

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA DE
NANOESTRUCTURAS FLUORESCENTES DE CARBONO DOPADAS CON
BORO**

NELSON FABIAN SIERRA ARDILA

**UNIVERSIAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUIMICA
BUCARAMANGA**

2016

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA DE
NANOESTRUCTURAS FLUORESCENTES DE CARBONO DOPADAS CON
BORO**

NELSON FABIAN SIERRA ARDILA.

**Trabajo de grado como requisito para optar a título de
QUÍMICO.**

**DIRECTOR
RAFAEL CABANZO HERNÁNDEZ,
Físico, *Msc.***

**Co DIRECTOR
IVAN DARÍO GÓMEZ ROBAYO
Químico UIS.**

**UNIVERSIAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUIMICA
BUCARAMANGA
2016.**

DEDICATORIA.

Cada ser humano vive la vida a su manera en función de las leyes de DIOS, o para mí, simplemente vivo de las leyes del universo en general. Es por ello que este avance o triunfo se lo dedico a toda aquella persona que de una forma u otra me ha aportado valores éticos, personales e intelectuales dentro de esta etapa de mi vida, en especial a mis papás y nonos a quienes amo con todo mi ser, porque a pesar de las circunstancias, han sido pacientes conmigo y nunca me han negado un consejo, una caricia, amor, apoyo, un sin fin de cualidades, las que considero mi tesoro. A todos ustedes, les dedico este pequeño, humilde y hermoso triunfo personal.

AGRADECIMIENTOS.

Lo más importante es darle gracias a DIOS y al bendito universo, por hacer que haya logrado este triunfo. Segundo y no menos importante a mis familias, la cuales considero mi combustible y mi fuente de inspiración para seguir luchando y vivir cada segundo de mi vida, en especial mis papás y nonos.

Quiero agradecer enormemente a mi director, el profesor Rafael Cabanzo, quien me tendió la mano, vinculándome en su laboratorio y apoyándome en muchas ocasiones, tanto intelectual como personalmente, tratándome no solo a mí, sino a todos mis compañeros del LEAM como unos verdaderos hijos, a él y también al profesor Enrique muchísimas gracias.

Por otro lado, quiero agradecer a:

A mis amigos de infancia, Juan, Camilo, Flaco, Negro, Magua, Diego, Henry, Edwar (QEPD) por todas nuestras anécdotas y vivencias. En especial por el Fútbol.

A mis amigos del colegio, en especial, Bom, Bolivar, Aquelo y Lafar, por todas las experiencias vividas y por motivarme también a seguir mis estudios.

Antes que nada, a mi otra familia, los BFC a quienes llevo en el corazón, con los cuales hemos vivido un sin fin de experiencias y con quienes tuve la fortuna y orgullo de poder jugar fútbol y estar ya en el primer matrimonio de los 6.

A mis amigos de la U:

- Promoción del 2007-2, con los que comenzamos esta travesía, los que terminaron y aún más a los que por cuestiones de la vida no pudieron seguir.
- A mis compañeros de estudio. En especial Isidro, Félix, Terry, Sasha, Diana, Erika, Chucho, Natha, Murillo, Edicson, Xuxan.
- Por su puesto a los del bajo mundo, “los de siempre” y “los 4 fantásticos” entre otros.
- A mis compañeros del LEAM, a quienes aprecio muchísimo, por su infinita ayuda y sobre todo paciencia, en especial a mi codirector Iván Gómez, Erika, Nelson y Natha.

- También del LEAM y con mención especial, Ximena y Mónica, por joderme tanto la vida y motivarme en momentos de desespero y angustia, por sus consejos y por todo, infinitas gracias.
- Al laboratorio de aguas del CEIAM, con quienes aprendí y compartí muchísimas experiencias de laboratorio como personales, a Paty, Yaneth, Diego L, Paola, Luz, Laura, Adriana, Sofía, Anita, Lina, Diego R, Estér y Tania muchas gracias.

A mi buen amigo Camilo Giraldo junto con sus familias, Giraldo y Villamizar, quienes me han tratado como un miembro más, en especial don Jorge con el cual estoy infinitamente agradecido por su ayuda, por sus consejos y por mostrarme que, por encima de todo problema o situación, la familia va por delante, en especial los hijos. De igual manera doña María Fernanda y sobre todo doña Anita por sus desayunos, almuerzos y paciencia.

¡A toda aquella persona que ha sido parte de este capítulo de mi vida

GRACIAS y los invito al siguiente!

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	14
1. MARCO TEÓRICO	17
1.1 EL GRAFENO	17
1.1.1 Óxido de grafeno (GO)	20
1.2. PUNTOS CUÁNTICOS (SEMICONDUCTORES Y CARBONO)	22
2. METODOLOGÍA	26
2.1 SINTESIS DEL ÓXIDO DE GRAFENO, CND's Y BCND's	26
Etapa 1. (Síntesis del óxido de grafeno)	27
Etapa 2 y 3 (Síntesis de los CND's y BCND's)	32
3. CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA	36
4. RESULTADOS	38
4.1 CARACTERIZACIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO	39
4.1.1 Caracterización del óxido de grafeno por uv-vis	39
4.1.2 Caracterización del óxido de grafeno por FT- IR	40
4.1.3 Caracterización del óxido de grafeno por Raman	42
4.1.4 Caracterización del óxido de grafeno por DLS	43
4.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CND's	44
4.2.1 Caracterización de los CND's por UV-Vis	44
4.2.2 Caracterización de los CND's por FT- IR	45
4.2.3 Caracterización de los CND's por Raman	47
4.2.4 Caracterización de los CND's por DLS	48
4.2.5 Caracterización de los CND's por fluorescencia	49
4.2.6. Caracterización de los CND's por microscopía electrónica de barrido (SEM).	53
4.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS BCND's	54
4.3.1 Caracterización de los BCND's por UV-Vis	54
4.3.3 Caracterización de los BCND's Por Raman	57
4.3.4 Caracterización de los BCND's por DLS	59
4.3.5 Caracterización de los BCND's por fluorescencia	59
4.3.6. Caracterización de los BCND's por microscopía electrónica de barrido (SEM).	62
CONCLUSIONES	64
RECOMENDACIONES	65
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	66
BIBLIOGRAFIA	70

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Formas alotrópicas del carbono.	17
Figura 2. Modelo estructural de una lámina de grafeno.	18
Figura 3. Modelo estructural de una lámina de óxido de grafeno.	20
Figura 4. Clasificación de los nanodots fluorescentes.	24
Figura 5. Esquema de los diferentes mecanismos de fotoluminiscencia con sus respectivas características.	25
Figura 6. Etapas de la metodología establecida.	26
Figura 7. Síntesis del óxido de grafeno.	27
Figura 8. Apariencia de la reacción de oxidación.	28
Figura 9. a) Apariencia final de la reacción, b) reducción del agente oxidante y c) producto final.	29
Figura 10. Sistema de centrifugación.	30
Figura 11. Sistema de ultrasonido.	31
Figura 12. Equipo de microondas.	32
Figura 13. Solución de GO antes de la reacción hidrotérmica.	34
Figura 14. Óxido de grafeno después de la reacción con microondas.	35
Figura 15. Soluciones de a) CND's y b) BCND's.	35
Figura 16. Espectro de absorción de la dispersión de óxido de grafeno.	39
Figura 17. Espectro FTIR-ATR del óxido de grafeno.	41
Figura 18. Espectro Raman del óxido de grafeno.	42
Figura 19. DLS del óxido de grafeno.	44
Figura 20. Espectro UV-Vis de los CND's. Inserto se muestra una ampliación del mismo.	45
Figura 21. Espectro FTIR-ATR de los CND's	46
Figura 22. Espectro Raman de los CND's.	47
Figura 23. DLS de los CND's.	49

Figura 24. Espectro de emisión de los CND's. Inserto se muestra la longitud de onda de excitación y la longitud de onda para el máximo de emisión.	50
Figura 25. Espectro de emisión normalizado. Al interior se muestra la longitud de onda de excitación.	51
Figura 26. Gráfica de área bajo la curva de la banda de emisión versus absorbancia para CND's y Referencia.	52
Figura 27. micrografía electrónicas de barrido de los CND's	53
Figura 28. Espectro UV-Vis de los BCND's. Inserto se muestra una ampliación del espectro para evidenciar las deformaciones tipo "hombro".	54
Figura 29. Espectro FTIR-ATR de los BCND's.	56
Figura 30. Grupos funcionales con boro.....	57
Figura 31. Espectro Raman de los BCND's.....	57
Figura 32. DLS de los BCND's.....	59
Figura 33. Espectro de emisión de los BCND's. Se muestra la longitud de onda de excitación.	60
Figura 34. Espectro de emisión normalizado. Se muestra la longitud de onda de excitación.	61
Figura 35. Gráfica de área bajo la curva de la banda de emisión versus absorbancia, para BCND's y Referencia.	62
Figura 36. Micrográficas electrónicas de barrido de los BCND's.	62

CONTENIDO DE TABLAS.

	Pág.
Tabla 1. Parámetros de centrifugación.	30
Tabla 2. Parámetros del ultrasonido.	31
Tabla 3. Parámetros del equipo de microondas (parámetros de síntesis).	33
Tabla 4. Preparación de muestras.	33
Tabla 5. Parámetros UV-Vis.....	36
Tabla 6. Parámetros equipo IR.....	36
Tabla 7. Parámetros equipo Raman.	37
Tabla 8. Parámetros equipo DLS.....	38
Tabla 9. Especificaciones espectrofluorímetro.	38
Tabla 10. Identificación de las bandas IR del óxido de grafeno.....	40
Tabla 11. Señales del espectro raman del GO.....	43
Tabla 12. Identificación de las bandas IR de los CND's.....	45
Tabla 13. Señales del espectro raman de los CND's.	48
Tabla 14. Identificación de las bandas IR de los BCND's.	55
Tabla 15. Señales del espectro raman de los BCND's.....	58

RESUMEN

TÍTULO: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA DE NANOESTRUCTURAS FLUORESCENTES DE CARBONO DOPADAS CON BORO*

Autor: Nelson Fabian Sierra Ardila**

Palabras clave: Grafito, óxido de grafeno, Boro, puntos cuánticos, puntos de carbono, dopaje, espectroscopias, microondas.

Descripción:

Los materiales a base de carbono han tenido un gran interés científico en las últimas décadas, debido a su abundante disponibilidad y a la amplia variedad de propiedades electrónicas, mecánicas y fisicoquímicas; lo que le confiere a este tipo de materiales una extensa aplicabilidad. Entre estos campos, está el nanocientífico, en el cual, los materiales a escala nano, presentan propiedades singulares e interesantes. Las nanoestructuras de carbono (CND's) entre los 2 y 20 nm presentan propiedades luminiscentes semejantes a los puntos cuánticos de semiconductores (QDs), pero con la particularidad de que las nanoestructuras a base de carbono, en su mayoría son poco o nada tóxicas, enfocando su uso en aplicaciones biológicas y ambientales; entre estas están los estudios biomédicos, usándose como marcadores fluorescentes para la toma de imágenes celulares, seguimiento de fármacos e incluso diagnósticos clínicos y también, como marcadores o detectores de contaminantes en sistemas acuíferos. Este trabajo de investigación plantea una metodología verde para la síntesis de nanoestructuras de carbono fluorescentes dopadas con boro (BCND's) con máximos de emisión en el rango 420-520nm a partir del óxido de grafeno mediante un tratamiento hidrotérmico asistido por microondas. Su caracterización se realiza mediante las técnicas espectroscópicas: UV-VIS, RAMAN, FTIR-ATR, DLS, fluorescencia en régimen estacionario y microscopía electrónica de barrido.

* Trabajo de grado

** Director: Rafael Cabanzo Hernández, Ms C. Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular. Escuela de Química. Facultad de Ciencias

ABSTRACT

Title: SYNTHESIS AND SPECTROSCOPIC CHARACTERIZATION OF FLUORESCENT BORON-DOPED CARBON NANOSTRUCTURES*

Author: Nelson Fabian Sierra Ardila**

Keywords: Graphite, Graphene oxide, Boron, Quantum dots, Carbon dots, Doping, spectroscopy, Microwave.

Description:

Carbon-based materials have been a great scientific interest in recent decades due to the abundant availability and wide variety of electronic, mechanical and physicochemical properties, which gives these materials an extensive applicability. Among these fields is the nano-scientist, in which materials at nano scale present unique and interesting properties. Carbon nanostructures (CND's) between 2 and 20 nm present luminescent properties similar to semiconductor quantum dots (QDs), but these have the particularity that carbon-based nanostructures are mostly low or nonexistent toxics. These materials focus their use in biological and environmental applications such as biomedical studies, fluorescent markers for the cellular imaging, drug tracking, clinical diagnosis and markers or detectors of contaminants in aquifer systems. This work proposes a methodology for the synthesis of fluorescent boron-doped carbon nanostructures (BCND's) with emission maxima in the range 420-520 nm from graphene oxide by a microwave-assisted hydrothermal treatment. The characterization was performed by spectroscopic techniques: UV-VIS, RAMAN, FTIR-ATR, steady-state fluorescence and Scanning Electron Microscopy (SEM).

