solo un haz estrecho puede salir del tubo de vacío a través de una ventana, la ventana debe poseer un coeficiente de absorción de Rayos X muy bajo, esta ventana suele ser de berilio. Sin embargo, la mayor parte de la energía cinética de los electrones se transforma en calor, y aproximadamente el 1 % se transforma en Rayos X [123], por lo cual es necesario enfriar el objetivo calentado mediante una corriente de agua.

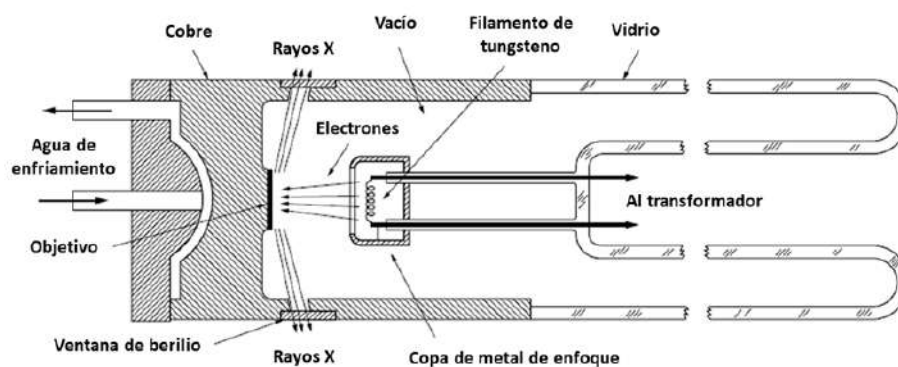


Figura 2.7: Esquema de un tubo de Rayos X. Adaptada de [121].

Si alguno de los electrones que golpean al objetivo tienen la suficiente energía puede expulsar algún electrón de las capas internas del átomo, dejándolo en un estado excitado (ionizado), dando como resultado la transferencia de un electrón de las capas externas, dicha transferencia estará acompañada de la emisión de un fotón con una energía igual a la diferencia de energía entre los dos estados. Por ejemplo, si un electrón es expulsado de la capa interna K , la vacante dejada puede llenarse con un electrón de cualquiera de las capas externas dando lugar a una serie de líneas, K , K_α y K_β , que son el resultado del llenado de un vacante en la capa K por un electrón de las capas L o M , respectivamente (Figura 2.8a). Es posible llenar una vacante de capa K desde la capa L o M , de modo que un átomo del objetivo pueda estar emitiendo radiación K_α o estar emitiendo radiación K_β , sin embargo, es más probable que una vacante de capa K sea ocupada por un electrón L que por un electrón M , y el resultado es que la línea K_α es más fuerte que la línea K_β . Ahora bien, cuando en la capa L queda una vacante como resultado de la transición K_α , esa vacante también será ocupada por un electrón de las capas externas, por lo tanto, la línea K_α siempre va acompañada de la transición L . Similar al caso de K_α , cuando la vacancia en L es ocupada por un electrón de la capa M , la línea L_α puede ser emitida. K_α contiene dos líneas características, $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$, este fenómeno resulta de la estructura de subcapas de la capa L (Figura 2.8b), $K_{\alpha 1}$ corresponde a la transición de L_3 a K y $K_{\alpha 2}$ es generada cuando los electrones caen de L_2 a la capa K .

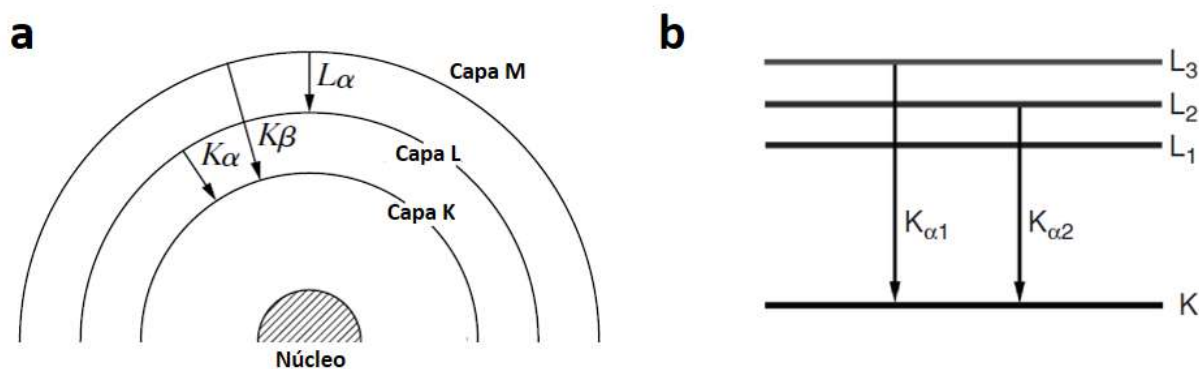


Figura 2.8: *Esquema de las transiciones electrónicas en el átomo.* Adaptada de [121, 123].

Como ya vimos cuando el átomo pierde algún electrón de sus capas internas por la interacción con los electrones, este átomo queda en un estado de alta energía, así mismo vimos que para que el átomo pueda regresar a su estado fundamental es necesario llenar la vacante con un electrón de las capas externas, produciendo durante este proceso Rayos X, sin embargo, el átomo puede regresar a su estado de más baja energía mediante la emisión de un electrón (efecto Auger). En el proceso Auger, por ejemplo, un hueco en la capa K puede ser llenado por un electrón de la capa L , la radiación K resultante no escapa del átomo, sino que expulsa un electrón, el electrón expulsado, llamado electrón Auger, tiene energía cinética relacionada con la diferencia de energía entre los estados K y L .

Además de las líneas características antes mencionadas, los electrones pueden sufrir una serie de colisiones provocando que pierdan parte de su energía, emitiendo fotones de distintas energías, formándose lo que se conoce como radiación continua o radiación blanca. Por lo tanto, el espectro de Rayos X contiene las líneas características superpuestas sobre un fondo continuo.

Un cristal es un material sólido cuyos átomos constituyentes están arreglados periódicamente en tres dimensiones. Cuando una onda de luz choca con una estructura periódica, se divide en varias ondas que viajan en diversas direcciones, este comportamiento es conocido como difracción y la estructura periódica juega el papel de rejilla de difracción. La difracción se puede observar solo cuando la longitud de onda es del mismo orden de magnitud que la distancia repetitiva entre los objetos dispersores. Los Rayos X poseen longitudes de onda similares a las distancias interatómicas de los materiales cristalinos por eso es posible observar el fenómeno de difracción.

El fenómeno de interferencia de ondas, en el que dos ondas de la misma longitud que viajan en la misma dirección pueden reforzarse o cancelarse entre sí dependiendo de su diferencia de fase, es el fundamento de los métodos de difracción de Rayos X. Cuando tienen una diferencia de fase de $n\lambda$ (con n un número entero), llamada “en fase”, se produce una interferencia constructiva, y cuando tienen una diferencia de fase de $n\lambda/2$, llamada “completamente fuera de fase”, se produce una interferencia destructiva.

Los haces de Rayos X incidentes sobre un sólido cristalino serán difractados por los planos cristalográficos como se ilustra en la Figura 2.9.

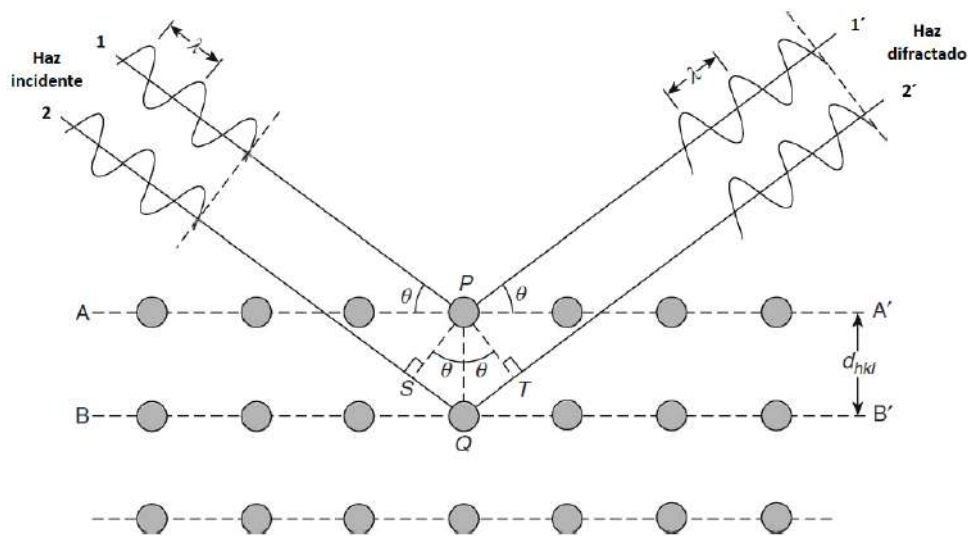


Figura 2.9: Difracción de Bragg por planos de cristal. La diferencia de camino óptico entre los haces 1 y 2 es $SQ + QT = 2PQ \sin \theta$. Adaptada de [123].

Dos ondas incidentes en fase, haz 1 y haz 2, son desviadas por dos planos de cristal (A y B). Las ondas desviadas no estarán en fase excepto cuando se satisfaga la siguiente relación:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.9)$$

Esta ecuación es la ley básica de difracción llamada Ley de Bragg. La Ley de Bragg se puede obtener simplemente calculando las diferencias de camino óptico entre los dos haces en la Figura 2.9. La diferencia de trayectoria depende del ángulo incidente (θ) y la separación entre los planos de cristal paralelos (d). Para mantener estos haces en fase, su diferencia de trayectoria ($SQ + QT = 2d \sin \theta$) tiene que ser igual a una o múltiples longitudes de onda de Rayos X ($n\lambda$).

La difracción de Rayos X es una técnica versátil que se puede utilizar para la identificación de fases, la determinación de la orientación, la medición de los parámetros de la red, la evaluación de la calidad de los cristales y la determinación de su estructura.

Los componentes esenciales de un difractómetro (Figura 2.10) son, además del tubo de Rayos X en el cual se generan los haces de Rayos X, monocromadores y colimadores para poder tener un haz bien definido y de una sola longitud de onda, el portamuestras y el detector que mide la intensidad del haz difractado. Al cambiar continuamente el ángulo incidente del haz de Rayos X, se registra un espectro de intensidad de difracción frente al ángulo entre el haz incidente y el haz de difracción. En un experimento típico la intensidad difractada por una muestra se mide en función del ángulo de Bragg, 2θ . Por lo tanto, los patrones

de difracción generalmente se trazan en forma de la intensidad medida, como la variable dependiente, versus el ángulo de Bragg como la variable independiente.

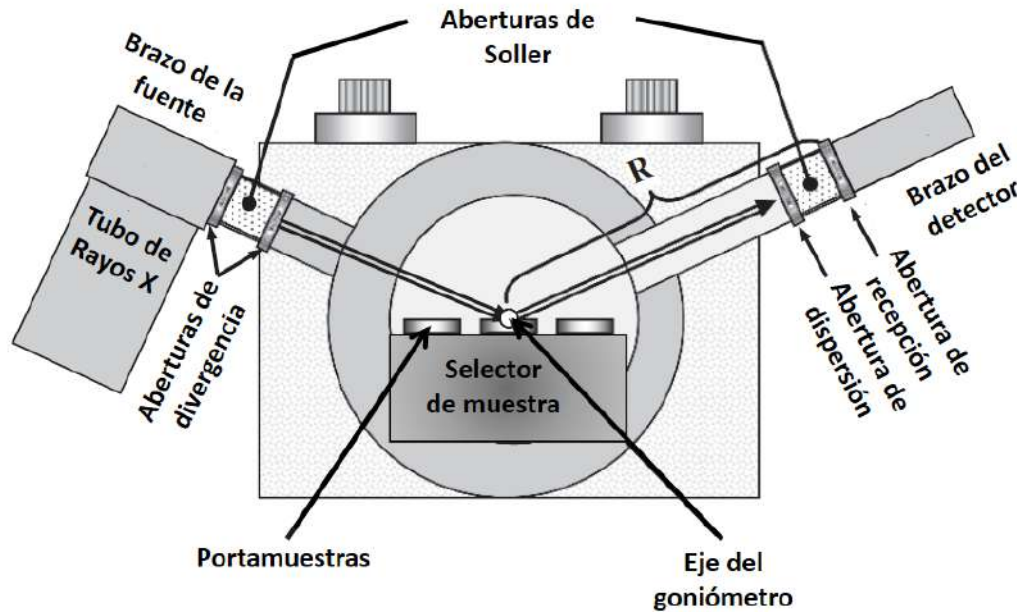


Figura 2.10: Representación esquemática de un difractómetro de Rayos X. Adaptada de [124].

2.5. Microscopía Electrónica

Con un microscopio óptico se pueden alcanzar magnificaciones de hasta 1000 veces el tamaño de un objeto y resolver detalles de hasta $0.2 \mu m$ [125], este límite está dado por el carácter ondulatorio de la luz visible, ya que no es posible observar detalles más pequeños que la longitud de onda de la radiación con la que se está observando. Para poder observar objetos mucho más pequeños es necesario el uso de instrumentos que utilicen otras fuentes de radiación distintas a la luz visible. En 1920 se encontró que los electrones acelerados en el vacío tenían un comportamiento ondulatorio similar al de la luz caracterizada por una longitud de onda 100000 veces más pequeña [126].

La utilización del electrón como la base para una nueva óptica, la óptica electrónica, fue posible gracias a los descubrimientos hechos por De Broglie, con relación a la dualidad onda-partícula que pueden poseer los electrones en movimiento. Es posible relacionar el momento (p) de una partícula con su longitud de onda (λ) a través de la constante de Planck (h) mediante la siguiente relación:

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (2.10)$$

Cuando un electrón pasa a través de una diferencia de potencial V , su energía cinética es igual a la energía del campo (eV):

$$eV = \frac{m_0 v^2}{2} \quad (2.11)$$

El momento (p) es igual a la masa del electrón (m_0) multiplicada por la velocidad (v), despejando la velocidad de la ecuación anterior tenemos:

$$p = m_0 v = \sqrt{2m_0 eV} \quad (2.12)$$

Por lo tanto, la longitud de onda de la radiación varía inversamente con la raíz cuadrada del voltaje de aceleración, esto es:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0 eV}} \quad (2.13)$$

A medida que la velocidad del electrón se acerca a la velocidad de la luz, esto es para voltajes de aceleración por encima de 100 keV [127], es necesario tomar en cuenta los efectos relativistas, por lo cual debemos modificar la ecuación anterior para dar:

$$\lambda = \frac{h}{\left[2m_0 eV \left(1 + \frac{eV}{2m_0 c^2}\right)\right]^{1/2}} \quad (2.14)$$

Los electrones son un tipo de radiación ionizante, es decir, radiación que es capaz de eliminar electrones de las capas internas. Una de las ventajas de usar radiación ionizante es que produce una amplia gama de señales secundarias de la interacción del haz de electrones con la muestra cómo puede apreciarse en la Figura 2.11.

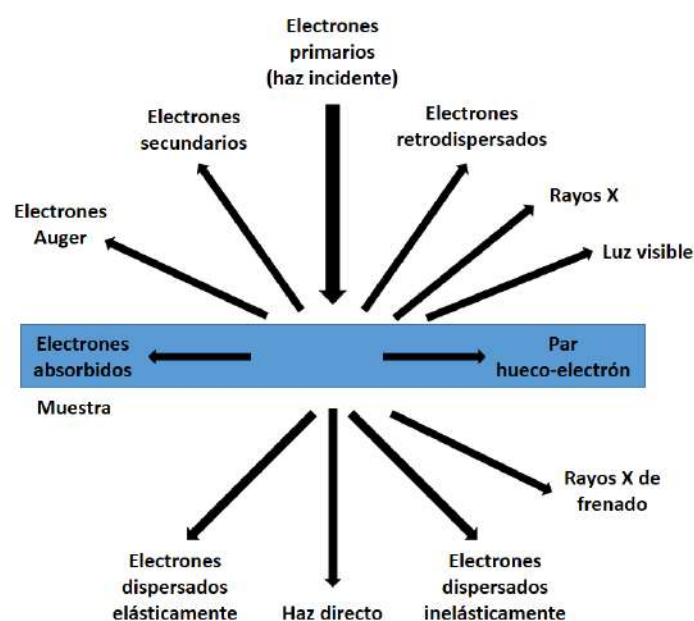


Figura 2.11: Representación esquemática de las señales generadas como resultado de la interacción entre el haz de electrones y la muestra en microscopía electrónica. Basada en [127].

De estas, los electrones secundarios y retrodispersados son utilizados para obtener imágenes en microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) y los electrones transmitidos en microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés), mientras que los electrones Auger, los Rayos X, la luz visible y los electrones absorbidos proporcionan información analítica adicional sobre la muestra en cualquier tipo de microscopio.

2.5.1. Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica de transmisión es una herramienta muy poderosa para estudiar la estructura de la muestra. Puede proporcionar no solo imágenes de alta resolución, típicamente con un aumento en el rango de 10^3 a 10^6 [128], del orden de angstroms o incluso menores, sino también información estructural a través de difracción de electrones e información de composición química a través de las interacciones de electrones de alta energía con electrones de la muestra. Las muestras en TEM deben ser lo suficientemente delgadas, menores a 100 nm [127], de tal forma que el haz de electrones pueda atravesarlas.

De manera similar al caso de la luz no es posible ver nada en las imágenes de microscopía electrónica a menos que los electrones interactúen con la muestra y los dispersen de alguna manera. Sin embargo, en TEM son de mayor importancia aquellos electrones que se desvían poco de la trayectoria del haz incidente ya que son estos electrones los que se recolectan principalmente, y nos proporcionan información de la estructura interna y la composición química de la muestra.

Los fenómenos de dispersión de electrones se pueden agrupar de distintas formas, en términos de energía tenemos dispersiones elásticas (sin pérdida de energía) y dispersiones inelásticas (con pérdida de energía). No obstante, también podemos separar los electrones dispersados en términos de su naturaleza ondulatoria en coherentes e incoherentes. Estas dos distinciones están relacionadas ya que los electrones dispersados elásticamente suelen ser coherentes y los dispersados inelásticamente suelen ser incoherentes. Suponiendo que los electrones incidentes son coherentes, es decir, están en fase y poseen una longitud de onda fija, entonces los electrones coherentemente dispersados son aquellos que permanecen en fase, mientras que los electrones dispersados incoherentemente no tienen una relación de fase después de interactuar con la muestra.

Los electrones dispersados elásticamente son la principal fuente de contraste en las imágenes de TEM, también crean gran parte de la intensidad en los patrones de difracción. El proceso de difracción de un espécimen de TEM generalmente se describe mediante la ecuación de Bragg que nos dice la relación recíproca entre los espaciamientos de los planos atómicos y los ángulos de dispersión. La dispersión inelástica genera una gran cantidad de señales que proporcionan tanto imágenes como información acerca de la composición química de la muestra, además de los electrones con pérdida de energía, tenemos a los Rayos X característicos, los electrones secundarios y ocasionalmente luz visible.

Los Rayos X son de las señales secundarias más importantes, a partir de ellos podemos saber que

elementos constituyen la parte de la muestra que interactúa con el haz de electrones. El haz de electrones interactúa con los electrones de las capas internas de tal forma que puede expulsar esos electrones mediante la transferencia de parte de su energía dejando con esto una vacancia, y al átomo en un estado excitado. El átomo excitado puede volver a su estado fundamental llenando la vacancia en las capas internas con un electrón de las capas externas, esta transición está acompañada de la emisión de Rayos X o de electrones Auger. La energía de estas emisiones está caracterizada por la diferencia de energía entre las dos capas involucradas y es exclusiva de cada átomo. Los fotones de Rayos X poseen una longitud de onda y energía característica de los elementos de la muestra de los cuales se emiten, por lo tanto, se pueden utilizar para la identificación y cuantificación elemental.

Los electrones secundarios son electrones dentro de la muestra que son expulsados por el haz de electrones, es decir, electrones que pertenecen a los átomos de la muestra. Los electrones secundarios son empleados normalmente para formar imágenes de la superficie de la muestra en SEM, sin embargo, también pueden ser utilizados en STEM, el cual es una combinación entre ambas técnicas de microscopía electrónica. Los electrones transmitidos incluidos los electrones no dispersados, los electrones dispersados elásticamente (sin pérdida de energía) y los electrones dispersados inelásticamente (con pérdida de energía), contienen los datos necesarios para la formación de imágenes y patrones de difracción, además de información sobre la composición química de la muestra.

Esta flexibilidad general se logra con un sistema óptico-electrónico que contiene un cañón de electrones (que produce el haz de electrones) y varias lentes magnéticas, apiladas verticalmente para formar una columna de lentes. El sistema puede ser dividido en tres secciones el sistema de iluminación, portamuestras y sistema de imágenes (Figura 2.12).

El sistema de iluminación comprende el cañón de electrones, junto con dos o más lentes condensadoras que enfocan los electrones sobre la muestra. Su diseño y funcionamiento determinan el diámetro del haz de electrones en la muestra y el nivel de intensidad en la imagen final.

Hay dos tipos de cañón de electrones, el cañón termoiónico y el cañón de emisión de campo. En el cañón termoiónico se puede emplear un filamento de tungsteno o un cristal de hexaboruro de lantano (LaB_6); este último puede proporcionar un haz aproximadamente 10 veces más brillante que un filamento de tungsteno con una vida útil varias veces más prolongada [129]; así mismo, requiere un nivel de vacío más alto, además proporciona una coherencia mejorada y una distribución de energía reducida. Mientras que, en el caso de emisión de campo, están las fuentes de tipo Schottky o caliente y las fuentes de emisión de campo frío. En comparación con las fuentes termoiónicas, las fuentes de emisión de campo pueden proporcionar 100 veces más brillo que la fuente de LaB_6 , un tamaño de haz más pequeño, una mayor coherencia y una distribución de energía reducida, sin embargo, se requiere un nivel de vacío mucho más alto [129].

Las lentes condensadoras se colocan por encima de la muestra, las cuales funcionan como controladores de la iluminación de la muestra, básicamente hay dos lentes condensadoras, la primera se emplea para

controlar el tamaño del haz de tal manera que sea posible tener un tamaño de spot reducido, mientras que la segunda lente controla la intensidad del haz.

La plataforma de muestras permite que las muestras se mantengan estacionarias o se muevan intencionalmente, y también se inserten o se retiren del TEM.

El sistema de imágenes contiene al menos tres lentes que juntas producen una imagen ampliada (o un patrón de difracción) de la muestra. La forma en que se opera este sistema de imágenes determina la ampliación de la imagen TEM, mientras que el diseño de las lentes de imágenes determina en gran medida la resolución espacial que se puede obtener del microscopio. La primera de ellas es la lente objetiva la cual amplía y enfoca el objeto, es la más importante ya que forma la primera imagen y el patrón de difracción de la muestra, posteriormente la imagen y el patrón de difracción se ampliarán con las lentes intermedias y de proyección. La lente intermedia sirve para ampliar la imagen y seleccionar entre el modo de imagen y difracción, en tanto que la lente de proyección se utiliza para ampliar aún más las imágenes formadas por la lente intermedia.

Finalmente, la imagen es observada por la pantalla de visualización, la cual está recubierta con polvos fosforescentes, que emiten luces visibles al ser bombardeados por electrones de alta energía. La grabación de la imagen se puede realizar con una cámara de película o una cámara CCD.

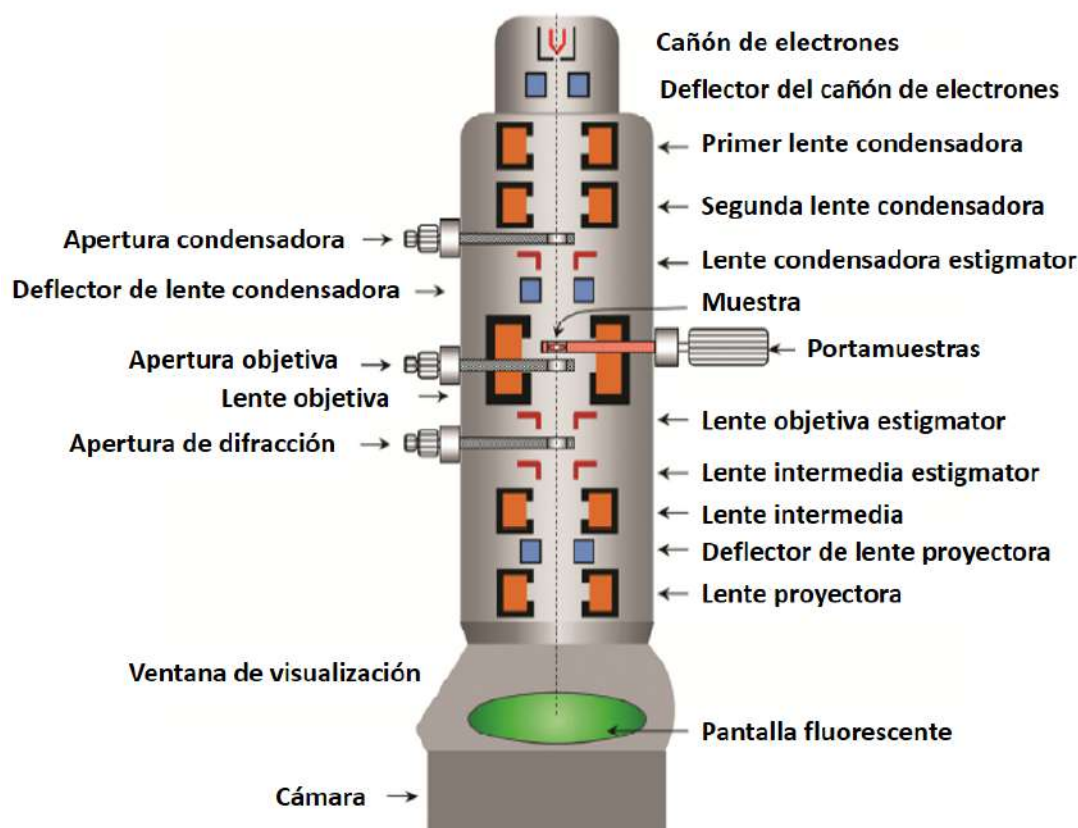


Figura 2.12: Construcción esquemática de un microscopio electrónico de transmisión. Adaptada de [129].

2.5.2. Microscopía electrónica de barrido

Al igual que en microscopía electrónica de transmisión, en microscopía electrónica de barrido el haz de electrones interactúa con los átomos de la muestra a través de varios procesos físicos denominados como eventos de dispersión. Estos procesos de dispersión se pueden clasificar en dispersión elástica e inelástica, y alteran la dirección de la trayectoria de los electrones del haz lejos de la trayectoria bien definida del haz incidente.

Los electrones del haz incidente no permanecen confinados en la superficie, ni penetran en la muestra en línea recta. Los eventos de dispersión elásticos e inelásticos hacen que los electrones penetren en la profundidad y se extiendan lateralmente a lo ancho de la muestra formando un volumen de interacción (Figura 2.13) relativamente grande. Por lo tanto, este volumen, del cual se extraen las señales que contienen los datos necesarios para la formación de imágenes y la información química de la muestra, es mucho mayor en comparación con el tamaño del spot del haz incidente. Estas interacciones del haz de electrones-espécimen producen electrones retrodispersados, electrones secundarios y Rayos X que transmiten información sobre el espécimen, como características topográficas, composición, estructura cristalina, entre otros.

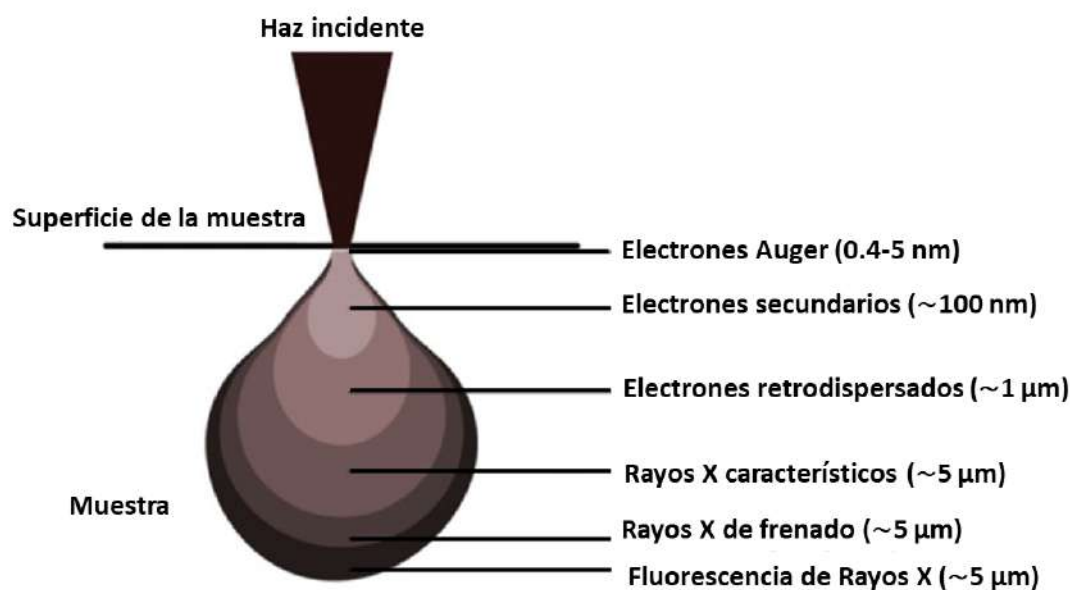


Figura 2.13: *Volumen de interacción en forma de pera después de la dispersión del haz de electrones dentro de la muestra, el diámetro del haz de unos pocos nanómetros da como resultado varios micrómetros cúbicos de volumen donde se generan las señales.* Adaptada de [125].

Los electrones del haz incidente que han sido dispersados elásticamente por los átomos de la muestra se conocen como electrones retrodispersados. Debido a la fuerte dependencia de la emisión de electrones retrodispersados con el número atómico, estos permiten analizar la variación de la composición química

en distintos puntos de la muestra. Zonas con mayor número atómico son más eficientes en la emisión de electrones retrodispersados y por lo tanto aparecen más brillantes en la imagen. El contraste exhibido por la imagen formado debido a estos electrones se conoce como contraste de composición o contraste de número atómico.

Los electrones secundarios, son electrones que pertenecen a los átomos de la muestra, y que han sido dispersados inelásticamente como resultado de la interacción de los electrones del haz incidente con los electrones de la muestra.

Al igual que en microscopía electrónica de transmisión, Rayos X también son generados de la interacción del haz de electrones con la muestra los cuales permiten la identificación y cuantificación elemental.

Estructuralmente el instrumento SEM está constituido de manera muy similar al TEM, consta de una columna donde se encuentran el cañón de electrones, las lentes electromagnéticas usadas para enfocar el haz, las bobinas de barrido que permiten mover el haz sobre toda la muestra, la cámara donde se coloca la muestra y la gran variedad de detectores, como se puede apreciar en la Figura 2.14.

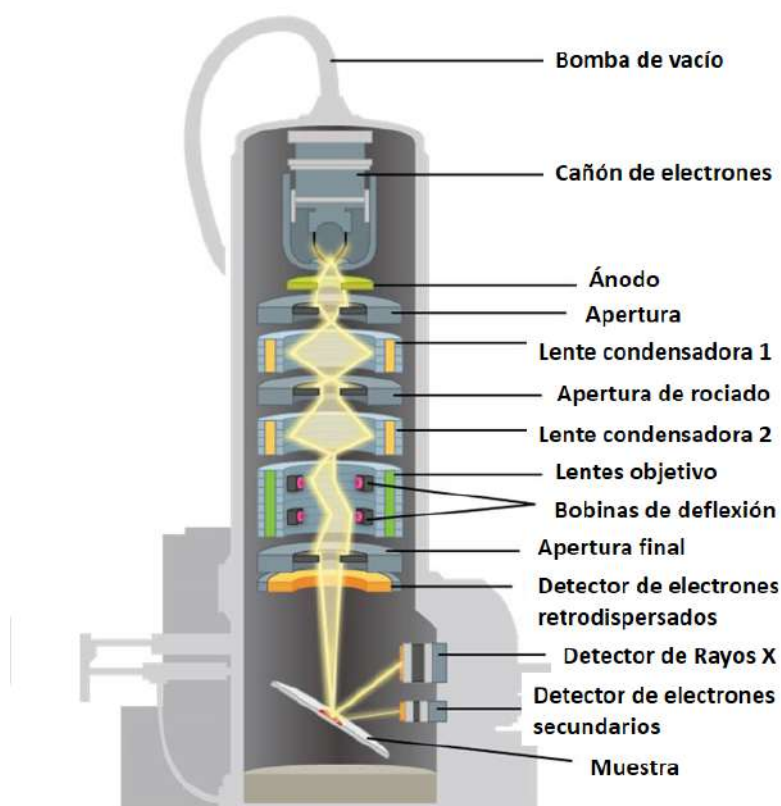


Figura 2.14: *Construcción esquemática de un microscopio electrónico de barrido.* Adaptada de [130].

La fuente de electrones en SEM, como en TEM, puede ser termoiónica o de emisión de campo, siendo una diferencia principal con respecto a TEM el voltaje de operación ocupado, en TEM por lo regular se

manejan voltajes por encima de los 100 kV [127], mientras que en SEM se emplean voltajes de entre 2 y 30 kV [125], lo cual se traduce en longitudes de onda menores de acuerdo con la ecuación 2.13.

El sistema óptico comprende las lentes electromagnéticas condensadoras y objetivas, aperturas, estigmador y bobinas de barrido. La función principal de estos componentes es formar una sonda de electrones finos que escanee el área de interés de la muestra. La sonda de electrones escanea la superficie de la muestra de un punto a otro, los electrones que provienen de cada punto son recolectados por el detector como una señal con una intensidad específica. Por cada punto que el haz de electrones interactúe con la muestra se produce una señal, que contiene valores de la posición e intensidad, en la pantalla de visualización, la imagen en la pantalla representa un mapa de distribución de intensidad de las señales de electrones derivadas de la muestra. Durante la obtención de imágenes, la intensidad de la señal es proporcional al número de electrones expulsados desde un punto de la muestra. Este escaneo a través de la superficie del espécimen se logra a través de dos juegos de bobinas electromagnéticas de deflexión. Las lentes electromagnéticas utilizadas en el SEM no forman imágenes en el sentido convencional como en un microscopio óptico o electrónico de transmisión, en el SEM la imagen se representa a partir de las señales emitidas por la muestra de tal manera que no se forma una imagen verdadera, sino una imagen virtual formada a partir de las señales extraídas de la muestra.

2.5.3. Espectroscopía de Rayos X de energía dispersiva

La interacción del haz de electrones con el material de la muestra da como resultado la generación de Rayos X característicos, como ya se había mencionada anteriormente. Utilizando el detector adecuado para recolectar estas señales, y medir su energía y distribución de intensidad, es posible identificar y cuantificar los elementos presentes en la región analizada de la muestra, obteniendo de esta manera información química de las muestras analizadas con SEM y TEM. El detector de Rayos X más utilizado en microscopía electrónica es el espectrómetro de Rayos X de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés).

La espectroscopía de Rayos X de energía dispersiva se considera una herramienta útil para la estimación de la composición elemental y el mapeo de Rayos X. Cada átomo se caracteriza por su configuración electrónica. Cuando una muestra es bombardeada por electrones de alta energía, los electrones que son arrancados de sus capas internas producen un hueco o vacancia; posteriormente, los electrones de las capas más externas son transferidos a la vacancia generada en las capas internas. Los Rayos X son el resultado de esta transferencia de electrones y el EDS puede detectar estos Rayos X característicos. Se puede estimar la composición elemental de una muestra midiendo la energía característica de los Rayos X y la intensidad de los Rayos X de cada elemento. Al medir los Rayos X emitidos por cada elemento presente en una muestra, se puede calcular la concentración de ese elemento en masa o fracción atómica.

En la Figura 2.15 se muestra un diagrama esquemático de la configuración del detector EDS utilizado en los análisis de composición química en SEM. Debido a que los Rayos X no pueden desviarse hacia el detector solamente aquellos Rayos X que están en la línea de visión del detector son recolectados. Los Rayos X que

salen de la muestra son recogidos mediante un tubo colimador situado en el extremo frontal del detector. El colimador actúa como una apertura limitadora y garantiza que se recojan únicamente los Rayos X que se originan en la muestra. Se colocan un par de imanes permanentes después del colimador para desviar los electrones entrantes que pueden causar artefactos de fondo en el espectro de Rayos X. Después de la trampa de electrones, hay una delgada ventana opaca que sirve para aislar el entorno de la cámara SEM del detector. A la ventana le sigue un cristal semiconductor sensible a la luz. Los detectores antiguos con ventanas de Be restringen mucho la detección de elementos ligeros. Actualmente, se utiliza como estándar la ventana ultrafina de polímero cubierta con una fina capa de Al evaporado y sostenida con una rejilla de Si en el lado del detector. Los detectores EDS modernos detectan habitualmente elementos que van desde el berilio hasta el uranio. Los primeros tres elementos de la tabla periódica H, He y Li no se detectan porque no tienen suficientes electrones para producir Rayos X característicos.

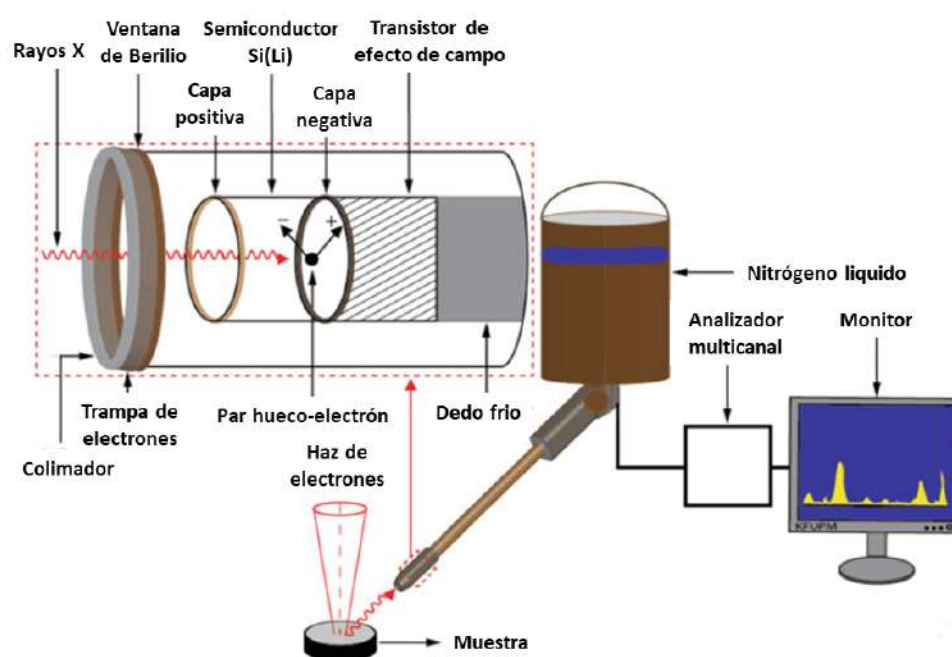


Figura 2.15: Diagrama esquemático de la configuración del detector EDS comúnmente utilizado en el SEM. Adaptada de [125].

Los Rayos X que emanan de la muestra pasan a través de una delgada ventana protectora y llegan al detector. Los detectores más utilizados son los detectores de Si(Li) y los detectores de deriva de silicio. Los Rayos X penetran la ventana y el contacto de Au para ingresar al cristal de Si(Li), generando pares de huecos positivos y electrones negativos (Figura 2.16a). Dado que se aplica un voltaje de polarización a los contactos de oro presentes en los extremos opuestos del semiconductor, los huecos y los electrones se mueven en direcciones opuestas hacia los electrodos colectores y un transistor de efecto de campo (FET, por sus siglas en inglés) detecta el pulso de carga de los electrones. Cuanto mayor es la energía de los fotones de Rayos X que llegan de la muestra, mayor es el número de pulsos de carga generados. La carga

eléctrica que fluye a través del semiconductor es proporcional al número de pares hueco-electrón creados (Figura 2.16b).

La energía media necesaria para crear un par hueco-electrón en Si no dopado es de 3.86 eV. Se puede contar el número de pulsos de carga generados en el detector y la energía del fotón de Rayos X responsable de esta salida de pulso se calcula multiplicando este número por 3.86. Por ejemplo, si el recuento de salida de pulsos es 1,659; la energía de Rayos X que produciría tal número será $1,659 \times 3.86 = 6,403$ eV o 6.4 keV. Esta energía corresponde a la línea de Rayos X $K\alpha$ que se emite cuando un electrón pasa de la capa L a la K en el átomo de Fe. Ese valor de energía es fijo para esa transición particular y, por tanto, siempre que se mida una magnitud de pulso igual a 1,659; se identifica Fe como posible constituyente de la muestra bajo examen [125]. Cuanto mayor sea el número de veces que se genere este valor particular de recuento de pulsos, mayor será la concentración elemental de Fe en el material. Dado que cada elemento tiene energías de Rayos X únicas que son diferentes a las de otros elementos, se pueden identificar midiendo la magnitud de la altura del pulso.

