

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL



FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA

TEMA: ESTUDIO DE PARTÍCULAS DE CARBONO OBTENIDAS MEDIANTE EL MÉTODO HIDROTÉRMICO.

TRABAJO DE TITULACIÓN PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERO MECÁNICO

MARÍA FERNANDA ANDRADE SALGADO maria.andrade@epn.edu.ec

ING. PANTOJA SUÁREZ LUIS FERNANDO PhD. fernando.pantoja@epn.edu.ec

SEPTIEMBRE 2022

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por MARIA FERNANDA ANDRADE SALGADO, bajo mi supervisión.

Ing. Luis Fernando Pantoja Suárez PhD.

DIRECTOR DE PROYECTO

DECLARACIÓN

Yo, **María Fernanda Andrade Salgado**, declaro bajo juramento que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

A través de la presente declaración cedo mis derechos de propiedad intelectual correspondiente a este trabajo, a la Escuela Politécnica Nacional, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normativa institucional vigente.

Autor María Fernanda Andrade

DEDICATORIA

Este trabajo de titulación lo dedico a:

Mis padres Sofía Salgado y Fredy Andrade, quienes, con mucho amor, esfuerzo, paciencia y buenos consejos, me han impulsado todos los días a ser una mejor persona y a cumplir todas mis metas a lo largo de mi vida. Gracias por apoyarme siempre en los buenos y malos momentos, gracias por inculcar en mi buenos valores, esfuerzo y valentía para enfrentarme a los obstáculos que se presentan. Todo es infinitamente gracias a ustedes, este logro es suyo.

Mis hermanos Javier Andrade y Freddy Andrade, por ser mis compañeros de vida, por estar presentes en cada etapa y apoyarme en todo momento. Gracias por todo el cariño, comprensión y amor que me han dado, por las peleas, las risas, los juegos y todos los momentos compartidos. Gracias por cuidarme siempre.

Mi mejor amigo Juan Andrés Granja, quien ha estado presente en toda mi etapa universitaria, gracias por la amistad incondicional que me has brindado, por el apoyo y ayuda siempre que lo he necesitado, por estar presente siempre en los momentos felices y difíciles. Gracias por tu gran amistad y la gran ayuda en el desarrollo de mi tesis.

Mis amigos Marquito Choto, Jefferson Medina, Damián Calvache, Jimmy Montalván, Carlitos Vásquez. Muchas gracias por todos los momentos compartidos, por el apoyo, ayuda y motivación durante todos estos años. Gracias por su amistad.

Con cariño,

María Fernanda.

AGRADECIMIENTO

Un enorme agradecimiento a la Escuela Politécnica Nacional y a la Facultad de Ingeniería Mecánica por todo lo que me ha enseñado en el aspecto profesional y personal, y por todos los conocimientos brindados.

Un especial agradecimiento a mi Director de Tesis, Ing. Fernando Pantoja PhD., por su paciencia, dedicación y buenos consejos. Con su guía, conocimiento y enseñanza fue posible culminar este trabajo. Muchas gracias por ser un excelente maestro y más que maestro gracias por ser una buena persona y un buen amigo.

Un grato agradecimiento a Cristian Santacruz PhD., por su colaboración, apoyo, consejos y enseñanzas durante el desarrollo de esta investigación. Muchas gracias por la paciencia, por compartir sus conocimientos y amistad.

Un especial agradecimiento al Ing. Mario Marcillo y a la Ing. Florita Yamunaqué, por la comprensión y paciencia durante el desarrollo práctico de mi proyecto de titulación, muchas gracias por abrirme las puertas de ITP TECNIPETRÓLEOS S.A. y por todos por los conocimientos, oportunidades y experiencias que me han brindado.

Con cariño,

María Fernanda.

ÍNDICE

١N	ITRC	DUCCIÓ	ÓN	. 17
	Preg	gunta de	Investigación	. 17
	Obje	etivo gen	eral	. 17
	Obje	etivos es	pecíficos	. 17
	Hipć	ótesis o A	Alcance (de ser el caso)	. 17
1.		MARCC) TEÓRICO	. 18
	1.1.	Identif	ficación del problema	. 18
	1.2.	Nanot	ecnología	. 18
		1.2.1.	Historia de la nanotecnología	. 19
		1.2.2.	Aplicaciones e impactos negativos de la nanotecnología	.21
		1.2.2.1	Aplicaciones	.21
		1.2.2.2	Impactos negativos	. 22
		1.2.3.	Nanomateriales	. 23
		1.2.3.1.	Definición	. 23
		1.2.3.2.	Factores que influyen en las propiedades de las nanopartículas	. 23
		1.2.4.	Tipos de nano-materiales	. 26
		1.2.4.1.	Nanomateriales según su morfología, composición y uniformidad	. 26
		1.2.4.2.	Nanomateriales según su dimensión	. 27
		1.2.5.	Técnicas de síntesis de nanomateriales	. 28
	1.3.	Partíc	ulas de carbono	. 30
	1.4.	Punto	s cuánticos de carbono	. 31
		1.4.1.	Concepto	. 31
		1.4.2.	Breve historia	. 32
		1.4.3.	Propiedades de los CQDs	. 32
		1.4.4.	Factores que intervienen en las propiedades de los CQDs	. 33
		1.4.4.1.	Estado superficial	. 33
		1.4.4.2.	Confinamiento cuántico	. 35
		1.4.4.3.	Fluorescencia molecular	. 36

	1.4.5.	Aplicaciones de los CQDs	. 37
	1.4.5.1.	Detección de cationes y aniones	. 37
	1.4.5.2.	Detección de células y bacterias	. 38
	1.4.5.3.	Detección de huella dactilar	. 39
	1.4.6.	Métodos de síntesis convencionales de CQDs	. 40
	1.4.7.	Métodos de síntesis verde	. 40
	1.4.7.1.	Enfoque sustentable	. 41
	1.4.7.2.	Método de síntesis hidrotermal	. 42
1.5.	Gener	alidades de la planta coriaria thymifolia (Shanshi)	. 45
	1.5.1.	Aplicaciones del fruto de shanshi	. 46
	1.5.2.	Interés del fruto de shanshi	. 46
1.6.	Estudi	ios relacionados	. 47
1.7.	Técnic	cas de caracterización de nano-partículas	. 50
	1.7.1.	Microbalanza de Cristal de Cuarzo (QCM)	. 50
	1.7.2.	Espectroscopia	. 51
	1.7.2.1.	Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-vis)	. 53
	1.7.2.2.	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	. 56
	1.7.2.3.	Espectroscopia de Fluorescencia	. 58
	1.7.3.	Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	. 59
2.	METOD	OLOGÍA	. 62
2.1.	Materi	ales y Equipos	. 62
	2.1.1.	Materiales	. 62
	2.1.2.	Equipos	. 62
2.2.	React	or hidrotermal – autoclave de acero inoxidable con cápsula de teflón .	. 63
	2.2.1.	Benchmarking	. 63
	2.2.2.	Diseño del reactor hidrotermal	. 64
	2.2.2.1.	Parámetros de diseño	. 64
	2.2.2.2.	Selección de materiales	. 64
	2.2.2.3.	Cálculos de diseño	. 64

	2.2.2.4.	Diseño en Solidworks	64
	2.2.2.5.	Plano conjunto y planos de taller	66
	2.2.2.6.	Construcción	66
2.3.	Prepa	ración del fruto de la planta coriaria thymifolia	66
	2.3.1.	Recolección del fruto	66
	2.3.2.	Liofilización y pulverización del fruto	67
	2.3.2.1.	Proceso de liofilización	67
	2.3.2.2.	Proceso de pulverizado del material	68
2.4.	Diseñ	o experimental	69
	2.4.1.	Pre-experimento	69
	2.4.2.	Diseño factorial de múltiples niveles	70
2.5.	Síntes	sis de partículas de carbono (CQDs)	71
	2.5.1.	Preparación de la solución	72
	2.5.2.	Disolución asistida por ultrasonido	72
	2.5.3.	Centrifugado de la solución	73
	2.5.4.	Proceso Hidrotérmico	73
	2.5.5.	Centrifugado posterior al proceso hidrotermal	74
2.6.	Carac	terización de las partículas de carbono (CQDs)	75
	2.6.1.	Microbalanza de Cristal de Cuarzo (CQM)	75
	2.6.2.	Espectrometría UV-vis	76
	2.6.3.	Espectroscopía de Fluorescencia	77
	2.6.4.	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	77
	2.6.5.	Microscopía de Fuerza Atómica AFM	79
3.	RESUL	TADOS Y DISCUSIÓN	80
3.1.	Muest	ras de CQDs obtenidas al aplicar el proceso hidrotermal	80
3.2.	Carac	terización de las partículas de carbono	81
	3.2.1.	Microbalanza de Cristal de Cuarzo - QCM	81
	3.2.2.	Espectrofotometría de fluorescencia	82
	3.2.3.	Espectroscopía Ultravioleta Visible	85

	3.2.4.	Espectroscopia de Infrarrojos por Transformada de Four	ier88
3.3.	Tama	año de partícula de los CQDs obtenidos	91
4.	CONCL	LUSIONES Y RECOMENDACIONES	94
4.1.	Concl	lusiones	94
4.2.	Recor	mendaciones	96
Refe	erencias	Bibliográficas	97
ANEX	OS		108
ANE	EXO I. Ar	nálisis Mediante Microbalanza de Cristal de Cuarzo (QCM) 108
	ANEXC	DI.1. Ejemplo de cálculo de la concentración	108
	ANEXC concent	D I.2. Datos obtenidos mediante QCM y cálculos tración de cada experimento	respectivos de 110
ANE	EXO II. D	Diseño de un reactor hidrotermal – autoclave	115
	ANEXC reactor	D II.1. Fichas técnicas de los materiales para el diseño y c autoclave	onstrucción del 115
	ANEXC inoxidal	DII.2. Cálculos realizados para el diseño de un reactor auto ble con cápsula de teflón	oclave de acero 117
	ANEXC inoxidal	D II.3. Planos (conjunto y de taller) del reactor autoc ble con cápsula de teflón	lave de acero 128

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Acontecimientos en la Historia de la Nanotecnología21
Figura 1.2 Diagrama de áreas de aplicación de la nanotecnología22
Figura 1.3 Gráfica de porcentaje de átomos en la superficie vs. el tamaño de partícula.
Figura 1.4 Incremento del área superficial relativa en función de la disminución del
tamaño24
Figura 1.5 Efectos de confinamiento cuántico en nanopartículas26
Figura 1.6 Esquema de clasificación de los nanomateriales27
Figura 1.7 Orden cronológico de descubrimiento de nanopartículas de carbono 30
Figura 1.8 Fluorescencia de CQDs según su grado de oxidación superficial
Figura 1.9 CQDs dopados con diferentes grupos funcionales, fotoluminiscencia variable.
Figura 1.10 a) Imágenes de CQDs iluminadas bajo Luz blanca (izquierda), luz
ultravioleta (derecha). b) Espectros de PL de CQDs. c) Relación entre el tamaño y la PL.
Figura 1.11 Variación de la fluorescencia. Fluoróforos (impurezas moleculares) que se
adjuntan a los CDs
Figura 1.12 Imágenes de fluorescencia en vivo de un ratón, luego de 24 h de la
inyección intravenosa de CQDs obtenidos a partir de paja de trigo
Figura 1.13 a) Proceso de elaboración de microgeles que encapsulan bacterias/células
y CQDs. Esquema que representa el aumento de fluorescencia a causa de la
disminución de pH
Figura 1.14 Imágenes de huellas dactilares captadas con microscopía de fluorescencia
utilizando nanopolvo de silice y CQDs, empleando ondas de excitación violeta, azul,
verde
Figura 1.15 Detección de huella dactilar mediante rociado de CDs
Figura 1.16 Síntesis de CDs usando CPC como fuente de carbono en presencia de
NaOH a temperatura ambiente41
Figura 1.17 Reacciones que ocurren durante diferentes tecnologías de conversión
hidrotermal, en relación a la curva de presión de vapor del agua
Figura 1.18 Autoclave de acero inoxidable con cápsula de teflón
Figura 1.19 Etapas de las síntesis de CQDs mediante el método hidrotérmico45
Figura 1.20 Distribución geográfica de la especie Coriaria Thymifolia en América46
Figura 1.21 Fruto de shanshi47
Figura 1.22 Frutos azul - morados, que contienen antocianinas

Figura 1.23 Síntesis de CQDs utilizando como material precursor arándanos y su
aplicación en detección de Fe3+48
Figura 1.24 Síntesis de CQDs a partir de un extracto de cebolla
Figura 1.25 Síntesis de CQDs a partir de perilla morada empelando el método
hidrotermal50
Figura 1.26 Regiones del espectro electromagnético52
Figura 1.27 Esquema de funcionamiento de un espectrofotómetro UV-Vis53
Figura 1.28 Niveles energéticos y tipos de transiciones electrónicas54
Figura 1.29 Curva de absorbancia obtenida del análisis de CQDs a partir de desechos
de cáscara de banana
Figura 1.30 Ilustración de interacción vibracional57
Figura 1.31 Espectro FTIR de la caracterización de CQDs a partir de jugo de banana.
Figura 1.32 Proceso de absorción y emisión de un fotón de luz en una molécula59
Figura 1.33 Esquema general de funcionamiento de un AFM60
Figura 1.34 Micrografía de un polímero empleando el modo Tapping. a) Imagen de
morfología. b) Imagen de fase61
Figura 2.1 Vista 3D del reactor autoclave ensamblado
Figura 2.2 Autoclave construido y sus respectivos elementos
Figura 2.3 Hábitat natural de la planta coriaria thymifolia en Imbabura
Figura 2.4 Recolección del fruto de shanshi67
Figura 2.5 Proceso de Liofilización: Diagrama Presión vs. Temperatura del agua68
Figura 2.6 Proceso de Liofilización y material posterior a la liofilización68
Figura 2.7 a) Ubicación del material en el mortero, b) Proceso de pulverización 68
Figura 2.8 a) Muestras obtenidas b) Fluorescencia observada en las muestras 69
Figura 2.9 Proceso de síntesis hidrotermal utilizando como precursor el fruto de shanshi
pulverizado71
Figura 2.10 Preparación de la solución a ser utilizada en la síntesis hidrotermal72
Figura 2.11 Disolución asistida por Ultrasonido
Figura 2.12 Centrifugado de la solución73
Figura 2.13 Extracción de la parte líquida (sobrenadante) de la mezcla
Figura 2.14 Ubicación del reactor autoclave en el horno74
Figura 2.15 Solución resultante: Síntesis 180°C - 8h74
Figura 2.16 a) Ubicación de la muestra resultante en tubos de ensayo con tapa. b)
Ubicación de tubos de ensayo en la centrifugadora. c) Extracción del sobrenadante,
síntesis: 180°C - 8h

Figura 3.1 Muestras obtenidas aplicando los parámetros de síntesis especificados en el diseños experimental......80 Figura 3.2 Variación de la concentración en función del tiempo y la temperatura de síntesis......81 Figura 3.3 Influencia del tiempo y temperatura de síntesis en la concentración de Figura 3.4 Desplazamiento de longitud de onda de máxima emisión e incremento de concentración según los parámetros de síntesis t y T......83 Figura 3.5 Espectro de absorbancia UV-Vis obtenido de la muestra de shanshi....... 85 Figura 3.6 Espectros de absorbancia obtenidos mediante espectrometría UV-Vis. 86 Figura 3.7 Espectros de transmitancia obtenidos mediante FTIR, relación entre picos Figura 3.8 Micrografías obtenidas mediante AFM, CQDs correspondientes al E9: 180°C Figura 3.9 Distribución de tamaño de partícula mediante AFM. E9: 180°C - 16h......92 Figura 3.10 a) Espectro de reflectancia, b) Espectro de fluorescencia, correspondientes

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Clasificación de los nanomateriales considerando dimensiones sobre lo	s 100
nm	28
Tabla 1.2 Técnicas de síntesis de nanopartículas	29
Tabla 1.3 Clasificación de los Carbon Dots (CDs).	31
Tabla 1.4 Longitud de onda de absorción y enlaces atómicos característicos de	cada
tipo de transición electrónica	55

Tabla 2.1 Equipos e instrumentos utilizados en el desarrollo de la investigación62
Tabla 2.2 Elementos y parámetros de funcionamiento de un autoclave hidrotermal
disponible en el mercado63
Tabla 2.3 Parámetros de diseño64
Tabla 2.4 Vista 3D de los elementos del autoclave. 65
Tabla 2.5 Factores utilizados en el pre-experimento de obtención de CQDs utilizando
como precursor el fruto de shanshi69
Tabla 2.6 Factores y niveles utilizados en el diseño experimental
Tabla 2.7 Experimentos a realizar, combinaciones posibles de 2 factores en 3 niveles.