* Trabajo de grado

** Director: Rafael Cabanzo Hernández, Ms C. Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular. Escuela de Química. Facultad de Ciencias

INTRODUCCIÓN

La nanotecnología ha suscitado un gran interés científico en correspondencia a las propiedades que presentan algunos materiales cuando sus dimensiones (tamaño) se reducen a escala nanométrica. El rango de posibilidades para sus aplicaciones, es tan amplio y variable que ha promovido una nueva revolución tecnológica, enfocada a sintetizar nuevos materiales, de bajo costo y propiedades únicas. Entre estos materiales, se destacan los que son a base de carbono, debido a su cuantiosa disponibilidad y a las propiedades que presentan, las cuales están directamente relacionadas con el tipo de estructura que forman (formas alotrópicas) en función de los estados de hibridación del carbono. Las formas alotrópicas del carbono descubiertas en las últimas décadas (los fullerenos, los nanotubos de carbono y el grafeno) han tenido un gran impacto en el avance de la nanotecnología.¹

A principios del actual siglo (en 2004), se logró aislar experimentalmente por primera vez el “grafeno”, considerado la representación 2D del carbono, debido a su estructura laminar de mono capa con un átomo de carbono de grosor, clasificado como el componente básico de los distintos materiales grafiticos (nanotubos, fullerenos e incluso el grafito).² La estructura del grafeno, le confiere a este material, una extensa variedad de propiedades únicas (físicoquímicas, eléctricas, mecánicas e incluso cuánticas), ya que, desde su descubrimiento, ha despertado un gran interés en el campo de las investigaciones fundamentales y aún más en el campo nanotecnológico en el cual lo han catalogado como “el material del futuro”, donde este material representa un nuevo e inesperado puente entre la física de la materia condensada y la teoría cuántica.³

Otro tipo de nanomateriales que han suscitado un gran interés investigativo, son los materiales basados en metales, entre los cuales se encuentran las nanopartículas (Oro, Plata y Cobre, entre otros), óxidos metálicos y nanopartículas

de semiconductores llamadas puntos cuánticos o QDs por sus siglas en inglés (*Quantum Dots*); estos últimos, son considerados los marcadores biológicos fluorescentes más eficientes que existen actualmente, ya que presentan mejores propiedades fotoluminiscentes que los marcadores orgánicos (colorantes) convencionales. Esto, se debe a que los electrones lábiles están confinados en las tres direcciones del espacio, generando diversos fenómenos cuánticos, entre estos, su capacidad fotoluminiscente. La fotoluminiscencia, de estos materiales, depende especialmente del tamaño (el cual debe ser cercano o menor al radio de excitón de Bohr (≈ 10 nm)), así entonces, es posible sintonizar la longitud de onda de emisión de los QDs a partir del control de su tamaño. Uno de los aspectos más importantes de estos nanomateriales, es su alta estabilidad, pueden estar expuestos a un gran número de ciclos de excitación y fluorescencia sin perder su eficiencia. Pero a pesar de sus valiosas propiedades fotoluminiscentes, los QDs semiconductores poseen una importante desventaja, su carácter tóxico, debido a la presencia de Selenio, Cadmio e incluso Mercurio en sus núcleos.^{4,5}

Actualmente se está trabajando en el desarrollo de nanomateriales que posean propiedades fotoluminiscentes similares a las de los QDs de semiconductores y que presenten un bajo grado de toxicidad. Los nanomateriales a base de carbono han generado gran interés científico, especialmente aquellos obtenidos a partir de grafeno, debido a su baja o nula toxicidad en organismos vivos y medio ambiente; característica que le otorga un alto enfoque investigativo en campos como el biológico y el ambiental.⁶ Recientes estudios han presentado diferentes metodologías de síntesis de nanoestructuras fluorescentes de carbono [Graphene Quantum Dots (GQDs); Carbon Quantum Dots (CQDs) y los CNDs (Carbon NanoDots), estos últimos son considerados como “puntos” por su tamaño, pero no presentan confinamiento cuántico de los electrones.⁷ Los resultados interesantes en: forma, tamaño y propiedades fotoluminiscentes están directamente relacionadas con las diferentes rutas de síntesis que esencialmente se dividen en dos: Bottom-up (átomos o moléculas que se acomplejan para generar la

nanoestructura)⁸ y Top Down (material macroscópico que mediante cortes sucesivos se reduce a la escala nanométrica).^{9,10}

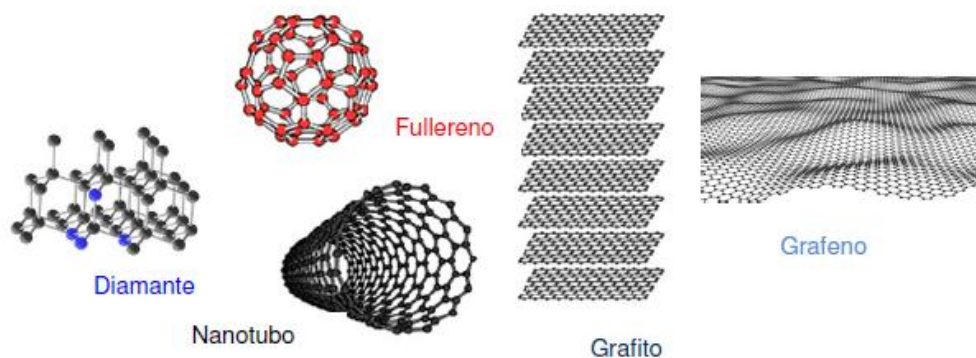
Este trabajo de investigación está orientado a establecer una metodología de síntesis química orientada a la producción de nanoestructuras de carbono fluorescentes dopadas con boro (BCNDs). Se espera que dicho trabajo proporcione ventajas sobresalientes para la implementación de estos materiales en diferentes aplicaciones de tipo tecnológico y/o científico. A futuro, el grupo de investigación de Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM) de la Universidad Industrial de Santander, pretende trabajar en algunos temas de aplicación, por ejemplo, el empleo de estos nanomateriales como biomarcadores fluorescentes para la toma de imágenes dinámicas celulares o como sensores fluorescentes para la detección de contaminantes en sistemas acuíferos (mercurio, plomo, cromo, etc).

1. MARCO TEÓRICO

1.1 EL GRAFENO

Los primeros estudios en materiales a base de carbono, establecieron que el carbono “puro” a temperatura ambiente y presión atmosférica, existía en forma de solo dos tipos de estructuras: el grafito y el diamante (formas 3D del carbono). No era habitual discutir que existieran materiales con características muy distintas formados por el mismo elemento químico. Es por ello que resulta prodigioso que durante el último tercio el siglo XX y comienzos del actual siglo, se hayan descubierto otros tipos de formas del carbono en la naturaleza. Así, en 1985 H. Kroto descubrió los *fullerenos* donde los átomos de carbono se combinan formando hexágonos y pentágonos en una estructura cerrada en forma de esfera (forma 0D del carbono).¹¹ En 1991 el japonés S Iijima descubrió los *nanotubos de carbono* (NTC) que presentan una estructura en forma de redes hexagonales de carbono curvadas y cerradas (forma 1D del carbono).¹²

Figura 1. *Formas alotrópicas del carbono.*

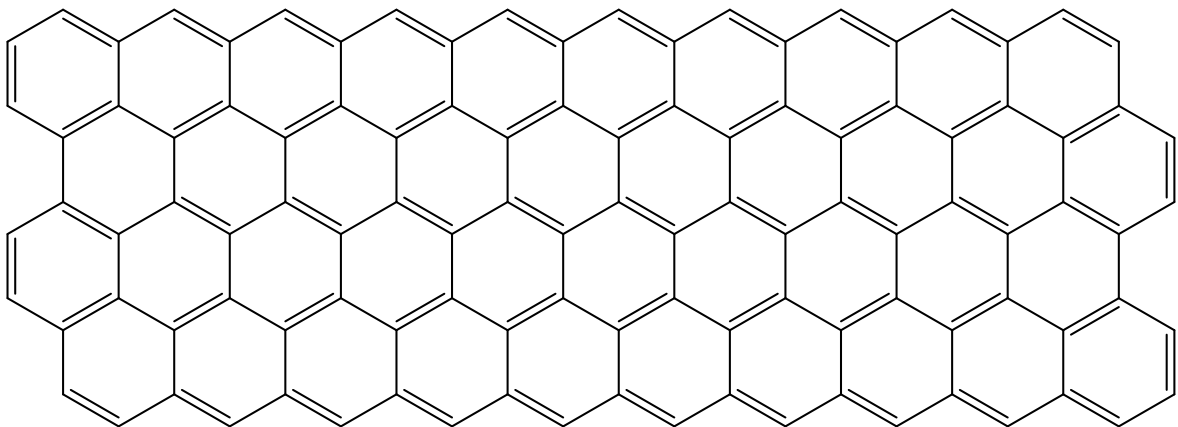


Hasta entonces solo se habían descubierto 4 formas alotrópicas del carbono (ver *figura 1*), sin embargo, desde 1947 hasta 1984 (años antes del descubrimiento de los fullerenos y NTC) se venía estudiando teóricamente un nuevo alótropo del

carbono (el grafeno), catalogado como la forma alotrópica más básica del grafito y del carbono (forma 2D), sin embargo, experimentalmente el aislamiento de esta estructura fue un problema y se creía que en la práctica esto no sería posible. Pero para sorpresa de la sociedad científica, investigadores de la universidad de Manchester en asociación con el Instituto de Tecnología Microelectrónica en Chernogolovka (Rusia), demostraron que podían aislarse y manipularse láminas de grafito de un solo átomo de espesor: “*el grafeno*”. Este descubrimiento fue publicado en la revista Science en octubre de 2004 por parte A. K. Geim y K. S. Novoselov, lo cual les hizo acreedores del premio Nobel de Física 2010. En el artículo de 2004, describieron la obtención, identificación y caracterización de este novedoso material.¹³

El grafeno es un material bidimensional formado por una única capa de átomos de carbono. Los átomos están dispuestos en una red hexagonal análoga a la de un panal de abejas, (*ver figura 2*). Esta estructura se debe a que la hibridación de los átomos de C en el grafeno es sp^2 ; estos orbitales híbridos se encuentran en un plano formando ángulos de $\sim 120^\circ$ entre ellos.¹⁴

Figura 2. Modelo estructural de una lámina de grafeno.



Propiedades del grafeno¹⁵

Algunas propiedades del grafeno:

- Es casi transparente y tan denso, que ni siquiera el helio lo atraviesa.
- Es más duro que el diamante y 200 veces más resistente que el acero.
- Es igual de ligero y con mayor flexibilidad que las fibras de carbono.
- Es capaz de soportar radiación ionizante.
- No aplica el efecto Joule en este material.
- Tiene alta movilidad de portadores, así como un bajo nivel de ruido, lo que permite que sea utilizado como canal de transistores de campo (Field-Effect Transistor o FET, en inglés).
- Tiene un gap de energía nulo, haciendo que este material se comporte simultáneamente como un metal y semiconductor.
- Puede reaccionar químicamente con otras sustancias para formar compuestos con diferentes propiedades.

Aplicaciones.¹⁶

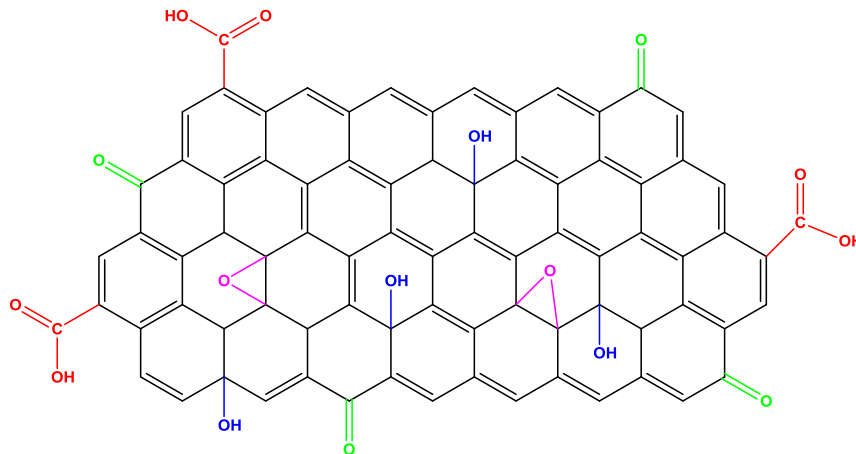
Las propiedades del grafeno han abierto una nueva era en la ciencia de materiales. De este material han surgido un gran número de aplicaciones entre las que se destacan:

- **Electrónica:** Producción de tintas conductoras, pantallas flexibles, entre otros.
- **Informática:** Producción de foto detectores y antenas para la generación de dispositivos cientos de veces más rápidos que los actuales.
- **Ambientales:** Remoción de contaminantes.
- **Energía:** producción de baterías y superconductores para la producción de súper capacitores.

1.1.1 Óxido de grafeno (GO)

El óxido de grafeno (conocido como óxido gráfitico o ácido gráfitico, *ver figura 3*), ha sido estudiado por más de siglo y medio. Este material fue preparado por primera vez por Brodie en 1859 al tratar reiteradamente al grafito con una mezcla oxidante de clorato de potasio y ácido nítrico fumante. Desde entonces se han desarrollado otros procedimientos para la preparación de este material. Entre estos se destaca el método descrito por Staudenmaier en 1898, en cual el grafito es oxidado en una mezcla de ácido nítrico fumante, ácido sulfúrico concentrado y clorato de potasio.¹⁷

Figura 3. Modelo estructural de una lámina de óxido de grafeno.