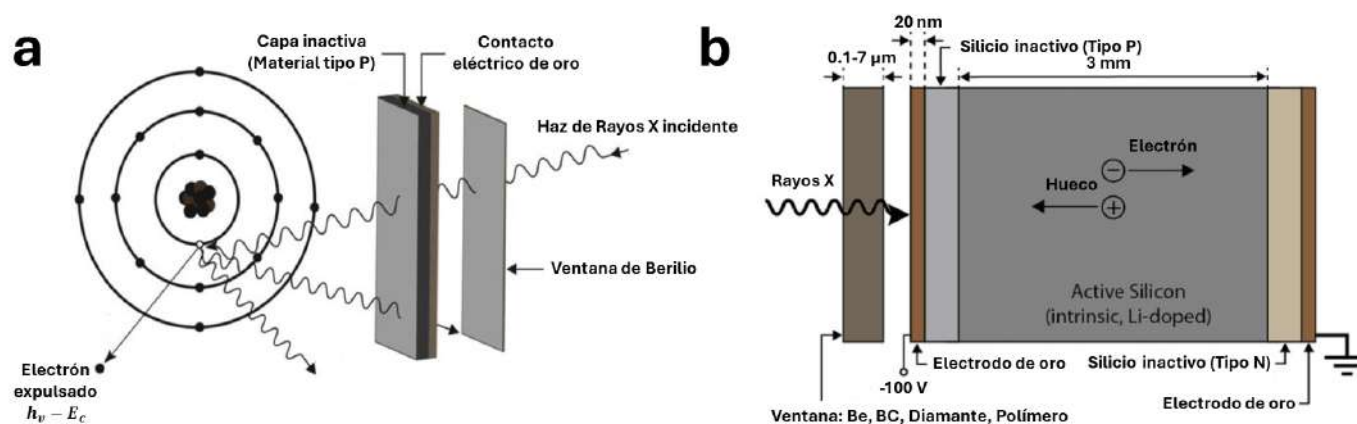


Figura 2.16: a) Los Rayos X pasan a través de una delgada ventana protectora y llegan al detector de Si(Li). b) Esquema que ilustra el funcionamiento del detector de semiconductores. Adaptada de [125].

2.6. Espectroscopía de Fluorescencia

La luminiscencia o fotoluminiscencia es la emisión de luz por parte de cualquier sustancia, la cual se produce a partir de estados electrónicos excitados por la absorción de fotones. Esta se divide en dos categorías de acuerdo con la naturaleza del estado excitado, la fluorescencia y la fosforescencia.

Las transiciones electrónicas que causan la fluorescencia no cambian el espín del electrón, estados singletes excitados, el electrón en el estado excitado se alinea (con espín opuesto) con el electrón en el estado fundamental. Mientras que las emisiones de fosforescencia están acompañadas por un cambio en el espín del electrón, denominados estados tripletes excitados, en los que el electrón en el estado excitado

tiene la misma orientación que el electrón en el estado fundamental.

En la fluorescencia el retorno al estado fundamental está permitido y se produce por la emisión de un fotón, las frecuencias de emisión de fluorescencia son típicamente de 10^8 s^{-1} , y los estados excitados en los que hay fluorescencia presentan una vida corta de aproximadamente 10 ns. Para la fosforescencia las transiciones al estado fundamental están prohibidas y las tasas de emisión son lentas (10^3 a 10^0 s^{-1}), por lo tanto, los tiempos de vida de los estados excitados son mucho más largos, del orden de segundos o minutos [73].

Los procesos que ocurren entre la absorción y la emisión de luz generalmente se ilustran con el diagrama de Jablonski (Figura 2.17), el estado fundamental está representado como S_0 , mientras que el primero y segundo estado excitado sencillo están representados por S_1 y S_2 , respectivamente. Además del primer estado excitado triplete representado por T_1 , la energía del primer estado triplete excitado es menor que la energía del correspondiente estado sencillo, en cada uno de estos niveles puede haber varios niveles de energía vibratoria.

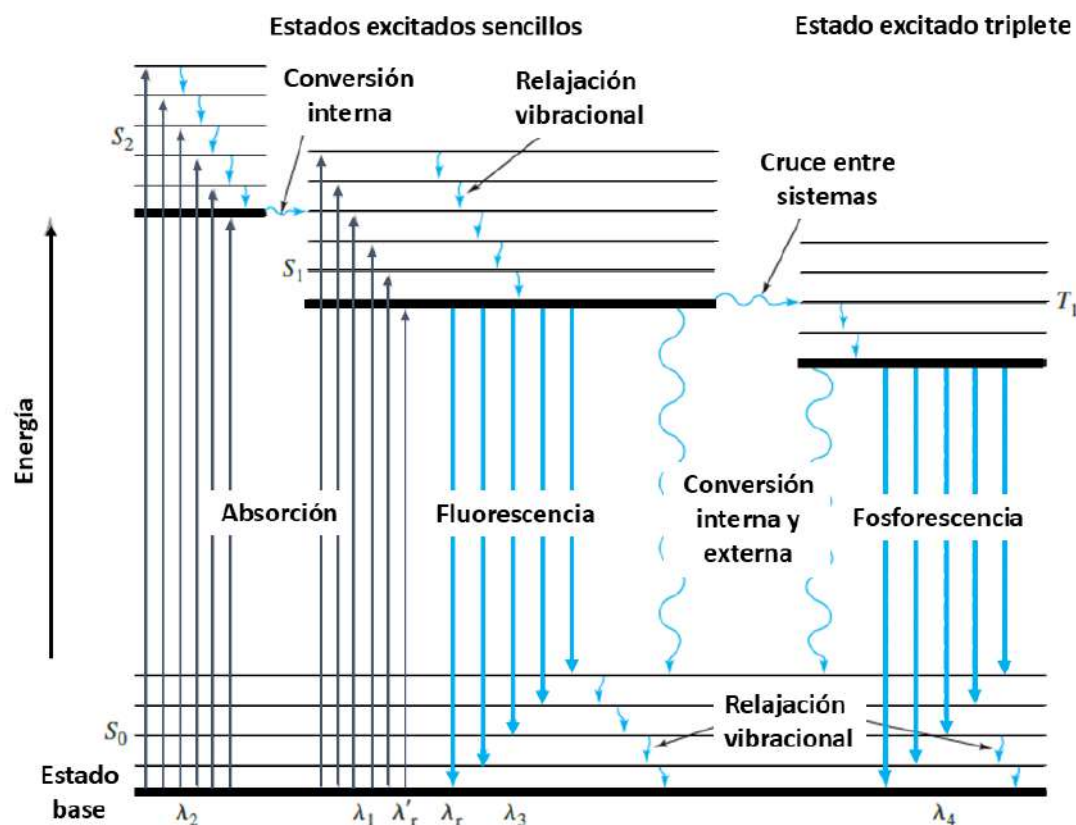


Figura 2.17: Diagrama parcial de los niveles de energía para un sistema fotoluminiscente. Adaptada de [114].

Las transiciones de absorción ocurren desde el estado fundamental (S_0) hacia los varios niveles vibratoriales de los estados electrónicos sencillos excitados S_1 y S_2 . Debido a un cambio en la multiplicidad,

no es posible observar la excitación directa hacia el estado triplete, por lo que se trata de una transición prohibida.

Las flechas verticales rectas con punta hacia abajo muestran que una molécula excitada puede volver a su estado fundamental mediante una combinación de varias etapas; dos de estas etapas, la fluorescencia y la fosforescencia, requieren la emisión de un fotón de radiación, mientras que las etapas de desactivación que se muestran por las flechas onduladas son procesos no radiativos. Se observará emisión si la desactivación por fluorescencia es más rápida que los procesos no radiativos, de lo contrario no habrá emisión o será menos intensa, ya que el camino más favorable hacia el estado fundamental es aquel que reduce el tiempo de vida del estado excitado. Entre los procesos de desactivación tenemos:

- **Relajación vibracional.** Una molécula, al ser excitada mediante la absorción de fotones puede ser promovida a cualquiera de los diversos niveles vibracionales. Las colisiones entre las especies excitadas y las moléculas del solvente ocasionan una transferencia de energía y un pequeño aumento en la temperatura del solvente, ocasionando que las moléculas excitadas se relajen hacia el nivel vibracional más bajo del estado excitado, este proceso en el que no hay radiación se conoce como relajación vibracional.
- **Fluorescencia.** La emisión de fluorescencia involucra una transición desde el nivel vibracional más bajo del estado excitado hacia cualquiera de los niveles vibracionales del estado fundamental mediante la emisión de un fotón de luz. Debido a la relajación vibracional, la banda de emisión de fluorescencia se desplaza hacia longitudes de onda más largas (menores energías) respecto a la banda de absorción, lo que se conoce como desplazamiento de Stokes. En la Figura 2.17 se puede apreciar que la excitación inducida por la radiación λ_2 produce una banda de fluorescencia centrada en una longitud de onda λ_3 , lo mismo para la excitación producida por la radiación λ_1 . Tras la excitación a niveles electrónicos y vibratorios más altos, el exceso de energía se disipa rápidamente dejando a la molécula en el nivel vibracional más bajo de S_1 . Debido a esta rápida relajación vibracional los espectros de emisión son generalmente independientes de la longitud de onda de excitación, lo que se conoce como la regla de Kasha.
- **Conversión interna.** Describe los procesos por los cuales la molécula pasa a un estado electrónico de menor energía sin emitir radiación. La conversión interna es un cruce entre sistemas con la misma multiplicidad, sencillo-sencillo o triplete-triplete. Es eficaz cuando dos niveles de energía electrónicos están lo suficientemente cerca como para que haya traslape entre sus niveles de energía vibracional. En la Figura 2.17 se puede observar esta condición para los dos estados sencillos excitados S_1 y S_2 , el nivel vibracional más bajo del estado electrónico excitado sencillo S_2 se superpone con los niveles vibracionales más altos del estado electrónico excitado sencillo S_1 , en tal caso la molécula sufre una conversión interna desde el estado vibracional más bajo en S_2 hacia algún nivel vibracional en S_1 .
- **Conversión externa.** La interacción y la transferencia de energía entre la molécula excitada y el solvente u otros solutos pueden resultar en la desactivación de un estado electrónico excitado.

- Cruce entre sistemas. Es un proceso en el cual hay un cruce entre estados electrónicos de distinta multiplicidad, el proceso más común es del estado sencillo al estado triplete ($S_1 \rightarrow T_1$), con lo cual es posible poblar estados electrónicos tripletes partiendo de estados electrónicos sencillos. Si los niveles vibracionales de ambos estados se superponen, la probabilidad de un cruce entre sistemas aumenta. En la Figura 2.17 es posible observar que el nivel vibracional más bajo de S_1 se superpone con los niveles vibracionales más altos de T_1 , de tal forma que uno de los electrones sufre un cambio en su espín de $+1/2$ a $-1/2$ o viceversa, resultando en un estado electrónico de menor energía.
- Fosforescencia. Después del cruce entre sistemas, en el cual se logra un estado triplete excitado, la desactivación posterior puede llevarse a cabo por conversión interna o externa, o fosforescencia.

Que una sustancia sea o no luminiscente está determinado por una serie de factores como la estructura molecular, el entorno químico y el rendimiento cuántico, además de afectar la intensidad de luminiscencia.

En cuanto al rendimiento cuántico este está definido como la relación entre la cantidad de moléculas que presentan fluorescencia y el número total de moléculas excitadas, o como la relación entre el número de fotones emitidos y el número de fotones absorbidos. La eficiencia cuántica disminuye al incrementar la temperatura ya que aumentan las colisiones y por ende aumenta la probabilidad de desactivación por conversión externa.

La Figura 2.18 muestra un diagrama esquemático de un espectrofluorómetro, este instrumento contiene una lámpara de xenón como fuente de excitación, estas lámparas son muy utilizadas debido a su alta intensidad en todas las longitudes de onda por arriba de los 250 nm (del ultravioleta al infrarrojo). El instrumento está equipado también con monocromadores para seleccionar las longitudes de onda de emisión y excitación. La fluorescencia es detectada mediante tubos fotomultiplicadores y cuantificada con dispositivos electrónicos. Con la mayoría de los espectrofluorómetros es posible registrar tanto espectros de excitación como espectros de emisión. El espectro de emisión es el registro de la variación de la intensidad de la luz emitida en función de la longitud de onda, mientras que la muestra se ilumina con una longitud de onda de excitación fija. Mientras que, en el espectro de excitación se fija la longitud de onda de emisión y se registra la variación de la intensidad de fluorescencia a medida que se cambia la longitud de onda de excitación. Los datos espectrales de fluorescencia se presentan generalmente como espectros de emisión, en un gráfico de la intensidad de fluorescencia frente a la longitud de onda (nm) o el número de onda (cm^{-1}).

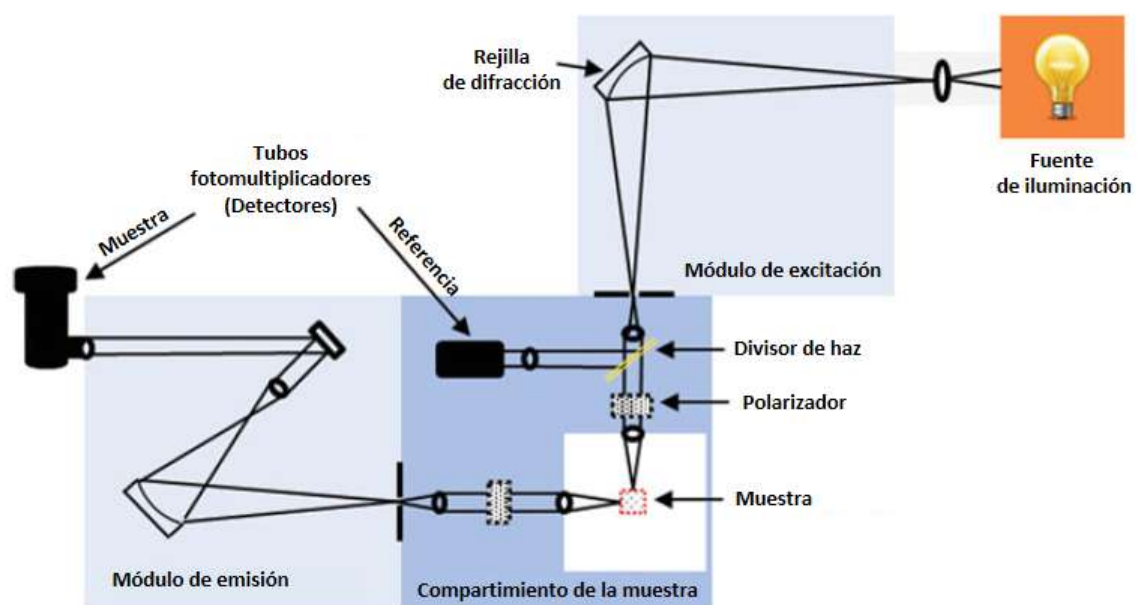


Figura 2.18: *Representación esquemática de los componentes de un espectrofluorómetro.* Adaptada de [131].

Capítulo 3

Desarrollo Experimental

3.1. Síntesis de nanopartículas de óxidos metálicos

Las suspensiones de nanopartículas de óxidos metálicos fueron obtenidas usando la técnica de ablación láser de sólidos en líquidos. Los experimentos fueron realizados como se ilustra en la Figura 3.1. Se prepararon suspensiones utilizando dos blancos metálicos, un blanco de cobalto (2.54 cm de diámetro×0.40 cm de espesor, con una pureza del 99.95 %, Kurt J. Lesker Company) y un blanco de manganeso (2.54 cm de diámetro×0.40 cm de espesor, con una pureza del 99.95 %, ACI Alloys, Inc.). Los blancos fueron inmersos en 20 ml de agua desionizada (Wöhler) utilizando un vaso de precipitados de 50 ml, teniendo con ello un camino óptico de 1.9 cm. Los blancos fueron irradiados por 30 min con un láser pulsado Nd:YAG (Surelite, Continuum) con emisión en 1064 nm, una tasa de repetición de 20 Hz, un ancho de pulso de 6 ns, una energía por pulso de 105 mJ, un diámetro de spot de 1 mm y una fluencia láser por pulso de $13.37 J/cm^2$. El vaso de precipitados conteniendo al blanco y al solvente fue movido “manualmente” para evitar la irradiación en el mismo punto, evitando de ese modo la perforación del blanco y por lo tanto el desenfoque del haz láser.

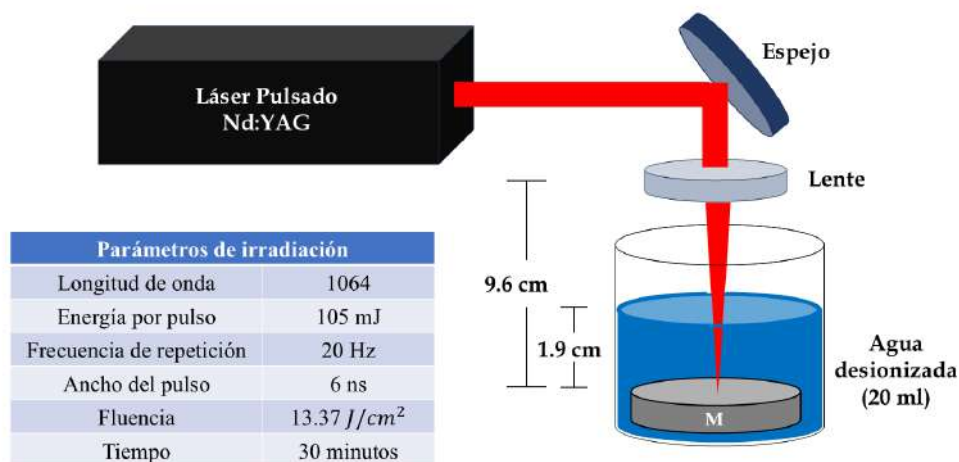


Figura 3.1: Diagrama experimental utilizado para la síntesis de las suspensiones de nanopartículas de óxidos metálicos.

Los productos obtenidos se caracterizaron mediante espectroscopía UV-vis, espectroscopía Raman, difracción de Rayos X y microscopía electrónica de transmisión.

3.2. Síntesis de biocarbón a partir de desechos de café

En base a los resultados obtenidos de los análisis térmicos la síntesis del biocarbón se realizó como se muestra en la Figura 3.2. Los desechos de café previamente deshidratados fueron colocados en un vial de 5 ml y pesados (1.5 g) utilizando una balanza analítica, posteriormente el vial fue colocado en un horno tubular (ST-1200, Briteg). Los desechos de café fueron tratados térmicamente a 300, 350, 400 y 450 °C por 30 min, obteniendo de esta manera el biocarbón de café.

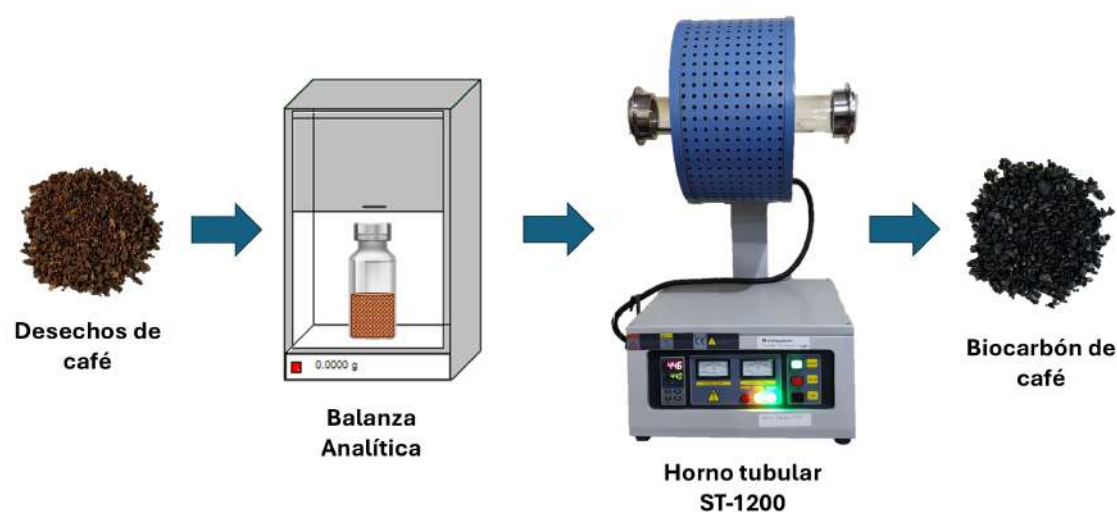


Figura 3.2: Desarrollo experimental empleado para la síntesis del biocarbón de café a las diferentes temperaturas de tratamiento.

El biocarbón de café obtenido a las distintas temperaturas de tratamiento se caracterizó morfológica y estructuralmente mediante espectroscopía infrarroja, espectroscopía Raman, microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de Rayos X de energía dispersiva.

3.3. Síntesis de suspensiones coloidales de nanoestructuras de carbono

Para la síntesis de las suspensiones coloidales de nanoestructuras de carbono se decidió utilizar el biocarbón de café obtenido a una temperatura de tratamiento de 400 °C. La síntesis de las suspensiones coloidales de nanoestructuras de carbono se realizó en un proceso de dos pasos, un tratamiento con ultrasonido seguido de un tratamiento térmico (Figura 3.3). En un principio 70 mg de biocarbón de café fueron colocados en 15 ml de tolueno (C_7H_8) (Wöhler), peróxido de hidrógeno (H_2O_2) al 50% (Golden

Bell Reactivos) e hipoclorito de sodio al 12% ($NaClO$) (Marca comercial) utilizando viales de 20 ml. Posteriormente los viales fueron puestos en un limpiador ultrasónico (Vevor) de 40 kHz por 60 min, la temperatura alcanzada por el limpiador ultrasónico fue de 70 °C. Después las muestras fueron tratadas térmicamente a 100 °C por 60 min utilizando una parrilla eléctrica. Finalmente, las muestras se dejaron en reposo alrededor de 70 h para posteriormente retirar el material sedimentado.

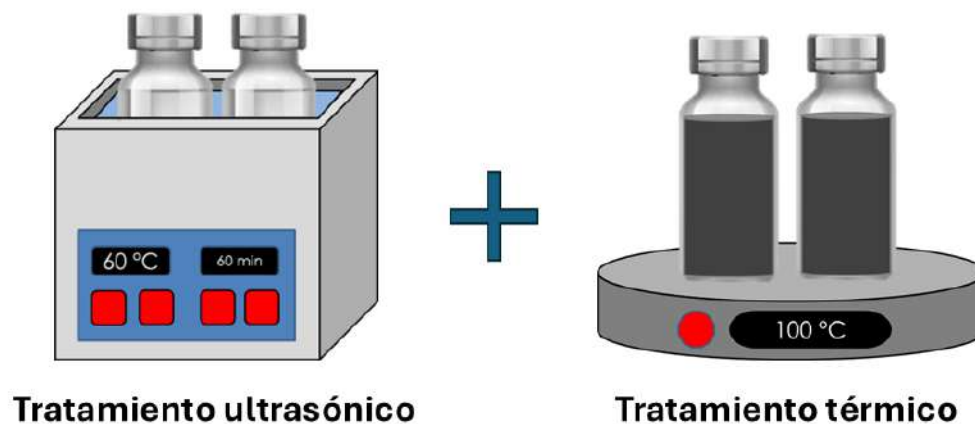


Figura 3.3: Desarrollo experimental empleado para la síntesis de las suspensiones coloidales de nanoestructuras de carbono.

Los productos obtenidos se caracterizaron mediante espectroscopía infrarroja, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de Rayos X de energía dispersiva, difracción de Rayos X, microscopía electrónica de transmisión, espectroscopía UV-vis y espectroscopía de fluorescencia.

3.4. Síntesis de nanomateriales $M - MO_x/C$ ($M = Co, Mn$)

Las suspensiones coloidales de nanomateriales $M - MO_x/C$ fueron obtenidas usando la técnica de ablación láser de sólidos en líquidos. Los experimentos fueron realizados como se ilustra en la Figura 3.4. Se prepararon suspensiones coloidales utilizando los blancos metálicos y las condiciones experimentales empleadas anteriormente en la Sección 3.1 durante la síntesis de nanopartículas de óxidos metálicos. Los medios líquidos utilizados fueron dos de las suspensiones coloidales obtenidas anteriormente, la suspensión coloidal de tolueno ($BC - C_7H_8$) y la suspensión coloidal de peróxido de hidrógeno ($BC - H_2O_2$); la suspensión coloidal de hipoclorito de sodio ($BC - NaClO$) no se utilizó debido a la presencia del hipoclorito de sodio, el cual puede interferir en los análisis de la mayoría de las técnicas de caracterización. Además, esta suspensión coloidal es la que presenta las intensidades de emisión más bajas en comparación con las otras dos. La preparación de los medios líquidos se realizó de la siguiente manera. Para la suspensión coloidal de tolueno, 3.5 ml de la suspensión coloidal $BC - C_7H_8$ se diluyeron en 16.5 ml de alcohol isopropílico (Marca comercial). Para evitar la oxidación de los blancos metálicos, la suspensión coloidal de peróxido de hidrógeno ($BC - H_2O_2$) se deshidrató a 75 °C utilizando una parrilla eléctrica, posteriormente se preparó una solución colocando 4.63 mg del material deshidratado en 20 ml de agua desionizada (Wöhler).

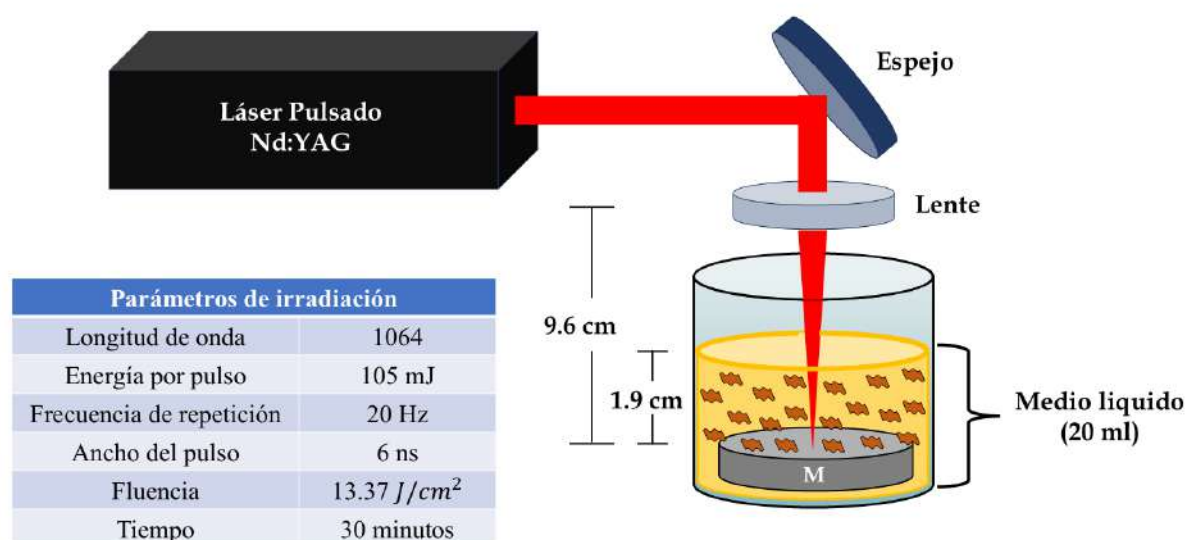


Figura 3.4: Diagrama experimental utilizado para la síntesis de las suspensiones coloidales de nanomateriales $M - MO_x/C$.

Los productos obtenidos se caracterizaron por espectroscopía infrarroja, espectroscopía Raman, microscopía electrónica de transmisión, espectroscopía UV-vis y espectroscopía de fluorescencia.

3.5. Caracterización

Los productos obtenidos a través de los métodos de síntesis empleados se caracterizaron utilizando diferentes técnicas de caracterización, las cuales se mencionan a continuación.

Los análisis de espectroscopía UV-vis se realizaron utilizando un espectrofotómetro de doble haz (Lambda 650, Perkin-Elmer) el cual cubre el rango de 190 a 900 nm. Los espectros de absorción se obtuvieron colocaron 3.5 ml de la suspensión en una cubeta de cuarzo con una trayectoria óptica de 10 mm.

La caracterización Raman se realizó con un espectrómetro Raman (Xplora Plus, Jobin-Yvon-Horiba) el cual cuenta con láseres de 532 nm y 785 nm, con potencias de 25 mW y 100 mW, respectivamente. Además de lentes objetivas de 25X, 50X y 100X para focalizar el haz láser sobre la muestra.

Se tomaron espectros infrarrojos con transformada de Fourier en un espectrómetro IR (IRPrestige-21, Shimadzu) el cual cubre el rango de 550 a 4000 cm^{-1} .

Los análisis de difracción de Rayos X se realizaron utilizando un difractómetro de Rayos X (D8 Advance LinxEye, Bruker). La frecuencia de radiación empleada fue la línea $K\alpha_1$ de Cu (0.15406 nm), con una

alimentación de 30 kV y 30 mA.

La caracterización morfológica de los materiales se realizó mediante un microscopio electrónico de barrido (JEOL JSM-6510LV) con un voltaje de aceleración de 20 kV el cual tiene acoplado un detector de Rayos X (Bruker) para análisis químico por medio de espectroscopía de Rayos X de energía dispersiva (EDS).

La caracterización morfológica y estructural de los nanomateriales se realizó en un microscopio electrónico de transmisión (JEOL 2100) con un voltaje de aceleración de 200 kV. La adquisición de imágenes se realizó en muestras preparadas por evaporación a temperatura ambiente de una gota de la suspensión coloidal sobre una rejilla.

Se efectuaron análisis de espectroscopía de fluorescencia utilizando un espectrofotómetro (Fluoromax-p, Jobin-Yvon-Horiba) empleando diferentes longitudes de onda de excitación. Los espectros de emisión se obtuvieron colocando 3.5 ml de la suspensión en una cubeta de cuarzo con una trayectoria óptica de 10 mm.

Capítulo 4

Resultados y Discusión

4.1. Nanopartículas de óxidos metálicos

Como se mencionó en la Sección 3.1 se prepararon suspensiones de nanopartículas de óxidos metálicos utilizando dos blancos metálicos, un blanco de cobalto y un blanco de manganeso y agua desionizada como medio líquido. Las Figuras 4.1a y 4.1b muestran fotografías de las suspensiones de nanopartículas de óxidos metálicos obtenidas el día de la síntesis (día cero) y 24 h después, respectivamente. La suspensión preparada con el blanco de manganeso (MnO_x) presenta una coloración en tonalidades anaranjadas, además se puede observar que esta ha precipitado casi por completo después de las 24 h de síntesis, mientras que la suspensión preparada con el blanco de cobalto (CoO_x) presenta una tonalidad marrón clara y es posible ver como después de las 24 h de síntesis su tonalidad se vuelve marrón oscura, y solo una pequeña parte del material se encuentra en el fondo del vial, lo cual indicaría que las partículas de CoO_x son más estables que las partículas de MnO_x .

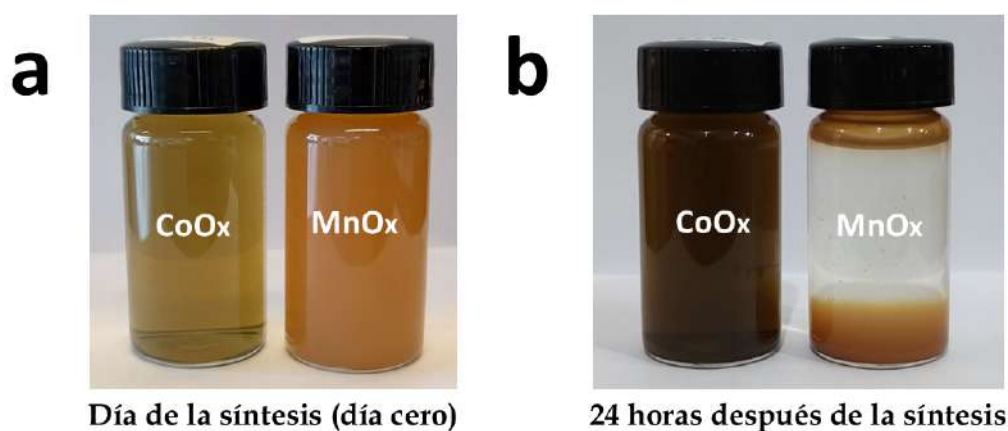


Figura 4.1: a) Suspensiones de nanopartículas de óxidos metálicos obtenidas el día de la síntesis (día cero) y b) 24 h después de la síntesis.

4.1.1. Espectroscopía UV-visible

Los espectros de absorción se obtuvieron colocando 3.5 ml de la suspensión en una cubeta de cuarzo con una trayectoria óptica de 10 mm, las cuales, previo a la obtención de los espectros de absorción, se diluyeron colocando 2 ml de la suspensión (Figura 4.1a) en 8 ml de agua desionizada. En la Figura 4.2a se observa el espectro de absorción de la suspensión obtenida utilizando el blanco de cobalto, se pueden observar dos bandas de absorción amplias centradas alrededor de 420 y 700 nm.

Se calculó la energía de banda prohibida mediante la ecuación de Tauc,

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^m \quad (4.1)$$

donde α es el coeficiente de absorción, $h\nu$ es la energía incidente, E_g es la energía de banda prohibida, el exponente m es igual a $1/2$ para transiciones permitidas y A es una constante de proporcionalidad [132].

Utilizando esta aproximación, se efectuó el cálculo de la energía de banda prohibida para cada una de las bandas de absorción (Figura 4.2b). La energía para la primera banda es de 1.51 eV, mientras que para la segunda banda la energía es de 2.4 eV, valores que son consistentes con lo reportado para nanopartículas de Co_3O_4 [133]. La excitación principal de la banda de valencia a la banda de conducción está representada por la brecha de energía más alta (2.4 eV), que está relacionada con la transición por transferencia de carga $O^{2-} \rightarrow Co^{2+}$. Una sub-banda que surge de la transición por transferencia de carga $O^{2-} \rightarrow Co^{3+}$ se forma dentro de la energía de banda prohibida principal con un valor de 1.51 eV [134–136]. Generalmente estas transiciones ópticas son asignadas a dos bandas de energía prohibidas directas como ya se mencionó. Sin embargo, P. Y. Keng *et al.* [137] sugieren que la transición de energía más baja puede ser asignada a las transiciones de estados intermedios debido a la presencia de sitios defectuosos dentro del material.

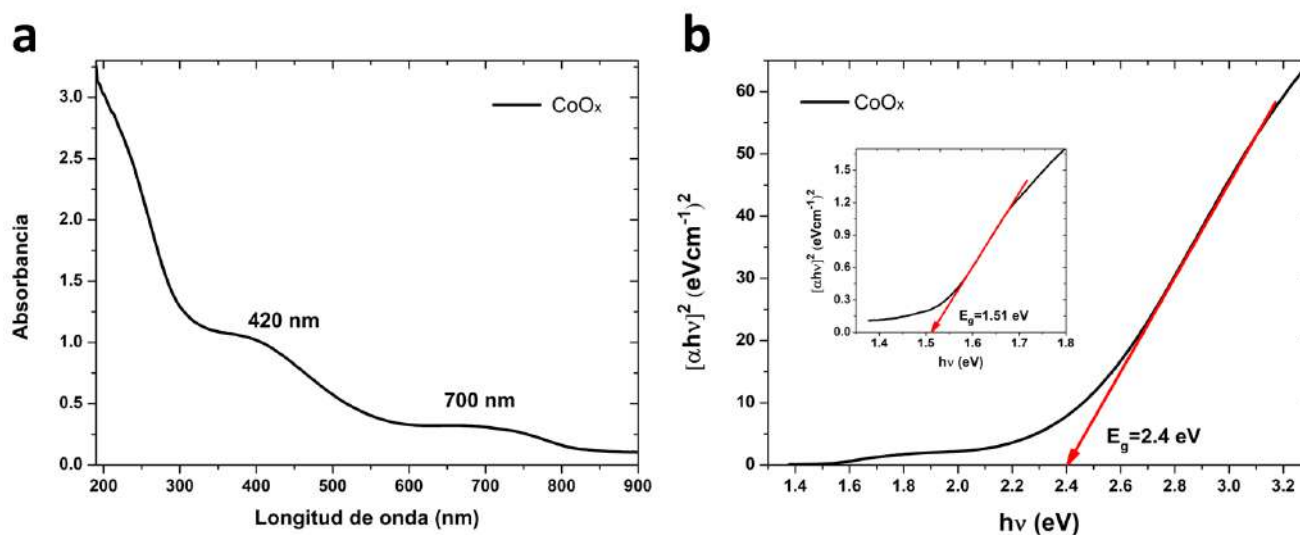


Figura 4.2: a) Espectro UV-vis y b) cálculo de la energía de banda prohibida empleando el método de Tauc para la suspensión obtenida utilizando el blanco de cobalto.

En la Figura 4.3a se observa el espectro de absorción de la suspensión obtenida utilizando el blanco de manganeso, en donde es posible observar una banda de absorción a 255 nm, la cual está asociada a la transición permitida por transferencia de carga $O^{2-} \rightarrow Mn^{2+}$ [138]. Se efectuó el cálculo de la energía de banda prohibida utilizando el método de Tauc (Figura 4.3b) a través de la Ecuación 4.1, obteniendo un valor de 3.51 eV; este valor de energía es consistente con lo reportado para nanopartículas de Mn_3O_4 [139].

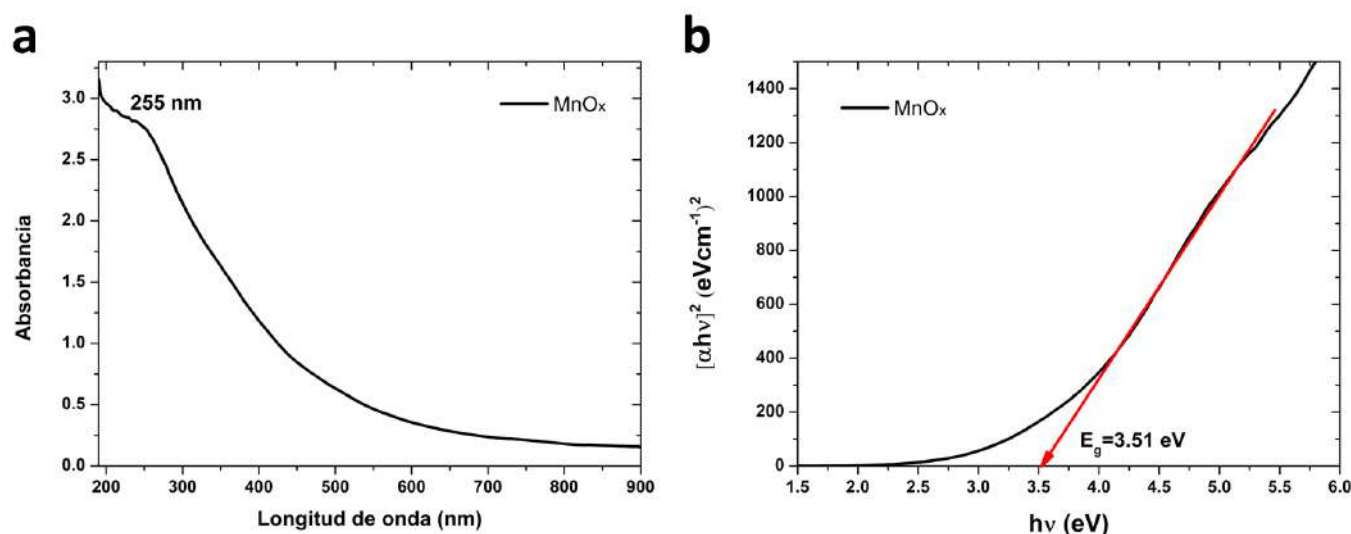


Figura 4.3: a) Espectro UV-vis y b) cálculo de la energía de banda prohibida empleando el método de Tauc para la suspensión obtenida utilizando en blanco de manganeso.

4.1.2. Espectroscopía Raman

La caracterización Raman se realizó utilizando un láser con una longitud de onda de 785 nm y una potencia de 10 mW, además de una lente objetivo de 50X para enfocar el haz láser sobre la muestra. Para los análisis, con la ayuda de un capilar se goteó parte de la suspensión (Figura 4.1a) sobre un sustrato de silicio, el medio líquido se evaporó a 55 °C utilizando una parrilla eléctrica.

En la Figura 4.4a se presenta el espectro Raman para la muestra obtenida con el blanco de cobalto. El espectro Raman presenta bandas en 192, 480, 618 y 689 cm^{-1} . Las bandas encontradas corresponden a la fase Co_3O_4 del óxido de cobalto [140, 141]. Además, se puede ver una señal en 520 cm^{-1} la cual corresponde al sustrato de silicio en donde se colocó la muestra para su análisis. Para fines de comparación, se incluye el espectro Raman de Co_3O_4 preparado mediante un método químico (polvo micrométrico). Se puede observar que las posiciones de los picos Raman de las nanopartículas de Co_3O_4 obtenidas por ablación láser concuerdan con las del óxido de cobalto preparado por síntesis química, aunque con un desplazamiento medio del orden de $\Delta\nu \sim 1 - 7 cm^{-1}$. Como se mencionó anteriormente el Co_3O_4 cristaliza en una configuración de espinela con los iones Co^{2+} y Co^{3+} situados en los sitios tetraédricos y octaédricos,

respectivamente. Se pueden distinguir cinco modos de vibración activos en Raman para esta estructura. El modo en 689 (682) cm^{-1} se asocia a la vibración de los enlaces $Co - O$ de los iones Co^{2+} en el sitio tetraédrico. Las señales en 192 (193), 516 y 613 (618) cm^{-1} se deben a la vibraciones combinadas del sitio tetraédrico y el movimiento del oxígeno octaédrico. Además, los defectos superficiales causados por la oxidación de los iones de cobalto están relacionados con la señal en 476 (480) cm^{-1} [142].

