



"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"

**UNIVERSIDAD DE SONORA**

**División de Ciencias Exactas y Naturales**

Departamento de Investigación en Física

Propiedades Fototérmicas de Nanodiamantes por Detonación en la  
Primera Ventana Biológica con Posibles Aplicaciones como  
Nanocalentadores

**TESIS**

Para obtener el grado académico de:

**Maestro en Ciencias**

**(Física)**

Presenta:

**Jairo Alberto Sierra Marín**

Director de tesis:

Rodrigo Meléndrez Amavizca

Hermosillo, Sonora, noviembre 2019

# Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

# AGRADECIMIENTOS

A Dios, quien en su infinita misericordia me resguarda y abre caminos para que pueda alcanzar mis objetivos.

A mi familia, quienes me han acompañado en esta travesía y me han alentado en cada una de las etapas de mi vida.

A Jorge y María Claudia, mis amigos, quienes se convirtieron en mi familia durante mi estadía en tierra extranjera y en quienes encontré ánimo y apoyo.

A mis profesores de la maestría, a quienes les agradezco sus asesorías y constante dedicación en entregar parte de su conocimiento.

A las doctoras, Susana Álvarez, Hisila Santacruz, Mónica Acosta y al doctor Antonio Ramos, quienes lideran diferentes laboratorios donde se llevaron a cabo distintos experimentos para cumplir con el objetivo del presente trabajo.

A la doctora Ma Inés Gil, por su dedicación y apoyo en el desarrollo de las teorías que hacen parte de este trabajo de investigación.

A la doctora Karla Santacruz, por su precisa orientación y apoyo siempre que necesité de sus asesorías y a su estudiante, Andrés Gutiérrez, por todo el apoyo prestado en la consecución de las soluciones de DNDs.

A mis compañeros de maestría con quienes compartí largas y agotadoras jornadas de estudio y fueron fuente de asesoría para mí.

A la comunidad Franciscanas de María Inmaculada en Colombia, en especial a la hna. Sandra Luz Rojas Ríos y la hna. Ana Cecilia Díez Montoya, por sus oraciones, además del amable y desinteresado apoyo en cada uno de los momentos de regreso y partida de mi país de origen.

Al doctor Rodrigo Meléndrez, cuya personalidad, guía teórica y metodológica me permitió abrirme paso ante los diferentes desafíos que me planteó el desarrollo del presente trabajo de investigación. Gracias por todo su apoyo.

A la universidad de Sonora, Departamento de Investigación en Física por permitir espacios para que estudiantes extranjeros puedan desarrollar sus capacidades y cuyo talento humano siempre estuvo dispuesto a ayudarme.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACyT, cuyo apoyo financiero me ha permitido culminar esta etapa académica.

# DEDICATORIA

Con todo mi amor para:

Carlos y Estela, mis padres; a quienes debo cada esfuerzo y sacrificio por verme alcanzar mis metas.

Sandra, Carlos, Luis, Ana y Gina, mis hermanos y compañeros de vida, mi sostén y regocijo.

Valery, Jairo, Laura, Carlos, Ma Daniela, Dylan y el bebé que viene en camino, mis sobrinos y mis más fuertes motivaciones.

Eyleen, mi novia, con quien comparto y guardo la esperanza de tener mi propia familia.

Los amo.

# CONTENIDO

LISTA DE FIGURAS .....	VI
LISTA DE TABLAS .....	X
LISTA DE IMÁGENES .....	XII
HIPÓTESIS.....	XIII
OBJETIVOS .....	XIV
<b>Objetivo general</b> .....	XIV
<b>Objetivos particulares</b> .....	XIV
JUSTIFICACIÓN .....	XVI
1.  CAPÍTULO 1: ESTADO DEL ARTE .....	1
<b>1.1.  Las nanopartículas como nanocalentadores</b> .....	1
<b>1.2.  Nanodiamantes</b> .....	5
<b>1.3.  Carbono y su estructura</b> .....	7
<b>1.4.  Estructura del diamante y características</b> .....	10
<b>1.5.  Síntesis de diamantes por detonación</b> .....	14
2.  CAPÍTULO 2: PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES Y TÉCNICAS APLICADAS. ....	19
<b>2.1.  Tratamiento térmico</b> .....	19
<b>2.2.  Preparación de las soluciones coloidales.</b> .....	20
<b>2.3.  Experimentos de calentamiento y enfriamiento.</b> .....	23
<b>2.4.  Termoluminiscencia</b> .....	27
<b>2.5.  Luminiscencia ópticamente estimulada</b> .....	30
<b>2.6.  Espectroscopía Raman</b> .....	34
<b>2.7.  Dispersión dinámica de luz (DLS)</b> .....	35

2.8.	<b>Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)</b> .....	36
3.	<b>CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	38
3.1.	<b>Termoluminiscencia</b> .....	38
3.2.	<b>Luminiscencia Ópticamente Estimulada</b> .....	44
3.3.	<b>Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier: FTIR</b> .....	48
3.4.	<b>Espectroscopia Raman</b> .....	53
3.5.	<b>Experimento de Calentamiento y enfriamiento</b> .....	58
3.6.	<b>Estudio de Dispersión Dinámica de Luz (DLS)</b> .....	68
4.	<b>CAPÍTULO 4: CONCLUSIONES</b> .....	73
	<b>REFERENCIAS</b> .....	74

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama esquemático de la variedad de defectos causados por los diferentes tratamientos térmicos clasificados por la temperatura en la que operan. Tomado de [1].	2
Figura 2. Coeficiente de absorción de un tejido biológico representativo. Se señalan los rangos espectrales correspondientes a las tres ventanas biológicas. Tomado de [7]	4
Figura 3. Estructura del centro N-V en el diamante. Tomado de [2]	6
Figura 4. Representación de las diferentes formas alotrópicas del carbono. a) diamante, b) grafito, c) diamante hexagonal. d) fullereno C <sub>60</sub> , e) fullereno C <sub>540</sub> , f) fullereno C <sub>70</sub> , g) carbono amorfo y, h) nanotubo de carbono. Tomado de [17]	8
Figura 5. Hibridación de los orbitales atómicos del átomo de carbono. Tomado de [18]	10
Figura 6. Estructura tipo FCC (centrada en caras) característica del diamante (izquierda). Estructura cristalina del grafito donde se señala la longitud entre láminas de grafeno y longitud de enlace (izquierda). Tomado de [19].	11
Figura 7. Configuración tetraédrica de los enlaces del átomo de carbono en la estructura cristalina centrada en caras del diamante. Tomado de [19].	11
Figura 8. Estos diagramas esquemáticos ilustran la manera en que los átomos de N y de boro reemplazan a los átomos de C en la red del diamante. Los diagramas son representaciones bidimensionales simplificadas de los átomos de C enlazados tetraédricamente. Tomado de [24].	13
Figura 9. Estructura cíclica de los compuestos explosivos usados en la síntesis de diamantes por detonación: a. TNT, b. TATB, c. PETN, d. HMX, e. RDX. Tomado de [32]	17
Figura 10. Síntesis de nanodiamantes por detonación (DNDs) y representación de la aglomeración de éstos hasta tamaños de 10 µm después de la purificación (derecha). Modelo posible de la estructura y aglomeración de DNDs cubiertos por material producto de la explosión en la cámara. Tomado de [31] y [5]	18
Figura 11. Esquema del set experimental empleado para realizar experimentos de calentamiento y enfriamiento.	25

Figura 12. Representación, en un diagrama de bandas, de un proceso de termoluminiscencia (TL). Tomado de [39]. .....	28
Figura 13. Diagrama de energía simplificado donde se muestran los estados implicados en la señal de Raman y se aprecian las tres formas de dispersión de luz según la frecuencia de ésta. Tomado de [40].....	34
Figura 14. Curvas de TL previa irradiación de la muestra 1, de tamaño de grano de 0-100 nm. a) Antes del tratamiento térmico, b) después del tratamiento térmico a 1000 °C durante una hora. ....	39
Figura 15. Curvas de TL previa irradiación de la muestra 2, de tamaño de grano de 0-250 nm. a) Antes del tratamiento térmico, b) después del tratamiento térmico a 1000 °C durante una hora. ....	41
Figura 16. Curvas de TL previa irradiación de la muestra 3, de tamaño de grano de 0-500 nm. a) Antes del tratamiento térmico, b) después del tratamiento térmico a 1000 °C durante una hora. ....	42
Figura 17. Curvas de TL previa irradiación de la muestra 4, de tamaño de grano de 500-1000 nm. a) Antes del tratamiento térmico, b) después del tratamiento térmico a 1000 °C durante una hora. ....	43
Figura 18. Curvas de decaimiento de OSL previa irradiación de la muestra 1, de tamaño de grano de 0-100 nm. a) Antes del tratamiento térmico, b) después del tratamiento térmico a 1000 °C durante una hora.....	44
Figura 19. Curvas de decaimiento de OSL previa irradiación de la muestra 2, de tamaño de grano de 0-250 nm. a) Antes del tratamiento térmico, b) después del tratamiento térmico a 1000 °C durante una hora.....	45
Figura 20. Curvas de decaimiento de OSL previa irradiación de la muestra 3, de tamaño de grano de 0-500 nm. a) Antes del tratamiento térmico, b) después del tratamiento térmico a 1000 °C durante una hora.....	46
Figura 21. Curvas de decaimiento de OSL previa irradiación de la muestra 4, de tamaño de grano de 500-1000 nm. a) Antes del tratamiento térmico, b) después del tratamiento térmico a 1000 °C durante una hora. ....	47

Figura 22. Espectros de absorción infrarroja con transformada de Fourier. La curva con línea continua y puntos esféricos señala la muestra sin TT; mientras que la línea punteada con puntos en forma de estrella señala la muestra sometida a TT. a) Muestra 1: 0-100 nm. b) Muestra 2: 0-250 nm. c) Muestra 3: 0-500 nm. d) Muestra 4: 500-1000 nm. ....	51
Figura 23. Espectro Raman de la muestra de 0-100 nm. a) antes del tratamiento térmico, b) después del tratamiento térmico de 1000 °C durante una hora. ....	54
Figura 24. Espectro Raman de la muestra de 0-250 nm. a) antes del tratamiento térmico, b) después del tratamiento térmico de 1000 °C durante una hora. ....	55
Figura 25. Espectro Raman de la muestra de 0-500 nm. a) antes del tratamiento térmico, b) después del tratamiento térmico de 1000 °C durante una hora. ....	56
Figura 26. Espectro Raman de la muestra de 500-1000 nm. a) antes del tratamiento térmico, b) después del tratamiento térmico de 1000 °C durante una hora. ....	57
Figura 27. Curvas de calentamiento y enfriamiento para cada una de las muestras estudiadas variando la potencia del láser usado, cuya longitud de onda es de $\lambda=785$ nm. El crecimiento de cada curva indica que la solución está siendo expuesta al láser, mientras que el decrecimiento de ésta, indica que el láser está apagado y la solución está enfriándose. Las potencias usadas fueron: a) 331, b) 392, c) 397, d) 402y e) 412 mW.....	59
Figura 28. Variación del $\Delta T$ de las muestras de DNDs sin ser sometidas a TT. a) Variación de $\Delta T$ respecto al tamaño de la muestra para cada una de las potencias usadas, b) Variación de $\Delta T$ respecto a las potencias usadas para cada uno de los tamaños de muestra. ....	62
Figura 29. Curvas de calentamiento y enfriamiento para cada una de las muestras estudiadas habiendo ya sido tratadas térmicamente a 1000 °C durante una hora, variando la potencia del láser usado, cuya longitud de onda es de $\lambda=785$ nm. El crecimiento de cada curva indica que la solución está siendo expuesta al láser, mientras que el decrecimiento de ésta, indica que el láser está apagado y la solución está enfriándose. Las potencias usadas fueron: a) 331, b) 392, c) 397, d) 402y e) 412 mW. ....	64
Figura 30. Variación del $\Delta T$ de las muestras de DNDs sometidas a TT. a) Variación de $\Delta T$ respecto al tamaño de la muestra para cada una de las potencias usadas, b) Variación de $\Delta T$ respecto a las potencias usadas para cada uno de los tamaños de muestra. ....	67

Figura 31. Distribución de tamaño de muestra, obtenida por DLS, en solución de DNDs sin TT, se señala además el promedio de tamaño de partícula obtenido para cada solución. a) 0-100 nm, b) 0-250 nm, c) 0-500 nm y d) 500-1000 nm. .... 70

Figura 32. Distribución de tamaño de muestra, obtenida por DLS, en solución de DNDs con TT, se señala además el promedio de tamaño de partícula obtenido para cada solución. a) 0-100 nm, b) 0-250 nm, c) 0-500 nm y d) 500-1000 nm. .... 72

# LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Contraste de propiedades de dos de las formas alotrópicas más importantes del carbono: Diamante y grafito. Tomado de [16].	9
Tabla 2. Medición del pH y cantidad de material para cada solución para cada una de las soluciones preparadas con concentración de 0.1% antes de aplicar el Tratamiento Térmico (TT).	22
Tabla 3. Medición del pH y cantidad de material para cada una de las soluciones preparadas con concentración de 0.1% después de aplicar el Tratamiento Térmico (TT).	22
Tabla 4. Secuencia empleada en el equipo Riso para los experimentos de TL y OSL. Los tiempos de irradiación para obtener las dosis deseadas son en segundos: 12, 23, 57, 114, 341, 682, 1364, 3409, 6818 y 11364.	38
Tabla 5. Representación de las regiones demarcadas en las figuras que describen el análisis de los DNDs antes y después del TT con la técnica de FTIR. Contiene los grupos funcionales a los cuales se les atribuyen los distintos rangos de vibraciones.	52
Tabla 6. Equivalencia de valores dados por el equipo láser con valores en mW medidos por el potenciómetro.	58
Tabla 7. Datos obtenidos a partir del estudio hecho para las soluciones de cada DND, donde se aprecia las máximas temperaturas que alcanzan éstas en cada ciclo (picos), el promedio de éstas, la temperatura ambiente con la que inició la medición, la desviación estándar, el error porcentual y $\Delta T$ para las potencias de: a) 331, b) 392, c) 397, d) 402, e) 412 mW.	61
Tabla 8. Relación $\Delta T$ para cada tamaño y potencia empleada en los experimentos de calentamiento y enfriamiento en las muestras de DNDs sin aplicar TT.	62
Tabla 9. Datos obtenidos a partir del estudio hecho para las soluciones de cada DND tratado térmicamente, donde se aprecian las máximas temperaturas que alcanzan éstas en cada ciclo (picos), el promedio de éstas, la temperatura ambiente con la que inició la medición, la desviación estándar, el error porcentual y $\Delta T$ para las potencias de: a) 331, b) 392, c) 397, d) 402, e) 412 mW.	66

Tabla 10. Relación $\Delta T$ para cada tamaño y potencia empleada en los experimentos de calentamiento y enfriamiento en las muestras de DNDs cuando se ha aplicado el TT. ....	67
Tabla 11. Distribución de tamaños de las soluciones de DNDs antes del TT, denominados DNDs CONTROL.....	69
Tabla 12. Distribución de tamaños de las soluciones de DNDs después de ser sometidas las muestras a TT durante una hora a 1000 °C.....	70

# LISTA DE IMÁGENES

Imagen 1. Nanodiamantes sintetizados por la técnica de detonación de explosivos usados en el presente trabajo de investigación. ....	15
Imagen 2. Montaje en el cual se llevó a cabo el tratamiento térmico (TT). Incluye: A) flujómetros para el gas usado, B) horno, C) válvulas, D) medidores de presión, E) tubo de cuarzo, entre otros elementos. ....	19
Imagen 3. Soluciones de DNDs finales, es decir, con todos los procesos aplicados. De izquierda a derecha: de 0-100 nm, 0-250 nm, 0-500 nm y 500-1000 nm. ....	23
Imagen 4. Equipos y accesorios que hacen parte del montaje experimental para realizar mediciones de calentamiento y enfriamiento de las soluciones de DNDs antes y después del TT. a) equipo láser, b) lente, c) equipo registrador de temperatura y d) termopar tipo k. ...	24
Imagen 5. Forma en que se ubica la cubeta de cuarzo con la solución de DNDs en el bloque de madera para que quede, según nuestro montaje, de forma correcta para que el láser incida sobre la solución. Se puede apreciar, en la cubeta, la ubicación del cable del termopar y en la figura insertada en la parte inferior izquierda la separación del láser con la cubeta. ....	25
Imagen 6. Fotografías que muestran los inconvenientes que se tienen por el tiempo de toma de los datos de temperatura. a) ligera condensación de líquido por la temperatura que alcanza el agua, b) pérdida de líquido, señalando con una línea lo que se tiene en principio de la medición y al final cuando ha transcurrido la toma de datos, c) precipitación del soluto, señalando con flechas que se concentra, en su mayoría, en la parte inferior de la cubeta y, d) precipitación en totalidad (a simple vista) del soluto, transcurridas ~17 horas. ....	27
Imagen 7. Equipo RISO TL/OSL DA 20, equipo usado para tomar lecturas de técnicas luminiscentes como TL, OSL y AG. Tomado de [42]. ....	33
Imagen 8. Zetasizer nano ZS, equipo usado para las medidas de DLS en las soluciones de DNDs antes y después del TT a 1000 °C durante una hora. Tomado de [45] ....	36
Imagen 9. Equipo equipo Perkin Elmer Frontier FT-IR/FIR Spectroscopy y en el centro un accesorio GladiATR Pike que permite trabajar con materiales inorgánicos y brinda un amplio rango espectral, desde MIR hasta el FIR. Tomado de [47]. ....	49

# HIPÓTESIS

Es factible utilizar el diamante nano estructurado sintetizado por detonación como nanocalentador en función de sus propiedades de absorción óptica y los defectos presentes en el material, además de los generados por tratamiento térmico, como por ejemplo los del tipo N-V, vacancias, átomos intersticiales, auto intersticiales, entre otros.

# OBJETIVOS

## **Objetivo general**

Estudiar las propiedades luminiscentes y térmicas en diamante nano estructurado antes y después de ser sometido a tratamiento térmico, verificando si los defectos de éstos le otorgan propiedades fototérmicas capaces de potenciar su uso como nanocalentadores en la primera ventana biológica.

## **Objetivos particulares**

- Realizar la caracterización de las muestras a través de las técnicas de Termoluminiscencia (TL), Luminiscencia Ópticamente Estimulada (OSL), espectroscopía Raman, dispersión dinámica de luz (DLS) y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).
- Diseñar y poner en marcha un set up experimental para realizar los procesos de calentamiento y enfriamiento con los nanodiamantes, excitándolos con luz láser IR de 785 nm.
- Realizar estudios de ciclos de calentamiento y enfriamiento de los nanodiamantes usando luz láser en la región del infrarrojo (785 nm) correspondiente a la primera ventana biológica. Dichos estudios se realizarán antes de aplicar el tratamiento térmico y se repetirán posterior a la aplicación de éste.
- Establecer la conexión y relaciones de los defectos generados en el nanodiamante sometidos a tratamiento térmico utilizando las técnicas de caracterización como TL, OSL, Raman, DLS y FTIR con el fin de optimizar su respuesta como nanocalentador.

- Se estudiará el comportamiento del tamaño de grano del diamante nano estructurado en función de su respuesta óptica y térmica para definir sus aplicaciones como nanocalentadores.

# JUSTIFICACIÓN

El objetivo principal es estudiar las propiedades fototérmicas y luminiscentes de nanodiamantes de distintos tamaños de grano crecidos por la técnica de detonación (DNDs) que pudieran mejorar las propiedades como nanocalentadores. Actualmente, existen trabajos publicados de distintos tipos de materiales entre los que podemos encontrar nanopartículas de Oro (GNPs), nanotubos de carbono (CNTs), nanopartículas dopadas con neodimio (Nd:NPs) y nanopartículas orgánicas (O:NPs) en los cuales se proponen como nanocalentadores por sus propiedades de absorción óptica en la región del visible a infrarrojo (desde 632 nm hasta más de 1000 nm) además de su biocompatibilidad. Pero una de las ventajas de utilizar diamante es que absorbe en el infrarrojo, sin la necesidad de realizar modificaciones a su estructura. En este proyecto se plantea, realizar un estudio de las propiedades fototérmicas del nanodiamante de distintos tamaños, a una longitud de onda determinada y a distintas potencias de láser. Someteremos, además, el material a tratamiento térmico (TT de 1000 °C) para tener la probabilidad de crear o incrementar la cantidad de defectos existentes, comparando estos resultados para ver sus efectos en las propiedades fototérmicas. Utilizaremos otras técnicas experimentales como Termoluminiscencia, Luminiscencia Ópticamente Estimulada, Espectroscopía Raman, Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier para caracterizar el material en función de los defectos que posea, esto antes y después de aplicar el TT para inspeccionar si el probable incremento o aparición de defectos aumenta las propiedades fototérmicas de los DNDs. Se aplicará la técnica de dispersión dinámica de luz (DLS) para monitorear el tamaño de grano y la relevancia de éste dentro del objetivo de la investigación. El estudio de las propiedades fototérmicas del material se hará diseñando soluciones coloidales mezclando los DNDs con agua desionizada y exponiéndolo a un láser de longitud de onda de 785 nm ubicado en la primera ventana biológica y variando la potencia de éste. Este experimento se realizará con el material antes y después del TT. La Línea General de Aplicación del Conocimiento (LGAC) en la que se ubica este trabajo es Física de Estado Sólido.

# 1. CAPÍTULO 1: ESTADO DEL ARTE

## 1.1. Las nanopartículas como nanocalentadores

La nanotecnología ha avanzado en su propuesta de diferentes técnicas con el fin de impulsar el uso de nanopartículas (NPs) como agentes de calentamiento, al mencionar diferentes técnicas nos referimos a las distintas formas con las que se puede hacer llegar las NPs al objetivo biológico: tejido, órganos, torrente sanguíneo, entre otros, es decir la forma de funcionalizarlas para que logren llegar donde se les desea, en este caso en bioaplicaciones; algunos esquemas que destacan son funcionalidades con grupos amino, unión por biotina, estreptavidina y ácidos nucleicos peptídicos, entre otros [1, 2, 3]. Cabe mencionar que existen algunas propiedades físicas con las cuales debe contar una NP para ser considerada prometedora en las aplicaciones como nanocalentadora, como las citadas por Jaque *et al* en [1]: **i)** tener un tamaño por debajo de los 100 nm, ya que esto asegura más tiempo de permanencia en el torrente sanguíneo y una incorporación efectiva en las células objetivo, **ii)** que se puedan dispersar en líquidos biocompatibles, de esta manera se asegura poder inyectarlas en organismos vivos, **iii)** presentar la mínima afección al comportamiento normal del sistema biológico que cumple el papel de huésped y **iv)** producir calor de manera efectiva cuando son externamente excitados con el método idóneo.

El nombre que recibe el proceso de calentar cierto sistema biológico con la ayuda de NPs introducidas en éste, con el método adecuado de excitación, es de terapias térmicas, específicamente hipertermia (incremento de la temperatura localizada) y destacan entre otras, la terapia magnetotérmica y la terapia fototérmica [1, 4, 5]. La diferencia entre éstas es la forma de provocar que las NPs se calienten y actúen. La primera provoca el calentamiento de NPs con el implemento de campos magnéticos oscilantes y la segunda usa estimulación con luz para provocar calentamiento en la NP [1]. Cabe agregar que la hipertermia puede ser producida también por radio frecuencia, frecuencia de microondas y ultrasonido [6].

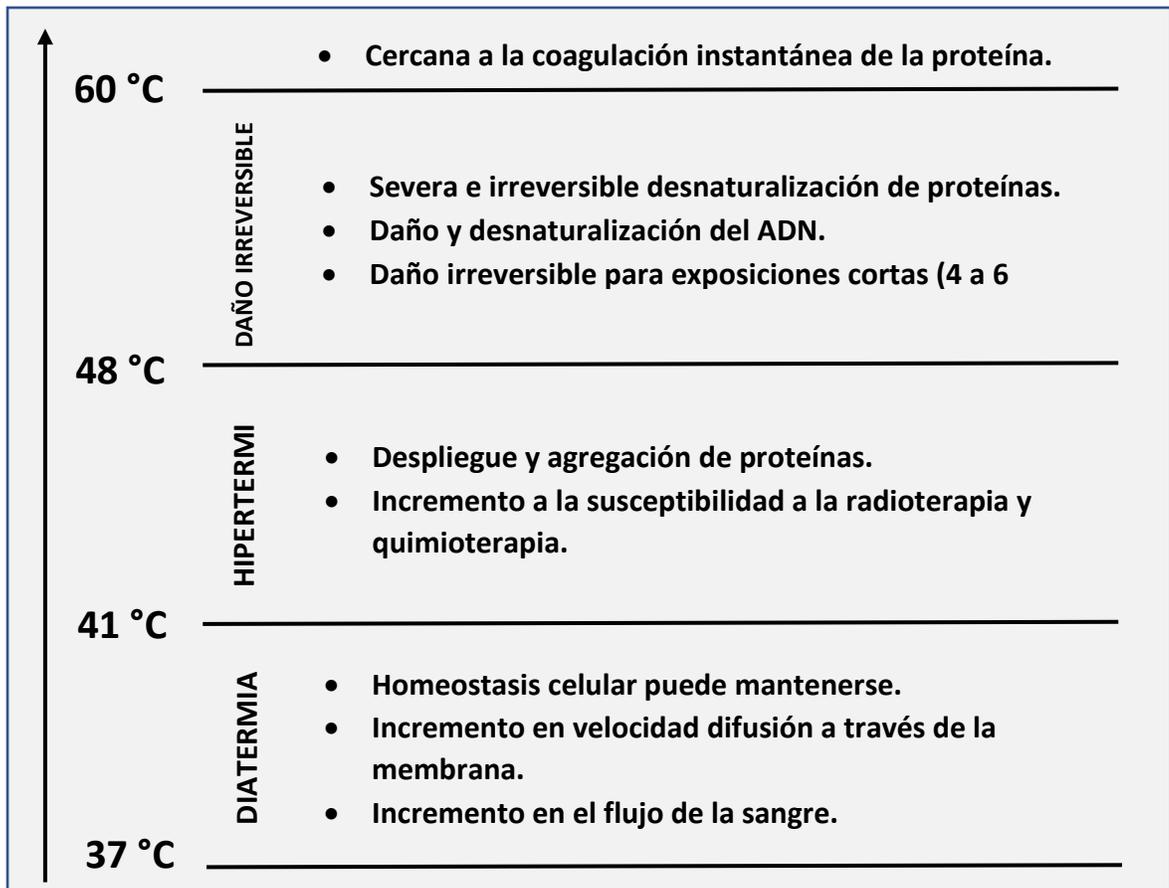


Figura 1. Diagrama esquemático de la variedad de defectos causados por los diferentes tratamientos térmicos clasificados por la temperatura en la que operan. Tomado de [1].

La figura 1 muestra distintos defectos o consecuencias sufridas por tejidos biológicos al someterlos a tratamientos que implican elevar la temperatura de estos. Como puede notarse, la hipertermia (elevar la temperatura por encima del rango normal al cual está el tejido en cuestión), se ubica en un rango de temperatura por encima de los 40 °C hasta poco menos de los 50 °C, donde ocurren eventos de particular trascendencia (señalados en la figura 1) que permiten categorizar dicho tratamiento térmico como eficiente.

Unas de las técnicas para provocar hipertermia, como se señaló anteriormente, es el uso de luz como medio de excitación para las NPs que se usen en el tratamiento, es decir, terapia fototérmica. Ahora bien, el uso de luz como parte de la técnica implica la elección correcta

de la fuente y de la longitud de onda, puesto se procura incidir luz en la NP y que pueda atravesar el tejido orgánico o que la mayor cantidad de luz se trasmita y que llegue al objetivo.