En estos métodos iniciales que se emplearon para la preparación del óxido de grafeno se invierte una gran cantidad de tiempo e involucra procedimientos con riesgos potenciales. En la actualidad, el método de Hummers (desarrollado en 1958 por William Hummers y Richard Offeman) es el más empleado para la preparación de GO. El proceso es relativamente eficiente y se puede llevar a cabo de forma segura si se tiene cuidado de controlar la temperatura. En el método de Hummers, el GO se obtiene a partir de la oxidación de grafito en una mezcla anhidra de ácido sulfúrico, nitrato de sodio y permanganato de potasio. Además

indicaron que la eficiencia del proceso oxidativo podía ser evaluada determinando la relación C:O del producto. También señalaron que el óxido de grafeno presenta un color amarillo-naranja, mientras que el grafito con bajo nivel de oxidación tiene un color verde con matices negros.¹⁸ En el laboratorio de espectroscopia atómica y molecular (LEAM) se ha establecido una ruta de síntesis de óxido de grafeno, a partir de una modificación del método de Hummers, en la cual, se realiza una variación en la mezcla ácida y del agente oxidante.¹⁹

El óxido de grafito presenta una morfología laminar. Aunque conserva parte de la cristalinidad y la conjugación electrónica del grafito, estos dos materiales exhiben propiedades estructurales muy diferentes. Dependiendo de las condiciones del proceso oxidativo es factible que cierta fracción de las capas del óxido de grafito se desprendan y queden libres en la mezcla de la reacción. Este proceso se conoce como exfoliación oxidativa.¹⁴

El óxido de grafeno es básicamente una lámina de grafeno funcionalizada con diferentes grupos oxigenados (*figura 3*). El óxido de grafeno se puede considerar como óxido de grafito con alto grado de exfoliación, al punto en que sus láminas pueden estar totalmente separadas en suspensión líquida (el empleo de ultrasonido en dispersiones acuosas de óxido de grafito también promueve la separación de las láminas de manera eficiente y permite obtener dispersiones más estables de óxido de grafeno). Estos dos materiales se denotan indistintamente en la literatura por sus siglas en inglés como GO (graphite oxide o graphene oxide). El óxido de grafeno es un material hidrofílico y forma dispersiones estables en solventes polares como agua, etanol, THF, DMF, etc. Basados en estudios de carga superficial, la estabilización de las dispersiones coloidales de GO también se atribuye a la repulsión electrostática entre sus láminas.²⁰

1.2. PUNTOS CUÁNTICOS (SEMICONDUCTORES Y CARBONO)

El estudio de nanoestructuras fluorescentes comenzó a principios de los años 80 del pasado siglo con el trabajo de Louis Brus quien observó la dependencia del gap de energía con el tamaño de las partículas semiconductoras y desarrolló estudios electrónicos en nanocristales de Cadmio y Selenio.²¹ Simultáneamente Efros y compañía desarrollaron una técnica para controlar el crecimiento de nanocristales en matrices dieléctricas y realizaron estudios de las propiedades ópticas y electrónicas bajo confinamiento cuántico.²² Los puntos de carbono aparecen en el 2004 al purificar por electroforesis nanotubos de carbono y en el 2008 se observó los efectos de confinamiento al fabricar puntos cuánticos de grafeno por litografía de haz de electrones.²³

Un punto cuántico es una estructura cristalina a nanoescala que puede transformar la luz. El punto cuántico (Quantum dot) es llamado en ocasiones transistor de un solo electrón (single electrón transistor), bit cuántico (quantum bit), o qubit; se podría definir como una partícula de materia tan pequeña que la adición de un único electrón produce cambios en sus propiedades. Los puntos cuánticos son nanocristales compuestos de materiales semiconductores inorgánicos. Usualmente se cubren con sulfuro de zinc para mejorar la intensidad fluorescente (confinan más los pares electrón hueco) y después se recubren con sistemas solubles en agua, biocompatible para habilitar la entrada y retención por las células.²⁴

Propiedades de los puntos cuánticos.²⁵

Lo especial de los QDs, es que en ellos los electrones están obligados a permanecer atrapados o confinados en las tres dimensiones generando curiosos fenómenos cuánticos. En concreto, los electrones se disponen en el punto como en un único átomo, de ahí el apodo átomos artificiales. Y de ahí, también, el que la materia estructurada en puntos cuánticos tenga propiedades que pueden ser

controladas a voluntad. Una de ellas es que, al ser iluminados, los puntos cuánticos reemiten luz en una longitud de onda muy específica y que depende del tamaño del punto cuántico. Cuanto más pequeños sean los puntos, menor es la longitud de onda y más claras las propiedades cuánticas de la luz que emiten.

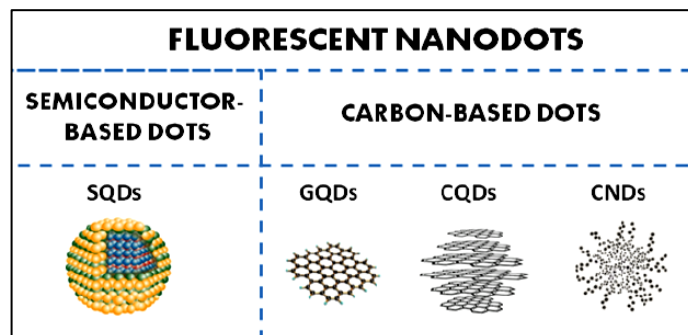
Aplicaciones de los puntos cuánticos.

Los puntos cuánticos presentan mejores propiedades fotoluminiscentes que otros materiales fluorescentes, lo que lo hace apropiado para utilizarlo en construcciones a nanoescala de aplicaciones computacionales donde la luz es utilizada para procesar la información. Tienen un sinnúmero de aplicaciones en áreas tan variadas como las telecomunicaciones, la computación cuántica, la seguridad o la biomedicina.

Categorización de los QD's.⁷

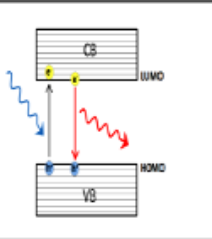
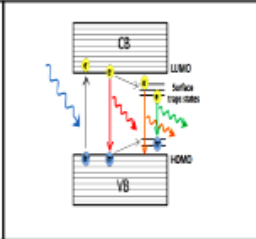
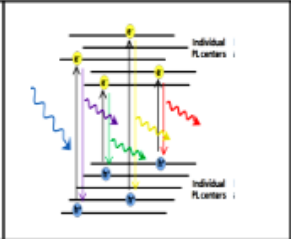
Originariamente, el término *quantum dot (Qd)* o punto cuántico fue fijado a los nanocristales de semiconductores con un radio cercano o menor al radio del excitón de Bohr ($\approx 10\text{nm}$), posteriormente se denominó nanopartículas de carbono fluorescentes (menores a 20 nm); aun cuando los mecanismos de fluorescencia fuesen diferentes. Cayuela y compañía, destacan la divergencia que existe entre la terminología adoptada y las nanoestructuras obtenidas, formulando una categorización que se ajuste a la definición de “punto” como aquellas estructuras de dimensiones nanométricas y “punto cuántico” como estructuras donde el confinamiento de electrones en las tres dimensiones espaciales lleva a la cuantización del espectro de energía. A partir de estas definiciones, los nanopuntos fluorescentes se clasifican en: puntos cuánticos semiconductores (SQDs), puntos cuánticos de grafeno (GQDs), puntos cuánticos de carbono (CQDs) y nanos puntos de carbono (CNDs) (*ver figura 4*).

Figura 4. Clasificación de los nanodots fluorescentes.⁷



En los SQD's la fotoluminiscencia tiene su origen en el efecto de confinamiento cuántico. Se establece una brecha de energía prohibida y esto implica, necesariamente, que la PL sea independiente de la longitud de onda de excitación y las bandas son estrechas. Para los GQD/CQD el confinamiento cuántico permanece, pero no es el único mecanismo presente, pues debido a la existencia de impurezas (grupos funcionales laterales) aparecen estados trampas aceptores o donores de electrones que hacen que la PL sea dependiente de la longitud de onda de excitación y las bandas sean más anchas (los mecanismos precisos para la emisión de radiación aún no son del todo claros). Para estos tres primeros sistemas se mantiene el carácter cristalino u ordenamiento estructural. Los CND son de naturaleza amorfa y por lo tanto no está presente el confinamiento cuántico. Estos últimos se pueden interpretar como un conjunto de cromóforos diferentes que tienen longitud de enlaces conjugados variable y esto hace que la fotoluminiscencia dependa completamente de la longitud de onda de excitación y que las bandas de emisión sean muy anchas. La fotoluminiscencia depende en gran medida de los métodos de síntesis, las condiciones utilizadas para su síntesis y posteriores formas de dopaje o de funcionalización para cambiar su estructura. En la *figura 5* se presenta un resumen de los mecanismos generales de fotoluminiscencia presentada por los QD's.

Figura 5. Esquema de los diferentes mecanismos de fotoluminiscencia con sus respectivas características.

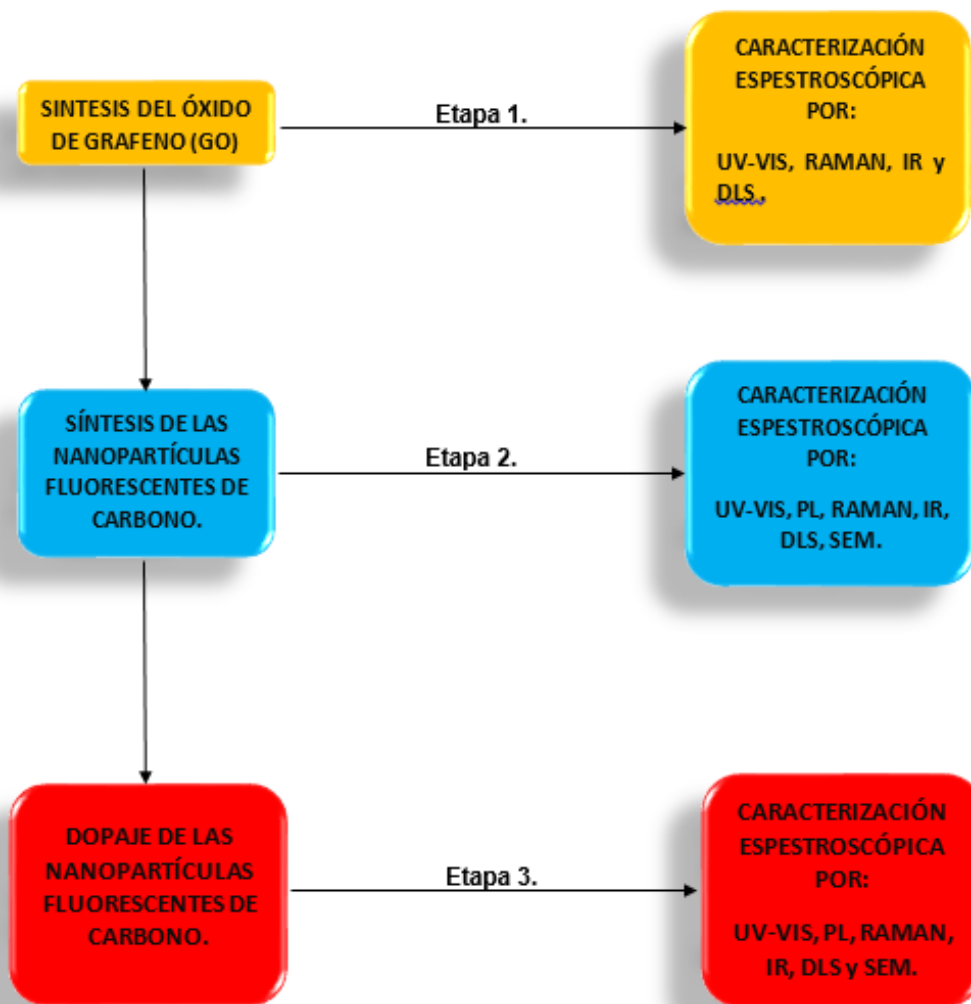
			
Esquema	I	II	III
Tipo de nanopunto	<u>SQD's</u>	<u>CQD's / GQD's</u>	CND's
Características			
Cristalinidad	si	Si	No
Confinamiento cuántico	Si	Si	No
Fotoluminiscencia	Depende del tamaño	no está claro	Independiente del tamaño
Anchura de banda de PL	Estrecha	Mediana	Muy Anchas
Tiempos de vida	Largos	Medios	Cortos

2. METODOLOGÍA

2.1 SÍNTESIS DEL ÓXIDO DE GRAFENO, CND's Y BCND's

El trabajo experimental desarrollado se divide en tres etapas las cuales se presentan en la *figura 6*.

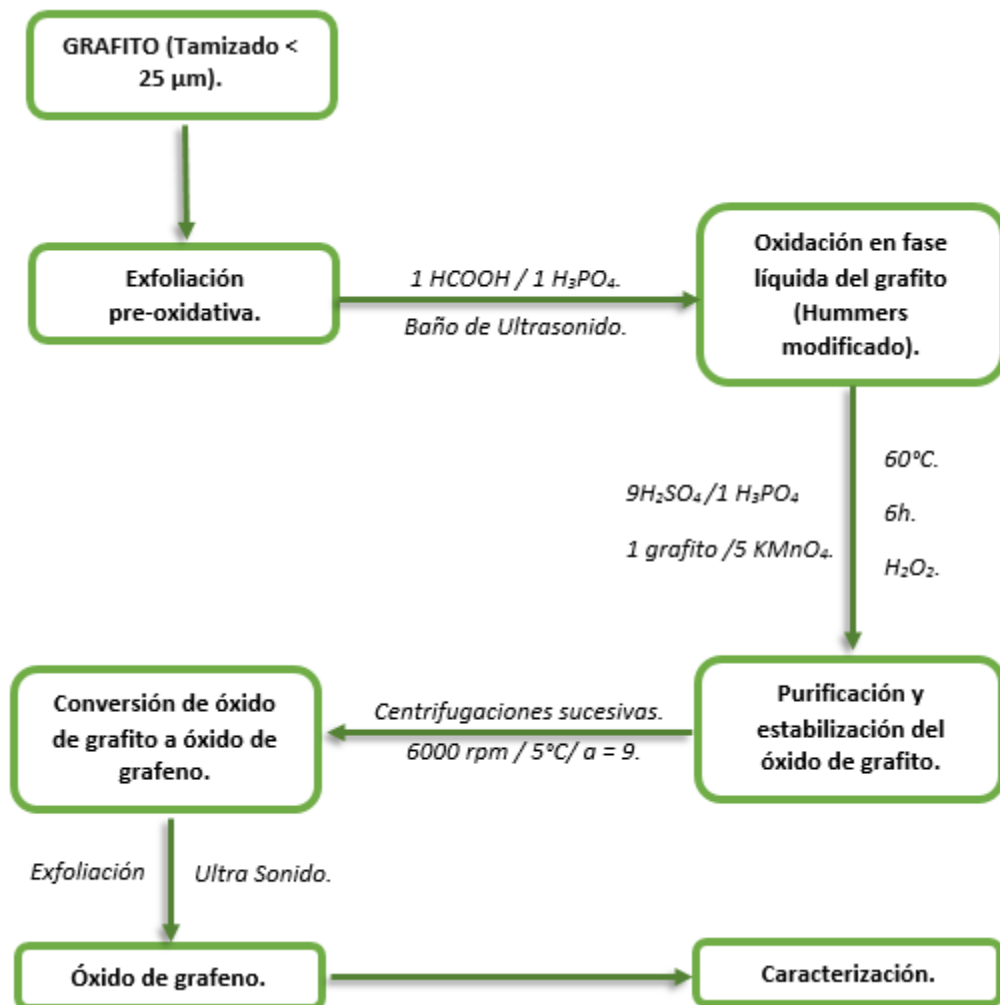
Figura 6. *Etapas de la metodología establecida.*



Etapa 1. (Síntesis del óxido de grafeno)

El óxido de grafeno se sintetizó mediante el método establecido en el LEAM (método de Hummers modificado), el cual se puede apreciar en la *figura 7*.