Tabla 3.1 Imágenes de la fluorescencia obtenida en las muestras al iluminarlas con luz				
UV de longitud de onda 410 nm81				
Tabla 3.2 Longitudes de onda de excitación y emisión máxima correspondientes a cada				
experimento				
Tabla 3.3 Bandas de absorbancia obtenidas, muestra de shanshi sin síntesis				
hidrotermal				
Tabla 3.4 Bandas de absorbancia obtenidas, síntesis realizadas a 100°C, 140°C, 180°C.				
Tabla 3.5 Picos obtenidos en el espectro FTIR, muestra de shanshi sin síntesis				
hidrotermal90				
Tabla 3.6 Posición de picos de transmitancia obtenidos de los espectros FTIR, síntesis				
realizadas a 100°C, 140°C, 180°C90				
Tabla 3.7 Datos estadísticos de la distribución de tamaño de partículas. E9: 180°C - 16h.				

Tabla I.3 Frecuencias y cálculos de concentración del E2: (140°C – 4h) 110
Tabla I.4 Frecuencias y cálculos de concentración del E3: (180°C - 4h)111
Tabla I.5 Frecuencias y cálculos de concentración del E4: (100°C - 8h)111
Tabla I.6 Frecuencias y cálculos de concentración del E5: (140°C - 8h)112
Tabla I.7 Frecuencias y cálculos de concentración del E6: (180°C - 8h)112
Tabla I.8 Frecuencias y cálculos de concentración del E7: (100°C - 16h) 113
Tabla I.9 Frecuencias y cálculos de concentración del E8: (140°C - 16h) 113
Tabla I.10 Frecuencias y cálculos de concentración del E9: (180°C - 16h)114

Tabla II.1 Ficha técnica del Teflón – POLITETRAFLUORETILENO (PTFE)	115
Tabla II.2 Ficha técnica del acero inoxidable	116
Tabla II.3 Parámetros de diseño	117
Tabla II.4 Materiales seleccionados para el diseño y construcción	117
Tabla II.5 Factor corrección dependiendo del método de atadura tapa	122
Tabla II.6 Valores de margen de corrosión para equipos a presión	124

RESUMEN

En el presente estudio se realiza la síntesis y caracterización de partículas de carbono, también conocidas como Puntos Cuánticos de Carbono (CQDs, por sus siglas en inglés), obtenidos mediante la síntesis hidrotermal, la cual es considerada una sencilla tecnología de conversión de biomasa y un método amigable con el medio ambiente. Para ello se utiliza como fuente de carbono el fruto de la planta coriaria thymifolia comúnmente conocida como shanshi. La síntesis se realiza variando los parámetros de temperatura (T) y tiempo (t) de proceso. Así se obtienen muestras de partículas con diferentes características. La Microbalanza de Cristal de Cuarzo (QCM, por sus siglas en inglés) evidencia la variación de la concentración de CQDs en función de T y t de síntesis. También se observa que las partículas emiten fluorescencia de color verde azulado al ser iluminadas con luz ultravioleta de 410 nm de longitud de onda. Sin embargo, el análisis de fluorescencia indica la versatilidad de emisión en función de la longitud de onda de excitación. Además, en referencia al color de emisión de fluorescencia observado, estudios relacionados indican que el tamaño de partícula es aproximadamente 3 nm, con una distribución en el rango de 1,5 a 4,5 nm. Los espectros de absorbancia obtenidos mediante espectroscopía Ultravioleta (UV-Vis) revelan transiciones electrónicas $\pi \to \pi^*$ de enlaces C=C y $\eta \to \pi^*$ de enlaces C=O propias de los CQDs y los espectros conseguidos mediante espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés) indican la presencia de grupos funcionales característicos de este tipo de partículas tales como OH, C-H, C=O, C=C, N=O, C-O-C, C-O. La presencia de estos grupos sugiere las características de biocompatibilidad y solubilidad de las partículas, las cuales, junto a la significativa y variable intensidad de fluorescencia, podrían tener potenciales aplicaciones en el área de detección molecular y bacteriana, detección de aniones y cationes, detección de células cancerígenas o aplicaciones forenses.

Palabras clave: carbono, propiedades ópticas, fluorescencia, concentración, grupos funcionales, transición electrónica.

ABSTRACT

In the following research, the synthesis and characterization of carbon particles, also known as Carbon Quantum Dots (CQDs), obtained through hydrothermal synthesis, which is considered to be a simple conversion technology of biomass and an eco-friendly method, is carried out. To achieve this, the fruit of the coriaria thymifolia plant known as shanshi is used as a carbon source. The synthesis is made by varying the temperature (T) and time (t) parameters of the process. Thus, samples of particles with different characteristics are obtained. The Quartz Crystal Microbalance (QCM) shows the variation of the concentration as a function of T and t of synthesis. Also, it is shown that the particles emit a teal-coloured fluorescence when casted UV light of 410 nm on them. However, the analysis of fluorescence indicates the versatility of the emission as a function of excitation wavelength. Furthermore, in reference to the observed fluorescence emission color, related studies indicate that the particle size is approximately 3 nm, with a distribution in the range of 1,5 to 4,5 nm. The absorbance spectra, obtained by Ultraviolet Visible Spectroscopy (UV-Vis), reveal electronic transitions $\pi \to \pi^*$ of C=C bonds and $\pi \to \pi^*$ of C=O bonds typical of CQDs and the infrared spectra, obtained by Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR), indicate the existence of functional groups, characteristic of this kind of particles, such as OH, C-H, C=O, C=C, N=O, C-O-C, C-O. The presence of this groups suggests that the characteristics of biocompatibility and solubility of the particles, which, together with the significant and variable intensity of fluorescence, could have potential applications in the area of molecular and bacterial detection, anions and cations detection, cancer cells detection, or forensic applications.

Keywords: carbon, optic properties, fluorescence, concentration, functional groups, electronic transition.

ESTUDIO DE PARTÍCULAS DE CARBONO OBTENIDAS MEDIANTE EL MÉTODO HIDROTÉRMICO

INTRODUCCIÓN

La nanotecnología abarca diversas áreas de estudios multidisciplinarios, encaminadas a diferentes sectores de aplicación. Los enfoques de investigación son variados y todos incluyen el desarrollo de nuevos materiales con mejores propiedades que los materiales convencionales. Los problemas relacionados con la contaminación ambiental y la eficiencia energética, impulsan al desarrollo de metodologías que utilicen fuentes orgánicas y biodegradables; una de ellas es la síntesis de Puntos Cuánticos de Carbono (CQDs) utilizando fuentes de carbono como frutas, plantas y desechos.[1] Estos materiales han demostrado tener excelentes propiedades de biocompatibilidad, baja citotoxicidad, características de fluorescencia y versatilidad de síntesis, por ello, investigar nuevas fuentes de carbono de origen orgánico es de gran relevancia, [2] más aun cuando nuestro país, Ecuador, es biodiverso y conserva una gran variedad de especies animales y vegetales de las cuales no se han realizado estudios ni aplicaciones, como es el caso de planta Coriaria Thymifolia, conocida como shanshi. [3]

Pregunta de Investigación

¿El método de síntesis hidrotermal permite sintetizar partículas de carbono (Puntos Cuánticos de Carbono – CQDs) utilizando como material precursor el fruto de la planta coriaria thymifolia comúnmente conocida como shanshi?

Objetivo general

Estudiar partículas de carbono obtenidas mediante el método hidrotérmico.

Objetivos específicos

- **a.** Recopilar información del estado de arte acerca de la síntesis y estudio de partículas de carbono.
- **b.** Preparar la materia prima para la obtención de partículas de carbono.
- c. Construir un reactor autoclave de acero inoxidable con cápsula de teflón.
- d. Obtener partículas de carbono mediante el proceso de síntesis hidrotérmico.
- e. Determinar las características de las partículas de carbono mediante diferentes técnicas de caracterización.

Hipótesis o Alcance (de ser el caso)

No aplica.

1. MARCO TEÓRICO

1.1. Identificación del problema.

La nanotecnología se desarrolla y mejora continuamente, sin embargo, el gran uso de los nanomateriales en la industria alerta su posible desecho y liberación al ecosistema, lo cual conlleva futuros problemas del medio ambiente, la salud y el bienestar de los seres vivos. [4] Los métodos de síntesis convencionales son de alto consumo energético y requieren el uso de reactivos químicos que pueden ser tóxicos y costosos; por ello, las complicaciones relacionadas con el uso de energía y el enfoque al cuidado medio ambiental impulsan al desarrollo de nuevas técnicas y materiales para reducir la contaminación y minimizar costos de producción. [1] Actualmente los esfuerzos se enfocan en desarrollar métodos eco-amigables para sintetizar CQDs, estos son conocidos como métodos de síntesis verde e involucran dos aspectos importantes, primero la sustitución de precursores por biomasa y segundo la reducción del uso de energía externa.[5]

El uso de recursos naturales para la síntesis de puntos de carbono es rentable y ecológico, la naturaleza está llena de diversos productos, plantas, frutos, etc, que constituyen una fuente natural de carbono. [2] Ecuador es un país biodiverso, esto se debe a la ubicación geográfica y la variedad de climas en sus diferentes regiones, factores que han favorecido a la diversidad de especies tanto animales como vegetales. [6]

Como se menciona, las especies vegetales son fuentes naturales de carbono, por ello es importante estudiar las especies presentes en el territorio ecuatoriano, como es el caso de la planta coriaria thymifolia, para encontrar sus potenciales usos en el desarrollo de la industria actual, pues son escasos los estudios e investigaciones de los mismos, más aún para el desarrollo de nanomateriales y síntesis de puntos de carbono.[3]

1.2. Nanotecnología

La nanotecnología ha revolucionado y generado cambios en la ciencia durante los últimos años debido a las habilidades y conocimientos de preparar, medir, cambiar propiedades y tratar la materia a escala nanométrica (1 a 100 nm). En la actualidad, la investigación en el área de materiales nano-estructurados es un amplio campo de estudio. [4] La nanotecnología es definida de manera simple como "Ingeniería con precisión atómica," [7] es el diseño, caracterización y aplicación de la materia a escala nanométrica variando sus propiedades, forma y tamaño. [8]. Se refiere a la tecnología implementada a nano-escala y sus aplicaciones en la realidad; la importancia radica en que los materiales pueden adquirir diferentes y mejores propiedades respecto a las que tienen a nivel macroscópico pues, cuando el tamaño de las partículas es menor a 100 nm ocurren cambios significativos, por ello, es fascinante pensar en las aplicaciones industriales que se obtienen trabajando a esta pequeña magnitud, en la cual pueden potenciarse química y físicamente las propiedades de los materiales. [8],[9]

La nanotecnología es un campo de estudio multidisciplinario que incluye química, medicina, biología, ingeniería, física, etc. [8] El descubrimiento, el desarrollo de nuevos procesos de síntesis y también el avance tecnológico, posibilitan estudiar y analizar nuevas técnicas experimentales y teóricas para la creación de nanomateriales con variadas propiedades, esto posibilita nuevos caminos para la ciencia y la tecnología, lo cual conlleva grandes beneficios para la humanidad, sin dejar de lado los posibles impactos negativos. [7]

1.2.1. Historia de la nanotecnología

La nanotecnología es una tecnología que, permite no sólo crear nanomateriales, sino también influir en sus características y propiedades con el fin de utilizarlos en determinadas aplicaciones. No es posible establecer una fecha específica para determinar el origen de la nanotecnología, pues en el pasado los investigadores la usaban sin saberlo. La conferencia llamada "There is Plenty of Room at the Bottom", traducida en español como "Hay mucho espacio ahí abajo", es mundialmente conocida como el origen de la nanotecnología, esta conferencia fue impartida en la reunión de la American Physical Society en 1959 por Richard Feynman, Físico norteamericano y docente del Instituto Tecnológico de California, en dicha conferencia se presentó por primera vez la posibilidad de una revolución tecnológica y científica, basada en la transformación y control de la materia a nivel atómico. Este hecho constituye la semilla e impulso de lo que años más tarde se llamó nanotecnología. [10]

El término "nanotecnología" fue introducido en el mundo científico en el año 1974 por Norio Taniguchi en la Conferencia Internacional de Producción Industrial para describir los procesos que ocurren a nivel nanométrico. Posteriormente, las ideas dadas por Feynman fueron desarrolladas por E. Drexler en el libro "Engines of creation: The Coming Era of Nanotechnology" publicado en el año 1986. [10], [11] El auge de la nanotecnología empezó en la década de 1980, época en la que varios descubrimientos e invenciones tuvieron lugar y contribuyeron a su desarrollo. Desde entonces, se ha llevado a cabo diversas investigaciones y publicaciones sobre temas nanotecnológicos y sus aplicaciones prácticas, además son más las organizaciones y gobiernos de países que se interesan e involucran en la nanotecnología, brindando el soporte y financiamiento para el continuo progreso de esta ciencia. [11]

En EEUU en el año 1991 comenzó a operar el primer programa nanotecnológico del 'National Scientific Fund' y en el año 2001, la Iniciativa Nacional de Nanotecnología NNI, fue aprobada; con esta se definió la estrategia de interacción entre los departamentos federales del país para priorizar el desarrollo de la nanotecnología, haciendo énfasis en que debe transformarse en una base para la economía, desarrollo y seguridad de las naciones durante la primera mitad del siglo XXI; con este preámbulo, el presidente en ese entonces, destinó 500 millones de dólares para la NNI, lo cual permitiría crear nuevos materiales y lograr resultados sorprendentes. De igual forma en el año 2000 en Japón, se prestó atención y apoyo al desarrollo de la nanotecnología, la Asociación Económica Japonesa organizó un departamento para nanotecnología auspiciado por el Comité Industrial y Técnico. Luego, en el año 2001 fue elaborado el Plan Macro de Investigación en Nanotecnología, el cual tenía como fin direccionar la investigación nanotecnológica a tecnologías de la información, biotecnología, energía, ambiente y ciencia de materiales e impulsar los resultados a aplicaciones industriales, con el afán de convertirse en la futura revolución de materiales. [10], [11]

Uno de los eventos más influyentes y determinantes en el avance de esta ciencia tuvo lugar en 1981, año en el que los científicos suizos, Gerd Binning y Heinrich Rohrer crearon el Microscopio de Efecto Túnel de Barrido "Scanning Tunneling Microscope (STM)" mientras trabajaban en "IBM Zurich Research Laboratories" en Suiza. Esta invención los hizo meritorios del Premio Nobel de Física en 1986. [12] Posteriormente la invención del Microscopio de Fuerza Atómica en el año 1986 junto con el científico alemán Ernest Ruska. Estos instrumentos han sido de gran importancia para el avance de la nanotecnología, para visualizar y caracterizar muestras a escala nanométrica. [13]

En los últimos años ha existido un interés progresivo en la educación en nanociencia y nanotecnología. El primer programa de doctorado en nanotecnología fue ofertado por el programa de Ingeniería en la Universidad de Toronto en el año 2000; actualmente, la nanotecnología es una rama de estudio superior en diferentes instituciones educativas a nivel mundial. [14] La nanotecnología ofrece enormes posibilidades para la ciencia y la industria contemporáneas, ha crecido potencialmente en las últimas dos décadas y se estima que su presupuesto será mayor a 125 mil millones de dólares luego del año 2025, lo cual proyecta el informe 'Global Nanotechnology Market' de Research and Markets. [15] La Figura 1.1 detalla el orden cronológico de los acontecimientos relevantes en la historia de la nanotecnología, desde su origen hasta la actualidad.