Para esto, se hace de vital importancia conocer los rangos espectrales donde el tejido orgánico es parcialmente invisible a la luz incidente; es aquí donde aparecen las ventanas biológicas, que no son más que esos rangos del espectro electromagnético donde los componentes del tejido absorben muy poca luz y la trasmisión de la onda incidente se hace considerable para los fines de la terapia [1, 7]. Esta característica ha sido enmarcada dentro de la definición de ventanas biológicas, donde destaca la presencia de varias bandas de absorción [1], a continuación, se definen dos de ellas. Tomado de [1,7]:

- *La primera ventana biológica* comprende desde ~690 nm hasta ~980 nm y corresponde al rango espectral definido entre la banda de absorción del visible de la hemoglobina y la banda de absorción del agua en ~980 nm. En esta región espectral, la fuerte absorción de luz desaparece, pero se mantiene la extinción óptica debido a la presencia de dispersión residual, cuya relevancia disminuye para longitud de ondas mayores.
- *La segunda ventana biológica* comprende desde ~1000 nm hasta ~1400 nm, ambos límites corresponden a bandas de absorción del agua. En esta ventana espectral, la absorción óptica no desaparece por completo, por otro lado, la dispersión residual es minimizada (respecto a la primera ventana biológica) a causa de las longitudes de onda mayores.

A continuación, en la figura 2, se presenta un gráfico de absorción de un tejido orgánico representativo, esto es, un tejido biológico que posee en cantidades adecuadas agua, hemoglobina, desoxihemoglobina. Se puede notar la muy baja absorción para longitudes de onda por encima de ~650 nm y que se prolonga a lo largo de las dos primeras ventanas biológicas (BW-I y BW-II) y lo que se traduce en una buena penetración de luz incidente en el tejido y, por lo tanto, en principio, eficacia en la terapia fototérmica, sin mencionar las características que debe cumplir la NP utilizada [7]. La baja absorción del tejido se presenta de nuevo en el rango espectral de ~1500 nm hasta ~1800 nm, que corresponde a la tercera ventana biológica, pero que resulta de poco uso a lo largo de las investigaciones citadas en

este tema. La línea punteada en la figura demarca aproximadamente la longitud de onda que en presente trabajo de investigación fue utilizada.

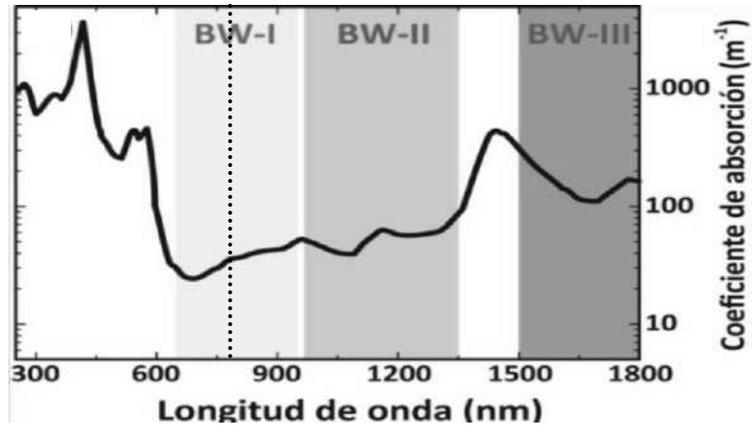


Figura 2. Coeficiente de absorción de un tejido biológico representativo. Se señalan los rangos espectrales correspondientes a las tres ventanas biológicas. Tomado de [7]

Se han hecho diversas investigaciones donde se presentan tipos de NPs y su eficiencia como nanocalentadoras o su gran eficiencia en bioimagen, entre las más prometedoras dentro de este tipo de investigaciones resultan estar las NPs de  $\text{LaF}_3:\text{Nd}^{3+}$ , los QDs de  $\text{PbS}/\text{CdS}/\text{Zn}$  [7], nanotubos de carbono (CNTs) [1], además de las NPs metálicas, específicamente las NPs de oro, como por ejemplo las implementadas por Nam *et al*, Janetanakit *et al*, Huang *et al* y Sotiriou *et al* en [6, 8-10], donde usan nanopartículas de oro puntiagudas recubiertas con polidopamina, bolas de nano golf de sílice huecas con incrustaciones de oro y nanopartículas de oro inmunes dirigidas, respectivamente; como un nuevo agente fototérmico con una gran eficiencia y estabilidad para convertir la luz incidente en calor. Cabe destacar que este tipo de tratamientos son complementarios a otros más invasivos y drásticos como lo son la radioterapia y la quimioterapia, además, en ocasiones, las NPs son potencialmente útiles a incrementar la eficiencia de procedimientos como los mencionados anteriormente [6, 7, 8, 10, 11]. En el caso de las nanopartículas de oro (conocidas como AuNPs) posee una absorción de radiación electromagnética (luz) en una región del espectro que resulta interesante para las diversas investigaciones, es precisamente esta absorción lo que da lugar a oscilaciones colectivas de los electrones que se encuentran en la superficie del material y evidentemente dependen de la longitud de onda con la cual son excitados y alcanzan su estado máximo de oscilación cuando los electrones están en resonancia, lo cual es conocido como frecuencia de

resonancia del plasmón de superficie [9, 10]. Otros tipos de NPs utilizadas para tratamientos térmicos activados con luz son los nanocristales semiconductores, nanocristales dopados con iones de tierras raras, NPs de carbono, NPs orgánicas, nanorods (NRs) y puntos cuánticos (Quantum dots) [1, 2].

## **1.2. Nanodiamantes**

Los nanodiamantes son, junto con una serie de nanopartículas (NPs), materiales que han tenido gran auge en la ciencia debido a sus diversas características y propiedades [1]. Los primeros nanodiamantes hechos por el hombre fueron producidos mediante detonación de explosivos de carbono en un ambiente donde imperaba la falta de oxígeno con el fin de evitar la oxidación del carbono, llamados nanodiamantes por detonación (DND) [4]. Sin embargo, no es esta la única forma de sintetizar este material, ya que en la actualidad destacan otros ya sea por su “pureza” (poca cantidad de contaminación en el proceso) o por su utilidad en alguna aplicación. Algunas de ellas como ablación láser, molino de alta energía para microcristales crecidos por alta presión y alta temperatura (HPHT), deposición química de vapor (CVD), formación de ND asistida por microplasma a partir de vapor de etanol a presión atmosférica, cloración de carburos, radiación iónica de grafito, irradiación electrónica de iones de carbono y cavitación ultrasónica [4]. Los NDs poseen una alta biocompatibilidad y baja citotoxicidad lo que los hace un nanomaterial atractivo para su uso en medicina [2, 4, 11, 12]. Uno de los usos más significativos se basa precisamente en sus propiedades luminiscentes, alto índice de refracción y alta eficiencia de dispersión otorgadas por los defectos cristalográficos propios de los diamantes sintéticos; otro de los usos es el implementarlo como “vehículo” para administrar fármacos, además de que se ha demostrado su versatilidad para ser portador de una variedad de compuestos tales como moléculas, proteínas y ácidos nucleicos [4], todo lo anterior debido a las posibilidades que ofrece la superficie de esta nanopartícula ya que posee una gran área superficial ( 300- 400 m<sup>2</sup>/g para los DNDs) [13].

El diamante posee una ventaja que se sustenta en sus propiedades ópticas, las cuales están relacionadas, en su mayoría, con los defectos que presenta el material y son de gran interés en las diversas aplicaciones de este material, resaltando su alta eficiencia como foto detector en la región de UV [14]. Esas propiedades ópticas las posee gracias a los más de 500 centros ópticos que han sido reportados por diversas investigaciones, basados en los espectros de absorción y luminiscencia del diamante [2, 14]. los centros ópticos de mayor interés a lo largo de las diversas investigaciones consultadas son los centros nitrógeno-vacancia los cuales presentan picos característicos en una gráfica de espectro de luminiscencia; para el centro  $(N-V)^0$  se ubica en  $\sim 575$  nm y para el centro  $(N-V)^-$  se ubica en  $\sim 638$  nm al excitar una muestra de DND con una laser de argón de 488 nm en su longitud de onda [2]. El centro de nitrógeno-vacancia en el diamante es un defecto de la red cristalina donde uno de los átomos vecinos del carbono es reemplazado con un nitrógeno mientras que otro es removido sin ser sustituido, como se aprecia en la figura 3 [15], este centro óptico puede ser generado a partir del sometimiento a daño por irradiación y el subsecuente calentamiento del diamante que contenga átomos de nitrógeno en forma dispersa (tipo Ib). El daño por radiación crea vacancias en la red cristalina del diamante mientras que con el tratamiento térmico ( $>700$  °C) es posible lograr la migración de éstas, con la probabilidad de que migren a posiciones vecinas a los nitrógenos que están dispersos en la red cristalina, apareciendo de esta forma defectos de nitrógeno-vacancia (N-V) [4, 15].

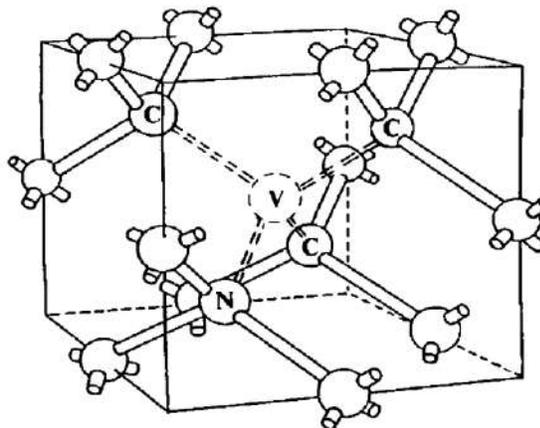


Figura 3. Estructura del centro N-V en el diamante. Tomado de [2]

Los (NDs) poseen características y propiedades que lo hacen un material capaz de ser usado en diversas aplicaciones. Los NDs han sido usados como agentes de pulimiento y lubricación por su resistencia mecánica y dureza, se han realizado estudios y pruebas que demuestran que los NDs mejoran las propiedades de los combustibles debido a la reducción en el desgaste propio del uso de motores que funcionan a gasolina y diésel ayudando a incrementar la eficiencia de estos motores. Por otro lado, los centros ópticos permiten que los NDs puedan ser candidatos para la detección a nanoescala, computadoras cuánticas, bioimagen en aplicaciones *in vivo - in vitro* [4], además de la ventaja en su forma y tamaño, los NDs pueden ser usados como mensajeros en la entrega de medicamentos hacia células, todo esto basado en las propiedades que la nanopartícula tiene en su superficie y su baja toxicidad.

### 1.3. Carbono y su estructura

El carbono es un elemento presente en una gran cantidad de materia orgánica e inorgánica. El átomo de carbono posee 6 electrones distribuidos en los niveles más bajo de energía según la configuración electrónica que posee. La estructura de esta distribución es la siguiente  $1s^2 2s^2 2p^2$  (los orbitales atómicos correspondientes a la segunda capa del átomo serían un orbital *s* y tres orbitales tipo *p* en las tres direcciones del espacio [ $p_x, p_y, p_z$ ]). El nivel más bajo de energía: 1s, contiene dos electrones, lo que deja al átomo de carbono con 4 electrones en su último nivel de energía, electrones *de valencia*, los cuales le otorgan la capacidad y propiedad de establecer enlaces químicos entre los átomos de carbono y otros átomos muy fuertes, denominados enlaces covalentes. En el caso del diamante cada átomo de carbono se enlaza con otros cuatro átomos mediante los denominados orbitales híbridos  $sp^3$ , que consiste en la hibridación del orbital 2s con tres orbitales 2p para originar cuatro orbitales híbridos idénticos (ver figura 5) [16, 17].

Es precisamente el diamante una de las formas alotrópicas del carbono, es decir, las distintas formas en las cuales se ordenan los átomos de este elemento para formar distintos tipos de molécula y por lo tanto diferentes materiales. En este material los átomos se configuran en una estructura periódica (estructura cristalina [20]), donde cada átomo forma cuatro enlaces

covalentes con sus cuatro átomos vecinos [17], entre las formas alotrópicas del carbono también destaca el ya mencionado diamante, el grafito, fullerenos, nanotubos de carbono, carbinos, entre otros; dichas formas se ilustran en la figura 4

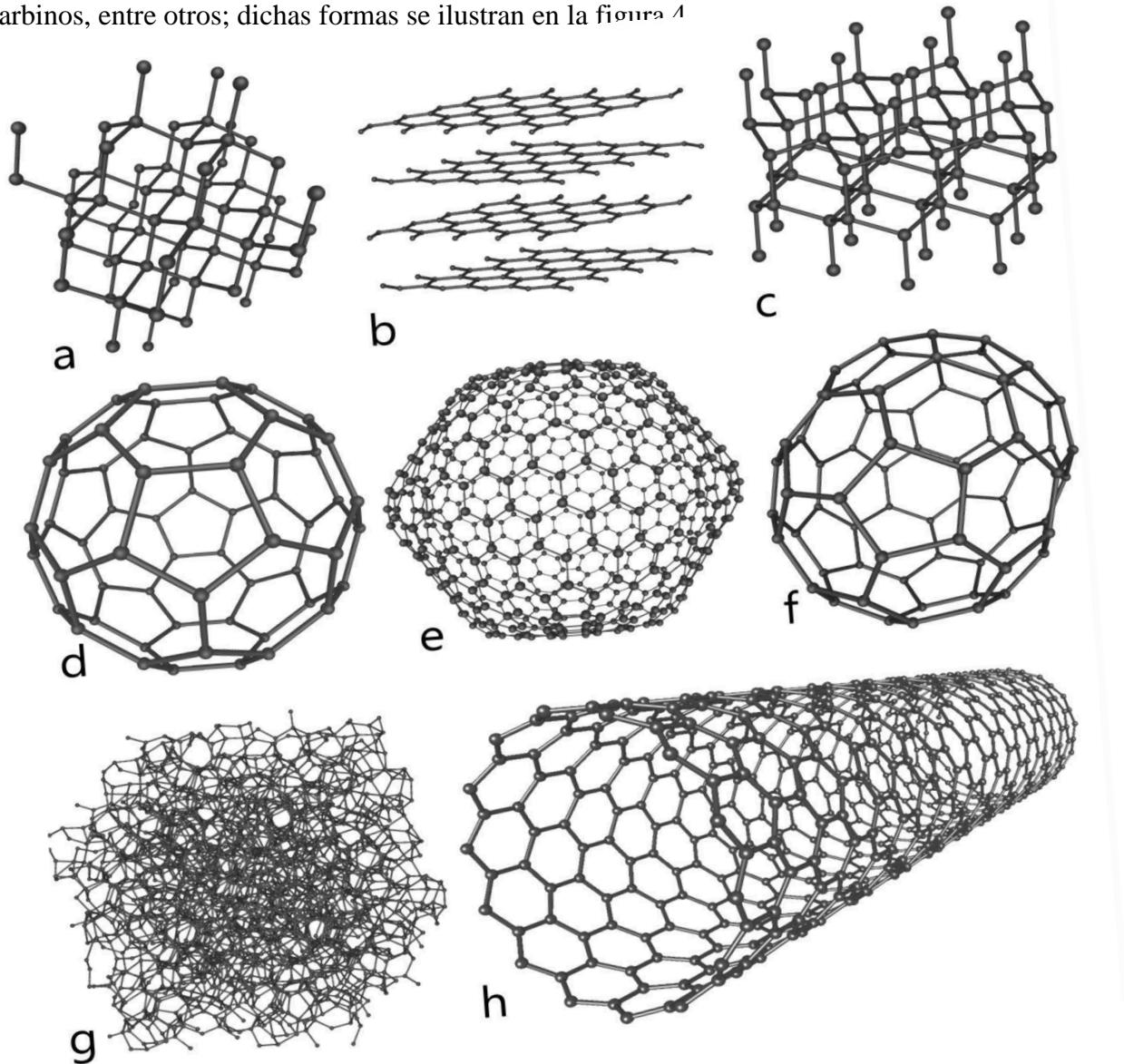


Figura 4. Representación de las diferentes formas alotrópicas del carbono. a) diamante, b) grafito, c) diamante hexagonal. d) fullereno  $C_{60}$ , e) fullereno  $C_{540}$ , f) fullereno  $C_{70}$ , g) carbono amorfo y, h) nanotubo de carbono. Tomado de [17].

Ya se mencionó que el carbono, por la configuración electrónica que posee, tiene la propiedad de formar enlaces covalentes estables con átomos de su misma clase o diferentes. Según Vasile *et al* en [16] existe en la naturaleza un elemento que comparte dicha propiedad

con el carbono, denominado *azufre divalente*, solo que este elemento puede tener varias formas alotrópicas, a diferencia de la variedad casi *infinita* de estructuras orgánicas e inorgánicas basadas en cadenas de carbono.

Las dos formas alotrópicas más reconocidas del carbono, por la amplia variedad de propiedades que poseen y que le dan importancia en el ámbito de la ciencia son el diamante y el grafito, las cuales poseen átomos de carbono híbridos  $sp^3$  y  $sp^2$ , respectivamente. El diamante tiene una red tridimensional en la que cada átomo de carbono tiene una configuración tetraédrica con longitudes de enlace de 1.54 Å y ángulos de enlace  $\alpha=109.5^\circ$ , por otro lado, el grafito está compuesto por laminas planas bidimensionales de anillos de benzenoides cuyos átomos de carbono están a 1.42 Å de distancia de enlace y ángulos de enlace de  $120^\circ$ , además la distancia entre láminas es de 3.35 Å. Algunas propiedades de estas dos formas alotrópicas del carbono se encuentran resumidas en la tabla 1.

<b>Propiedad</b>	<b>Diamante</b>	<b>Grafito</b>
Aspecto	Transparente, altamente refractivo	Opaco, negro
Sistema cristalino	Cubico, centrado en caras	Hexagonal
Densidad ( $g \times cm^{-3}$ )	3.514	2.266
Dureza (escala de Mosh)	10	Entre 1 y 2
Conductividad eléctrica	Baja	Alta
Conductividad térmica	Alta	Baja
Estabilidad termodinámica	Inestable	Estable

Tabla 1. Contraste de propiedades de dos de las formas alotrópicas más importantes del carbono: Diamante y grafito. Tomado de [16].

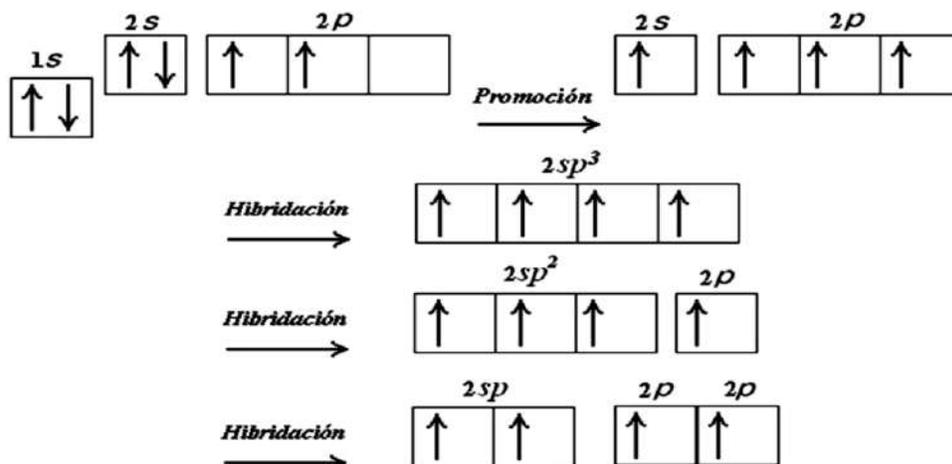


Figura 5. Hibridación de los orbitales atómicos del átomo de carbono. Tomado de [18]

#### 1.4. Estructura del diamante y características

El diamante resulta ser una de las formas alotrópicas del carbono con una gran cantidad de aplicaciones en la industria, la ciencia y el comercio. Destaca como el material más duro en la tierra, esto, en principio, por su estructura atómica, ya que se cataloga como un material cristalino cuya estructura está clasificada como cúbica centrada en caras (ver figura 6), de igual manera se encuentra clasificado el grafito, como una estructura cristalina formadas a base de carbono, con la diferencia, a parte de las ya citadas, en sus propiedades físicas y químicas. En el grafito, cada átomo de carbono se une mediante enlaces covalentes a otros tres átomos de carbono en una estructura trigonal plana, de forma que los átomos forman capas de anillos hexagonales, denominadas grafeno. Los enlaces entre átomos son más cortos y fuertes que en el diamante, sin embargo, las fuerzas de atracción entre las capas de grafeno son más débiles ya que están formadas por electrones deslocalizados que pueden moverse entre las capas, lo que le da la propiedad de ser buen conductor de electricidad [21].

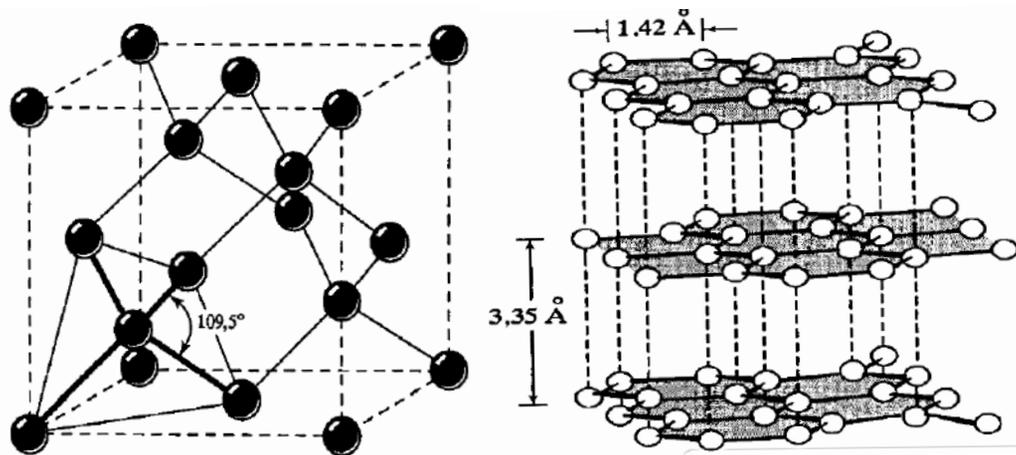


Figura 6. Estructura tipo FCC (centrada en caras) característica del diamante (izquierda). Estructura cristalina del grafito donde se señala la longitud entre láminas de grafeno y longitud de enlace (izquierda). Tomado de [19].

En el diamante por otro lado, posee una configuración distinta al grafito ya que sus átomos están acomodados de tal manera que forman cuatro fuertes enlaces covalentes con los cuatro átomos vecinos más próximos, lo que le da su configuración tetraédrica y por lo tanto la hibridación que poseen dichos átomos en este material. La longitud de enlace de C-C es de 0.154 nm o 1.54 Å, y ángulos de enlace de 109.5°, como se puede apreciar en la figura 7 [21].

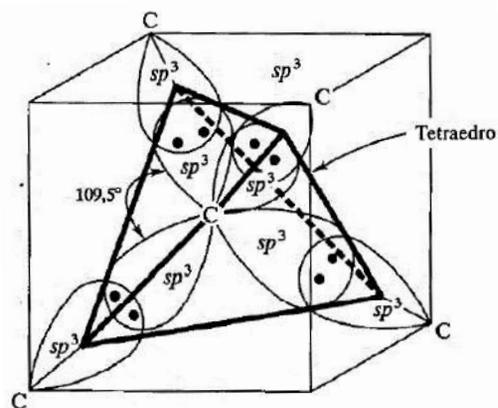


Figura 7. Configuración tetraédrica de los enlaces del átomo de carbono en la estructura cristalina centrada en caras del diamante. Tomado de [19].

Aun cuando la estructura atómica del diamante indica que se trata de un cristal covalente y este tipo de cristales por lo general son semiconductores [20], el valor del *band gap* (banda

prohibida) del diamante es de 5.5 eV, lo que hace en esencia un aislante [21]. El diamante es un material que posee propiedades físicas extremas comparadas con otros, a continuación, se lista algunas de esas propiedades:

- ✓ Posee dureza mecánica extrema (~90 GPa)
- ✓ El valor más grande del Módulo de Young ( $1.2 \times 10^{12}$  N/m<sup>2</sup>)
- ✓ El menor valor del coeficiente de compresibilidad ( $8.3 \times 10^{-13}$  m<sup>2</sup>/N)
- ✓ El más alto valor de conductividad térmica a temperatura ambiente ( $2 \times 10^3$  W/m °K)
- ✓ Muy bajo coeficiente de expansión térmica a temperatura ambiente ( $1 \times 10^{-6}$  °K)
- ✓ Transparencia desde el ultravioleta profundo al lejano infrarrojo del espectro electromagnético
- ✓ Alta velocidad de propagación del sonido (17.5 km/s)
- ✓ Buen aislante eléctrico (su resistividad a temperatura ambiente es  $\sim 10^{16}$  Ω cm)
- ✓ El diamante puede doparse para cambiar su resistividad en el rango de  $10$ - $10^6$  Ω cm, y Convertirse en un material semiconductor con un ancho de banda de 5.5 eV
- ✓ Muy resistente a la corrosión química
- ✓ Compatible biológicamente ( $Z_{\text{efectivo}}=6$ , comparado con el  $Z_{\text{efectivo}}$  del tejido orgánico, que es de 7.4)
- ✓ Exhibe baja o negativa afinidad electrónica

*Tomado de [22]*

Aun cuando el diamante, por sus extremas y únicas propiedades y características, puede ser considerado un material perfecto, en esencia escapa de ese concepto en la medida que es precisamente las impurezas y defectos estructurales que posee lo que lo hace un material de inmenso interés en la ciencia y sus ramas. De hecho, los defectos en el diamante son provocados en su mayoría por las impurezas que están presente en el material (átomos de elementos externos en una matriz de átomos de carbono) [17]. Es posible que cualquier impureza se incorpore al material, puesto en la síntesis del diamante intervienen una serie de elementos que permiten dar con el producto final, la clasificación del tipo de diamante se basa únicamente en la presencia o ausencia de ciertas impurezas de nitrógeno y boro y a su vez la forma cómo se distribuyen éstas en la red cristalina del diamante [23].

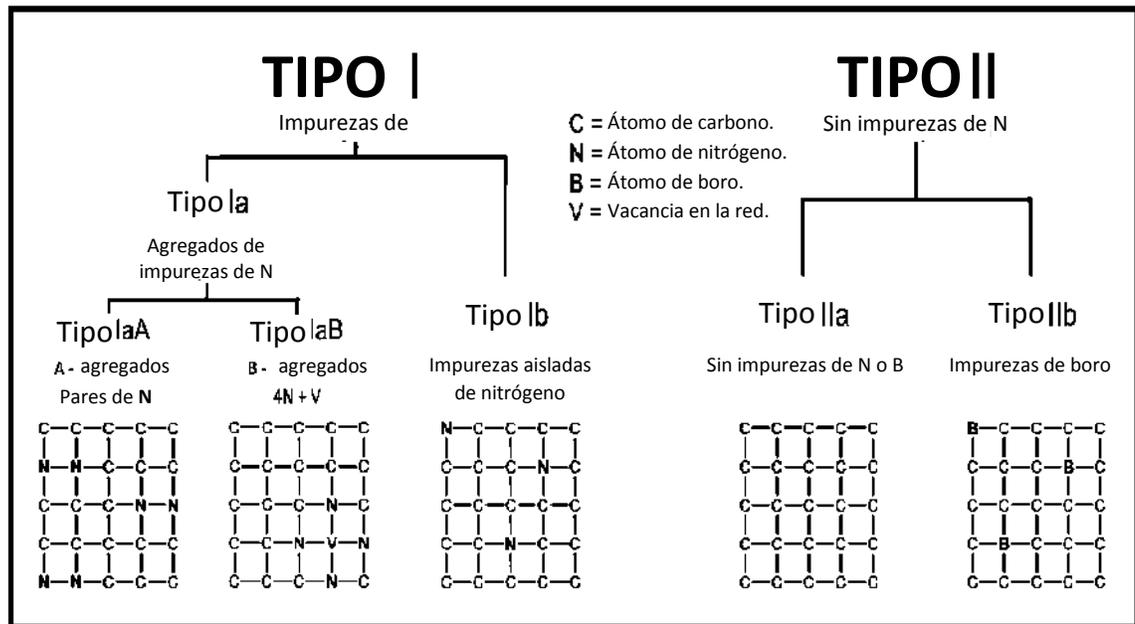


Figura 8. Estos diagramas esquemáticos ilustran la manera en que los átomos de N y de boro reemplazan a los átomos de C en la red del diamante. Los diagramas son representaciones bidimensionales simplificadas de los átomos de C enlazados tetraédricamente. Tomado de [24].