Figura 7. Síntesis del óxido de grafeno.



Descripción:

Inicio de la oxidación: “Adición de agente reactantes”.

Se pesaron 500 mg de grafito exfoliado, dispersándolos en una mezcla ácida de 48 mL H_2SO_4 95-98% y 5,36 mL H_3PO_4 98% en agitación constante durante 10 minutos para homogenizar la dispersión (500 rpm). Luego, se adicionaron 2,4 g de KMnO_4 a la solución, agregando 0,2 g/10 min, esto con el fin de evitar un cambio brusco en la temperatura de la reacción; por otro lado, al adicionar la primera cantidad de KMnO_4 se da inicio a el tiempo de reacción el cual tiene una duración de 6h. Una vez se terminó de agregar el KMnO_4 se dejó en agitación constante durando otros 10 minutos y adicionalmente se elevó la temperatura a un máximo de 60 °C. Una vez controlada la temperatura, se dejó la reacción hasta el tiempo establecido (ajustar la temperatura lo más rápido posible), la presencia de una coloración parda establece que la oxidación se está efectuando parcialmente (ver figura 8).

Figura 8. Apariencia de la reacción de oxidación.



Fin de la reacción de oxidación: “Reducción del agente oxidante”.

Una vez terminó el tiempo de reacción de 6h, se detuvo el calentamiento y se mantuvo la agitación hasta que la reacción llegara a temperatura ambiente. Enfriada la reacción, se transvasó el crudo a un vaso de 250 mL y se mantuvo la agitación del sistema (500 rpm). Posteriormente, se adicionaron 5 mL de H_2O_2 para reducir los remanentes del agente oxidante (Nota: al adicionarse el H_2O_2 se observó una efervescencia debido a la reducción del KMnO_4 ; esta efervescencia termina cuando se reduce la mayor cantidad de remanente). Se trasvasó la solución a un vaso de precipitados de 250 mL y se adicionó 200 mL de AT1 ($\sim 5^\circ\text{C}$), esto con el fin de enfriar la solución ya que, en el anterior proceso de reducción del agente oxidante se produjo calentamiento considerable en el sistema. Finalmente se dejó reposar el producto de reacción durante 12h para que decante el material oxidado de color naranja y así retirar la mayor cantidad de la mezcla ácida que queda en el sobrenadante, en la *figura 9* se puede observar las distintas etapas del proceso.

Figura 9. a) *Apariencia final de la reacción*, b) *reducción del agente oxidante* y c) *producto final.*



Purificación del óxido de grafito.

La purificación del material, se realizó mediante una sucesión de lavados con AT1 del material por medio de centrifugaciones (centrífuga marca HERMLE Labortechnik GmbH Ref: 311.00 V02 ver figura 10), esto con el fin de eliminar la mayor cantidad de especies ácidas de la mezcla oxidante y también de algunas trazas de sales de Manganeso presentes (Nota: durante este proceso se pierde una cantidad de material apreciable, por lo que se recomienda tener mayor precaución a la hora de eliminar las aguas de lavado).

Figura 10. Sistema de centrifugación.



El factor de control de este proceso es el pH, se consideró que el material está libre de ácidos, una vez el pH de la dispersión del material estuviera entre 5-6, ya que no se llega a obtener la dispersión del material a pH neutro debido a la presencia de grupos carboxilo y alcoholes en la estructura del material. Los parámetros de las centrifugaciones se pueden observar en la *tabla 1*.

Tabla 1. Parámetros de centrifugación.

PARÁMETRO	
Aceleración.	9

Tiempo (min).	30
Rotor.	221.55
Temperatura (°C)	5
RPM	6000

Conversión del óxido de grafito al óxido de grafeno.

Figura 11. Sistema de ultrasonido.



Una vez puro el óxido de grafito, éste se somete a un proceso de sonicación en un procesador de ultrasonido (Sonics Vibra-Cell. Modelo VCX 750). Este procedimiento se realizó para exfoliar la mayor cantidad de monocapas de óxido de grafeno de la estructura del óxido de grafito. En la *Figura 11* se observa el sistema de sonicación y en la *tabla 2* los parámetros de sonicación del óxido de grafito.

Tabla 2. Parámetros del ultrasonido.¹⁹

PARÁMETRO	
-----------	--

Amplitud (%)	40.
Tiempo (min).	120 (8 sesiones de 15 min).
Pulso	1:1.
Temperatura (°C)	Ambiente.

Etapa 2 y 3 (Síntesis de los CND's y BCND's)

En esta parte del proceso, la síntesis de las nanoestructuras se realizó mediante un calentamiento hidrotérmico asistido por microondas, (*microwave digestion system- multiwave GO marca Anton ver figura 12*).

Figura 12. *Equipo de microondas.*



La síntesis de las nanoestructuras, dopadas y no dopadas, se realizó simultáneamente para garantizar las mismas condiciones experimentales (temperatura, tiempo y potencia suministrada por el equipo de microondas); para ello se realizaron pruebas preliminares, donde se observaron mejores resultados

en cuanto a la estabilidad de los parámetros del equipo y reproducibilidad de los productos, estableciendo la siguiente metodología:

Tabla 3. *Parámetros del equipo de microondas (parámetros de síntesis).*

Parámetro.	
Rampa	10 min
Temperatura	180 °C
Mantener	30 min
Enfriar	15 min

Una vez establecidos los parámetros para la síntesis de las nanoestructuras, se procedió a preparar las muestras para este proceso (*ver tabla 4*).

Tabla 4. *Preparación de muestras.*

Reactor	Volumen GO* (mL).	pH	Volumen BORAX** (mL).	Volumen Final. *** (mL).
1	10	9	---	25mL.
2	10	9	5	25mL.

*[]_{GO}: 2mg/mL.

**BORAX: Solución de 40mg/mL de tetraborato de sodio decahidratado.

***Se completa el volumen final con AT1.

Descripción:

Preparación de las muestras:

Inicialmente las soluciones de GO, tenían una coloración marrón (característica del GO), a las cuales se les modificó el pH (entre 7-8) previamente al proceso con NH_4OH (0,5 M). Posteriormente a la muestra del reactor 2 se adicionan 5 mL de BORAX (agente dopante)²⁶ y posteriormente se afora a 25 mL con AT1 (*ver figura 13*).

Figura 13. Solución de GO antes de la reacción hidrotérmica.



Reacción hidrotérmica asistida por microondas:

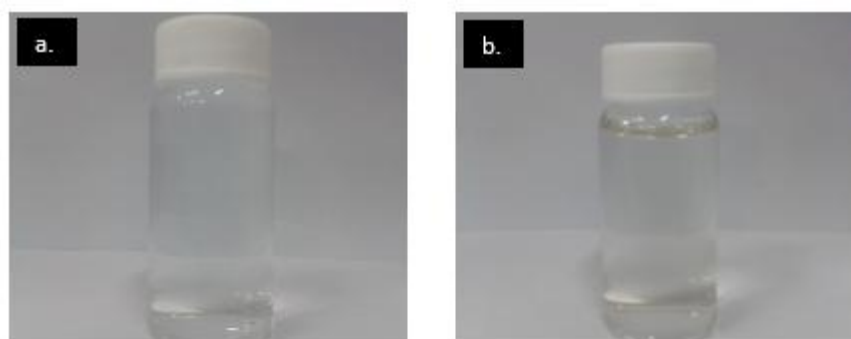
Una vez preparadas las muestras, estas se adicionan en cada reactor de teflón del equipo y se dio inicio a la reacción. Terminada la reacción, se observó un cambio de coloración de la solución, de naranja a negro que se atribuye a la reducción del GO (*ver figura 14*).

Figura 14. Óxido de grafeno después de la reacción con microondas.



Esta solución de color negro se filtró, por una membrana Supor® de 100 nm de poro para separar los CND's y B-CND's de estas soluciones (ver figura 15).

Figura 15. Soluciones de a) CND's y b) BCND's.



Se puede apreciar, que las dos soluciones filtradas son transparentes y la solución de BCND's a diferencia de la solución de CND's, presenta una coloración amarillenta, propia de los BCND's reportados en la literatura.²⁶

3. CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA

Una vez sintetizados cada uno de los materiales obtenidos estos se caracterizaron mediante el uso de técnicas espectroscópicas tales como UV-VIS, RAMAN, IR, DLS, SEM. A continuación, se presentan los equipos y los parámetros con que se realizaron los respectivos análisis


- UV-VIS.

Tabla 5. *Parámetros UV-Vis.*

	Equipo	UV-Vis SPECTROPHOTOMETER 2600. Shimadzu.
	Método	Barrido
	Número de Scans	3
	Rango de Adquisición	600 – 200 nm

- IR-FT

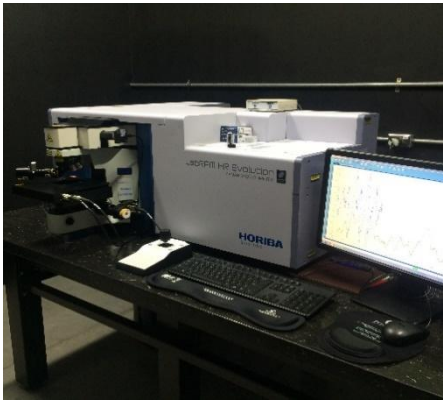
Tabla 6. *Parámetros equipo IR.*

	Equipo	FT-IR Nicolet is50. Thermo Scientific
	Rango de Adquisición	4000 - 400 cm^{-1}
	Celda	Reflectancia Total Atenuada (ATR)

	Resolución	4
	Velocidad Óptica	0.4747 cm/s
	Celda	Reflectancia Total Atenuada (ATR)

- RAMAN

Tabla 7. Parámetros equipo Raman.

	Equipo	RAMAN Spectrometer LabRAM HR EVOLUTION. HORIBA Scientific
	Rango de Adquisición	1000-3000 cm^{-1}
	Celda	Sólidos.
	Objetivo	100
	Tiempo de adquisición (s)	40
	Acumulaciones	10


- DLS

Tabla 8. Parámetros equipo DLS.

	Equipo	Zsizer S90, MALVERN.
	Rango de Adquisición	0,5- 10000 nm.
	Absorción	0,5
	Solvente	AT1
	Modo	SIZE

- ESPECTROFLUORÍMETRO

Tabla 9. Especificaciones espectrofluorímetro.

	Equipo	Espectrofluorímetro en régimen estacionario. Quanta Master 40. PTI
	Rango de Adquisición	200- 1600 nm.
	Modo	Emision.

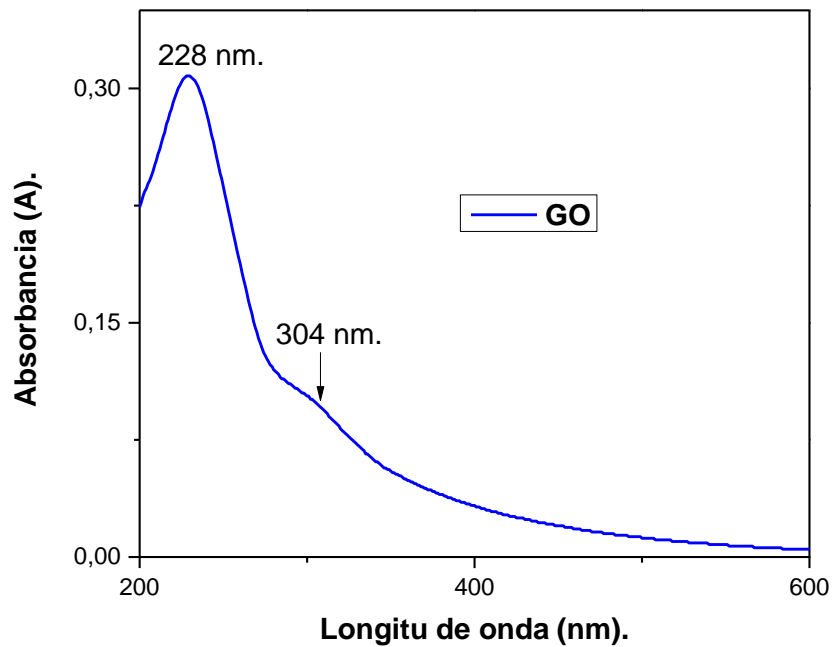
4. RESULTADOS

4.1 CARACTERIZACIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO

4.1.1 Caracterización del óxido de grafeno por uv-vis

El espectro UV-Vis de la dispersión acuosa del GO (figura 16) presentan una banda con un máximo de absorción a 228 nm, valor que coincide con análisis previos que se han reportado en la literatura.²⁷

Figura 16. Espectro de absorción de la dispersión de óxido de grafeno.