Figura 1.1 Acontecimientos en la Historia de la Nanotecnología. (Fuente: Elaboración propia, [16])

1.2.2. Aplicaciones e impactos negativos de la nanotecnología

Las aplicaciones de la nanotecnología incluyen variedad de sectores, entre los más frecuentes: electrónica, energía, seguridad, biomedicina, medio ambiente, alimentación, textil. A futuro, la nanotecnología tendrá un gran crecimiento gracias al avance tecnológico, la mayor inversión pública y privada, y la demanda de materiales con mejores características para dispositivos más pequeños. Sin embargo, cabe señalar que el impacto ambiental, sanitario y de seguridad, conciben gran preocupación y serán un obstáculo para el desarrollo de esta ciencia. [7], [15]

1.2.2.1 Aplicaciones

Las áreas de aplicación actuales de la nanotecnología se resumen en la Figura 1.2.



Figura 1.2 Diagrama de áreas de aplicación de la nanotecnología. (Fuente: Elaboración propia, [17])

1.2.2.2 Impactos negativos

Son diversos los efectos secundarios de la nanotecnología y aún desconocidos en su mayoría. Sin embargo, a simples rasgos los posibles impactos de la nanotecnología pueden ser a causa de:

- Propiedades toxicológicas y amenaza del entorno: al trabajar la materia a escala nanométrica se pueden obtener propiedades tóxicas desconocidas, lo cual puede causar efectos negativos y alterar el medio ambiente, afectar a la flora, fauna y a la salud del ser humano.
- Impacto en el sector laboral: al cambiar los procesos de producción, variar la demanda de materiales y el requerimiento tecnológico, es posible destruir plazas de trabajo para establecer otras.
- Alteración de la seguridad: el desarrollo de la nanotecnología podría facilitar el espionaje, el terrorismo y afectar a la seguridad ciudadana a causa de la creación de armas inteligentes. [15], [18]

1.2.3. Nanomateriales

1.2.3.1. Definición

Diferentes instituciones comprometidas con el desarrollo de la nanotecnología en varios países han manifestado la definición sobre que es un nanomaterial, sin embargo, aún no existe un consenso y en la actualidad el tema de tener una definición estandarizada es debatido. [19] Las diferentes definiciones concuerdan en que los nanomateriales son materiales cuyas partículas constituyentes tienen una o más dimensiones en tamaño nanométrico, es decir, con un rango de tamaño de 1 a 100 nm. [20]

International Standarization Organization (ISO) define un nanomaterial como un material con cualquier dimensión externa en escala nano o que tiene una estructura interna o superficial en la escala nano. [19]

El Comité Científico de la Unión Europea sobre Riesgos Sanitarios Emergentes y Recientemente Identificados (SCENIHR) define un nanomaterial como, cualquier material natural, incidental o manufacturado que se compone de partes funcionales diferenciadas individuales, como aglomerado o agregado, donde el 50% o más de las partículas en la distribución de tamaño está en el rango de 1 a 100 nm. [21] En casos específicos de salud, seguridad y funcionalidad el umbral puede ser reemplazado entre 1 a 50%. [22]

1.2.3.2. Factores que influyen en las propiedades de las nanopartículas

Las nanopartículas de un determinado material tienen diferentes propiedades físicas, ópticas, magnéticas, químicas y mecánicas; dos factores principales que contribuyen a ello son los efectos superficiales y los efectos cuánticos.[22] Estas propiedades son diferentes a las del mismo material en tamaño volumétrico; los factores que causan esta variación de propiedades se describen a continuación:

Tamaño

El tamaño de partícula influye de manera significativa en las propiedades de las nanopartículas. Al reducir el tamaño de partícula a tamaño nanométrico se observan dos efectos principalmente, el incremento significativo de su área superficial relativa y el incremento de número de átomos en su superficie. En la Figura 1.3 se representa la variación en el porcentaje de átomos superficiales y átomos internos (volumétricos), en relación al tamaño de partícula.



Figura 1.3 Gráfica de porcentaje de átomos en la superficie vs. el tamaño de partícula. (Fuente: [22])

Debido a la presencia de mayor cantidad de átomos en la superficie, incrementa la reactividad química, aumenta la energía libre y la tendencia a combinarse, las partículas se vuelven metaestables o inestables. [23] Sin embargo, al disminuir el tamaño de partícula se incrementa las fuerzas de Van der Waals, con ello las partículas tienen un comportamiento de atracción y aglomeración entre sí, lo cual disminuye su reactividad química. [22] Para impedir ese efecto no favorable y evitar que se aglomeren las partículas es necesario estabilizar la superficie. [23]

Mayor área superficial relativa

La relación área superficial / volumen, aumenta a menor tamaño de partícula. Como se aprecia en la Figura 1.4, el área superficial relativa incrementa cuando el tamaño de partícula disminuye. En partículas con un diámetro menor a 100 nm, su área superficial será mucho mayor. [23] Por lo tanto, tiene mayor área de interacción con otros átomos o moléculas, para repelerse a causa de la interacción entre nubes electrónicas y atraerse debido a puentes de hidrógeno, interacciones de Van der Waals, interacciones electrostáticas, entre otras. Esto permite alterar y mejorar las propiedades de otros materiales, proporcionándoles funcionalidad superior. [24]



Figura 1.4 Incremento del área superficial relativa en función de la disminución del tamaño. (Fuente: [23])

El área superficial relativa característica de las nanopartículas es responsable de la variación de propiedades como:

- Propiedades físicas: reducción de puntos de fusión y de ebullición, los átomos de la superficie requieren menor energía para moverse pues existen menos átomos en el interior de la nanopartícula, se requiere menor energía para contrarrestar a las fuerzas de atracción intermoleculares. [25]
- Propiedades mecánicas: variación de la dureza, ductilidad, rigidez, resistencia a la tracción, durabilidad, adherencia.[26] Por ejemplo, un metal en escala macroscópica puede ser dúctil debido al movimiento de dislocaciones que lo conforman al ser un material policristalino, sin embargo, ese mismo material sería muy duro en escala nanométrica pues se requeriría una mayor tensión para mover sus dislocaciones. [25]
- Propiedades térmicas y eléctricas: dependen del área superficial, la concentración en masa y la fracción en volumen; tienen una mayor área superficial y por lo tanto la transferencia de calor ocurre directamente sobre la superficie y de forma más rápida. [26]

Efectos de confinamiento cuántico

Los efectos de tamaño cuántico o efectos cuánticos se deben al confinamiento de electrones en un tamaño muy pequeño, nanopartícula o punto cuántico el cual se manifiesta en un espectro de energía y resulta en efectos magnéticos y espectroscópicos; debido a ello las nanopartículas pueden mostrar fenómenos cuyo comportamiento debe describirse mediante la mecánica cuántica, conjuntamente con conocimientos de física y química del estado sólido de la materia. [22]

Propiedades magnéticas: súper magnetismo, son afectadas por el tamaño de partícula, la composición de la nanoestructura y los métodos de síntesis. Se exhibe un mejor rendimiento de propiedades magnéticas en tamaños de partícula menores a 35 nm. [25], [26]

Propiedades ópticas: Los principales factores que afectan las propiedades ópticas de las nanopartículas son el tamaño de partícula, la forma, sus características superficiales y modificación superficial. [1] Las propiedades ópticas varían en los nanomateriales, pues la disminución de tamaño causa un fenómeno de confinamiento cuántico en el que la energía de transición entre bandas de valencia es sensible al tamaño del nanocristal;

por ello son capaces de emitir luz, pero generalmente a una longitud de onda diferente a la de excitación. [25]

Como se observa en la Figura 1.5, las partículas con diferente tamaño y morfología tienen diferentes comportamientos de absorción y emisión de fluorescencia. Algunos estudios demuestran que, al aumentar el tamaño el pico de absorción disminuye y el color de emisión tiende a desplazarse hacia el rojo. Este comportamiento provoca también el incremento del rendimiento cuántico, el cual generalmente se expresa como un porcentaje (%) y corresponde a la relación entre el número de fotones emitidos y el número de fotones absorbidos. [26]



Figura 1.5 Efectos de confinamiento cuántico en nanopartículas. (Fuente: [1])

1.2.4. Tipos de nano-materiales

Los nanomateriales se clasifican según su dimensión, morfología, composición y uniformidad. La Figura 1.6 detalla de manera resumida la clasificación de los nanomateriales considerando los criterios de morfología, composición, uniformidad y dimensiones.

1.2.4.1. Nanomateriales según su morfología, composición y uniformidad

A breves rasgos, los nanomateriales se clasifican según su morfología a partir de su esfericidad, planicidad y radio de aspecto. [22]

Al considerar la naturaleza química de los nanomateriales (pureza), estos pueden clasificarse en orgánicos (basados en polímeros), inorgánicos (basados en metales nobles) e híbridos. En general los nanomateriales inorgánicos poseen propiedades

ópticas, mecánicas, magnéticas y de conductividad superiores; no obstante, los nanomateriales orgánicos tienen mejor degradación, menos citotoxicidad y mayor biocompatibilidad. [25]

Según su composición pueden ser materiales simples y materiales compuestos, [22] y dependiendo de su uniformidad pueden ser homogéneos o no homogéneos; y, dispersos o aglomerados. [26]



Figura 1.6 Esquema de clasificación de los nanomateriales. (Fuente: Elaboración propia, [22])

1.2.4.2. Nanomateriales según su dimensión

Los nanomateriales se clasifican considerando sus dimensiones sobre los 100 nm de la siguiente manera:

- 0D cero dimensiones \rightarrow estructuras constituidas por pocos átomos.
- 1D una dimensión → estructuras anisotrópicas con una dimensión sobre los 100 nm, ejemplo: nanoalambres.
- 2D dos dimensiones → estructuras con espesor nanométrico pero con superficie superior a 1 mm².
- 3D tres dimensiones → nanomateriales que se pueden ensamblar e integran estructuras policristalinas en 3 dimensiones. [4], [25]

En la Tabla 1.1 se representa gráficamente la clasificación de los nanomateriales según sus dimensiones sobre los 100 nm. En el desarrollo de este proyecto se considerará el tipo de partículas 0D; pues, se busca obtener partículas de carbono (Carbon Quantums Dots) a partir de un precursor orgánico.

CERO DIMENSIONALES (0D)				
Nanopartículas sólidas	Nanopartículas huecas	Clusters (racimos)	(Quantum dots)	
•••	°°			
	UNIDIMENSIONA	LES (1D)		
Nanovarillas, nan	otubos, nanofibras	Nanotubos de ca	arbono (CNTs)	
BIDIMENSIC	DNALES (2D)	TRIDIMENSIONALES (3D)		
Películas delgadas	Películas delgadas Revestimientos simples o en capas		Policristales	

Tabla 1.1 Clasificación de los nanomateriales considerando dimensiones sobre los 100 nm.

(Fuente: Elaboración propia, [22],[26],[23])

1.2.5. Técnicas de síntesis de nanomateriales

Las técnicas de síntesis de nanopartículas son variadas dependiendo del tipo de nanopartícula a producir y del control requerido para obtener propiedades particulares tales como tamaño, forma y composición. Una clasificación ampliamente empleada

considera la escala del material precursor, partiendo de ello existen dos métodos de síntesis de nanopartículas: Bottom-up y Top-down. [25]

- Bottom-up (metodología ascendente): formación de nanoestructuras a partir de átomos y moléculas hasta alcanzar el tamaño de los nanomateriales, [4] es decir, corresponde al ensamble de estructuras nanométricas en base a precursores moleculares con tamaño menor al de los nanomateriales que se busca obtener. [25]
- Top-down (metodología descendente): síntesis de nanopartículas usando como precursores partículas más grandes u otros nanomateriales [4], consiste en reducir el tamaño del material precursor, el cual posee un estructura con escala mayor a la de los nanomateriales que se pretende obtener. [25]

La Tabla 1.2 detalla algunos de los métodos de síntesis de nanopartículas correspondientes a las metodologías ascendente y descendente.

Top - down	Bottom - up				
(metodología descendente)	(metodología ascendente)				
✓ Molienda	Fase Gaseosa	Fase Líquida			
✓ Litografía	-Deposición física de vapor	-Microemulsión			
	-Ablación láser	-Descomposición térmica			
	-Aerosol	-Síntesis Hidrotermal			
	-Deposición química de vapor	-Síntesis solvotermal			
		-Método sol-gel			
		-Foto-química			
		-Sono-química			
		-Reducción por vía química			
	•	-Reducción por vía electro -			
		química			

Tabla 1.2 Técnicas de síntesis de nanopartículas.

(Fuente: Elaboración propia, [26])

✓ El método que se plantea utilizar en la presente investigación corresponde a la síntesis hidrotermal, el cual es un proceso bottom-up obtenido en fase líquida.
 La descripción detallada de este método con enfoque a la obtención de partículas de carbono a partir de un precursor orgánico se describe en el ítem 1.4.7.2.