En la figura 8 se puede apreciar que el diamante está clasificado en dos tipos, I y II basados en la presencia o ausencia de nitrógeno o boro. La figura ilustra la manera cómo el nitrógeno o el boro reemplazan de manera sustitucional a los átomos de carbono en la red cristalina del diamante. Cabe aclarar que la figura está simplificada a representaciones esquemáticas bidimensionales, pero que éstas son, realmente, estructuras cúbicas tridimensionales. El tipo I contiene impurezas de nitrógeno y está clasificado en tipo Ia, el cual consiste en átomos de nitrógeno agregados y se subclasifica en tipo IaA, que a su vez presenta en átomos de nitrógeno agregados en pares y el tipo IaB, que está estructurado con cuatro átomos de nitrógeno que rodean una vacancia (4N+V). Por otro lado, el tipo Ib posee impurezas de nitrógeno aisladas. El segundo tipo de diamante, el tipo II, no contiene impurezas de nitrógeno, clasificándose en IIa si no posee átomos de nitrógeno ni de boro en su red cristalina y, se clasifica en IIb si sólo contiene impurezas de boro, no se especifica si éstas están de forma aislada o en agregados [23].

Las impurezas que posee el diamante pueden alterar sus propiedades físicas y químicas, resaltando a la vista el cambio de color que sufren por las impurezas de nitrógeno (entre amarillo y marrón) o de boro (azul) [17, 23, 24], aunque el cambio de color solo es una señal del posible dopamiento (incrustaciones de elementos ajenos a la estructura básica) a simple vista, lo que importa en esencia es, el hecho de que muchos de los defectos que producen estas impurezas se les conoce como centros de color y muestran características ópticas muy interesantes que son precisamente algunas de las ventajas que ofrecen los diamantes en la biología, la física y la medicina [17, 23, 25].

Los diamantes artificiales, producidos a través de diferentes técnicas de síntesis [4] han estado disponible desde los años 50s, pero solo recientemente han despertado el interés para al menos dos grandes ramas de la ciencia: La biología y la física; la primera encuentra, precisamente en los centros de color, una enorme ventaja para lograr que los diamantes nanocristalinos sean fuentes de fluorescencia y con potencial aplicación en el etiquetado biológico y ser funcionalizadas en las células sin efectos tóxicos [1, 2, 7, 15, 26]. Por otro lado, en la física, se han logrado tremendos esfuerzos en entender y controlar las propiedades que dichas impurezas otorgan al material [26].

### **1.5. Síntesis de diamantes por detonación**

Los diamantes con los cuales se obtuvieron los resultados y conclusiones en este trabajo de investigación fueron suministrados por la empresa alemana PlasmaChem GmbH, los cuales son cuatro muestras de diamantes sintetizados por detonación y etiquetados según el vendedor en cuatro rangos de tamaño: de 0-100 nm, de 0-250 nm, de 0-500 nm y, de 500-1000nm como se aprecia en la imagen 1

La síntesis de diamantes por detonación hace parte de una serie de métodos para dar con este material en condiciones óptimas para la aplicación científica, industrial y comercial [4]. La síntesis de un material como el diamante revistió todo un reto en plena época de la segunda revolución industrial, puesto que hacerse de diamantes naturales suponía un alto costo

económico, es así como surge la necesidad de obtener dicho material en un laboratorio bajo condiciones similares a las naturales y con la capacidad de controlar las características del producto final. A Hannay en 1880 y Moissan en 1888 se le atribuyen la obtención de los primeros diamantes sintéticos [21, 27, 28], pero no es hasta 1955 que la empresa General Electric Company en conjunto con otras compañías y con el apoyo de científicos de la época lograra un proceso de síntesis que fuese reproducible y esto fue conseguido haciendo uso equipo industrial que simulara las condiciones naturales a las que son creados los diamantes.

La compañía uso presiones de entre 4.5 a 6 GPa y temperaturas entre 1300 y 1600 °C [21, 25, 27], lo que en principio da origen a uno de los métodos de síntesis más usados y con una amplia gama de investigaciones, el método de alta presión y alta temperatura conocido por su nombre en inglés como: *High Pressure High Temperature* (HPHT). Otro de los métodos de síntesis que ha sido ampliamente estudiado, según la literatura consultada, es el método de deposición de vapor químico conocido en inglés como: *Chemical Vapor Deposition* (CVD) el cual consiste en la descomposición térmica de gases que contienen carbón, por lo general metano o acetileno, mezclados con hidrogeno y otros gases en una atmósfera reducida (cámara) y con la ayuda de microondas o filamentos calientes buscan la disociación de los gases que están en la cámara para posteriormente depositarse en la forma de diamante en un sustrato adecuado como por ejemplo silicio o algún metal idóneo [25, 28].



Imagen 1. Nanodiamantes sintetizados por la técnica de detonación de explosivos usados en el presente trabajo de investigación.

El proceso de síntesis del material usado en este trabajo de investigación no es suministrado por la empresa que lo provee, aun así, se puede generalizar dicha forma de síntesis.

La síntesis por detonación consiste, en esencia, en una mezcla de explosivos con alto contenido en carbono dentro de una cámara metálica que contenga la alta presión y soporte las temperaturas elevadas producto de las explosiones y también permita una rápida disminución de la temperatura para lograr el objetivo de la síntesis. Los explosivos con alto contenido de carbono que se usan para obtener nanodiamantes por detonación (DNDs) son generalmente TNT: trinitrotolueno ( $C_7H_5N_3O_6$ ) y TATB: triaminotrinitrobenzeno ( $C_6H_6N_6O_6$ ); además de explosivos de bajo contenido en carbono como por ejemplo PETN: tetranitrate de pentaeritritol ( $C_5H_8N_4O_{12}$ ), HMX: tetrahexamina ( $C_4H_8N_8O_8$ ) y RDX: hexógeno ( $C_3H_6N_6O_6$ ) [29]. En la figura 9, se pueden apreciar las estructuras cíclicas de los explosivos mencionados.

Después de la reacción que se produce en la liberación y explosión del material usado en la cámara, se procede al enfriamiento de dicha reacción usando algún tipo de gas inerte como el  $N_2$ ,  $CO_2$  o Ar [30], de hecho, según Mochalin *et al* en [5], la detonación ocurre en una cámara metálica en una atmosfera de  $N_2$ ,  $CO_2$  y  $H_2O$  en sólido o líquido. Posterior a estos procesos, los átomos de carbono productos de la reacción se condensan en nanoclusters que se unen a gotas del líquido más grandes y se cristalizan, de tal manera que el hollín (húmedo y seco) que queda adherido a las paredes y el fondo de la cámara contiene nanodiamante, grafito y otras formas alotrópicas de carbono [5, 30]. La siguiente fase se centra en la purificación del material que se recoge de la cámara, puesto que aun cuando la mayor parte es material a base de carbono, los nanodiamantes se encuentran cubiertos de polvo negro (grafito y otras formas de carbono), esto usando ácidos minerales oxidantes [31], tales como  $HNO_3$ : Ácido nítrico; una mezcla de  $H_2SO_4$  y  $HNO_3$ : ácido sulfúrico y ácido nítrico; o  $K_2Cr_2O_7$  en  $H_2SO_4$ : dicromato de potasio en ácido sulfúrico [5].

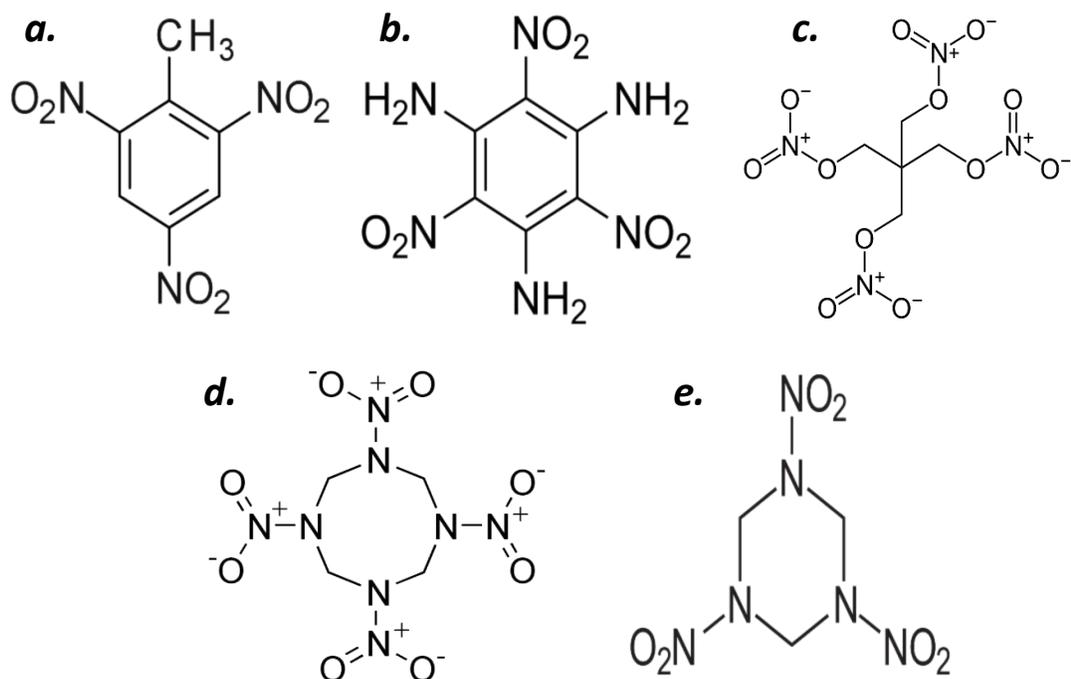


Figura 9. Estructura cíclica de los compuestos explosivos usados en la síntesis de diamantes por detonación: a. TNT, b. TATB, c. PETN, d. HMX, e. RDX. Tomado de [32].

Los DNDs resultantes son partículas tipo caparazón con un diámetro en promedio entre los ~4 a ~6 nm con un núcleo de carbono con hibridación  $sp^3$  rodeado por unas pocas capas atómicas de carbono  $sp^2$  [26], aunque Krueger en [31] afirma que el tamaño de los DNDs está limitado por la duración de los procesos de detonación teniendo en cuenta, evidentemente, los demás reactivos que se usan en la explosión, puesto que después de la purificación, se tiene que el 98% del material extraído contiene carbono y residuos de hidrógeno, oxígeno y nitrógeno, los cuales tienden a ser de importancia al momento de examinar las propiedades ópticas del nanodiamante, de hecho Barnard *et al* en [33] señala que DNDs comerciales contienen una pequeña fracción de nitrógeno (entre 1% y 4%) y en ocasiones es tan alto para tener entre 7% y 8%, este mismo autor plantea en su trabajo lo que él mismo denomina “pregunta fundamental” el hecho de controlar si el contenido de nitrógeno se ubica dentro del núcleo o en la superficie de la NP, pues afirma que hay diversos estudios que posicionan a las impurezas de nitrógeno en la superficie del DND, sin embargo

puede esto deberse a los gases de  $N_2$  usados para refrigerar la cámara o puede deberse también al ácido nítrico usado para la purificación del DND y no deberse al proceso de síntesis como tal.

Los residuos antes mencionados, son los que al final contribuye en la “riqueza” de grupos superficiales que este tipo de NP tienen, donde se destacan, mayormente, terminaciones superficiales de oxígeno e hidrógeno o una mezcla de ellas, por ejemplo  $=O$ ,  $-OH$  (hidroxilo),  $-COOH$  (carbonilo), o  $-C-O-C$  (éter) [26]. En la figura 10, se presenta un esquema de la síntesis de DNDs, donde se ilustran las principales fases de la obtención de la nanopartícula, además del modelo de la posible aglomeración de éstos, cubiertos por material producto de la explosión de los reactivos.

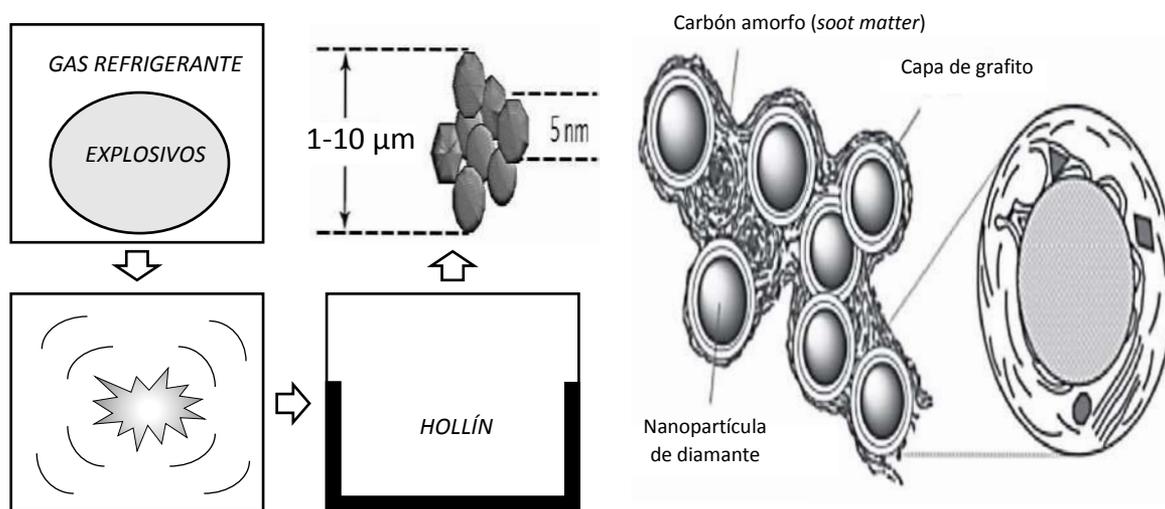


Figura 10. Síntesis de nanodiamantes por detonación (DNDs) y representación de la aglomeración de éstos hasta tamaños de  $10 \mu m$  después de la purificación (derecha). Modelo posible de la estructura y aglomeración de DNDs cubiertos por material producto de la explosión en la cámara. Tomado de [31] y [5].

En la figura 10, parte izquierda, se presenta un modelo de la posible aglomeración que sufren los nanodiamantes, además del material: carbón amorfo (*soot matter*), que recubre las nanopartículas de diamante obtenidas, precisamente Schirhagl *et al* en [26] y Zou Q. *et al* en [30], señalan la agregación de los DNDs y, el primero de éstos, manifiesta lo complejidad de desagregar dicho material.

## 2. CAPÍTULO 2: PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES Y TÉCNICAS APLICADAS.

En este capítulo se aborda, en primer lugar, el procedimiento realizar el tratamiento térmico a las muestras de DNDs y la forma cómo fueron obtenidas las soluciones que posteriormente serán analizadas a través de experimentos de calentamiento y enfriamiento, además de las técnicas que permitieron caracterizar los nanodiamantes usados.

### 2.1. Tratamiento térmico

Las muestras fueron sometidas a tratamiento térmico (TT) de 1000 °C durante una hora en un horno tipo mufla Thermo Scientific, modelo FB1410M modificado, como se ve en la imagen 2. Fue necesario trabajar en ausencia de oxígeno, con el fin de evitar que las muestras de nanodiamantes reaccionen con éste y se oxiden, “desapareciendo” del montaje.

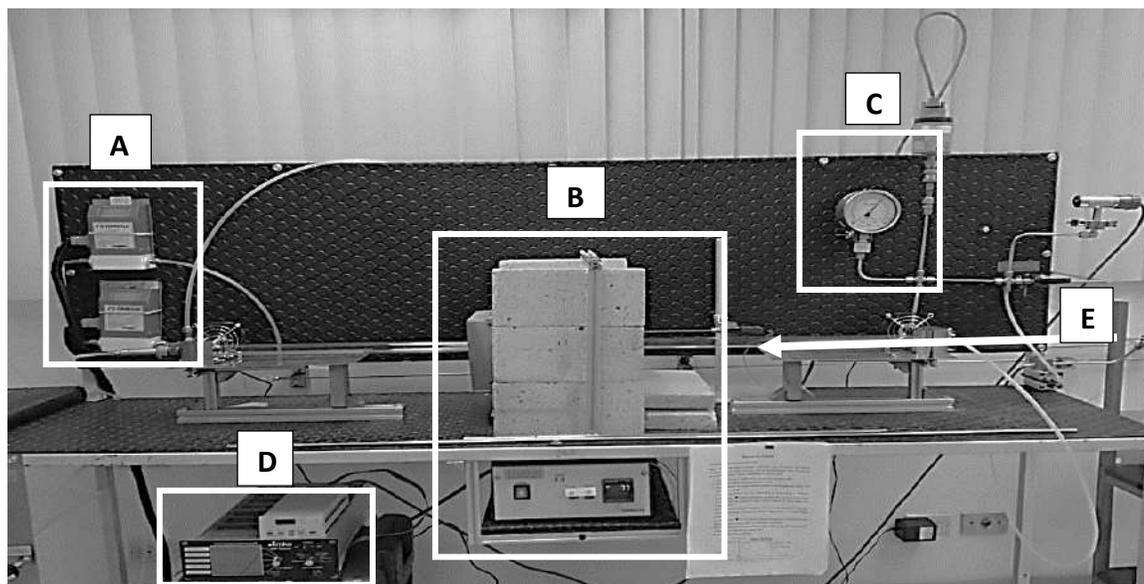


Imagen 2. Montaje en el cual se llevó a cabo el tratamiento térmico (TT). Incluye: A) flujómetros para el gas usado, B) horno, C) válvulas, D) medidores de presión, E) tubo de cuarzo, entre otros elementos.

Se usó un tubo de cuarzo donde fueron insertadas las muestras de DNDs en cubetas de crisol de 5 cm<sup>3</sup> de capacidad, de dos en dos, debido al espacio disponible. Una vez sellado el tubo y acondicionado el montaje, esto es, nivelado, ajustadas las piezas y demás detalles, se procedió a crear vacío dentro del tubo, disminuyendo la presión hasta ~230 Torr (considerado como bajo vacío), suficiente para desalojar el oxígeno en el volumen donde se desea trabajar.

Lo siguiente fue suministrar un flujo constante de nitrógeno, liberando paulatinamente este gas, llevando la presión dentro del tubo hasta la presión atmosférica (~760 Torr), este proceso debe ser cuidadoso, pues un flujo muy alto de nitrógeno ocasionará un aumento repentino de la presión dentro del tubo y podría causar un accidente. Una vez alcanzada la presión atmosférica dentro del tubo de cuarzo, se procede a crear vacío, purgando el sistema nuevamente. Por último, repetimos el procedimiento con el flujo de nitrógeno hasta alcanzar la presión atmosférica, dejando dicho flujo constante a  $180 \pm 2$  cm<sup>3</sup>/min; el flujo de nitrógeno, aunque puede ser medido en un flujómetro, se puede verificar en un recipiente con glicerina, donde el burbujeo es la prueba de la existencia de éste.

Finalmente, el horno es encendido y programado para que alcance la temperatura deseada y se mantenga en ella durante una hora. Cuando el tiempo ha transcurrido, el horno se apaga y empieza a bajar progresivamente la temperatura, el flujo de nitrógeno se debe mantener hasta que por lo menos baje de los 300 °C. Por último, es necesario esperar que el horno alcance la temperatura ambiente y proceder a retirar las muestras, para evitar un choque térmico.

## **2.2. Preparación de las soluciones coloidales.**

Se planteó obtener soluciones al 0.1% de concentración, diluidas en 20 ml de agua desionizada (DI-H<sub>2</sub>O), para esto se obtuvieron las cantidades de material señaladas en la tabla 2 antes de ser sometidos al TT y en la tabla 3 para el material obtenido después del TT. Una vez medidos los 20 ml de DI-H<sub>2</sub>O con la ayuda de una micropipeta, se vierte las muestras en el tubo de ensayo de 50 ml de capacidad, posterior a esto se lleva cada una de las muestras a tres procesos distintos con el fin de obtener una solución uniforme y estable, por último, se

mide el pH de las soluciones para inferir que estén coloidalmente estables puesto que, dicho parámetro se relaciona con la estabilidad de la solución [30]. Los procesos para la preparación de las soluciones, antes del TT y después de éste, se detallan a continuación.

**Agitación por Vortex:** las soluciones fueron sometidas a agitación, usando el equipo Fisher Mini Vortexer durante un tiempo de 1 minuto, a una velocidad de agitación de 9 (establecido por el equipo, se desconoce sus unidades). este procedimiento sólo nos entregara una solución agitada donde el soluto (DNDs) no se aprecie muy separado del solvente (H<sub>2</sub>O-DI).

**Baño de sonicación:** posterior al tratamiento con el Vortex, las soluciones fueron sometidas a baño de sonicación por 30 minutos, usando el equipo Branson 2800 con el fin de desaglomerar los nanodiamantes y empezar a darle forma a una solución coloidalmente estable.

**Ultra sonicación:** dado el material utilizado y su incapacidad para disolverse completamente, se hace necesario un proceso como este, con el fin de llevar hacia una estabilidad coloidal nuestras soluciones. Se utilizó el equipo QSonica LLC Q500, aplicando tres ciclos de 45 segundos con descansos entre ciclos de 15 segundos a una amplitud del 30%. Mientras el proceso de ultra sonicación se llevaba a cabo el tubo de ensayo se coloca en hielo, esto para contrarrestar el efecto de calentamiento que provoca la vibración de la barra usada en dicho proceso.

**Medición del pH:** por último, se midió el pH de cada una de las muestras, usando el equipo HI 2210 pH meter, Hanna Instruments. Los resultados se presentan en la tabla 2 y 3, para las soluciones control (antes del TT) y las soluciones con DNDs después del TT.

<b>Solución (nm)</b>	<b>Cantidad (gr)</b>	<b>Medición de pH</b>	<b>Temperatura (°C)</b>
0-100	0.0212	6.31 ± 0.02	25.4
0-250	0.0209	6.47 ± 0.02	25.4
0-500	0.0207	6.56 ± 0.02	25.4
500-1000	0.0211	6.48 ± 0.02	25.4
H <sub>2</sub> O DI	**	6.42 ± 0.02	25.4

*Tabla 2. Medición del pH y cantidad de material para cada solución para cada una de las soluciones preparadas con concentración de 0.1% antes de aplicar el Tratamiento Térmico (TT).*

<b>Solución (nm)</b>	<b>Cantidad (gr)</b>	<b>Medición de pH</b>	<b>Temperatura (°C)</b>
0-100	0.0204	7.08 ± 0.02	23.5
0-250	0.0212	7.03 ± 0.02	23.5
0-500	0.0215	7.16 ± 0.02	23.5
500-1000	0.0207	7.04 ± 0.02	23.5
H <sub>2</sub> O DI	**	6.89 ± 0.02	23.5

*Tabla 3. Medición del pH y cantidad de material para cada una de las soluciones preparadas con concentración de 0.1% después de aplicar el Tratamiento Térmico (TT).*

A continuación, se presenta una imagen donde se pueden apreciar las soluciones de DNDs una vez se han terminado todos los procedimientos anteriormente mencionados.

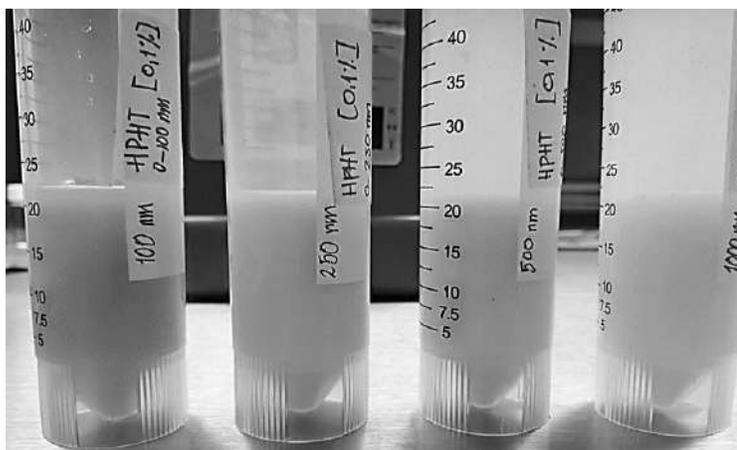
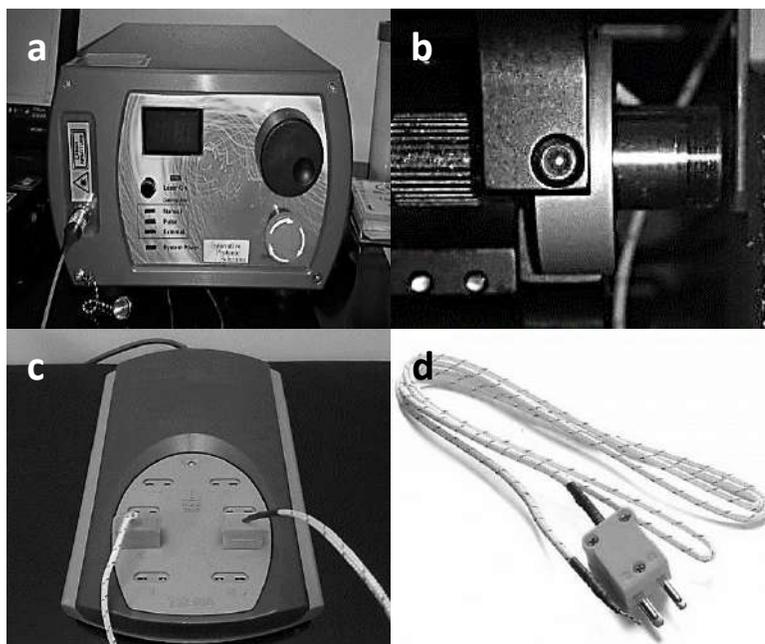


Imagen 3. Soluciones de DNDs finales, es decir, con todos los procesos aplicados. De izquierda a derecha: de 0-100 nm, 0-250 nm, 0-500 nm y 500-1000 nm.

### 2.3. Experimentos de calentamiento y enfriamiento.

Usando el montaje experimental diseñado, se realizaron ciclos de calentamiento y enfriamiento de cada una de las soluciones, variando la potencia del láser a través del odómetro con el que cuenta el equipo. Dicho montaje cuenta con un sistema láser con longitud de onda de 785 nm y una tolerancia de  $\pm 0.5$  nm, llamado láser estabilizador de longitud de onda patentado por la empresa *Innovative Photonic Solution* (imagen 4a) el cual contiene una fibra óptica modelo *100-105 micron multimode* y un accesorio (lente) para enfocar el láser (imagen 4b), un sistema registrador de datos de temperatura modelo TC-08 (imagen 4c) que contiene un termopar tipo K (imagen 4d) cuyo rango de medición de temperatura oscila entre -200 hasta 1250 °C con un límite de error estándar de 2.2 °C o 0.75%, una cubeta de cuarzo de dos caras pulidas y dos rugosas (imagen 5), un soporte para estabilizar el láser y una caja plástica transparente para cubrir el montaje y evitar en la mayor medida posible que corrientes de aire afecten la temperatura a la que está la solución.