Este máximo se atribuye a la superposición de dos tipos de transiciones electrónicas:

- Las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ en los enlaces conjugados C=C que se conservan de la estructura original del grafito. De acuerdo al valor de $\lambda_{\text{máx}}$, es probable la presencia de dienos conjugados en la red de carbono.
- Las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ de los grupos carbonilo de cetonas y ácidos carboxílicos, con α, β -insaturaciones.

Por otro lado, la deformación tipo “hombro” que se observa alrededor de los 304 nm se atribuye a las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ de los enlaces C=O.

4.1.2 Caracterización del óxido de grafeno por FT- IR

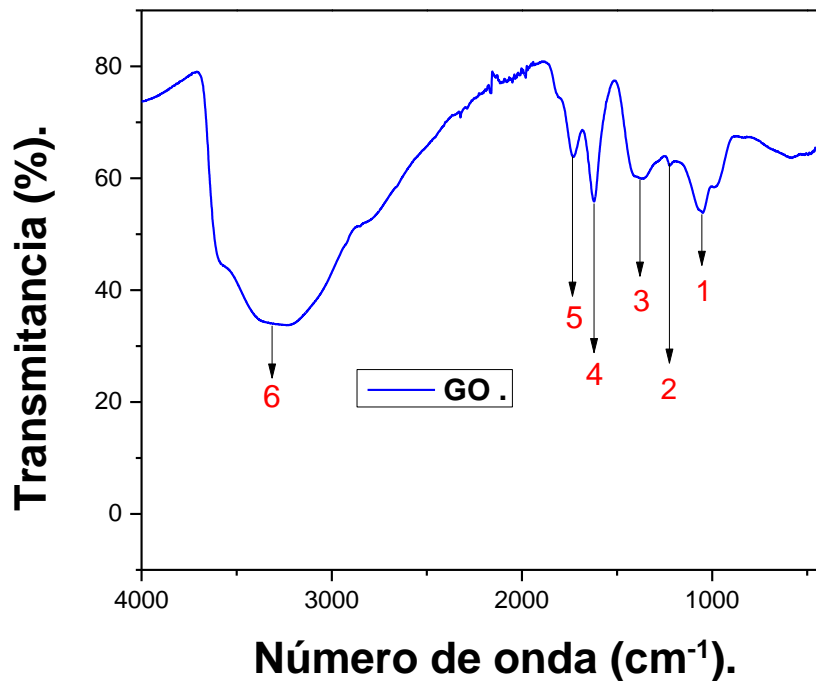
En la *tabla 10* se presenta el resumen de la identificación de las bandas de absorción en el espectro infrarrojo del óxido de grafeno (*figura 17*).

Tabla 10. *Identificación de las bandas IR del óxido de grafeno.*

Banda.	Tipo de vibración	ν (cm ⁻¹).
1	Tensión de los enlaces C-O (alcoholes).	1050
2	Tensión de los enlaces C-O (ácidos) y C-O-C (epóxidos).	1223
3	Tensión de los enlaces C-OH.	1389
4	Tensión de los enlaces C=C de los dominios	1618

	conjugados, remanentes de la estructura original del grafito.	
5	Tensión de los enlaces C=O.	1735
6	Tensión de los enlaces O-H (alcoholes).	3330

Figura 17. Espectro FTIR-ATR del óxido de grafeno.

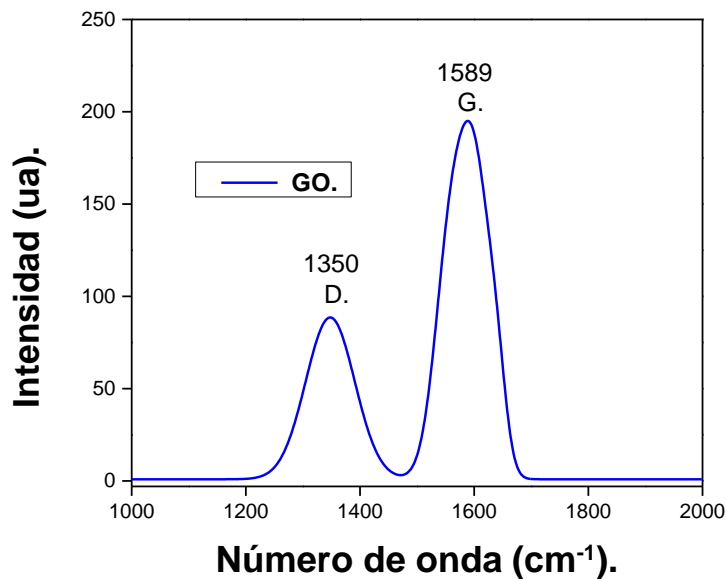


Estudiando las bandas obtenidas en el espectro IR del GO, reveló que el producto sintetizado presenta los grupos funcionales y sus bandas características que se han propuesto en los modelos estructurales del óxido de grafeno. El espectro IR de la *figura 17* es semejante a los reportados en la literatura.²⁰

4.1.3 Caracterización del óxido de grafeno por Raman

En la *figura 18* se presenta el espectro Raman del óxido de grafeno, en el cual se puede observar las bandas D y G, características de este material.

Figura 18. Espectro Raman del óxido de grafeno.



En el espectro Raman resultante del óxido de grafeno se observa una señal elevada de la banda D, producida por los defectos introducidos en la estructura cristalina del grafito, esto puede indicar que el grafito realmente sufrió cierto grado de oxidación o la presencia de carbonos de hibridación sp^3 dentro de su estructura. Durante la oxidación, la intensidad de la banda D se incrementa significativamente, indicando un incremento en el desorden y el rompimiento de la simetría en las hojas del grafeno (*ver figura 18*). La señal de la banda D se ensancha y la señal de la banda G experimenta un corrimiento a mayores valores de número de onda, en este caso en 1589 cm^{-1} .²⁸

Para analizar el grado de desorden presentado en la estructura del material, se determinó la relación de intensidades de las bandas D y G presentes en la *tabla 11*, la cual arrojó un valor de:

$$I_D/I_G$$

Tabla 11. Señales del espectro Raman del GO.

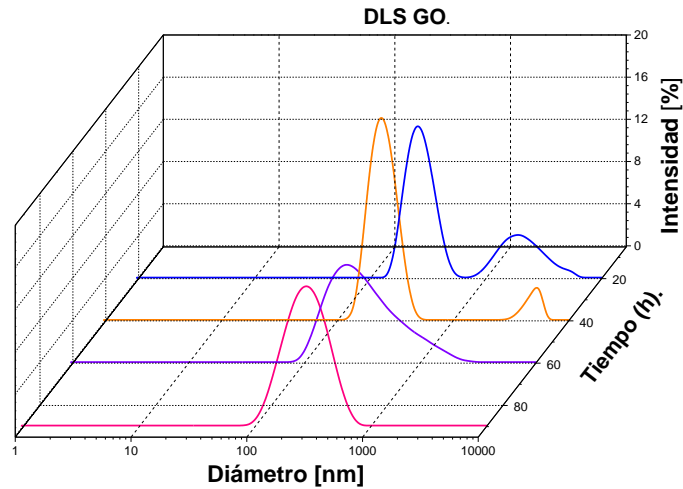
ν (cm ⁻¹)	Banda	Tipo	Intensidad
1350	D	C (sp ³).	88
1589	G	C=C (sp ²)	195

Este valor obtenido, establece que efectivamente la estructura gráfica presento un relativo grado de desorden estructural, ya que para el grafito puro la banda D no está presente en el espectro raman (entre más se acerque la relación de intensidades a cero, mayor es el orden estructural).

4.1.4 Caracterización del óxido de grafeno por DLS

En la *figura 19*, se puede observar los resultados de los análisis de DLS del óxido de grafeno. Se puede evaluar el efecto de la variación del tiempo de sonicación del óxido de grafito. Se aprecia la disminución del tamaño de partícula a medida que se aumenta el tiempo de sonicación y la homogenización de la banda de distribución de tamaño de partícula entre 100nm y 1000nm, reduciendo la polidispersión del material.

Figura 19. DLS del óxido de grafeno.

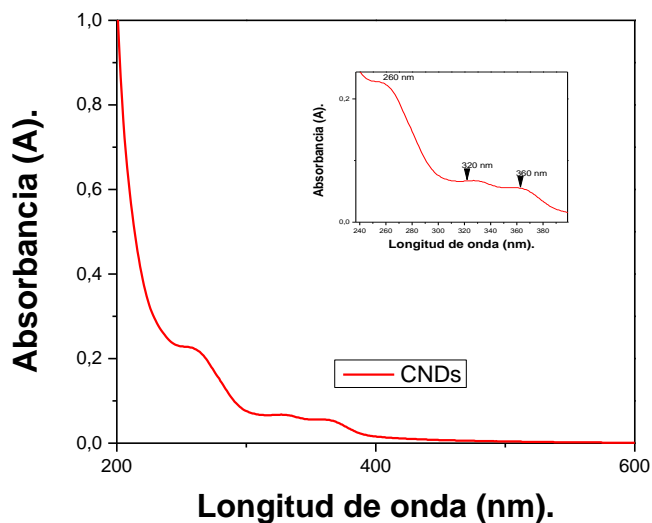


4.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CND's

4.2.1 Caracterización de los CND's por UV-Vis

El espectro UV-Vis de la dispersión acuosa obtenido de los CND's (ver figura 20) concuerda con los reportados en la literatura. Estos se caracterizan por presentar deformaciones tipo hombro, pero sin señales bien definidas (tipo pico), como en el espectro del GO, en la banda 228nm. Sin embargo, en el hombro presentado en 260nm del espectro, se puede atribuir a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ de enlaces C=C de carbonos sp^2 aromáticos de las láminas de grafeno. por otro lado, los hombros en 320 y 360nm, se pueden atribuir a la presencia de nuevas especies absorbentes o nuevos cromóforos dentro de la estructura del material. ⁹

Figura 20. Espectro UV-Vis de los CND's. Inserto se muestra una ampliación del mismo.



4.2.2 Caracterización de los CND's por FT- IR

En la *tabla 12* se presenta la identificación de las bandas de absorción en el espectro infrarrojo de los CND's (*figura 21*).

Tabla 12. Identificación de las bandas IR de los CND's.

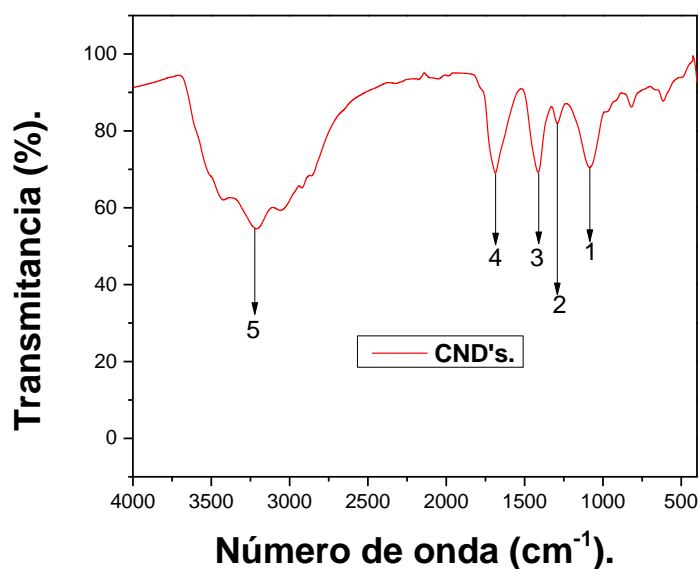
Banda	Tipo de vibración	ν (cm ⁻¹)
1	Tensión de los enlaces C-O (alcoholes).	1076
2	Tensión de los enlaces C-O (ácidos) y C-O-C (epóxidos).	1290
3	Tensión de los enlaces C-OH.	1410
4	Tensión de los enlaces C=C de los dominios	1686

conjugados, remanentes de la estructura original del grafito.

5 Tensión de los enlaces O-H (alcoholes).

3310

Figura 21. Espectro FTIR-ATR de los CND's.

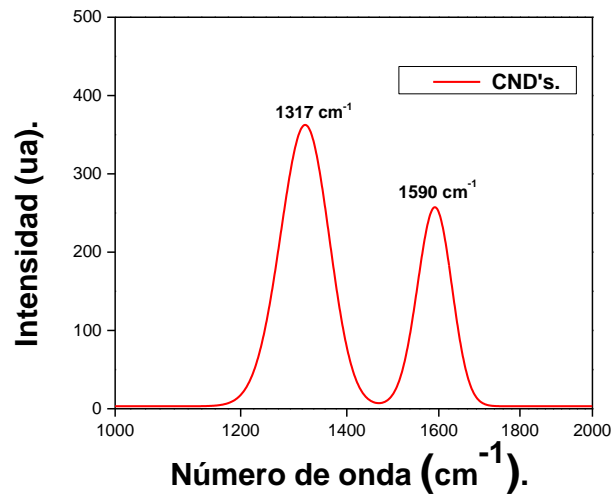


Si se compara el espectro IR de los CND's con el espectro IR del OG, se observa similitud en los mismos. Desde este punto de vista, se podría plantear que el primero está formado por nanoláminas de GO de tamaño aún menor, consideradas nanodots de carbono. Por otro lado, el espectro IR de la anterior figura es semejante a los reportados en la literatura.²⁹

4.2.3 Caracterización de los CND's por Raman

En la *figura 22* se presenta el espectro Raman de los CND's, en el cual se puede observar las bandas D y G, características de este tipo de materiales.

Figura 22. *Espectro Raman de los CND's.*



En el espectro Raman resultante de los CND's se observa aumento de intensidad y anchura de la banda D en comparación, al espectro Raman del GO, indicando que luego del tratamiento con microondas, se promovió aún más el desorden estructural de la base gráfica y una leve disminución de la intensidad de la banda G, sin embargo, no se presentó un corrimiento apreciable de esta banda.

Para analizar el grado de desorden presentado en la estructura del material, se determinó la relación de intensidades de las bandas D y G presentes en la *tabla 13*, la cual arrojó un valor de:

$$I_D/I_G = 1,4$$

Tabla 13. Señales del espectro raman de los CND's.