1.3. Partículas de carbono

Una variedad de nanopartículas de carbono puede ser definida en términos de diferentes criterios: según su dimensión (0D, 1D, 2D, 3D), según formas y configuraciones espaciales de las unidades estructurales de carbón, según su escala de tamaño, según la naturaleza de los enlaces de carbono. Existen diferentes nanoestructuras de carbono con sorprendentes morfologías y propiedades, tales como los nanodiamantes, fullereno, nanotubos de carbono, nanohorns (nanocuernos), nanoconos, grafeno, puntos de carbono fluorescentes (puntos cuánticos de carbono, puntos cuánticos de grafeno). Todas estas estructuras han sido descubiertas en las últimas décadas, la representación del orden cronológico de descubrimiento de las partículas de carbono se detalla en la Figura 1.7. [4]



Figura 1.7 Orden cronológico de descubrimiento de nanopartículas de carbono.

(Fuente: [4])

Los Puntos de Carbono (CD) se describen como nanopartículas de carbono en suspensiones acuosas o de otro líquido. Los CD en su mayoría se constituyen de un núcleo de carbono hibridado sp2 / sp3 con grupos funcionales característicos en la superficie. En la Tabla 1.3 se detalla la clasificación de los CDs, correspondiente a tres tipos: Puntos Cuánticos de Grafeno (GQD), Puntos Cuánticos de Carbono (CQD) y Puntos Poliméricos Carbonizados (CPD). [27]

Tabla 1.3 Clasificación de los Carbon Dois (CDs	<u>s</u>).
Puntos Cuánticos de Grafeno (GQDs):	Se constituyen de grafito monocapa o en múltiples capas de escala nanométrica y grupos funcionales de borde o defectos entre capas. Sus grupos funcionales son anisotrópicos, sus dimensiones laterales son mayores a su altura. Sus propiedades ópticas son características del tamaño de los dominios π -conjugados y las estructuras de borde.
Puntos Cuánticos de Carbono (CQDs):	Poseen típicamente un núcleo esférico conectado con grupos superficiales. Su núcleo posee estructuras de grafito de múltiples capas Las propiedades de emisión fotoluminiscencia de los CQDs dependen del efecto de confinamiento cuántico del tamaño de partícula.
Puntos Poliméricos Carbonizados (CPDs):	Son nanoestructuras híbridas constituidas de núcleos de carbono agregados o entrecruzados y capas de cadenas de polímeros. Las propiedades ópticas de los CPDs dependen de su estado molecular y del entrecruzamiento.

de les Carbon Data (CDa)

(Fuente: Elaboración propia, [27])

1.4. Puntos cuánticos de carbono

1.4.1. Concepto

Los puntos cuánticos de carbono (Carbon Quantum Dots, CQDs) son un tipo de nanopartículas cero dimensionales (0D), con un tamaño generalmente de 3 a 10 nm que presentan características de fluorescencia dependientes de la estructura del núcleo, el estado superficial y la presencia de impurezas. [1], [4] Se los puede definir como nanopartículas confinadas en las tres dimensiones por lo cual presentan propiedades únicas.

Los CQDs son nuevos nanomateriales basados en carbono, el cual constituye un material abundante en la naturaleza y que en general no es tóxico, [28] por lo que para mejorar la biocompatibilidad y disminuir la citotoxicidad propia de los CQDs, actualmente las investigaciones se enfocan en el uso de precursores orgánicos. [29]

1.4.2. Breve historia

Los puntos cuánticos (QDs, por sus siglas en inglés) en años pasados solían sintetizarse únicamente a partir de materiales inorgánicos como metales (cadmio, indio, zinc, telurio), no metales (fósforo y azufre) y metaloides (arsénico, selenio). [27] Estos han sido potencialmente utilizados, hasta que su toxicidad empezó a preocupar en el área científica y fue necesario el desarrollo de una nueva alternativa. [4]

El desarrollo de la nanotecnología permite ampliar las áreas de investigación y aplicación de los materiales, pues ha logrado modificar sus propiedades. Una de las nuevas áreas de investigación son los CQDs. [30]

Los CQDs fueron descubiertos accidentalmente en el año 2004 durante la purificación de nanotubos de carbono de pared simple, experimento que tuvo como resultado secundario nanopartículas fluorescentes cuya estructura eran átomos de carbono. [29],[31] A partir del descubrimiento se ha avanzado con diversos estudios para conocer y explotar las propiedades de estos nanomateriales, existen diversas investigaciones acerca de la síntesis, las propiedades, aplicaciones y métodos de caracterización de estos materiales. [1]

Los primeros materiales precursores de CQDs usados como fuente de carbono fueron algunas de las formas alotrópicas del mismo, como: grafito, grafeno, fullereno, fibras de carbono. En la actualidad la síntesis de CQDs se realiza empleando como precursores materiales que se encuentran en la naturaleza como frutos, extractos de plantas y desechos de alimentos. Cualquier sustancia o biomasa extraída de fuentes orgánicas tiene la posibilidad de ser empleada para obtener CQDs. [1],[29]

Los CQDs han demostrado tener propiedades superiores en comparación a los puntos cuánticos inorgánicos tradicionales, han recibido especial atención a causa de las prometedoras aplicaciones, las cuales se describen en el ítem 1.4.5. y las nuevas tendencias de síntesis que toman un enfoque "verde" colaborando con la perspectiva de cuidado ambiental y la reducción de consumo energético. [1], [5]

1.4.3. Propiedades de los CQDs

Los CQDs en los últimos años han recibido especial atención a razón de sus mejoradas propiedades en relación a fotoluminiscencia, buena solubilidad, baja toxicidad, excelente biocompatibilidad e inercia química. [1]

- Fotoluminiscencia: Es la emisión de luz de ciertos materiales cuando estos son iluminados o irradiados con luz de diferente energía. [32]
- Citotoxicidad: la toxicidad celular abarca los efectos adversos que se derivan de la interacción con estructuras y procesos celulares y que son fundamentales para el funcionamiento y proliferación celular. [33]
- Biocompatibilidad: esta propiedad se describe como la capacidad que tiene un material para generar un comportamiento biológico aceptable durante cierto tiempo y modo de contacto con el cuerpo humano. [34]
- Inercia química: es la propiedad que tienen materiales y elementos para no reaccionar químicamente o su estabilidad química. [35]

La fotoluminiscencia resulta de gran interés pues en estas partículas, variando el tamaño y morfología, se puede obtener luz de emisión de variadas longitudes de onda (colores). [29] Diversos estudios demuestran que los CQDs exhiben emisión de fluorescencia totalmente ajustable en color desde violeta y azul hasta la región cercana a infrarrojo. [1]

Los CQDs presentan inercia química, baja citotoxicidad y por lo tanto una mejor biocompatibilidad, al combinar las propiedades de fotoluminiscencia, estabilidad química, citotoxicidad y biocompatibilidad, se obtiene una amplia gama de posibles aplicaciones en microscopia de fluorescencia, biomedicina y bioimagen. [29]

1.4.4. Factores que intervienen en las propiedades de los CQDs

A pesar de que se han ejecutado diversos estudios de síntesis y caracterización de CQDs, el origen universal de sus propiedades aún es un debate. Los CQDs tienen diferentes estructuras, morfología y tamaño obedeciendo a los precursores utilizados, las técnicas de síntesis empleadas y tratamientos superficiales posteriores, lo cual resulta ser un sistema más complejo de analizar. Sin embargo, los factores que se ha observado que influyen en las propiedades, haciendo especial énfasis en la fotoluminiscencia son: el estado superficial, el confinamiento cuántico y la fluorescencia molecular. [1]

1.4.4.1. Estado superficial

Como se menciona, uno de los factores que interviene significativamente en la fotoluminiscencia de los CQDs es el estado superficial, mismo que a su vez es influenciado por dos factores: el grado oxidación superficial [36] y los grupos funcionales presentes en la superficie. [37]

• Grado de oxidación superficial:

Algunos estudios han demostrado que la emisión de los CQDs está estrechamente relacionada con la presencia de oxígeno en su superficie. A mayor grado de oxidación, mayor es la cantidad de defectos en la superficie y la emisión de las partículas tiende a desplazarse, del color violeta al color rojo. No ocurre lo mismo en los QDs sintetizados a partir de materiales inorgánicos, en donde el color de emisión depende únicamente del tamaño de partícula. [36] En la Figura 1.8, se aprecia la influencia del grado de oxidación superficial en la longitud de onda de emisión de un estudio de CQDs en el cual se utilizaron varios reactivos experimentalmente bajo condiciones hidrotermales con el fin de controlar el estado superficial de las partículas.



Figura 1.8 Fluorescencia de CQDs según su grado de oxidación superficial. (Fuente: [36])

- Grupos funcionales presentes en la superficie:

Diversos investigadores relacionan el estado superficial de las partículas con la presencia de grupos funcionales o grupos moleculares, por ejemplo: C=O, C=N, mismos que han demostrado estar directamente relacionados con la fluorescencia de los CQDs pues variando los grupos funcionales de la superficie es viable alterar la longitud de onda de emisión. [1] En algunos casos se ha demostrado que los grupos funcionales en la superficie intervienen en mayor grado que la oxidación superficial. [37] La Figura 1.9, corresponde a un caso de estudio en el que se sintetizan CQDs mediante el método solvotermal variando los disolventes utilizados para influir intencionalmente en los grupos funcionales en la superficie, obteniendo así fotoluminiscencia variable.

Samples	C (mol%)	O (mol%)	N (mol%)	O/C (mol%)	N/C (mol%)
RCDs	60.88	23.22	15.9	38.1	26.1
OCDs	64.19	21.72	14.09	33.8	22.0
YCDs	66.75	19.87	13.38	29.7	20.0
WCDs	63.79	24.3	11.91	38.1	18.7
CCDs	64.01	24.46	11.53	38.2	18.0
BCDs	68.28	22.32	9.4	32.7	13.8
DCDs	76.69	23.03	0.28	30.0	0.37



Figura 1.9 CQDs dopados con diferentes grupos funcionales, fotoluminiscencia variable. (Fuente: [37])

1.4.4.2. Confinamiento cuántico

El confinamiento cuántico es el confinamiento espacial de pares electrón-hueco (excitones) en una o más dimensiones dentro de un material. Cuando la partícula tiene tamaño nanométrico, el límite del cristal interviene en su distribución de electrones. En general los autores demuestran que, al aumentar el tamaño de partícula, se presenta un comportamiento de emisión hacia el color rojo. [1]

La Figura 1.10 detalla la relación entre el tamaño de partícula y la fotoluminiscencia (PL, por sus siglas en inglés), de CQDs de diferente tamaño, irradiados con luz ultravioleta de longitud de onda de 365 nm. En los espectros de fotoluminiscencia observados, las líneas de color rojo, negro, verde y azul corresponden respectivamente a los espectros de emisión azul, verde, amarillo y rojo. [38]



Figura 1.10 a) Imágenes de CQDs iluminadas bajo Luz blanca (izquierda), luz ultravioleta (derecha). b) Espectros de PL de CQDs. c) Relación entre el tamaño y la PL. (Fuente: [38])

Como se observa en la Figura 1.10 b), existe un desplazamiento de la longitud de onda de emisión de los CQDs en las distintas muestras, cuando el tamaño de partícula aumenta la emisión de fluorescencia tiende a desplazarse en dirección al color rojo. La emisión de color azul indica la presencia de CQDS con un tamaño de partícula menor. Haciendo referencia a la Figura 1.10 c), es posible apreciar que en función del tamaño de partícula varía la energía de la longitud de onda de emisión. Considerando que una menor frecuencia posee mayor longitud de onda y una menor energía (eV), se determina que los CQDs con un menor tamaño emiten luz UV con mayor energía. Al aumentar el tamaño de partícula aumenta la longitud de onda y disminuye la energía de la luz de emisión.

1.4.4.3. Fluorescencia molecular

Las impurezas presentes, que pueden formarse como subproductos durante la síntesis de CQDs, también favorecen a las emisiones de fluorescencia. Estudios demuestran que la emisión bajo ondas de excitación mayores a 480 nm está poco dominada por los núcleos emisores de carbono. [1], [39]

En la Figura 1.11 se representa el proceso realizado en una investigación acerca de la síntesis de CQDs mediante el método solvotermal utilizando como precursor ácido cítrico y tres disolventes diferentes: a) etilendiamina (producto de reacción denominados e-CD), b) hexametilentetramina (h-CD) y c) trietanolamina (t-CD). [39] El análisis de los resultados del mencionado estudio demuestra que el origen de la emisión de fluorescencia está influenciado potencialmente por la presencia de impurezas derivadas
del ácido citrazínico, el cual es un tipo de fluoroforo molecular. En ausencia de dichas impurezas, la emisión es casi imperceptible, por lo que en esos casos la emisión de fluorescencia se le atribuye a las pequeñas moléculas e impurezas contenidas en la solución.



Figura 1.11 Variación de la fluorescencia. Fluoróforos (impurezas moleculares) que se adjuntan a los CDs. (Fuente: [39])

1.4.5. Aplicaciones de los CQDs

Los CQDs son usados ampliamente en el campo de análisis de fluorescencia debido a su estabilidad química, biocompatibilidad, solubilidad y fluorescencia alterable. Además, en comparación a los QDs inorgánicos y tintes fluorescentes tienen baja toxicidad. La síntesis de CQDs es simple y muy versátil, el desarrollo continuo de métodos de síntesis verde ha reducido de manera considerable su costo de producción y ha aumentado su rendimiento, lo cual los convierte en una ciencia prometedora en sistemas de detección por fluorescencia.[1] Los diferentes tipos de detección fluorescente en los cuales se utiliza CQDs se detallan a continuación.