*Imagen 4. Equipos y accesorios que hacen parte del montaje experimental para realizar mediciones de calentamiento y enfriamiento de las soluciones de DNDs antes y después del TT. a) equipo láser, b) lente, c) equipo registrador de temperatura y d) termopar tipo k.*

Usando la cubeta de cuarzo, se vierte dentro de la misma 1 mililitro de solución, colocando por una de sus esquinas el cable del termopar, se procura dejar el termopar en la misma posición en cada medida tomada. La cubeta fue fijada en un pequeño bloque de madera, para que se mantuviera erguida además de evitar intercambio de calor con el material empleado. Una vez la cubeta está en posición, se fija correctamente el lente que enfoca al láser, esto es, a una distancia fija de  $\pm 2$  mm de la cubeta y de tal manera que el diámetro del lente se encuentre a lo largo de la altura de la solución en la cubeta, como se aprecia en la imagen 5. Posterior a esto, debe ser cubierto el montaje que incluye a la cubeta y al lente enfocador del láser, como se aprecia en la figura 11, que muestra un esquema en bloque.

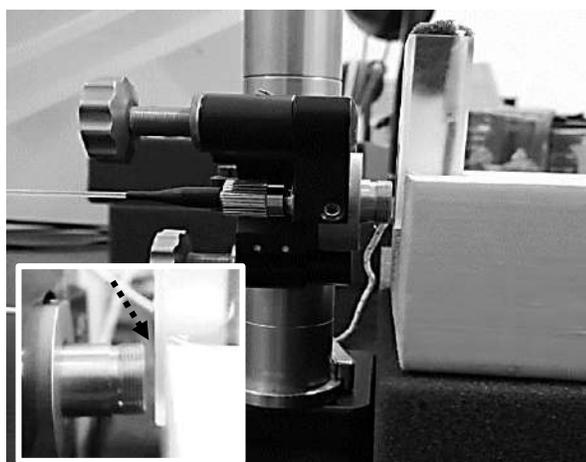


Imagen 5. Forma en que se ubica la cubeta de cuarzo con la solución de DNDs en el bloque de madera para que quede, según nuestro montaje, de forma correcta para que el láser incida sobre la solución. Se puede apreciar, en la cubeta, la ubicación del cable del termopar y en la figura insertada en la parte inferior izquierda la separación del láser con la cubeta.

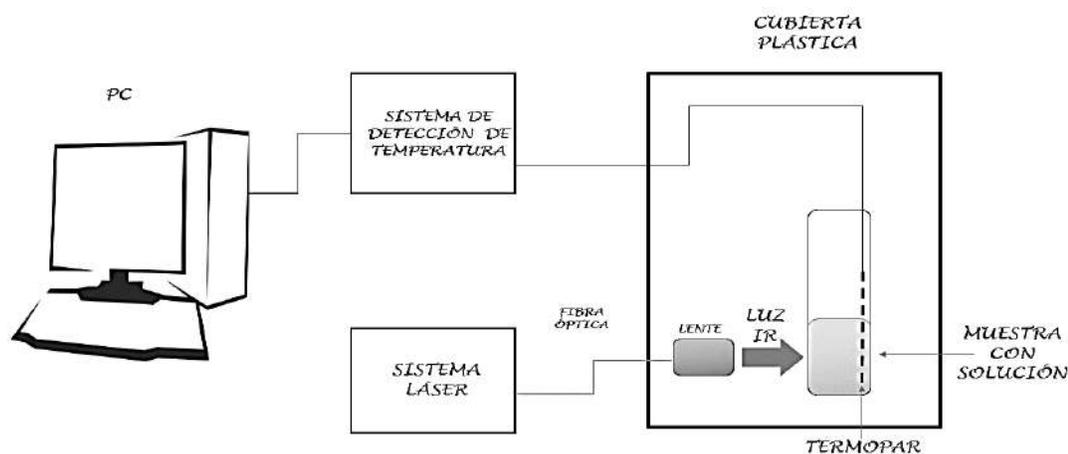


Figura 11. Esquema del set experimental empleado para realizar experimentos de calentamiento y enfriamiento.

La solución fue sometida a agitación, usando el equipo Vortex durante un minuto a máxima velocidad antes de tomar 1 ml y depositarlo dentro de la cubeta de cuarzo. Una vez se adecua la muestra dentro del montaje experimental se procede a configurar el software Pico Log, el cual es el utilizado para obtener las gráficas de calentamiento y enfriamiento de las soluciones de DNDs, se ajusta correctamente el parámetro del tiempo de medida, dejando siempre 12.000 segundos como tiempo de grabación, puesto que, en las diversas pruebas realizadas

previamente, se fijó ese tiempo como el suficiente para obtener las medidas a considerar. Es importante dejar que trascurren entre 2 y 3 minutos para que la temperatura a la que está la solución se estabilice. A continuación, se debe ajustar la potencia del láser requerida y finalmente, debe encenderse el sistema y al mismo tiempo poner a correr el programa que leerá el cambio de temperatura dentro de la solución. Las medidas realizadas fueron llamadas ciclos, el cual comprende la lectura del calentamiento de la muestra hasta una temperatura que se considere estable, a la cual se le denominó hombro; y comprende también el enfriamiento de ésta hasta un grado por encima de la temperatura que se registró como la Room Temperature (RT), temperatura ambiente, al iniciar la medición.

Para las soluciones preparadas con DNDs sin tratamiento térmico (solución control), se tuvieron en cuenta tres ciclos de calentamiento y enfriamiento, obteniendo cada uno en un tiempo de 45 a 60 minutos en promedio, lo cual se traduce en que cada experimento para este caso tarda entre 2 y 3 horas en ejecutarse. Lo anterior se traduce en problemas tales como una ligera evaporación del agua por la temperatura que alcanza, que se supone es la suficiente para la cantidad de líquido que se deposita en la cubeta de cuarzo y por ende la disminución, en una pequeña medida, de la concentración de la solución; además de la precipitación del soluto (DNDs), las dificultades anteriores se pueden apreciar en la imagen 6.

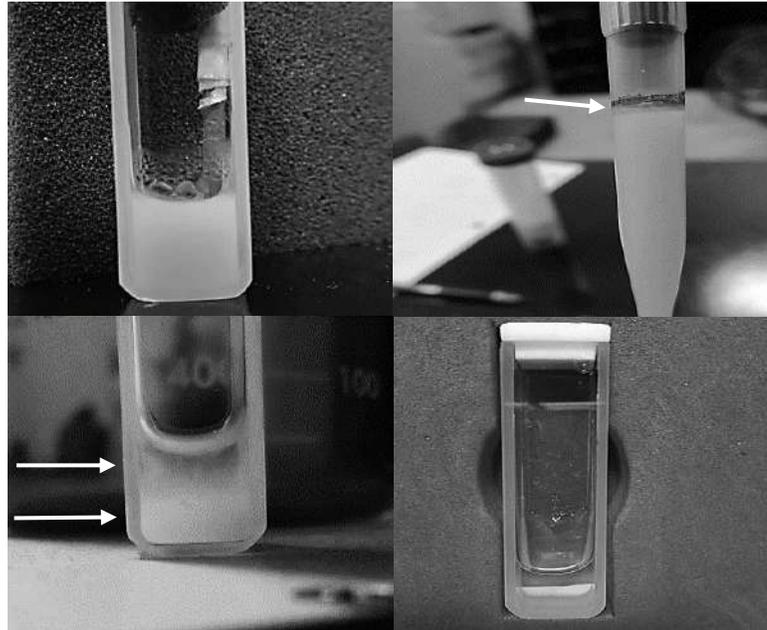


Imagen 6. Fotografías que muestran los inconvenientes que se tienen por el tiempo de toma de los datos de temperatura. a) ligera condensación de líquido por la temperatura que alcanza el agua, b) pérdida de líquido, señalando con una línea lo que se tiene en principio de la medición y al final cuando ha transcurrido la toma de datos, c) precipitación del soluto, señalando con flechas que se concentra, en su mayoría, en la parte inferior de la cubeta y, d) precipitación en totalidad (a simple vista) del soluto, transcurridas ~17 horas.

## 2.4. Termoluminiscencia

Cuando un sólido, aislante o semiconductor, expuesto a radiación ionizante emite luz al ser calentado, éste experimenta un proceso luminiscente denominado termoluminiscencia (TL). Es necesario aclarar que el proceso de TL no es una emisión espontánea de luz cuando el material alcanza cierto grado de calentamiento, sino una emisión que progresivamente se intensifica con el aumento de la temperatura que incide en el sólido [35].

El proceso de termoluminiscencia es explicado basados en el diagrama de bandas, donde se utiliza una banda de valencia, la cual está ocupada por electrones, seguida de una banda prohibida, encontrada en algunos textos como *band gap* y finalmente la banda de conducción, la cual se encuentra libre de electrones y, se encuentra también el nivel de energía de Fermi, el cual separa los dos conjuntos de trampas (de electrones (T) y de huecos (L)) como se aprecia en la figura 12 [39].

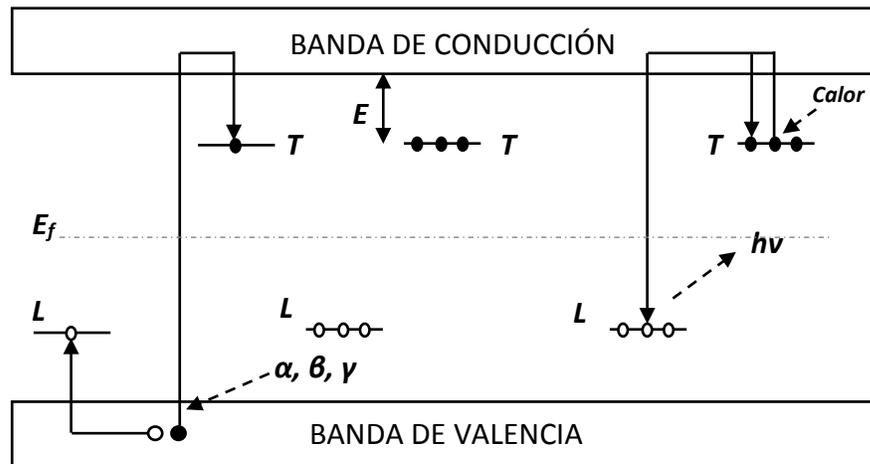


Figura 12. Representación, en un diagrama de bandas, de un proceso de termoluminiscencia (TL). Tomado de [39].

En un sólido cristalino como el diamante; existen una variedad de defectos propios del material; como vacancias, átomos auto intersticiales y demás; también, existen otros que son, en el proceso de síntesis, agregados con el fin de modificar las propiedades del producto final, son las llamadas impurezas, las cuales se pueden ubicar en la red cristalina como átomos sustitucionales.

Cuando un cristal es irradiado con radiación ionizante alfa ( $\alpha$ ), beta ( $\beta$ ) y gama ( $\gamma$ ), los electrones que se alojan en la banda de valencia reciben la suficiente energía para ser transferidos a la banda de conducción, donde se mueven libremente hasta ser atrapados por las trampas de electrones (T), las cuales se ubican por encima del nivel de energía de Fermi. El proceso antes mencionado, no solo transfiere electrones a la banda de conducción, sino que también crea huecos en la banda de valencia (átomos con déficit de electrones) los cuales viajan por la banda de valencia y posteriormente son atrapados en trampas de huecos (L) (ver figura 12).

Después que el material es ionizado y ocurre el llenado de trampas de electrones se procede con el calentamiento del material, pues es a través del calor que se liberan los electrones atrapados en los estados metaestables o trampas T. El calor es suministrado a través de una tasa constante, especificada en el software o equipo usado para la medición de la TL, de esta

manera se asegura que la temperatura aumente en forma lineal, vaciando así las trampas según sea la profundidad de éstas, la cual está representada por la energía necesaria para que los electrones escapen de las trampas T, llamada también energía de activación de las trampas E. El electrón que ha escapado de la trampa vuelve a la banda de conducción y posteriormente es atrapado en un centro de recombinación o trampas L, donde, desde la ionización del material, se encuentran atrapados los átomos que perdieron electrones; de esta manera, la recombinación de los electrones liberados con los átomos con disposiciones electrónicas disponibles causa la liberación del exceso de energía como fotones, conocida como recombinación radiativa, existe también un proceso de recombinación no radiativa, donde los centros de recombinación no son considerados centros luminiscentes [37, 38]. Es importante aclarar que los electrones que son liberados de las trampas y saltan a la banda de conducción tienen la probabilidad de ser, nuevamente, atrapados por las trampas T dando así lugar a un proceso denominado reatrapamiento [39].

Este complejo proceso de termoluminiscencia involucra diversos tipos de trampas de electrones y procesos que ocurren dentro del material que son explicados a través de algunos modelos físicos y matemáticos más elaborados al presentado en este trabajo, puesto que aquí se hace uso del modelo más simple para entender, en principio, dicho proceso de TL, este modelo es conocido como OTOR (*One Tramp One Recombination center*), es decir, un solo tipo de trampa y un solo tipo de centro de recombinación. Este esquema fue usado por Randall y Wilkins en 1945 para proponer un modelo matemático que diera explicación al fenómeno de TL, este modelo es conocido como cinética de primer orden [39], donde la probabilidad de que un electrón escape de una trampa está dado por la ecuación de Arrhenius:

$$p = -ns \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (1)$$

Donde s es el factor de frecuencia, es decir, el número de intentos del electrón por escapar de la trampa y sus unidades son  $s^{-1}$ , E es la energía de activación de la trampa o profundidad de esta con unidades en eV, k es la constante de Boltzman ( $k = 8.617 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$ ).

Ahora bien, se puede escribir la intensidad de emisión de luz como la variación de la concentración de electrones atrapados en el tiempo de la estimulación térmica  $t$ , está dada por la ecuación:

$$I(t) = -c \frac{dn}{dt} \quad (2)$$

Donde  $c$  es una constante de proporcionalidad y el signo negativo de la ecuación 2 indica el vaciado de las trampas de electrones y  $n$  es la concentración de electrones atrapados. Finalmente, la integración de la ecuación 2 lleva a la expresión de intensidad de TL en el modelo propuesto por Randall y Wilkins.

$$I(t) = -c \frac{dn}{dt} = -cnp = -cns \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (3)$$

La luminiscencia emitida por el material es registrada por el equipo de medición y se obtiene una gráfica denominada curva de brillo, la cual es una gráfica de intensidad contra temperatura. Esas curvas de brillo pueden poseer uno o más picos de intensidad y son asociados a diferentes procesos o trampas dentro del material en diferentes niveles de energía o profundidad de éstas.

## 2.5. Luminiscencia ópticamente estimulada

La luminiscencia ópticamente estimulada OSL (*Optically Stimulated Luminescence*) es el brillo o luminiscencia emitido por un material aislante o semiconductor, de igual forma que en el proceso de TL, éste debe ser previamente ionizado para causar la liberación de electrones a la banda de conducción y por ende la creación de pares electrón-hueco y el subsecuente atrapamiento de electrones y huecos. Se necesita una estimulación posterior a la

ionización del material para lograr que los electrones atrapados se recombinen y se libere energía en forma de fotones [35].

La fuente de estimulación que logra que el material regrese a una condición de equilibrio es la luz (UV, visible o infrarrojo), provocando ésta la recombinación radiativa de los electrones en los centros luminiscentes. La luminiscencia producto de dicha recombinación es monitoreada al mismo tiempo que el material es expuesto a la luz por lo tanto el equipo en donde se realice la medición debe contar con una serie de filtros que discriminen entre la luz de excitación y la emisión del material, para de esta manera no tener errores en la medición, usualmente, la señal de OSL es monitoreada desde el momento en que la luz de excitación es encendida y es posible observar que la curva de brillo obtenida toma la forma de un decaimiento exponencial, hasta que las trampas son vaciadas y la luminiscencia cesa. Esa señal obtenida es utilizada para determinar la dosis absorbida, puesto que la técnica de OSL al igual que la TL son técnicas que se aplican para estudiar las propiedades dosimétricas de los materiales [37, 40], sin embargo, en ocasiones, la energía suministrada por la fuente de luz no es suficiente para vaciar por completo las trampas y es posible, por ejemplo, al aplicar un experimento de TL obtener señal luminiscente [40].

El decaimiento que se aprecia en la curva de brillo obtenida en OSL es dependiente del material, la dosis absorbida, la intensidad de la fuente de excitación lumínica y la temperatura por esta razón Chen y McKeever en [37] y Bøtter-Jensen *et al* en [40] señalan que el decaimiento de la curva de brillo no es del todo exponencial en algunos casos, puesto que, bajo algunas circunstancias, la curva de OSL puede iniciar con un pequeño levantamiento y luego mostrar el decaimiento característico.

De la misma manera que en la termoluminiscencia, los electrones son liberados por la estimulación posterior a la ionización de las trampas o estados metaestables y, de igual forma tienen la probabilidad de recombinarse en centros luminiscentes o ser reatrapados una vez estén en la banda de conducción. Para el caso de la OSL la probabilidad está expresada en términos del flujo de fotones de la estimulación óptica ( $\Phi$ ) y la sección transversal de ionización para la interacción de los estados metaestables con un fotón incidente ( $\sigma(E_0)$ ) y,

$E_0$  es la energía de estimulación óptica umbral requerida para la liberación de carga y el retorno del sistema al equilibrio [40], como sigue:

$$p(E_0) = \Phi\sigma(E_0) \quad (4)$$

De igual manera, que para la TL la intensidad de luminiscencia emitida por el material luego de la recombinación radiativa de los electrones puede ser descrita matemáticamente basados en el modelo más simple que es el OTOR.

$$I_{OSL} = I_0 \exp\left\{-\frac{t}{\tau_d}\right\} \quad (5)$$

Donde  $I_0$  es la intensidad inicial de la OSL a  $t = 0$  y  $\tau_d$  es la constante de decaimiento o tiempo de vida media del electrón dentro de la trampa. Con la ecuación 5 se puede obtener una curva de brillo representada por decaimiento exponencial que tiende a cero con el incremento del tiempo de estimulación.

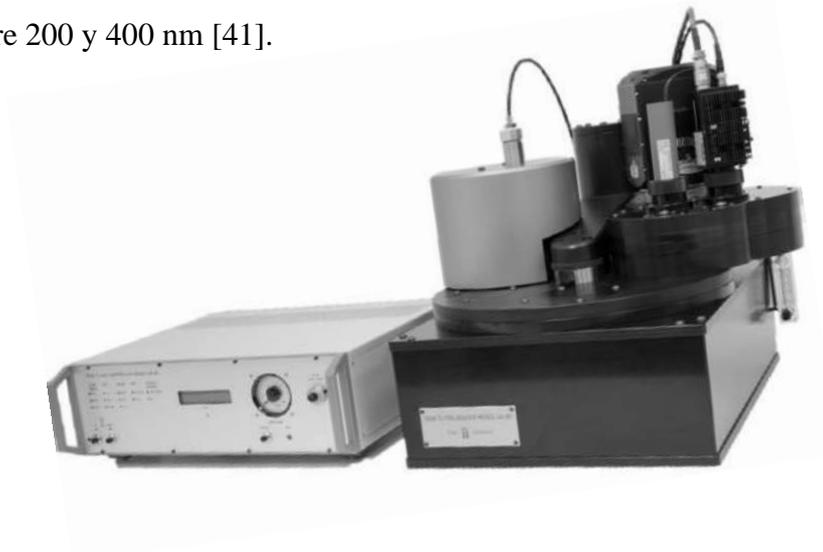
Por otra parte, como se señaló en párrafos anteriores, la curva de brillo obtenida al usar esta técnica no siempre es un decaimiento exponencial desde el  $t = 0$ , sino que puede presentar un levantamiento inicial debido a la contribución de los electrones procedentes de trampas pocos profundas que se pueden recombinar a temperatura ambiente (*Room Temperature*), además, de las trampas activadas térmicamente y también es posible que debido a la estimulación óptica se produzca un aumento de temperatura en el material. Todo lo anterior es resumido en la ecuación 6.

$$I_{OSL} = n_{10}p \exp\{-t/\tau_d\} + n_2 s \exp\{-E/kT\} - n_c A_2 (N_2 - n_2) \quad (6)$$

Los dos últimos términos de la ecuación 6 se combinan para producir una componente dependiente de la temperatura de larga duración para la curva de decaimiento de la OSL. La forma de que dicho componente toma dentro de la curva de brillo es un aumento inicial,

seguido de una disminución en tiempo mayores. Dependiendo del tamaño del primer término en comparación con el segundo y el tercer término, la intensidad general de la OSL también puede exhibir un aumento inicial seguido de una disminución [40].

Las curvas de brillo obtenidas por las técnicas de OSL y TL se obtienen gracias al equipo RISO TL/OSL DA 20 (ver imagen 7), el cual cuenta con una fuente emisora de partículas beta  $Sr^{90}/Y^{90}$  para la ionización del material, para el sistema de estimulación térmica cuenta con un dispositivo que levanta la muestra para la lectura y la calienta desde temperatura ambiente hasta 700 °C variando su rampa de calentamiento desde 0.1 hasta 10 °C/s y, para el sistema de estimulación óptica el equipo cuenta tres LED de diferente longitud de onda y potencia por área, como lo son el azul de 470 nm y 80 mW/cm<sup>2</sup> y el infrarrojo de 870 nm y 300 mW/cm<sup>2</sup> de potencia además de una serie de filtros que evitan que el equipo tome lecturas de los diodos de estimulación, dejando pasar solo los fotones producto de la recombinación de los electrones en el material. Por último, el encargado de recoger la información es el denominado tubo fotomultiplicador, azul/UV, con máxima eficiencia de detección entre 200 y 400 nm [41].



*Imagen 7. Equipo RISO TL/OSL DA 20, equipo usado para tomar lecturas de técnicas luminiscentes como TL, OSL y AG. Tomado de [42].*

## 2.6. Espectroscopía Raman

El efecto Raman descrito por primera vez por el físico indio Chandrasekhara Raman en 1928, se describe como la dispersión inelástica de la luz por la materia. Cuando un fotón de luz monocromática de frecuencia  $\nu_0$  interactúa con una molécula la mayor parte de la luz dispersada por el material estudiado presenta la misma frecuencia de la luz incidente, pero una pequeña fracción de ésta presenta un cambio frecuencial. Ahora bien, la luz dispersada que mantiene la misma frecuencia que la incidente es denominada dispersión Rayleigh y no aporta información alguna sobre el material estudiado, por lo tanto solo la luz que se dispersa con frecuencias diferente a la incidente proporciona información sobre la composición molecular, naturaleza química y estado físico de la muestra y es conocida como dispersión Raman [43].

Si los fotones del haz de luz incidente poseen más energía que la diferencia de energía entre dos niveles vibracionales o rotacionales de la molécula, colisionan e interaccionan con la nube de electrones de los enlaces de ésta, una parte de los fotones son dispersados (del orden de 1 fotón dispersado por cada  $10^{11}$  incidentes). La molécula es excitada desde el estado fundamental hasta un estado de energía virtual y se relaja a un estado vibracional excitado, lo que comúnmente es denominado dispersión Raman Stokes. Si la molécula ya estaba en un estado vibracional excitado, la dispersión Raman se denomina dispersión anti-Stokes (ver figura 13) [44].

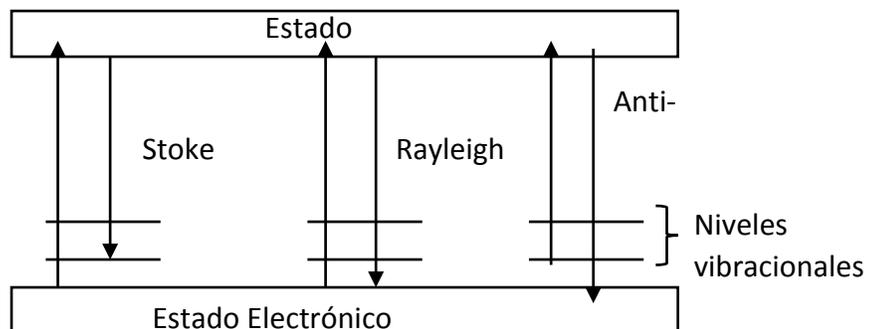


Figura 13. Diagrama de energía simplificado donde se muestran los estados implicados en la señal de Raman y se aprecian las tres formas de dispersión de luz según la frecuencia de ésta. Tomado de [40]

La espectroscopia Raman presenta la intensidad óptica dispersada en función del número de onda normalizado  $\nu$  al que se produce. Tal número de onda es una magnitud proporcional a la frecuencia e inversamente proporcional a la longitud de onda, el número de onda se expresa en  $\text{cm}^{-1}$ . Lo anterior puede ser escrito en la ecuación 7.

$$\nu = \nu/C = 1/\lambda \quad (7)$$

Se debe tener en cuenta que el desplazamiento de las frecuencias Raman respecto a la frecuencia incidente  $\nu_0$  es independiente de ésta y por esa razón se toma como eje de las abscisas en la representación de los espectros Raman, para que, de esta manera aparezca la diferencia entre la frecuencia Raman y la frecuencia de la luz de excitación del láser usado, normalizado con respecto a la velocidad de la luz, es decir:

$$\nu = (\nu - \nu_0)/C \quad (8)$$

## 2.7. Dispersión dinámica de luz (DLS)

La dispersión dinámica de luz, mejor reconocida por sus siglas en inglés DLS (Dynamic Light Scattering), es una técnica físico química usada con el fin de determinar la distribución de partículas en una solución o suspensión. En este tipo de análisis, no destructivo, se hace incidir un haz de luz monocromático sobre una solución observándose una oscilación en la luz que es dispersada dependiente del tiempo. Dicha oscilación se debe a que en la solución coloidal las partículas se encuentran en un movimiento denominado Browniano, el cual se refiere al movimiento aleatorio de las partículas como resultado de los múltiples choques entre ellas, por esta razón la dispersión de la luz se da de manera cambiante. Ahora bien, esa dispersión de luz es medida por el equipo y el resultado se relaciona directamente con el tamaño de las partículas en análisis, esto es, cuanto mayor sea el tamaño de las partículas su movimiento será más lento y, las partículas de menor tamaño tendrán mayor velocidad dentro

de la suspensión. Dependiendo del equipo y software implementado para obtener las medidas de este análisis, se pueden obtener resultados que brinden información acerca de la estabilidad, agregación, formación de complejos o clústeres. El resultado obtenido es graficado en un plano que relaciona la distribución de tamaño, la concentración de las partículas en función de la luz dispersada, siendo posible representarlas en forma de campana de Gauss o diagrama de barras [23].

El equipo para utilizar para la medición del tamaño de partícula en este trabajo de investigación es el Zetasizer nano ZS (ver imagen 8)



*Imagen 8. Zetasizer nano ZS, equipo usado para las medidas de DLS en las soluciones de DNDs antes y después del TT a 1000 °C durante una hora. Tomado de [45]*

## **2.8. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)**

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es una técnica ampliamente utilizada de interacción entre radiación electromagnética infrarroja y la materia. Esta técnica permite obtener información y por ende caracterizar el material, sobre los componentes presentes en la muestra, cabe resaltar que el resultado de este análisis arroja una identificación inequívoca de la muestra estudiada, ahora bien, la interacción antes mencionada entrega información sobre la estructura, composición, grupos o elementos químicos que componen la muestra en estudio. La forma de funcionamiento de esta técnica, en principio, se basa en absorción y transmisión de la radiación infrarroja que incide sobre el material, de esta manera

la luz que pasa por el material, es decir, la transmitida es detectada y convertida en un gráfico particular que barre una parte del espectro infrarrojo (desde el cercano hasta el lejano infrarrojo). La luz que se transmite depende de las frecuencias con las que vibran los enlaces de las moléculas que conforman la muestra. La radiación obtenida es convertida empleando un método matemático (transformada de Fourier) para obtener un espectro que se convierte en una huella digital de la muestra [23].

El equipo usado en el presente trabajo para obtener información de las muestras estudiadas en este análisis es presentado y descrito en la sección 3.3.

### 3. CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para los experimentos realizado usando el equipo Riso (Termoluminiscencia y Luminiscencia Ópticamente Estimulada) antes y después de que las muestras fueran sometidas a TT se empleó la siguiente secuencia en el software controlador del equipo.