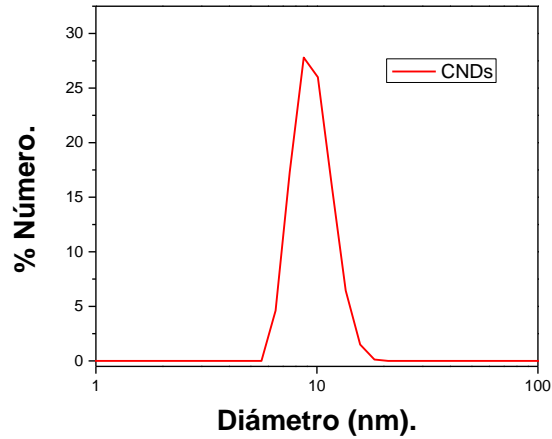
ν (cm ⁻¹)	Banda	Tipo	Intensidad
1317	D	C (sp ³).	362
1590	G	C=C (sp ²)	257

Este valor obtenido, establece que a medida en que se fue desarrollando cada etapa de síntesis de los CND's la estructura grafénica, presenta un formidable grado de desorden estructural, ya que la relación de intensidades aumentó considerablemente su valor.

4.2.4 Caracterización de los CND's por DLS

En la *figura 23* se puede observar los resultados de los análisis mediante DLS de los CND's. Principalmente, se puede evaluar el efecto del tratamiento hidrotérmico con microondas en GO. La gráfica muestra una distribución de partículas con centro en 9nm. Desde este punto de vista se cumple el criterio del tamaño para considerar el sistema obtenido como CND. Este resultado se verificará mediante microscopía electrónica de barrido.

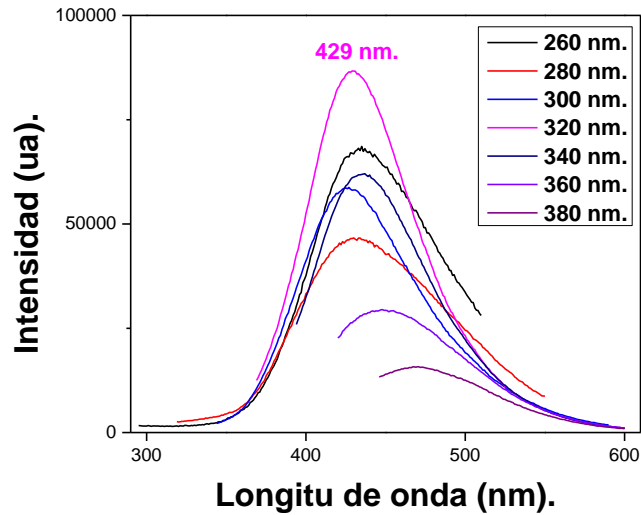
Figura 23. DLS de los CND's.



4.2.5 Caracterización de los CND's por fluorescencia

Con base a la información del espectro UV-Vis de los CND's se tomó el espectro de emisión de fluorescencia de los CND's (*ver figura 24*), excitando a los valores de longitud de onda correspondiente a las deformaciones tipo "hombros". Adicionalmente, se excito a otros valores longitud de onda para verificar el comportamiento del máximo de la banda de emisión.

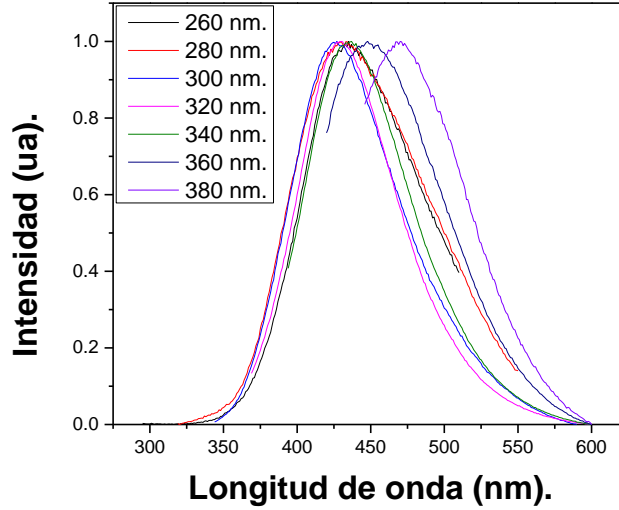
Figura 24. Espectro de emisión de los CND's. Inserto se muestra la longitud de onda de excitación y la longitud de onda para el máximo de emisión.



Como se puede observar, la mayor emisión (intensidad) se presenta cuando se excita con la longitud de onda 320nm y el máximo se obtiene en 429nm; esto concuerda con algunos resultados reportaron en la literatura.^{9,30}

Si se normalizan las bandas de emisión (*ver figura 25*), se observa corrimiento de la longitud de onda para la cual la emisión tiene el máximo. Si se incrementa la longitud de onda de excitación (280,300 y 320nm), inicialmente el máximo se corre hacia menores longitudes de onda y posteriormente vuelve a aumentar (320,340,360 y 380nm). En todos los casos se observa incremento del ancho de la banda de emisión.

Figura 25. Espectro de emisión normalizado. Al interior se muestra la longitud de onda de excitación.



Calculo del rendimiento cuántico de los CND's.

Se determinaron los rendimientos cuánticos de los CND's utilizando como referencia la Coumarina 120 que tiene $\phi_{Ref}=0,73$. Para esto se utilizó la ecuación 1,³¹ la cual puede reescribirse como se muestra en la ecuación 2.

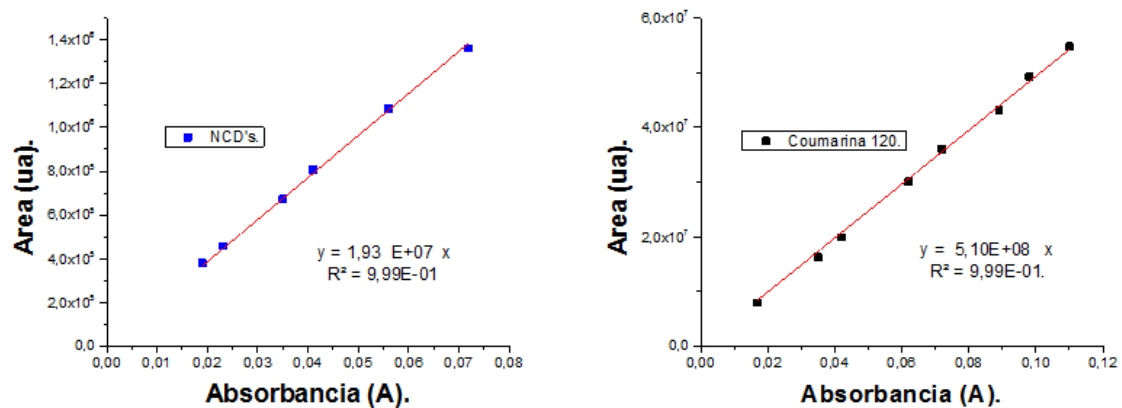
$$\phi_{CND's} = \phi_{Ref} \frac{Area\ CND's}{Area\ Ref} * \frac{Abs\ Ref}{Abs\ CND's} * \left(\frac{\eta_{Ref}}{\eta_{CND's}} \right)^2 \quad (1)$$

$$\phi_{CND's} = \phi_{Ref} \left(\frac{m_{CND's}}{m_{Ref}} \right) * \left(\frac{\eta_{Ref}}{\eta_{CND's}} \right)^2 \quad (2)$$

Dónde: ϕ_{CND} y ϕ_{ST} son los rendimientos cuánticos de fluorescencia para muestra y referencia; Área CND y Área Ref corresponden a las áreas bajo la banda de emisión; Abs CND y Abs Ref es la absorbancia de cada muestra a la longitud de onda de excitación y η_{Ref} y η_{CND} es el índice de refracción del solvente. En la

ecuación 2 se define m_{Ref} y m_{CND} como la pendiente de la gráfica de área bajo la curva de la banda de emisión versus absorbancia (ver figura 26).

Figura 26. Gráfica de área bajo la curva de la banda de emisión versus absorbancia para CND's y Referencia.

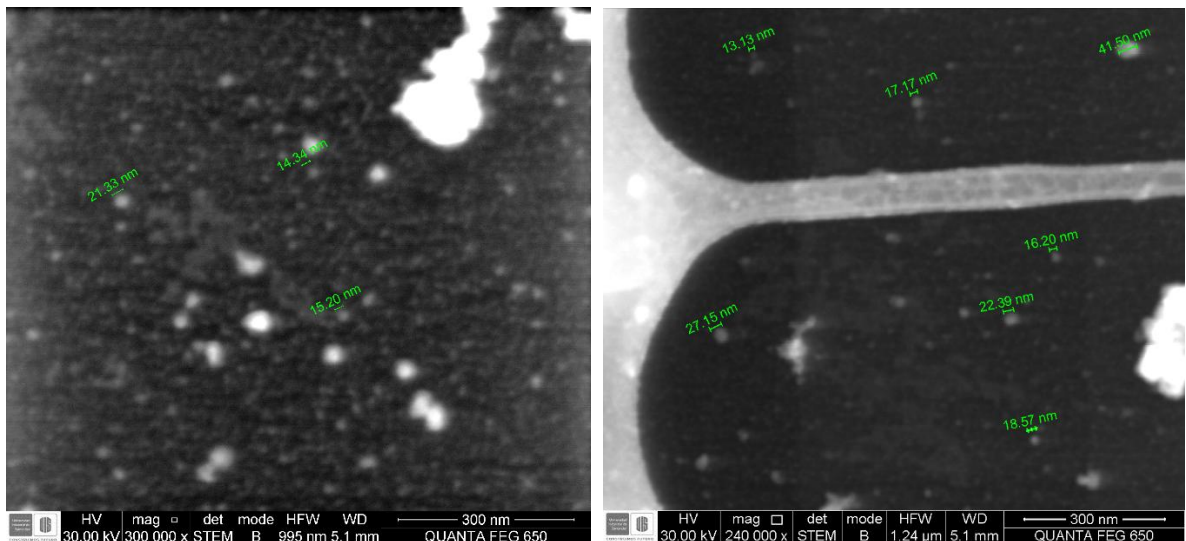


Si se realizan los cálculos, se obtiene que el rendimiento cuántico de fluorescencia de los CND's es:

$$\phi_{CND's} = 2,9\%.$$

4.2.6. Caracterización de los CND's por microscopía electrónica de barrido (SEM).

Figura 27. *Micrografías electrónicas de barrido de los CND's.*



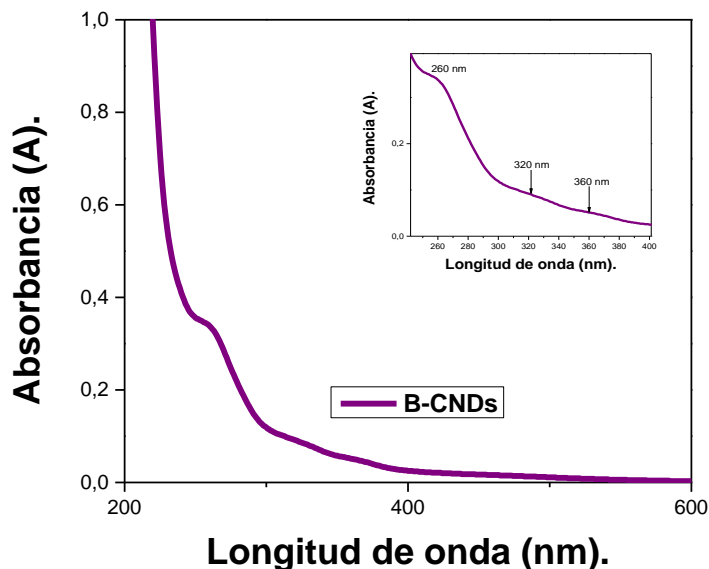
Las micrografías electrónicas de barrido evidencian el carácter polidispersivo de la muestra. No se observan estructuras con tamaños mayores a 50nm y se observa que hay una gran población de estructuras menores que 20nm, lo cual concuerda con los reportes en la literatura, donde se ha establecido que las estructuras fluorescentes y menores a 20 nm se catalogan como CND's. Sin embargo, al comparar estos resultados con los obtenidos por la técnica DLS se observa discrepancia en los tamaños reportados. Esto puede atribuirse a aglomeración del material en el proceso de secado. Adicionalmente el equipo con el que se trabajó no es confiable cuando se miden tamaños de partícula cuyo diámetro sea menos a 30nm. Se recomienda trabajar con un sistema de microscopía de transmisión electrónica (TEM).

4.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS BCND's

4.3.1 Caracterización de los BCND's por UV-Vis.

Estos, al igual que lo CND's, se caracterizan por tener un espectro sin bandas bien definidas y solo se observan "hombros". En forma similar a lo dicho para los CND's: el hombro en 260nm del espectro, se puede atribuir a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ de enlaces C=C de carbonos sp^2 aromáticos de las láminas de grafeno. Los hombros en 320 y 360nm, se pueden atribuir a la presencia de nuevas especies absorbentes o nuevos cromóforos dentro de la estructura del material.⁹ El espectro UV-Vis de la dispersión acuosa de los BCND's (ver figura 28) concuerda con los reportados en la literatura.²⁶

Figura 28. Espectro UV-Vis de los BCND's. Inserto se muestra una ampliación del espectro para evidenciar las deformaciones tipo "hombro".