En la Figura 4.4b se presenta el espectro Raman para la muestra obtenida con el blanco de manganeso. El espectro Raman presenta bandas en 312, 360 y 653 cm^{-1} . Las bandas encontradas corresponden a la fase Mn_3O_4 del óxido de manganeso [143, 144]. Nuevamente se observa una señal en 520 cm^{-1} que corresponde al sustrato de silicio. De igual forma, se incluye el espectro Raman de Mn_3O_4 preparado por un método químico (polvo micrométrico). Se puede observar que las posiciones de los picos Raman de las nanopartículas de Mn_3O_4 obtenidas por ablación láser concuerdan con las del óxido de manganeso preparado por síntesis química, aunque presentan un desplazamiento medio del orden de $\Delta\nu \sim 6 - 15$ cm^{-1} . La fase Mn_3O_4 del óxido de manganeso presenta una estructura de tipo espinela donde los iones Mn^{2+} y Mn^{3+} ocupan los sitios tetraédricos y octaédricos, respectivamente. Su espectro Raman se caracteriza por un pico agudo en 659 (653) cm^{-1} el cual se asigna a la vibración de los enlaces $Mn - O$ de los iones Mn^{2+} en coordinación tetraédrica. Además de dos picos más pequeños localizados en 375 (360) y 319 (312) cm^{-1} corresponden a los modos de flexión $Mn - O$ y al estiramiento asimétrico de las especies de oxígeno [145]. Algunos otros modos con bajas intensidades son observados en 290 y 476 cm^{-1} .

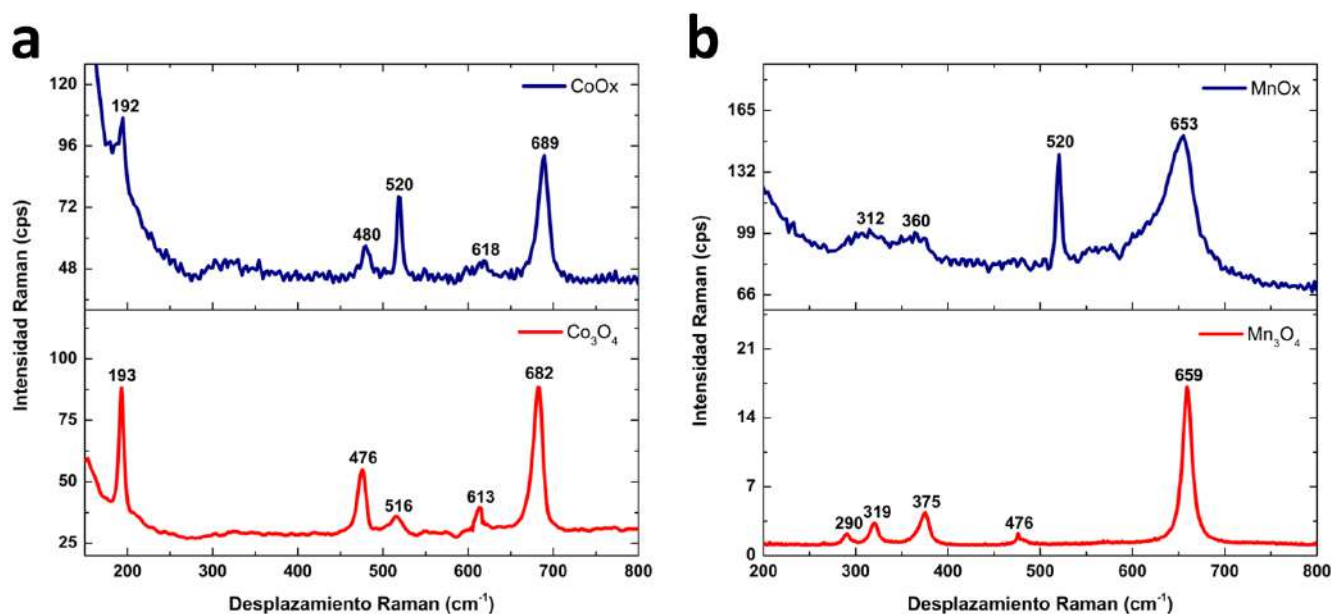


Figura 4.4: Espectros Raman de las muestras obtenidas utilizando a) el blanco de cobalto y b) el blanco de manganeso. En cada caso para fines de comparación se incluye un espectro Raman de una muestra preparada por una ruta química de polvo micrométrico de Co_3O_4 y Mn_3O_4 , respectivamente.

4.1.3. Difracción de Rayos X

Para los análisis, con la ayuda de un capilar se goteo parte de la suspensión (Figura 4.1a) en un sustrato de silicio, el medio líquido se evaporó a $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ utilizando una parrilla eléctrica. Los difractogramas se tomaron de 10° a 65° en 2θ con un tamaño de paso de 0.01° . En la Figura 4.5a se presenta el difractograma de Rayos X para la muestra obtenida con el blanco de cobalto. Es posible observar picos de difracción a $2\theta = 19.66^{\circ}$, 31.57° , 36.90° , 44.97° y 60.10° asignados a los planos cristalográficos (111), (220), (311), (400) y (511). Estas reflexiones corresponden con la fase Co_3O_4 del óxido de cobalto con una estructura cristalina cubica, perteneciente al grupo espacial $Fd\bar{3}m$ de acuerdo con la información contenida en la tarjeta PDF-01-074-1657.

En la Figura 4.5b se presenta el difractograma de Rayos X para la muestra obtenida con el blanco de manganeso. Es posible observar picos de difracción a $2\theta = 17.93^{\circ}$, 28.97° , 31.02° , 32.38° , 36.14° , 38.07° , 44.41° , 50.85° , 54.06° , 56.36° , 58.52° , 59.82° y 64.81° estos son asignados a los planos cristalográficos (101), (112), (200), (103), (211), (004), (220), (105), (312), (303), (321), (224) y (314). Las reflexiones encontradas pueden ser indexadas a la fase Hausmanita (Mn_3O_4) del óxido de manganeso con una estructura cristalina tetragonal, perteneciente al grupo espacial $I4_1/amd$ de acuerdo con los valores encontrados en la tarjeta PDF-00-001-1127.

Los resultados de difracción de Rayos X obtenidos para ambas muestras confirman los resultados obtenidos por espectroscopía Raman, que indican la formación de las fases Co_3O_4 y Mn_3O_4 ; además, se puede apreciar que no hay presencia de picos pertenecientes a otras fases del óxido de cobalto o del óxido de manganeso, así como señales pertenecientes a cobalto metálico o manganeso metálico, por lo tanto el proceso de ablación bajo las condiciones mencionadas en el Capitulo anterior produce únicamente las fases Co_3O_4 y Mn_3O_4 .

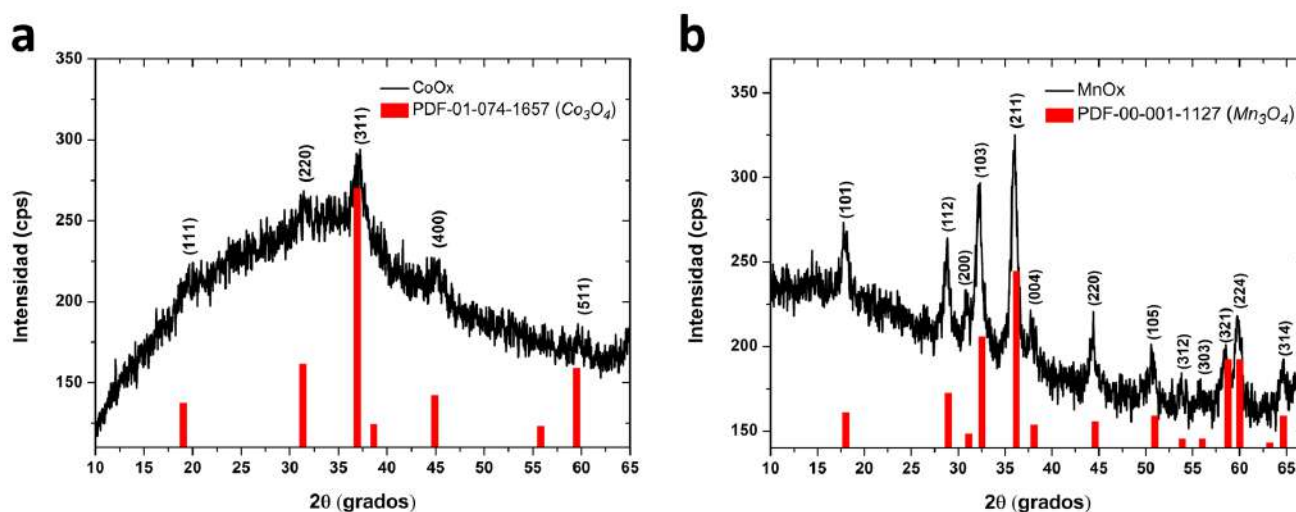


Figura 4.5: Difractogramas de las muestras obtenidas utilizando a) el blanco de cobalto y b) el blanco de manganeso.

4.1.4. Microscopía electrónica de transmisión

En la Figura 4.6a se muestra una imagen de bajo aumento de las nanopartículas obtenidas utilizando el blanco de cobalto. Se puede observar que las partículas están parcialmente aglomeradas. El análisis de la distribución de tamaños (Figura 4.6b) indica que la mayoría de las nanopartículas tienen un diámetro promedio de 10.43 nm. En la Figura 4.6c se presenta una imagen de alta resolución (HRTEM) de las nanopartículas obtenidas, en ella es posible ver los planos asociados a la estructura cubica de la fase Co_3O_4 del óxido de cobalto, como el plano (111), con una distancia interplanar de 0.46 nm, y el (222) con una distancia interplanar de 0.23 nm. El análisis de difracción de electrones de área selecta (SAED) revela la formación de un patrón de anillos (Figura 4.6d), que nos indica que la muestra obtenida es policristalina, debido a los planos (220), (311), (222), (422) y (511), que pertenecen a la fase Co_3O_4 , esto de acuerdo con la información contenida en la tarjeta PDF-01-074-1657.

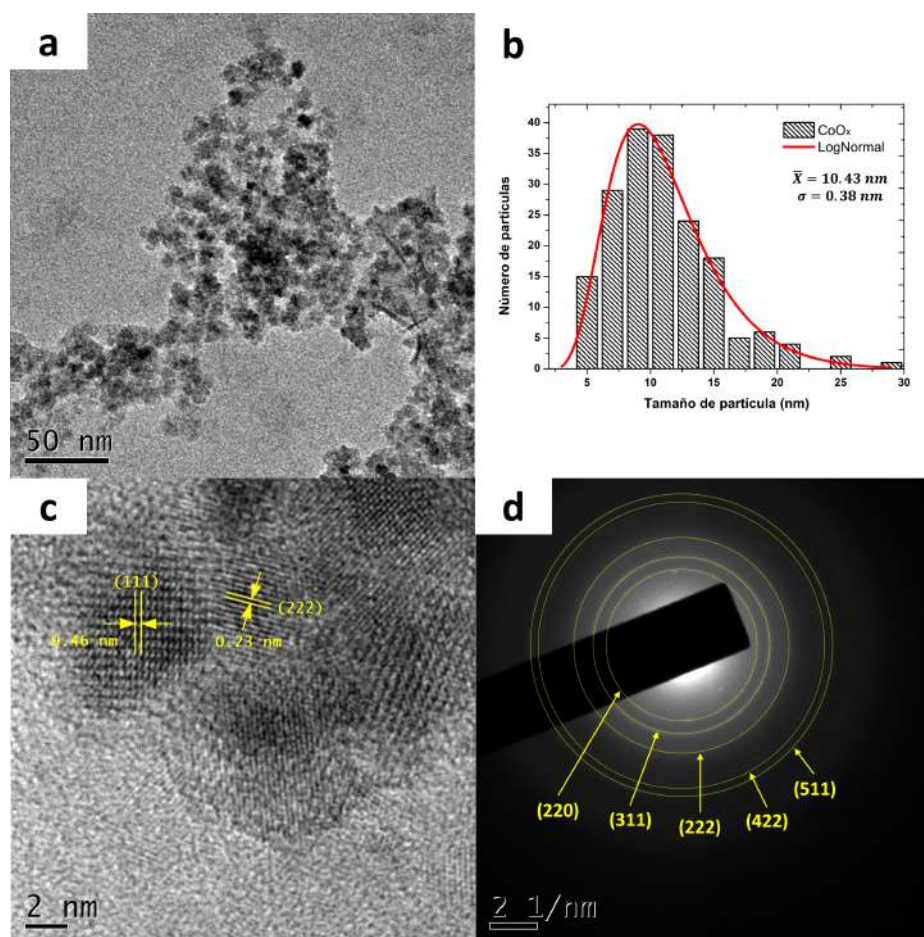


Figura 4.6: a) Imagen TEM de bajo aumento, b) histograma de la distribución de tamaños, c) imagen de alta resolución y d) patrón de difracción de electrones de las nanopartículas obtenidas utilizando el blanco de cobalto.

En la Figura 4.7a se muestra una imagen de bajo aumento de las nanopartículas obtenidas utilizando el blanco de manganeso. Se puede observar que las nanopartículas se encuentran parcialmente aglomeradas, al igual que en el caso anterior. El histograma de la distribución de tamaños (Figura 4.7b) indica que las nanopartículas tienen un diámetro promedio de 12.27 nm. En la imagen HRTEM (Figura 4.7c) es posible observar planos asociados a la estructura tetragonal de la fase Mn_3O_4 del óxido de manganeso, como el (112), con una distancia interplanar de 0.30 nm. El análisis de difracción de electrones de área selecta (SAED) revela la formación de un patrón de anillos (Figura 4.7d), indicando que la muestra obtenida es policristalina, debido a los planos (112), (103), (220), (303) y (224), que pertenecen a la fase Mn_3O_4 , de acuerdo con los valores encontrados en la tarjeta PDF-00-001-1127.

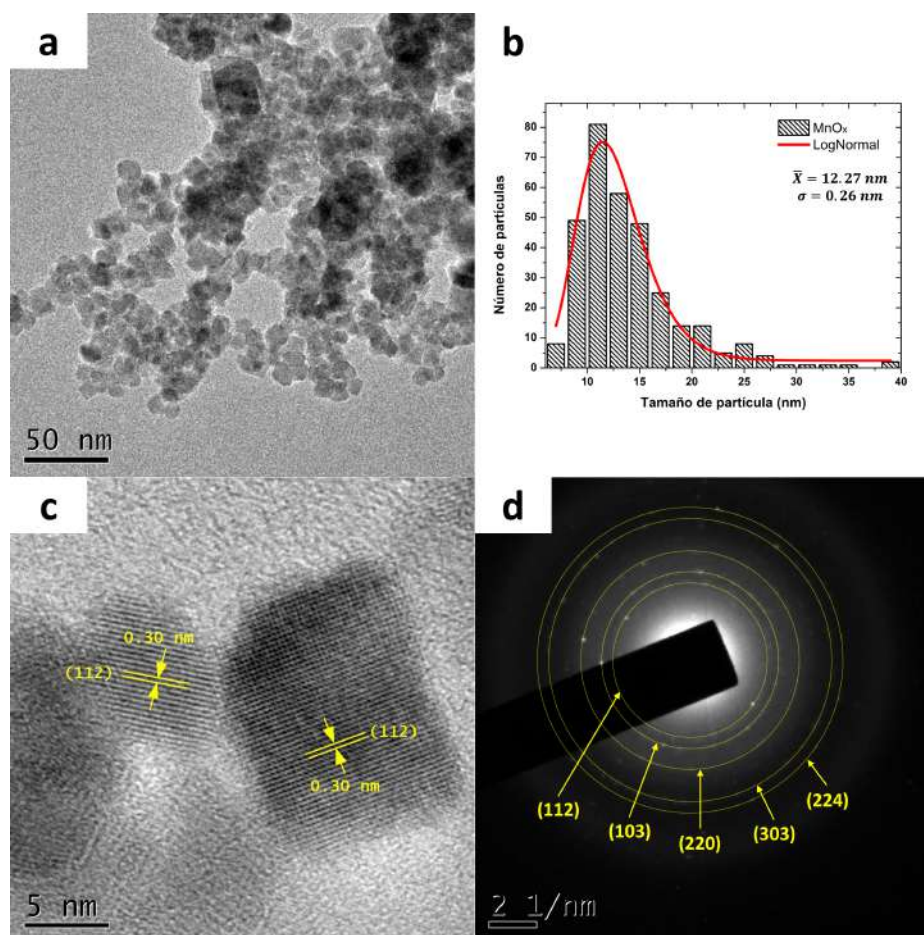


Figura 4.7: a) Imagen TEM de bajo aumento, b) histograma de la distribución de tamaños, c) imagen de alta resolución y d) patrón de difracción de electrones de las nanopartículas obtenidas utilizando el blanco de manganeso.

El proceso de formación de las nanopartículas de óxidos metálicos puede ser descrito de la siguiente manera. Cuando un blanco sólido inmerso en un líquido es ablacionado con un láser, se genera un plasma a alta temperatura ($\sim 7000\text{ K}$) y presión ($\sim 10^7\text{ Pa}$), lo que provoca la atomización y ionización de los componentes del blanco [146]. Por lo tanto, se produce un gran número de iones, átomos, clústeres y átomos solvatados. En nuestro caso particular, al emplear blancos de Co y Mn, se producirán numerosas

especies de Co y Mn. Durante el proceso de enfriamiento del plasma, parte de su energía se transfiere al líquido circundante, causando un incremento en la temperatura del líquido. Como resultado, el líquido se descompone formando vapor caliente, específicamente cuando se utiliza agua como medio líquido suelen generarse una gran cantidad de especies oxidantes derivadas de la hidrólisis del agua [51, 146]. También, se forma una burbuja de cavitación que encapsula la mayoría de las especies que fueron expulsadas del blanco ablacionado, así como las especies generadas a partir del medio líquido. Posteriormente, la burbuja de cavitación experimenta una serie de expansiones y contracciones, durante las cuales la temperatura del gas en el interior de la burbuja disminuye hasta alcanzar la temperatura del líquido circundante. Además, pueden producirse colisiones entre las especies generadas durante la ablación, formándose pequeños núcleos o semillas. Tras el colapso de la burbuja de cavitación, se genera una onda de choque y los materiales, que incluyen núcleos, átomos, iones y clústeres generados de los blancos de Co y Mn que inicialmente se encontraban dentro de la burbuja de cavitación, se liberan en el líquido. Las concentraciones de núcleos y iones aumentan gradualmente en el líquido a medida que avanza el proceso de ablación. Una vez que la concentración de estas pequeñas partículas se sobresatura, comienzan a crecer y a madurar hasta convertirse en partículas más grandes. Tras la ablación del blanco de Co se forman una gran cantidad de iones Co^{2+} y Co^{3+} , los cuales reaccionan con las especies oxidantes provenientes del medio líquido para formar óxidos de cobalto ($CoOx$), de igual manera cuando se ablaciona el blanco de Mn. La saturación de oxígeno durante los experimentos de ablación láser permite oxidar los iones de Mn^{2+} en Mn^{3+} o incluso en Mn^{4+} para formar distintas fases del óxido de manganeso [146], de igual manera puede ocurrir la transformación de fase de Mn_3O_4 a Mn_2O_3 y posteriormente MnO_2 en un entorno oxidante [147]. La gran cantidad de iones, átomos y clústeres procedentes de los blancos metálicos durante el proceso de ablación consumirán el oxígeno presente en el medio líquido para formar las fases Co_3O_4 y Mn_3O_4 , disminuyendo la posibilidad de que el oxígeno se sature y se produzca la oxidación de las nanopartículas. En consecuencia, sólo obtendremos nanopartículas de las fases Co_3O_4 y Mn_3O_4 .

4.2. Biocarbón de café

4.2.1. Análisis térmicos

Los desechos de café se analizaron mediante colorimetría diferencial de barrido y termogravimetría en un analizador térmico simultáneo (STA 8000, PerkinElmer), para poder establecer las condiciones de síntesis del biocarbón de café. Las mediciones se realizaron entre 30 y 800 °C con una rampa de calentamiento de 20 °C/minuto, bajo atmósfera de nitrógeno. La Figura 4.8 muestra los resultados obtenidos de los análisis calorimétricos para los desechos de café.

La curva termogravimétrica (TGA) muestra las pérdidas de peso de los desechos de café cuando se exponen a un calentamiento hasta los 800 °C. Es posible observar tres etapas de pérdida de peso; la primera debajo de los 200 °C corresponde a la liberación de humedad y materiales volátiles ligeros [148, 149] con una pérdida de peso del 9.2%; la segunda etapa corresponde a la mayor pérdida de peso entre los 200 y los 500 °C, esta pérdida de peso de alrededor del 67.8% está relacionada con la descomposición de los principales

constituyentes de los desechos de café como la hemicelulosa, la celulosa y alguna fracción de lignina; entre los 200 y 300 °C ocurre la degradación de la hemicelulosa, seguida de la degradación de la celulosa entre los 300 y 400 °C, y finalmente la degradación de la lignina que ocurre por encima de los 400 °C [150]; la última etapa se da después de los 500 °C, y corresponde a la descomposición de la biomasa remanente [151].

La curva termogravimétrica diferencial (DTG) presenta cuatro picos. El primero de ellos a los 75 °C correspondiente a la eliminación de la humedad en la muestra. Los últimos tres a 324, 365 y 408 °C son asociados a la descomposición de hemicelulosa, celulosa y lignina, respectivamente [149].

Los análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) muestran las transiciones térmicas de la muestra entre 30 y 800 °C obtenidas a una velocidad de calentamiento de 20 °C por minuto bajo una atmósfera de nitrógeno. El termograma obtenido muestra dos principales eventos, el primero de ellos es un evento endotérmico con un pico alrededor de los 75 °C, este está relacionado con la vaporización del agua presente en la muestra lo que indica la presencia de grupos hidrofílicos [148]. El segundo evento que se observa alrededor de los 324 °C es una transición exotérmica, este evento está relacionado con la descomposición térmica de la muestra [152].

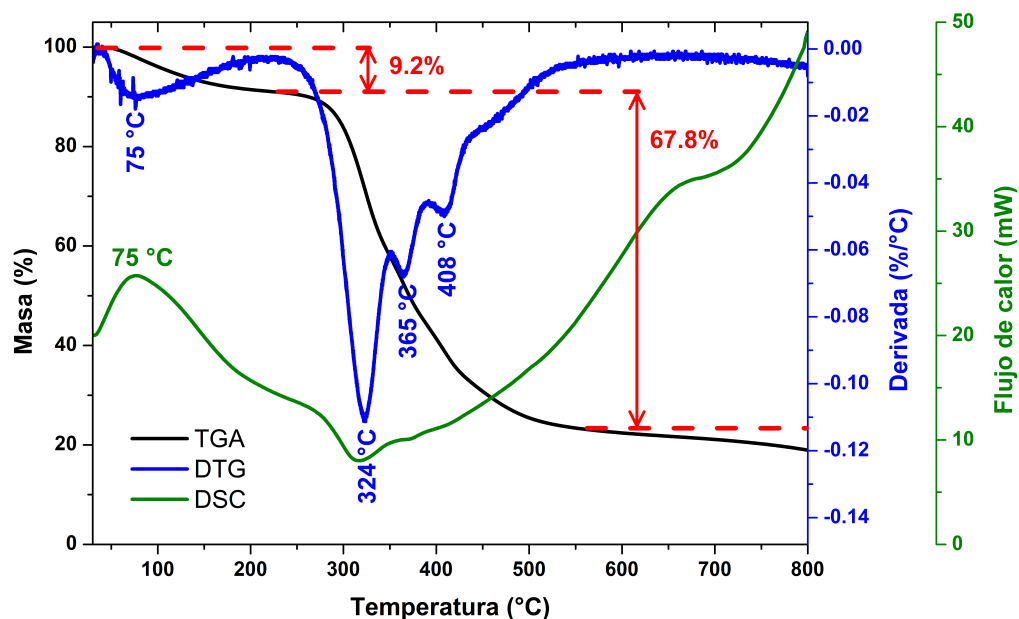


Figura 4.8: Análisis térmicos de los desechos de café.

A lo largo del proceso de síntesis se examinó el comportamiento de la temperatura de los desechos de café en el interior del horno. El gráfico correspondiente a los desechos de café tratados térmicamente a 400 °C (se observa un comportamiento parecido para las otras temperaturas de tratamiento) se muestra en la Figura 4.9, el cual está dividido en tres etapas. La primera de ellas (región verde) corresponde a

la etapa de calentamiento del horno tubular desde temperatura ambiente (20 °C) hasta los 400 °C en un tiempo de 25 min; la segunda etapa (región azul) es una etapa de estabilización en la que el horno se deja alrededor de 10 min para que alcance una temperatura constante, en esta etapa el horno alcanzó una temperatura de 416 °C aproximadamente. La última etapa (región roja) es la que comprende el tratamiento térmico de los desechos de café, es posible observar un decaimiento de la temperatura al iniciar esta etapa, que corresponde al momento en que se introdujo la muestra en el horno, posteriormente la temperatura comienza a incrementar hasta alcanzar la temperatura de 416 °C que se tenía en un inicio; en ese instante la muestra y el horno han alcanzado el equilibrio térmico. Finalmente, la temperatura de tratamiento se mantiene constante durante los últimos 20 min, después de los cuales la muestra es retirada del horno.

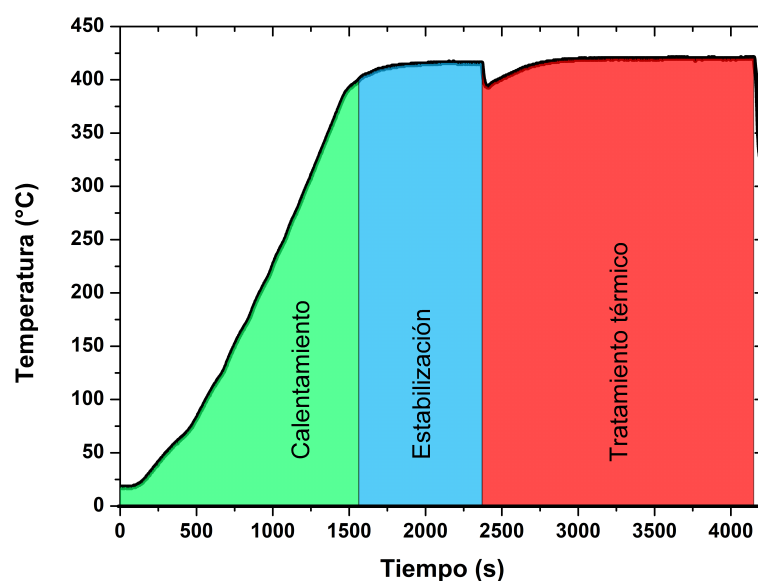


Figura 4.9: Gráfica del comportamiento de la temperatura con respecto al tiempo durante el tratamiento térmico de los desechos de café a 400 °C.

En la Figura 4.10a se presentan las fotografías del material antes y después de los tratamientos térmicos. Para los desechos de café sin tratamiento observamos que tienen una coloración marrón, después del tratamiento térmico la tonalidad de estos cambia de una tonalidad oscura a tonos más grises con el aumento de la temperatura. En la Figura 4.10b se presentan los porcentajes de material obtenido de los tratamientos térmicos de los desechos de café a las distintas temperaturas. De acuerdo con los datos mostrados se puede ver un decremento en el porcentaje de material obtenido conforme se aumenta la temperatura de tratamiento. El aumento de la temperatura en la pirólisis afecta negativamente al rendimiento del biocarbón, ya que permite el craqueo térmico de los materiales de hidrocarburos pesados, lo que lleva al aumento de líquido y gas y a la disminución del rendimiento del biocarbón. A altas temperaturas, el biocarbón formado durante la reacción de pirólisis primaria sufre las reacciones secundarias y aumenta los productos líquidos y gaseosos a costa del carbón sólido [153].

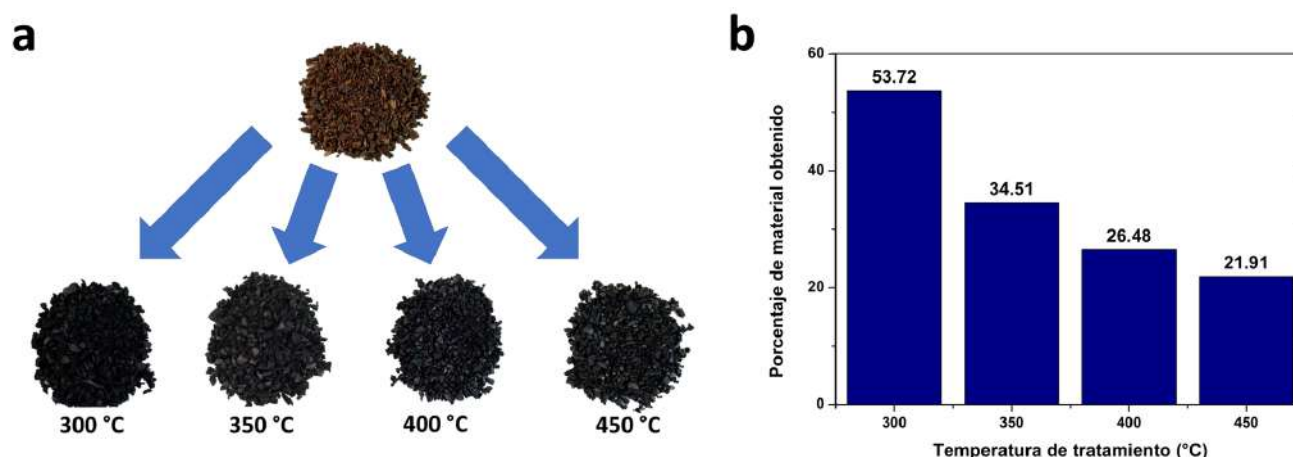


Figura 4.10: a) Desechos de café antes y después de los tratamientos térmicos y b) porcentajes de biocarbón obtenido a las distintas temperaturas de tratamiento.

4.2.2. Espectroscopía infrarroja

En la Figura 4.11 se pueden observar los espectros de infrarrojo de los desechos de café antes y después de los tratamientos térmicos. Para los desechos de café sin tratamiento térmico tenemos una banda ancha alrededor de los 3325 cm^{-1} la cual es debida a la vibración de estiramiento de los grupos hidroxilo (alcoholes, azúcares, fenoles y ácidos carboxílicos), así como de agua adsorbida en la superficie [154]. La presencia de grupos metilo y metileno se confirma por los dos picos marcados en 2920 y 2851 cm^{-1} atribuidos al estiramiento asimétrico y simétrico de los enlaces $C - H$ en las cadenas alifáticas. Estos picos han sido atribuidos a la presencia de cafeína y lípidos [155, 156]. La banda en 1741 cm^{-1} se asocia con la vibración de estiramiento de grupos carbonilo ($C = O$) en lípidos o ésteres alifáticos [156, 157]. La señal en 1640 cm^{-1} se deben a la vibración $C = C$ de lípidos y ácidos grasos, también se puede atribuir al estiramiento del carbonilo de restos de lignina [155], o a la absorción de cafeína [156]. La banda en 1456 cm^{-1} se asigna a las vibraciones de flexión $-CH_2$ y $-CH_3$ y/o al pico de flexión $O - H$ debido a la existencia de fenoles en la superficie del polvo de café usado [154, 155]. Las señales en 1371 y 1029 cm^{-1} se atribuyen a las vibraciones de los enlaces $C - O$ [158], mientras que la banda en 1246 cm^{-1} es asignada al estiramiento del enlace $C - OH$ [159] y finalmente la señal identificada en 1159 cm^{-1} se debe a la vibración de los enlaces $C - O - C$ [160].

Para los espectros infrarrojos del biocarbón obtenido a las distintas temperaturas de tratamiento podemos ver como la señal en 3325 cm^{-1} debida a la vibración de estiramiento de los grupos hidroxilo es ligeramente visible para el caso de $DC - 300^\circ C$ y desaparece por completo para las demás temperaturas de tratamiento. Las señales en 2920 y 2851 cm^{-1} asignadas a enlaces $C - H$ disminuyen su intensidad con el incremento de la temperatura de tratamiento desapareciendo por completo a los $450^\circ C$. La señal en 1741 cm^{-1} debida a la vibración $C = O$ del grupo carbonilo desaparece después de los $350^\circ C$ de tratamiento y empieza a aparecer una señal en 1705 cm^{-1} , asignada de igual manera a los enlaces $C = O$ [161, 162]. La señal en

1640 cm^{-1} debida a los enlaces $C = C$ sufre un desplazamiento hacia 1570 cm^{-1} con el aumento de la temperatura. Así mismo la señal en 1456 cm^{-1} asignada a las vibraciones de flexión de los enlaces $C - H$ sufre un desplazamiento a 1430 cm^{-1} con el aumento de la temperatura. Finalmente, las señales identificadas en 1371 , 1246 , 1159 y 1029 cm^{-1} que corresponden a grupos funcionales que contienen oxígeno disminuyen de intensidad.

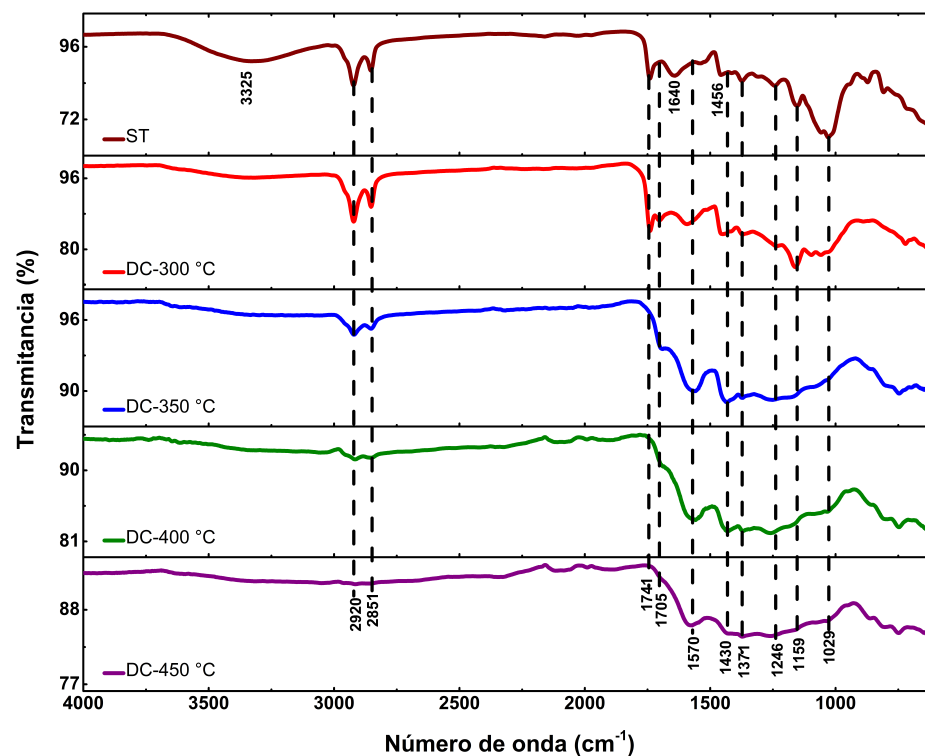


Figura 4.11: Espectros de infrarrojo de los desechos de café antes y después de los tratamientos térmicos.

4.2.3. Espectroscopía Raman

La caracterización Raman se realizó utilizando un láser con una longitud de onda de 532 nm y una potencia de 2.5 mW , además de una lente objetivo de $50X$ para enfocar el haz láser en la muestra. La Figura 4.12 muestra los espectros Raman del biocarbón de café obtenido a las distintas temperaturas de tratamiento. Los espectros Raman para todas las muestras presentan dos bandas típicas de materiales que contienen carbono, la banda D , relacionada con la existencia de defectos en la estructura del carbono originados por la presencia de átomos de carbono con hibridación sp^3 , y la banda G , relacionada con estructuras organizadas, asociada a átomos de carbono con hibridación sp^2 dentro de la red hexagonal [163, 164]. Existen al menos dos estructuras aromáticas diferentes en el biocarbón, los anillos aromáticos organizados aleatoriamente que forman una fase amorfa y las láminas poliaromáticas condensadas que comprenden una fase cristalina. Durante la producción de biocarbón, se forman rápidamente estructuras aromáticas aleatorias, seguidas de un reordenamiento estructural que aumenta el tamaño del sistema aromático [58].

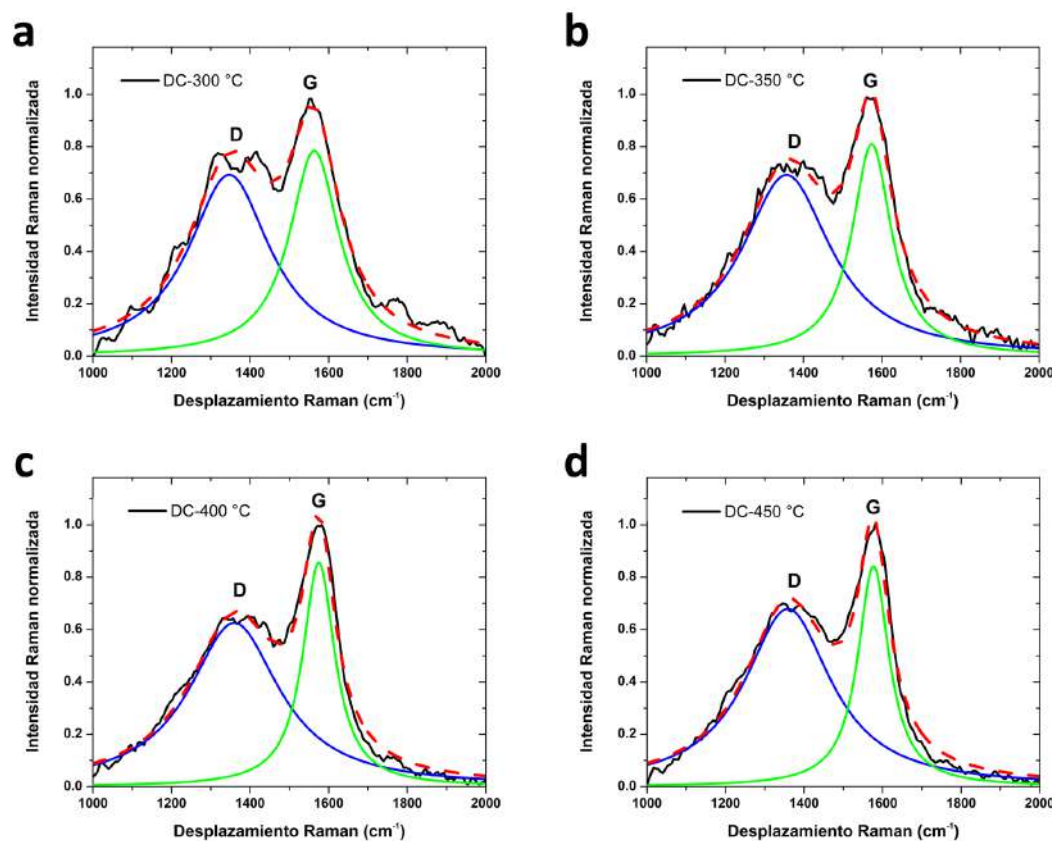


Figura 4.12: Espectros Raman del biocarbón obtenido a partir del tratamiento térmico de los desechos de café a las distintas temperaturas.

Se realizaron ajustes Lorentzianos a los espectros Raman obtenidos. Los resultados de los ajustes se presentan en el Cuadro 4.1.

Muestra	Banda D	FWHM	I_D	Banda G	FWHM	I_G	I_D/I_G
$DC - 300\text{ }^\circ\text{C}$	1347	253.24	0.69	1563	154.64	0.78	0.88
$DC - 350\text{ }^\circ\text{C}$	1357	276.10	0.69	1574	122.10	0.81	0.85
$DC - 400\text{ }^\circ\text{C}$	1360	280.27	0.63	1575	99.67	0.86	0.73
$DC - 450\text{ }^\circ\text{C}$	1359	267.71	0.68	1577	96.83	0.84	0.81

Cuadro 4.1: Resultados de los ajustes Lorentzianos realizados a los espectros Raman del biocarbón de café obtenido a las distintas temperaturas de tratamiento.

De los resultados obtenidos a partir de los ajustes se puede observar un corrimiento en la posición de las bandas D y G con el incremento de la temperatura de tratamiento. Así mismo se puede notar como la banda D tiende a ensancharse mientras la banda G se vuelve más angosta. En cuanto a las intensidades se puede ver que para la banda D las intensidades disminuyen un poco, a diferencia de la banda G en la cual la intensidad sufre un ligero incremento. La relación entre las intensidades de las bandas D y G (I_D/I_G)

se relaciona con el grado de desorden estructural [165], cuanto mayor es el valor de I_D/I_G más defectos estructurales contiene la muestra y menor es el grado de ordenamiento. De los resultados mostrados en el Cuadro 4.1 se puede observar que al aumentar la temperatura de tratamiento el grado de desorden estructural tiende a disminuir, esto debido a que, con el incremento de la temperatura de pirólisis, la fase cristalina del biocarbón aumenta de tamaño y toda la estructura se vuelve más ordenada. Sin embargo, observamos que para el caso de $DC - 450\text{ }^\circ\text{C}$ existe un ligero aumento en relación con $DC - 400\text{ }^\circ\text{C}$, probablemente ese aumento en el grado de desorden estructural sea producto de la descomposición de estructuras orgánicas amorfas, que no son visibles mediante espectroscopía Raman, durante el incremento de la temperatura promoviendo la creación de una mayor cantidad de estructuras con defectos (desordenadas).

4.2.4. Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de Rayos X de energía dispersiva

Las micrografías de la Figura 4.13 muestran imágenes de microscopía electrónica de barrido del biocarbón obtenido a partir del tratamiento térmico de desechos de café a distintas temperaturas, de donde podemos observar partículas de tamaño micrométrico con forma de escamas, no es posible apreciar cambios importantes en la morfología para cada una de las temperaturas empleadas.