<b>PASOS</b>	<b>SECUENCIA EN EL EQUIPO RISO</b>
1	TL de borrado. A una razón de 5°C, hasta 500°C, 250 puntos.
2	Pausa de 60 segundos.
3	Irradiación con Betas.
4	TL 1. A una razón de 5°C/s, hasta 500°C, 250 puntos.
5	Pausa de 60 segundos.
6	Irradiación con Betas.
7	AG 1: (OSL sin estimulación óptica). Duración de 300 segundos (5 min).
8	TL 2. A una razón de 5°C/s, hasta 500°C, 250 puntos.
9	Pausa 60 segundos.
10	Irradiación con Betas.
11	AG 2: (OSL sin estimulación óptica). Duración de 300 segundos (5 min).
12	OSL (IR). Estimulación óptica con luz infrarroja de 870 nm durante 120 segundos.

*Tabla 4 Secuencia empleada en el equipo Riso para los experimentos de TL y OSL. Los tiempos de irradiación para obtener las dosis deseadas son en segundos: 12, 23, 57, 114, 341, 682, 1364, 3409, 6818 y 11364.*

#### 3.1. Termoluminiscencia

En el proceso de termoluminiscencia (TL), las cuatro muestras de DNDs fueron expuestas a una fuente de radiación beta de Sr<sup>90</sup>, con un rango de dosis de 1 hasta 1000 Gy a temperatura ambiente, posterior esto, se realiza un estímulo térmico, cuyo rango se encuentra entre RT (Room Temperature) hasta 500°C, con una tasa de calentamiento de 5°C/s; todo lo anterior

usando el lector automatizado de señal de TL, AG y OSL marca Risø TL/OSL modelo TL/OSL-DA-20. A continuación, se presentan los resultados obtenidos a partir del estudio de termoluminiscencia hecho a los DNDs antes y después del tratamiento térmico a 1000 °C durante una hora.

Antes de presentar los resultados de termoluminiscencia y, acudiendo al protocolo mostrado en la tabla 4 acerca de la señal obtenida de AG previo a la toma de TL, se debe mencionar que las señales de AG de las muestras en estudio antes y después del TT son de baja intensidad cuando es apreciable una curva típica de decaimiento. Para la muestra 1 no fue posible identificar curva de decaimiento, puesto que las señales fueron tan débiles que las gráficas pueden ser comparadas con ruido. Por otro lado, a excepción de la muestra 2 antes del TT, las gráficas restantes muestran para las tres dosis superiores señales de decaimiento con una intensidad relativamente baja comparada con las obtenidas en las curvas de TL. La muestra que describe mayor intensidad y curvas de decaimiento mejor definidas es la número 4, además, que se puede mencionar que las gráficas obtenidas después del TT presentan mayor intensidad en el inicio de la toma de señal (para aquellas donde las curvas de decaimiento son apreciables).

### Muestra 1: 0-100 nm

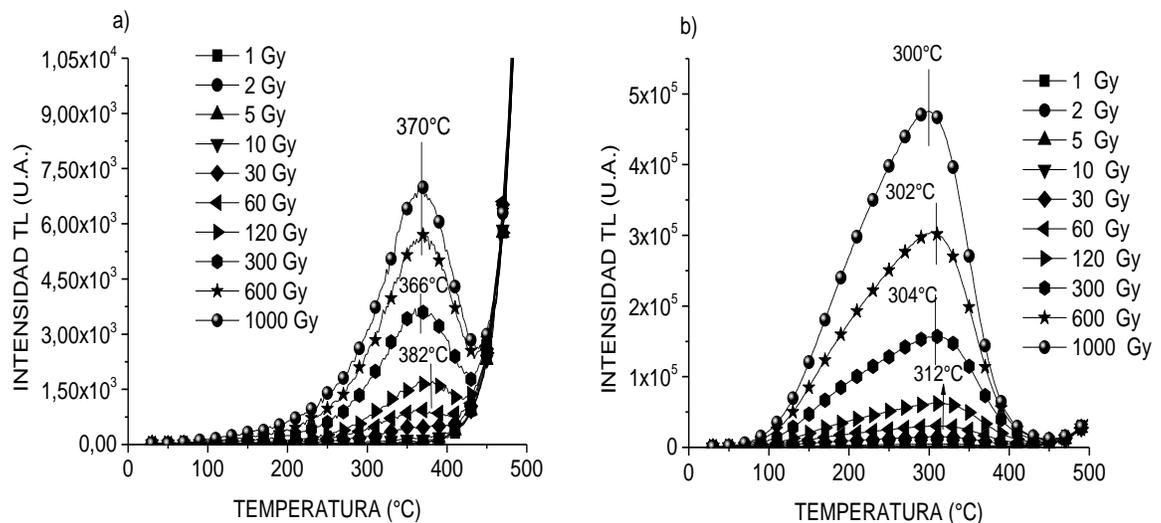


Figura 14. Curvas de TL previa irradiación de la muestra 1, de tamaño de grano de 0-100 nm. a) Antes del tratamiento térmico, b) después del tratamiento térmico a 1000 °C durante una hora.

En la figura 14a se muestra la curva de termoluminiscencia obtenida después de irradiar la muestra 1 con las dosis señaladas; se observa un levantamiento progresivo desde  $\sim 100$  °C hasta los  $\sim 270$  °C. Se puede observar también una banda ancha desde los  $\sim 270$  hasta  $\sim 450$  °C, donde se exhibe un pico de máxima temperatura en  $\sim 370$  °C para la dosis máxima usada (1kGy). Cabe resaltar que ese pico de máxima temperatura se ve ligeramente desplazado a medida que la dosis de radiación varía, esto por la generación de nuevos defectos y por ende cambio en la estructura del material y la disposición de las trampas de electrones; por otro lado, la parte final de la curva de brillo se debe a la incandescencia propia de la plancheta usada en el equipo, esto por las altas temperaturas. Para la figura 14b, donde se representa la curva de TL obtenida después de someter a la muestra a tratamiento térmico (TT) de 1000 °C durante una hora, se puede observar una banda ancha que inicia desde  $\sim 80$  °C hasta los  $\sim 450$  °C con un pico de máxima temperatura ubicado en  $\sim 300$  °C.

Al comparar ambas curvas de brillo en la figura 14, es notable el corrimiento del pico de máxima temperatura (70 °C menos) para la curva de brillo del material sometido a TT, además de un aumento considerable en la intensidad de la curva, todo lo anterior sumado al ancho de banda obtenido para la muestra ya mencionada que se extiende aproximadamente a lo largo de 370 °C. dejando ver que la probabilidad de que los electrones se recombinen a bajas temperaturas ( $\sim 90$  °C).

## Muestra 2: 0-250 nm

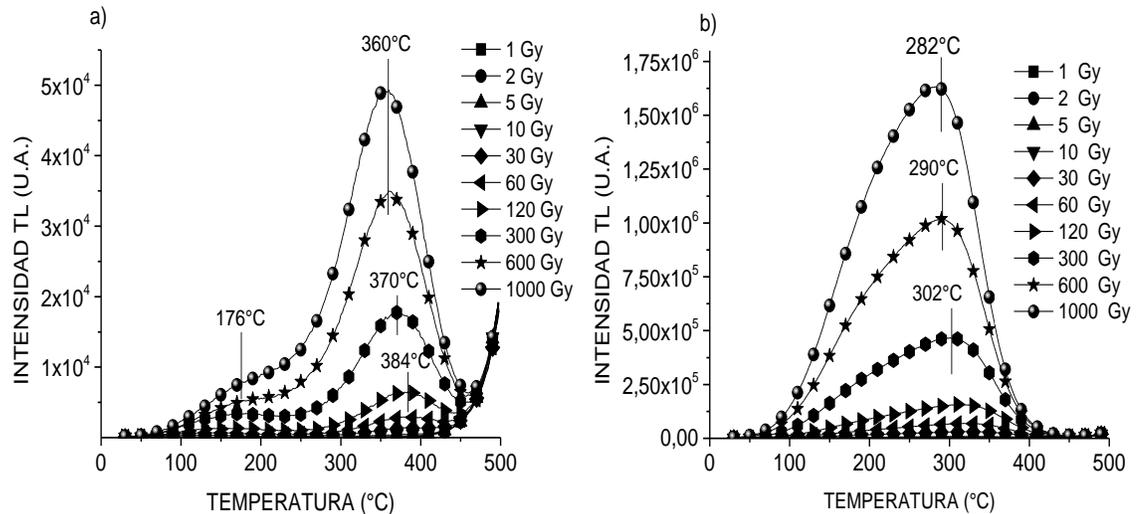


Figura 15. Curvas de TL previa irradiación de la muestra 2, de tamaño de grano de 0-250 nm. a) Antes del tratamiento térmico, b) después del tratamiento térmico a 1000 °C durante una hora.

En la figura 15a se puede observar la curva de brillo referente a la muestra 2, irradiada con las dosis señaladas, donde es notable un hombro que se extiende desde ~75 °C hasta ~250 °C con un máximo para la mayor dosis de ionización (1 kGy) en ~176 °C, además de una banda ancha que se registra desde ~250 °C hasta ~475 °C con un pico de máxima temperatura en ~360 °C. Para esta muestra se presenta la misma situación que la mencionada en la descripción de la TL para la muestra 1, puesto que con la variación de dosis de radiación el pico de máxima temperatura se desplaza hacia temperaturas mayores, siendo el más significativo la curva de brillo obtenida con la dosis de 120 Gy, puesto este pico se ubica 24 °C más que el pico de la dosis de mayor ionización. Por otro lado, en la figura 15b, se observa una banda ancha que inicia desde ~60 °C hasta ~420 °C, con un pico de máxima temperatura ubicado en ~282 °C. En esta curva de brillo también se presenta un desplazamiento del pico de máxima temperatura a medida que la dosis de radiación disminuye, presentándose un incremento de hasta de ~36 °C, comparando la dosis de 1kGy con la de 120 Gy.

Al observar la figura 15 y, comparar ambas curvas de brillo, se nota que el hombro que poseen las curvas de TL de la figura 3a, desaparece por completo en las curvas de brillo de la muestra con TT (figura 3b), además que en estas curvas se presenta una sola banda ancha

de mayor extensión (~360 °C) y, que la intensidad aumenta considerablemente, lo que da señal de la creación o modificación de defectos en el material

**Muestra 3: 0-500 nm**

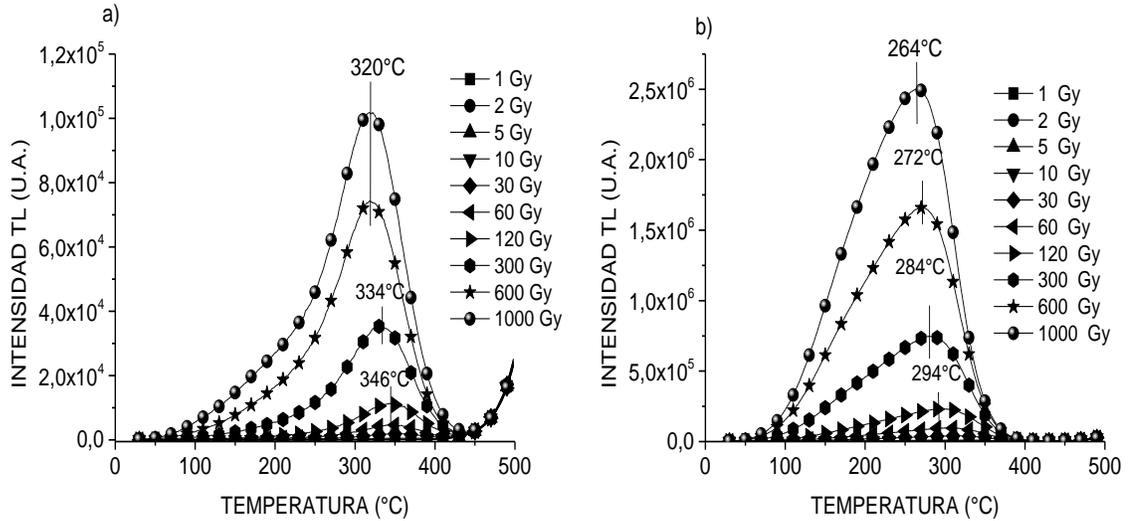


Figura 16. Curvas de TL previa irradiación de la muestra 3, de tamaño de grano de 0-500 nm. a) Antes del tratamiento térmico, b) después del tratamiento térmico a 1000 °C durante una hora.

En la figura 16a se muestra la curva de brillo correspondiente a la muestra 4 antes de ser sometida a TT, apreciándose en esta un hombro que inicia en ~80 °C hasta los ~240 °C, a partir de aquí es notorio una banda hasta ~450 °C con el pico de máxima temperatura ubicado en ~320 °C. se puede apreciar también en esta figura lo ya mencionado anteriormente, puesto a medida que se analizan las curvas de brillo para dosis inferiores se nota un desplazamiento del pico de máxima temperatura, apreciando nuevamente, como más notorio el de la dosis de 120 Gy, el cual se mueve hasta los ~346 °C. Observando la figura 16b se puede notar una banda ancha que se extiende desde ~60 °C hasta los ~400 °C, con pico de máxima temperatura ubicado en ~264 °C, es notorio también para esta curva de brillo que a medida que la dosis de radiación varia, se produce un corrimiento del pico de máxima temperatura, siendo más observable para la dosis de 120 Gy, cuyo pico se ubica en ~294 °C, es decir, 30 °C más que el pico de la curva de brillo obtenida después de irradiar con 1kGy.

#### Muestra 4: 500-1000 nm

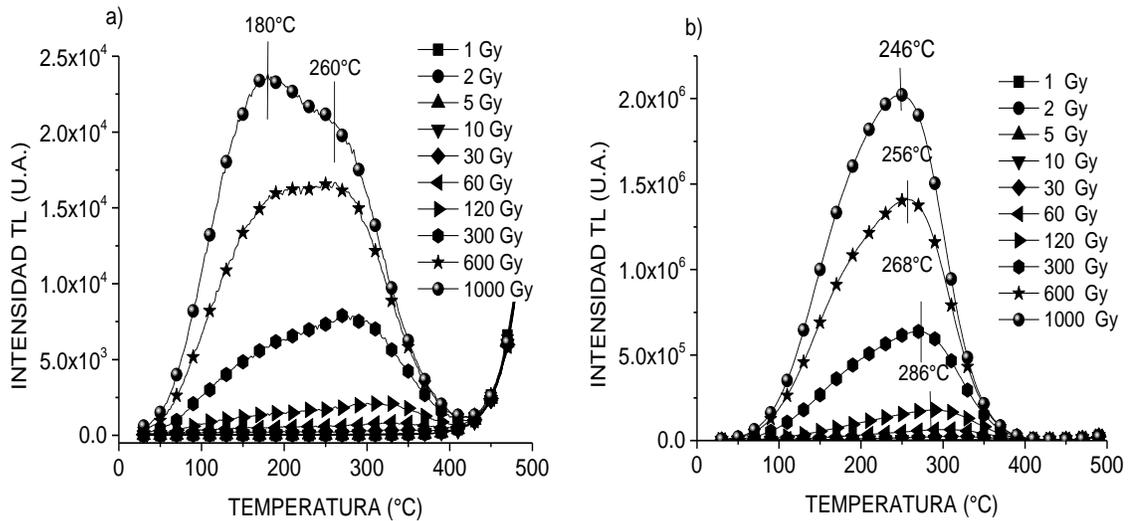


Figura 17. Curvas de TL previa irradiación de la muestra 4, de tamaño de grano de 500-1000 nm. a) Antes del tratamiento térmico, b) después del tratamiento térmico a 1000 °C durante una hora.

En la figura 17a, se puede apreciar una banda ancha que se extiende desde los ~40 °C hasta los ~420 °C. El primer pico señalado se ubica en ~180 °C y está bien definido para la dosis de 1kGy, mientras que, para dosis menores usadas en este trabajo, dicho pico empieza a desaparecer y a formar parte de un hombro que se extiende desde los ~40 °C hasta ~250 °C. Por otro lado puede apreciarse un pico, menos definido que el primero que se mencionó en esta descripción, cuya ubicación está en los ~260 °C y se sigue manteniendo como el pico característico en las bandas que aparecen en las curvas de brillo para las dosis inferiores a 1kGy. Para el caso de la figura 17b, el ancho de banda es menor en comparación al de la señal presentada en la figura 17a, puesto se extiende desde ~60 °C hasta ~380 °C con un pico de máxima temperatura ubicado en ~246 °C. En esta curva de brillo se presenta lo citado en descripciones anteriores, donde se presenta un desplazamiento en los picos de máxima temperatura de las curvas de brillo que se obtienen con dosis inferiores a 1kGy.

### 3.2. Luminiscencia Ópticamente Estimulada

En el proceso de Luminiscencia ópticamente estimulada (OSL), las cuatro muestras de DNDs fueron expuestas a una fuente de radiación beta de  $\text{Sr}^{90}$ , con un rango de dosis de 1 hasta 1000 Gy a temperatura ambiente, posterior esto, se realiza un estímulo lumínico, usando un diodo láser de IR con una longitud de onda de 870 nm a una potencia del 90% (~270 mW). El tiempo de estimulación y toma de medida fue de 120 segundos; todo lo anterior usando el lector automatizado de señal de TL, AG y OSL marca Risø TL/OSL modelo TL/OSL-DA-20. De la misma manera que en las señales de TL y como dicta el protocolo descrito en la tabla 4, las señales de OSL se toman aun cuando es posible seguir obteniendo señal de AG, pero aun cuando ésta se sobrepone o solapa con la de OSL, la contribución de la señal de AG, según lo observado después de los 300 segundos y comparada con la señal de OSL parece ser muy poco. Aun así, al momento de obtener las señales de OSL es posible que las trampas activadas térmicamente participen en el proceso de recombinación de electrones.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos para esta técnica luminiscente para las muestras de DNDs con y sin aplicación del tratamiento térmico.

#### Muestra 1: 0-100 nm

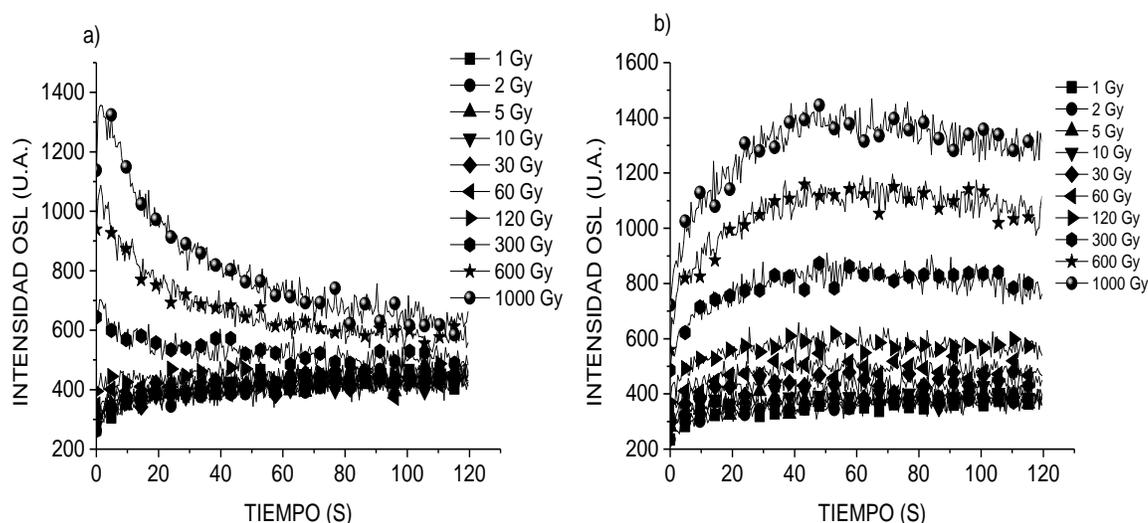


Figura 18. Curvas de decaimiento de OSL previa irradiación de la muestra 1, de tamaño de grano de 0-100 nm. a) Antes del tratamiento térmico, b) después del tratamiento térmico a 1000 °C durante una hora.

En la figura 18 se muestran los resultados obtenidos con la técnica de OSL a la muestra 1 antes y después de ser tratada térmicamente. La figura 18a muestra decaimientos típicos para este tipo de experimentos para las tres mayores dosis, mientras que para las demás se aprecia un levantamiento inicial, producto, según, Bøtter-Jensen *et al* en [40] de la contribución de trampas pocos profundas activadas térmicamente. Para ambas gráficas es apreciable que no existe saturación de la muestra, esto es, la luminiscencia de la muestra no es suficiente para saturar el detector. Por otro lado, la figura 18b, describe curvas con un levantamiento inicial y una intensidad, desde el tiempo inicial inferior a la de la gráfica 18a, sin embargo, es apreciable que su luminiscencia es más persistente dando prueba de que el tratamiento térmico al cual fue sometido esta muestra ocasionó daño en el material y creó nuevos defectos que contribuyen a ese levantamiento inicial, además de la luminiscencia persistente con la que cuenta dicha muestra es superior a la muestra sin TT, puesto es notorio en la gráfica 18b que al transcurrir los 120 segundos de estimulación y medida, la intensidad de la muestra es al menos 2/3 mayor que el de la intensidad del material sin ser tratado en el mismo tiempo de medición y estimulación.

**Muestra 2: 0-250 nm**

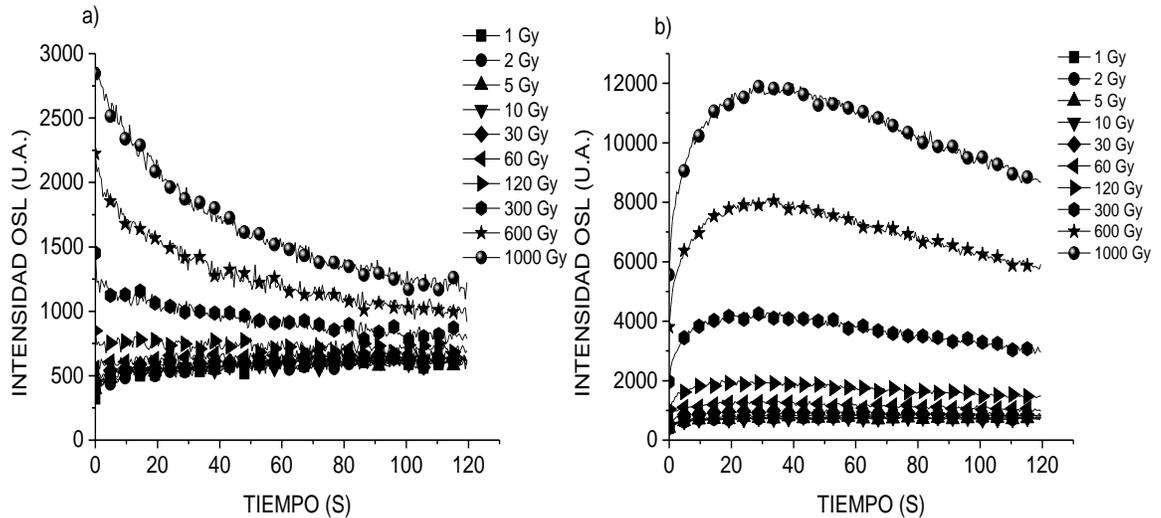


Figura 19. Curvas de decaimiento de OSL previa irradiación de la muestra 2, de tamaño de grano de 0-250 nm. a) Antes del tratamiento térmico, b) después del tratamiento térmico a 1000 °C durante una hora.

Para la muestra 2, la técnica de OSL antes del TT (figura 19a) revela un comportamiento similar al de la muestra 1 para esta misma situación (antes del TT), puesto que describe decaimientos “típicos” para cuando la muestra fue irradiada con las tres mayores dosis mientras que para las demás dosis de irradiación, se presenta un levantamiento inicial, pero durante el tiempo de estimulación y toma de medida no es suficiente para ver el decaimiento de éstas. Para la gráfica de la figura 19b todas las curvas presentan un incremento inicial a diferencia de la gráfica de la muestra no tratada. La intensidad para esta gráfica alcanza 4 veces la intensidad de la gráfica de la figura 19a, mostrando así que el TT ha modificado el material. Comparando la luminiscencia al final del tiempo de estimulación y medida, se puede notar que la muestra tratada térmicamente permanece con casi 9 veces más intensidad que la muestra no tratada.

### Muestra 3: 0-500 nm

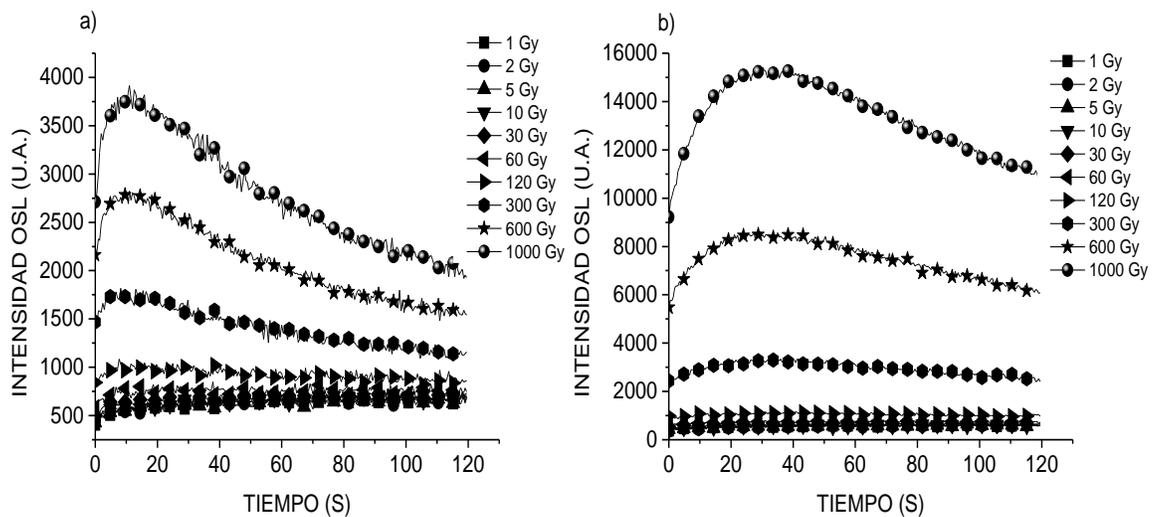


Figura 20. Curvas de decaimiento de OSL previa irradiación de la muestra 3, de tamaño de grano de 0-500 nm. a) Antes del tratamiento térmico, b) después del tratamiento térmico a 1000 °C durante una hora.

En la figura 20 se pueden notar las gráficas correspondientes a las medidas de OSL para la muestra 3 con y sin TT. En la gráfica de la figura 20a se observa que para todas las dosis de radiación está presente el levantamiento inicial hasta un tiempo cercano a los 20 segundos de estimulación lumínica y medida simultánea, alcanzando una intensidad máxima para la dosis

de mayor energía de ionización, de poco menos de 4000 cuentas y manteniendo luminiscencia por todo el tiempo de estimulación. En la gráfica de la figura 20b se puede notar un comportamiento similar, puesto inicia con un incremento en la curva de brillo, pero esta vez, dicho incremento no cesa sino hasta los ~40 segundos de estimulación y medida, esto es, el doble de tiempo que para la misma muestra sin TT. Ahora bien, en cuanto a la luminiscencia, ésta persiste a lo largo de todo el tiempo, mostrándose para la dosis más alta aproximadamente 6 veces mayor.