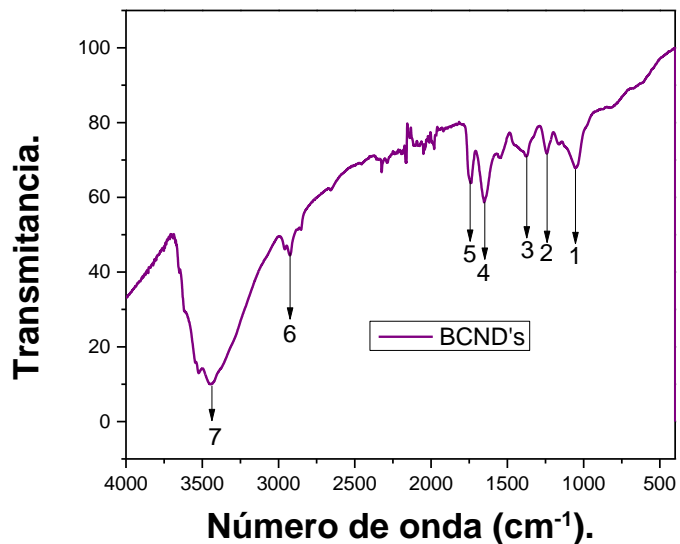
4.3.2 Caracterización de los BCND's por FT- IR

En la *tabla 14* se presenta la identificación de las bandas de absorción en el espectro infrarrojo de los BCND's (*figura 29*).

Tabla 14. *Identificación de las bandas IR de los BCND's.*

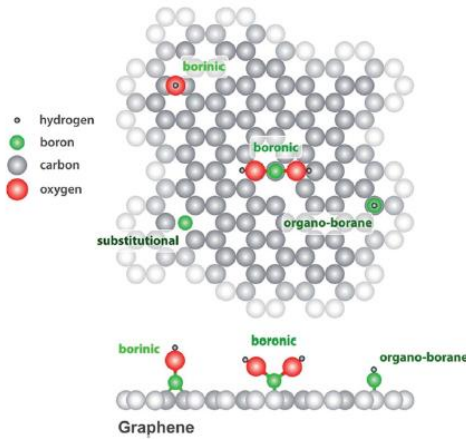
Banda	Tipo de vibración	ν (cm ⁻¹)
1	Tensión de los enlaces C-O (alcoholes).	1053
2	Tensión de los enlaces C-O (ácidos) y C-O-C (epóxidos).	1239
3	Tensión B-C y B-O	1350
4	Tensión de los enlaces C=C de los dominios conjugados, remanentes de la estructura original del grafito.	1651
5	Tensión de los enlaces C=O.	1741
6	Tension C-H cadenas alifáticas.	2970
7	Tensión de los enlaces O-H (alcoholes).	3428

Figura 29. Espectro FTIR-ATR de los BCND's.



Si comparamos los espectros de los CND y B-CND se observa que los espectros son similares, con la particularidad de que en los B-CND se observa la presencia de dos nuevas bandas en 1350 y 2970 cm^{-1} , la primera se puede atribuir a la presencia de enlaces B-C y B-O,^{32,33} que de acuerdo a diferentes autores puede formar los grupos funcionales Borínico, Borónico y organoborano (*Figura 30*).por otro lado, la otra banda se podría atribuir a la formación de cadenas alifáticas dentro de la estructura del material, favoreciendo aún más el grado de desorden estructural de los BCNDs.

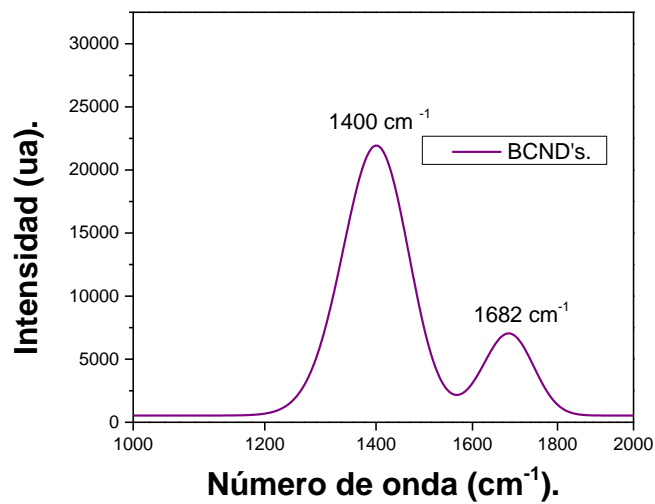
Figura 30. Grupos funcionales con boro. ³³



4.3.3 Caracterización de los BCND's Por Raman

En la *figura 31* se presenta el espectro Raman de los BCND's, en el cual se puede observar las bandas D y G, características de este tipo de materiales.

Figura 31. Espectro Raman de los BCND's.



En el espectro Raman de los BCND's se observa un aumento apreciable de la de intensidad y ancho en la banda D en comparación a las bandas de los CND's y aún más con respecto al GO. Esto puede indicar, que luego del tratamiento con microondas y el dopaje con boro, se promovió aún más el desorden estructural de la base grafénica. El corrimiento de las bandas D y G hacia valores mayores de número de onda puede deberse a que el boro es más liviano que el carbono. Para analizar el grado de desorden presentado en la estructura del material, se determinó la relación de intensidades de las bandas D y G presentes en la *tabla 15*, la cual arrojó un valor de:

$$I_D/I_G = 3,25$$

Tabla 15. Señales del espectro raman de los BCND's.

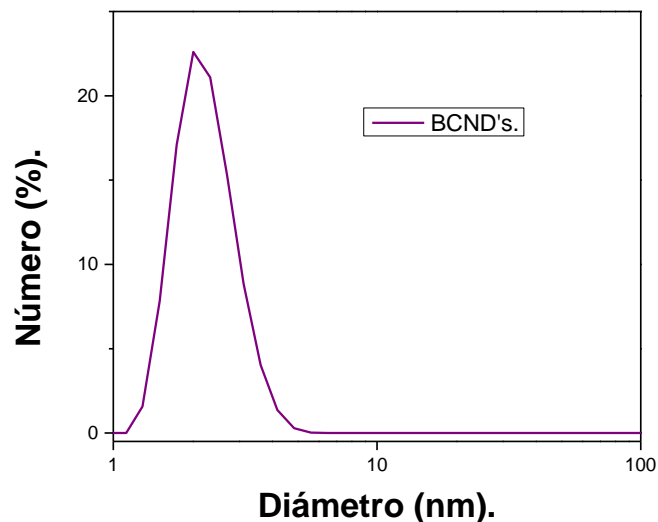
ν (cm ⁻¹)	Banda	Tipo	Intensidad
1400	D	C (sp3).	23934
1682	G	C=C (sp2)	7046

Este valor obtenido, establece que a medida en que se fue desarrollando cada etapa de síntesis, en este caso la de los BCND's la estructura grafénica al igual que los CND's, presentó un amplio grado de desorden estructural, ya que la relación de intensidades aumentó enormemente su valor; aparte del desplazamiento de las bandas a valores mayores de número de onda, es un indicio que el boro se introdujera estructuralmente en el material.

4.3.4 Caracterización de los BCND's por DLS

En la *figura 32* se muestra el resultado del análisis DLS de los BCND's. Principalmente, El tratamiento térmico con microondas al GO y la sustitución con boro generaron un valor medio de 2nm, sin embargo, con el uso de microscopía electrónica de barrido se complementará el análisis estructural.

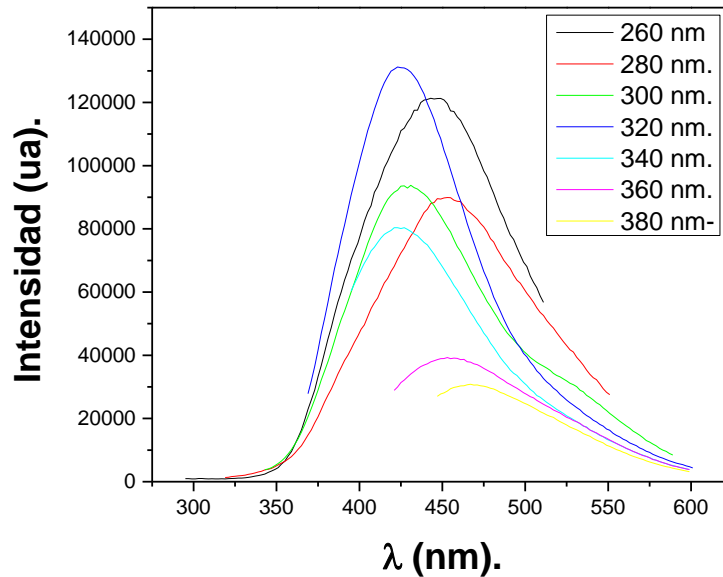
Figura 32. DLS de los BCND's.



4.3.5 Caracterización de los BCND's por fluorescencia

Con base en la información del espectro UV-Vis de los BCND se adquirió el espectro de emisión de fluorescencia de los BCND's (*ver figura 33*), excitando a los valores de longitud de onda correspondiente a las deformaciones tipo hombro. Se excito a otros valores de longitud de onda con el fin de visualizar su efecto en la banda de emisión.

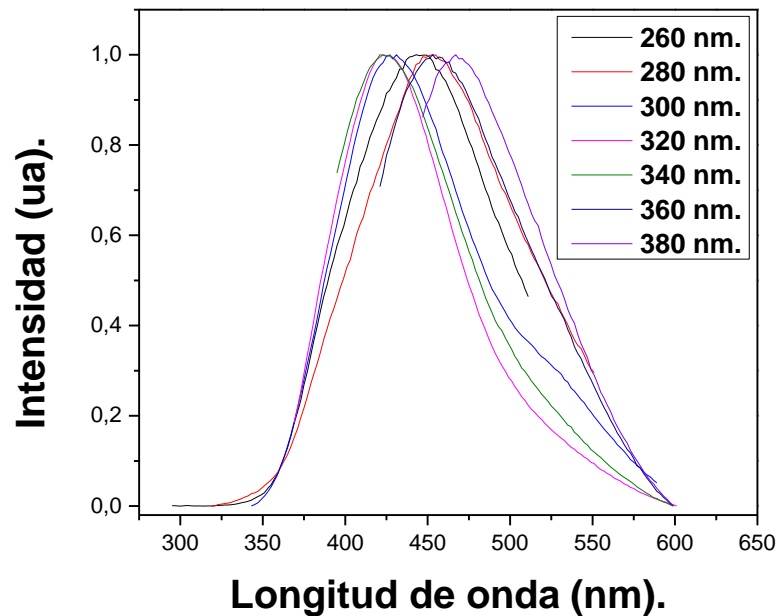
Figura 33. Espectro de emisión de los BCND's. Se muestra la longitud de onda de excitación.



Como se puede observar, en el espectro de emisión presenta máxima emisión en 423nm cuando se excita a 320nm, esto concuerda con algunos resultados reportaron en la literatura. ^{30,26,32,9}

Si se normalizan los espectros de emisión (*ver figura 34*), para evaluar el corrimiento de los máximos, se observa que no hay un corrimiento uniforme, es decir, en una sola dirección (aumento o disminución de la longitud de onda del máximo). Cuando se excita a 260nm el máximo se observa en 443nm; si se excita a 280nm el máximo se corre a 453nm; si se excita a 300nm el máximo disminuye a 431nm y si se excita a 340nm el máximo se corre a 427nm; Por el contrario, si se excita 360 y 380nm el máximo se emisión vuelve a crecer y se obtiene en 453 y 467nm, respectivamente. Es de resaltar que las bandas se ensanchan cuando se aumenta la longitud de onda de excitación y su intensidad disminuye. Este comportamiento aún no tiene una explicación clara y requiere profundizar con cálculos teóricos.

Figura 34. *Espectro de emisión normalizado. Se muestra la longitud de onda de excitación.*



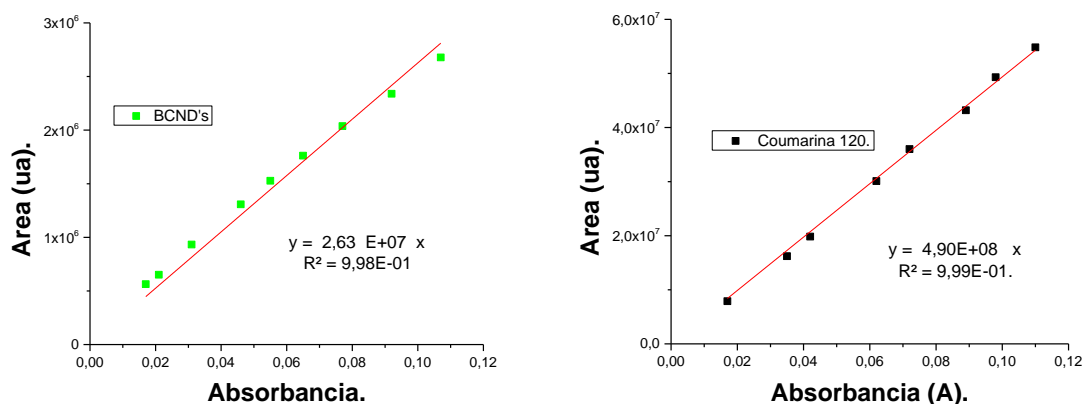
Calculo del rendimiento cuántico de los BCND's.

Siguiendo el procedimiento planteado en las ecuaciones 1 y 2 para los BCND's se construyeron las gráficas de área bajo la curva de la banda de emisión versus absorbancia (ver figura 35).