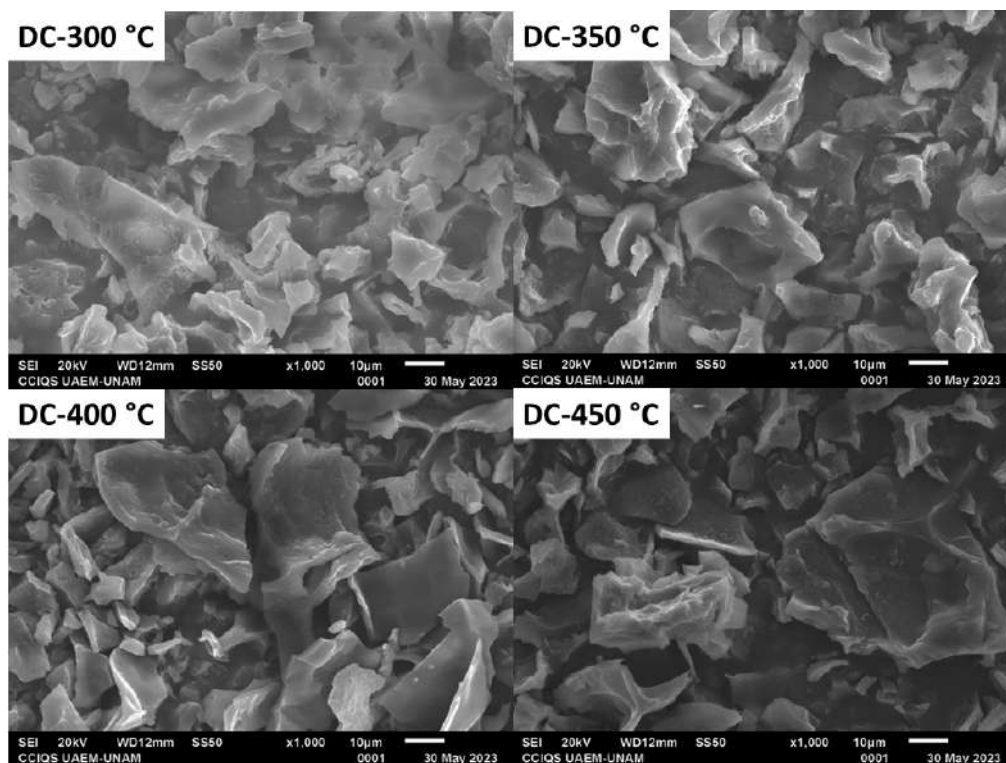


Figura 4.13: Imágenes SEM del biocarbón obtenido a partir del tratamiento térmico de los desechos de café a las distintas temperaturas.

Los residuos de café son biomasa lignocelulósica, que se compone principalmente de carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno, que forman principalmente celulosa (59.2 a 62.94%), hemicelulosa (5 a 10%), y lignina (19.8 a 26.5%). Además, este tipo de residuos suele contener algunos elementos considerados micronutrientes inorgánicos como calcio, magnesio o sodio, pero sus concentraciones son generalmente inferiores al 5.0% de su peso seco [166].

El análisis elemental mediante espectroscopía de Rayos X de energía dispersiva (EDS) muestra que el biocarbón de café está constituido principalmente por carbono y oxígeno, así como pequeñas cantidades de calcio y magnesio. En la Figura 4.14a se presenta un espectro EDS representativo de estos análisis. En la Figura 4.14b se agrupan los contenidos de carbono, oxígeno, magnesio y calcio de las muestras obtenidas a las distintas temperaturas de tratamiento. Se puede observar un incremento en el contenido de carbono, así como un decremento en la cantidad de oxígeno con el aumento de la temperatura. Uno de los objetivos principales de la producción de biocarbón es el cambio en la composición química en comparación con la de la biomasa sin procesar, sobre todo el aumento del contenido de carbono. Esto se debe al desprendimiento de grupos funcionales que contienen oxígeno e hidrógeno. Por lo tanto, un aumento en la temperatura de reacción conduce a un aumento en el contenido de carbono, lo que resulta en un menor contenido de hidrógeno y oxígeno [58]. Las temperaturas de pirólisis también influyen en gran medida en el contenido final de elementos inorgánicos presentes en el biocarbón. El aumento en el contenido de elementos inorgánicos como calcio y magnesio se explica de la siguiente manera, con el aumento de la temperatura de pirólisis se forma más materia volátil que se libera en forma de biogás o bioaceite, por el contrario, la mayoría de las especies inorgánicas menos volátiles permanecen en la fase sólida [59].

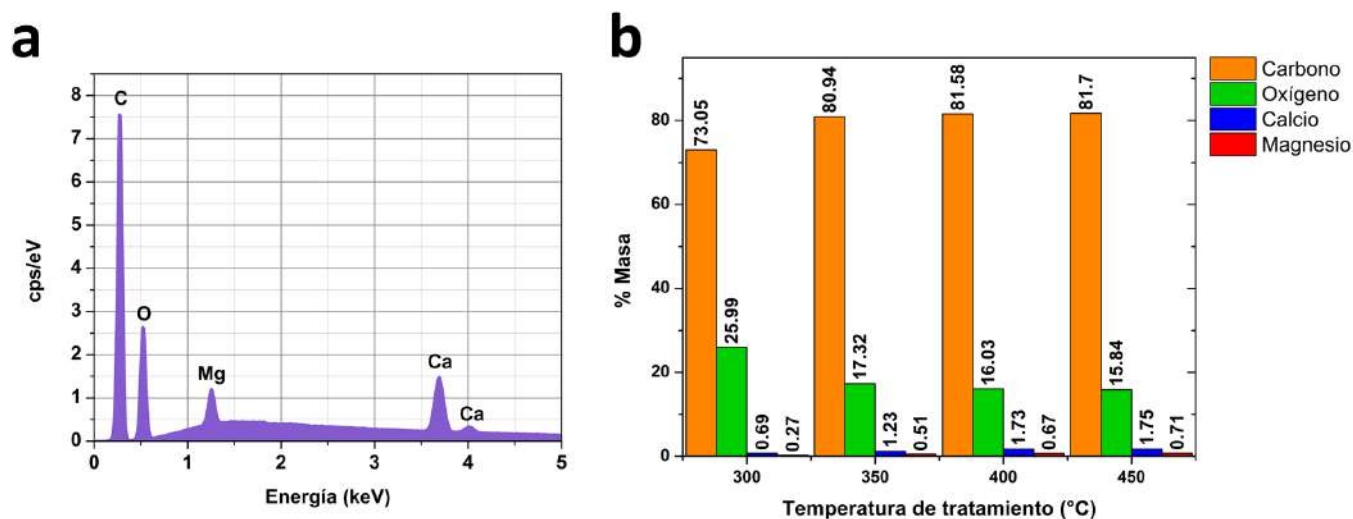


Figura 4.14: a) Espectro EDS del biocarbón de café y b) análisis elemental obtenido por espectroscopía de Rayos X de energía dispersiva.

4.3. Suspensiones coloidales de nanoestructuras de carbono

En la Figura 4.15 se presenta la evolución de las suspensiones coloidales en cada una de las etapas de la síntesis. En la primera imagen (Figura 4.15a) es posible observar el biocarbón de café en el fondo de los viales; en la segunda imagen (Figura 4.15b) se han colocado los 15 ml del medio líquido y puede apreciarse que el biocarbón de café se mantiene sin mezclarse con el medio líquido. Después del tratamiento con ultrasonido (Figura 4.15c) se obtienen suspensiones de color oscuro para el caso de tolueno y peróxido de hidrógeno, mientras que para el hipoclorito de sodio la suspensión que se obtiene presenta una tonalidad anaranjada. Posterior al tratamiento térmico (Figura 4.15d) las muestras adquieren una tonalidad traslucida para el caso del tolueno, marrón oscuro para el peróxido de hidrógeno y anaranjado oscuro para el hipoclorito de sodio; finalmente las suspensiones coloidales se dejaron en reposo durante 70 h (Figura 4.15e), y se retiró el material sedimentado (Figura 4.15f). Podemos observar que se tienen suspensiones con una tonalidad traslucida para el caso del tolueno, amarilla para el peróxido de hidrógeno y anaranjada oscuro para el hipoclorito de sodio.

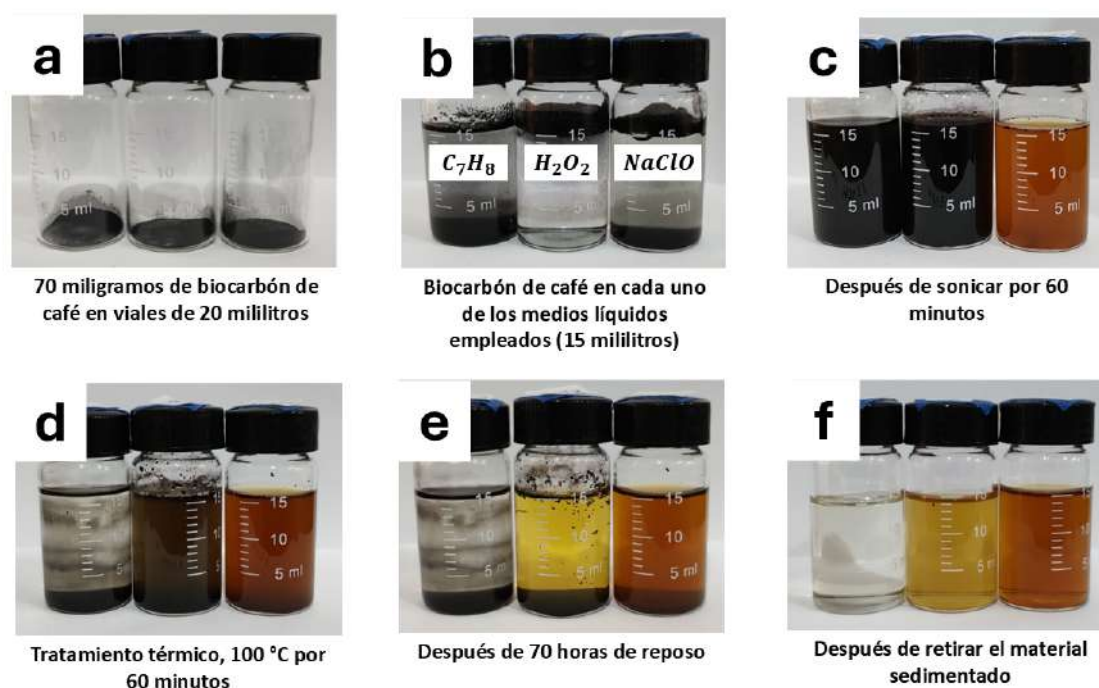


Figura 4.15: Evolución de las suspensiones coloidales en cada una de las etapas de la síntesis.

4.3.1. Espectroscopía infrarroja

En la Figura 4.16 se observan los espectros infrarrojos para el biocarbón de café sin tratamiento y el biocarbón de café tratado en los tres medios líquidos. Para el caso del biocarbón de café sin tratamiento ($BC - ST$), como ya se había mencionado, se observan señales en 1705 cm^{-1} asociada a la vibración de los enlaces $C = O$, en 1570 cm^{-1} debida al estiramiento del anillo aromático, en 1430 cm^{-1} asignada a las

vibraciones de flexión de los enlaces $C - H$, además se observan señales en 1371, 1246, 1159 y 1029 cm^{-1} asignadas a grupos funcionales que contienen oxígeno.

Para el biocarbón tratado en tolueno ($BC - C_7H_8$) es posible observar una señal en 2957 cm^{-1} asociada al estiramiento asimétrico de los enlaces $C - H$ en el grupo CH_3 , así mismo, las señales en 2924 y 2858 cm^{-1} son atribuidas al estiramiento asimétrico y simétrico de los enlaces $C - H$ en el grupo CH_2 [167]. Estas señales son ligeramente visibles en el espectro infrarrojo del biocarbón de café y aumentan de intensidad después del tratamiento con C_7H_8 . Las señales en 1725 y 1250 cm^{-1} asignadas a la vibración de estiramiento de los enlaces $C = O$ y $C - O$ [168] aumentan de intensidad, aumento que puede ser atribuido a que no se utilizó tolueno anhidro, a la presencia de oxígeno atrapado en los poros del material, o debido a una reacción posterior cuando se preparó la muestra para su análisis. La banda en 1580 cm^{-1} es atribuida la flexión de enlaces $C = C$ de los anillos aromáticos. Las señales en 1460 y 1377 cm^{-1} son debidas a las vibraciones de estiramiento y flexión de los enlaces $C - H$ en los grupos CH_3 y CH_2 . La señal en 1120 cm^{-1} se asigna al estiramiento simétrico de los enlaces $C - O$ en el grupo $C - O - C$ [169, 170]. La banda en 1070 cm^{-1} se asigna al estiramiento asimétrico de $C - O - C$ [168]. Finalmente, la señal en 740 cm^{-1} es debida a la vibración de flexión de los enlaces $C - H$ [169].

En el espectro infrarrojo del biocarbón de café tratado con peróxido de hidrógeno ($BC - H_2O_2$) es posible observar que las señales correspondientes a grupos funcionales que contienen oxígeno aumentan de intensidad. La banda en 1705 cm^{-1} asociada a las vibraciones de estiramiento de los enlaces $C = O$, la cual es ligeramente visible en el espectro infrarrojo del biocarbón de café aumenta de intensidad. La banda en 1570 cm^{-1} presente en el espectro infrarrojo del biocarbón de café asignada a $C = C$ sufre un desplazamiento hacia 1610 cm^{-1} después del tratamiento con H_2O_2 . Las señales en 1430, 1371 y 1029 cm^{-1} debidas a las vibraciones de los enlaces $C - H$, y al estiramiento de los enlaces $C - O$, respectivamente, permanecen después del tratamiento con H_2O_2 . La banda en 1220 cm^{-1} debida a la vibración de estiramiento de los enlaces $C - O$ aumenta de intensidad con el tratamiento en H_2O_2 . La señal en 908 cm^{-1} se asocia a la vibración de flexión de los enlaces $C - H$ [169], mientras que, la señal en 740 cm^{-1} debida a la vibración de flexión de los enlaces $C - H$ permanece de igual manera después del tratamiento con H_2O_2 .

Finalmente, para el caso del biocarbón de café tratado con hipoclorito de sodio ($BC - NaClO$) podemos observar una banda ancha alrededor de los 3375 cm^{-1} la cual es debida a la vibración de estiramiento de los grupos hidroxilo, así mismo podemos apreciar que la banda en 1705 cm^{-1} desaparece completamente lo cual indica la eliminación del grupo carbonilo. La banda en 1570 cm^{-1} presente en el espectro infrarrojo del biocarbón de café asignada a los enlaces $C = C$ sufre un ligero desplazamiento hacia los 1590 cm^{-1} después del tratamiento con $NaClO$. La señal en 1380 cm^{-1} asignada a los enlaces $C - O$ aumenta de intensidad probablemente debido a la disminución del grupo carbonilo. Por último, las bandas en 830 y 621 cm^{-1} son debidas al estiramiento de los enlaces $C - Cl$ [171, 172], confirmando la incorporación de átomos de cloro a la estructura del material. Además, podemos observar señales en 933, 966 y 989 cm^{-1} se deben a enlaces $Cl - O$ en el clorato de sodio [173, 174], el cual se puede formar a lo largo del proceso de síntesis o debido a una reacción posterior durante el proceso de preparación de la muestra para su análisis. El hipoclorito de

sodio ($NaClO$) de uso común, generalmente conocido como “blanqueador”, se puede descomponer en clorato de sodio ($NaClO_3$) mediante la siguiente ecuación $3NaClO \rightarrow NaClO_3 + 2NaCl$ [175, 176], la conversión de $NaClO$ en $NaClO_3$ depende en gran medida de la concentración y la temperatura del blanqueador y el tiempo o la vida útil del blanqueador, por lo tanto, la cantidad de clorato formado en el blanqueador aumentara con el aumento de la temperatura, la concentración de $NaClO$ y la vida útil [176]. Recordemos que el proceso de síntesis de las suspensiones coloidales de nanoestructuras de carbono se llevó a cabo en dos etapas. La primera consistió en someter las muestras a radiación ultrasónica durante una hora. En ese periodo de tiempo, la temperatura alcanzada por el limpiador ultrasónico fue de 70 °C. En la segunda etapa, las suspensiones coloidales fueron sometidas a un tratamiento térmico a 100°C. Ahora bien, para llevar a cabo los análisis de espectroscopía infrarroja, se goteo una porción de la suspensión coloidal en un portaobjetos de vidrio y el líquido se evaporo a 50 °C utilizando una parrilla eléctrica. Por lo tanto, bajo estas condiciones, el hipoclorito de sodio utilizado durante la síntesis puede sufrir la descomposición en $NaClO_3$ y $NaCl$.

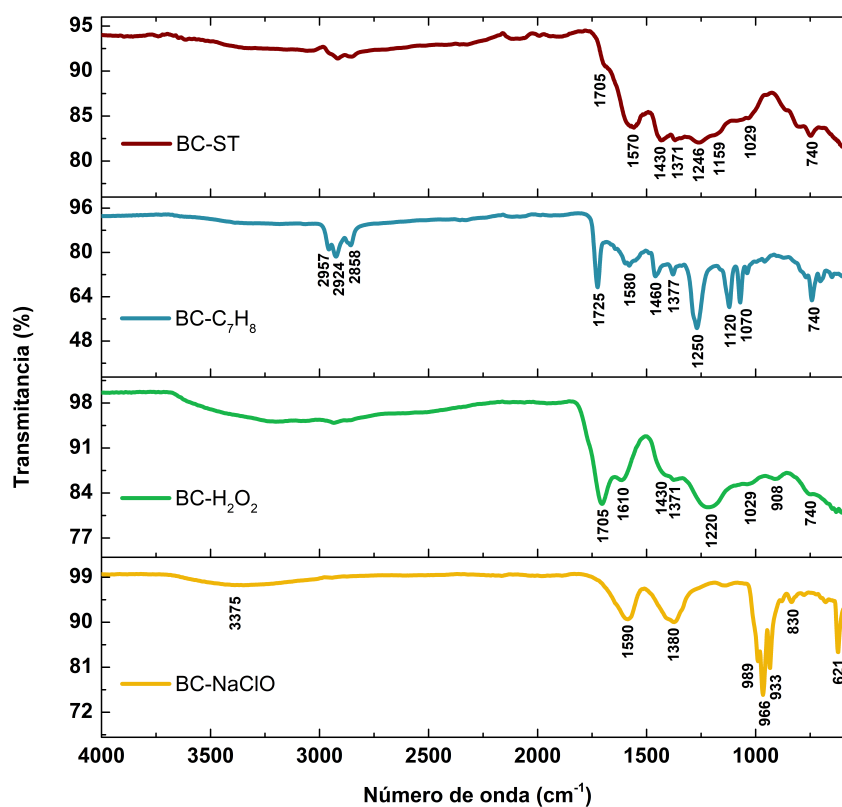


Figura 4.16: Espectros infrarrojos del biocarbón de café tratado en los tres medios líquidos.

De los resultados mostrados anteriormente tenemos que durante el tratamiento con ultrasonido y el tratamiento térmico del biocarbón de café en los tres medios líquidos, es posible la incorporación de diferentes grupos funcionales. Para $BC - C_7H_8$ los cambios más notables son el incremento de señales asociadas a

enlaces $C - H$, para $BC - H_2O_2$ observamos que las señales correspondientes a grupos funcionales que contienen oxígeno aumentan de intensidad. Finalmente, para el caso del $BC - NaClO$ observamos señales asociadas a enlaces $C - Cl$ confirmando la incorporación de átomos de cloro en la estructura del material.

4.3.2. Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de Rayos X de energía dispersiva

En la Figura 4.17 se observan las imágenes de microscopía electrónica de barrido del biocarbón de café después de los tratamientos con ultrasonido y térmicos en los tres medios líquidos, así como del material sin tratamiento. Para el biocarbón sin tratamiento ($BC - ST$) podemos observar partículas de tamaño micrométrico con forma de escamas, como ya se había mencionado anteriormente. En la imagen correspondiente al biocarbón tratado en tolueno ($BC - C_7H_8$) podemos apreciar partículas mucho más pequeñas en comparación al material de partida. Para el caso del biocarbón tratado con peróxido de hidrógeno ($BC - H_2O_2$), podemos ver algunas partículas con estructuras irregulares debidas a la aglomeración del material. Finalmente, para el biocarbón tratado en hipoclorito de sodio ($BC - NaClO$) podemos observar partículas muy grandes, las cuales son aglomerados del material.

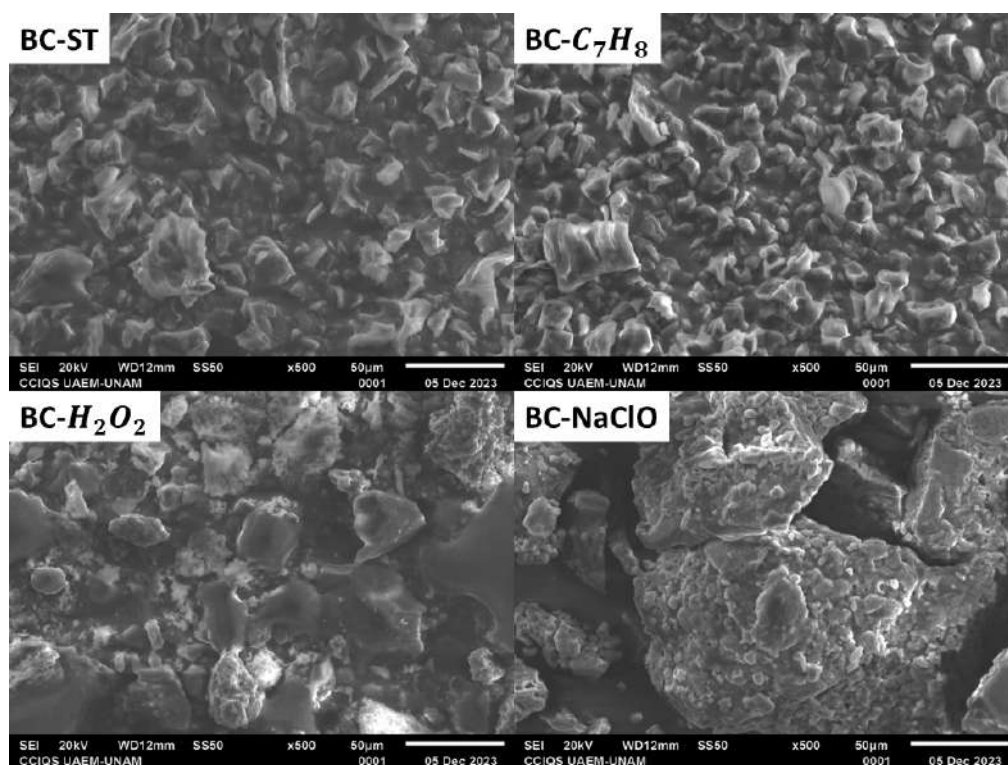


Figura 4.17: Imágenes SEM del biocarbón de café antes y después de los tratamientos en los tres medios líquidos.

Se analizó el contenido de carbono y oxígeno presentes en todas las muestras, así como de sodio y cloro para la muestra preparada en hipoclorito de sodio, mediante espectroscopía de Rayos X de energía dispersiva (EDS). Los análisis se realizaron mediante un mapeo elemental para poder visualizar y caracterizar la

distribución espacial de los elementos dentro de la muestra. Las imágenes correspondientes a los mapeos químicos (Figura 4.18a) revelan una distribución uniforme de cada uno de los elementos que componen a la muestra.

Los resultados obtenidos mediante EDS se resumen en la Figura 4.18b; en ella es posible observar que para el caso del tratamiento en tolueno ($BC - C_7H_8$) no hay cambios significativos en los contenidos de carbono y oxígeno con respecto al material de partida ($BC - ST$), así mismo, los análisis de infrarrojo mostraban un aumento en los grupos funcionales asociados a enlaces carbono-hidrógeno, sin embargo, mediante esta técnica no es posible cuantificar la cantidad de hidrógeno presente en la muestra. Para la muestra preparada en peróxido de hidrógeno ($BC - H_2O_2$) se puede observar un decremento de la cantidad de carbono acompañado con un incremento en la cantidad de oxígeno, esto es consistente con los resultados de espectroscopía infrarroja donde es posible apreciar un incremento en la intensidad de las señales asociadas a grupos funcionales que contienen oxígeno. Finalmente, para el caso de la muestra tratada en hipoclorito de sodio ($BC - NaClO$) observamos nuevamente un decremento de la cantidad de carbono y un aumento en la cantidad de oxígeno con respecto a la muestra sin tratamiento ($BC - ST$), esto acompañado de la presencia de grandes cantidades de sodio y cloro; sin embargo, es necesario tener en cuenta que estas cantidades tienen contribución debida a la presencia de clorato de sodio en la muestra, como mostraron los análisis de espectroscopía infrarroja, donde se observaron señales asociadas a los enlaces $Cl - O$ del clorato de sodio.

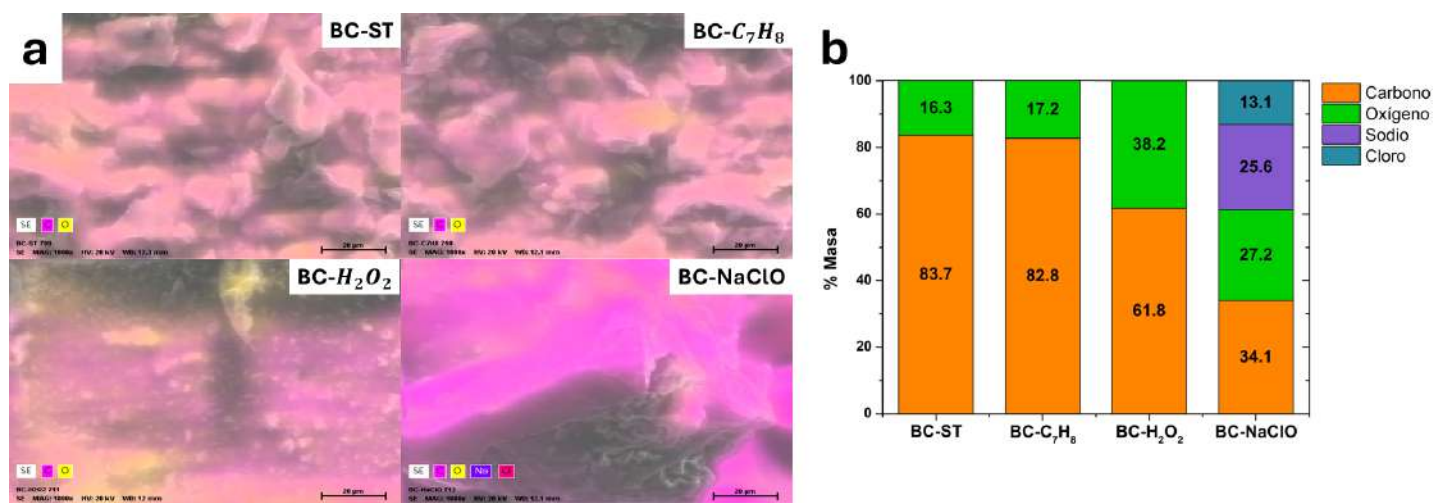


Figura 4.18: a) Mapeos químicos del biocarbón de café tratado en los tres medios líquidos, b) análisis elemental obtenido por espectroscopía de Rayos X de energía dispersiva.

4.3.3. Difracción de Rayos X

Para los análisis, las suspensiones coloidales (Figura 4.15f) se secaron a 55 °C utilizando una parrilla eléctrica. En la Figura 4.19 se presentan los difractogramas para el biocarbón de café sin tratamiento y el biocarbón de café tratado en los tres medios líquidos. Los difractogramas se tomaron de 10° a 80° en 2θ con

un tamaño de paso de 0.01° .

Para el caso del biocarbón de café sin tratamiento (Figura 4.19a), podemos ver que el material tiene una fase amorfa con dos picos anchos en $2\theta = 23.8^\circ$ y 43.3° , los cuales se asignan a los planos cristalinos (002) y (100). El pico más intenso y significativo alrededor de $2\theta = 23.8^\circ$ indica una acumulación paralela de láminas de grafito, mientras que el pico débil a $2\theta = 43.6^\circ$ se puede atribuir a estructuras formadas por carbonos con hibridación sp^2 [177, 178].

Para el biocarbón de café tratado en tolueno (Figura 4.19b), no se observan cambios significativos con respecto al material sin tratar, se siguen conservando los dos picos anchos en $2\theta = 23.8^\circ$ y 43.3° asignados a los planos cristalinos (002) y (100). Es importante tener en cuenta que para esta muestra una parte del material corresponde a las partículas de partida que quedaron suspendidas en el líquido y precipitaron con el secado.

En el difractograma del biocarbón de café tratado en peróxido de hidrógeno (Figura 4.19c) se observa un pico bien definido en $2\theta = 28.4^\circ$ asignado al plano cristalino (002), correspondiente a la acumulación de láminas de grafito. El grafito se caracteriza por un pico cristalino intenso alrededor de $2\theta = 26^\circ$ correspondiente al plano (002) asignado a la separación entre las capas de grafito de 0.334 nm [179, 180], cuando este es transformado en óxido de grafeno mediante algún método físico [179] o químico [180] el pico correspondiente al plano (002) desaparece y comienza aparecer un pico alrededor de $2\theta = 10^\circ$ asignado al plano cristalográfico (001), indicando que la distancia de separación entre las capas de grafito aumenta debido a la incorporación de diversos grupos funcionales que han sido introducidos por la oxidación, además de indicar la exfoliación de las capas. La ausencia total de la reflexión (002) en el difractograma del óxido de grafeno indica la oxidación completa del grafito. Ahora bien, cuando el óxido de grafeno es transformado en óxido de grafeno reducido se observa un pico de difracción ancho alrededor de $2\theta = 26^\circ$ correspondiente al plano (002) y el pico asignado al plano cristalográfico (001) desaparece, indicando que la distancia de separación entre las capas disminuye considerablemente debido a la eliminación de los grupos funcionales, mostrando un difractograma más similar al del grafito [181, 182]. En nuestro caso, no es posible observar la reflexión (001) característica del óxido de grafeno, dado que nuestros análisis se realizaron en el intervalo de 10° a 80° . Como se indicó previamente, solo es posible observar un pico de difracción bien definido en $2\theta = 28.4^\circ$ asignado al plano cristalino (002), que corresponde a la acumulación de láminas de grafito. Lo cual nos indica dos cosas, la primera de ellas es que el proceso de exfoliación no se llevó a cabo por completo, y la segunda que durante el proceso de secado de la muestra se pueden eliminar algunos de los grupos funcionales de oxígeno presentes lo que conlleva a una ligera reducción del material.

Finalmente, para el biocarbón de café tratado en hipoclorito de sodio (Figura 4.19d) podemos observar picos de difracción a $2\theta = 19.23^\circ, 23.57^\circ, 30.51^\circ, 33.51^\circ, 41.33^\circ$ y 52.10° asignados a los planos cristalográficos (110) (111), (012), (211), (221) y (321), estas reflexiones corresponden a clorato de sodio ($NaClO_3$), de acuerdo con la información contenida en la tarjeta PDF-01-073-0586. Además, se observan picos de difracción en $2\theta = 27.51^\circ, 31.87^\circ, 45.56^\circ, 54.02^\circ, 56.67^\circ, 66.33^\circ$ y 75.35° asignados a los planos cristalográficos (111),

(200), (220), (311), (222), (400) y (420), correspondientes a cloruro de sodio ($NaCl$), esto con la información de la tarjeta PDF-00-001-0994. Estos datos respaldan lo mencionado con anterioridad, que el hipoclorito de sodio se puede descomponer en clorato de sodio y cloruro de sodio siguiendo la ecuación $3NaClO \rightarrow NaClO_3 + 2NaCl$. Por otra parte, no es posible observar picos de difracción asignados al material de carbono, esto posiblemente a debido a que el material presente en la muestra era muy poco.

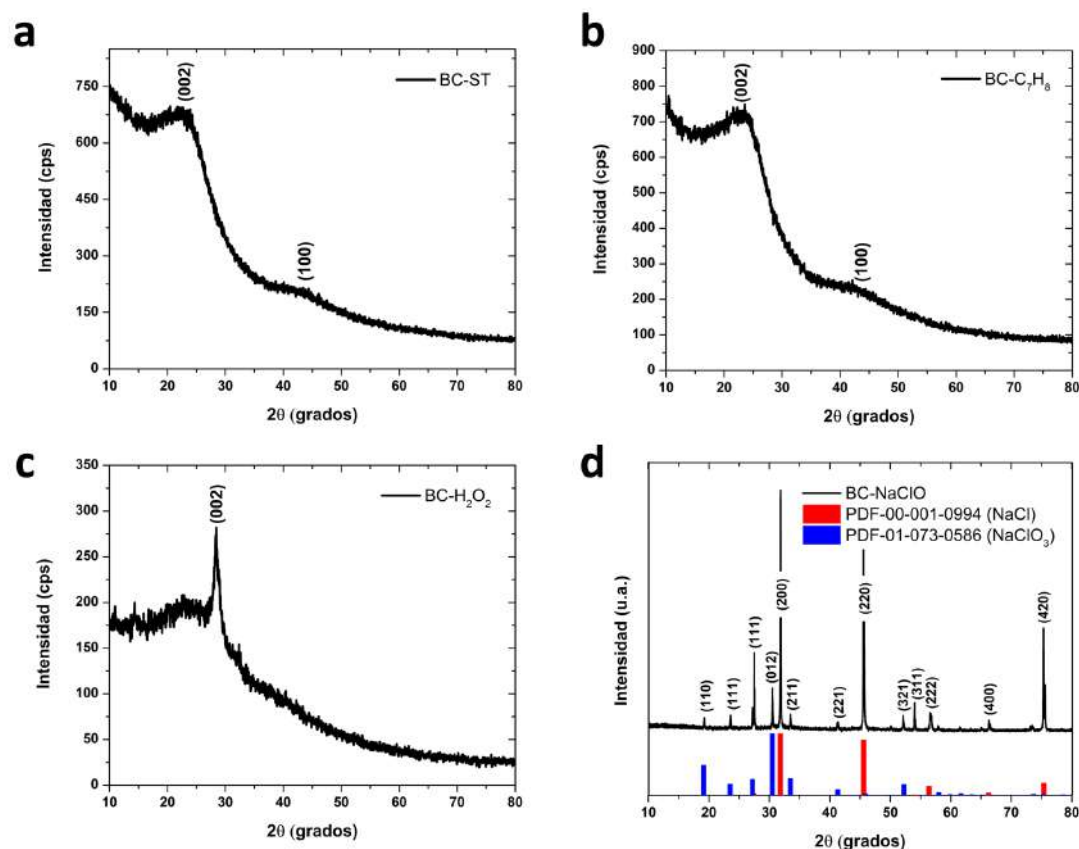


Figura 4.19: Difractogramas para el biocarbón de café antes y después de los tratamientos en los tres medios líquidos.

4.3.4. Microscopía electrónica de transmisión

En la Figura 4.20 se observan las imágenes de TEM de las nanoestructuras obtenidas después del tratamiento de biocarbón de café en tolueno ($BC - C_7H_8$). En las Figuras 4.20a-b se puede apreciar que el tipo de nanoestructuras obtenidas son nanopartículas esféricas con un diámetro promedio de 8.72 nm, esto de acuerdo con el histograma de tamaños (Figura 4.20c). En la Figura 4.20d se presenta una imagen de alta resolución (HRTEM) de las nanopartículas obtenidas, en ella es posible ver los planos que componen la estructura cristalina de las nanopartículas, en este caso se identifica el plano (100) con una distancia interplanar de 0.21 nm correspondiente a carbono gráfico.

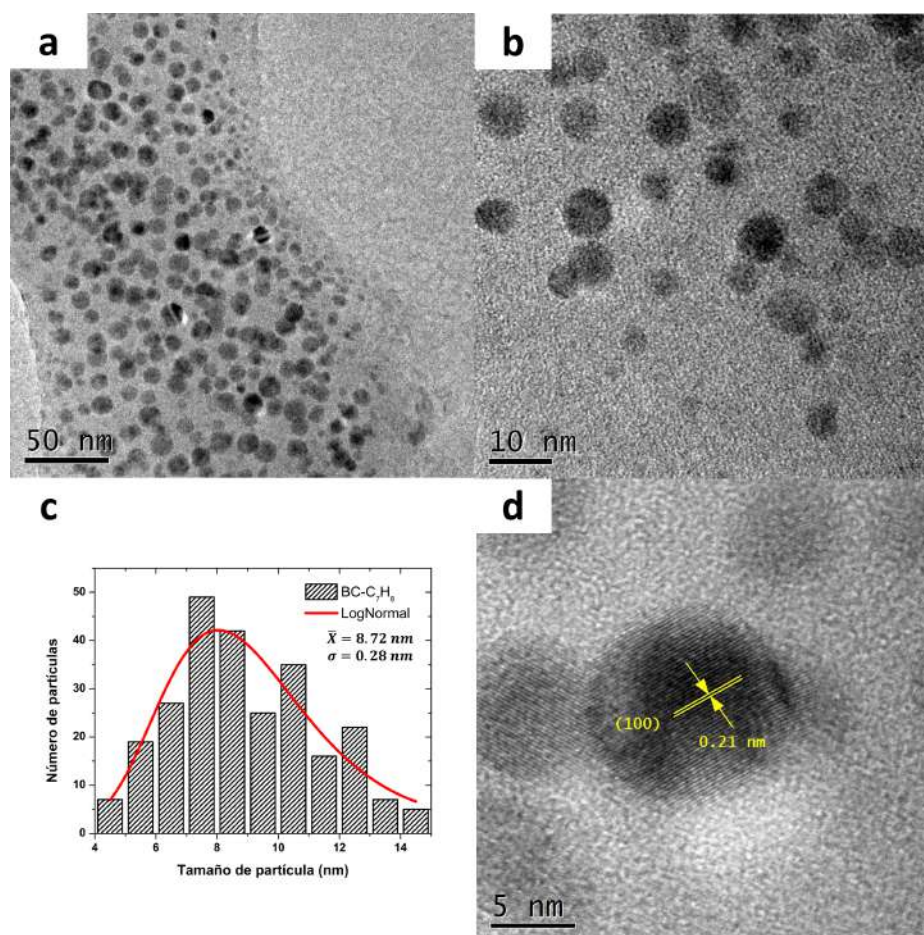


Figura 4.20: a) y b) Imágenes TEM de bajo aumento, c) histograma de la distribución de tamaños, d) imagen de alta resolución de las nanoestructuras de carbono obtenidas usando tolueno como medio líquido.

En la Figura 4.21 se observan las imágenes de TEM de las nanoestructuras obtenidas después del tratamiento de biocarbón de café en peróxido de hidrógeno ($BC - H_2O_2$). A diferencia de la muestra obtenida en tolueno en la cual obteníamos nanopartículas esféricas, aquí podemos observar la formación de estructuras 2D similares a nanohojas con tamaños del orden de cientos de nanómetros (Figuras 4.21a-b). En las Figuras 4.21c-d se presentan imágenes de alta resolución (HRTEM) de las nanohojas obtenidas, en ellas es posible observar los planos cristalográficos (100) asociados con una distancia interplanar de 0.21 nm, además, las imágenes correspondientes a la transformada rápida de Fourier (FFT) muestran patrones hexagonales de puntos brillantes, confirmando la presencia de dominios gráficos.

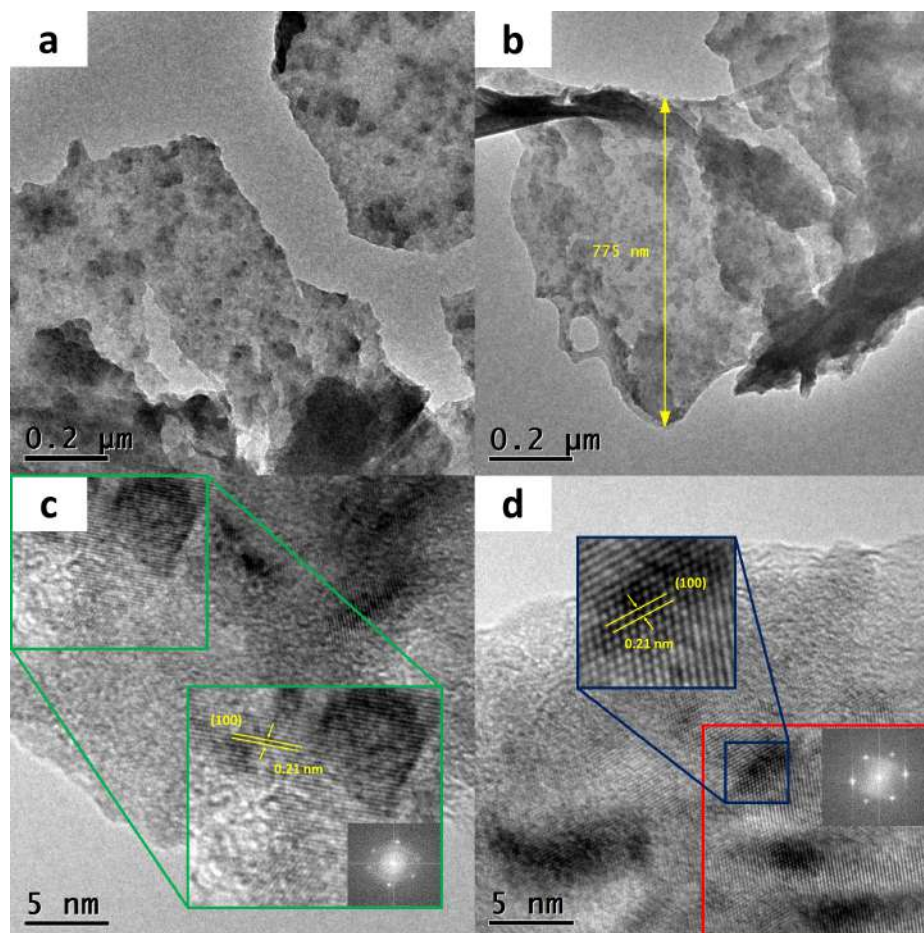


Figura 4.21: a) y b) Imágenes TEM de bajo aumento, c) y d) imágenes de alta resolución de las nanoestructuras de carbono obtenidas usando peróxido de hidrógeno como medio líquido.