#### Muestra 4: 500-1000 nm

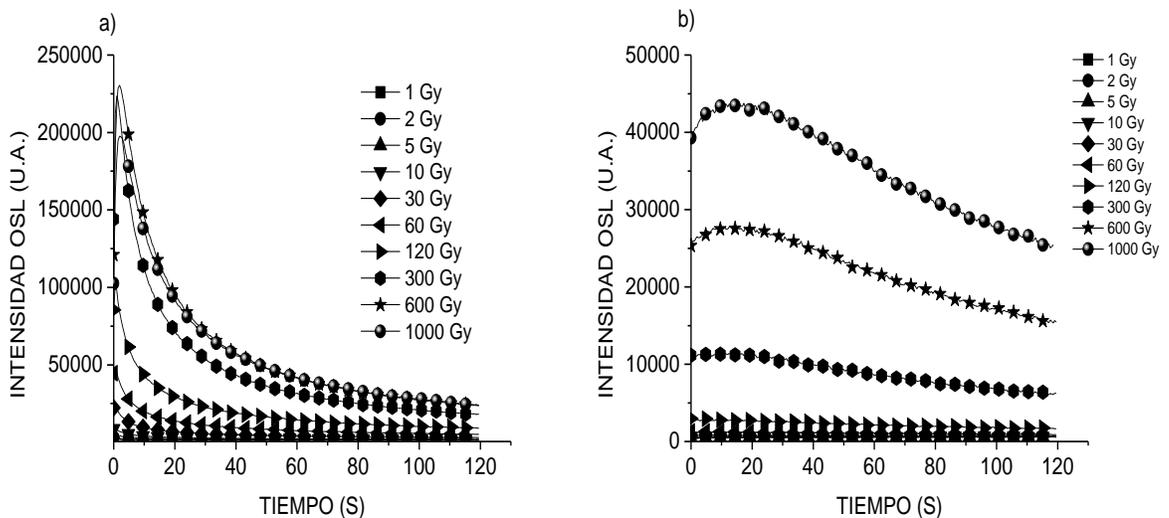


Figura 21. Curvas de decaimiento de OSL previa irradiación de la muestra 4, de tamaño de grano de 500-1000 nm. a) Antes del tratamiento térmico, b) después del tratamiento térmico a 1000 °C durante una hora.

Las gráficas de la figura 21 muestran las curvas de brillo obtenidas de la técnica de OSL para la muestra 4 antes y después del TT. La gráfica de la muestra 21a muestra, a diferencia de las gráficas antes descritas de muestras no tratadas, esta muestra un levantamiento inicial para las tres dosis de mayor energía de ionización, pero tal incremento sólo permanece hasta un tiempo menor a ~10 segundos, mostrando luego un decaimiento rápido en relación con las demás curvas de brillo de las muestras 1, 2 y 3. Sin embargo, resulta que la intensidad de brillo de dichas curvas es la más alta registrada en todas las gráficas, puesto alcanza al final del tiempo de medición y estimulación una luminiscencia cuya intensidad se registra en

~20000 cuentas para la dosis de 1 kGy (la mayor dosis de radiación usada) y de ~1500 cuentas para la menor dosis usada (1Gy). Por otro lado la gráfica de la figura 21b, describe un levantamiento inicial para la mayoría de las dosis empleadas (excepto 60 y 120 Gy, que muestran un decaimiento lento), dicho incremento en la curva de brillo se prolonga a lo largo de aproximadamente 30 segundos y el decaimiento se muestra lento, de tal manera que al final del tiempo de estimulación de medida, la curva de brillo correspondiente a la mayor dosis de radiación se encuentra en poco menos de ~30000 cuentas en la medida de la intensidad.

### **3.3. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier: FTIR**

Con el objetivo de tener información acerca de la superficie del material estudiado y del cambio que éste puede sufrir o no a partir del tratamiento térmico al cual es expuesto cada uno de los materiales.

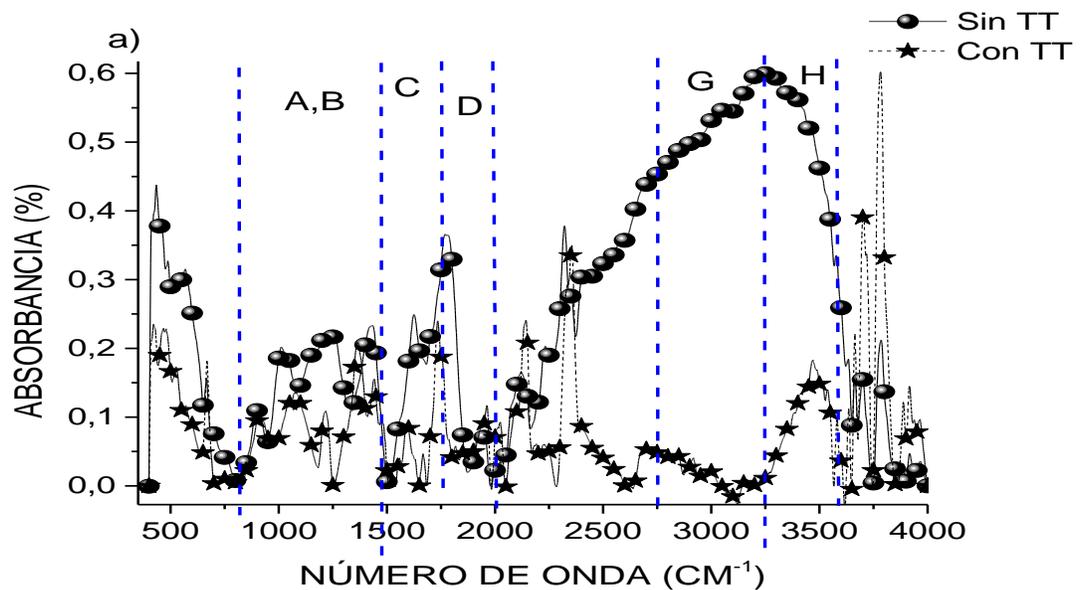
Para Llevar a cabo este análisis se hizo uso del equipo Perkin Elmer Frontier FT-IR/FIR Spectroscopy con un accesorio GladiATR Pike acoplado que posee un diamante monolítico y un diseño óptico interno reflectante que funciona en un rango espectral que se extiende desde el IR medio hasta el IR lejano en las medidas y opcionalmente, unas placas calefactantes pueden elevar la temperatura hasta 300 °C en el material a caracterizar. La muestra fue colocada en el accesorio, justo en el centro donde se precia en la imagen 9 un plato, cuyo centro es una lámina de diamante y es sostenido por un sujetador en forma de punta que se desplaza verticalmente con la ayuda del mango que se encuentra en la parte alta de la imagen 9.

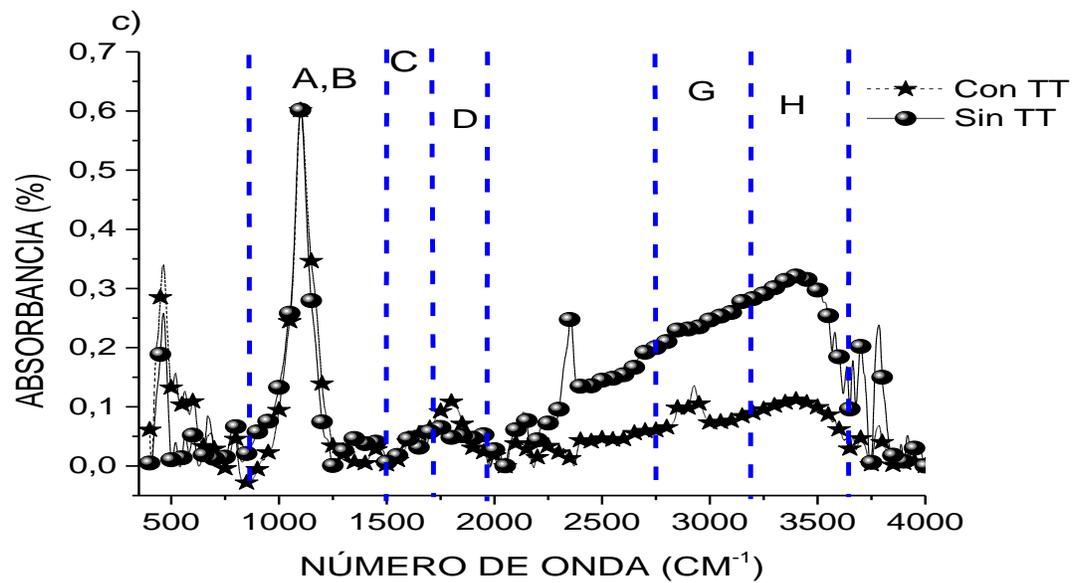
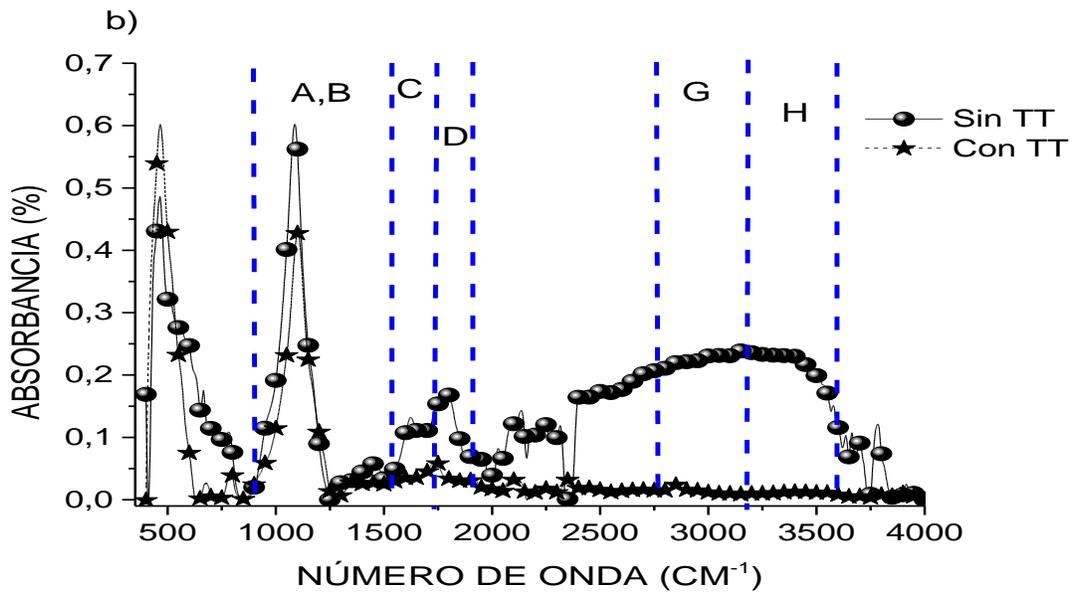
Antes de realizar las medidas de los espectros de cada muestra se realiza una corrida con el accesorio limpio y desocupado para obtener una línea base, la cual puede ser usada para eliminar la mayor cantidad de información que no pertenezca a las muestras en medición.



Imagen 9. Equipo equipo Perkin Elmer Frontier FT-IR/FIR Spectroscopy y en el centro un accesorio GladiATR Pike que permite trabajar con materiales inorgánicos y brinda un amplio rango espectral, desde MIR hasta el FIR. Tomado de [47].

El tiempo de toma de medida es relativamente rápido, puesto en 1 minuto ya es posible obtener el espectro del material; se procede entonces a limpiar con un paño y acetona el porta muestras y continuar con el experimento. A continuación, se presentan cada uno de los espectros obtenidos para las muestras sin y con TT junto a la descripción general obtenida en este análisis.





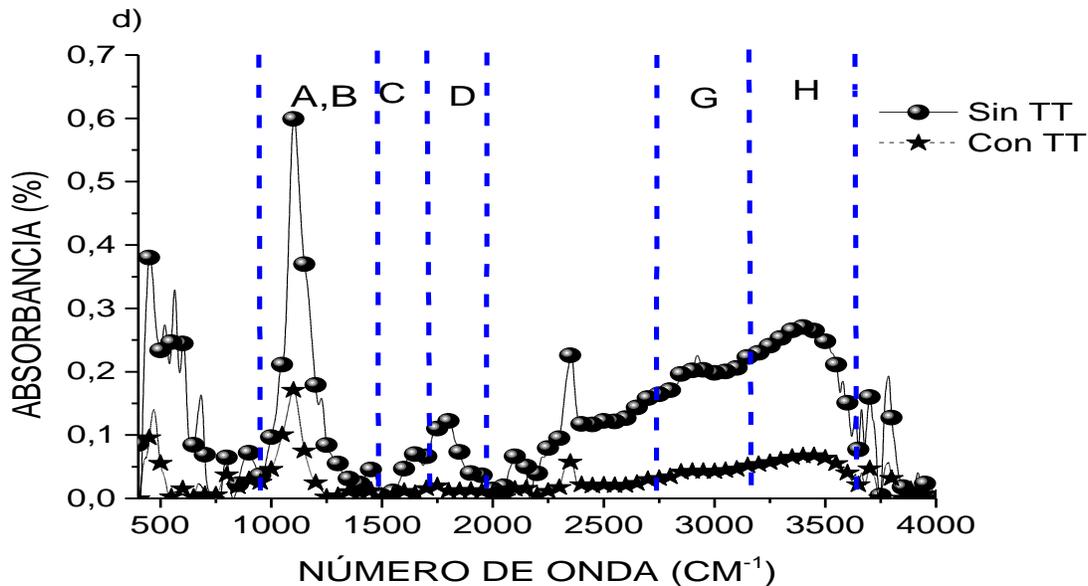


Figura 22. Espectros de absorción infrarroja con transformada de Fourier. La curva con línea continua y puntos esféricos señala la muestra sin TT; mientras que la línea punteada con puntos en forma de estrella señala la muestra sometida a TT. a) Muestra 1: 0-100 nm. b) Muestra 2: 0-250 nm. c) Muestra 3: 0-500 nm. d) Muestra 4: 500-1000 nm.

La figura 22 muestra el espectro de absorción infrarroja de la muestra 1 en la cual, para mayor facilidad y sin perder generalidad, se han demarcado las regiones con letras mayúsculas que corresponden a frecuencias vibracionales grupos funcionales o enlaces particulares de los átomos que conforman la estructura de los DNDs, átomos que han podido acoplarse por efecto de la síntesis o solo por estar expuestos al medio ambiente.

La región A corresponde al contenido de nitrógeno dentro del material, la región B coincide con las vibraciones de los enlaces simples entre carbonos (C-C) lo que corresponde con hibridación  $sp^3$  del carbono, de igual forma en esta región se presentan vibraciones asociadas a los enlaces simples entre átomos de carbono y oxígeno (C-O) y el grupo funcional éter (C-O-C). La región C corresponde a las vibraciones asociadas a enlaces dobles entre carbono (C=C) correspondientes a hibridación  $sp^3$  del carbono, además en esta misma región se presentan picos que se asocian a enlaces dobles entre átomos de carbono y nitrógeno (C=N). para la región D se registran vibraciones en el espectro relacionadas al grupo funcional

carbonilo (C=O) y al grupo funcional carboxilo (COOH) el cual comparte el átomo de carbono con el grupo carbonilo, haciendo que la presencia de uno implique la del otro. La región G es caracterizada por la presencia de hidrocarburos, enlaces simples entre carbonos e hidrógenos (C-H), por último, las vibraciones en la región H son atribuidas al grupo hidróxido (O-H). a continuación, se presenta una tabla que resumen lo descrito y los rangos de vibración de cada grupo funcional o conjuntos de átomos [46].

<b>Código</b>	<b>Grupo funcional/Elemento</b>	<b>Fórmula</b>	<b>Rango de vibración (cm<sup>-1</sup>)</b>
A	Nitrógeno	N	900-1500
B	Enlace carbono carbono/Éter	C-C/C-O-C / C-O	1100-1140
C	Enlace carbono carbono/Nitrógeno	C=C / C=N	1500-1740
D	Carbonilo	C=O / COOH	1750-2000
G	Hidrocarburo	C-H	2500-3250
H	Hidróxido	O-H	3250-3600

*Tabla 5. Representación de las regiones demarcadas en las figuras que describen el análisis de los DNDs antes y después del TT con la técnica de FTIR. Contiene los grupos funcionales a los cuales se les atribuyen los distintos rangos de vibraciones.*

En las figuras 22a, 22b y 22d, correspondientes a las muestras 1, 2 y 4 se presenta una variación de consideración entre el espectro control y el espectro con TT en las regiones A, B, C y D; donde, si analizamos la tabla 5 se podrá dar cuenta de los grupos funcionales que han dejado o han aminorado su participación en las vibraciones del material en esas frecuencias. En primer lugar, se muestra un desplazamiento de los picos de un espectro a otro además de una disminución en el porcentaje de absorbancia. Dado el TT se puede producir una redistribución de los átomos que forman parte de la estructura cristalina, por ejemplo, el nitrógeno, cuyo desplazamiento puede dar paso a nuevos defectos como los centros N-V. por otra parte, Mochalin *et al* en [48] afirman que el calentamiento de DNDs por encima de los 425 °C elimina o desestima la contribución de grupos funcionales como C=O y C=C, además

de que aseveran que calentar DNDs en presencia de gases inertes lleva a la desaparición de grupos funcionales en la superficie del DND.

Por otra parte, todas las gráficas presentadas en la figura 22 muestran una notable disminución entre el espectro control y con TT en el rango de  $\sim 2300$  hasta  $\sim 3600$   $\text{cm}^{-1}$ , disminución que es explicada por Mochalin *et al* en [48] a partir de la eliminación de grupos funcionales como los hidrocarburos e hidróxidos y un aumento de carbono  $\text{sp}^2$ . En esta investigación de Mochalin *et al*, el calentamiento de los DNDs a diferentes temperaturas lo hacen en presencia de argón (Ar) y sustentan también que las partículas de DNDs se volverán algo similar a *carbon onions* (cebollas de carbono), transformando desplazando la banda Raman característica del grafito más cerca de la vecindad de  $\sim 1590$   $\text{cm}^{-1}$ .

Es importante aclarar que las mediciones de FTIR fueron tomadas en medio ambiente, a temperatura promedio de  $25$   $^{\circ}\text{C}$ , no al vacío o en presencia de algún gas inerte que evitara la “contaminación” de los DNDs por moléculas de agua o de dióxido de carbono.

### **3.4. Espectroscopia Raman**

Para llevar a cabo el estudio de espectroscopia Raman se hizo uso del equipo Horiba iHR 550, un espectrómetro de imágenes acoplado a una cámara CCD Synapse-i para la detección de fotones, usando como fuente de excitación un láser Excelsior con una longitud de onda de  $473$  nm y una potencia máxima de  $50$  mW. Además de una serie de filtros que permitan reducir la potencia del láser empleado al igual que una serie de espejos que redirigen y coliman la fuente de excitación.

Es necesario en primera instancia obtener una calibración del equipo usando una pequeña oblea de silicio (Si) cuya línea Raman aparece en  $520$   $\text{cm}^{-1}$  con un tiempo de exposición de  $5$  segundos. Una vez hecha la calibración, se colocan cada una de las muestras en seco, y enfocadas con el objetivo adecuado. A continuación, se presentan los resultados y la descripción de cada uno de los resultados obtenidos para cada muestra tratadas y no tratadas térmicamente.

### Muestra 1: 0-100 nm

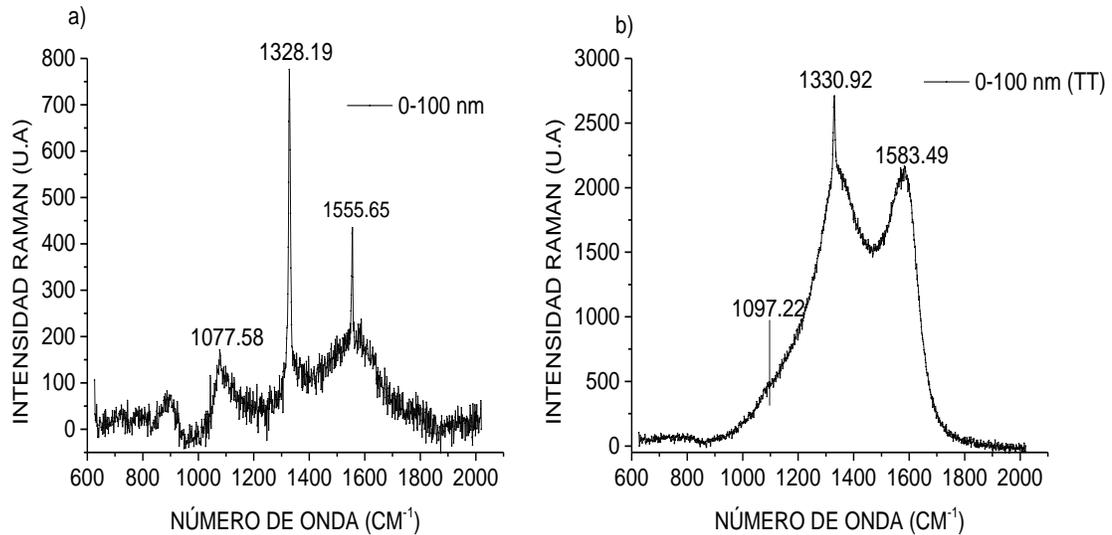


Figura 23. Espectro Raman de la muestra de 0-100 nm. a) antes del tratamiento térmico, b) después del tratamiento térmico de 1000 °C durante una hora.

En la figura 23 se presentan los resultados obtenidos para la muestra 1, dejando ver claramente hasta tres picos bien definidos. Para la gráfica 23a, el pico señalado en 1328.19 es el pico característico para DND como lo señala Zou *et al* en [30], ubicado en la vecindad de 1329  $\text{cm}^{-1}$ . Sin bien es cierto el pico de diamante, como es señalado en diversas investigaciones, se ubica alrededor de 1332  $\text{cm}^{-1}$ , para esta muestra en particular el pico característico de la estructura  $\text{sp}^3$  del DND está desplazado a la izquierda aproximadamente 4  $\text{cm}^{-1}$ . El pico que se ubica en 1555.65  $\text{cm}^{-1}$  es atribuido a la fase estructural  $\text{sp}^2$  de la parte del DND que contiene grafito, dicho pico pertenece a la denominada banda G.

Por otra parte, la figura 23b, muestra el espectro Raman para la muestra 1 cuando ha sido sometida a TT, se puede apreciar claramente que el pico principal para DND se desplaza hasta 1330.92  $\text{cm}^{-1}$  mostrando al mismo tiempo un mayor ancho de banda, misma situación registrada para el pico asignado a la banda G, puesto ahora aparece en 1583.49  $\text{cm}^{-1}$  y mostrando un ancho de banda superior al registrado en la figura 19a. lo anterior se explica en el hecho de una grafitización del material al momento de ser sometido al TT de 1000 °C en la atmosfera de un gas inerte como el nitrógeno según Xu *et al* en [49]. Por último, es claro que las intensidades varían de una gráfica a otra, mostrando casi 3 veces mayor intensidad la

gráfica correspondiente a la muestra con TT. En ambas gráficas de la figura 23, aparecen picos en  $1077.58$  y  $1097.22$   $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, de las cuales no es claro brindar alguna información.

### Muestra 2: 0-250 nm

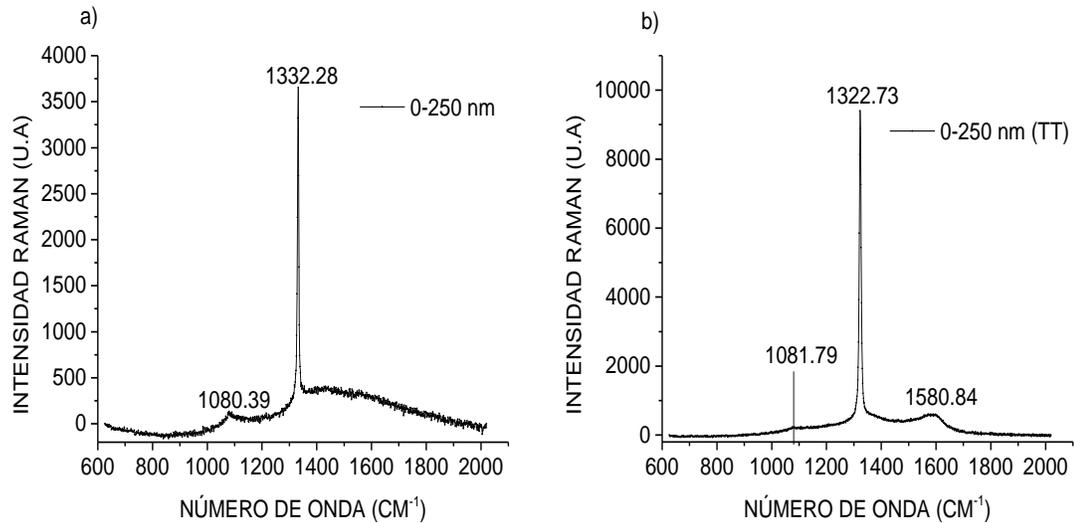


Figura 24. Espectro Raman de la muestra de 0-250 nm. a) antes del tratamiento térmico, b) después del tratamiento térmico de  $1000$   $^{\circ}\text{C}$  durante una hora.

En la figura 24a se aprecia el espectro Raman para la muestra 2 sin ser sometida a TT, dejando ver un pico bien definido en  $1332.28$   $\text{cm}^{-1}$ , el cual es señalado por Zou *et al* en [30] como el típico para diamantes o al menos muy cerca del típico que es  $\sim 1332$   $\text{cm}^{-1}$ . Por otro lado, existe un hombro que se extiende desde  $\sim 1400$  hasta  $\sim 1900$   $\text{cm}^{-1}$  con máximo entre  $\sim 1400$  y  $\sim 1600$   $\text{cm}^{-1}$  lo cual permite creer que existe una banda G allí, que da fe de la presencia de carbono con arreglo  $\text{sp}^2$ , es decir, grafito o cualquier otra forma alotrópica de carbono con dicho arreglo en su estructura. De la misma manera, la gráfica presentada en la figura 24b presenta un pico típico de diamante en el espectro Raman de  $1322.73$   $\text{cm}^{-1}$  a diferencia de la muestra 1, el cual se sitúa  $4$   $\text{cm}^{-1}$  por debajo del valor típico. También se puede apreciar la banda G, pero esta vez con un valor máximo mejor definido en  $1580.84$   $\text{cm}^{-1}$  y al mismo tiempo dicha gráfica presenta mayor intensidad que la registrada para la muestra si TT. de la misma manera que la muestra descrita anteriormente, esta muestra 2 deja en ver sus espectros picos en

1080.39 y 1081.79  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, nuevamente si ser posible reportar la atribución de éstos.

### Muestra 3: 0-500 nm

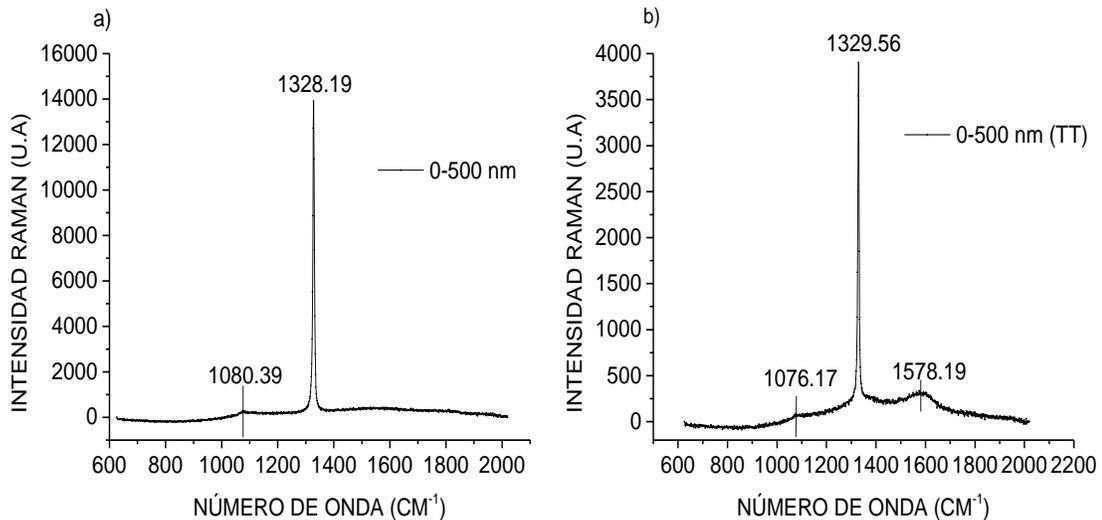


Figura 25. Espectro Raman de la muestra de 0-500 nm. a) antes del tratamiento térmico, b) después del tratamiento térmico de 1000 °C durante una hora.