1.4.5.1. Detección de cationes y aniones

Los CQDs son ampliamente usados en la detección de cationes de cobre (Cu^{2+}), Mercurio (Hg^{2+}), Cromo (Cr^{3+}), Sodio (Na^+), Aluminio (Al^{3+}), Plata (Ag^+), Potasio (K^+), Cobalto (Co^{2+}), Galio (Ga^{3+}), Hierro (Fe^{3+}), entre otros. También son utilizados en la detección de aniones como Yodo (I^-), Azufre (S^{2-}), Fosfato (PO_4^{3-}), entre otros. [1], [40] Existen diversos estudios relacionados a este tipo de aplicación, en general, los sistemas de detección de fluorescencia se basan en los principios que se detallan a continuación:

- Fluorescencia de Transferencia de Energía de Resonancia (FRET)
- Transferencia de Electrones (ET)
- Emisión Inducida por Agregación (AIE)
- Efecto de Enfriamiento Estático (SQE) [1]

1.4.5.2. Detección de células y bacterias

Gracias a sus propiedades de biocompatibilidad, no-fotoblanqueamiento y baja toxicidad, los CDs han sido ampliamente usados en bioimagen y detección de variedad de células y bacterias en especies biológicas. Los CQDs pueden ser utilizados para detectar el cambio de temperatura y pH en las células basado en su cambio de intensidad de fluorescencia en los entornos. [41]

Los CQDs pueden tener amplia aplicación en el área de diagnóstico clínico y terapéutico del cáncer pues permiten obtener imágenes de células tumorales. Existen algunos estudios de imágenes ópticas de CQDs aplicados en la detección de tumores, [40] a manera de ejemplo, es el caso de un estudio de CQDs obtenidos a partir de paja de trigo, la potencial aplicación ha sido evaluada mediante la inyección intravenosa en un ratón, como se representa en la Figura 1.12, en este estudio se capta mediante imágenes ópticas la distribución de las partículas fluorescentes dentro de los órganos del ratón y la diferencia de las intensidades de fluorescencia respecto al tumor puede ser apreciada. [42]



Figura 1.12 Imágenes de fluorescencia en vivo de un ratón, luego de 24 h de la inyección intravenosa de CQDs obtenidos a partir de paja de trigo. (Fuente: [42])

También existen algunos estudios acerca de la detección de bacterias y el crecimiento bacteriano utilizando CQDs, a manera de ejemplo, en la Figura 1.13 se presenta un

sistema de detección de bacterias staphylococcus aureus y escherichia coli, con CQDs sensibles a la variación de acidez. En el mencionado sistema de estudio, los autores señalaron que mediante la encapsulación de CQDs y células bacterianas en hidrogeles de alginato – microgeles, ocurre el aumento de fluorescencia con la disminución de la acidez, es decir, que la presencia de bacterias dentro de los microgeles puede potenciar la fluorescencia de los CQDs. [43]



Figura 1.13 a) Proceso de elaboración de microgeles que encapsulan bacterias/células y CQDs. Esquema que representa el aumento de fluorescencia a causa de la disminución de pH. (Fuente: [43])

1.4.5.3. Detección de huella dactilar

Los CQDs resultan ser una herramienta en la investigación criminológica en la detección de huella dactilar latente, al tocar una superficie se deja una huella con los patrones del dedo debido al sudor o aceites propios de la piel; sin embargo, dicha huella no es apreciable a simple vista, la visualización de la mencionada huella es el objetivo de aplicación de los CQDs. Actualmente hay pocas investigaciones en relación a la detección de huellas dactilares con CQDs. [1]

En algunos estudios, como se observa en la Figura 1.14, los investigadores utilizan nanopolvos resultantes de la funcionalización de sílica con CQDs, el resultado evidencia una aplicación favorable pues las imágenes obtenidas permiten o cumplen con los requerimientos para análisis forense y criminológico. [44], [2]



Figura 1.14 Imágenes de huellas dactilares captadas con microscopía de fluorescencia utilizando nanopolvo de silice y CQDs, empleando ondas de excitación violeta, azul, verde. (Fuente: [44])

Además, en otros casos es suficiente rociar la superficie con una solución que contiene CQDs en el sustrato sólido que tiene la huella dactilar y dejar secar la superficie, dicho proceso se representa en la Figura 1.15. Se ha evidenciado que las zonas con crestas de la huella muestran fluorescencia y las áreas sin huella no muestran fluorescencia, las huellas conservan su fluorescencia al iluminarlas con luz UV hasta transcurridas 24 horas de haber rociado la superficie.[1], [45]



Figura 1.15 Detección de huella dactilar mediante rociado de CDs. (Fuente:[45])

1.4.6. Métodos de síntesis convencionales de CQDs

Los CQDs pueden ser fabricados utilizando las técnicas top-down y bottom-up que se mencionan en el ítem 1.2.5.

Las técnicas descendentes y ascendentes tienen algunos inconvenientes entre los cuales se presenta el requerimiento de herramientas y equipos sofisticados, materiales caros, procedimientos tediosos, tiempos de reacción largos y por tanto costos de producción más elevados. [1] A manera de ejemplo, el método solvotérmico requiere el uso de reactivos químicos tóxicos y elevadas temperaturas de reacción; el método electroquímico y por microondas tiene un alto consumo de energía eléctrica. Por ello, los enfoques convencionales no son considerados como métodos sustentables ni amigables con el medio ambiente [40]

1.4.7. Métodos de síntesis verde

Actualmente con el aumento de la población mundial, aumentan las necesidades humanas debido al estilo de vida que la sociedad ha forjado y es mayor el requerimiento de materiales; debido a esto se presenta el problema de incremento de contaminación ambiental mismo que puede ser disminuido con el uso de materiales biodegradables.[46]

Temas como el consumo energético, las emisiones de efecto invernadero, el agotamiento de recursos y la toxicidad de los materiales, alertan a fomentar el desarrollo de nuevos materiales por parte de los productores y la conciencia medio ambiental de los consumidores. [47] En años pasados, se desarrollaba materiales de manera práctica, dejando de lado el aspecto teórico, en estos días, se desarrolla materiales haciendo enfoque en la teoría, las propiedades, características y aplicaciones; pero siempre precautelando el cuidado ambiental. [46]

Los esfuerzos se basan en utilizar métodos ecológicos, más verdes, amigables con el medio ambiente, para sintetizar CQDs, estos métodos incluyen fomentar el uso de precursores orgánicos y biomasa como fuente de carbono y desarrollar tecnologías de síntesis altamente eficientes, las cuales no requieren suministro externo de energía. [48]

1.4.7.1. Enfoque sustentable

Entre los métodos sustentables que se han desarrollado se incluyen: catálisis, reacción exotérmica, método de reducción. [1]

Algunas moléculas orgánicas pueden carbonizarse en presencia de bases fuertes y ácidos, sin el uso de ninguna fuente de energía externa, sin embargo, el proceso de síntesis toma mucho tiempo para obtener una fluorescencia significativa. [49]

Algunos estudios demuestran la obtención de CQDs utilizando este método a partir de ácido ascórbico [50], cloruro de cetilpiridinio - CPC [49], p-benzoquinona [51], los resultados indican distribución de tamaño uniforme, fotoestabilidad, fluorescencia fuerte.



Figura 1.16 Síntesis de CDs usando CPC como fuente de carbono en presencia de NaOH a temperatura ambiente. (Fuente: [49])

En la Figura 1.16 se detalla el proceso de síntesis de Puntos de Carbono (CDs) de un estudio en el cual se utilizó cloruro de cetilpiridinio – CPC como fuente de carbono y varias concentraciones de NaOH. El método es muy sencillo pues únicamente se mezcló CPC con NaOH y se dejó reposar la mezcla por un tiempo determinado. De esa manera, sin ningún suministro de energía externa y a temperatura ambiente, se obtuvo puntos de carbono solubles en agua (WCDs, por sus siglas en inglés) y puntos de carbono solubles en sustancias orgánicas (OCDs, por sus siglas en inglés). [49]

Aunque mediante estas técnicas verdes es posible sintetizar CQDs a temperatura ambiente y sin ningún suministro de energía, la desventaja de estos es que la demanda de materia prima es alta, se requiere el uso de reactivos químicos y conocimientos acerca de reacciones químicas adecuados, lo cual limita su implementación y posible aplicación. [1] Considerando los dos enfoques de síntesis verde, es difícil preparar CQDs utilizando biomasa como precursor pues es una tarea complicada polimerizar y carbonizar moléculas de biomasa a temperatura ambiente. [40]

1.4.7.2. Método de síntesis hidrotermal

A pesar de que se ha logrado un gran avance en la síntesis verde CQDs, es aún urgente desarrollar técnicas que permitan obtener partículas de alta calidad de forma fácil y con materias primas económicas y amigables con el medio ambiente. [52] El método de síntesis hidrotermal es considerado el enfoque más ecológico de las técnicas convencionales pues promueve el uso de materiales verdes.[53]

Debido al uso de biomasa como fuente de carbono, el método hidrotermal no requiere reactivos químicos, la temperatura de reacción es baja y el tiempo de síntesis relativamente corto. Además, presenta ventajas económicas ya que en general se utilizan precursores que en ocasiones se consideran desechos. [2], [40]

Este método implica como su nombre lo indica, una reacción hidrotermal, la cual es una reacción química que ocurre en un medio acuoso a una temperatura normalmente igual o mayor a 100 °C y a presión mayor a 1 atm. [54] Es considerado una tecnología de conversión de biomasa, es un proceso tecnológico que permite transformar la biomasa en otros materiales con valor y características superiores a las del material precursor, es ampliamente usado, pues la materia prima no requiere pretratamientos, es posible utilizar biomasa con un contenido de agua del 70% o más, a diferencia de los proceso termoquímicos y bioquímicos en los cuales en contenido de agua debe ser menor al 10%. [55]

Ventajas del método hidrotérmico:

- ✓ Utiliza agua como disolvente o reactivo.
- ✓ No requiere de equipos muy sofisticados para su aplicación.
- ✓ Es un proceso fácil de realizar.
- ✓ No toma mucho tiempo de síntesis.
- ✓ Bajo consumo energético.
- ✓ No requiere el uso de químicos tóxicos.
- ✓ Uso de materiales precursores económicos.[53]

Esta técnica es ampliamente empleada debido a la versatilidad respecto al control de tamaño y morfología del nanomaterial que se produce. Las variables que intervienen corresponden a la cinética de cristalización y la termodinámica del proceso. La cinética de cristalización está muy relacionada con la termodinámica del proceso, esto quiere decir que en función de la temperatura y el tiempo de cristalización es posible obtener diferente tamaño y morfología de las partículas. [25], [29]

No se debe confundir con el método solvotérmico, la principal diferencia radica en el disolvente utilizado; respectivamente se emplea agua para el primer caso y otro solvente no acuoso como etilenglicol, propanol, dimetilformamida en el segundo caso. [25]

Proceso hidrotermal:

La síntesis hidrotermal implica el calentamiento de una solución en un recipiente hermético, el cual incrementa su presión autógena (presión de equilibrio del disolvente seleccionado) en razón de que el contenido supera la temperatura de ebullición. [54] Las condiciones que se obtiene con la alta presión y temperatura permiten la obtención de nanomateriales. [25]

En la síntesis hidrotermal de CQDs, la reacción de interés es la carbonización hidrotermal. La reacción de carbonización está directamente relacionada con la línea de presión de vapor del agua, como se representa en la Figura 1.17, la presión de síntesis debe mantenerse sobre la presión de vapor que se produce para que el agua se conserve en estado líquido durante todo el proceso. [55]



Figura 1.17 Reacciones que ocurren durante diferentes tecnologías de conversión hidrotermal, en relación a la curva de presión de vapor del agua. (Fuente: [55])

La síntesis hidrotermal se realiza generalmente en condiciones de temperatura de aproximadamente 100 a 300 °C, en general 200°C es una temperatura óptima para que ocurra la reacción de carbonización, con un tiempo de reacción que puede variar desde pocas horas hasta varios días. [30],[54] El proceso de síntesis se realiza utilizando recipientes denominados autoclaves, construidos en acero inoxidable con una cápsula interna o recipiente interno de teflón. los cuales pueden tolerar presiones internas de hasta 33 Bar, como se puede apreciar en el gráfico corresponde a la presión máxima en la que puede darse la carbonización hidrotermal. [46] Existen varios tipos de autoclaves. Sin embargo, el modelo que se utiliza comúnmente se observa en la Figura 1.18.



Figura 1.18 Autoclave de acero inoxidable con cápsula de teflón. (Fuente: [56])

El proceso de síntesis hidrotermal es fácil de realizar, cuenta de 4 etapas: preparación de la muestra, tratamiento hidrotermal, centrifugado y filtración. A manera de ejemplo, la Figura 1.19 detalla de forma gráfica las mencionadas etapas para obtener CQDs. [2], [30]



Figura 1.19 Etapas de las síntesis de CQDs mediante el método hidrotérmico. (Fuente: [57])

1.5. Generalidades de la planta coriaria thymifolia (Shanshi)

Coriaria es un género de planta cuyo hábitat se localiza en varias partes del mundo; el género Coriaria consta de 5 especies distribuidas en la región Mediterránea, en el sur de Europa, en Asia, en los Himalayas y Sur de China, Japón Ilegando a Filipinas; en la región del Pacífico desde Nueva Guinea hasta Nueva Zelanda; en América desde México, América Central hasta Chile. Las especies pertenecientes al género coriaria tienen variado tamaño desde árboles hasta arbustos, poseen características físicas especiales, entre ellas, tienen ramas alargadas y laterales similares a las de los helechos, con hojas pequeñas de morfología elíptica; de forma peculiar, tienen pequeños frutos carnosos de color "purpura oscuro" o "vino oscuro" que crecen a manera de racimo formando lo que se conoce como una "pseudrupa". [3]

En Ecuador existe únicamente un tipo de esta especie, científicamente llamada Coriaria Thymifolia y comúnmente conocida como "shanshi, zanzhi, sanchi, piñán"; el hábitat de esta especie también se extiende a otros países donde es conocida coloquialmente de diferentes maneras, en México como "helecho de tierra o tlalocopetate", en Colombia "teñidera". Perú y Chile "mio-mio, mio-venenosa, saca-saca". En la región interandina el shanshi crece en zonas áridas de colinas y montañas, en altitudes de alrededor de 2500 a 3500 metros sobre el nivel del mar. [3], [58] La ubicación geográfica de esta planta en el continente americano se observa en la Figura 1.20.