En la Figura 4.22 se observan las imágenes de TEM de las nanoestructuras obtenidas después del tratamiento de biocarbón de café en hipoclorito de sodio ($BC - NaClO$). Podemos observar la formación de nanoestructuras 2D en forma de nanohojas (Figuras 4.22a-b) con tamaños del orden de nanómetros, así mismo, observamos la presencia de partículas esféricas (Figura 4.22c) con tamaños promedio de 4.39 nm, esto de acuerdo con el histograma de tamaños (Figura 4.22d). En la imagen de alta resolución de las partículas esféricas podemos observar planos cristalográficos (100) asociados con una distancia interplanar de 0.21 nm correspondiente a carbono grafitico.

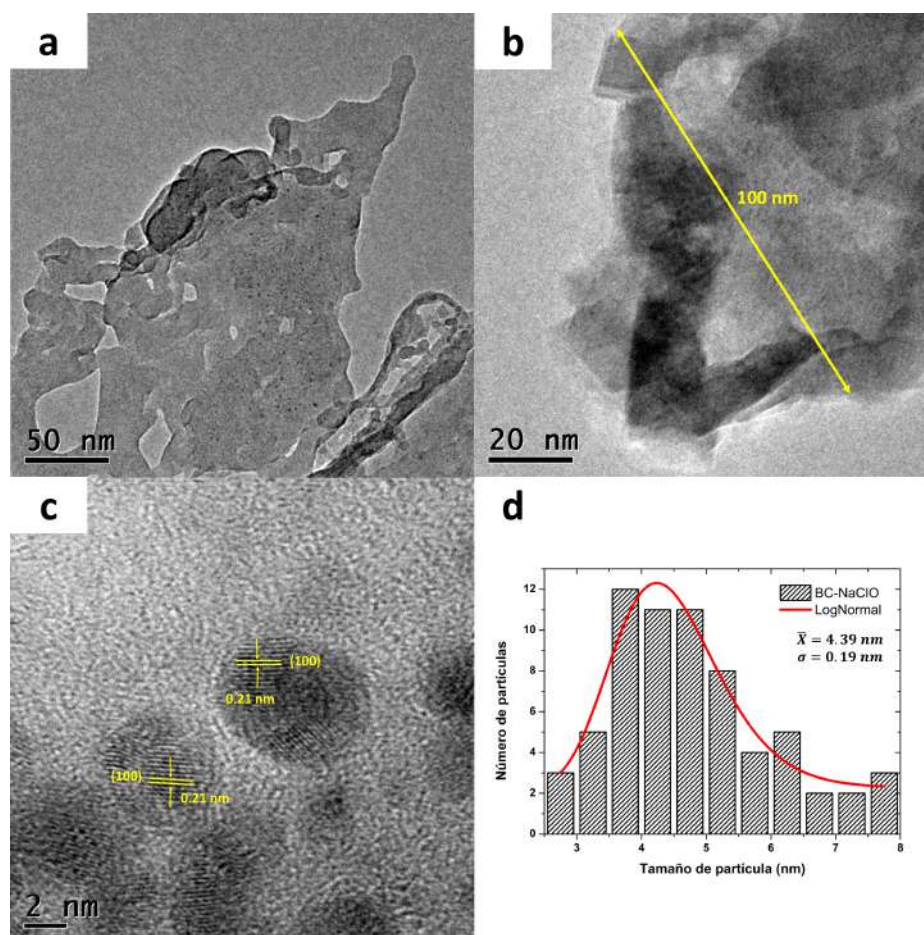


Figura 4.22: a) y b) Imágenes TEM de bajo aumento de las nanohojas, c) imagen de alta resolución de las nanopartículas y d) histograma de la distribución de tamaños de las nanopartículas obtenidas usando hipoclorito de sodio como medio líquido.

El biocarbón al igual que otros tipos de carbón presenta una estructura turboestrática¹, que contiene una mezcla de fases cristalinas y amorfas. La fase cristalina se compone de regiones o grupos de naturaleza similar al grafito. Algunos nanomateriales de carbono como puntos cuánticos de carbono, óxido de grafeno y grafeno de pocas capas se pueden extraer y separar de los dominios cristalinos del carbón mediante algunos tratamientos simples, como la oxidación química empleando ácidos fuertes y oxidantes, y centrifugación. Por ejemplo, R. Ye *et al.* [183] reportan la síntesis de puntos cuánticos de grafeno mediante el tratamiento de carbón bituminoso en una mezcla de ácido sulfúrico y ácido nítrico, el cual fue sometido a sonicación durante dos horas. Posteriormente la muestra se agitó y se calentó en un baño de aceite a 100 y 120 °C durante 24 h. Después del tratamiento con ácido sulfúrico y ácido nítrico las cadenas de carbono alifático se eliminan para obtener puntos cuánticos de grafeno de 2.96 nm de diámetro (Figura 4.23a). De igual manera, E. O. Ogunsona *et al.* [184] reportan que es posible la síntesis de nanoláminas similares al óxido de grafeno mediante el tratamiento de biocarbón de abeto y pino con H_2O_2 al 30%. El biocarbón es colocado en H_2O_2

¹Una estructura turboestrática se refiere a un tipo de disposición en materiales que tienen capas apiladas de manera desordenada o no perfectamente alineada. Este término se utiliza comúnmente en el contexto de materiales como el grafito o ciertos tipos de carbones, donde las capas de átomos de carbono no están perfectamente alineadas unas con otras, sino que están desplazadas o rotadas.

bajo agitación constante y a una temperatura de 80 °C durante 16 h (Figura 4.23b). De manera similar, S. Y. Lee *et al.* [185] reportan la síntesis de nanohojas de óxido de grafeno empleando carbón antracita como fuente de carbono el cual fue colocado en ácido nítrico en un matraz equipado con un condensador de reflujo a 120 °C durante 5 h. Posteriormente, se llevó a cabo un proceso de exfoliación inducida por ultrasonido en agua para obtener nanohojas de óxido de grafeno individuales.

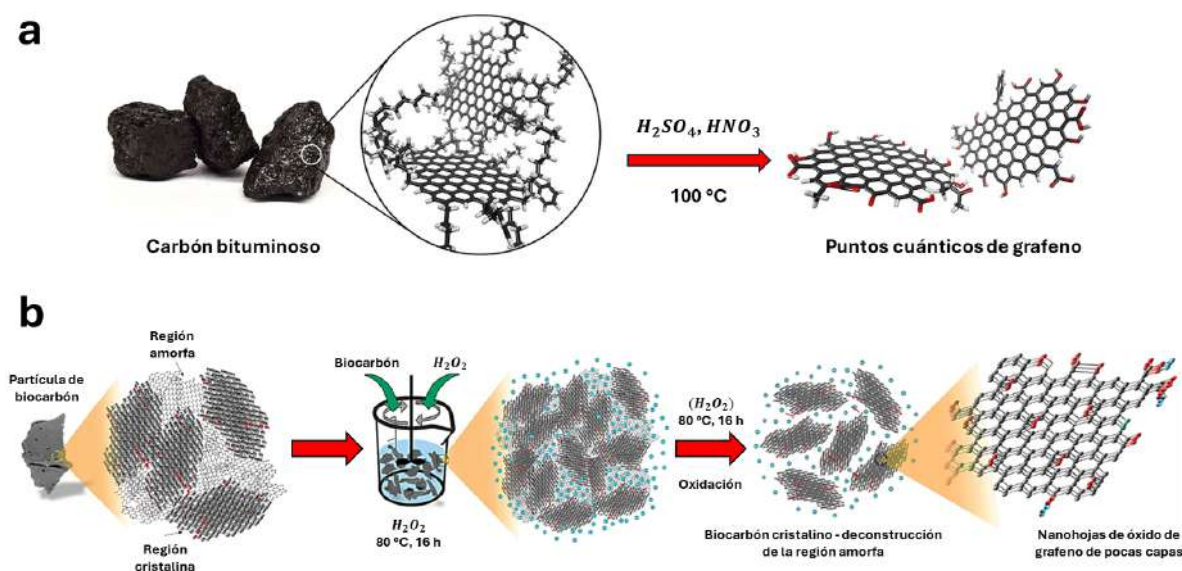


Figura 4.23: a) Imagen a macroescala e ilustración simplificada del carbón, y esquema de la síntesis de puntos cuánticos de grafeno [183]. b) Procedimiento empleado por E. O. Ogunsona *et al.* para la síntesis de nanohojas de óxido de grafeno de pocas capas [184].

Adicionalmente, tenemos que cuando las ondas de ultrasonido se propagan en un medio líquido se generan un patrón repetido de compresiones y rarefacciones para suministrar energía a la fase líquida. Los ciclos de compresión y rarefacción ejercen una presión positiva y negativa sobre el líquido empujando o alejando las moléculas entre sí, respectivamente. A una potencia suficientemente alta, el ciclo de rarefacción puede exceder las fuerzas de atracción de las moléculas del líquido y se forman burbujas de cavitación. El colapso de las burbujas produce un intenso calentamiento local, altas presiones y vidas útiles muy cortas, creando un ambiente inusual para reacciones químicas. La irradiación ultrasónica de líquidos permite la generación de radicales libres. Por ejemplo, al irradiar agua con ultrasonido, el calor de la implosión de la cavidad descompone el agua en iones de hidrógeno (H^+) y radicales hidroxilo (OH^-) extremadamente reactivos. Durante la fase de enfriamiento rápido, los iones de hidrógeno y los radicales hidroxilo se recombinan para formar peróxido de hidrógeno (H_2O_2) e hidrógeno molecular (H_2) [103]. Otros líquidos orgánicos también pueden producir reacciones. En sistemas heterogéneos en los cuales el sólido es de naturaleza particulada, la cavitación puede producir una gran variedad de efectos dependiendo del tamaño y tipo del material, como desagregación mecánica y dispersión [100]. Además, las ondas de choque pueden acelerar las partículas sólidas a altas velocidades, produciendo colisiones. Las colisiones entre partículas resultantes

son capaces de inducir cambios dramáticos en la morfología, composición y reactividad de la superficie [186].

De acuerdo con la Sección 4.3 podemos ver que las suspensiones obtenidas del tratamiento con ultrasonido de biocarbón de café en los tres medios líquidos presentan tonalidades oscuras ($BC - C_7H_8$ y $BC - H_2O_2$) y anaranjadas ($BC - NaClO$), confirmando no solo la dispersión del material, sino también la interacción del medio líquido con el material dispersado. La radiación ultrasónica combinada con los agentes oxidantes permite la liberación de las estructuras cristalinas presentes en el biocarbón y la deconstrucción² de la fase amorfa, obteniendo de esta manera los diferentes tipos de nanoestructuras. Adicionalmente, durante el proceso de sonicación el medio líquido puede sufrir sonólisis³. Para el caso del tolueno tenemos la formación de hidrógeno, metano, benceno, xilenos y 1,2-difeniletano [187], el peróxido de hidrógeno se puede disociar en dos radicales hidroxilo ($OH\cdot$), aunque estos tiene una vida útil muy corta y tienden a combinarse y formar H_2O_2 [188, 189], y para el hipoclorito de sodio, este puede disociarse en iones de sodio e iones de hipoclorito (OCl^-), luego estos iones pueden hidrolizarse para formar ácido hipocloroso ($HOCl$), el cual puede sufrir sonólisis para producir radicales $OH\cdot$ [109, 190]. La descomposición del medio líquido por el efecto del ultrasonido permite que las especies generadas interaccionen con el biocarbón permitiendo la incorporación de diferentes grupos funcionales en el material. De los resultados obtenidos por espectroscopía infrarroja para el biocarbón de café tratado en los tres medios líquidos se encontró que para $BC - C_7H_8$ el cambio más notable es el incremento de señales asociadas a enlaces $C - H$, para $BC - H_2O_2$ observamos un incremento en los grupos funcionales que contienen oxígeno, y para $BC - NaClO$ observamos señales asociadas a enlaces $C - Cl$ confirmando la incorporación de átomos de cloro en la estructura del material. Además, durante el tratamiento térmico de las suspensiones vemos un cambio de coloración, una tonalidad traslucida para el caso del tolueno, marrón oscuro para el peróxido de hidrógeno, y anaranjado oscuro para el hipoclorito de sodio, indicando una mayor incorporación de material a la solución, así como una mayor adición de grupos funcionales al material.

4.3.5. Propiedades ópticas

Los análisis de espectroscopía UV-vis se realizaron utilizando una cubeta de cuarzo con una trayectoria óptica de 10 mm. Los espectros de absorción se obtuvieron colocando 3.5 ml de la suspensión coloidal, la cual se diluyó colocando 2 ml de suspensión coloidal (Figura 4.15f) en 3 ml de medio líquido. En la Figura 4.24a se observan los espectros de absorción de las tres muestras obtenidas. No es posible notar bandas de absorción características de los nanomateriales de carbono, los cuales generalmente exhibe una banda de absorción en el rango de 180 a 280 nm correspondiente a la transición electrónica entre los estados $\pi \rightarrow \pi^*$ de los dominios sp^2 grafiticos [191, 192], esto debido a las longitudes de onda de corte de los solventes empleados, sin embargo, es posible notar un ligero aumento de la absorbancia en la región de los 500 a 700 nm, siendo más alta para $BC - H_2O_2$, seguida de $BC - NaClO$ y finalmente $BC - C_7H_8$ lo cual está asociado a la concentración de material en cada uno de los casos y que es congruente con lo observado en la fotografía

²Descomposición de una sustancia en sus componentes más simples. Esto puede ocurrir través de reacciones químicas donde una molécula compleja se divide en moléculas más simples o átomos. De manera general se refiere a deshacer o descomponer algo para darle una nueva estructura.

³Rompimiento de enlaces químicos o formación de radicales mediante la aplicación de ultrasonido.

insertada en la gráfica donde se aprecia una tonalidad más oscura para la suspensión coloidal $BC - H_2O_2$ y una tonalidad traslucida para el caso de $BC - C_7H_8$.

En la Figura 4.24b se presentan los espectros de emisión normalizados obtenidos con una longitud de onda de excitación de 410 nm, se observa un desplazamiento de la banda de emisión al cambiar de medio líquido, 456 nm para $BC - C_7H_8$, 494 nm para $BC - H_2O_2$ y 514 nm para $BC - NaClO$. En el inserto de la figura se observa una fotografía de las suspensiones coloidales iluminadas con una láser UV ($\lambda = 410$ nm), donde se puede ver que la trayectoria del haz cambia de color al cambiar de medio líquido, una tonalidad azul para $BC - C_7H_8$, verde para $BC - H_2O_2$ y amarilla para $BC - NaClO$.

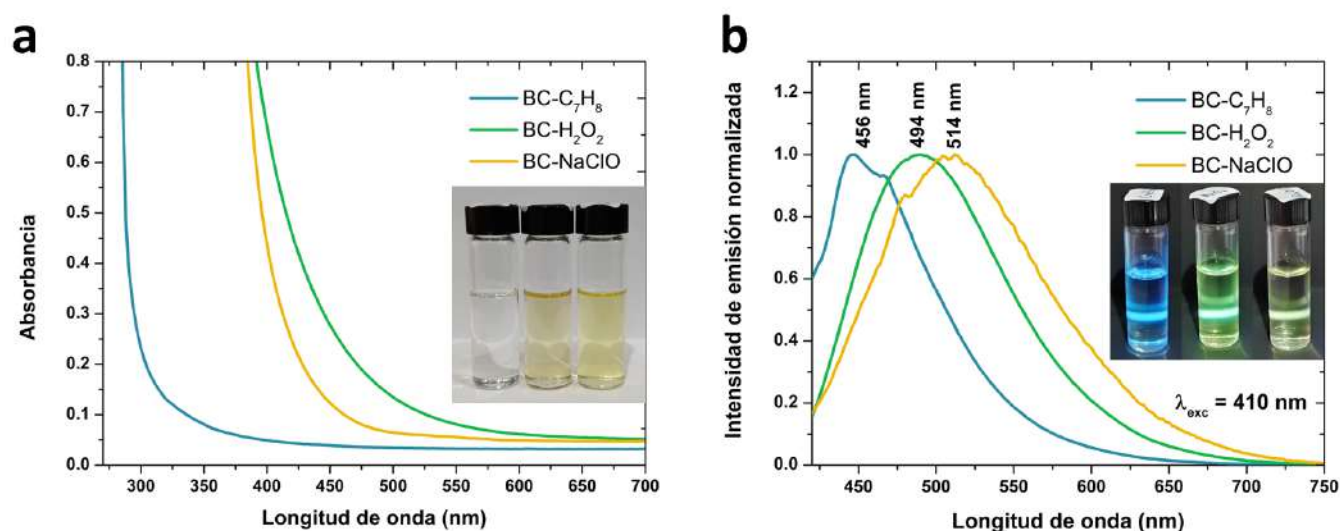


Figura 4.24: Espectros de a) absorción y b) emisión de las suspensiones coloidales obtenidas utilizando H_2O_2 , C_7H_8 y $NaClO$ como medios líquidos.

Se realizaron análisis a distintas longitudes de onda de excitación para cada una de las suspensiones coloidales obtenidas. En la Figura 4.25a se graficó la posición de la banda de emisión con respecto a la longitud de onda de excitación, se puede apreciar que para todos los casos tenemos una emisión de fotoluminiscencia dependiente de la longitud de onda de excitación, es decir, la banda de emisión se desplaza hacia longitudes de onda más grandes conforme aumenta la longitud de onda de excitación. Cuando las suspensiones coloidales se excitan con longitudes de onda de 350 a 490 nm, la banda de emisión se desplaza desde los 402 nm a los 522 nm para $BC - C_7H_8$, de los 458 nm a los 538 nm para $BC - H_2O_2$ y de los 450 nm a los 562 nm para $BC - NaClO$. Adicionalmente se puede apreciar que la posición de las bandas varía significativamente en cada uno de los casos.

En la Figura 4.25b se graficó la intensidad de la banda de emisión con respecto a la longitud de onda de excitación, de donde se puede apreciar que las intensidades más grandes son para las suspensiones coloidales obtenidas en H_2O_2 y C_7H_8 . Para $BC - H_2O_2$ y $BC - NaClO$ se observa que la intensidad de la emisión aumenta primero y luego disminuye a medida que aumenta la longitud de onda de excitación, mientras

que para $BC - C_7H_8$ la intensidad de la emisión disminuye con el incremento de la longitud de onda de excitación. Esta disminución en la intensidad de emisión es debida a la baja absorción óptica en el rango visible [75].

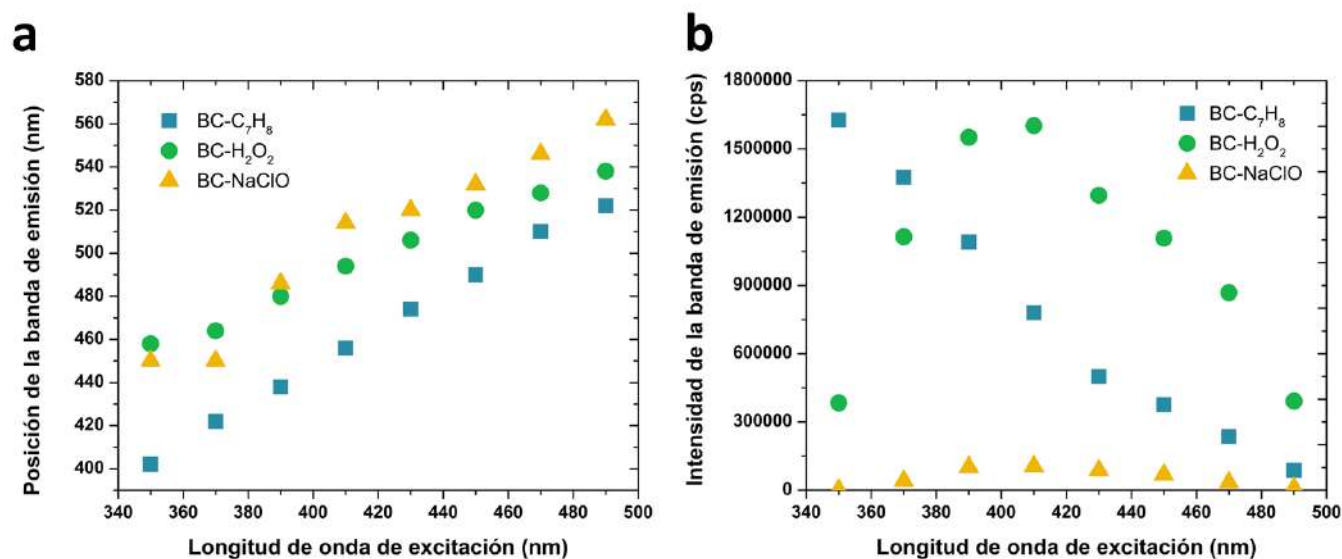


Figura 4.25: a) Posición y b) intensidad de la banda de emisión con respecto a la longitud de onda de excitación para cada una de las de las suspensiones coloidales obtenidas utilizando los diferentes medios líquidos.

En la Sección 1.5 se estableció que la emisión de fotoluminiscencia en los puntos cuánticos cambiaba en función de su tamaño debido a cambios en el ancho de su banda prohibida, puntos cuánticos de menor tamaño poseen anchos de banda prohibida más grandes y por lo tanto emisiones de fotoluminiscencia a longitudes de onda más cortas. Así mismo, la incorporación de impurezas puede ocasionar un cambio en la emisión de fotoluminiscencia al incorporar subniveles de energía en la estructura de bandas de estos materiales. De los resultados obtenidos por microscopía electrónica de transmisión podemos observar que para el caso de las nanopartículas de carbono obtenidas del tratamiento de biocarbón en tolueno ($BC - C_7H_8$) tenemos una distribución de tamaños demasiado ancha con partículas desde los 5 nm hasta los 15 nm. Por lo que se espera que la emisión de fotoluminiscencia sea dependiente de la longitud de onda de excitación, este comportamiento no solo es atribuido a la presencia de nanopartículas de diferente tamaño, sino también a la existencia de una amplia distribución de tamaños de nanodominios de carbono. En general, las nanopartículas de carbono contienen clústeres de carbono con hibridación sp^2 denominados nanodominios de carbono (estructuras aromáticas). Debido al confinamiento cuántico cada nanodominio de carbono individual posee una cierta banda prohibida [193]. Por lo tanto, se espera que cuando las nanopartículas de carbono sean excitadas con una longitud de onda específica, solo las partículas o nanodominios de carbono del tamaño específico dominarán la emisión de fotoluminiscencia. Es decir, a medida que cambia la longitud de onda de excitación, solo las nanopartículas o nanodominios de carbono que posean anchos de banda que correspondan con la energía del haz de excitación dominarán la emisión

de fotoluminiscencia.

Para materiales 2D derivados del grafeno se estableció que la emisión de fotoluminiscencia estaba mediada por la presencia de dominios sp^2 dentro de la red electrónica del material. En las imágenes de microscopía electrónica de transmisión para el material obtenido del tratamiento de biocarbón en peróxido de hidrógeno ($BC - H_2O_2$) es posible observar la formación de estructuras similar a nanohojas con tamaños del orden de cientos de nanómetros. Adicionalmente, de los análisis de espectroscopía infrarroja se ve que las señales correspondientes a grupos funcionales que contienen oxígeno aumentan de intensidad, confirmando la formación de nanoestructuras similares al óxido de grafeno. En el óxido de grafeno una gran fracción de átomos de carbono tienen hibridación sp^3 que se unen covalentemente con átomos de oxígeno en forma de grupos epoxi e hidroxilo. Los átomos de carbono restantes tienen hibridación sp^2 y se unen con átomos de carbono vecinos o con átomos de oxígeno en forma de grupos carboxilo y carbonilo, que decoran predominantemente los bordes de las láminas de grafeno; el óxido de grafeno es por lo tanto una red 2D de átomos de carbono con enlaces sp^2 y sp^3 [67]. Esta introducción de grupos funcionales de oxígeno en la red del grafeno genera una brecha de energía finita dando lugar a la fotoluminiscencia. Esta brecha de energía dependerá del tamaño de los dominios sp^2 ; en el óxido de grafeno se tiene una gran distribución de tamaños de estos dominios sp^2 por lo que se observan desplazamientos hacia el rojo de los espectros de fotoluminiscencia con longitudes de onda de excitación crecientes [194]. De los análisis de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución es posible observar planos cristalográficos (100) asociados con una distancia interplanar de 0.21 nm pertenecientes a dominios grafiticos, lo cual se confirma al observar las imágenes correspondientes a la transformada rápida de Fourier (FFT) las cuales muestran patrones hexagonales de puntos brillantes. Por lo tanto, podemos asumir que la emisión de fotoluminiscencia para este material es debida a la presencia de dominios sp^2 de diferente tamaño, los cuales permiten la modulación de la emisión de fotoluminiscencia a diferentes longitudes de onda de excitación.

Finalmente, para el material obtenido en hipoclorito de sodio ($BC - NaClO$) de los análisis de microscopía electrónica de transmisión podemos observar la formación de nanohojas y partículas esféricas, el histograma de tamaños para las nanopartículas presenta una distribución de tamaños demasiado ancha con partículas desde los 3 nm hasta los 8 nm. Por lo que la emisión de fotoluminiscencia estará mediada por los fenómenos descritos anteriormente.

También se estableció que la presencia de diferentes grupos funcionales puede conducir a cambios en la emisión de fotoluminiscencia, de los análisis de espectroscopía infrarroja tenemos diferentes grupos funcionales en cada una de las muestras obtenidas, para $BC - C_7H_8$ los cambios más notables son el incremento de señales asociadas a enlaces $C - H$, para $BC - H_2O_2$ observamos el incremento en los grupos funcionales que contienen oxígeno. Finalmente, para $BC - NaClO$ observamos señales asociadas a enlaces $C - Cl$ confirmando la incorporación de átomos de cloro en la estructura del material. Es por ello que cuando excitamos las diferentes muestras con luz de una sola longitud de onda observamos espectros de emisión de fotoluminiscencia centrados a distintas longitudes de onda, debido a la diferencia de estructuras obtenidas y las diferencias en los grupos funcionales presentes en cada material.

4.4. Nanomateriales $M - MO_x/C$ ($M = Co, Mn$)

Como se mencionó en la Sección 3.4 se prepararon suspensiones coloidales de nanomateriales $M - MO_x/C$ utilizando dos blancos metálicos, un blanco de cobalto y un blanco de manganeso, y dos medios líquidos diferentes, la suspensión coloidal de tolueno ($BC - C_7H_8$) y la suspensión coloidal de peróxido de hidrógeno ($BC - H_2O_2$). La Figura 4.26a muestra fotografías de las suspensiones coloidales obtenidas utilizando la suspensión coloidal de tolueno, las cuales hemos nombrado como $CoO_x/C - T$ y $MnO_x/C - T$. En la Figura 4.26b se presentan las fotografías de las suspensiones coloidales obtenidas utilizando la suspensión coloidal de peróxido de hidrógeno, nombradas como $CoO_x/C - P$ y $MnO_x/C - P$. Para las suspensiones coloidales obtenidas utilizando el blanco de cobalto ($CoO_x/C - T$ y $CoO_x/C - P$) podemos observar que poseen una tonalidad marrón claro, mientras que las suspensiones coloidales obtenidas utilizando el blanco de manganeso ($MnO_x/C - T$ y $MnO_x/C - P$) presentan coloraciones en tonos marrón oscuro.

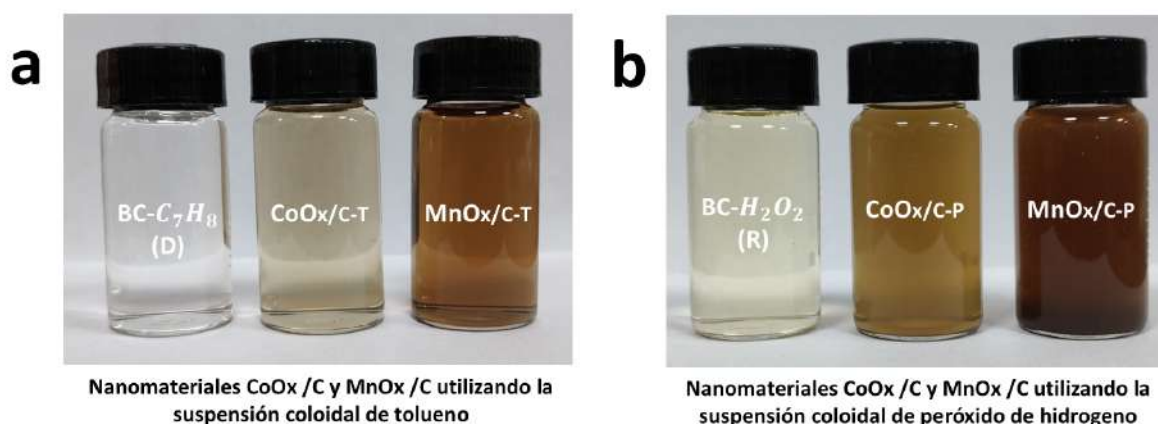


Figura 4.26: a) Suspensiones coloidales obtenidas utilizando la suspensión coloidal de tolueno y b) suspensiones coloidales obtenidas utilizando la suspensión coloidal de peróxido de hidrógeno.

4.4.1. Nanomateriales $CoO_x/C - T$ y $MnO_x/C - T$

4.4.1.1. Espectroscopía infrarroja

En la Figura 4.27 se presentan los espectros infrarrojos de las muestras obtenidas utilizando la suspensión coloidal de tolueno, $CoO_x/C - T$ y $MnO_x/C - T$. De igual manera se incluyen los espectros de infrarrojo de la suspensión coloidal de tolueno antes y después de su dilución en alcohol isopropílico, $BC - C_7H_8$ y $BC - C_7H_8 (D)$, respectivamente. Podemos apreciar ligeros cambios en los espectros del material después de la dilución, el cambio más importante que se puede observar es la aparición de una señal ancha e intensa en 905 cm^{-1} la cual podría estar asociada a la vibración de flexión de los enlaces $C - H$ [169] o a las vibraciones de los enlaces $Si - O - Si$ [195] del sustrato donde se colocó la muestra para su análisis. Así como una señal en 1018 cm^{-1} debida al estiramiento simétrico de $C - O - C$ [168].

Para los nanomateriales obtenidos podemos observar una señal ancha alrededor de los 3360 cm^{-1} la cual es debida a la vibración de estiramiento de los grupos hidroxilo. Las bandas en $2957, 2924, 2858, 1460, 1377\text{ cm}^{-1}$ son asignadas a las vibraciones de estiramiento y de flexión de los enlaces $C - H$ en los grupos CH_3 y CH_2 . Las señales en 1725 y 1250 cm^{-1} son debidas al estiramiento de los enlaces $C = O$ y $C - O$. La banda en 1580 cm^{-1} es atribuida la flexión de enlaces $C = C$ de los anillos aromáticos. La señal en 1120 cm^{-1} se asigna al estiramiento simétrico de los enlaces $C - O$ en el grupo $C - O - C$. La banda en 1070 cm^{-1} se asigna al estiramiento asimétrico de $C - O - C$. Y la señal en 740 cm^{-1} es debida a la vibración de flexión de los enlaces $C - H$. Se observa una banda ancha e intensa en 905 cm^{-1} asociada a la vibración de flexión de los enlaces $C - H$ o a las vibraciones de los enlaces $Si - O - Si$. Así mismo, se registró una señal en 1018 cm^{-1} debida al estiramiento simétrico de $C - O - C$. Adicionalmente, no se observaron señales asociadas a enlaces con Co y Mn , ya que las señales características de los enlaces de óxidos metálicos son visibles por debajo de los 600 cm^{-1} [39, 51].

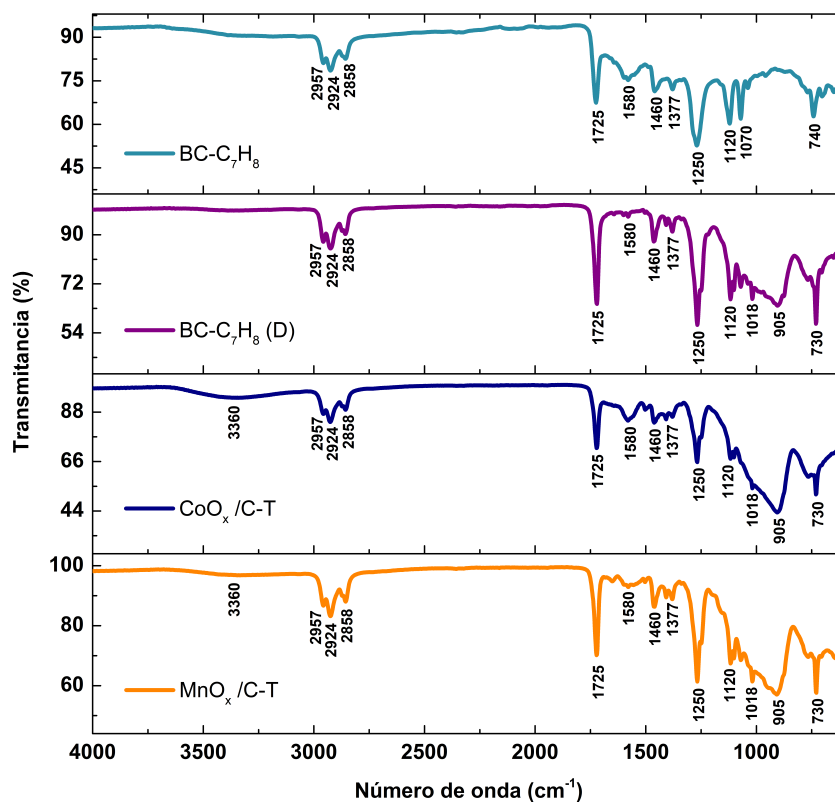


Figura 4.27: Espectros infrarrojo de las muestras obtenidas utilizando la suspensión coloidal de tolueno.

4.4.1.2. Espectroscopía Raman

En la Figura 4.28 se muestran los espectros Raman de los materiales obtenidos utilizando la suspensión coloidal de tolueno ($CoO_x/C - T$ y $MnO_x/C - T$), los cuales fueron adquiridos utilizando un láser verde

de 532 nm, además, se utilizó una lente objetivo de 50X para enfocar el haz láser sobre la muestra. Cuando se utiliza una potencia del láser de 0.25 mW podemos ver que tanto la muestra de cobalto como la de manganeso no presentan señales Raman, mientras que cuando la potencia del láser se incrementa a 2.5 mW es posible observar las bandas D y G características del carbono, finalmente cuando la potencia del láser se aumenta hasta 6.25 mW, las señales D y G del carbono se definen aún más.

En la Figura 4.28a se presenta el espectro Raman para la muestra obtenida con el blanco de cobalto y la suspensión coloidal de tolueno ($CoO_x/C - T$). Se puede observar la banda D a 1360 cm^{-1} y la banda G a 1560 cm^{-1} debidas a la presencia del material de carbono utilizado durante la síntesis, así como señales poco intensas alrededor de los 476 , 511 y 680 cm^{-1} las cuales son atribuidas a la presencia de Co_3O_4 . En la Figura 4.28b se presenta el espectro Raman para la muestra obtenida con el blanco de manganeso y la suspensión coloidal de tolueno ($MnO_x/C - T$). Se puede ver la banda D a 1363 cm^{-1} y la banda G a 1567 cm^{-1} confirmando la presencia de carbono, así como una señal a 638 cm^{-1} asignada a la fase Mn_3O_4 del óxido de manganeso. Como se mencionó anteriormente la relación entre las intensidades de las bandas D y G (I_D/I_G) se relaciona con el grado de desorden estructural, cuanto mayor es el valor de I_D/I_G más defectos estructurales contiene la muestra y menor es el grado de ordenamiento, para la muestra obtenida con el blanco de cobalto ($CoO_x/C - T$) tenemos $I_D/I_G = 0.56$, mientras que para la muestra obtenida con el blanco de manganeso ($MnO_x/C - T$) tenemos $I_D/I_G = 0.51$. Como podemos observar, para ambas muestras la relación entre las intensidades de las bandas D y G es prácticamente la misma.

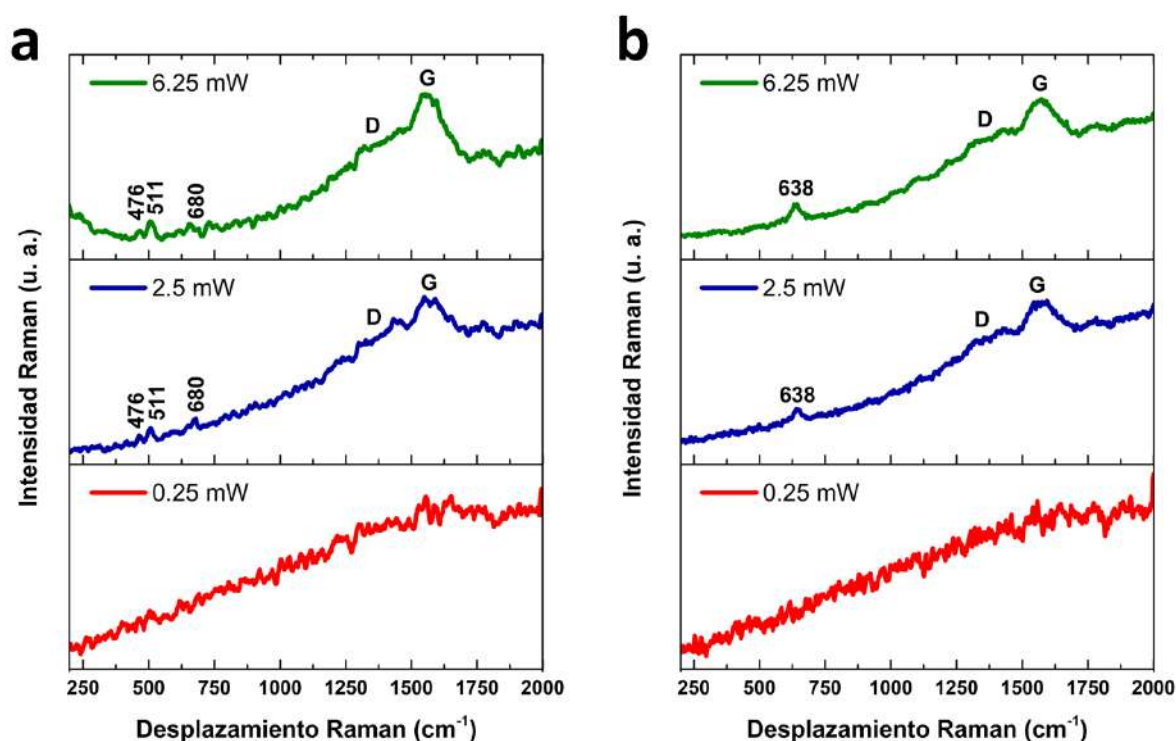


Figura 4.28: Espectros Raman de las muestras obtenidas utilizando a) el blanco de cobalto, b) el blanco de manganeso y la suspensión coloidal de tolueno.

4.4.1.3. Microscopía electrónica de transmisión

En la Figura 4.29 se observan las imágenes TEM para la muestra obtenida con el blanco de cobalto y la suspensión coloidal de tolueno ($CoO_x/C - T$). La Figura 4.29a se pueden apreciar nanopartículas esféricas, el histograma de tamaños (Figura 4.29b) indica que las partículas tienen un tamaño promedio de 13.06 nm. En la imagen insertada en la Figura 4.29c se observa una partícula esférica recubierta de una capa de carbono de aproximadamente 13 nm de espesor, en la imagen de alta resolución es posible observar con mayor detalle que la capa que rodea a la partícula está compuesta por una serie de planos, la separación entre las capas es de aproximadamente 0.35 nm, que está cerca de la separación entre capas del grafito. El análisis de difracción de electrones de área selecta (SAED) revela la formación de un patrón de anillos (Figura 4.29d), que nos indica que la muestra obtenida es policristalina, tenemos un anillo que puede ser asignado al plano (511) de la fase Co_3O_4 del óxido de cobalto, un anillo asignado al plano (200) de cobalto metálico, además de una anillo asignado al plano (100) de carbono grafitico o al plano (200) de la fase CoO del óxido de cobalto, esto de acuerdo con la información de las tarjetas PDF-01-074-1657, PDF-01-089-7093, PDF-00-008-0415 y PDF-01-074-2392.