En la figura 25a describe el espectro obtenido para la muestra 3 si ser sometida a TT, mostrando un pico de máxima intensidad en 1328.19  $\text{cm}^{-1}$ , pico característico para los DNDs, al igual que la muestra 1. Para esta muestra no es notable el pico o banda G, característico de las muestras con grafito en su estructura. Aunque dado que, al tipo de estudio realizado, es posible que en la zona donde incide el láser haya menos presencia de este tipo de estructura en el material. Para la figura 25b, se nota claramente el pico característico de los DND ubicado en 1329.56  $\text{cm}^{-1}$ , en esta misma gráfica se nota que existe un pico ubicado en la vecindad de la banda G (1400-1800  $\text{cm}^{-1}$ ) según lo señalado por Mermoux *et al* en [50], dicho pico está en 1578.19  $\text{cm}^{-1}$  lo que da como prueba, una vez más, el proceso de grafitización que existe en las muestras al ser sometidas a TT de 1000 °C durante una hora en la atmosfera de un gas como el nitrógeno. A diferencia de las dos muestras descritas anteriormente en este apartado, el espectro de la muestra sin TT deja ver mayor intensidad que la muestra con TT. Nuevamente se nota un pico, poco definido, en la vecindad de  $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ , para ambas muestras analizadas en la figura 25, sin ser posible asignar dichos picos.

#### Muestra 4: 500-1000 nm

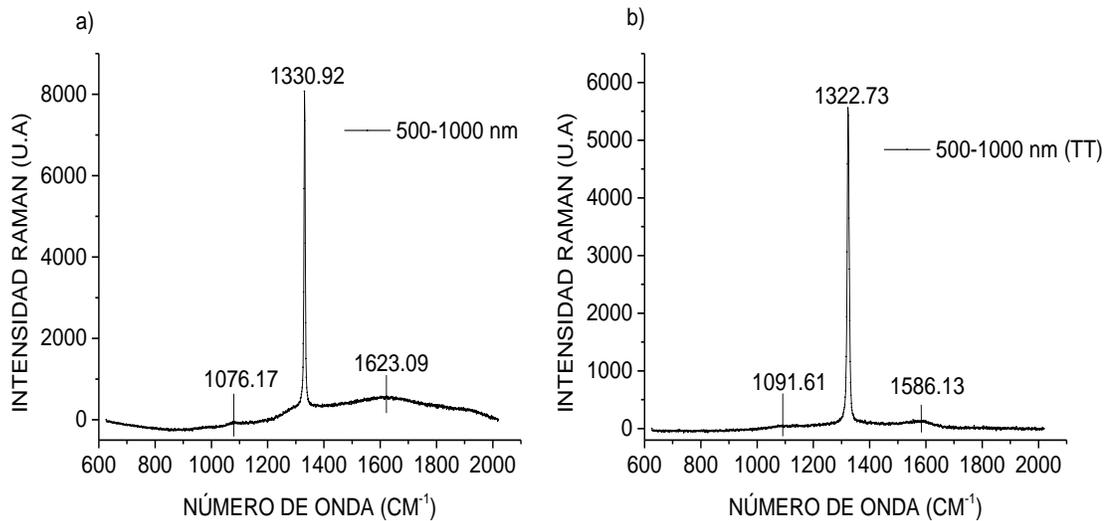


Figura 26. Espectro Raman de la muestra de 500-1000 nm. a) antes del tratamiento térmico, b) después del tratamiento térmico de 1000 °C durante una hora.

En la imagen 26, se describen los espectros Raman de la muestra de mayor tamaño. En la figura 26a se evidencia el pico característico de diamante ubicado en  $1330.92 \text{ cm}^{-1}$  diferenciado de las muestras 1 y 3 que mostraron picos más cercanos a lo reportado para DNDs por Zou *et al* en [30]. Por otra parte, esta figura evidencia una banda G que se extiende desde  $\sim 1400$  hasta  $\sim 1900 \text{ cm}^{-1}$  con un máximo en  $1623.09 \text{ cm}^{-1}$  asignado como ya se ha mencionado, a estructuras con base de carbono y que no son diamante. Ahora bien, en la figura 26b se puede observar el pico de mayor intensidad ubicado en  $1322.73 \text{ cm}^{-1}$  considerablemente desplazado respecto a la medida reportada para DND y diamante en película y microcristalino que es, como ya se ha mencionado, en la vecindad de  $1332 \text{ cm}^{-1}$ , de la misma manera aparece un máximo en la banda G ubicado en  $1586.13 \text{ cm}^{-1}$ . Si bien es cierto para esta muestra 4 las intensidades son superiores para la muestra sin TT, el pico de en la banda G está mejor definido para la muestra que fue tratada térmicamente aun cuando éste tiene menor intensidad.

### 3.5. Experimento de Calentamiento y enfriamiento

A continuación, se presentan los resultados obtenidos a partir de las pruebas de calentamiento y enfriamiento a las cuales fueron sometidas las soluciones hechas a partir de los DNDs y el agua desionizada, esto a través de los procesos mencionados en el apartado del diseño experimental.

Cada una de las soluciones fueron estimuladas por cinco diferentes potencias, definidas a partir de la medida que otorga el sistema láser usado, cuyas unidades se desconocen. En esencia fue necesario medir la potencia del láser usando un potenciómetro modelo 1919-R marca Newport y los resultados son mostrados en la tabla 6.

POTENCIA (U.A)	0.800	0.900	1.000	1.200	1.500
POTENCIA (mW)	331	392	397	404	412

*Tabla 6. Equivalencia de valores dados por el equipo láser con valores en mW medidos por el potenciómetro.*

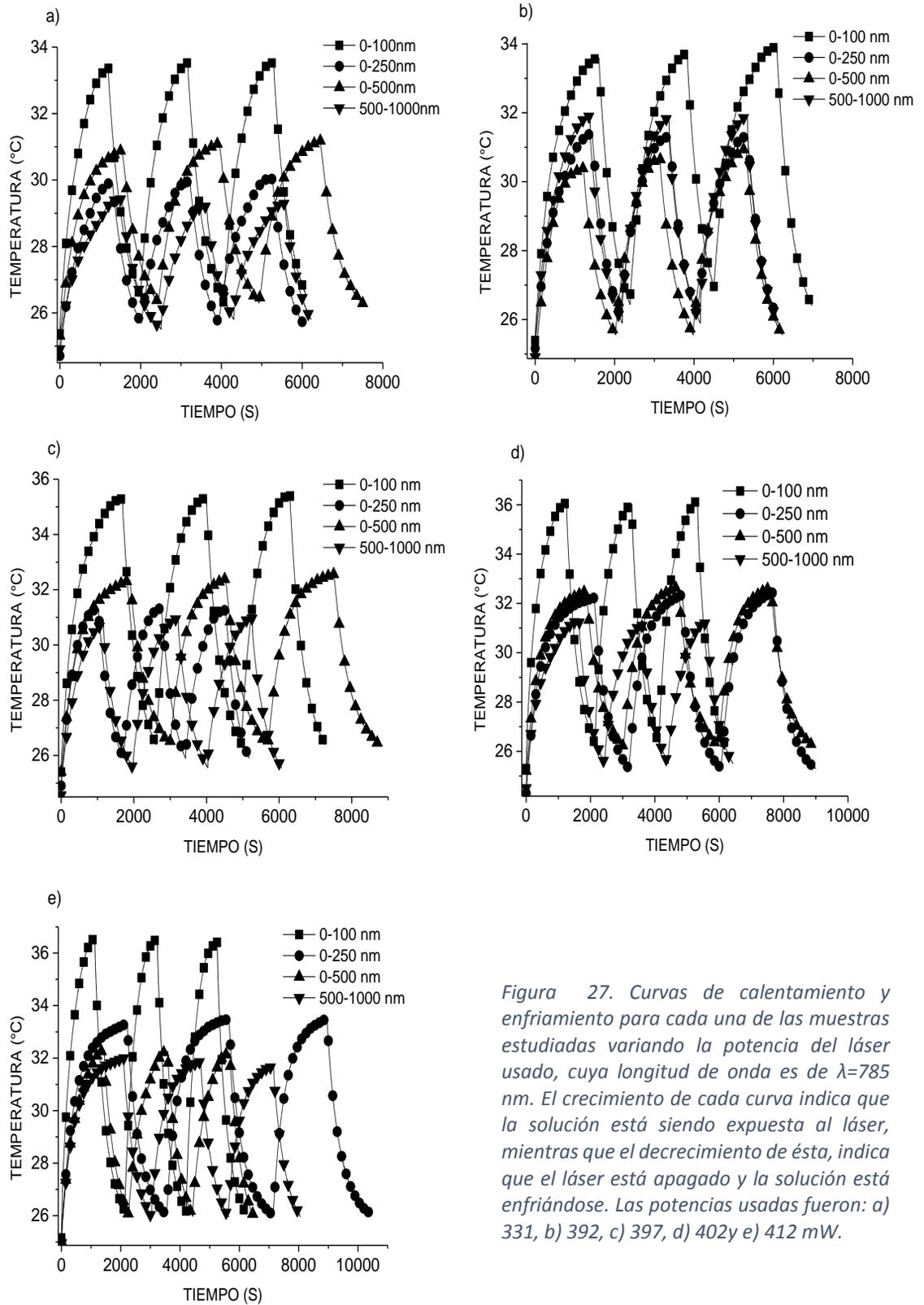


Figura 27. Curvas de calentamiento y enfriamiento para cada una de las muestras estudiadas variando la potencia del láser usado, cuya longitud de onda es de  $\lambda=785$  nm. El crecimiento de cada curva indica que la solución está siendo expuesta al láser, mientras que el decrecimiento de ésta, indica que el láser está apagado y la solución está enfriándose. Las potencias usadas fueron: a) 331, b) 392, c) 397, d) 402y e) 412 mW.

En la figura 27, se presentan las gráficas obtenidas a partir de los resultados de los experimentos de calentamiento y enfriamiento, de las cuales se obtienen los datos mostrados desde la tabla 7a hasta la tabla 7e. Aquí se tomaron cada uno de los picos de máxima temperatura que alcanzó cada una de las muestras al ser sometidas a las diferentes potencias, se promediaron y se obtuvo un único valor de máxima temperatura para comparar con el dato de RT promedio y obtener un valor que se le ha denominado delta de T ( $\Delta T$ ), que representa la variación de temperatura máxima obtenida para cada solución, los cálculos hechos tienen su respectiva desviación estándar y error porcentual, esto con el fin de conocer a través de un valor numérico, si los picos de máxima temperatura alcanzados por cada muestra y potencia usada son confiables y constantes dentro de los parámetros ambientales del experimento.

Tamaño (nm)	Potencia (mW)	Picos (°C)			Promedio de picos (°C)	RT (°C)	DESV.EST	ERROR (%)	$\Delta T$ (°C)
		1er	2do	3er					
0-100	331	33.36	33.53	33.51	33.47	25.37	0.09	0.28	8.46
0-250		29.87	29.91	30.02	29.93	24.71	0.08	0.26	4.93
0-500		30.90	31.11	31.18	31.06	25.3	0.16	0.47	6.06
500-1000		29.41	29.20	29.28	29.30	24.91	0.11	0.36	4.30

Tamaño (nm)	Potencia (mW)	Picos (°C)			Promedio de picos (°C)	RT (°C)	DESV.EST	ERROR (%)	$\Delta T$ (°C)
		1er	2do	3er					
0-100	392	33.57	33.74	33.93	33.75	25.39	0.18	0.53	8.75
0-250		31.36	31.27	31.28	31.30	25.16	0.05	0.16	6.30
0-500		30.38	30.65	30.96	30.66	24.56	0.29	0.95	5.66
500-1000		31.88	31.82	31.87	31.86	24.91	0.03	0.10	6.85

Tamaño (nm)	Potencia (mW)	Picos (°C)			Promedio de picos (°C)	RT (°C)	DESV.EST	ERROR (%)	$\Delta T$ (°C)
		1er	2do	3er					
0-100	397	35.28	35.31	35.39	35.33	25.4	0.06	0.16	10.33
0-250		31.31	31.31	31.24	31.29	24.9	0.04	0.13	6.29
0-500		32.34	32.41	32.54	32.43	25.41	0.10	0.31	7.43
500-1000		30.71	30.94	30.95	30.89	24.56	0.14	0.44	5.87

Tamaño (nm)	Potencia (mW)	Picos (°C)			Promedio de picos (°C)	RT (°C)	DESV.EST	ERROR (%)	$\Delta T$ (°C)
		1er	2do	3er					
0-100	404	36.07	36.00	36.15	36.07	25.3	0.08	0.21	11.07
0-250		32.22	32.24	32.45	32.30	24.3	0.13	0.39	7.30
0-500		32.49	32.65	32.64	32.59	25.2	0.09	0.27	7.59
500-1000		31.23	31.12	31.21	31.19	24.51	0.06	0.19	6.19

Tamaño (nm)	Potencia (mW)	Picos (°C)			Promedio de picos (°C)	RT (°C)	DESV.EST	ERROR (%)	$\Delta T$ (°C)
		1er	2do	3er					
0-100	412	36.57	36.54	36.42	36.51	25.15	0.08	0.22	11.51
0-250		33.30	33.48	33.47	33.42	25.04	0.10	0.30	8.42
0-500		32.29	32.24	32.15	32.23	25.01	0.07	0.22	7.23
500-1000		32.00	31.88	31.71	31.86	24.95	0.15	0.46	6.86

*Tabla 7. Datos obtenidos a partir del estudio hecho para las soluciones de cada DND, donde se aprecia las máximas temperaturas que alcanzan éstas en cada ciclo (picos), el promedio de éstas, la temperatura ambiente con la que inició la medición, la desviación estándar, el error porcentual y  $\Delta T$  para las potencias de: a) 331, b) 392, c) 397, d) 402, e) 412 mW.*

Ahora bien, estos datos por sí solos no arrojan información ordenada para cumplir con el objetivo de la investigación, se hace necesario resumir estos datos en relación con el

incremento de temperatura o  $\Delta T$ , potencia y tamaño. A continuación, se presentan dos tipos de gráficas y una tabla que enmarca la relación de los tres parámetros mencionados. Por último, se debe mencionar que tomó un promedio de las medidas de temperatura ambiente (RT) para obtener valores de  $\Delta T$  comparables entre sí, obteniendo los siguientes resultados, promedio: 25.00, error porcentual: 1.34 %.

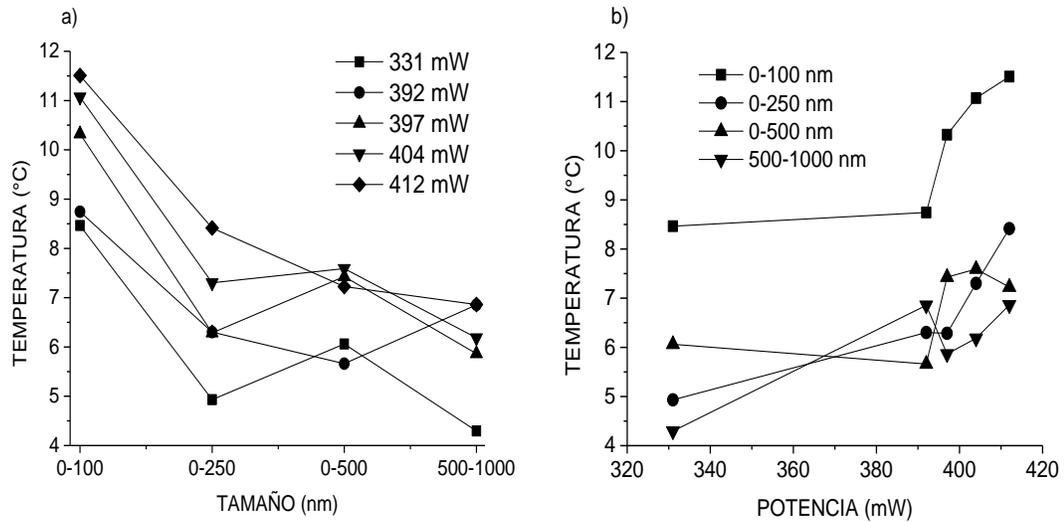


Figura 28. Variación del  $\Delta T$  de las muestras de DNDs sin ser sometidas a TT. a) Variación de  $\Delta T$  respecto al tamaño de la muestra para cada una de las potencias usadas, b) Variación de  $\Delta T$  respecto a las potencias usadas para cada uno de los tamaños de muestra.

Potencia (mW)	$\Delta T$ (°C)			
	0-100 nm	0-250 nm	0-500 nm	500-1000 nm
331	8.46	4.93	6.06	4.3
392	8.75	6.3	5.66	6.86
397	10.33	6.29	7.43	5.87
404	11.07	7.3	7.59	6.19
412	11.51	8.42	7.23	6.86

Tabla 8. Relación  $\Delta T$  para cada tamaño y potencia empleada en los experimentos de calentamiento y enfriamiento en las muestras de DNDs sin aplicar TT.

En la figura 28, se presentan los datos que han sido resumidos en la tabla 8. La figura 28a, describe la máxima variación de temperatura que alcanza cada una de las muestras al ser

sometidas al láser con las diferentes potencias usadas. Se puede notar que la muestra 1, mantiene un incremento de temperatura a medida que la potencia del láser de estimulación aumenta, lo mismo se nota para la muestra dos, 0-250 nm, excepto que cuando se usaron las potencias 392 y 397 mW respectivamente, ya que, en este intervalo de potencias, el incremento de temperatura no es tal, mostrando al contrario una disminución de una centésima para la máxima potencia entre éstas. Por último, para las muestras 3 y 4 el gráfico 28a muestra un comportamiento no ordenado respecto a las potencias usadas, tal como la muestra 1, de 0-100 nm.

En la gráfica 28b, se muestran datos similares que en la figura 28a, pero esta vez se busca obtener información acerca de qué muestra arroja mayores valores de incremento de temperatura y su comportamiento respecto a la potencia de estimulación del láser usado. En esta figura se puede notar que la muestra 1 posee mejor rendimiento en cuanto al  $\Delta T$  y en relación con las potencias usadas, muestra que entre mayor sea la potencia, la temperatura de la solución será mayor, mostrando mayor incremento de las potencias superiores comparadas con las menores. Por otro lado, la muestra 2, de 0-250 nm, muestra un comportamiento que refleja el aumento de la  $\Delta T$  a medida que la potencia del láser aumenta, sin embargo, algunos puntos de las muestras 3 y 4 aparecen por encima ésta, en algunos puntos de potencias, lo que deja a esta muestra como la segunda con mejor comportamiento en el incremento de temperatura, pero con algunas dudas generadas por los puntos que superan dicha curva en la gráfica analizada en este párrafo. Para la muestra 3, de 0-500 nm, el comportamiento es algo errático, puesto describe una disminución desde la primera potencia usada, hasta la segunda, desde ahí muestra un incremento hasta la cuarta potencia en uso, bajando el  $\Delta T$  para la última potencia usada en 36 centésimas de  $^{\circ}\text{C}$ . Por último, la muestra 4, de 500-1000 nm, muestra un aumento desde la primera potencia usada a la segunda, mientras que camino al dato arrojado por la tercera potencia muestra un decrecimiento de casi 1  $^{\circ}\text{C}$ , desde la tercera potencia hasta la quinta, muestra un aumento en el  $\Delta T$ .

A continuación, se presentan los resultados y análisis del experimento de calentamiento y enfriamiento de las soluciones cuyos DNDs fueron tratados térmicamente durante una hora a 1000  $^{\circ}\text{C}$  en atmosfera de nitrógeno.

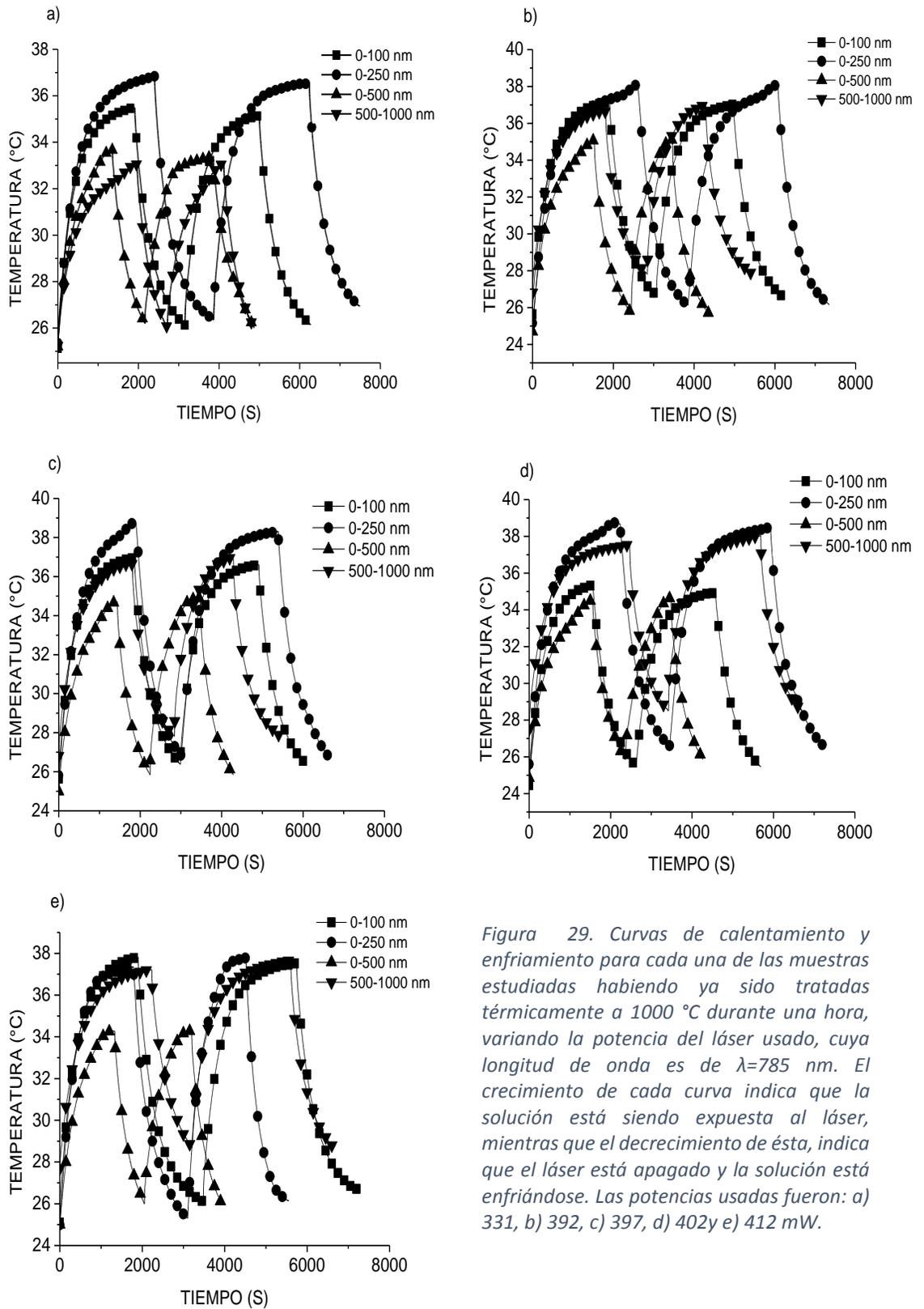


Figura 29. Curvas de calentamiento y enfriamiento para cada una de las muestras estudiadas habiendo ya sido tratadas térmicamente a 1000 °C durante una hora, variando la potencia del láser usado, cuya longitud de onda es de  $\lambda=785$  nm. El crecimiento de cada curva indica que la solución está siendo expuesta al láser, mientras que el decrecimiento de ésta, indica que el láser está apagado y la solución está enfriándose. Las potencias usadas fueron: a) 331, b) 392, c) 397, d) 402 y e) 412 mW.

En la figura 29, se presentan las gráficas obtenidas a partir de los resultados de los experimentos de calentamiento y enfriamiento para las muestras de DNDs que han sido sometidas a tratamiento térmico, de las cuales se obtienen los datos mostrados desde la tabla 9a hasta la tabla 9e. El procedimiento de trato de datos es similar al mostrado en las tablas 7a hasta la 7e y en las gráficas de la figura 27, la diferencia radica que para los experimentos con las muestras tratadas térmicamente se realizaron dos ciclos de calentamiento y enfriamiento y, no tres como lo mostrado en la figura 27, esto debido a la rapidez que dichas soluciones mostraron para sedimentarse, de esta manera buscamos no obtener medidas no apropiadas hasta un tercer ciclo, ya que hacer esto nos representa en promedio 30 minutos más mientras la muestra es expuesta al láser para calentarse.

Tamaño (nm)	Potencia (mW)	Picos (°C)		Promedio de picos (°C)	RT (°C)	DESV.EST	ERROR (%)	ΔT (°C)
		1er	2do					
0-100	331	35.46	35.15	35.31	25.12	0.22	0.62	9.71
0-250		36.84	36.55	36.70	25.35	0.21	0.56	11.10
0-500		33.67	33.38	33.53	25.20	0.21	0.61	7.93
500-1000		33.03	33.04	33.04	25.24	0.01	0.02	7.44

Tamaño (nm)	Potencia (mW)	Picos (°C)		Promedio de picos (°C)	RT (°C)	DESV.EST	ERROR (%)	ΔT (°C)
		1er	2do					
0-100	392	37.16	37.02	37.09	25.64	0.10	0.27	11.49
0-250		38.08	38.06	38.07	25.15	0.01	0.04	12.47
0-500		35.05	35.11	35.08	24.70	0.04	0.12	9.48
500-1000		36.64	37.04	36.84	26.81	0.28	0.77	11.24

Tamaño (nm)	Potencia (mW)	Picos (°C)		Promedio de picos (°C)	RT (°C)	DESV.EST	ERROR (%)	$\Delta T$ (°C)
		1er	2do					
0-100	397	36.93	36.60	36.77	25.38	0.23	0.63	11.17
0-250		38.73	38.31	38.52	25.80	0.30	0.77	12.92
0-500		34.69	34.89	34.79	24.99	0.14	0.41	9.19
500-1000		35.90	35.89	35.90	27.38	0.01	0.02	10.30

Tamaño (nm)	Potencia (mW)	Picos (°C)		Promedio de picos (°C)	RT (°C)	DESV.EST	ERROR (%)	$\Delta T$ (°C)
		1er	2do					
0-100	404	35.34	34.94	35.14	24.45	0.28	0.80	9.54
0-250		38.67	38.48	38.58	25.60	0.13	0.35	12.98
0-500		34.51	34.62	34.57	24.85	0.08	0.23	8.97
500-1000		37.56	38.05	37.81	27.51	0.35	0.92	12.21

Tamaño (nm)	Potencia (mW)	Picos (°C)		Promedio de picos (°C)	RT (°C)	DESV.EST	ERROR (%)	$\Delta T$ (°C)
		1er	2do					
0-100	412	37.81	37.52	37.67	25.10	0.21	0.54	12.07
0-250		37.35	37.78	37.57	24.49	0.30	0.81	11.97
0-500		34.27	34.28	34.28	25	0.01	0.02	8.68
500-1000		37.22	37.66	37.44	27.71	0.31	0.83	11.84

*Tabla 9. Datos obtenidos a partir del estudio hecho para las soluciones de cada DND tratado térmicamente, donde se aprecian las máximas temperaturas que alcanzan éstas en cada ciclo (picos), el promedio de éstas, la temperatura ambiente con la que inició la medición, la desviación estándar, el error porcentual y  $\Delta T$  para las potencias de: a) 331, b) 392, c) 397, d) 402, e) 412 mW.*

Buscando establecer una relación entre el incremento de temperatura registrado para cada muestra de DNDs, el tamaño de éstos y las potencias empleadas en el estudio del experimento de calentamiento y enfriamiento para las muestras tratadas térmicamente, se procede de la

misma forma que para las muestras sin tratamiento alguno, llevando la relación de estos parámetros a una tabla y un par de gráficas que describan los resultados obtenidos. Para este caso, el promedio de temperatura ambiente obtenido fue de 25.60 °C y un error porcentual de 3.77 %

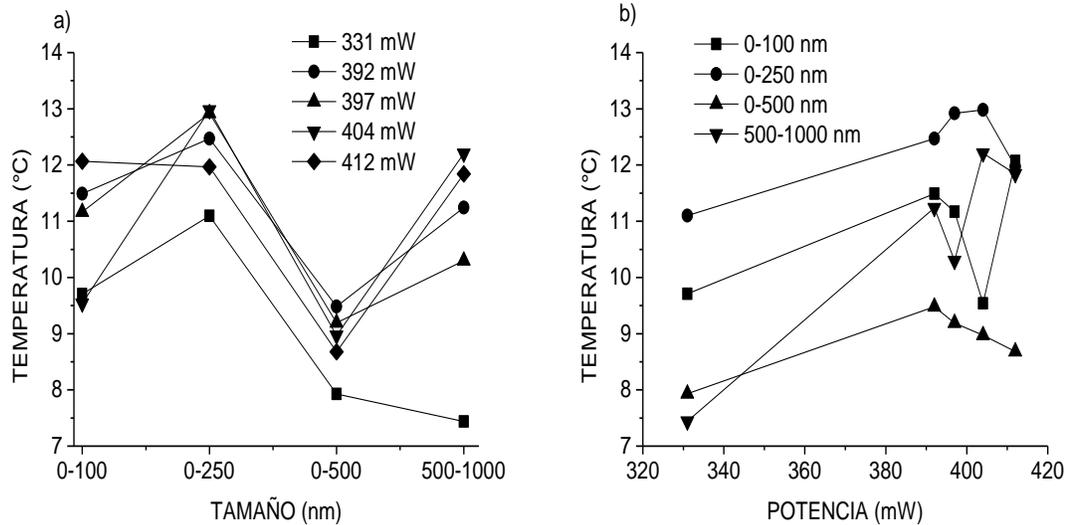


Figura 30. Variación del  $\Delta T$  de las muestras de DNDs sometidas a TT. a) Variación de  $\Delta T$  respecto al tamaño de la muestra para cada una de las potencias usadas, b) Variación de  $\Delta T$  respecto a las potencias usadas para cada uno de los tamaños de muestra.