Figura 1.20 Distribución geográfica de la especie Coriaria Thymifolia en América. (Fuente: [3])

1.5.1. Aplicaciones del fruto de shanshi

El fruto de esta planta, similar al mortiño, es conocido por los efectos narcóticos y alucinógenos que son causados al ingerirlo. Es considerado un fruto tóxico, su ingesta puede ocasionar envenenamiento y muerte, sin embargo, los mencionados efectos que puede causar tienen un uso beneficioso como estimulantes del sistema respiratorio y sistema nervioso, con ello, es posible señalar que no es un fruto venenoso ni tóxico si se consume la dosis adecuada. [59] La savia del fruto de shanshi produce un líquido morado oscuro, el cual es usado como tinte orgánico para hacer artesanías, para pintar madera, teñir hilos y telas. El tinte también es usado para escribir, pero es un color que atenúa su intensidad con el tiempo. [3]

1.5.2. Interés del fruto de shanshi

En general, las plantas producen diferentes sustancias químicas como producto de su metabolismo primario y secundario, metabolismo esencial y no esencial para la supervivencia de la planta respectivamente. [60] Algunos productos del metabolismo secundario son responsables del color y aroma de los frutos, flores y hojas de las plantas. En la actualidad los metabolitos secundarios son sustancias químicas de gran interés en razón de sus propiedades, las cuales tienen aplicación en medicina, alimentación, productos textiles, farmacología, cosmetología, entre otras. En estas áreas son usados como antisépticos, anti-inflamatorios, antibióticos, antioxidantes,

pesticidas, fungicidas, tintes naturales, colorantes naturales. [3] Un tipo de metabolitos secundarios son los compuestos fenólicos; a su vez se subdividen en compuestos flavonoides y no flavonoides. Los compuestos flavonoides, cuya estructura química básica es el flavilio, son conocidos por los pigmentos característicos responsables de la coloración de flores, frutos y hojas de las plantas. [61]

El fruto de shanshi tiene un alto procentaje de flavonoides [3], haciendo enfoque en el característico color purpura, el cual se observa en la Figura 1.21, se atribuye a un tipo de flavonoide, denominado antocianina. [61] Las antocianinas son pigmentos hidrosolubles los cuales son responsables generalmente de la coloración roja, purpura o azul de las hojas, frutos y flores de las plantas. [62]



Figura 1.21 Fruto de shanshi. (Fuente: [59])

El color de las antocianinas depende intrínsecamente de cada especie de planta, influyen factores como la composición química y la posición de los componentes químicos en el grupo flavilio. Las antocianinas tienen un gran interés de estudio, existen investigaciones acerca de la incorporación de estos tintes orgánicos en áreas alimenticias y medicinales, pues además de brindar un color atractivo son buenas para la salud, científicamente se ha demostrado que los tintes ricos en antocianinas mejoran la salud visual, tienen propiedades antioxidantes y antidiabéticas (control de insulina y lípidos), pueden atrapar radicales V realizar papeles como agentes quimioprotectores. [61]

Las propiedades funcionales y potenciales aplicaciones de las antocianinas, abren una amplia gama de oportunidades de creación de productos en diversas áreas, con un valor adicional para el consumo de los seres humanos y la sociedad. Una de estas áreas es la síntesis de CQDs. [57]

1.6. Estudios relacionados

Partiendo de que el color característico que presenta el fruto de la planta coriaria thymifolia o shanshi, se atribuye a la presencia de antocianinas. Las antocianinas se

encuentran presentes en diversos frutos, los cuales a manera de ejemplo se pueden apreciar en la Figura 1.22, tales como la frambuesa azul, frambuesa negra, zarzamora, cereza, mora, uva azul, ciruela, berenjena, arándano, cebolla, col morada, col lombarda, entre otros. [63]



Figura 1.22 Frutos azul - morados, que contienen antocianinas. (Fuente: [64])

Existen diversos estudios acerca de la síntesis de CQDs a partir de este tipo de frutos, su caracterización y aplicaciones. Los estudios demuestran que es posible obtener CQDs aplicando diferentes métodos de síntesis, incluido el método hidrotermal.

CQDs se sintetizaron a partir de arándanos (blueberries) utilizando la técnica de ultrasonido y una solución de nitrógeno líquido (N2) para carbonizarlos, dicho proceso se indica en la Figura 1.23. Los CQDs obtenidos fueron caracterizados mediante espectroscopia de absorbancia, espectroscopia de fluorescencia, FTIR y XRD difracción de rayos X. Se evaluó las propiedades de absorbancia y fluorescencia al variar condiciones de temperatura y pH. Adicionalmente se estudió la aplicación de los CQDs en la detección de Fe³⁺, se presentó una disminución de la fluorescencia en presencia de este elemento. [65]



Figura 1.23 Síntesis de CQDs utilizando como material precursor arándanos y su aplicación en detección de Fe3+. (Fuente: [65])

La Figura 1.24 corresponde a un estudio relacionado en el cual, empleando el método hidrotermal, se sintetizaron CQDs a partir de un extracto de cebolla. En este estudio se

obtuvieron partículas con un tamaño aproximado a 1 nm con fluorescencia de color azul, se aplicaron varias técnicas de caracterización como espectroscopia de fluorescencia, FTIR, espectroscopia de absorbancia, y se realizó el estudio de aplicación para detección de Zn^{2+} . En este caso se reveló un aumento de la fluorescencia en presencia de este elemento. [66]



Figura 1.24 Síntesis de CQDs a partir de un extracto de cebolla. (Fuente:[66])

En otro estudio, se sintetizó CQDs a partir de berenjenas empleando el método hidrotérmico, para el proceso se utilizó un autoclave de acero con cápsula de teflón, la temperatura de reacción es de 200°C durante 12 horas, la solución obtenida fue centrifugada y posteriormente filtrada con una membrana de diálisis; se obtuvieron CQDs con fluorescencia verde, los cuales fueron caracterizados con espectroscopía UV-vis, FTIR y espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (SPX), se realizó el estudio de aplicación para detección celular. [67]

El método hidrotermal también se utilizó en un estudio en el que se sintetizó y estudió CQDs utilizando como precursor perilla morada, aplicando el proceso a 260°C durante 5h, para la detección de iones de plata. Dicho proceso y aplicación se indican en la Figura 1.25. [68]

Otra investigación reveló la síntesis a partir de col morada, utilizando el método hidrotermal, para la potencial aplicación de detección y bioimagen de bacterias como escherichia coli. [69]

Los resultados y análisis de espectroscopia indican la banda fluorescencia variable de los CQDs dependiendo de la longitud de onda de excitación, esto se atribuye a la transición electrónica de bandas (efecto cuántico) y los grupos funcionales presentes en la superficie y en el núcleo de las nanopartículas. [65], [66]



Figura 1.25 Síntesis de CQDs a partir de perilla morada empelando el método hidrotermal. (Fuente:[68])

1.7. Técnicas de caracterización de nano-partículas.

1.7.1. Microbalanza de Cristal de Cuarzo (QCM)

También conocida como microbalanza piezoeléctrica, es un equipo que permite medir la masa a través del cambio de frecuencia de un cristal de cuarzo piezoeléctrico cuando es alterado o perturbado al adicionar una masa pequeña sobre este. [70]

QCM se puede utilizar para cuantificar la concentración de un soluto presente en una solución, pues permite calcular la masa en función de la variación de la frecuencia. La corrección entre la frecuencia y la masa se consigue utilizando la ecuación de Sauerbrey, esta ecuación es útil en ciencia de materiales para representar el cambio de frecuencia en un área del electrodo en términos del incremento de masa, dicha masa es cargada en la superficie del cristal bajo determinada frecuencia resonante o frecuencia inicial. [71]

Basándose en ello, a continuación, se detalla los respectivos cálculos que se deben considerar para obtener la masa total de una solución y posterior a ello su concentración:[72]

$$m_a = \frac{\Delta f}{-C_f}$$

Donde:

 $\Delta f = Variación de frecuencia = f_1 - f_0 [Hz]$

 C_{f} = Factor de sensitividad del cristal a temperatura ambiente = 56,6 $\frac{Hz * cm^{2}}{ma}$

 $m_a = Masa por unidad de área$

Se considera adecuado que la variación de frecuencia se encuentre del rango [-10,-30] Hz:

$$-10 < \Delta f < -30$$

si $\Delta f < |10|$: la solución necesita ser más concentrada.

si $\Delta f > |30|$: la solución necesita ser más diluida. [72]

Para calcular la concentración de la solución se emplea las siguientes ecuaciones:

$$m_t = m_a * 0,4 \,[\mu g]$$

• Concentración diluida (C_d):

$$C_d = \frac{m_t}{v}$$

Donde:

v = volumen diluido depositado en el cristal $m_t =$ masa total por unidad de área

• Concentración sin diluir (C):

$$C = C_d * \frac{1}{f_c}$$

1.7.2. Espectroscopia

Es el estudio de la interacción entre materiales o compuestos con ondas electromagnéticas o luz de diferente rango de longitud de onda y frecuencia, la distribución energética de los diferentes tipos de ondas es representada en el espectro electromagnético, el cual se indica en la Figura 1.26 dando lugar a diferentes tipos de radiación. Cada tipo de radiación electromagnética tiene diferente energía asociada a su longitud de onda. [73]

La interacción de los materiales con la energía radiante puede ser interpretada como función de onda (reflexión, refracción e interferencia) o como pequeñas partículas energéticas (fotones) que integran el espectro electromagnético.[74] Al tratar a las radiaciones como partículas energéticas las formas de interacción pueden ser absorción, emisión, difracción; la espectroscopia se basa en estos tipos de interacción.[75]



Figura 1.26 Regiones del espectro electromagnético. (Fuente:[76])

Partiendo de que una muestra se encuentra en estado basal, cuando es irradiada con luz, esta absorbe energía, pasando de su estado basal (baja energía) a un estado excitado (mayor energía), obteniéndose un espectro de absorción. En contraste, cuando vuelve a su estado basal emite energía luminosa igual o diferente a la energía con la cual fue irradiada la muestra, obteniéndose un espectro de emisión. [73], [75]

• Tipos de movimientos moleculares:

Las moléculas que componen la materia tienen tres tipos de movimiento asociados respectivamente a un tipo de energía:

- a) Movimiento de electrones alrededor del núcleo, asociado a la energía electrónica
 (*E_e*) en el rango de 1 a 20 eV;
- b) Movimiento de vibración de átomos, asociado a la energía vibracional (E_v) rango de 0,05 a 1 eV;
- c) Movimiento de rotación de átomos, asociado a la energía rotacional (E_r) en el rango de 10^{-4} a 0,05 eV.[73]

Para ocasionar estos movimientos se requieren diferentes tipos de energía, correspondientes a ondas electromagnéticas de diferente frecuencia, dando lugar a los tipos de espectroscopía. Los métodos de análisis de espectroscopía comúnmente son clasificados en tres categorías:

- Espectroscopía de absorción: espectroscopía infrarroja, espectroscopía ultravioleta visible.
- Espectroscopía de emisión: espectroscopía de fluorescencia.
- Espectroscopía de dispersión: espectroscopía Raman. [73], [77]

Para fines de la presente investigación, se hace enfoque en las tres primeras técnicas de análisis mencionadas.

1.7.2.1. Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-vis)

La espectroscopia UV-vis se basa en la interacción de absorción entre un compuesto y la radiación ultravioleta-visible. El espectro de luz visible tiene longitudes de onda desde 400 hasta 700 nm; la luz ultravioleta (UV) tiene longitudes más cortas, desde 400 hasta 200 nm de forma aproximada. [78] Cuando una muestra es irradiada con este tipo de luz ocurren transiciones electrónicas pues su energía se encuentra en el rango ΔE_e . [73]

La absorción de un fotón causa la transición de un electrón desde un estado basal a un estado excitado, los electrones que son excitados son los electrones de enlace presentes en las moléculas. Las moléculas constituidas de varias estructuras químicas pueden absorber luz de diferente longitud de onda, exhibiendo diferentes transiciones electrónicas. [79] En espectroscopia UV-Vis los gráficos de absorbancia permiten obtener datos e información acerca de las transiciones electrónicas que ocurren en un material en función de la longitud de onda, los picos de absorción en la gráfica se pueden relacionar con los enlaces en el compuesto de acuerdo a la longitud de onda de absorción. [78]

> Absorción de radiación UV-Vis:

Esta interacción se da debido a que, cuando una onda de radiación electromagnética pasa a través de un solución o material, dicho proceso se representa en la Figura 1.27. Una parte de la radiación incidente puede ser absorbida por dicho material y la radiación que sale es menor a la primera. La relación entre la luz que entra y la luz que sale se conoce como transmitancia. La cantidad de radiación absorbida es una estrecha relación del número de moléculas capaces de absorber energía, por lo tanto, la transmitancia disminuye cuando aumenta la concentración. [74]

Cada compuesto analizado tiene niveles energéticos con una energía determinada, absorberá radiación de la frecuencia correspondiente, pasando así a un estado excitado. Como parte de esta interacción, una frecuencia determinada se absorbe, su intensidad disminuye, ocurren transiciones electrónicas y esto es utilizado para caracterizar y cuantificar compuestos. [78]



Figura 1.27 Esquema de funcionamiento de un espectrofotómetro UV-Vis. (Fuente: [80])

Transiciones electrónicas:

Los electrones de las moléculas se distribuyen en niveles electrónicos denominados orbitales moleculares. Se distinguen 3 regiones, las cuales se indican en la Figura 1.28: región enlazante, donde se ubican los orbitales de menor energía σ , π ; región no enlazante, cuando existen átomos con pares enlazantes libres se tienen los niveles no enlazantes η ; y región antienlazante con los orbitales moleculares de mayor energía σ^* , π^* . En su estado basal, una molécula tiene desocupados los orbitales antienlazantes y ocupados los enlazantes y no enlazantes. De ello se deriva que la transición de electrones parte de los orbitales enlazantes y no enlazantes y termina en los antienlazantes. Son posibles cuatro tipos de transiciones electrónicas. [78], [81]



Figura 1.28 Niveles energéticos y tipos de transiciones electrónicas. (Fuente: [73])

En general la energía de transición energética cumple el orden de $\sigma \rightarrow \sigma^* > \eta \rightarrow \sigma^* > \pi \rightarrow \pi^* > \eta \rightarrow \pi^*$ respectivamente, mientras mayor es la energía requerida para un transición específica, menor es la longitud de onda de radiación que se debe aplicar para ese fin. [82]

> Interpretación de gráficas obtenidas en espectroscopia UV-Vis:

A manera de ejemplo, en un estudio de síntesis de CQDs a partir de residuos de cáscara de plátano, se emplea espectroscopia UV-Vis para la caracterización, en donde la curva de absorbancia correspondiente a la Figura 1.29, indica picos de absorción en los rangos de 277 a 322 nm, lo cual se relaciona con la transición $\pi \rightarrow \pi^*$, banda de transición del enlace aromático C=C y con la transición $\eta \rightarrow \pi^*$, banda de transición de C=O, respectivamente. [81], [57]



Figura 1.29 Curva de absorbancia obtenida del análisis de CQDs a partir de desechos de cáscara de banana. (Fuente: [57])

> Absorción UV-Vis en compuestos orgánicos:

Generalmente, como ya se mencionó, la absorción de radiación UV o Visible, es causada al excitar los electrones de enlace, por ello, las longitudes de onda de las bandas en el espectro de absorción pueden ser relacionados respectivamente con los enlaces presentes en la muestra estudiada. Todos los materiales orgánicos tienen la capacidad de absorber radiación electromagnética. Sin embargo, las investigaciones mediante espectroscopia UV-vis se enfocan en longitudes de onda mayores a 185 nm, a causa de los problemas que se presentan en los experimentos al trabajar a menores longitudes, la mayoría en el rango de 200 a 700 nm, en el cual ocurren transiciones electrónicas del tipo $\eta \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$, mismas que requieren la presencia de un grupo funcional que brinde orbitales π denominado cromoforos (C=C, C=N, C=S, N=N). [82] En la Tabla 1.4 se indica un resumen de los enlaces atómicos relacionados a las longitudes de onda de absorción comunes que se obtienen en los espectros de absorbancia UV-vis al caracterizar CQDs.

transición electronica.		
Transición electrónica	Longitud de onda de absorción requerida	Enlaces atómicos relacionados
$\sigma ightarrow \sigma^*$	Menor a 150 nm	C-C (hidrocarburos saturados)
$\eta \rightarrow \sigma^*$	150 – 250 nm	Hidrocarburos saturados que contienen O, N, S y halógenos. (alcoholes, éteres)
$\pi \to \pi^*$	Menor a 300 nm	C=C (Hidrocarburos insaturados: alquenos, hidrocarburos aromáticos)
$\eta \to \pi^*$	Mayor a 300 nm	C=N, C=S, N=N (Dobles enlaces y pares no compartidos de electrones)

Tabla 1.4 Longitud de onda de absorción y enlaces atómicos característicos de cada tipo de transición electrónica.