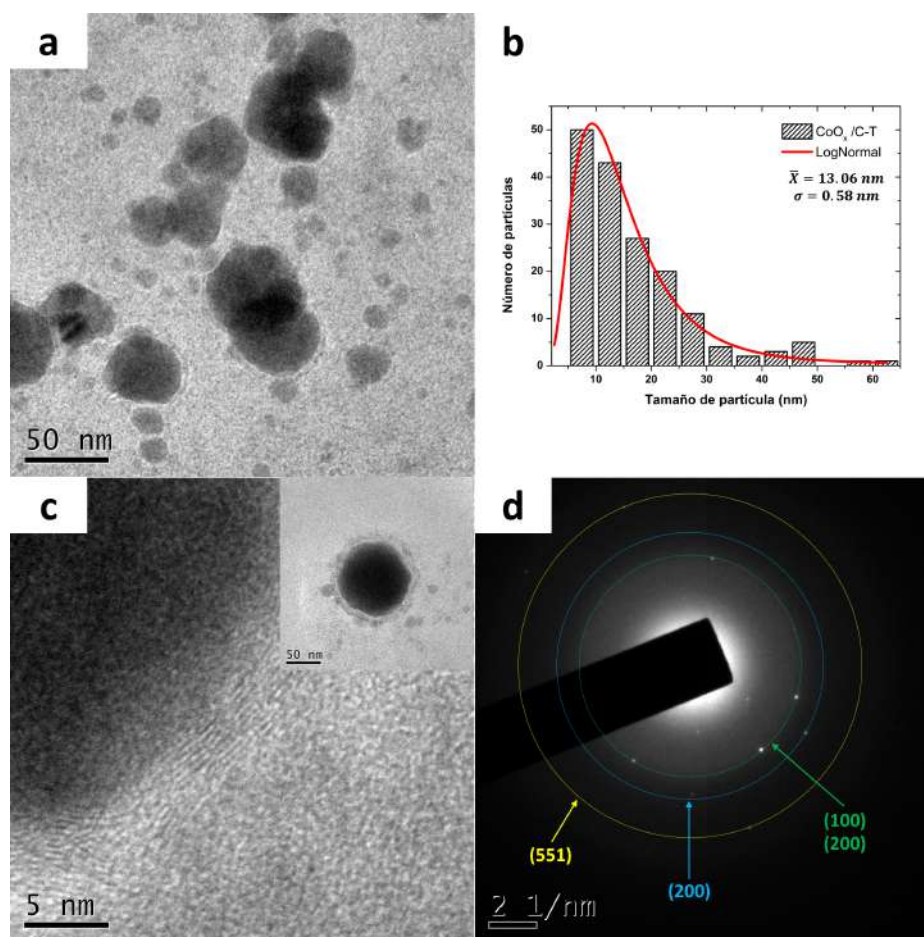


Figura 4.29: a) Imagen TEM de bajo aumento, b) histograma de la distribución de tamaños, c) imagen TEM de bajo aumento e imagen de alta resolución donde es posible observar una partícula recubierta y d) patrón de difracción de electrones de las nanopartículas obtenidas utilizando el blanco de cobalto y la suspensión coloidal de tolueno ($CoO_x/C - T$).

En la Figura 4.30 se observan las imágenes TEM para la muestra obtenida con el blanco de manganeso y la suspensión coloidal de tolueno ($MnO_x/C - T$). En la Figura 4.30a podemos observar partículas esféricas dentro de una matriz de carbono amorfo. Además, en la imagen insertada en la figura podemos observar al igual que en el caso anterior una partícula esférica recubierta de una capa de carbono de aproximadamente 8 nm de espesor. El análisis de distribución de tamaños (Figura 4.30b) indica que las partículas tienen un tamaño promedio de 9.27 nm. En la Figura 4.30c se presenta una imagen de alta resolución (HRTEM) de las nanopartículas obtenidas, en ella es posible ver los planos que componen la estructura cristalina de las nanopartículas, en este caso se identificó el plano (004), con una distancia interplanar de 0.23 nm correspondiente a la fase Mn_3O_4 del óxido de manganeso. El análisis SAED revela la formación de un patrón de anillos (Figura 4.30d), que nos indica que la muestra obtenida es policristalina, tenemos anillos asignados a los planos (112) y (105) de la fase Mn_3O_4 del óxido de manganeso, un anillo que puede ser asignado al plano (222) para manganeso metálico o al plano (220) de de la fase Mn_3O_4 del óxido de manganeso, además de un anillo asignado al plano (332) para manganeso metálico y finalmente un anillo asignado al plano (311) de la fase MnO del óxido de manganeso o al plano (305) de la fase Mn_3O_4 del óxido de manganeso, de acuerdo con la información de las tarjetas PDF-001-1127, PDF-00-021-0547 y PDF-01-075-0626.

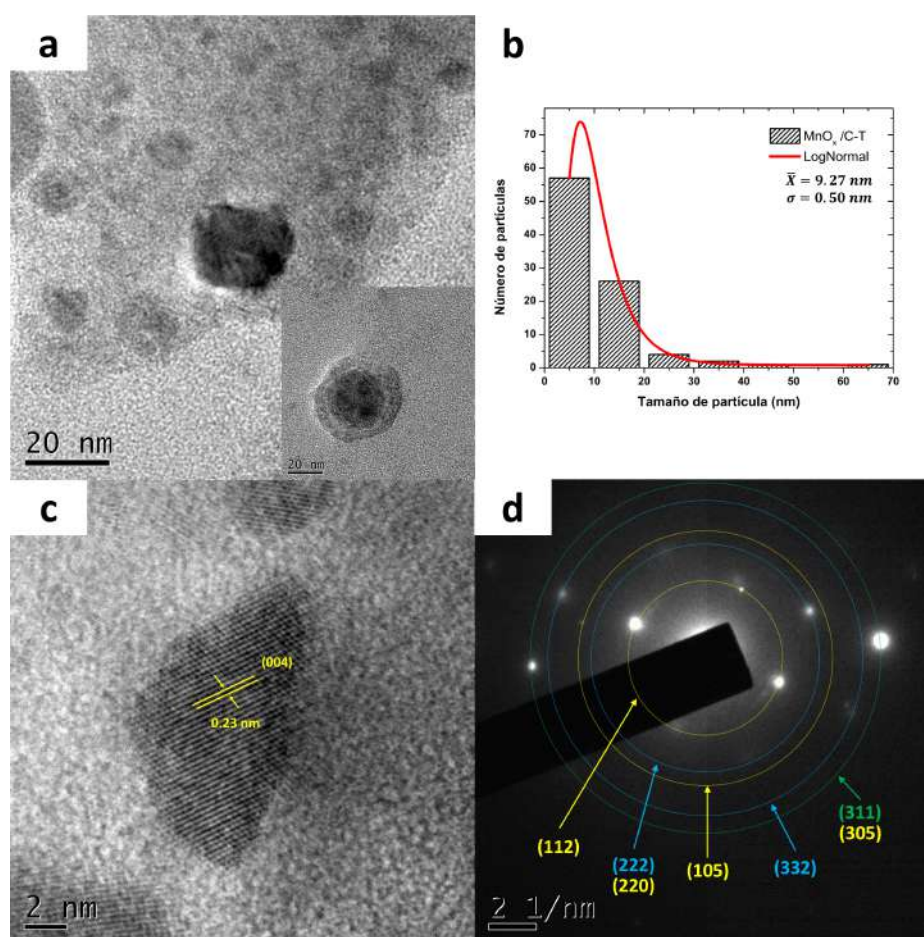


Figura 4.30: a) Imágenes TEM de bajo aumento donde se puede observar los diferentes tipos de nanopartículas b) histograma de la distribución de tamaños, c) imagen de alta resolución y d) patrón de difracción de electrones de las nanopartículas obtenidas utilizando el blanco de manganeso y la suspensión coloidal de tolueno ($MnO_x/C - T$).

De los resultados mostrados tenemos que cuando se utilizó la suspensión coloidal de tolueno ($BC - C_7H_8$ (D)) como medio líquido fue posible obtener dos tipos de nanomateriales, nanopartículas de tipo núcleo-coraza y nanopartículas esféricas embebidas en una matriz de carbono. Los resultados obtenidos mediante espectroscopía Raman y microscopía electrónica de transmisión indican que se han obtenido óxidos de cobalto y manganeso, y en algunos casos nanopartículas de cobalto y manganeso metálico. El solvente utilizado durante la síntesis de materiales por ablación láser es un parámetro importante que puede influir en la composición y estructura de los productos finales. Por lo regular el uso de solventes orgánicos y alcoholes genera nanopartículas metálicas con recubrimientos de carbono, al igual que nanopartículas metálicas en matrices de carbono y en algunos casos la formación de carburos. También, el uso de solventes deficientes en oxígeno reduce el grado de oxidación de las nanopartículas sintetizadas por ablación láser, sin embargo, la pureza de un líquido es un concepto relativo y los solventes de grado HPLC o espectroscópico todavía contienen gases atmosféricos como N_2 , O_2 , H_2O , CO_2 y trazas de otros compuestos, por lo tanto, se debe tener en cuenta que durante los experimentos de ablación láser están presentes impurezas de varios tipos, incluso si se utilizan solventes de grado espectroscópico o HPLC [97]. Además, algunos autores reportan que los gases atmosféricos pueden influir en la síntesis de nanomateriales por ablación láser [196, 197]. De igual forma, el alcohol isopropílico puede ser un medio oxidante que consigue producir una mezcla de nanopartículas metálicas y óxidos metálicos [198, 199]. Desde luego, son necesarios análisis complementarios que nos permitan determinar de mejor manera el tipo de nanopartículas que se han obtenido durante el proceso de ablación.

H. Y. Kwong *et al.* [40] reportan la síntesis de nanopartículas núcleo-coraza de $Co@C$, mediante la ablación de un blanco de Co en tolueno, el cual se irradió empleando un láser Nd:YAG con una longitud de onda de 532 nm, una fluencia láser de $20 J/cm^2$ y un tiempo de ablación de 10 min. Las nanopartículas de Co obtenidas poseían un tamaño de entre 5 y 70 nm, las cuales eran de naturaleza amorfa y se encontraban recubiertas por una capa de carbono. Adicionalmente, la cubierta de carbono estaba constituida por múltiples planos grafiticos. De igual manera, H. Zang *et al.* [41] reportaron la síntesis de nanopartículas de Co_3C con un tamaño promedio de 25 nm las cuales se encuentran encapsuladas por múltiples capas de carbono (estructuras tipo cebolla), mediante la ablación de un blanco de Co en acetona. Así mismo, se estudiaron las propiedades fotoluminiscentes del material obtenido. Los picos de emisión de fotoluminiscencia se movieron de la región púrpura a la verde (de 340 a 480 nm) con el desplazamiento al rojo de la longitud de onda de excitación (de 280 a 380 nm).

M. Madigal-Camacho *et al.* [200] reportaron la síntesis de nanopartículas de carburo de molibdeno (MoC) por ablación láser de un blanco de molibdeno en atmósfera inerte de N_2 , para evitar la oxidación del molibdeno, empleando láseres de *ps* y *ns*, con una longitud de onda de 1064 nm. El medio líquido utilizado es una suspensión coloidal de nanopartículas de carbono preparada por ablación láser de un blanco de grafito en tolueno. Los resultados fueron, nanopartículas esféricas de MoC con un tamaño promedio de 6 nm al ablacionar con el láser de *ps*, además de la obtención de nanopartículas de molibdeno metálico, las cuales se encuentran embebidas en una matriz de carbono amorfo y estructuras tipo núcleo-coraza $MoC@C$. Para

el caso del láser de *ns*, los productos obtenidos fueron nanopartículas esféricas de MoC con un tamaño promedio de 11 nm, así como hexacarbonilo de molibdeno (C_6MoO_6) los cuales nuevamente se encuentran en una matriz de carbono amorfo; de igual forma, reportaron la obtención de estructuras tipo núcleo-coraza $MoC@C$, estas en menor medida que las obtenidas con el láser de *ps*.

En nuestro caso, como se indicó previamente, se lograron obtener dos clases de nanomateriales, nanopartículas de núcleo-coraza y nanopartículas esféricas embebidas en una matriz de carbono. El proceso de formación puede ser descrito de la siguiente manera, durante el proceso de ablación la energía de los pulsos láser es transferida al blanco metálico elevando su temperatura y provocando la formación de una pluma de plasma, la cual está compuesta por electrones, átomos y iones del metal. Además, una porción de la energía generada por el haz láser también se distribuye al medio líquido, en este caso, la suspensión coloidal de nanopartículas de carbono en tolueno/alcohol isopropílico. El haz láser interactúa con las nanopartículas de carbono que se encuentran en el medio líquido y con el tolueno/alcohol isopropílico, causando su descomposición. La descomposición del solvente contribuye no solo al material de carbono presente en los nanomateriales obtenidos, sino que también durante el proceso de nucleación y crecimiento de las nanopartículas, las especies generadas a partir del medio líquido interactúan con los electrones, átomos y iones generados del blanco metálico formando las distintas fases de los óxidos metálicos. De igual forma, la presencia de las nanopartículas de carbono presentes en el medio líquido puede afectar la energía que se entrega al blanco metálico, afectando la fase final de los productos obtenidos. Así mismo, de los análisis de espectroscopía UV-vis mostrados más adelante, podemos observar que tenemos una mayor generación de material cuando se utiliza el blanco de manganeso que cuando se utiliza el blanco de cobalto. El exceso de material generado durante la ablación del blanco de manganeso no permite su interacción con las nanopartículas de carbono presentes en el medio líquido, en comparación con el blanco de cobalto donde la generación de material es menor lo que permite que las nanopartículas recién formadas interactúen con las especies generadas en el medio líquido provocando la formación de una capa de carbono en la superficie de estas.

4.4.1.4. Propiedades ópticas

En la Figura 4.31a se observan los espectros de absorción de las dos muestras obtenidas, $CoO_x/C - T$ y $MnO_x/C - T$, utilizando la suspensión coloidal de tolueno ($BC - C_7H_8(D)$) como medio líquido. El espectro de absorción de $BC - C_7H_8(D)$ también se incluye en la imagen como referencia. Para ambas muestras no es posible observar bandas de absorción debidas al material de carbono, las cuales se encuentran generalmente en el rango de 180 a 280 nm, esto debido a la longitud de onda de corte del tolueno, el cual comienza a absorber alrededor de los 285 nm. Tampoco es posible observar bandas de absorción relacionadas con los materiales de cobalto y manganeso, sin embargo, podemos ver que la suspensión coloidal de manganeso ($MnO_x/C - T$) es la que presenta mayor absorbancia, lo cual está relacionado con la cantidad de material en la solución y con la eficiencia en el proceso de ablación, siendo mucho más eficiente que para el cobalto.

En la Figura 4.31b se presentan los espectros de emisión obtenidos con una longitud de onda de excitación de 370 nm, no se observan cambios notorios en cuanto la forma y posición de la banda para cada uno de

los casos, sin embargo, si es posible observar como para el caso de la suspensión coloidal de manganeso ($MnO_x/C - T$) la intensidad de emisión de fotoluminiscencia ha disminuido con relación a la suspensión coloidal utilizada como medio líquido durante la ablación ($BC - C_7H_8 (D)$), mientras que la intensidad de emisión de la suspensión coloidal de cobalto ($CoO_x/C - T$) es prácticamente idéntica a la de la referencia. En el inserto de la gráfica se observa una fotografía de las suspensiones coloidales iluminadas con una lámpara UV ($\lambda = 370$ nm), donde se puede ver que la trayectoria del haz de la lámpara presenta una tonalidad azul en todos los casos.

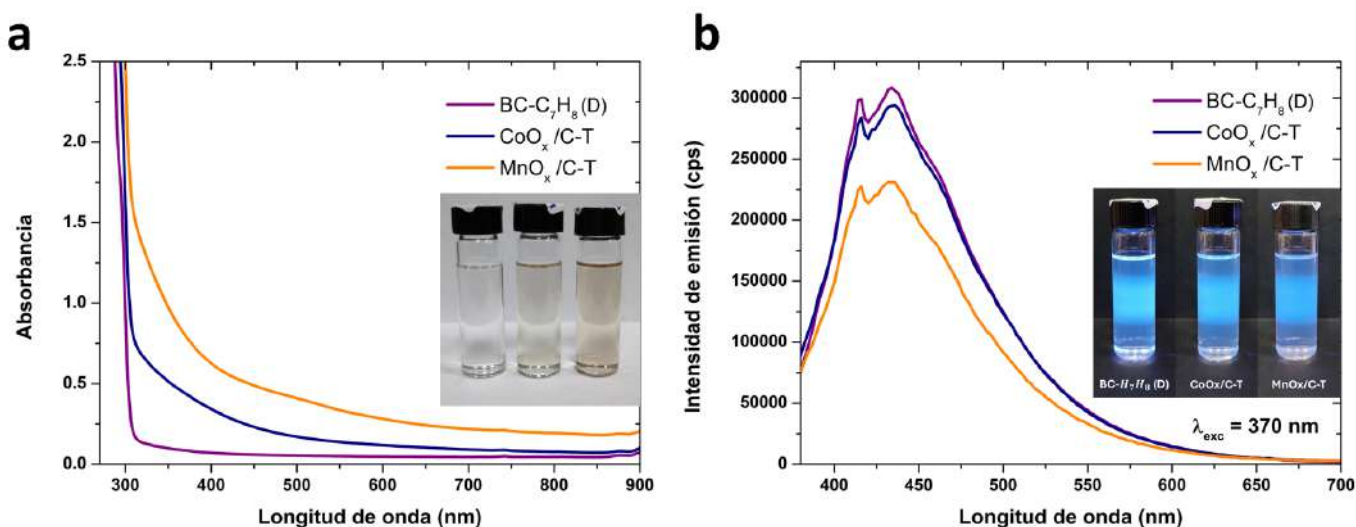


Figura 4.31: Espectros de a) absorción y b) emisión de las suspensiones coloidales obtenidas utilizando la suspensión coloidal de tolueno.

Se realizaron análisis a distintas longitudes de onda de excitación para la suspensión coloidal de cobalto ($CoO_x/C - T$) y la suspensión coloidal de manganeso ($MnO_x/C - T$), así como la suspensión coloidal utilizada como medio líquido ($BC - C_7H_8 (D)$). En la Figura 4.32a se graficó la posición de la banda de emisión con respecto a la longitud de onda de excitación, se puede apreciar que para todos los casos tenemos emisión de fotoluminiscencia dependiente de la longitud de onda de excitación, es decir, la banda de emisión se desplaza hacia longitudes de onda más grandes conforme aumenta la longitud de onda de excitación. Cuando las suspensiones coloidales se excitan con longitudes de onda de 350 a 490 nm, la banda de emisión se desplaza desde los 416 nm a los 546 nm para todos los casos. Adicionalmente se puede apreciar que no hay cambios significativos en la posición de las bandas de emisión en cada uno de los casos.

En la Figura 4.32b se graficó la intensidad de la banda de emisión con respecto a la longitud de onda de excitación, se puede observar que la suspensión coloidal de tolueno ($BC - C_7H_8 (D)$) es la que presenta las máximas intensidades, seguida de la suspensión coloidal de cobalto ($CoO_x/C - T$) que presenta una ligera disminución y, finalmente, la suspensión coloidal de manganeso ($MnO_x/C - T$) la cual presenta las intensidades más bajas. Para todos los casos se observa que la intensidad de la emisión aumenta ligeramente

cuando las muestras se excitan a 370 nm, siendo esta longitud de onda de excitación la que maximiza la intensidad de emisión, y luego disminuye a medida que aumenta la longitud de onda de excitación. Como se mencionó anteriormente, esta disminución en la intensidad de emisión es debida a la baja absorción óptica en el rango visible.

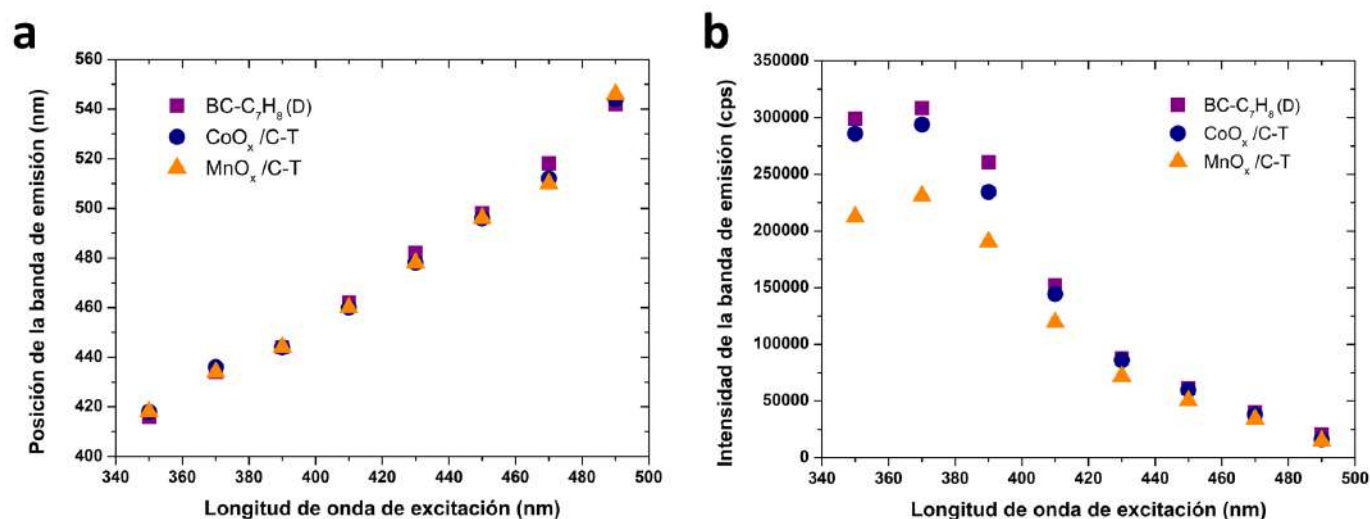


Figura 4.32: a) Posición e b) intensidad de la banda de emisión con respecto a la longitud de onda de excitación para las suspensiones coloidales obtenidas utilizando la suspensión coloidal de tolueno, $CoO_x/C - T$ y $MnO_x/C - T$.

La intensidad de fluorescencia puede reducirse mediante una amplia variedad de procesos, estas disminuciones de intensidad se denominan extinción. La extinción de la fotoluminiscencia puede ocurrir mediante diferentes mecanismos, por ejemplo, la extinción por colisión ocurre cuando el fluoróforo en estado excitado se desactiva al entrar en contacto con alguna otra molécula en solución, al que se le denomina extintor. Además de la extinción por colisión, la extinción de la fluorescencia puede ocurrir mediante una variedad de otros procesos. Los fluoróforos pueden formar complejos no fluorescentes con los extintores. Este proceso se conoce como extinción estática. Otros mecanismos que puede provocar la extinción de la fluorescencia son las reacciones en estado excitado, reordenamientos moleculares, transferencia de energía, la atenuación de la luz incidente por el propio fluoróforo u otras especies absorbentes, además, las densidades ópticas elevadas o la turbidez pueden provocar una disminución de la intensidad de la fluorescencia [73].

Se sabe que una amplia variedad de sustancias pueden actuar como inhibidores de la fluorescencia. Algunos autores han demostrado que la adición de iones metálicos en materiales de carbono puede reducir la intensidad de fotoluminiscencia, los grupos funcionales presentes en los materiales de carbono y los iones metálicos pueden formar compuestos complejos no fluorescentes, creando de esta manera una nueva ruta de transición no radiativa, que conlleva a la extinción de la fotoluminiscencia [201, 202]. Además de eso, la intensidad de fotoluminiscencia se puede extinguir gradualmente con el incremento de la concentración de los iones metálicos. De igual forma, en algunos casos los cambios en el pH pueden originar modificaciones

en la intensidad de la fotoluminiscencia [203].

La disminución de la fotoluminiscencia para el caso de la suspensión coloidal de manganeso ($MnO_x/C - T$) puede ser explicado de la siguiente manera: durante el proceso de ablación tenemos una mayor generación de material cuando se utiliza el blanco de manganeso que cuando se utiliza el blanco de cobalto, como puede verse en los resultados de espectroscopía de absorción, lo que puede ocasionar procesos de reabsorción que reduzcan las intensidades de emisión de fotoluminiscencia. Por otra parte, de los análisis de espectroscopía infrarroja no se observan señales que permitan establecer que se han formado nuevos compuestos. Además, de los resultados de microscopía electrónica de transmisión podemos observar la formación de una matriz de carbono amorfo, a diferencia del caso de cobalto donde se pueden apreciar partículas con formas más definidas y muchas de ellas con estructuras de tipo núcleo-coraza. Sin embargo, es necesario el uso de técnicas complementarias que nos permitan establecer de mejor manera los mecanismos por los cuales la intensidad de fotoluminiscencia se ve afectada con la incorporación de las nanopartículas de $M - MO_x$. Como, por ejemplo, espectroscopía de fluorescencia de tiempos resueltos, la cual se utiliza para monitorear interacciones y movimientos moleculares que ocurren en el rango de tiempo de picosegundos a nanosegundos. La medición de la caída de la intensidad de fluorescencia total después de una excitación pulsada (o modulada) permite determinar la vida media de la fluorescencia de un fluoróforo, que refleja el tiempo promedio que una molécula permanece en el estado excitado singlete. La importancia de las mediciones de la vida media de la fluorescencia surge del hecho de que muchos eventos dinámicos pueden desactivar el estado excitado y, por tanto, influir en la vida media, estos eventos incluyen relajación del solvente, interacciones con residuos vecinos y extinción por agentes exógenos. En consecuencia, el tiempo de vida de la fluorescencia de un fluoróforo depende en gran medida de su entorno local y puede variar desde unos pocos picosegundos hasta decenas de nanosegundos [204].

4.4.2. Nanomateriales $CoO_x/C - P$ y $MnO_x/C - P$

4.4.2.1. Espectroscopía infrarroja

En la Figura 4.33 se presentan los espectros infrarrojos de las muestras obtenidas utilizando la suspensión coloidal de peróxido de hidrógeno, $CoO_x/C - P$ y $MnO_x/C - P$. De igual manera se incluyen los espectros de infrarrojo de la suspensión coloidal de peróxido de hidrógeno antes y después de su deshidratación y redispersión en agua desionizada, $BC - H_2O_2$ y $BC - H_2O_2 (R)$, respectivamente. Podemos apreciar algunos cambios en los espectros del material después de su deshidratación y redispersión; los cambios más notables son la disminución de las señales en 1705 y 1220 cm^{-1} asociadas a las vibraciones de estiramiento de los enlaces $C = O$ y $C - O$, respectivamente. Así como un aumento en la señal en 1074 cm^{-1} relacionada con el estiramiento asimétrico de $C - O - C$.

Para el caso de los nanomateriales es posible observar una banda ancha alrededor de 3260 cm^{-1} la cual es debida a la vibración de estiramiento de los grupos hidroxilo. La señal en 1595 cm^{-1} atribuida al estiramiento asimétrico de los enlaces $C = C$ sufre un ligero desplazamiento hacia 1572 cm^{-1} después del proceso de ablación. Adicionalmente, vemos que la señal en 1705 cm^{-1} asociada a las vibraciones de los enlaces $C = O$

desaparece completamente después de la ablación, lo cual estaría relacionado con la reducción del material. Además, podemos ver bandas en 1373 , 1010 y 1033 cm^{-1} asociadas a las vibraciones de los enlaces $C - H$, y al estiramiento de los enlaces $C - O$, respectivamente. De igual manera que el caso anterior donde se ocupó la suspensión coloidal de tolueno no es posible observar señales asociadas a enlaces con Co y Mn , ya que las señales características de los enlaces de óxidos metálicos son visibles por debajo de los 600 cm^{-1} .

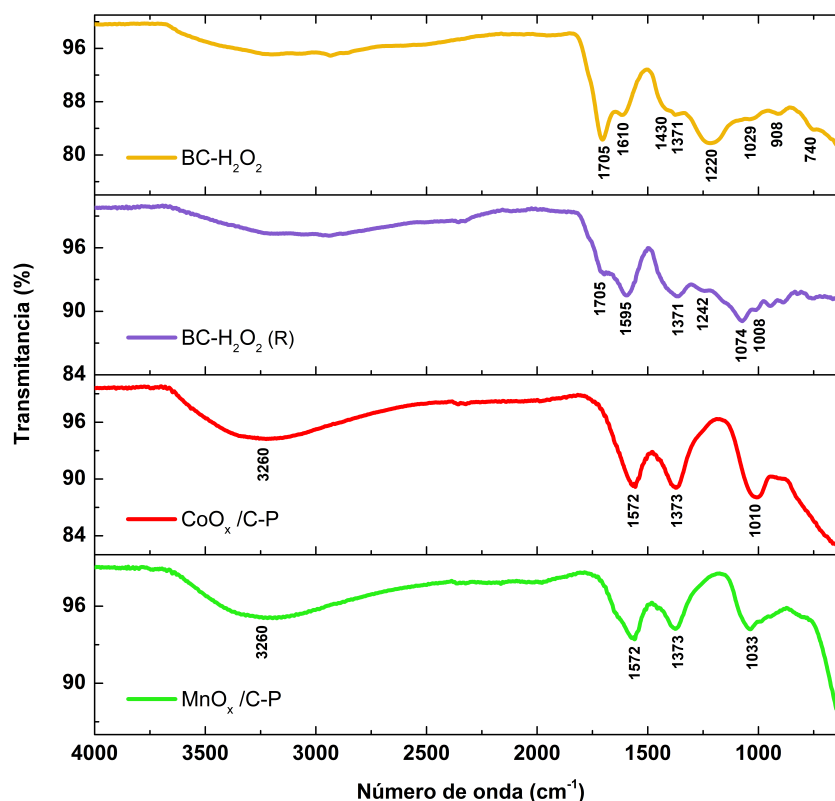


Figura 4.33: Espectros infrarrojo de las muestras obtenidas utilizando la suspensión coloidal de peróxido de hidrógeno.

4.4.2.2. Espectroscopía Raman

En la Figura 4.34 se muestran los espectros Raman de los nanomateriales obtenidos utilizando la suspensión coloidal de peróxido de hidrógeno ($CoO_x/C - P$ y $MnO_x/C - P$), los cuales fueron adquiridos utilizando un láser verde de 532 nm , además de una lente objetivo de $100X$ para enfocar el haz láser sobre la muestra. Cuando se utiliza una potencia del láser de 0.25 mW podemos observar para ambas muestras las bandas D y G del carbono, adicionalmente se pueden observar unas bandas por debajo de los 1000 cm^{-1} para la muestra de manganeso. Cuando la potencia del haz láser se incrementa a 2.5 mW se pueden observar las bandas del carbono, sin embargo, podemos observar un cambio notable en la región de los 200 a los 1000 cm^{-1} donde ahora si es posible observar señales Raman para ambas muestras.

En la Figura 4.34a se presenta el espectro Raman para la muestra obtenida con el blanco de cobalto y la suspensión coloidal de peróxido de hidrógeno ($CoO_x/C - P$). Se puede ver la banda D a 1366 cm^{-1} y la banda G a 1573 cm^{-1} confirmando la presencia del material de carbono utilizado durante la síntesis. Adicionalmente, tenemos bandas a $478, 517$ y 680 cm^{-1} las cuales corresponden a la fase Co_3O_4 del óxido de cobalto. Sin embargo, bandas a $479, 425$ y 681 cm^{-1} también han sido reportadas para la fase CoO [205], se han observado una variedad de espectros Raman para CoO , dicha variación en los espectros Raman se debe a la modificación gradual de la estructura de CoO por la intensidad del láser de excitación del espectrómetro Raman, aunque, esta fase se caracteriza por una intensa banda alrededor de los 540 cm^{-1} .

En la Figura 4.34b se presenta el espectro Raman para la muestra obtenida con el blanco de manganeso y la suspensión coloidal de peróxido de hidrógeno ($MnO_x/C - P$). Podemos observar la banda D a 1361 cm^{-1} y la banda G a 1574 cm^{-1} confirmando la presencia de carbono. Además, se tienen dos bandas más a 520 y 652 cm^{-1} , la fase MnO del óxido de manganeso presenta señales a $250, 531, 591$ y 654 cm^{-1} [143], sin embargo, la señal a 654 cm^{-1} que a menudo se asigna con la fase manganosita (MnO), probablemente se deba a la conversión en hausmannita (Mn_3O_4), que puede ocurrir a bajas potencias y tiempos cortos de exposición [206]. Por lo tanto, la banda a 520 cm^{-1} la podemos asignar con la fase MnO , mientras que la banda a 652 cm^{-1} correspondería a la fase Mn_3O_4 .

Algunos autores han reportado cambios de fase en óxidos de cobalto [141, 207] y manganeso [208, 209] debidos al aumento de temperatura durante los análisis Raman. El aumento de temperatura se ve afectado por la potencia láser, la superficie estimulada, el tiempo de exposición, la longitud de onda de la radiación láser y la conductividad térmica o eléctrica de la muestra. Ese aumento de temperatura local puede originar cristalización o transformación estructural [210].

Como se mencionó anteriormente la relación entre las intensidades de las bandas D y G (I_D/I_G) se relaciona con el grado de desorden estructural, cuanto mayor es el valor de I_D/I_G más defectos estructurales contiene la muestra y menor es el grado de ordenamiento. Para la muestra obtenida con el blanco de cobalto ($CoO_x/C - P$) tenemos $I_D/I_G = 0.90$, mientras que para la muestra obtenida con el blanco de manganeso ($MnO_x/C - P$) tenemos $I_D/I_G = 0.79$, siendo esta relación ligeramente más pequeña que para el material obtenido con el blanco de cobalto, lo cual indicaría un grado de desorden estructural menor.

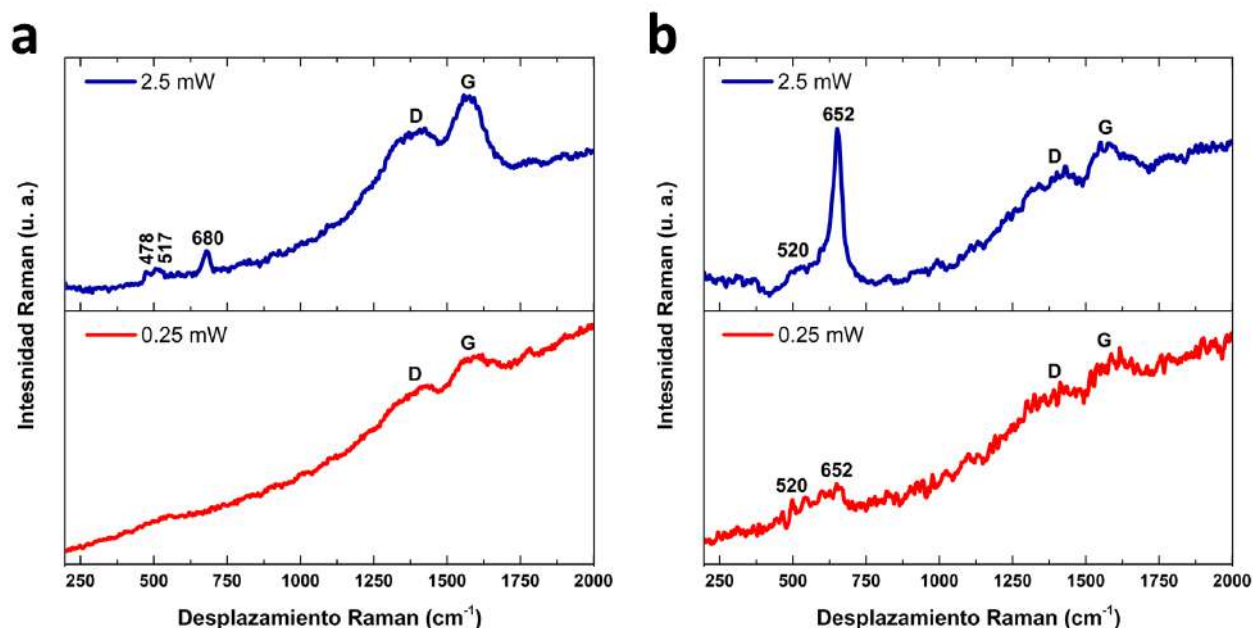


Figura 4.34: Espectros Raman de las muestras obtenidas utilizando a) el blanco de cobalto, b) el blanco de manganeso y la suspensión coloidal de peróxido de hidrógeno.

4.4.2.3. Microscopía electrónica de transmisión

En la Figura 4.35a se presenta una imagen de bajo aumento de las nanoestructuras obtenidas utilizando el blanco de cobalto y la suspensión coloidal de peróxido de hidrógeno ($CoO_x/C - P$). En ella es posible observar partículas esféricas dentro de una matriz de carbono. El histograma de tamaños, Figura 4.35b, indica que las partículas tienen un tamaño promedio de 8.66 nm. En la Figura 4.35c se presenta una imagen de alta resolución (HRTEM) de las nanopartículas obtenidas, en ella es posible ver los planos que componen la estructura cristalina de las nanopartículas como el plano (100) con una distancia interplanar de 0.21 nm correspondiente carbono gráfico. El análisis de difracción de electrones de área selecta (SAED) revela la formación de un patrón de anillos (Figura 4.35d), que nos indica que la muestra obtenida es policristalina, debido a los planos (220) y (622) que pertenecen a la fase Co_3O_4 , además podemos observar un anillo que puede ser asignado al plano (100) de carbono gráfico o al plano (200) de la fase CoO del óxido de cobalto, de acuerdo con la información de las tarjetas PDF-01-074-1657, PDF-01-074-2392 y PDF-00-008-0415.

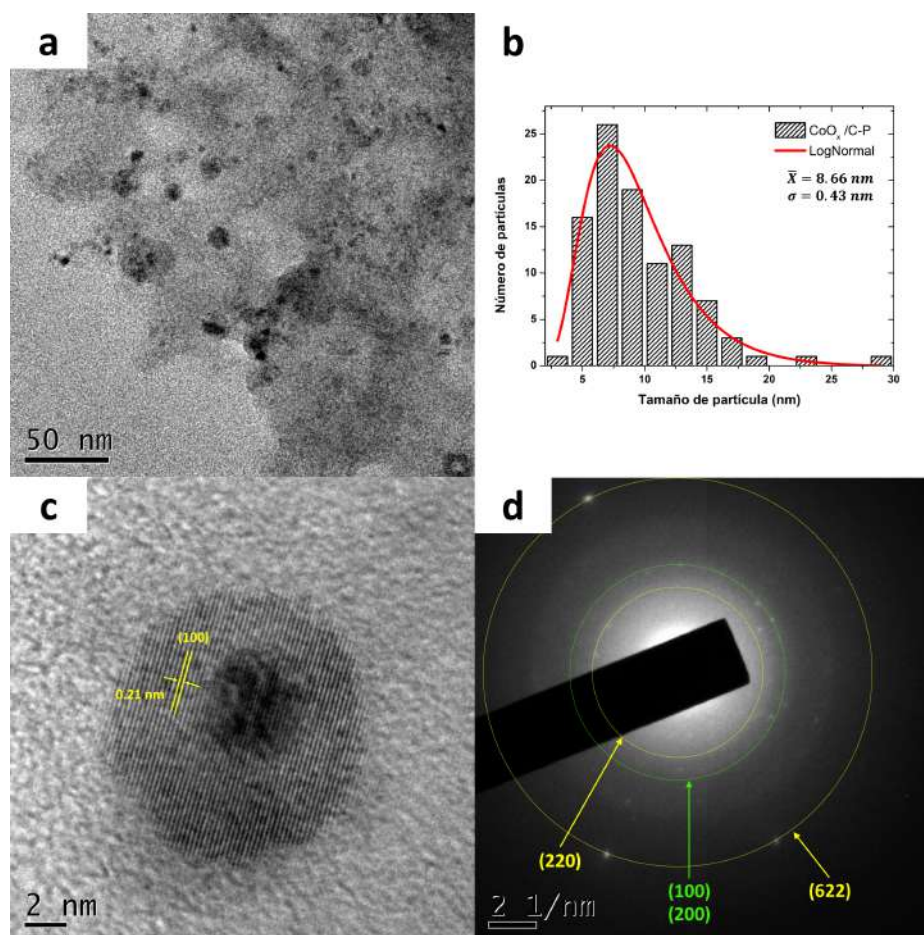


Figura 4.35: a) Imagen TEM de bajo aumento, b) histograma de la distribución de tamaños, c) imagen de alta resolución y d) patrón de difracción de electrones de las nanopartículas obtenidas utilizando el blanco de cobalto y la suspensión coloidal de peróxido de hidrógeno ($CoO_x/C - P$).

En la Figura 4.36a se presenta una imagen de bajo aumento de las nanopartículas obtenidas utilizando el blanco de manganeso y la suspensión coloidal de peróxido de hidrógeno ($MnO_x/C - P$). Se pueden observar partículas esféricas dentro de un matriz de carbono. El análisis de distribución de tamaños, Figura 4.36b, indica que las partículas tienen un diámetro promedio de 15.58 nm. En la Figura 4.36c se presenta una imagen HRTEM de las nanopartículas obtenidas, en ella es posible ver los planos que componen la estructura cristalina de las nanopartículas como el plano (103) con una distancia interplanar de 0.27 nm correspondiente a Mn_3O_4 . El análisis SAED revela la formación de un patrón de anillos (Figura 4.36d), que nos indica que la muestra obtenida es policristalina, debido a los planos (103), (211), (312) y (314), que pertenecen a la fase Mn_3O_4 , de acuerdo con los valores encontrados en la tarjeta PDF-00-001-1127.

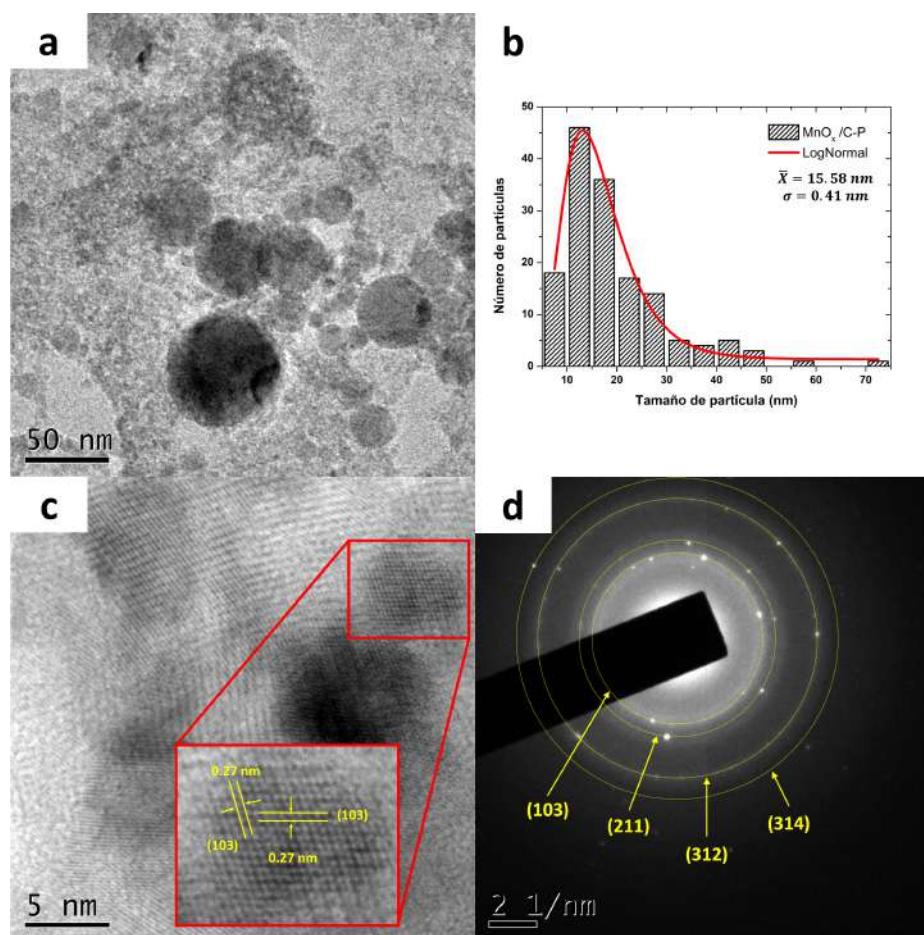


Figura 4.36: a) Imagen TEM de bajo aumento, b) histograma de la distribución de tamaños, c) imagen de alta resolución y d) patrón de difracción de electrones de las nanopartículas obtenidas utilizando el blanco de manganeso y la suspensión coloidal de peróxido de hidrógeno ($MnO_x/C - P$).