Al realizar los cálculos se obtiene:

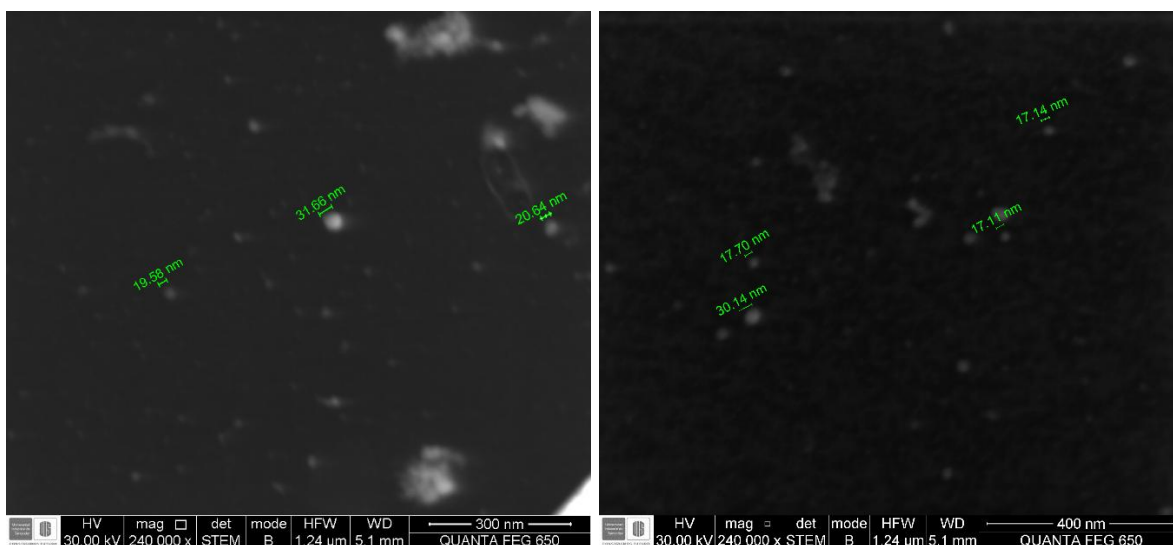
$$\Phi_{BCND's} = 4\%$$

Figura 35. Gráfica de área bajo la curva de la banda de emisión versus absorbancia, para BCND's y Referencia.



4.3.6. Caracterización de los BCND's por microscopía electrónica de barrido (SEM).

Figura 36. Micrografías electrónicas de barrido de los BCND's.



Al igual que las micrografías SEM de los CND's, no se pudieron relacionar los resultados del DLS de los BCND's con los del SEM de los mismos; debido a que

se mantiene la discrepancia entre los valores de tamaño medidos; sin embargo, se conserva la presencia de estructuras menores a 20nm. También se evidenció la presencia de aglomeraciones mayores a 20nm incluso entre 50nm y 100nm, que pudieron formarse durante el secado, e incluso, se podría atribuir a la presencia de trazas de Bórax presente en la solución. Adicionalmente el equipo con el que se trabajó no es confiable cuando se miden tamaños de partícula cuyo diámetro sea menos a 30nm. Se recomienda trabajar con un sistema de microscopía de transmisión electrónica (TEM).

CONCLUSIONES

- Se sintetizó y caracterizó espectroscópicamente óxido de grafeno por medio del método de Hummers modificado (método LEAM).
- Se sintetizaron y caracterizaron espectroscópicamente nanoestructuras fluorescentes de carbono (CND's) las cuales tienen máximo de emisión en 429nm cuando se excitan a 320nm, con un rendimiento cuántico de fluorescencia de 2,9 %.
- Se sintetizaron y caracterizaron espectroscópicamente nanoestructuras fluorescentes de carbono dopadas con Boro (BCND's) las cuales tienen el máximo de emisión en 428nm excitando a 320nm con rendimiento cuántico del 4%.
- Se deja establecido un método de síntesis de estructuras de carbono que permitirá en el futuro ampliar las aplicaciones y área de trabajo del grupo de investigación

RECOMENDACIONES

- Realizar estudios de citotoxicidad para aplicar estas nanopartículas a sistemas biológicos.
- Aplicar estas nanoestructuras fluorescentes en el área de la microbiología, ya sea como medio de contraste para imágenes dinámicas celulares o en seguimiento de fármacos
- Ampliar los análisis mediante técnicas XPS, TEM y DRX
- Probar solubilizar estas nanoestructuras en diferentes solventes para ver el efecto en el espectro de emisión
- Variar el dopante para ampliar el rango de longitudes de onda de emisión de tal manera que se cubra en espectro visible.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Hirsch, A. The era of carbon allotropes. *Nat. Mater.* **9**, 868 (2010).
2. Rodríguez, F. D. D. C. *Introducción a los nanomateriales. Lecturas de ingeniería 2011*, (2012).
3. Novoselov, K. S. S. *et al.* Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science (80-.)*. **306**, 666-669 (2004).
4. Douda, J. & Calva, P. A. *Marcadores Cuánticos para la Detección de Cáncer Revisión.* **21**, (2008).
5. Pombo Barros, V. y G. V. V. INVESTIGACIÓN Y MEDICINA. QUANTUM DOTS: THE NEW CONTRIBUTION OF NANOTECHNOLOGY TO RESEARCH AND MEDICINE. *Rev. Complut. Ciencias Vet.* **7**, 1-23 (2013).
6. Bianco, A. Graphene: Safe or toxic? the two faces of the medal. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **52**, 4986-4997 (2013).
7. Cayuela, A., Soriano, M. L., Carrillo-Carrión, C. & Valcárcel, M. Semiconductor and carbon-based fluorescent nanodots: the need for consistency. *Chem. Commun.* **52**, 1311-1326 (2016).
8. Liu, R., Wu, D., Feng, X. & Müllen, K. Bottom-up fabrication of photoluminescent graphene quantum dots with uniform morphology. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 15221-15223 (2011).
9. Pan, D., Zhang, J., Li, Z. & Wu, M. Hydrothermal route for cutting graphene sheets into blue-luminescent graphene quantum dots. *Adv. Mater.* **22**, 734-738 (2010).
10. Parvez, K. *et al.* Electrochemically Exfoliated Graphene as Solution-Processable, Highly-Conductive Electrodes for Organic Electronics. *ACS Nano* **7**, 3598-3606 (2013).

11. Kroto, H. W. The stability of the fullerenes C_n , with $n = 24, 28, 32, 36, 50, 60$ and 70 . *Nature* **329**, 529-531 (1987).
12. Iijima, S. Carbon nanotubes: Past, present, and future. *Phys. B Condens. Matter* **323**, 1-5 (2002).
13. Royal, T. H. E., Academy, S. & Sciences, O. F. Graphene: Scientific background on the Nobel Prize in Physics 2010. *R. Swedish Acad. Sci.* **50005**, 0-10 (2010).
14. Torres, H. & López, L. Aspectos quirales del grafeno. *Ingeniare* **19**, 67-75 (2011).
15. Terrones, M. *et al.* Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications. *Nano Today* **5**, 351-372 (2010).
16. Rodríguez González, C. & Vasilievna Kharissova, O. Propiedades y aplicaciones del grafeno. *Ingenierías XI*, 17-23 (2008).
17. Salze, D. *et al.* Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **31**, 1481-1487 (1898).
18. William S. Hummers, J. & Offeman, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc* **80**, 1339 (1958).
19. Gómez, I. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE GRAFENO QUÍMICAMENTE REDUCIDO (CRG), EMPLEANDO TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS Y MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO. *Universidad Industrial de Santander* **53**, (2013).
20. Garcia Martinez, V. Estudio de la estabilidad del óxido de grafeno con el tiempo. *Instituto Nacional del Carbón* (Universidad de Oviedo, 2013).
21. Bawendi, M. G., Steigerwald, M. L. & Brus, L. E. The Quantum Mechanics Of Larger Semiconductor Clusters (. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **41**, 477-496

- (1990).
22. Efros, A. *et al.* Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band: Dark and bright exciton states. *Phys. Rev. B* **54**, 4843-4856 (1996).
 23. Xu, X. *et al.* Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 12736-12737 (2004).
 24. Petryayeva, E., Algar, W. R. & Medintz, I. L. Quantum dots in bioanalysis: A review of applications across various platforms for fluorescence spectroscopy and imaging. *Appl. Spectrosc.* **67**, 215-252 (2013).
 25. Valizadeh, A., Mikaeili, H., Samiei, M., Farkhani, S. M. & Zarghami, N. Quantum dots : synthesis , bioapplications , and toxicity. 19-21 (2012).
 26. Hai, X. *et al.* An acid-free microwave approach to prepare highly luminescent boron-doped graphene quantum dots for cell imaging. *J. Mater. Chem. B* **3**, 9109-9114 (2015).
 27. Marcano, D. C. *et al.* Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano* **4**, 4806-4814 (2010).
 28. Casiraghi, C. Raman Spectroscopy of Graphene Edges. (2009).
 29. Dong, Y. *et al.* Blue luminescent graphene quantum dots and graphene oxide prepared by tuning the carbonization degree of citric acid. *Carbon N. Y.* **50**, 4738-4743 (2012).
 30. Wang, Q. *et al.* Microwave-hydrothermal synthesis of fluorescent carbon dots from graphite oxide. *Carbon N. Y.* **49**, 3134-3140 (2011).
 31. Laverdant, J. *et al.* Experimental Determination of the Fluorescence Quantum Yield of Semiconductor Nanocrystals. *Materials (Basel)*. **4**, 1182-1193 (2011).

32. Chen, N., Huang, X. & Qu, L. Heteroatom substituted and decorated graphene: preparation and applications. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 32077-32098 (2015).
33. Agnoli, S. & Favaro, M. Doping graphene with boron: a review of synthesis methods, physicochemical characterization, and emerging applications. *J. Mater. Chem. A* **4**, 5002-5025 (2016).

BIBLIOGRAFIA

AGNOLI, S. & Favaro, M. Doping graphene with boron: a review of synthesis methods, physicochemical characterization, and emerging applications. *J. Mater. Chem. A* 4, 5002-5025 (2016).

BAWENDI, M. G., Steigerwald, M. L. & Brus, L. E. The Quantum Mechanics Of Larger Semiconductor Clusters (. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 41, 477-496 (1990).

BIANCO, A. Graphene: Safe or toxic? the two faces of the medal. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 52, 4986-4997 (2013).

CASIRAGHI, C. Raman Spectroscopy of Graphene Edges. (2009).

CAYUELA, A., Soriano, M. L., Carrillo-Carrión, C. & Valcárcel, M. Semiconductor and carbon-based fluorescent nanodots: the need for consistency. *Chem. Commun.* 52, 1311-1326 (2016).

CHEN, N., Huang, X. & Qu, L. Heteroatom substituted and decorated graphene: preparation and applications. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17, 32077-32098 (2015).

DONG, Y. et al. Blue luminescent graphene quantum dots and graphene oxide prepared by tuning the carbonization degree of citric acid. *Carbon N. Y.* 50, 4738-4743 (2012).

DOUDA, J. & Calva, P. A. Marcadores Cuánticos para la Detección de Cáncer Revisión. 21, (2008).

EFROS, A. et al. Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band: Dark and bright exciton states. *Phys. Rev. B* 54, 4843-4856 (1996).

GARCIA, V. Estudio de la estabilidad del óxido de grafeno con el tiempo. Instituto Nacional del Carbón (Universidad de Oviedo, 2013).

GÓMEZ, I. Síntesis y caracterización de grafeno químicamente reducido (crg), empleando técnicas espectroscópicas y microscopía electrónica de barrido. Universidad Industrial de Santander 53, (2013).

HAI, X. et al. An acid-free microwave approach to prepare highly luminescent boron-doped graphene quantum dots for cell imaging. *J. Mater. Chem. B* 3, 9109-9114 (2015)

HIRSCH, A. The era of carbon allotropes. *Nat. Mater.* 9, 868 (2010).

IJIMA, S. Carbon nanotubes: Past, present, and future. *Phys. B Condens. Matter* 323, 1-5 (2002).

KROTO, H. W. The stability of the fullerenes C_n , with $n = 24, 28, 32, 36, 50, 60$ and 70. *Nature* 329, 529-531 (1987).

LAVERDANT, J. et al. Experimental Determination of the Fluorescence Quantum Yield of Semiconductor Nanocrystals. *Materials (Basel)*. 4, 1182-1193 (2011).

MARCANO, D. C. et al. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano* 4, 4806-4814 (2010).

NOVOSELOV, K. S. S. et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* (80-.). 306, 666-669 (2004).

PAN, D., Zhang, J., Li, Z. & Wu, M. Hydrothermal route for cutting graphene sheets into blue-luminescent graphene quantum dots. *Adv. Mater.* 22, 734-738 (2010).

PARVEZ, K. et al. Electrochemically Exfoliated Graphene as Solution-Processable, Highly-Conductive Electrodes for Organic Electronics. *ACS Nano* 7, 3598-3606 (2013).

PETRYAYEVA, E., Algar, W. R. & Medintz, I. L. Quantum dots in bioanalysis: A review of applications across various platforms for fluorescence spectroscopy and imaging. *Appl. Spectrosc.* 67, 215-252 (2013).

POMBO, V. y G. V. V. Investigación y medicina. quantum dots: the new contribution of nanotechnology to research and medicine. Rev. Complut. Ciencias Vet. 7, 1-23 (2013).

RODRÍGUEZ, C. & Vasilievna Kharissova, O. Propiedades y aplicaciones del grafeno. Ingenierías XI, 17-23 (2008).

RODRÍGUEZ, F. D. D. C. Introducción a los nanomateriales. Lecturas de ingeniería 20 1, (2012).

ROYAL, T. H. E., Academy, S. & Sciences, O. F. Graphene: Scientific background on the Nobel Prize in Physics 2010. R. Swedish Acad. Sci. 50005, 0-10 (2010).

SALZE, D. et al. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31, 1481-1487 (1898).

TERRONES, M. et al. Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications. Nano Today 5, 351-372 (2010).

TORRES, H. & López, L. Aspectos quirales del grafeno. Ingeniare 19, 67-75 (2011)

VALIZADEH, A., Mikaeili, H., Samiei, M., Farkhani, S. M. & Zarghami, N. Quantum dots : synthesis , bioapplications , and toxicity. 19-21 (2012).

WANG, Q. et al. Microwave-hydrothermal synthesis of fluorescent carbon dots from graphite oxide. Carbon N. Y. 49, 3134-3140 (2011).

WILLIAM S. Hummers, J. & Offeman, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. J. Am. Chem. Soc 80, 1339 (1958).

XU, X. et al. Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments. J. Am. Chem. Soc. 126, 12736-12737 (2004).