(Fuente: Elaboración propia, [73])

1.7.2.2. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja estudia las interacciones entre las moléculas y la luz infrarroja. Cuando una muestra es irradiada con este tipo de luz ocurren transiciones de energía vibracional y rotacional pues su energía se encuentra en el rango ΔE_v y ΔE_r . Varias estructuras moleculares exhiben sus propias diferencias de energía, atribuidas a diferentes longitudes de onda del espectro infrarrojo, por ello, absorción de radiación infrarroja provee información acerca de los grupos funcionales en la muestra analizada la cual puede estar en estado líquido, sólido o gaseoso. [83]

La luz infrarroja incluye un amplio rango del espectro, pudiendo distinguir las tres regiones conocidas, IR-cercano (12800 – 4000 cm^{-1}), IR-medio (4000 – 400 cm^{-1}) e IR-lejano (400 – 10 cm^{-1}). La mayoría de compuestos orgánicos muestran absorbancia en la región IR-medio.[73]

Absorción de radiación infrarroja

La absorción de este tipo de energía de radiación provoca una variación de la amplitud del modo vibracional electrónico, a diferencia de la absorción UV-Vis la cual tiene mayor energía y provoca transiciones en diferentes niveles electrónicos. De forma didáctica se representa esta variación vibracional en la Figura 1.30. Al igual que en absorción de radiación UV-Vis la absorción ocurre únicamente cuando las frecuencias de la onda de radiación tienen similares características a la de la estructura de las moléculas en la muestra; en otras palabras, para que ocurra una absorción, la frecuencia de radiación de resonancia, la cual está asociada con la masa atómica y con las fuerzas de enlace. De ello se puede analizar que la frecuencia de vibración se relaciona con un modo vibratorio y con una clase de enlace, lo cual se utiliza para interpretar los grupos funcionales presentes.[75] Existen varios modos vibratorios, no todos los modos de un tipo tienen la misma frecuencia, esto depende del tipo de enlace y de las masas atómicas:

- Radial: estiramiento simétrico y antisimétrico.
- Latitudinal: flexión de balanceo y flexión de tijera.
- Longitudinal: Flexión de aleteo y flexión de torsión. [83]



Figura 1.30 Ilustración de interacción vibracional. (Fuente: [83])

Interpretación de gráficas obtenidas en espectroscopia FTIR

Este método de caracterización se realiza con un espectrómetro infrarrojo, del cual se obtiene un espectro infrarrojo. Este espectro se detalla mediante un gráfico de transmitancia o absorbancia vs. longitud de onda. [85] A manera de ejemplo se indica en la Figura 1.31 un espectro de transmitancia FTIR correspondiente a CQDs obtenidos a partir de jugo de banana.

Partiendo de que la frecuencia de vibración depende de la energía de enlace y de las masas atómica y de que cuando se absorbe energía los modos de vibración no varían ni sus frecuencias, solamente varía la amplitud, por ello los grupos funcionales pueden ser relacionados con un tipo de frecuencia, existen diversos estudios en relación a ello. [84] Cada pico del espectro representa un tipo de vibración, por ello se puede decir que el espectro es una forma de representar los estados de excitación al aplicar longitudes de onda en el intervalo del infrarrojo medio. [83]



Figura 1.31 Espectro FTIR de la caracterización de CQDs a partir de jugo de banana. (Fuente:[86])

Para la interpretación de estos espectros, la región en el rango de 4000 a 1400 cm⁻¹, es de utilidad para identificar la presencia de determinados grupos funcionales, las

vibraciones en esta zona generalmente son características de vibraciones de estiramiento. La región en el rango de 1400 a 600 cm⁻¹ es más difícil de interpretar, esta zona se relaciona con vibraciones de alargamiento y flexión y el comportamiento de absorción en esta zona es inherente a cada compuesto, por eso este rango del espectro se conoce como huella digital. [85] El análisis del espectro infrarrojo (IR) en general se realiza conjuntamente con el análisis del espectro UV-Vis, para complementar información acerca de la presencia de determinados grupos funcionales. [82]

1.7.2.3. Espectroscopia de Fluorescencia

La espectroscopia de fluorescencia es uno de los tipos de espectroscopia, en este caso la interacción de interés entre la materia y la luz, es la emisión. Implica el uso de una onda electromagnética generalmente en el rango de longitud de onda ultravioleta.[87] El proceso de emisión ocurre cuando las moléculas de una muestra son excitadas al absorber radiación electromagnética y al pasar nuevamente a su estado fundamental, liberan energía a manera de un fotón, es decir, las sustancias fluorescentes absorben una radicación y emiten otra de diferente longitud de onda. Normalmente, la longitud de onda de emisión es mayor a la longitud de onda de excitación. No todas las sustancias son fluorescentes, en algunos casos las sustancias únicamente reflejan una parte de la radiación recibida. [88]

> Variables que influyen en la fluorescencia:

Estructura: Los grupos funcionales que constituyen a los materiales tienen gran importancia en las características de fluorescencia del mismo, la fluorescencia es más intensa en presencia de compuestos orgánicos aromáticos. Algunos compuestos con enlaces dobles también pueden tener características de fluorescencia. [87]

Temperatura y disolvente: El aumento de temperatura perjudica a la fluorescencia en muchas moléculas debido a que al elevar la temperatura aumenta la frecuencia de colisiones causando la desactivación no radiante de la molécula. Lo mismo ocurre al disminuir la viscosidad del disolvente. [89]

Efecto del pH: La fluorescencia de un compuesto aromático depende del pH, la longitud de onda y la intensidad de emisión suelen ser diferentes cuando el compuesto es ionizado o no ionizado. [50]

Efecto de la concentración: La intensidad de radiación de emisión es directamente proporcional a la intensidad de la radiación de excitación que absorbe la muestra. [89]

> Emisión de energía electromagnética:

El proceso de emisión de energía electromagnética se detalla de forma didáctica en la Figura 1.32. Las muestras de interés de estudio, inicialmente suelen encontrarse en un estado electrónico fundamental, con características específicas de energía electrónica y vibratoria; al irradiar la muestra con fotones de alta energía, cuando ocurre la absorción de un fotón, la molécula pasa a uno de los estados vibratorios del estado excitado, dichas vibraciones pueden ocasionar colisiones con moléculas cercanas lo cual provoca la pérdida de energía o disipación de energía vibratoria, hasta que llega al mínimo estado vibratorio del estado excitado, posteriormente la molécula pierde energía en forma de fotón y vuelve a uno de los estados vibratorios del estado fundamental. [88]

Las moléculas al pasar del estado excitado al estado basal pueden decaer en diferentes niveles vibratorios del mismo, por ello los fotones de emisión tienen diferente energía asociada a la frecuencia y longitud de onda de emisión λ_{em} , la cual normalmente es mayor a la longitud de onda de excitación λ_{exc} . [87]



Figura 1.32 Proceso de absorción y emisión de un fotón de luz en una molécula. (Fuente: [90])

1.7.3. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

El microscopio de fuerza atómica es un aparato mecano-óptico que es capaz de identificar fuerzas del orden de los nanonewton. [91]

El esquema general de funcionamiento de este equipo se detalla en la Figura 1.33; se fundamenta en una pequeña punta de radio de 20 a 60 nm sujeta en una pequeña viga en voladizo, la cual es sensible a las fuerzas perceptibles en escala nanométrica (Fuerzas de Van der Walls, repulsiones electrónicas, fuerzas electrostáticas). Dicha punta realiza un barrido sobre la muestra analizada tomando datos correspondientes a

las fases presentes en el material y las características topográficas del mismo. Puede realizar medidas de imagen y de fuerza. [92], [93]

AFM es una técnica ampliamente utilizada para el monitoreo o estudio de la superficie de una muestra y permite realizar el análisis con una resolución nanométrica y atómica. [92]



Figura 1.33 Esquema general de funcionamiento de un AFM. (Fuente: [85])

> Modos de operación del AFM

Los modos de operación del microscopio de fuerza atómica son modos estáticos y modos dinámicos, conocidos también como modos de contacto y modos de oscilación respectivamente. [92]

Para el estudio de medidas de imagen, los modos de operación conocidos son: Contacto intermitente (Tapping), Contacto y no Contacto, los cuales permiten apreciar la topografía de la muestra, sin embargo, tienen diferencias y deberán ser seleccionados dependiendo de las cualidades de la muestra analizada y las características que se pretende evaluar. [91]

Modo de contacto: Permite observar la topografía de la superficie, pero en este caso ocurre un deslizamiento de la punta del cantiléver sobre la muestra. [93]

Modo de no contacto: en este modo de operación, la punta vibra a una distancia de pocos Angtroms cerca de la superficie de la muestra. En este caso se mide la topografía de la muestra en función de las fuerzas de Van der Waals entre la muestra y la punta. [93] Modo de contacto intermitente – Tapping: mide la superficie de la muestra de forma intermitente o con la punta oscilante, permite apreciar una imagen de la topografía de la muestra. Es el modo más utilizado debido a que no comparte las desventajas de los métodos de contacto y no contacto, pues se elimina las fuerzas laterales que pueden dañar la muestra y afectar la resolución de la muestra. [92]

> Modo Tapping o contacto intemitente:

Al trabajar en modo tapping se obtienen 3 imágenes de microscopia: Análisis morfológico, imagen de amplitud e imagen de fase, a manera de ejemplo, la Figura 1.34 indica la micrografía de un material, empleando modo tapping.

Imagen de análisis morfológico, la cual, permite apreciar información topográfica de la superficie de la muestra, en esta imagen es posible observar las mediciones de altura del sustrato. Imagen de amplitud, brinda información cualitativa sobre la homogeneidad y sobre la dureza de la superficie analizada. Imagen de fase, la cual, proporciona una imagen del contraste, que es resultado de las diferencias de adhesión en la superficie analizada, permite detectar el cambio de la naturaleza química en la superficie de la muestra. [87], [91]





Figura 1.34 Micrografía de un polímero empleando el modo Tapping. a) Imagen de morfología. b) Imagen de fase. (Fuente: [93])

2. METODOLOGÍA

2.1. Materiales y Equipos

2.1.1. Materiales

Los materiales empleados para la síntesis de partículas de carbono (CQDs) en la presente investigación son:

- Fruto de la planta coriaria thymifolia (shanshi).
- Agua desionizada.

2.1.2. Equipos

Durante la preparación del material, la aplicación del método hidrotérmico, la obtención de CQDs y la posterior caracterización de los mismos, se empleó diferentes equipos. La aplicación específica de cada equipo e instrumento utilizado en las diferentes etapas de la investigación, se describe posteriormente en los ítems 2.3. y 2.5.

Equipos	Materiales			
 Liofilizador de laboratorio 	 Mortero de cerámica 			
 Destilador de agua para laboratorio 	 Tubos falcon de 50 ml 			
 Desionizador de agua 	 Vasos de precipitación 			
 Balanza analítica 	 Matraces aforados con tapa de 25 ml 			
 Horno o termocupla 	y 5 ml			
 Centrífuga 	 Pipetas de plástico pasteur de 1 ml 			
 Espectrofotómetro de fluorescencia 	 Micropipetas 			
 Espectrofotómetro Infrarrojo por 	 Tubos de ensayo con tapa 			
Transformada de Fourier	 Cajas petri 			
Espectrofotómetro Ultravioleta Visible				
 Microbalanza de Cristal de Cuarzo 				
 Microscopio de Fuerza Atómica 				
 Planchas de agitación y 				
calentamiento				
 Agitadores 				

Tabla 2.1 Equipos e instrumentos utilizados en el desarrollo de la investigación.

(Fuente: Propia)

2.2. Reactor hidrotermal – autoclave de acero inoxidable con cápsula de teflón

Como equipo fundamental para la síntesis de nanopartículas de carbono por medio del método hidrotérmico, según indica el estado del arte y la revisión bibliográfica, se requiere de un reactor autoclave de acero inoxidable con cápsula de teflón. Sin embargo, ningún laboratorio de la Facultad de Ingeniería Mecánica de la Escuela Politécnica Nacional cuenta con este implemento en el momento que se busca realizar la síntesis, por ello se procedió al respectivo diseño y construcción de este equipo.

2.2.1. Benchmarking

Para seleccionar el tipo de reactor a construir, inicialmente, se realizó un benchmarking, proceso mediante el cual fue posible identificar los tipos de reactores existentes en el mercado actual y las características que estos requieren en el ámbito de síntesis de CQDs. [94] Existen varios tipos de reactores hidrotérmicos, en variados volúmenes, algunos con características más sofisticadas, que permiten el control de parámetros como la presión, temperatura, pH de la solución interna; recipientes con diferente presión máxima y temperatura máxima de operación, construidos con diferentes materiales y con variados sistemas de cierre como tornillos o roscas. [95]

Para la aplicación requerida, comúnmente se utiliza el reactor autoclave de acero inoxidable con cápsula interna de teflón, con cierre roscado y con variadas capacidades, en el rango de 10 ml a 2000 ml. El cual se constituye de los elementos y cumple con los parámetros técnicos que se detallan en la Tabla 2.2. [56]



Tabla 2.2 Elementos y parámetros de funcionamiento de un autoclave hidrotermal disponible en el mercado.

(Fuente: [56])

2.2.2. Diseño del reactor hidrotermal

2.2.2.1. Parámetros de diseño

Para el diseño del reactor se consideró una situación ideal, en la que la solución interna es agua, se consideró también el punto máximo de carbonización del método hidrotermal, teniendo en referencia la curva de presión del vapor de agua (Figura 1.17), la cual se hace referencia en el desarrollo de tecnologías de conversión de biomasa. [55] Los parámetros de diseño utilizados se indican en la Tabla 2.3 a continuación.

Tabla 2.3 Parámetros de diseño.

Solución	Agua
Densidad de la solución	$1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
Temperatura de diseño	200°C
Presión de diseño	33 Bar = 33,65 $\frac{\text{kg}}{\text{cm}^3}$

(Fuente: Elaboración propia, [55])

2.2.2.2. Selección de materiales

Los materiales con los cuales comúnmente se construyen estos recipientes son:

- Acero inoxidable 304, para la cámara externa (recipiente externo), debido a sus excelentes propiedades anticorrosivas y resistencia a altas temperaturas.[96]
- Teflón, para la cámara interna (cápsula), debido a su elevada resistencia química, resistencia térmica entre 200 a 300°C, excelentes propiedades de deslizamiento (tensión superficial baja), alto coeficiente de dilatación térmica.[97]
- ✓ Las fichas técnicas de estos materiales se incluyen en el Anexo II.1.

2.2.2.3. Cálculos de diseño

Los respectivos cálculos realizados para el dimensionamiento de los elementos del reactor se incluyen en el Anexo II.2.

2.2.2.4. Diseño en Solidworks

Una vez concluidos los cálculos y dimensionamiento, se procedió a dibujar cada elemento y realizar el ensamblaje del equipo utilizando el software de diseño CAD 3D SOLIDWORKS, lo cual se puede apreciar en la Figura 2.1 y Tabla 2.4 respectivamente.