Potencia (mW)	$\Delta T$ (°C)			
	0-100 nm	0-250 nm	0-500 nm	500-1000 nm
331	9.71	11.10	7.93	7.44
392	11.49	12.47	9.48	11.24
397	11.17	12.92	9.19	10.30
404	9.54	12.98	8.97	12.21
412	12.07	11.97	8.68	11.84

Tabla 10. Relación  $\Delta T$  para cada tamaño y potencia empleada en los experimentos de calentamiento y enfriamiento en las muestras de DNDs cuando se ha aplicado el TT.

En la figura 30 se presentan los datos resumidos de la tabla 10. La figura 30a describe la máxima variación de temperatura que alcanza cada una de las muestras de DNDs tratadas térmicamente al ser sometidas al láser con las diferentes potencias usadas. Se puede notar

que, para la potencia menor, la de 331 mW el incremento de temperatura se mantiene como el menor para todas las muestras excepto para la muestra 1, de 0-100 nm, por otro lado, es apreciable el comportamiento errático del resto de potencias respecto al  $\Delta T$ , pues puede esperarse que cuanto mayor es la potencia del láser con el que se estimula, mayor será el calor que provoque en la solución. Dicho lo anterior ninguna muestra estudiada mantiene un comportamiento en ascenso del incremento de temperatura con respecto a la potencia usada.

Por otro lado, en la figura 30b, se obtiene información acerca de las muestras que reflejan mayores valores de incremento de temperatura y el comportamiento de cada DND respecto a la potencia del láser usado. En la gráfica 30b se puede apreciar que todas las muestras presentan un aumento en su respectiva  $\Delta T$  de la potencia de 331 a la de 392 mW, pero a excepción de la muestra 2, de 0-250 nm, las demás muestras presentan un decrecimiento en la  $\Delta T$  en la potencia inmediatamente siguiente. Para el caso de la muestra 1, la  $\Delta T$  va disminuyendo hasta la potencia de 404 mW y luego aumenta hasta alcanzar el mayor  $\Delta T$  de las medidas tomadas. Para la muestra 2, la gráfica 30b señala que ésta tiene la mayor  $\Delta T$  para cada una de las potencias usadas excepto la de 412 mW, sin embargo, el comportamiento observado no es en ascenso en pleno, sino errático, puesto para la potencia de 412 mW muestra un decrecimiento de casi 1 °C. La muestra 3, deja ver en esta gráfica ser la que menos incremento de temperatura alcanza y la única que decrece desde la segunda medida de potencia hasta la última. Por último, la muestra 4 presenta un comportamiento nada ordenado, puesto crece y decrece alternativamente, empezando a crecer desde la primera a la segunda potencia usada, como se mencionó anteriormente.

### **3.6. Estudio de Dispersión Dinámica de Luz (DLS)**

Para desarrollar este tipo de caracterización se empleó el equipo analizador de partículas Zetasizer Nano ZS de la empresa Malvern Panalytical.

Para la caracterización de distribución del tamaño hidrodinámico de las nanopartículas, fueron depositados aproximadamente 2 ml de agua desionizada y una mínima cantidad de

solución de DNDs para cada medida, con el fin de evitar la saturación de la solución a medir. Cada medida consistió en tres registros de 75 segundos en promedio. En el equipo se ajustaron algunas consideraciones ópticas relativas al material de análisis (diamante) tales como el índice de refracción de 1.59 e índice de absorción de 0.010; y su dispersante (agua) con índice de refracción de 1.330 y viscosidad de 0.8872 cP, siendo todas las mediciones realizadas a una temperatura ambiente promedio de 25 °C.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos en términos de los parámetros de interés para los DNDs no tratados térmicamente, denominados DNDs\_CONTROL. Cada registro mostrado en la tabla 11 corresponde a una medida tomada por el equipo, por ende, se decidió obtener un promedio de dichas medidas con su respectivo error porcentual.

Muestra	Tamaño (nm)	Distribución de tamaño (nm)			Promedio de distribución de tamaño (nm)	Error porcentual de medidas
		Registro 1	Registro 2	Registro 3		
1	0-100	137.6	142.1	139.2	139.6	1.6
2	0-250	233.7	247.4	257.5	246.6	4.9
3	0-500	370.8	383.2	398.8	384.3	3.7
4	500-1000	570.1	602.3	651.9	608.1	6.8

*Tabla 11. Distribución de tamaños de las soluciones de DNDs antes del TT, denominados DNDs CONTROL.*

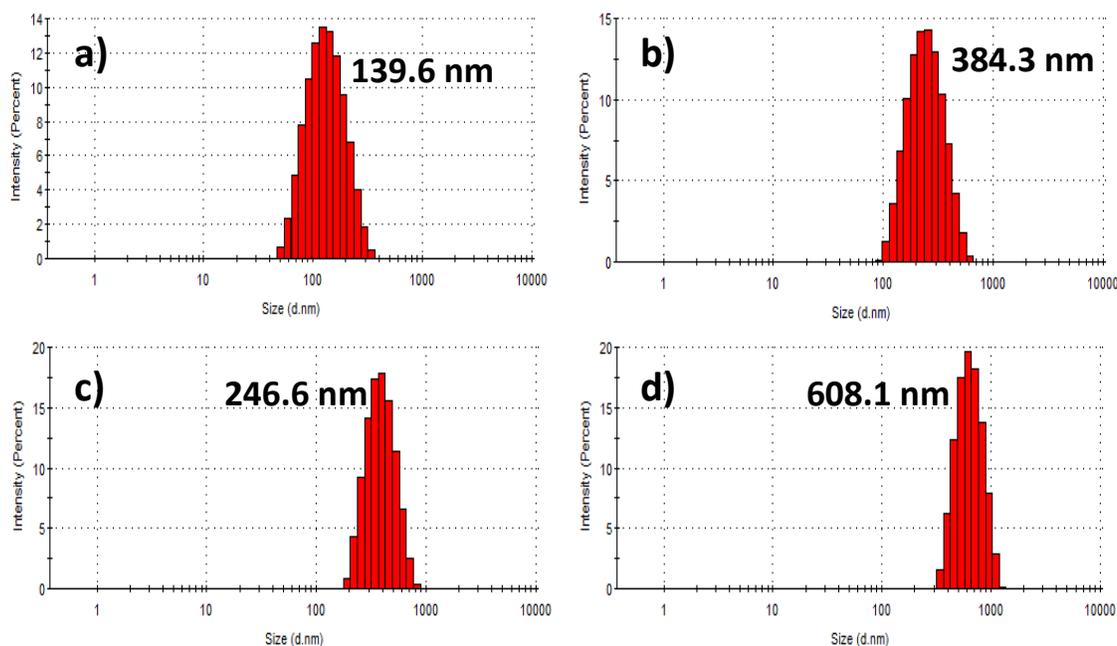


Figura 31. Distribución de tamaño de muestra, obtenida por DLS, en solución de DNDs sin TT, se señala además el promedio de tamaño de partícula obtenido para cada solución. a) 0-100 nm, b) 0-250 nm, c) 0-500 nm y d) 500-1000 nm.

### Observaciones:

El programa que usa el equipo para las lecturas muestra reportes (también conocidos como “consejos del experto”); para el caso de las muestras de DNDs\_control el programa indicó que todas las medidas tomadas fueron adecuadas.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos en términos de los parámetros de interés para los DNDs tratados térmicamente a una temperatura de 1000°C durante una hora, denominados DNDs\_TT.

Muestra	Tamaño (nm)	Distribución de tamaño (nm)			Promedio de distribución de tamaño (nm)	Error porcentual de medidas
		Registro 1	Registro 2	Registro 3		
1	0-100	**	**	93.77	**	**
2	0-250	446.6	513.4	563.1	507.7	11.5
3	0-500	409.5	468	530.8	469.4	12.9
4	500-1000	91.3	317.6	470.3	293.1	65.1

Tabla 12. Distribución de tamaños de las soluciones de DNDs después de ser sometidas las muestras a TT durante una hora a 1000 °C.

Para el caso de las soluciones con las muestras control, los tamaños registrados exceden en principio a los que se esperan deben obtenerse, pero se debe tener en cuenta que se analiza un pequeña parte de la solución y que éstas no recibieron ningún tratamiento previo la medida, es decir no fueron sonicadas ni ultrasonizadas, permaneciendo almacenadas aproximadamente 10 meses, caso contrario para las soluciones cuya soluto fue tratado térmicamente, puesto éstas fueron analizadas solo dos tres meses después. A continuación, se presenta un reporte para cada solución a partir de los datos obtenidos y registrados en la tabla 12.

**0-100 nm:** Los dos primeros sets de medida realizados no fueron registradas por el equipo; esto debido a la polidispersión en la que se encontraban lo DNDs en el medio acuoso, esto es, altas concentraciones de poblaciones de distintos tamaños (desde las partículas ultra dispersas hasta agregados de mayor tamaño) además de que reporta tamaños superiores a las 8  $\mu\text{m}$  y el rango límite de medida del equipo está entre 0.3 nm - 6  $\mu\text{m}$ .

**0-250 nm:** Se registra un análisis de baja calidad debido a la presencia de partículas de gran tamaño o sedimentación de ellas, además de la polidispersión de los DNDs en la solución.

**0-500 nm:** La polidispersión hace la medida de DLS inadecuada y se registran partículas sedimentadas de gran tamaño.

**500-1000 nm:** Se registra polidispersión lo que hace la medida de DLS inadecuada, además de la alta concentración de DNDs en la solución, lo cual se trató de corregir reduciendo la cantidad de solución de DNDs y aumentando el agua depositada en la cubeta de análisis.

Lo anterior indica que, las muestras con tratamiento térmico se encuentran aglomeradas formando clúster de tamaños más grandes comparados con las muestras originales (controles sin tratamiento térmico, tabla 11). En este sentido, aunque el equipo de DLS mostró distribución de tamaño correspondientes a estas muestras (tabla 12), de acuerdo con los “consejos del experto” que arroja el software encontramos que hay una población importante de partículas de gran tamaño (del orden de varias micras) que, aunque el equipo detecta, se encuentren fuera del rango de reporte y por lo tanto no aparecen en los histogramas de distribución de tamaño analizados por el equipo.

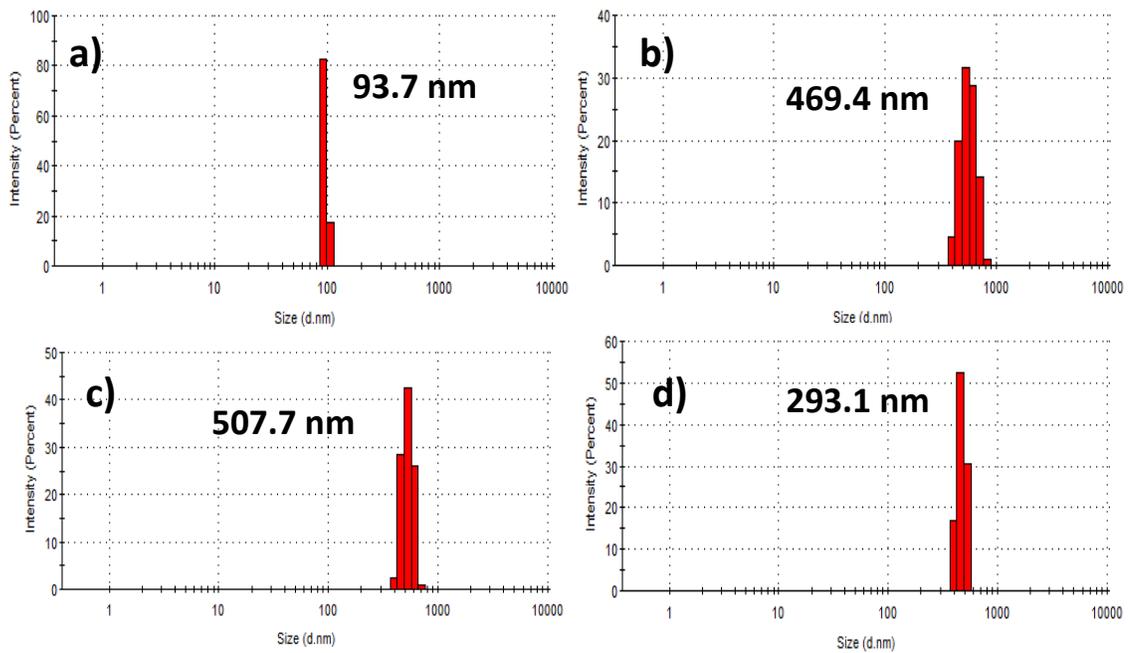


Figura 32. Distribución de tamaño de muestra, obtenida por DLS, en solución de DNDs con TT, se señala además el promedio de tamaño de partícula obtenido para cada solución. a) 0-100 nm, b) 0-250 nm, c) 0-500 nm y d) 500-1000 nm.

Por lo anterior podemos deducir que el tratamiento térmico aparentemente favoreció la aglomeración de las nanopartículas, lo que a su vez acelera la tasa de sedimentación de la suspensión coloidal, además de favorecer la grafitización de las muestras, como lo señala Xu *et al* en [49]

## 4. CAPÍTULO 4: CONCLUSIONES

El estudio de las propiedades fototérmicas a través del montaje experimental de calentamiento y enfriamiento de los DNDs antes de ser sometidas a tratamiento térmico nos deja que la M1 posee mayor magnitud de incremento de temperatura, el cual es uno de los factores de eficacia para las NPs usadas en terapias de hipertermia.

Por otro lado, al caracterizar las muestras de DNDs una vez expuestas a TT, fue posible observar variación en la forma de las curvas de OSL y TL, además de corrimientos en los picos de máxima temperatura en las curvas de TL. Por lo anterior se infiere una modificación o creación de los defectos en el material.

Ahora bien, después de Aplicar el TT los DNDs muestran, a partir de los resultados de las pruebas de Raman y FTIR, una variación en la superficie de éstos, en principio la espectroscopia Raman demuestra que hubo una grafitización en los nanodiamantes, afectando en mayor medida la muestra 1, además, de una aparente aglomeración de las partículas, lo cual se demuestra con el estudio de DLS aplicado antes y después del TT, pasando de tamaños de orden de nanómetros a micrómetros. Por otro lado, el estudio de FTIR deja ver la desaparición de grupos funcionales que prevalecían en la superficie de los DNDs una vez aplicado el TT.

Al usar los DNDs con TT para preparar las soluciones se encontró con la dificultad de la baja solubilidad que presentaban dichas partículas, esto debido a la agregación y grafitización de éstas, por tal razón no fue posible realizar una comparación fiel con lo obtenido a partir de las soluciones con DNDs sin TT. De esta forma no fue posible comprobar si las muestras con TT podrían ser usadas o no como potenciales nanocalentadores, aun cuando es evidente que el TT modificó el material de alguna manera.

En trabajos futuros puede considerarse aplicar TT no tan agresivos al material, modificación de los DNDs a través de procesos químicos que permitan estabilidad coloidal más extensa, usar altas dosis de radiación y realizar un trabajo similar al presentado, comparando si la radiación a cierta dosis permite al DND un potencial uso como nanocalentador.

## REFERENCIAS

- [1] Jaque, D.; Martínez, L.; Del Rosal, B.; Haro, P.; Benayas, A. et al. (2014). Nanoparticles for photothermal therapies. *Royal Society of Chemistry, Nanoscale*, 6, 9494-9530.
- [2] Acosta, M. (2012). Determinación de la concentración optima de nanodiamantes en solución acuosa para bioimagen de células HeLa. Tesis para obtener el grado de maestría. Chihuahua, Chihuahua. Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. CIMAV.
- [3] Nikolic, M.S.; Krack, M.; Aleksandrovic, V.; Kornowski, A.; Förster, S. et al. (2006). Tailor-made ligands for biocompatible nanoparticles. *Angewandte Chemie*, 45, 6577-6580.
- [4] Nunn, N.; Torelli, M.; McGuire, G.; Shenderova, O. (2017). Nanodiamond: A high impact nanomaterial. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 21, 1-9
- [5] Mochalin, V.N.; Shenderova, O.; Ho, D.; Gogotsi, Y. (2011). The properties and applications of nanodiamonds. *Nature Nanotechnology*, 7, 11-23.
- [6] Huang, X.; Jain, P.K.; El-Sayed, I.H.; El-Sayed, M.A. (2006). Determination of the minimum temperature required for selective photothermal destruction of cancer cells with the use of immunotargeted gold nanoparticles. *Photochemistry and Photobiology*, 82, 412-417.
- [7] Del Rosal, B. (2016). Nanomateriales para terapia e imagen en el infrarrojo. Tesis para obtener el grado de doctor en ciencias físicas. Madrid, España. Universidad Autónoma de Madrid, Facultad de Ciencias, Departamento de Física de Materiales.
- [8] Nam, J.; Son, S.; Ochyl, L.J.; Kuai, R.; Schwendeman, A.; Moon, J.J. (2018) Chemophotothermal therapy combination elicits anti-tumor immunity against advanced metastatic cancer, 9, 1-13.
- [9] Janetanakit, W.; Wang, L.; Santacruz, K.; Landon, P.B.; Sud, P.L. et al. (2017). Gold-embedded hollow silica nanogolf balls for photothermal therapy. *Applied Materials & Interfaces*, 9, 27533-27543.

- [10] Sotiriou, G.A.; Starsich, F.; Dasargyri, A.; Wurnig, M.C.; Krumeich, F. et al. (2014) Photothermal killing of cancer cells by the controlled plasmonic coupling of silica-coated Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoaggregates. *Advanced Functional Materials*, 24, 2818-2827.
- [11] Van der Laan, K.J.; Hasani, M.; Zheng, T.; Schirhagl, R. (2018). Nanodiamonds for in vivo applications. *Small*, 14, 1-17.
- [12] Pedroso, S (2017). Modificaciones fisicoquímicas de nanopartículas de diamante y oro en la formación de nanoestructuras híbridas para uso en la biomedicina. Tesis para obtener el grado de doctor en ciencias. Hermosillo, Sonora. Universidad de Sonora, Departamento de Investigación en Física, Posgrado en Ciencias.
- [13] Gibson, N.; Shenderova, O.; Luo, T.J.M.; Moseenkov, S.; Bondar, V. et al. (2009). Colloidal stability of modified nanodiamond particles. *Diamond & Related Materials*, 18, 620-626.
- [14] Jelezko, F.; Tietz, C.; Gruber, A.; Popa, I.; Nizovtsev, A. et al. (2001). Spectroscopy of single N-V centers in diamond. *Single Molecules*, 4, 255-260.
- [15] Plakhotnik, T. (2017). Diamonds for quantum nano sensing. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 21, 25-34.
- [16] Vasile, M.; Levente, C. Diamond and related nanostructures, *Carbon materials: Chemistry and Physics 6*. Editorial Springer. Cluj-Napoca, Rumanía. 2012.
- [17] Rodríguez, J. (2012). Propiedades ópticas de nanodiamantes obtenidos por detonación de 5nm aplicables a imagenología y dosimetría biológica. Tesis para obtener el grado de doctor en ciencias. Hermosillo, Sonora. Universidad de Sonora, Departamento de Investigación en Física, Posgrado en Ciencias.
- [18] Gómez, W. (2013). Fonones flexurales: Ecuación de Dirac generalizada en grafeno curvo. Tesis para obtener el título de Físico. Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Ciencias.

- [19] Parte III: Sólidos covalentes. Univesitat de València (2008). Consultado en junio de 2019. Tomado de [https://www.uv.es/borrasj/EQEM\\_web\\_page/temas/tema\\_7/TEMA\\_7\\_solidos\\_mol\\_part\\_2.pdf](https://www.uv.es/borrasj/EQEM_web_page/temas/tema_7/TEMA_7_solidos_mol_part_2.pdf).
- [20] Pavlov, P.V.; Jojlov, A.F. Física del estado sólido. Editorial Mir, Moscú. 1985.
- [21] Preciado, S. (2008). Caracterización dosimétrica de diamantes crecidos por los métodos HPHT y CVD, previamente expuestos a partículas beta y ultravioleta. Tesis para obtener el grado de doctor en ciencias. Hermosillo, Sonora. Universidad de Sonora.
- [22] Gastelum, S. (2010). Propiedades termoluminiscentes y dosimétricas de películas de diamante crecidas por el método de depósito de vapor químico expuestas a radiación gamma. Tesis para obtener el grado de doctor en ciencias. Hermosillo, Sonora. Universidad de Sonora.
- [23] Breeding, C.M.; Shigley, J.E. (2009). The “type” classification system of diamonds and its importance in gemology. *Gems & Gemology*, 45, 96-111.
- [24] Scarani, A.; Åström, M. (2015). Diamond classification – the diamond types. *M&A Gemological Instruments*, 1-8.
- [25] Thomas, M.E.; Tropsch, W.J. (1993). Optical properties of diamonds. *Jonhs Hopkins APL Thecnical Digest*, 14, 16-23.
- [26] Schirhagl, R.; Chang, K.; Loretz, M.; Degen, C.L.; (2014). Nitrogen-vacancy centers in diamond: Nanoscale sensors for physics and biology. *Annual Review of Physical Chemistry*, 65, 83-105.
- [27] Quiroz, M.A.; Martínez, U.A.; Martínez, C.A. (2006). Nanodiamantes. *Ingenierias*, Vol. IX, 37-43.
- [28] Quiroz, M.; Martínez-Huitle, U.; Martínez-Huitle, C. (2006). Diamante sintético en la electroquímica. *Educación Química*, 17 [3], 364-371

- [29] Van Thiel, M.; Ree, F.H. (1987). Properties of carbon clusters in TNT detonation products: Graphite-diamond transition. *Journal of Applied Physics*, 62, 1761-1767.
- [30] Zou, Q.; Li, Y.G.; Zou, L.H.; Wang, M.Z. (2009). Characterization of structures and surfaces states of the nanodiamonds synthesized by detonation. *Materials Characterization*, 60, 1257-1262.
- [31] Krueger, A. (2008). Diamond nanoparticles: Jewels for chemistry and Physics. *Advanced Materials*, 20, 2445-2449.
- [32] Estructuras cíclicas de compuestos. Consultado en junio de 2019. Tomado de <https://www.wikipedia.org>.
- [33] Barnard, A.S.; Sternberg, M. (2005). Substitutional Nitrogen in Nanodiamond and Bucky-Diamond Particles. *Journal Physics Chemistry B.*, 109, 17107-17112.
- [34] Rehor, I.; Cigler, P. (2014). Precise estimation of HPHT nanodiamond size distribution based on transmisión electron microscopy image analysis. *Diamond and Related Materials*, 46, 21-24.
- [35] Correcher, V.; García, J. (2015). Técnicas luminiscentes. *Análisis Químico Mediante Técnicas Espectroscópicas Moleculares*, Tema 14.
- [36] Romero, V. (2006) Propiedades luminiscentes de nanocristales de  $ZrO_2$  dopados con iones de  $Dy^{3+}$  y  $Lu^{3+}$ . Tesis para obtener el grado de maestro en ciencias (óptica). León, Guanajato. Centro de Investigaciones en Óptica A. C.
- [37] Chen, R.; McKeever, S. *Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena*. Editorial World Scientific, Singapore, 1997.
- [38] Furetta, C. *Handbook of Thermoluminescence*. Editorial World Scientific, 2003.
- [39] Borbón, H. *Síntesis y Caracterización Termoluminiscente y Determinación de Parámetros Cinéticos de ZnO Tratado Térmicamente*. Tesis para optar por el grado de maestro en ciencias (física). Hermosillo, Sonora. Universidad de Sonora. 2010.

- [40] L. Botter-Jensen, S. W. S. McKeever, and A. G. Wintle, *Optically Stimulated Luminescence Dosimetry*. Elsevier Science B.V. Amsterdam, (2003).
- [41] Automated DASH for the RISO TL/OSL Reader, User Manual. Center for Nuclear Technologies, 2018.
- [42] Guide to The Riso TL/OSL Reader, Center for Nuclear Technologies, 2017.
- [43] Gardiner, D. J.; Graves, P. R.; Bowley, H. J. *Practical Raman Spectroscopy*. Editorial Springer-Verlag, 1989.
- [44] Pérez, R. *Procesado y Optimización de Espectros Raman Mediante Técnicas de Lógica Difusa: Aplicación a la Identificación de Materiales Pictóricos*. Tesis para obtener el grado de doctor. Universitat Politècnica de Catalunya. Barcelona, España, 2005.
- [45] Equipo de Malvern Panalytical Zetasizer nano ZS. Consultado en agosto de 2019. Tomado de <https://www.malvernpanalytical.com/es/products/product-range/zetasizer-range/zetasizer-nano-range/zetasizer-nano-zs>.
- [46] Petit, T.; Puskar, L. (2018). FTIR spectroscopy of nanodiamonds: Methods and interpretation. *Diamond and Related Materials*, 89, 52-66.
- [47] Equipo de PerkinElmer Frontier FT-IR, NIR y FIR spectroscopy. Consultado en agosto de 2019. Tomado de [https://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/BRO\\_FrontierFTIR.pdf](https://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/BRO_FrontierFTIR.pdf).
- [48] Mochalin, V.; Osswald, S.; Gogotsi, Y. (2009). Contribution of functional groups to the Raman spectrum of nanodiamond powders. *Chem. Mater.*, 21, 273-279.
- [49] Xu, X.; Yu, Z.; Zhu, Y.; Wang, B. (2005). Influence of Surface modification adopting thermal treatments on dispersion of detonation nanodiamond. *Journal of Solid State Chemistry*, 178, 688-693.
- [50] Mermoux, M.; Chang, S.; Girard, H.; Arnault. (2018). Raman spectroscopy of detonation nanodiamond. *Diamond and Related Materials*. 87, 248-260.