De los resultados obtenidos por microscopía electrónica de transmisión para la muestra de manganeso ($MnO_x/C - P$), es posible observar solo la presencia de la fase Mn_3O_4 , sin embargo, los resultados obtenidos por espectroscopía Raman sugieren que es posible también tener la presencia de la fase MnO . No obstante, es importante recordar que la espectroscopía Raman es un análisis volumétrico, en tanto que la microscopía electrónica de transmisión es un análisis más puntual. Desde luego es necesario realizar análisis complementarios a ambas muestras que nos permitan determinar si es posible tener alguna otra fase de los óxidos de cobalto y manganeso.

P. Nancy *et al.* [211] reportan la decoración de óxido de grafeno con nanopartículas de oro por ablación láser de una lámina delgada de oro inmersa en una suspensión acuosa de óxido de grafeno, empleando un láser de ns a una longitud de onda de 532 nm, las nanopartículas de Au poseen un diámetro medio de 30 nm y están inmovilizadas en las hojas de óxido de grafeno. De igual manera R. Torres-Mendieta *et al.* [212] reportan la decoración de óxido de grafeno con nanopartículas de oro mediante la irradiación con láser de un blanco de oro en una suspensión de óxido de grafeno como medio líquido. Las nanopartículas esféricas de oro con un tamaño promedio de 3 nm son ancladas e inmovilizadas en la superficie del óxido grafeno.

Sin embargo, los resultados obtenidos mediante DRX y XPS siguieron que se produce una ligera reducción del óxido de grafeno después de la irradiación con láser. La posibilidad de producir partículas directamente en un medio líquido lleno de láminas de óxido de grafeno implica que el campo electromagnético del haz láser promueva un proceso reactivo que pueda influir en el grado de reducción del óxido de grafeno, de manera que la radiación láser elimine los grupos funcionales de oxígeno de las láminas de óxido de grafeno manteniendo la separación entre las capas [211, 212].

El proceso de formación puede ser descrito de la siguiente manera, los pulsos del láser llegan al blanco, transfiriendo su energía y provocando un incremento de la temperatura en su superficie, lo que ocasiona una rápida evaporación del material y la formación de una pluma de plasma compuesta por electrones, iones y átomos del material del blanco metálico. Además, durante el proceso de ablación parte de la energía del haz láser puede ser absorbida por el agua presente en el medio líquido produciendo una gran cantidad de especies oxidantes. El material expulsado del blanco interactuará con las especies oxidantes para formar las distintas fases de los óxidos metálicos, comenzando posteriormente el proceso de nucleación y crecimiento de las partículas, que quedaran atrapadas en las nanohojas de óxido de grafeno, inmovilizándolas. Así mismo, las nanohojas de óxido de grafeno pueden absorber una porción de la energía del haz láser, lo que puede provocar su deformación y la eliminación de algunos de los grupos funcionales de oxígeno, ocasionando su reducción. La presencia de las nanohojas de óxido de grafeno puede actuar como un filtro que impide que toda la energía de los pulsos láser sea transferida al blanco metálico, afectando la fase final de los productos obtenidos y provocando una mezcla de fases, esto ocurre a pesar de que los experimentos de ablación se realizaron a un tiempo de 30 minutos, lo que permitiría obtener una única fase de los óxidos metálicos, tal como sucede en la ablación láser en agua (Sección 4.1). Como se menciona previamente, la energía proporcionada al blanco por los pulsos láser no será suficiente para formar una única fase de los óxidos metálicos, o la inmovilización por parte de las nanohojas de óxido de grafeno impedirá la completa formación de las fases Co_3O_4 y Mn_3O_4 .

4.4.2.4. Propiedades ópticas

Como se mencionó con anterioridad las suspensiones coloidales fueron diluidas para la medición de sus propiedades ópticas, para ello 3 ml de la suspensión coloidal se agregaron a 4 ml de agua desionizada. En la Figura 4.37a se observan los espectros de absorción de las dos muestras obtenidas, $CoO_x/C - P$ y $MnO_x/C - P$, utilizando la suspensión coloidal de peróxido de hidrógeno ($BC - H_2O_2 (R)$) como medio líquido. El espectro de absorción de $BC - H_2O_2 (R)$ también se incluye en la imagen a manera de referencia. Podemos observar que para el caso de la suspensión coloidal de manganeso ($MnO_x/C - P$), se registró la saturación del detector del equipo a pesar de haber realizado la dilución, mientras que para el caso de la suspensión coloidal de cobalto ($CoO_x/C - P$) al igual que la suspensión coloidal de peróxido de hidrógeno ($BC - H_2O_2 (R)$), se puede observar que presentan una banda de absorción alrededor de los 206 nm. Como se mencionó anteriormente, los materiales de carbono generalmente exhiben una banda de absorción en el rango de 180 a 280 nm, correspondiente a la transición electrónica entre los estados $\pi \rightarrow \pi^*$ de los dominios sp^2 grafiticos.

En la Figura 4.37b se presentan los espectros de emisión obtenidos con una longitud de onda de excitación de 370 nm, se observa que la suspensión coloidal de nanoestructuras de carbono ($BC - H_2O_2 (R)$) que se ocupó como medio líquido es la que presenta la mayor emisión de fotoluminiscencia seguida de la suspensión coloidal de cobalto ($CoO_x/C - P$), mientras que la emisión de fotoluminiscencia para suspensión coloidal de manganeso ($MnO_x/C - P$) es prácticamente nula. De acuerdo con lo mostrado en los análisis de espectroscopía UV-Vis, la suspensión coloidal que presentaba la mayor concentración era la suspensión coloidal de manganeso, seguida de la de cobalto y finalmente la de nanoestructuras de carbono. Los resultados mostrados en la espectroscopía de fluorescencia parecieran contradecir lo esperado, que a concentraciones más altas la emisión de fotoluminiscencia fuera mayor, sin embargo, en la espectroscopía de fluorescencia, la intensidad de fluorescencia observada no es proporcional a la concentración del analito debido a la absorción de la radiación incidente y de emisión que atraviesa el analito hacia y desde la zona de observación, respectivamente, este fenómeno es conocido como efecto de filtro interno (IFE, por sus sigla en inglés) [213]. En el inserto de la gráfica se observa una fotografía de las suspensiones coloidales iluminadas con una lámpara UV ($\lambda = 370$ nm), donde se puede ver la trayectoria del haz de la lámpara en tonalidades verdes/azules para todos los casos, adicionalmente es posible notar como para el caso de la suspensión coloidal de manganeso ($MnO_x/C - P$) la trayectoria del haz de la lámpara no recorre la totalidad de la muestra debido a los efectos de absorción mencionados anteriormente.

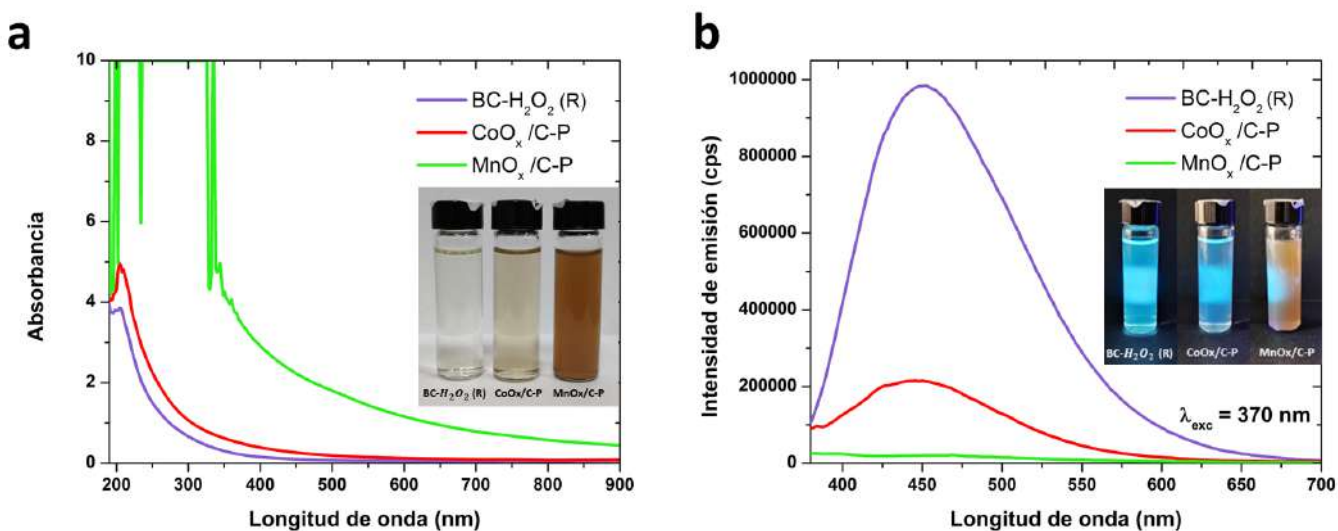


Figura 4.37: Espectros de a) absorción y b) emisión de las suspensiones coloidales obtenidas utilizando la suspensión coloidal de peróxido de hidrógeno.

Una de las maneras de tratar los IFE es la dilución de muestras a concentraciones lo suficientemente bajas de modo que la contribución de IFE sea insignificante, y la intensidad de fluorescencia se relacione linealmente con la concentración del analito. Para el caso de la suspensión coloidal de manganeso ($MnO_x/C - P$) se prepararon dos diluciones más, en la primera de ellas (Dilución 1) se agregaron 2 ml de la suspensión coloidal a 5 ml de agua desionizada, mientras que para la segunda (Dilución 2) se agregó 1 ml de la suspensión coloidal en 6 ml de agua desionizada. En la Figura 4.38a se presentan los espectros

de absorción de las dos diluciones preparadas, podemos ver que para el caso de la Dilución 1 aún se tiene saturación en el equipo, mientras que para la Dilución 2 se pierde la saturación y se puede observar la formación de una banda alrededor de los 200 nm asociada a la presencia del carbono en la suspensión.

En la Figura 4.38b se presentan los espectros de emisión de fotoluminiscencia de las diluciones preparadas, se puede observar un incremento en la intensidad de emisión conforme se diluye la muestra, sin embargo, no es posible observar la formación de una banda de emisión definida como en el caso de la suspensión coloidal de cobalto. En el inserto de la gráfica se presenta una fotografía de las suspensiones coloidales iluminadas con una lámpara UV ($\lambda = 370$ nm) donde podemos apreciar la trayectoria del haz de la lámpara en su totalidad después de realizar la segunda dilución.

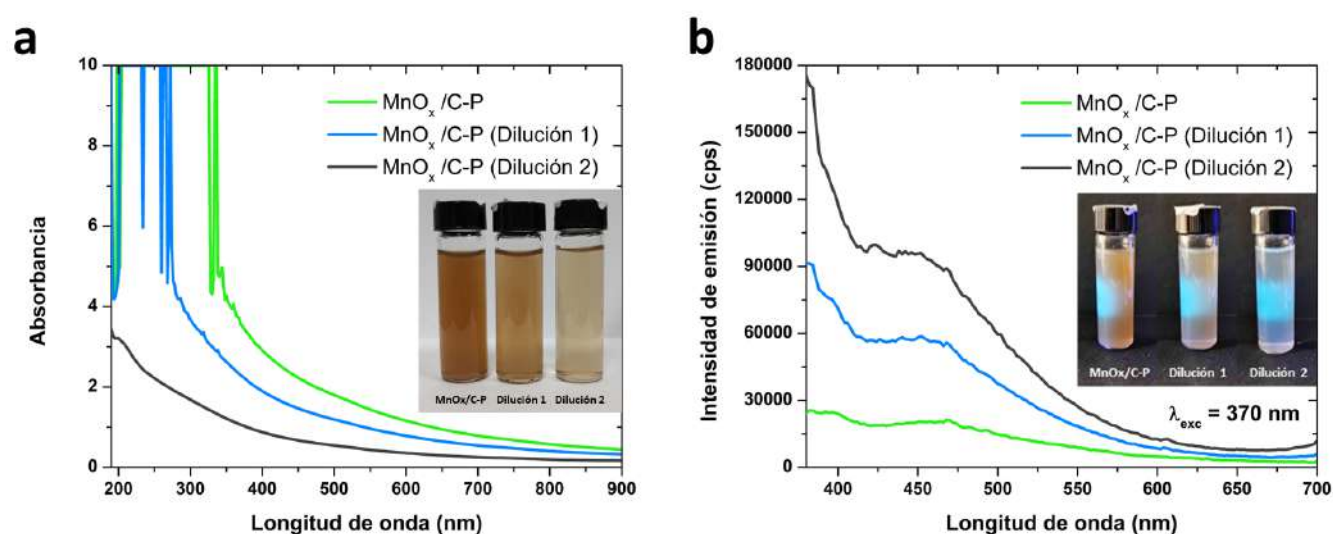


Figura 4.38: Espectros de a) absorción y b) emisión de las suspensiones coloidales de manganeso diluidas.

Se realizaron análisis a distintas longitudes de onda de excitación para la suspensión coloidal de cobalto ($CoO_x/C - P$) y la suspensión coloidal de manganeso diluida (Dilución 2). En la Figura 4.39 se observan los espectros de emisión obtenidos a las distintas longitudes de onda de excitación. Para la suspensión coloidal de cobalto (Figura 4.39a) se observa que la intensidad de emisión disminuye a medida que se incrementa la longitud de onda de excitación, además, para 470 y 490 nm de excitación la emisión es prácticamente nula. Así mismo, podemos ver que la posición de la banda de emisión se desplaza hacia longitudes de onda más grandes conforme aumentamos la longitud de onda de excitación, desde los 434 nm hacia los 512 nm. Para la suspensión coloidal de manganeso diluida (Figura 4.39b) solamente podemos observar bandas de emisión cuando se utilizan longitudes de onda de excitación de 350 y 370 nm, con posiciones en 434 y 450 nm, a longitudes de onda de excitación mayores la emisión de fotoluminiscencia prácticamente se pierde.

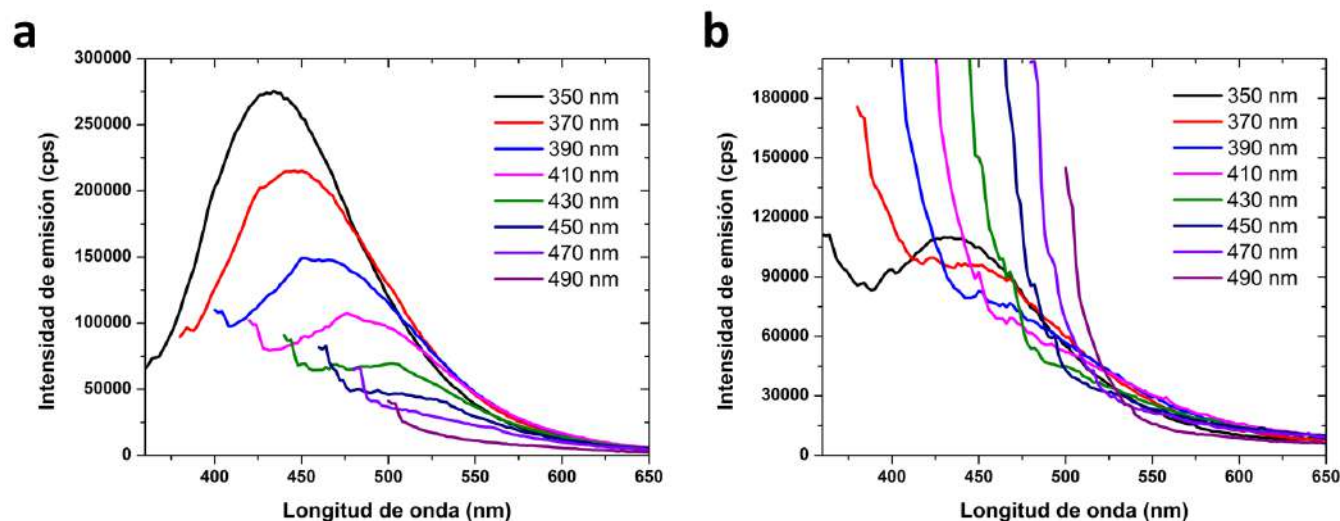


Figura 4.39: Espectros de emisión a diferentes longitudes de onda de excitación de las suspensiones coloidales obtenidas utilizando la suspensión coloidal de peróxido de hidrógeno, a) $CoO_x/C - P$ y b) $MnO_x/C - P$ (Dilución 2).

Como se mencionó anteriormente la intensidad de fluorescencia puede reducirse mediante una amplia variedad de procesos, los dos procesos de extinción más comunes son la extinción dinámica (colisiones) y extinción estática (formación de complejos). Además, se mencionó que existe una amplia variedad de sustancias que actúan como inhibidores de la fluorescencia como los iones metálicos que pueden disminuir la intensidad de fotoluminiscencia en nanomateriales de carbono. Por ejemplo, D. Y. Wang *et al.* [201] analizaron el efecto de iones metálicos en las propiedades fotoluminiscentes del óxido de grafeno, y encontrando que la extinción de la fotoluminiscencia en el óxido de grafeno se atribuyó principalmente a la creación de una nueva vía de transición, es decir, una transición no radiativa cuando los grupos funcionales de oxígeno en el óxido de grafeno se unieron con iones metálicos. Las nuevas vías no radiativas se crearon basándose en la transferencia de electrones de Dexter en la cual el electrón excitado del óxido de grafeno (donador) es transferido a los iones metálicos (aceptor) a través de los estados puente híbridos de los orbitales de óxido de grafeno y de iones metálicos. De manera general, cuando el óxido de grafeno es excitado, se produce una transición emisiva desde los estados de defecto inducidos por el trastorno dentro de la brecha $\pi-\pi^*$ hasta el estado fundamental. En cambio, cuando el óxido de grafeno interactúa con los iones metálicos, el electrón excitado del óxido de grafeno se transfiere de los estados defectuosos a los estados puente del óxido de grafeno y los iones metálicos mientras los iones metálicos estaban unidos con el óxido de grafeno. Como resultado, aumenta la probabilidad de una transición no radiativa y se reduce la posibilidad de la recombinación de los pares hueco-electrón (transición radiativa).

De los resultados obtenidos mediante espectroscopía infrarroja para los materiales generados después del proceso de ablación ($CoO_x/C - P$ y $MnO_x/C - P$) es posible observar la eliminación de la señal a 1705 cm^{-1} asociada a las vibraciones de los enlaces $C = O$ indicando que algunos de los grupos funcionales de oxígeno se eliminan parcialmente, provocando una ligera reducción del óxido de grafeno después de la irradiación

con láser. Adicionalmente, de los resultados obtenidos por microscopía electrónica de transmisión tenemos que para el caso del material de cobalto ($CoO_x/C - P$) las nanopartículas de CoO_x se encuentran inmersas en las nanohojas de carbono, mientras que para el material de manganeso ($MnO_x/C - P$) la estructura de las nanohojas de carbono parece deformada, teniendo en su lugar una matriz de carbono. Esta ligera reducción del material y deformación de las nanohojas de carbono podrían ser los responsables de la pérdida de fotoluminiscencia para $MnO_x/C - P$. En cambio, para $CoO_x/C - P$ la disminución en la intensidad de la emisión de fotoluminiscencia sería debida únicamente a la reducción del material de carbono. Además, durante el proceso de ablación la generación de material es más eficiente para el caso del manganeso que para el cobalto, de acuerdo con las imágenes mostradas en la Sección 3.3 de la síntesis del material y en los espectros de absorción, lo cual también puede influir en las propiedades fotoluminiscentes. Para el cobalto, al generarse poco material, pocas partículas son incorporadas a las nanohojas de óxido de grafeno, lo cual permite conservar la estructura del material y por tanto las propiedades fotoluminiscentes, mientras que para el caso del manganeso tenemos una gran generación de material, el cual cubre prácticamente la totalidad de las nanohojas de óxido de grafeno lo cual provoca la pérdida de las propiedades fotoluminiscentes, por lo que, solo las pequeñas zonas que no son cubiertas o destruidas son las responsables de la emisión. Sin embargo, como se mencionó anteriormente es necesario realizar análisis complementarios para poder explicar de mejor manera los mecanismos por los cuales la intensidad de fotoluminiscencia se ve afectada con la incorporación de las nanopartículas de MO_x .

Capítulo 5

Conclusiones

Mediante la técnica de ablación láser de sólidos en líquidos fue posible obtener nanopartículas de óxidos de cobalto y manganeso en especial las fases Co_3O_4 y Mn_3O_4 , de una manera fácil y rápida, en comparación con la mayoría de los métodos químicos. Las nanopartículas de óxido de cobalto obtenidas tienen un diámetro promedio de 10.43 nm, mientras que las nanopartículas de óxido de manganeso tienen un diámetro promedio de 12.27 nm. Los análisis de difracción de electrones de área selecta revelan que las muestras obtenidas son policristalinas. Además, de los resultados obtenidos mediante difracción de Rayos X y espectroscopía Raman se observa que no hay presencia de señales pertenecientes a otras fases del óxido de cobalto o del óxido de manganeso, así como señales pertenecientes a cobalto o manganeso metálicos, por lo tanto, el proceso de ablación bajo las condiciones descritas en este trabajo produce únicamente las fases Co_3O_4 y Mn_3O_4 .

En la síntesis del biocarbón de café se encontró que el aumento de la temperatura afecta negativamente al rendimiento del biocarbón obtenido, ya que el aumento de la temperatura permite el craqueo térmico de los materiales de hidrocarburos pesados, lo que lleva al aumento de líquido y gas y a la disminución del rendimiento del biocarbón. A altas temperaturas, el biocarbón formado durante la reacción de pirólisis primaria sufre las reacciones secundarias y aumenta los productos líquidos y gaseosos a costa del carbón sólido. Adicionalmente, se observa un incremento en el contenido de carbono, así como un decremento en la cantidad de oxígeno con el aumento de la temperatura, esto debido al desprendimiento de grupos funcionales que contienen oxígeno e hidrógeno. Por lo tanto, un aumento en la temperatura de reacción conduce a un aumento en el contenido de carbono, lo que resulta en un menor contenido de hidrógeno y oxígeno. Así mismo, los resultados de espectroscopía Raman muestran que el grado de desorden estructural tiende a disminuir con el incremento de la temperatura de tratamiento, ya que, con el incremento de la temperatura de pirólisis, la fase cristalina del biocarbón aumenta de tamaño y toda la estructura se vuelve más ordenada.

Durante la síntesis de las suspensiones coloidales de nanoestructuras de carbono es posible cambiar la emisión de fotoluminiscencia variando el medio líquido durante el tratamiento con ultrasonido del biocarbón de café, lo cual está relacionado con los grupos funcionales introducidos en el material, así como con el tipo de nanoestructura obtenida. Para el biocarbón tratado en C_7H_8 se obtuvieron nanopartículas esféricas con un tamaño promedio de 8.72 nm y de acuerdo con los análisis de espectroscopía infrarroja el cambio más notable fue el incremento de señales asociadas a enlaces $C-H$, mientras que para el biocarbón tratado en H_2O_2 se obtuvieron nanoestructuras similares al óxido de grafeno, esto conforme a los análisis

de espectroscopía infrarroja donde se observan señales correspondientes a grupos funcionales que contienen oxígeno y los análisis de microscopía electrónica de transmisión donde se ve la formación de nanohojas con tamaños del orden de cientos de nanómetros. Finalmente, para el biocarbón tratado en $NaClO$ se obtuvieron tanto nanopartículas esféricas con un tamaño promedio de 4.39 nm, así como nanoestructuras 2D en forma de nanohojas, además, los análisis de espectroscopía infrarroja muestran señales asociadas a enlaces $C - Cl$ confirmando la incorporación de átomos de cloro en la estructura del material.

Para los nanomateriales $M - MO_x/C$ se observó que los parámetros de ablación, como el blanco y el medio líquido, utilizados durante el proceso de síntesis son importantes para la obtención de los productos finales, ya que los resultados obtenidos son muy diferentes al cambiar el medio líquido y el blanco de ablación. El solvente utilizado durante la síntesis de materiales por ablación láser influye en la composición y estructura de los productos finales. Por ejemplo, cuando se utilizó la suspensión coloidal de tolueno ($BC - C_7H_8 (D)$) como medio líquido fue posible obtener dos tipos de nanomateriales, nanopartículas de tipo núcleo-coraza y nanopartículas esféricas embebidas en una matriz de carbono. Los resultados obtenidos mediante espectroscopía Raman y microscopía electrónica de transmisión indican que se han obtenido óxidos de cobalto y manganeso, y en algunos casos nanopartículas de cobalto y manganeso metálico. Mientras que cuando se utilizó la suspensión coloidal de peróxido de hidrógeno ($BC - H_2O_2 (R)$), fue posible obtener nanopartículas de CoO_x y MnO_x sobre las estructuras 2D del carbono presente en el medio líquido, esto de acuerdo con los resultados de espectroscopía Raman y microscopía electrónica de transmisión. Sin embargo, es necesario de análisis complementarios, como difracción de rayos X, que nos permitan determinar de mejor manera el tipo de nanopartículas que se obtienen del proceso de ablación en cada uno de los medios líquidos empleados. Así mismo, el refinamiento Rietveld es una herramienta analítica que permite identificar y cuantificar las fases cristalográficas presentes en una muestra, también aportan información cuantitativa referente al porcentaje en peso de las fases presentes. Por lo que, esta metodología nos permitiría determinar la proporción de nanopartículas metálicas y nanopartículas de los distintos óxidos metálicos en cada una de las muestras obtenidas.

Adicionalmente, la interacción del haz láser con las nanoestructuras de carbono presentes en el medio líquido puede provocar cambios en su morfología, lo cual puede afectar sus propiedades fotoluminiscentes. Esto se puede evidenciar en los experimentos de ablación utilizando la suspensión coloidal de peróxido de hidrógeno ($BC - C_7H_8 (D)$), donde las nanohojas de óxido de grafeno pueden absorber una porción de la energía del haz láser, lo que puede provocar su deformación y la eliminación de algunos de los grupos funcionales de oxígeno, ocasionando su reducción. Afectando las propiedades fotoluminiscentes de los nanomateriales obtenidos. Además, se encontró que la intensidad de fotoluminiscencia disminuye con la incorporación de nanopartículas de $M - MO_x$, lo que es más evidente en la suspensión coloidal de $MnO_x/C - P$. La disminución de fotoluminiscencia puede ser atribuida a varios factores como reacciones en estado excitado, reordenamientos moleculares, transferencia de energía, la atenuación de la luz incidente por el fluoróforo u otras especies absorbentes, las densidades ópticas elevadas o turbidez. No obstante, es necesario el uso de técnicas complementarias que nos faciliten determinar con mayor precisión los mecanismos que influyen en la disminución de la fotoluminiscencia cuando se incorporan las nanopartículas de $M - MO_x$.

Por ejemplo, la espectroscopía de fluorescencia de tiempos resueltos facilita la estimación de la vida media de la fluorescencia de un fluoróforo, que representa el tiempo medio en el que una molécula permanece en el estado excitado singlete. Por lo tanto, permite identificar los sucesos que pueden desactivar el estado excitado, como la relajación del solvente, interacciones con residuos vecinos y extinción por agentes exógenos, entre otros factores.

Perspectivas

Durante la síntesis de las suspensiones de óxidos metálicos mediante la técnica de ablación láser de sólidos en líquidos, se establecieron parámetros de síntesis que nos permitieron obtener las fases Co_3O_4 y Mn_3O_4 del óxido de cobalto y manganeso, respectivamente. Sin embargo, la variación de los parámetros de síntesis podría conducir a la síntesis de otras fases de los óxidos metálicos, como lo demuestra el trabajo realizado con anterioridad dentro del grupo de trabajo, en el cual durante la síntesis de óxidos de manganeso mediante la técnica de ablación láser de sólidos en líquidos se varió el tiempo de ablación dando como resultado que para tiempos de ablación de 1, 5 y 10 min se tienen una mezcla de fases (MnO y Mn_3O_4), mientras que para tiempos más largos de 15, 20, 25 y 30 min se obtienen exclusivamente la fase Mn_3O_4 . Es por ello que es importante investigar algunos otros parámetros de síntesis como tiempo o medio líquido para poder obtener algunos otros materiales.

Como se mencionó anteriormente, el biocarbón es un material rico en carbono producido a partir de materia prima orgánica bajo cierta combustión térmica, en este trabajo se utilizaron los desechos de café como material de partida para la síntesis de biocarbón, sin embargo, sería necesario evaluar otras fuentes de materia orgánica que puedan servir para este fin.

Para la síntesis de suspensiones coloidales de nanoestructuras de carbono se emplearon tres medios líquidos, tolueno, peróxido de hidrógeno e hipoclorito de sodio, obteniendo con esto nanopartículas esféricas y nanohojas, una variación en el medio líquido o en la fuente de carbono podría conducir a la formación de otros tipos de estructuras y materiales con propiedades fotoluminiscentes muy diferentes a las encontradas en este trabajo.

Para los nanomateriales $M - MO_x/C$ sería de suma importancia el estudio de sus propiedades eléctricas y magnéticas, lo cual abriría la posibilidad de su uso en diversas aplicaciones, en especial en el área de almacenamiento de energía. Adicionalmente, variaciones en los parámetros de síntesis como tiempos de ablación o la concentración de nanoestructuras de carbono presentes en el medio líquido pueden ser evaluados, ya que estos podrían llevar a la formación de otro tipo de materiales con propiedades fotoluminiscentes diferentes a las encontradas.

Bibliografía

- [1] M. Faustini, L. Nicole, E. Ruiz-Hitzky, y C. Sanchez, “History of organic–inorganic hybrid materials: prehistory, art, science, and advanced applications,” *Advanced Functional Materials*, vol. 28, no. 27, p. 1704158, 2018.
- [2] G. Sandri, M. C. Bonferoni, S. Rossi, F. Ferrari, C. Aguzzi, C. Viseras, y C. Caramella, “Clay minerals for tissue regeneration, repair, and engineering,” en *Wound Healing Biomaterials*, vol. 2, pp. 385–402, Elsevier, 2016.
- [3] G. Kickelbick, “Introduction to hybrid materials,” en *Hybrid Materials. Synthesis, Characterization, and Applications* (G. Kickelbick, ed.), pp. 1–48, Wiley-VCH Weinheim, 2007.
- [4] G. Kickelbick, “Hybrid materials – past, present and future,” *Hybrid Materials*, vol. 1, no. 39–51, 2014.
- [5] G. Salas-Banuet y J. Ramírez-Vieyra, “Iónico, covalente y metálico,” *Educación química*, vol. 21, no. 2, pp. 118–125, 2010.
- [6] N. B. Singh y S. Agrawal, “Science of advanced materials,” *JSM Chemistry*, vol. 1, no. 1, p. 1003, 2013.
- [7] D. K. Mishra, K. S. Yadav, B. Prabhakar, y R. Gaud, “Nanocomposite for cancer targeted drug delivery,” en *Applications of Nanocomposite Materials in Drug Delivery* (A. Inamuddin y A. Mohammad, eds.), pp. 323–337, Elsevier, 2018.
- [8] R. S. Devan, R. A. Patil, J. H. Lin, y Y. R. Ma, “One-dimensional metal-oxide nanostructures: Recent developments in synthesis, characterization, and applications,” *Advanced Functional Materials*, vol. 22, no. 16, pp. 3326–3370, 2012.
- [9] M. Fernandez-Garcia, A. Martinez-Arias, J. Hanson, y J. Rodriguez, “Nanostructured oxides in chemistry: characterization and properties,” *Chemical Reviews*, vol. 104, no. 9, pp. 4063–4104, 2004.
- [10] Z. Sun, T. Liao, y L. Kou, “Strategies for designing metal oxide nanostructures,” *Science China Materials*, vol. 60, no. 1, pp. 1–24, 2017.
- [11] D. G. Barceloux y D. Barceloux, “Cobalt,” *Journal of Toxicology: Clinical Toxicology*, vol. 37, no. 2, pp. 201–216, 1999.

- [12] S. Borghei y F. Bakhtiyari, “Study of the physical properties of cobalt/cobalt oxide particles synthesized by pulsed laser ablation in different liquid media,” *Acta Physica Polonica A*, vol. 131, no. 3, pp. 332–335, 2017.
- [13] S. Sasaki, K. Fujino, y Y. Takéuchi, “X-Ray determination of electron-density distributions in oxides, MgO, MnO, CoO, and NiO, and atomic scattering factors of their constituent atoms,” *Proceedings of the Japan Academy, Series B*, vol. 55, no. 2, pp. 43–48, 1979. (Importado de un archivo CIF, Crystallography Open Database, ID: 1533087).
- [14] W. L. Roth, “The magnetic structure of Co_3O_4 ,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 25, no. 1, pp. 1–10, 1964. (Importado de un archivo CIF, Crystallography Open Database, ID: 1538531).
- [15] M. Quirós, S. Gražulis, S. Girdzijauskaitė, A. Merkys, y A. Vaitkus, “Using smiles strings for the description of chemical connectivity in the crystallography open database,” *Journal of Cheminformatics*, vol. 10, no. 1, pp. 1–17, 2018.
- [16] A. Merkys, A. Vaitkus, J. Butkus, M. Okulič-Kazarinas, V. Kairys, y S. Gražulis, “COD:: CIF:: Parser: an error-correcting CIF parser for the Perl language,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 49, no. 1, pp. 292–301, 2016.
- [17] S. Gražulis, A. Merkys, A. Vaitkus, y M. Okulič-Kazarinas, “Computing stoichiometric molecular composition from crystal structures,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 48, no. 1, pp. 85–91, 2015.
- [18] S. Gražulis, A. Daškevič, A. Merkys, D. Chateigner, L. Lutterotti, M. Quiros, N. R. Serebryanaya, P. Moeck, R. T. Downs, y A. Le Bail, “Crystallography Open Database (COD): an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration,” *Nucleic Acids Research*, vol. 40, no. D1, pp. D420–D427, 2012.
- [19] S. Gražulis, D. Chateigner, R. T. Downs, A. Yokochi, M. Quirós, L. Lutterotti, E. Manakova, J. Butkus, P. Moeck, y A. Le Bail, “Crystallography open database – an open-access collection of crystal structures,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 42, no. 4, pp. 726–729, 2009.
- [20] R. T. Downs y M. Hall-Wallace, “The american mineralogist crystal structure database,” *American Mineralogist*, vol. 88, no. 1, pp. 247–250, 2003.
- [21] M. Ghosh, E. V. Sampathkumaran, y C. N. R. Rao, “Synthesis and magnetic properties of CoO nanoparticles,” *Chemistry of Materials*, vol. 17, no. 9, pp. 2348–2352, 2005.
- [22] D. C. Onwudiwe, M. P. Ravele, y E. E. Elemike, “Eco-friendly synthesis, structural properties and morphology of cobalt hydroxide and cobalt oxide nanoparticles using extract of litchi chinensis,” *Nano-Structures & Nano-Objects*, vol. 23, p. 100470, 2020.
- [23] J. Pal y P. Chauhan, “Study of physical properties of cobalt oxide (Co_3O_4) nanocrystals,” *Materials Characterization*, vol. 61, no. 5, pp. 575–579, 2010.

- [24] S. R. Gawali, A. C. Gandhi, S. S. Gaikwad, J. Pant, T. S. Chan, C. L. Cheng, Y. R. Ma, y S. Y. Wu, "Role of cobalt cations in short range antiferromagnetic Co_3O_4 nanoparticles: a thermal treatment approach to affecting phonon and magnetic properties," *Scientific Reports*, vol. 8, no. 1, p. 249, 2018.
- [25] S. Iravani y R. S. Varma, "Sustainable synthesis of cobalt and cobalt oxide nanoparticles and their catalytic and biomedical applications," *Green Chemistry*, vol. 22, no. 9, pp. 2643–2661, 2020.
- [26] A. S. Adekunle, J. A. O. Oyekunle, L. M. Durosinmi, O. S. Oluwafemi, D. S. Olayanju, A. S. Akinola, O. R. Obisesan, O. F. Akinyele, y T. A. Ajayeoba, "Potential of cobalt and cobalt oxide nanoparticles as nanocatalyst towards dyes degradation in wastewater," *Nano-Structures & Nano-Objects*, vol. 21, p. 100405, 2020.
- [27] D. Wu, Y. Ouyang, W. Zhang, Z. Chen, Z. Li, S. Wang, F. Wang, H. Li, y L. Y. Zhang, "Hollow cobalt oxide nanoparticles embedded porous reduced graphene oxide anode for high performance lithium ion batteries," *Applied Surface Science*, vol. 508, p. 145311, 2020.
- [28] J. Deng, L. Kang, G. Bai, Y. Li, P. Li, X. Liu, Y. Yang, F. Gao, y W. Liang, "Solution combustion synthesis of cobalt oxides (Co_3O_4 and Co_3O_4/CoO) nanoparticles as supercapacitor electrode materials," *Electrochimica Acta*, vol. 132, pp. 127–135, 2014.
- [29] S. M. Ansari, R. D. Bhor, K. R. Pai, D. Sen, S. Mazumder, K. Ghosh, Y. D. Kolekar, y C. Ramana, "Cobalt nanoparticles for biomedical applications: Facile synthesis, physiochemical characterization, cytotoxicity behavior and biocompatibility," *Applied Surface Science*, vol. 414, pp. 171–187, 2017.
- [30] M. Hafeez, R. Shaheen, B. Akram, S. Haq, S. Mahsud, S. Ali, y R. T. Khan, "Green synthesis of cobalt oxide nanoparticles for potential biological applications," *Materials Research Express*, vol. 7, no. 2, p. 025019, 2020.
- [31] J. Ma, S. Zhang, W. Liu, y Y. Zhao, "Facile preparation of Co_3O_4 nanocrystals via a solvothermal process directly from common Co_2O_3 powder," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 490, no. 1-2, pp. 647–651, 2010.
- [32] F. Gong, D. Xia, M. Li, Q. Zhou, D. Wang, P. Zhang, y Y. Zhang, "Direct thermal pyrolysis enabling the use of cobalt oxides nanoparticles from commercial acetates as high-capacity anodes for lithium-ion batteries," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 59, no. 30, pp. 13564–13571, 2020.
- [33] T. Tsuji, T. Hamagami, T. Kawamura, J. Yamaki, y M. Tsuji, "Laser ablation of cobalt and cobalt oxides in liquids: influence of solvent on composition of prepared nanoparticles," *Applied Surface Science*, vol. 243, no. 1-4, pp. 214–219, 2005.
- [34] J. D. Blakemore, H. B. Gray, J. R. Winkler, y A. M. Muller, " Co_3O_4 nanoparticle water-oxidation catalysts made by pulsed-laser ablation in liquids," *ACS Catalysis*, vol. 3, no. 11, pp. 2497–2500, 2013.
- [35] Y. Zhou, C. K. Dong, L. L. Han, J. Yang, y X. W. Du, "Top-down preparation of active cobalt oxide catalyst," *ACS Catalysis*, vol. 6, no. 10, pp. 6699–6703, 2016.

- [36] H. Wan, Y. Liu, H. Zhang, W. Zhang, N. Jiang, Z. Wang, S. Luo, H. Arandiyán, H. Liu, y H. Sun, “Improved lithium storage properties of Co_3O_4 nanoparticles via laser irradiation treatment,” *Electrochimica Acta*, vol. 281, pp. 31–38, 2018.
- [37] S. S. Kanakillam, B. Krishnan, D. Avellaneda, y S. Shaji, “Surfactant free stable cobalt oxide nanocolloid in water by pulsed laser fragmentation and its thin films for visible light photocatalysis,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 594, p. 124657, 2020.
- [38] A. Rousta, D. Dorránian, y M. Elahi, “Electrophoretic deposition of cobalt oxide nanoparticles on aluminium substrate,” *Surface Engineering*, vol. 36, no. 9, pp. 919–928, 2020.
- [39] E. N. Ghaem, D. Dorránian, y A. H. Sari, “Characterization of cobalt oxide nanoparticles produced by laser ablation method: Effects of laser fluence,” *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 115, p. 113670, 2020.
- [40] H. Kwong, M. Wong, C. W. Leung, Y. Wong, y K. Wong, “Formation of core/shell structured cobalt/carbon nanoparticles by pulsed laser ablation in toluene,” *Journal of Applied Physics*, vol. 108, no. 3, 2010.
- [41] H. Zhang, C. Liang, J. Liu, Z. Tian, y G. Shao, “The formation of onion-like carbon-encapsulated cobalt carbide core/shell nanoparticles by the laser ablation of metallic cobalt in acetone,” *Carbon*, vol. 55, pp. 108–115, 2013.
- [42] A. B. Santamaria y S. I. Sulsky, “Risk assessment of an essential element: manganese,” *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, vol. 73, no. 2, pp. 128–155, 2010.
- [43] J. Zhang, “Room-temperature compressibilities of MnO and CdO: further examination of the role of cation type in bulk modulus systematics,” *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 26, pp. 644–648, 1999. (Importado de un archivo CIF, Crystallography Open Database, ID: 9006660).
- [44] V. Baron, J. Gutzmer, H. Rundlöf, y R. Tellgren, “The influence of iron substitution in the magnetic properties of hausmannite, $Mn^{2+}(Fe, Mn)_2^+O_4$,” *American Mineralogist*, vol. 83, no. 7-8, pp. 786–793, 1998. (Importado de un archivo CIF, Crystallography Open Database, ID: 1514121).
- [45] D. Chen, B. Yang, Y. Jiang, y Y. Zhang, “Synthesis of Mn_3O_4 nanoparticles for catalytic application via ultrasound-assisted ball milling,” *ChemistrySelect*, vol. 3, no. 14, pp. 3904–3908, 2018.
- [46] X. Zhang, Z. Xing, L. Wang, Y. Zhu, Q. Li, J. Liang, Y. Yu, T. Huang, K. Tang, Y. Qian, y X. Shen, “Synthesis of MnO@C core-shell nanoplates with controllable shell thickness and their electrochemical performance for lithium-ion batteries,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, no. 34, pp. 17864–17869, 2012.
- [47] L. Wang, L. Chen, Y. Li, H. Ji, y G. Yang, “Preparation of Mn_3O_4 nanoparticles at room condition for supercapacitor application,” *Powder Technology*, vol. 235, pp. 76–81, 2013.

- [48] X. Cai, Q. Zhu, Y. Zeng, Q. Zeng, X. Chen, y Y. Zhan, “Manganese oxide nanoparticles as MRI contrast agents in tumor multimodal imaging and therapy,” *International Journal of Nanomedicine*, pp. 8321–8344, 2019.
- [49] B. K. Pandey, A. K. Shahi, y R. Gopal, “Synthesis, optical properties and growth mechanism of MnO nano structures,” *Applied Surface Science*, vol. 283, pp. 430–437, 2013.
- [50] R. Ganeev, A. Zakirov, G. Boltaev, R. Tugushev, T. Usmanov, P. Khabibullaev, T. Kang, y A. Saidov, “Structural, optical, and nonlinear optical absorption/refraction studies of the manganese nanoparticles prepared by laser ablation in ethanol,” *Optical Materials*, vol. 33, no. 3, pp. 419–423, 2011.
- [51] H. Zhang, C. Liang, Z. Tian, G. Wang, y W. Cai, “Single phase Mn_3O_4 nanoparticles obtained by pulsed laser ablation in liquid and their application in rapid removal of trace pentachlorophenol,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 29, pp. 12524–12528, 2010.
- [52] N. Enríquez-Sánchez, A. R. Vilchis-Nestor, S. Camacho-López, M. A. Camacho-López, y M. Camacho-López, “Influence of ablation time on the formation of manganese oxides synthesized by laser ablation of solids in liquids,” *Optics & Laser Technology*, vol. 131, p. 106418, 2020.
- [53] S. I. Mussatto, E. M. S. Machado, S. Martins, y J. A. Teixeira, “Production, composition, and application of coffee and its industrial residues,” *Food and Bioprocess Technology*, vol. 4, pp. 661–672, 2011.
- [54] A. Kovalcik, S. Obruca, y I. Marova, “Valorization of spent coffee grounds: A review,” *Food and Bioproducts Processing*, vol. 110, pp. 104–119, 2018.
- [55] A. E. Atabani, S. M. Mercimek, S. Arvindnarayan, S. Shobana, G. Kumar, M. Cadir, y A. H. Al-Muhateb, “Valorization of spent coffee grounds recycling as a potential alternative fuel resource in turkey: An experimental study,” *Journal of the Air & Waste Management Association*, vol. 68, no. 3, pp. 196–214, 2018.
- [56] W. T. Tsai, S. C. Liu, y C. H. Hsieh, “Preparation and fuel properties of biochars from the pyrolysis of exhausted coffee residue,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 93, pp. 63–67, 2012.
- [57] J. Wang y S. Wang, “Preparation, modification and environmental application of biochar: A review,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 227, pp. 1002–1022, 2019.
- [58] K. Weber y P. Quicker, “Properties of biochar,” *Fuel*, vol. 217, pp. 240–261, 2018.
- [59] W. J. Liu, H. Jiang, y H. Q. Yu, “Development of biochar-based functional materials: toward a sustainable platform carbon material,” *Chemical Reviews*, vol. 115, no. 22, pp. 12251–12285, 2015.
- [60] A. Hirsch, “The era of carbon allotropes,” *Nature Materials*, vol. 9, no. 11, pp. 868–871, 2010.

- [61] Abid, P. Sehwat, S. Islam, P. Mishra, y S. Ahmad, “Reduced graphene oxide (rGO) based wideband optical sensor and the role of Temperature, Defect States and Quantum Efficiency,” *Scientific Reports*, vol. 8, no. 1, p. 3537, 2018.
- [62] M. Bacon, S. J. Bradley, y T. Nann, “Graphene quantum dots,” *Particle & Particle Systems Characterization*, vol. 31, no. 4, pp. 415–428, 2014.
- [63] B. Li, L. Zhou, D. Wu, H. Peng, K. Yan, Y. Zhou, y Z. Liu, “Photochemical chlorination of graphene,” *ACS Nano*, vol. 5, no. 7, pp. 5957–5961, 2011.
- [64] O. Kozak, M. Sudolska, G. Pramanik, P. Cigler, M. Otyepka, y R. Zboril, “Photoluminescent carbon nanostructures,” *Chemistry of Materials*, vol. 28, no. 12, pp. 4085–4128, 2016.
- [65] G. Yu, Y. Lu, J. Guo, M. Patel, A. Bafana, X. Wang, B. Qiu, C. Jeffryes, S. Wei, Z. Guo, y E. K. Wujcik, “Carbon nanotubes, graphene, and their derivatives for heavy metal removal,” *Advanced Composites and Hybrid Materials*, vol. 1, pp. 56–78, 2018.
- [66] F. Karlicky, K. Kumara Ramanatha Datta, M. Otyepka, y R. Zboril, “Halogenated graphenes: rapidly growing family of graphene derivatives,” *ACS Nano*, vol. 7, no. 8, pp. 6434–6464, 2013.
- [67] G. Eda, Y. Y. Lin, C. Mattevi, H. Yamaguchi, H. A. Chen, I. S. Chen, C. W. Chen, y M. Chhowalla, “Blue photoluminescence from chemically derived graphene oxide,” *Advanced Materials*, vol. 22, no. 4, pp. 505–509, 2010.
- [68] P. M. Gharat, J. M. Chethodil, A. P. Srivastava, P. Praseetha, H. Pal, y S. D. Choudhury, “An insight into the molecular and surface state photoluminescence of carbon dots revealed through solvent-induced modulations in their excitation wavelength dependent emission properties,” *Photochemical & Photobiological Sciences*, vol. 18, pp. 110–119, 2019.
- [69] G. Hong, S. Diao, A. L. Antaris, y H. Dai, “Carbon nanomaterials for biological imaging and nanomedicinal therapy,” *Chemical Reviews*, vol. 115, no. 19, pp. 10816–10906, 2015.
- [70] C. Zhou, S. Chen, J. Lou, J. Wang, Q. Yang, C. Liu, D. Huang, y T. Zhu, “Graphene’s cousin: the present and future of graphane,” *Nanoscale Research Letters*, vol. 9, pp. 1–9, 2014.
- [71] J. O. Sofo, A. S. Chaudhari, y G. D. Barber, “Graphane: A two-dimensional hydrocarbon,” *Physical Review B*, vol. 75, no. 15, p. 153401, 2007.
- [72] F. Buonocore, A. Capasso, M. Celino, N. Lisi, y O. Pulci, “Tuning the electronic properties of graphane via hydroxylation: an ab initio study,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 125, no. 29, pp. 16316–16323, 2021.
- [73] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Springer, 2006.
- [74] Z. Gan, H. Xu, y Y. Hao, “Mechanism for excitation-dependent photoluminescence from graphene quantum dots and other graphene oxide derivatives: consensus, debates and challenges,” *Nanoscale*, vol. 8, no. 15, pp. 7794–7807, 2016.

- [75] C. M. Carbonaro, R. Corpino, M. Salis, F. Mocci, S. V. Thakkar, C. Olla, y P. C. Ricci, “On the emission properties of carbon dots: Reviewing data and discussing models,” *C*, vol. 5, no. 4, p. 60, 2019.
- [76] D. S. Kumar, B. J. Kumar, y H. Mahesh, “Quantum Nanostructures (QDs): An Overview,” en *Synthesis of Inorganic Nanomaterials* (S. M. Bhagyaraj, O. S. Oluwafemi, N. Kalarikkal, y S. Thomas, eds.), pp. 59–88, Elsevier, 2018.
- [77] H. Wang, C. Sun, X. Chen, Y. Zhang, V. L. Colvin, Q. Rice, J. Seo, S. Feng, S. Wang, y W. Y. William, “Excitation wavelength independent visible color emission of carbon dots,” *Nanoscale*, vol. 9, no. 5, pp. 1909–1915, 2017.
- [78] H. Ding, S. B. Yu, J. S. Wei, y H. M. Xiong, “Full-color light-emitting carbon dots with a surface-state-controlled luminescence mechanism,” *ACS Nano*, vol. 10, no. 1, pp. 484–491, 2016.
- [79] H. Li, X. He, Z. Kang, H. Huang, Y. Liu, J. Liu, S. Lian, C. H. A. Tsang, X. Yang, y S. T. Lee, “Water-soluble fluorescent carbon quantum dots and photocatalyst design,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 49, no. 26, pp. 4430–4434, 2010.
- [80] C. T. Chien, S. S. Li, W. J. Lai, Y. C. Yeh, H. A. Chen, I. S. Chen, L. C. Chen, K. H. Chen, T. Nemoto, S. Isoda, M. Chen, T. Fujita, G. Eda, H. Yamaguchi, M. Chhowalla, y C. W. Chen, “Tunable photoluminescence from graphene oxide,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 51, no. 27, pp. 6662–6666, 2012.
- [81] A. Farghali y S. El-Dek, “Physical and chemical aspects of metal oxide–carbon composites,” en *Metal Oxide-Carbon Hybrid Materials: Synthesis, Properties and Applications* (M. A. Chaudhry, R. Hussain, y F. K. Butt, eds.), pp. 3–24, Elsevier, 2022.
- [82] M. Bilal, Z. U. Rehman, J. Hou, S. Ali, S. Ullah, y J. Ahmad, “Metal oxide–carbon composite: synthesis and properties by using conventional enabling technologies,” en *Metal Oxide-Carbon Hybrid Materials: Synthesis, Properties and Applications* (M. A. Chaudhry, R. Hussain, y F. K. Butt, eds.), pp. 25–60, Elsevier, 2022.
- [83] M. Wayu, “Manganese oxide carbon-based nanocomposite in energy storage applications,” *Solids*, vol. 2, no. 2, pp. 232–248, 2021.
- [84] L. L. Zhang, T. Wei, W. Wang, y X. Zhao, “Manganese oxide–carbon composite as supercapacitor electrode materials,” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 123, no. 1-3, pp. 260–267, 2009.
- [85] P. Nzereogu, A. Omah, F. Ezema, E. Iwuoha, y A. Nwanya, “Anode materials for lithium-ion batteries: A review,” *Applied Surface Science Advances*, vol. 9, p. 100233, 2022.
- [86] C. Liu, H. Song, C. Zhang, Y. Liu, C. Zhang, X. Nan, y G. Cao, “Coherent Mn_3O_4 -carbon nanocomposites with enhanced energy-storage capacitance,” *Nano Research*, vol. 8, pp. 3372–3383, 2015.

- [87] P. Chen, G. Zheng, S. Li, Z. Wang, G. Guo, J. Tang, Z. Wen, S. Ji, J. Cui, y J. Sun, “Hydrothermal synthesis of core-shell $Mn_3O_4@C$ microspheres as superior anode materials for high-performance lithium-ion storage,” *Solid State Ionics*, vol. 338, pp. 121–126, 2019.
- [88] M. S. Muthu, P. Ajith, J. Agnes, M. Selvakumar, M. Presheth, y D. P. Anand, “Hydrothermal synthesis and characterisation of nano graphene oxide/cobalt oxide (GO/Co_3O_4) nanocomposite suitable for supercapacitor applications,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 34, no. 25, p. 1766, 2023.
- [89] B. Das, A. Girigoswami, P. Pal, y S. Dhara, “Manganese oxide-carbon quantum dots nano-composites for fluorescence/magnetic resonance (T1) dual mode bioimaging, long term cell tracking, and ROS scavenging,” *Materials Science and Engineering: C*, vol. 102, pp. 427–436, 2019.
- [90] A. Markus, C. Dullin, y F. Alves, “Two-dimensional in vivo fluorescence imaging,” en *Comprehensive Biomedical Physics* (A. Brahme, ed.), pp. 227–243, Elsevier, 2014.
- [91] R. Zeineldin, “Nanotechnology for cancer screening and diagnosis,” en *Biomaterials for Cancer Therapeutics*, pp. 137–164, Elsevier, 2013.
- [92] B. Das, P. Dadhich, P. Pal, P. K. Srivas, K. Bankoti, y S. Dhara, “Carbon nanodots from date molasses: new nanolights for the in vitro scavenging of reactive oxygen species,” *Journal of Materials Chemistry B*, vol. 2, no. 39, pp. 6839–6847, 2014.
- [93] I. Roche, E. Chaînet, M. Chatenet, y J. Vondrák, “Carbon-supported manganese oxide nanoparticles as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction (ORR) in alkaline medium: physical characterizations and ORR mechanism,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 3, pp. 1434–1443, 2007.
- [94] E. Shanmugasundaram, K. Vellaisamy, V. Ganesan, V. Narayanan, N. Saleh, y S. Thambusamy, “Dual applications of cobalt-oxide-grafted carbon quantum dot nanocomposite for two electrode asymmetric supercapacitors and photocatalytic behavior,” *ACS Omega*, vol. 9, no. 12, pp. 14101–14117, 2024.
- [95] S. Zallouz, B. Réty, L. Vidal, J. M. Le Meins, y C. Matei Ghimbeu, “ Co_3O_4 nanoparticles embedded in mesoporous carbon for supercapacitor applications,” *ACS Applied Nano Materials*, vol. 4, no. 5, pp. 5022–5037, 2021.
- [96] N. Enríquez-Sánchez, A. R. Vilchis-Nestor, S. Camacho-López, M. A. Camacho-Lopez, y M. Camacho-Lopez, “Colloidal MnOx NPs/Carbon sheets nanocomposite synthesis by laser ablation in liquids,” *Optics & Laser Technology*, vol. 146, p. 107591, 2022.
- [97] V. Amendola y M. Meneghetti, “What controls the composition and the structure of nanomaterials generated by laser ablation in liquid solution?,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, no. 9, pp. 3027–3046, 2013.
- [98] D. Zhang, B. Gokce, y S. Barcikowski, “Laser synthesis and processing of colloids: fundamentals and applications,” *Chemical Reviews*, vol. 117, no. 5, pp. 3990–4103, 2017.

- [99] S. Z. Qiao, J. Liu, y G. Q. M. Lu, "Synthetic chemistry of nanomaterials," en *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*, pp. 479–506, Elsevier, 2011.
- [100] T. J. Mason, "Ultrasound in synthetic organic chemistry," *Chemical Society Reviews*, vol. 26, no. 6, pp. 443–451, 1997.
- [101] N. Serpone y P. Colarusso, "Sonochemistry I. Effects of ultrasounds on heterogeneous chemical reactions – a useful tool to generate radicals and to examine reaction mechanisms," *Research on Chemical Intermediates*, vol. 20, pp. 635–679, 1994.
- [102] B. Savun-Hekimoğlu, "A review on sonochemistry and its environmental applications," en *Acoustics*, vol. 2, pp. 766–775, MDPI, 2020.
- [103] K. S. Suslick, "The chemical effects of ultrasound," *Scientific American*, vol. 260, no. 2, pp. 80–87, 1989.
- [104] K. S. Suslick, "Applications of ultrasound to materials chemistry," *MRS Bulletin*, vol. 20, no. 4, pp. 29–34, 1995.
- [105] Q. Li, X. Zhang, G. Wu, S. Xu, y C. Wu, "Sonochemical preparation of carbon nanosheet from carbon black," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 14, no. 2, pp. 225–228, 2007.
- [106] P. Xue, J. Gao, Y. Bao, J. Wang, Q. Li, y C. Wu, "An analysis of microstructural variations in carbon black modified by oxidation or ultrasound," *Carbon*, vol. 49, no. 10, pp. 3346–3355, 2011.
- [107] H. Guedidi, L. Reinert, J.-M. Lévêque, Y. Soneda, N. Bellakhal, y L. Duclaux, "The effects of the surface oxidation of activated carbon, the solution pH and the temperature on adsorption of ibuprofen," *Carbon*, vol. 54, pp. 432–443, 2013.
- [108] A. Vittore, M. R. Acocella, y G. Guerra, "Edge-oxidation of graphites by hydrogen peroxide," *Langmuir*, vol. 35, no. 6, pp. 2244–2250, 2019.
- [109] W. Liu, J. Zhang, C. Cheng, G. Tian, y C. Zhang, "Ultrasonic-assisted sodium hypochlorite oxidation of activated carbons for enhanced removal of Co (II) from aqueous solutions," *Chemical Engineering Journal*, vol. 175, pp. 24–32, 2011.
- [110] J. J. Hinman y K. S. Suslick, "Nanostructured materials synthesis using ultrasound," en *Sonochemistry. Topics in Current Chemistry Collections* (J. C. Colmenares y G. Chatel, eds.), pp. 59–94, Springer, 2017.
- [111] P. J. Haines, *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*. The Royal Society of Chemistry, 2002.
- [112] T. Hatakeyama y F. X. Quinn, *Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science*. John Wiley & Sons, 1994.
- [113] J. W. Dodd, K. H. Tonge, y B. R. Currell, *Thermal Methods. Analytical Chemistry by Open Learning*. John Wiley and Sons Inc., New York, NY, 1987.

- [114] D. A. Skoog, F. J. Holler, y S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*. Cengage Learning, 2017.
- [115] M. E. Brown, *Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications*. Springer, 2001.
- [116] D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, y J. R. Vyvyan, *Introduction to Spectroscopy*. Cengage Learning, 2008.
- [117] T. Owen, *Fundamentos de la espectroscopía UV-visible moderna: conceptos básicos*. Hewlett Packard, 1996.
- [118] P. Larkin, *Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation*. Elsevier, 2017.
- [119] E. Smith y G. Dent, *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach*. John Wiley & Sons, 2019.
- [120] S. Jimenez, L. Escobar, y M. Camacho, *Aplicaciones de la espectroscopia Raman en la caracterizacion de materiales*. Innovación Editorial Lagares de México, 2011.
- [121] B. Cullity y S. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*. Pearson, 3 ed., 2014.
- [122] M. Lee, *X-Ray Diffraction for Materials Research: From Fundamentals to Applications*. Apple Academic Press, 2017.
- [123] Y. Leng, *Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods*. Wiley-VCH, 2 ed., 2013.
- [124] V. Pecharsky y P. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. Springer US, 2 ed., 2009.
- [125] A. Ul-Hamid, *A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy*, vol. 1. Springer, 2018.
- [126] M. Ipohorski y P. Bozzano, "Microscopía electrónica de barrido en la caracterización de materiales," *Ciencia e Investigación*, vol. 63, no. 3, pp. 43–53, 2013.
- [127] B. Carter y D. Williams, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*. Springer Science, 2 ed., 2009.
- [128] R. Egerton, *Physical Principles of Electron Microscopy. An Introduction to TEM, SEM, and AEM*. Springer, 1 ed., 2005.
- [129] Z. Luo, *A Practical Guide to Transmission Electron Microscopy. Fundamentals*. Momentum Press New York, 1 ed., 2016.
- [130] L. Bruslind, *Microbiology*. Oregon State University., 2021. Consultado el 12 de junio de 2021 en <https://bio.libretexts.org/@go/page/10610>.
- [131] A. S. Pereira, P. Tavares, y P. Limão-Vieira, *Radiation in Bioanalysis: Spectroscopic Techniques and Theoretical Methods*, vol. 8. Springer Nature, 2019.

- [132] B. Şahin, B. Aslan, y T. Kaya, “A novel amperometric sweat sensor approach through characterization of Hausmannite (Mn_3O_4) thin films,” *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 98, pp. 1–6, 2019.
- [133] R. Bhargava, S. Khan, N. Ahmad, y M. M. N. Ansari, “Investigation of structural, optical and electrical properties of Co_3O_4 nanoparticles,” *AIP Conference Proceedings*, vol. 1953, no. 1, 2018.
- [134] A. M. Abdallah y R. Awad, “Study of the structural and physical properties of Co_3O_4 nanoparticles synthesized by co-precipitation method,” *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 33, pp. 1395–1404, 2020.
- [135] D. Barreca, C. Massignan, S. Daolio, M. Fabrizio, C. Piccirillo, L. Armelao, y E. Tondello, “Composition and microstructure of cobalt oxide thin films obtained from a novel Cobalt (II) precursor by chemical vapor deposition,” *Chemistry of Materials*, vol. 13, no. 2, pp. 588–593, 2001.
- [136] J. Du, L. Chai, G. Wang, K. Li, y Y. Qian, “Controlled synthesis of one-dimensional single-crystal Co_3O_4 nanowires,” *Australian Journal of Chemistry*, vol. 61, no. 2, pp. 153–158, 2008.
- [137] P. Y. Keng, B. Y. Kim, I. B. Shim, R. Sahoo, P. E. Veneman, N. R. Armstrong, H. Yoo, J. E. Pemberton, M. M. Bull, J. J. Griebel, E. L. Ratcliff, K. G. Nebesny, y J. Pyun, “Colloidal polymerization of polymer-coated ferromagnetic nanoparticles into cobalt oxide nanowires,” *ACS Nano*, vol. 3, no. 10, pp. 3143–3157, 2009.
- [138] J. B. Macstre, E. F. López, J. Gallardo-Amores, R. R. Casero, V. S. Escribano, y E. P. Bernal, “Influence of tile synthesis parameters on the structural and textural properties of precipitated manganese oxides,” *International Journal of Inorganic Materials*, vol. 3, no. 7, pp. 889–899, 2001.
- [139] N. M. Hosny y A. Dahshan, “Facile synthesis and optical band gap calculation of Mn_3O_4 nanoparticles,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 137, no. 2, pp. 637–643, 2012.
- [140] V. G. Hadjiev, M. N. Iliev, y I. V. Vergilov, “The raman spectra of Co_3O_4 ,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 21, no. 7, p. L199, 1988.
- [141] B. Rivas-Murias y V. Salgueiriño, “Thermodynamic $CoO-Co_3O_4$ crossover using Raman spectroscopy in magnetic octahedron-shaped nanocrystals,” *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 48, no. 6, pp. 837–841, 2017.
- [142] C. R. Babu, A. Avani, S. Shaji, y E. Anila, “Electrochemical characteristics of Co_3O_4 nanoparticles synthesized via the hydrothermal approach for supercapacitor applications,” *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 28, no. 7, pp. 2203–2210, 2024.
- [143] C. Julien, M. Massot, y C. Poinignon, “Lattice vibrations of manganese oxides: Part I. Periodic structures,” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 60, no. 3, pp. 689–700, 2004.

- [144] D. Lan, M. Qin, R. Yang, H. Wu, Z. Jia, K. Kou, G. Wu, Y. Fan, Q. Fu, y F. Zhang, “Synthesis, characterization and microwave transparent properties of Mn_3O_4 microspheres,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 30, pp. 8771–8776, 2019.
- [145] T. Larbi, K. Doll, y T. Manoubi, “Density functional theory study of ferromagnetically and ferrimagnetically ordered spinel oxide Mn_3O_4 . A quantum mechanical simulation of their IR and Raman spectra,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 688, pp. 692–698, 2016.
- [146] D. Zhang, Z. Ma, M. Spasova, A. E. Yelsukova, S. Lu, M. Farle, U. Wiedwald, y B. Gökce, “Formation mechanism of laser-synthesized iron–manganese alloy nanoparticles, manganese oxide nanosheets and nanofibers,” *Particle & Particle Systems Characterization*, vol. 34, no. 3, p. 1600225, 2017.
- [147] B. Deljoo, H. Tan, S. L. Suib, y M. Aindow, “Thermally activated structural transformations in manganese oxide nanoparticles under air and argon atmospheres,” *Journal of Materials Science*, vol. 55, no. 17, pp. 7247–7258, 2020.
- [148] L. F. Ballesteros, J. A. Teixeira, y S. I. Mussatto, “Chemical, functional, and structural properties of spent coffee grounds and coffee silverskin,” *Food and Bioprocess Technology*, vol. 7, pp. 3493–3503, 2014.
- [149] M. H. Park, Y. S. Yun, S. Y. Cho, N. R. Kim, y H. J. Jin, “Waste coffee grounds-derived nanoporous carbon nanosheets for supercapacitors,” *Carbon Letters*, vol. 19, no. 1, pp. 66–71, 2016.
- [150] A. C. F. Alves, R. V. P. Antero, S. B. de Oliveira, S. A. Ojala, y P. S. Scalize, “Activated carbon produced from waste coffee grounds for an effective removal of bisphenol-A in aqueous medium,” *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 26, pp. 24850–24862, 2019.
- [151] P. Jagdale, D. Ziegler, M. Rovere, J. Tulliani, y A. Tagliaferro, “Waste coffee ground biochar: A material for humidity sensors,” *Sensors*, vol. 19, no. 4, p. 801, 2019.
- [152] L. F. Ballesteros, J. A. Teixeira, y S. I. Mussatto, “Extraction of polysaccharides by autohydrolysis of spent coffee grounds and evaluation of their antioxidant activity,” *Carbohydrate Polymers*, vol. 157, pp. 258–266, 2017.
- [153] M. Tripathi, J. N. Sahu, y P. Ganesan, “Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 55, pp. 467–481, 2016.
- [154] L. Hao, P. Wang, y S. Valiyaveetil, “Successive extraction of As(V), Cu(II) and P(V) ions from water using spent coffee powder as renewable bioadsorbents,” *Scientific Reports*, vol. 7, no. 1, p. 42881, 2017.
- [155] D. Pujol, C. Liu, J. Gominho, M. Olivella, N. Fiol, I. Villaescusa, y H. Pereira, “The chemical composition of exhausted coffee waste,” *Industrial Crops and Products*, vol. 50, pp. 423–429, 2013.

- [156] A. P. Craig, A. S. Franca, y L. S. Oliveira, “Discrimination between defective and non-defective roasted coffees by diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy,” *Food Science and Technology*, vol. 47, no. 2, pp. 505–511, 2012.
- [157] A. A. Edathil, I. Shittu, J. H. Zain, F. Banat, y M. A. Haija, “Novel magnetic coffee waste nanocomposite as effective bioadsorbent for Pb(II) removal from aqueous solutions,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 6, no. 2, pp. 2390–2400, 2018.
- [158] V. Bejenari, A. Marcu, A. M. Ipate, D. Rusu, N. Tudorachi, I. Anghel, I. E. Şofran, y G. Lisa, “Physicochemical characterization and energy recovery of spent coffee grounds,” *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 15, pp. 4437–4451, 2021.
- [159] M. J. P. Naik, J. Debbarma, M. Saha, y A. Bhargava, “Graphene oxide nanoflakes from various agrowastes,” *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, vol. 51, no. 3, pp. 368–374, 2020.
- [160] J. Yang, Z. Zhao, Y. Hu, L. Abbey, I. Cesarino, A. Goonetilleke, y Q. He, “Exploring the properties and potential uses of biocarbon from spent coffee grounds: A comparative look at dry and wet processing methods,” *Processes*, vol. 11, no. 7, p. 2099, 2023.
- [161] V. Ţucureanu, A. Matei, y A. M. Avram, “FTIR spectroscopy for carbon family study,” *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, vol. 46, no. 6, pp. 502–520, 2016.
- [162] J. M. Barcelo, A. M. Gatchallan, I. J. B. Aquino, D. R. E. Ollero, F. L. D. Cortez, T. M. C. Costales, y L. A. Q. Marzo, “FTIR spectrum and antimutagenicity of coffea arabica pulp and arachis hypogaea testa in relation to their in vitro antioxidant properties,” *Asia Pacific Journal of Multidisciplinary Research*, vol. 3, pp. 99–108, 2015.
- [163] Y. Yun, M. Park, S. Hong, M. Lee, Y. Park, y H. Jin, “Hierarchically porous carbon nanosheets from waste coffee grounds for supercapacitors,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 7, no. 6, pp. 3684–3690, 2015.
- [164] F. G. de Mendonça, I. T. da Cunha, R. R. Soares, J. C. Tristão, y R. M. Lago, “Tuning the surface properties of biochar by thermal treatment,” *Bioresource Technology*, vol. 246, pp. 28–33, 2017.
- [165] A. Lazzarini, A. Piovano, R. Pellegrini, G. Leofanti, G. Agostini, S. Rudić, M. Chierotti, R. Gobetto, A. Battiato, y G. Spoto, “A comprehensive approach to investigate the structural and surface properties of activated carbons and related Pd-based catalysts,” *Catalysis Science & Technology*, vol. 6, no. 13, pp. 4910–4922, 2016.
- [166] F. J. Cerino-Córdova, N. E. Dávila-Guzmán, A. M. G. León, J. J. Salazar-Rabago, y E. Soto-Regalado, “Revalorization of coffee waste,” en *Coffee - Production and Research* (D. T. Castanheira, ed.), pp. 1–26, IntechOpen London, UK, 2020.
- [167] C. Russo, F. Stanzione, A. Tregrossi, y A. Ciajolo, “Infrared spectroscopy of some carbon-based materials relevant in combustion: qualitative and quantitative analysis of hydrogen,” *Carbon*, vol. 74, pp. 127–138, 2014.

- [168] H. Nie, M. Li, Q. Li, S. Liang, Y. Tan, L. Sheng, W. Shi, y S. X.-A. Zhang, “Carbon dots with continuously tunable full-color emission and their application in ratiometric pH sensing,” *Chemistry of Materials*, vol. 26, no. 10, pp. 3104–3112, 2014.
- [169] J. Lee, K. H. Kim, y E. E. Kwon, “Biochar as a catalyst,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 77, pp. 70–79, 2017.
- [170] Y. E. Lee, J. H. Jo, I. T. Kim, y Y. S. Yoo, “Influence of NaCl concentration on food-waste biochar structure and templating effects,” *Energies*, vol. 11, no. 9, p. 2341, 2018.
- [171] Y. Li, N. Yang, T. Du, X. Wang, y W. Chen, “Transformation of graphene oxide by chlorination and chloramination: Implications for environmental transport and fate,” *Water Research*, vol. 103, pp. 416–423, 2016.
- [172] M. Liu, M. Zhang, R. Hao, T. Du, T. Li, y Y. Li, “Disinfection byproduct formation and toxicity of graphene oxide in water treatment system,” *Chemosphere*, vol. 217, pp. 68–75, 2019.
- [173] J. Hollenberg y D. Dows, “Vibrational spectra of sodium chlorate,” *Spectrochimica Acta*, vol. 16, no. 10, pp. 1155–1164, 1960.
- [174] N. He, Y. Ni, J. Teng, H. Li, L. Yao, y P. Zhao, “Identification of inorganic oxidizing salts in homemade explosives using fourier transform infrared spectroscopy,” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 221, p. 117164, 2019.
- [175] M. Lister, “Decomposition of sodium hypochlorite: The uncatalyzed reaction,” *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 34, no. 4, pp. 465–478, 1956.
- [176] T. V. Bommaraju, “Sodium hypochlorite: its application and stability in bleaching,” *Water Quality Research Journal*, vol. 30, no. 2, pp. 339–361, 1995.
- [177] G. Gao, L. Z. Cheong, D. Wang, y C. Shen, “Pyrolytic carbon derived from spent coffee grounds as anode for sodium-ion batteries,” *Carbon Resources Conversion*, vol. 1, no. 1, pp. 104–108, 2018.
- [178] T. S. Andrade, J. Vakros, D. Mantzavinos, y P. Lianos, “Biochar obtained by carbonization of spent coffee grounds and its application in the construction of an energy storage device,” *Chemical Engineering Journal Advances*, vol. 4, p. 100061, 2020.
- [179] F. M. C. Caicedo, E. V. López, A. Agarwal, V. Drozd, A. Durygin, A. F. Hernandez, y C. Wang, “Synthesis of graphene oxide from graphite by ball milling,” *Diamond and Related Materials*, vol. 109, p. 108064, 2020.
- [180] S. N. Alam, N. Sharma, y L. Kumar, “Synthesis of graphene oxide (GO) by modified hummers method and its thermal reduction to obtain reduced graphene oxide (rGO),” *Graphene*, vol. 6, no. 1, pp. 1–18, 2017.
- [181] A. Alazmi, S. Rasul, S. P. Patole, y P. M. Costa, “Comparative study of synthesis and reduction methods for graphene oxide,” *Polyhedron*, vol. 116, pp. 153–161, 2016.

- [182] A. E. F. Oliveira, G. B. Braga, C. R. T. Tarley, y A. C. Pereira, “Thermally reduced graphene oxide: synthesis, studies and characterization,” *Journal of Materials Science*, vol. 53, no. 17, pp. 12005–12015, 2018.
- [183] R. Ye, C. Xiang, J. Lin, Z. Peng, K. Huang, Z. Yan, N. P. Cook, E. L. Samuel, C. C. Hwang, G. Ruan, G. Ceriotti, A. R. O. Raji, A. A. Martí, y J. M. Tour, “Coal as an abundant source of graphene quantum dots,” *Nature Communications*, vol. 4, no. 1, p. 2943, 2013.
- [184] E. O. Ogunsona, T. Grovu, y T. H. Mekonnen, “Fabrication of nano-structured graphene oxide-like few-layer sheets from biocarbon via a green process,” *Sustainable Materials and Technologies*, vol. 26, p. e00208, 2020.
- [185] S. Y. Lee y R. L. Mahajan, “A facile method for coal to graphene oxide and its application to a biosensor,” *Carbon*, vol. 181, pp. 408–420, 2021.
- [186] K. S. Suslick, “Sonochemistry,” *Science*, vol. 247, no. 4949, pp. 1439–1445, 1990.
- [187] F. Cataldo, “Ultrasound-induced cracking and pyrolysis of some aromatic and naphthenic hydrocarbons,” *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 7, no. 1, pp. 35–43, 2000.
- [188] M. Lim, Y. Son, y J. Khim, “The effects of hydrogen peroxide on the sonochemical degradation of phenol and bisphenol A,” *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 21, no. 6, pp. 1976–1981, 2014.
- [189] S. Ziembowicz, M. Kida, y P. Koszelnik, “Sonochemical formation of hydrogen peroxide,” *Proceedings*, vol. 2, no. 5, p. 188, 2018.
- [190] S. Swanson y T. J. Fu, “Effect of water hardness on efficacy of sodium hypochlorite inactivation of *Escherichia coli* O157:H7 in water,” *Journal of Food Protection*, vol. 80, no. 3, pp. 497–501, 2017.
- [191] G. K. Yogesh, E. Shuaib, y D. Sastikumar, “Photoluminescence properties of carbon nanoparticles synthesized from activated carbon powder (4% ash) by laser ablation in solution,” *Materials Research Bulletin*, vol. 91, pp. 220–226, 2017.
- [192] N. Pandey, R. K. Srivastava, M. K. Singh, y J. Singh, “Optical properties of carbon nanodots synthesized by laser induced fragmentation of graphite powder suspended in water,” *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 27, pp. 150–153, 2014.
- [193] E. Shuaib, P. M. Shafi, G. K. Yogesh, A. C. Bose, y D. Sastikumar, “Carbon nanoparticles synthesized by laser ablation of coconut shell charcoal in liquids for glucose sensing applications,” *Materials Research Express*, vol. 6, no. 11, p. 115610, 2019.
- [194] J. Rani, J. Lim, J. Oh, J. W. Kim, H. S. Shin, J. H. Kim, S. Lee, y S. C. Jun, “Epoxy to carbonyl group conversion in graphene oxide thin films: effect on structural and luminescent characteristics,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 35, pp. 19010–19017, 2012.

- [195] A. R. Hernandez-Martinez, M. Estevez, S. Vargas, F. Quintanilla, y R. Rodríguez, “Natural pigment-based dye-sensitized solar cells,” *Journal of Applied Research and Technology*, vol. 10, no. 1, pp. 38–47, 2012.
- [196] N. Luo, X. Tian, J. Xiao, W. Hu, C. Yang, L. Li, y D. Chen, “High longitudinal relaxivity of ultra-small gadolinium oxide prepared by microsecond laser ablation in diethylene glycol,” *Journal of Applied Physics*, vol. 113, no. 16, 2013.
- [197] M. Flores-Castañeda y S. Camacho-Lopez, “Si nanoparticle decorated $Bi_2O_2CO_3$ 2D nanocomposite synthesized by femtosecond laser ablation of solids in liquids and aging,” *Optics & Laser Technology*, vol. 158, p. 108891, 2023.
- [198] E. Giorgetti, P. Marsili, S. Cicchi, L. Lascialfari, M. Albiani, M. Severi, S. Caporali, M. Muniz-Miranda, A. Pistone, y F. Giammanco, “Preparation of small size palladium nanoparticles by picosecond laser ablation and control of metal concentration in the colloid,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 442, pp. 89–96, 2015.
- [199] P. K. Baruah, A. K. Sharma, y A. Khare, “Role of confining liquids on the properties of $Cu@Cu_2O$ nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation and a correlative ablation study of the target surface,” *RSC Advances*, vol. 9, no. 26, pp. 15124–15139, 2019.
- [200] M. Madrigal-Camacho, A. R. Vilchis-Nestor, M. Camacho-López, y M. A. Camacho-López, “Synthesis of MoC@Graphite NPs by short and ultra-short pulses laser ablation in toluene under N_2 atmosphere,” *Diamond and Related Materials*, vol. 82, pp. 63–69, 2018.
- [201] D. Y. Wang, D. W. Wang, H. A. Chen, T. R. Chen, S. S. Li, Y. C. Yeh, T. R. Kuo, J. H. Liao, Y. C. Chang, W. T. Chen, S. H. Wu, C. C. Hu, C. W. Chen, y C. C. Chen, “Photoluminescence quenching of graphene oxide by metal ions in aqueous media,” *Carbon*, vol. 82, pp. 24–30, 2015.
- [202] L. Zhao, H. Li, H. Liu, M. Liu, N. Huang, Z. He, Y. Li, Y. Chen, y L. Ding, “Microwave-assisted facile synthesis of polymer dots as a fluorescent probe for detection of cobalt(II) and manganese(II),” *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 411, pp. 2373–2381, 2019.
- [203] X. Xiao, Y. Zhang, L. Zhou, B. Li, y L. Gu, “Photoluminescence and fluorescence quenching of graphene oxide: A review,” *Nanomaterials*, vol. 12, no. 14, p. 2444, 2022.
- [204] D. P. Millar, “Time-resolved fluorescence spectroscopy,” *Current Opinion in Structural Biology*, vol. 6, no. 5, pp. 637–642, 1996.
- [205] A. Ravindra, B. Behera, P. Padhan, O. Lebedev, y W. Prellier, “Tailoring of crystal phase and néel temperature of cobalt monoxides nanocrystals with synthetic approach conditions,” *Journal of Applied Physics*, vol. 116, no. 3, 2014.
- [206] S. Bernardini, F. Bellatreccia, A. Casanova Municchia, G. Della Ventura, y A. Sodo, “Raman spectra of natural manganese oxides,” *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 50, no. 6, pp. 873–888, 2019.

- [207] A. Ravindra, B. Behera, y P. Padhan, “Laser induced structural phase transformation of cobalt oxides nanostructures,” *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 14, no. 7, pp. 5591–5595, 2014.
- [208] I. Rusakova, T. Ould-Ely, C. Hofmann, D. Prieto-Centurion, C. S. Levin, N. J. Halas, A. Lüttge, y K. H. Whitmire, “Nanoparticle shape conservation in the conversion of MnO nanocrosses into Mn_3O_4 ,” *Chemistry of Materials*, vol. 19, no. 6, pp. 1369–1375, 2007.
- [209] B. Hadžić, B. Vasić, B. Matović, I. Kuryliszyn-Kudelska, W. Dobrowolski, M. Romčević, y N. Romčević, “Influence of laser-induced heating on MnO nanoparticles,” *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 49, no. 5, pp. 817–821, 2018.
- [210] S. W. Song, K. S. Han, H. Fujita, y M. Yoshimura, “In situ visible Raman spectroscopic study of phase change in $LiCoO_2$ film by laser irradiation,” *Chemical Physics Letters*, vol. 344, no. 3-4, pp. 299–304, 2001.
- [211] P. Nancy, A. K. Nair, R. Antoine, S. Thomas, y N. Kalarikkal, “In situ decoration of gold nanoparticles on graphene oxide via nanosecond laser ablation for remarkable chemical sensing and catalysis,” *Nanomaterials*, vol. 9, no. 9, p. 1201, 2019.
- [212] R. Torres-Mendieta, D. Ventura-Espinosa, S. Sabater, J. Lancis, G. Mínguez-Vega, y J. A. Mata, “In situ decoration of graphene sheets with gold nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation in liquids,” *Scientific Reports*, vol. 6, no. 1, p. 30478, 2016.
- [213] S. K. Panigrahi y A. K. Mishra, “Study on the dependence of fluorescence intensity on optical density of solutions: the use of fluorescence observation field for inner filter effect corrections,” *Photochemical & Photobiological Sciences*, vol. 18, no. 2, pp. 583–591, 2019.