Figura 2.1 Vista 3D del reactor autoclave ensamblado. (Fuente: Elaboración propia)





⁽Fuente: Elaboración propia)

2.2.2.5. Plano conjunto y planos de taller

Los planos 2D del reactor autoclave se realizaron con el software de dibujo Digital AutoCAD y se incluyen en el ANEXO II.3., en los planos se indican las tolerancias de construcción de cada elemento.

2.2.2.6. Construcción

Los elementos fueron maquinados en un torno convencional, con los acabados superficiales y especificaciones que se indican en los planos. Las piezas resultantes se colocan en la Figura 2.2 a continuación.



Figura 2.2 Autoclave construido y sus respectivos elementos. (Fuente: Propia)

2.3. Preparación del fruto de la planta coriaria thymifolia

2.3.1. Recolección del fruto

La planta se localizó en el Cantón Otavalo – Imbabura – Ecuador, en los alrededores de la Vía Otavalo – Selvalegre. En la Figura 2.3 se aprecia el mapa con el área geográfica aproximada en donde se recolectó el fruto de shanshi, en el mes de febrero del 2022.



Figura 2.3 Hábitat natural de la planta coriaria thymifolia en Imbabura. (Fuente: [98])

Una vez localizada la planta, se procedió a recolectar el fruto, como se observa en la Figura 2.4, teniendo mucho cuidado pues se encuentra en las laderas de algunas colinas en la vía de la mencionada zona. Se requiere que los frutos tengan un cierto nivel de madurez, no deben ser muy tiernos ni muy secos. Al recolectarlos maduros, físicamente tienen un color vino oscuro, estado en el cual la jugosidad facilita la extracción del tinte característico requerido para el posterior estudio.



Figura 2.4 Recolección del fruto de shanshi. (Fuente: Propia)

2.3.2. Liofilización y pulverización del fruto

Al ser una planta que no es estacionaria y crece en diferentes lugares del país es posible obtenerla con cierta facilidad, sin embargo, requiere de viajes y excursiones tediosas y sobre todo tiempo para poder ser recolectada. Siendo un material orgánico, el fruto de shanshi está sujeto a descomposición y putrefacción, por ello, se presentó la necesidad de preservarlo con el pasar de tiempo ante las condiciones ambientales adversas (temperatura, aire, humedad, sequedad, microorganismos). Con el fin de preservar el material y prepararlo previo a ser utilizado en la síntesis hidrotermal, se realizó la liofilización y posterior pulverización del fruto de shanshi. Para ello se procedió a separar las hojas y tallos, procurando que permanezca solo el fruto.

2.3.2.1. Proceso de liofilización

El proceso de liofilización es una técnica de conservación que se basa en la sublimación del agua contenida en el interior del material. Como punto preliminar se conoce que el agua puede existir como gas, líquido o sólido, y puede cambiar de estado mediante un proceso en el que se libera o absorbe calor a una temperatura constante (calor latente). En el caso de interés, que es el cambio de sólido a vapor o sublimación, dicho cambio de fase ocurre únicamente en condiciones de presión y temperatura menores a las del punto triple, ya que bajo este punto no existe la fase líquida. En la Figura 2.5 se indica el diagrama presión vs. Temperatura del agua. El punto triple del agua se encuentra a 4,58 mmHg y 0,0098 °C. [99] Se llevó al material al punto de congelación, para luego eliminar el hielo formado mediante sublimación, para ello, se aplicó calor en una

atmósfera de vacío, de esa manera se logró que el agua pase a ser vapor sin pasar por un estado líquido.



Figura 2.5 Proceso de Liofilización: Diagrama Presión vs. Temperatura del agua. (Fuente: [99])

La liofilización del fruto de shanshi ubicado en la Figura 2.6, se realizó empleando un liofilizador marca LABNOCO, modelo Free Zone 4,5 L – 50°C, los parámetros utilizados en el proceso fueron -49°C y 0,2 mbar durante 3 días, hasta transformar totalmente el hielo en vapor.



Figura 2.6 Proceso de Liofilización y material posterior a la liofilización. (Fuente: Propia)

2.3.2.2. Proceso de pulverizado del material

Una vez liofilizado el fruto, se obtuvo un material totalmente deshidratado, crujiente y muy frágil, como se aprecia en la Figura 2.6; el mencionado material fue pulverizado fácilmente con el proceso que se indica en la Figura 2.7, con ayuda de un mortero de cerámica; se obtuvo así el material en polvo el cual fue almacenado en frascos de vidrio. El peso del material previo a la liofilización fue de 1539,35 gramos y del material en polvo 181,1 gramos, lo cual indica que el fruto tiene un contenido de agua aproximadamente del 85%.



(Fuente: Propia)

2.4. Diseño experimental

2.4.1. **Pre-experimento**

Los principales factores que influyen en la síntesis de partículas de carbono (CQDs), son la temperatura y el tiempo de síntesis. De acuerdo a los trabajos relacionados, descritos en el ítem 1.6., varios autores han obtenido CQDs a partir de diversos precursores orgánicos, empleado diferentes tiempos y temperaturas, sin embargo, no existe un límite máximo o mínimo de estos factores que se aplique en general a cualquier tipo de precursor para la obtención de CQDs. Por ello, es necesario determinar previamente cómo influyen la temperatura y el tiempo y determinar si el método de síntesis planteado es adecuado en la síntesis de CQDs utilizando como precursor el fruto de la planta coraria thymifolia (shanshi).

Se planteó realizar un pre-experimento utilizando el proceso descrito en el ítem 2.5, con la misma solución y temperatura, aplicando diferentes tiempos de síntesis, para determinar si el método planeado es adecuado para obtención de CQDs. Para realizar este pre-experimento se empleó las consideraciones indicadas en la Tabla 2.5.

Tabla 2.5 Factores utilizados en el pre-experimento de obtención de CQDs utilizando como precursor el fruto de shanshi.

Solución	0,5 g de shanshi disueltos en 30 ml de agua des-ionizada Centrifugado para eliminar las impurezas.			
Temperatura	160°C			
Tiempo	2h	4h	8h	16h
Nomenclatura del Pre- experimento	PE1	PE2	PE3	PE4

(Fuente: Elaboración Propia)

a)



Figura 2.8 a) Muestras obtenidas b) Fluorescencia observada en las muestras. (PE4, PE3, PE2, PE1 de izquierda a derecha) (Fuente: Propia)

Del pre-experimento se obtuvo que la técnica que se plantea utilizar es adecuada, pues se consiguió resultados favorables de fluorescencia con los parámetros utilizados, mismos que se indican en la Figura 2.8 a) y 2.8 b).

2.4.2. Diseño factorial de múltiples niveles

Se definió un tiempo de síntesis alto, medio y bajo; y de igual manera una temperatura de síntesis alta, media y baja, para identificar cómo influyen estos parámetros en la síntesis de CQDs. Para efectos del diseño experimental, los mencionados valores "alto, medio, bajo" se denominarán "niveles"; y "temperatura, tiempo" se denominarán "factores".

Tabla 2.6 Factores y niveles utilizados en el diseño experimental.

	NIVELES			
FACTORES	BAJO (0)	MEDIO (1)	ALTO (2)	
TIEMPO (A)	4 h	8 h	16 h	
TEMPERATURA (B)	100 °C	140 °C	180 °C	

(Fuente: Elaboración Propia)

Para proceder al respectivo diseño experimental, se empleó el diseño factorial de múltiples niveles. Como se indica en la Tabla 2.6, se tiene 3 niveles (bajo, medio, alto) y 2 factores (tiempo, temperatura), el número de experimentos a realizar corresponde a todas las posibles maneras en que pueden combinar 2 factores en 3 niveles.

Número de experimentos = Número de niveles $^{Número de factores}$ Número de experimentos = $3^2 = 9$ experimentos

Empleando el software de análisis estadístico Minitab, se realizó un diseño experimental de múltiples niveles, en base a ello se obtiene los 9 posibles experimentos a realizar, mismos que se detallan en la Tabla 2.7.

rabia En Experimente						
EXPERIMENTO	A	В	A	В	Tiempo	Temperatura
					(horas)	(°C)
E1	0	0	bajo	bajo	4	100
E2	0	1	bajo	medio	4	140
E3	0	2	bajo	alto	4	180
E4	1	0	medio	bajo	8	100
E5	1	1	medio	medio	8	140
E6	1	2	medio	alto	8	180
E7	2	0	alto	bajo	16	100
E8	2	1	alto	medio	16	140
E9	2	2	alto	alto	16	180

Tabla 2.7 Experimentos a realizar, combinaciones posibles de 2 factores en 3 niveles.

(Fuente: Elaboración propia)

2.5. Síntesis de partículas de carbono (CQDs)

Para la síntesis de CQDs se aplicó el método hidrotérmico, el cual es descrito en el ítem 1.4.7.2., a todos los experimentos, para ello se realizó el proceso que se detalla en la Figura 2.9.



pulverizado. (Fuente: Propia)

2.5.1. Preparación de la solución

Cada uno de los experimentos se realizó utilizando una solución de 0,5 gramos de shanshi pulverizado disueltos en 30 ml de agua destilada. Para seleccionar estas cantidades se consideró la información encontrada en estudios afines, en los cuales se emplea como material precursor, fuentes con características similares.

El proceso de preparación de la solución se observa en la Figura 2.10. Para preparar la solución, los gramos de shanshi pulverizado fueron pesados utilizando una balanza digital y los mililitros de agua destilada fueron medidos utilizando una pipeta de 10 ml mediante la succión con una pera de goma.



a) Soluto: 0,5 gramos de shanshi pulverizado.

Solvente: 30 ml de agua desionizada

b)

c) Solución: 0,5 gr de shanshi

disueltos en 30 ml de agua

desionizada. Figura 2.10 Preparación de la solución a ser utilizada en la síntesis hidrotermal. (Fuente: Propia)

2.5.2. Disolución asistida por ultrasonido

Para homogeneizar la solución obtenida se utilizó el proceso de disolución asistida por ultrasonido, el cual se ubica en la Figura 2.11. Este método se basa en la agitación mecánica generada por la cavitación que es causada al entrar ondas de ultrasonido en líquidos, con ello se logró conseguir una mezcla uniforme. Dicho proceso comúnmente se conoce como sonicación y se aplicó colocando la solución en frascos con tapa en un sonicador durante un período de 30 minutos.



Figura 2.11 Disolución asistida por Ultrasonido. (Fuente: Propia)
2.5.3. Centrifugado de la solución

La solución obtenida contiene impurezas producto de los residuos sólidos como semillas que se encuentran dentro del fruto del shanshi y que son muy pequeñas para extraerlas previamente. Se empleó una centrifugadora para acelerar el proceso de decantación o separar la mezcla en fase sólida y líquida por medio de la fuerza centrífuga. Para ello, como se indica en la Figura 2.12, se colocaron en la centrifuga simultáneamente 4 soluciones en 4 tubos falcon de 50 ml y se procedió a centrifugar las soluciones por un periodo de 30 minutos a una velocidad de 3000 rpm.



Figura 2.12 Centrifugado de la solución. (Fuente: Propia)

Una vez finalizado el proceso de centrifugado se procedió a extraer el sobrenadante, de la manera que se observa en la Figura 2.13, con mucho cuidado con ayuda de una pipeta de plástico pasteur, evitando extraer la parte precipitada.



Figura 2.13 Extracción de la parte líquida (sobrenadante) de la mezcla. (Fuente: Propia)

2.5.4. Proceso Hidrotérmico

El sobrenadante o parte líquida previamente obtenida de la solución, se colocó en el recipiente de teflón del reactor autoclave de síntesis hidrotermal, como se observa en la Figura 2.13. Luego se ajustó adecuadamente el recipiente de acero para evitar fugas en el proceso y se ubica dentro del horno. El proceso de síntesis hidrotermal de uno de los experimentos se indica en la Figura 2.14.

Los parámetros de temperatura y tiempo de síntesis fueron utilizados respectivamente en cada proceso como indica el diseño experimental.



Figura 2.14 Ubicación del reactor autoclave en el horno. (Fuente: Propia)

Una vez concluido el tiempo de síntesis, se procedió a extraer el reactor del horno, dejarlo enfriar y posteriormente se retiró la solución resultante en tubos de ensayo con tapa, para evitar la posible contaminación con impurezas en el aire o el medio ambiente. A manera de ejemplo se muestra en la Figura 2.15 la solución resultante del Experimento 6.



Figura 2.15 Solución resultante: Síntesis 180°C - 8h. (Fuente: Propia)

2.5.5. Centrifugado posterior al proceso hidrotermal

En la Figura 2.15, es posible apreciar el color con apariencia café de la solución al extraerla del horno, sin embargo, dicho color se debe a la presencia de sólidos e impurezas resultantes de las reacciones que ocurren durante el proceso hidrotermal, por ello es necesario separar dichas impurezas para obtener una muestra en la cual solo se encuentren las partículas de carbono (CQDs). La solución resultante se sometió a un proceso de centrifugado para separar nuevamente la fase líquida de la fase sólida, para ello se utilizó tubos de ensayo con tapa de 5 ml y una centrifuga pequeña. El proceso de centrifugado se aplicó por 20 minutos a una velocidad de 2000 rpm.

Luego del proceso de centrifugado, con ayuda de pipetas de plástico, se procedió a extraer el sobrenadante, obteniendo así los CQDs. En la Figura 2.16, se puede apreciar el significativo cambio de la tonalidad de las muestras. Todo el proceso descrito en el ítem 2.5 se aplica a cada experimento especificado en el diseño experimental, obteniendo 9 muestras a ser caracterizadas posteriormente.



Figura 2.16 a) Ubicación de la muestra resultante en tubos de ensayo con tapa. b) Ubicación de tubos de ensayo en la centrifugadora. c) Extracción del sobrenadante, síntesis: 180°C - 8h. (Fuente: Propia)

2.6. Caracterización de las partículas de carbono (CQDs)

2.6.1. Microbalanza de Cristal de Cuarzo (CQM)

Para realizar el proceso de caracterización CQM, se utilizó una microbalanza digital de cristal de cuarzo modelo QCM200. La microbalanza utilizada (de acuerdo a las especificaciones del fabricante) posee una resolución de 0,01 Hz. [100] Adicionalmente, se en el proceso se utilizó un electrodo de oro.

Para realizar esta caracterización se aplicó el proceso indicado en la Figura 2.17. Primero, se limpió con etanol el electrodo de oro y la microbalanza de cuarzo, se secó utilizando nitrógeno y se procedió a tomar la primera medida o frecuencia inicial (f_o), luego se retiró el electrodo y con ayuda de una micropipeta se depositó en este 0,1 µl de solución en concentración 1:50 (0,1 ml de muestra en 4,9 ml de agua desionizada, la cual se prepara previamente), utilizando una plancha se esperó que se evapore toda el agua contenida en la muestra depositada, y se colocó nuevamente el electrodo en la microbalanza, se ajustó respectivamente y se procedió a tomar la frecuencia nuevamente (f_1), en este caso se tomó la frecuencia 3 veces en cada depósito para minimizar el error, y se repitió el proceso 5 veces para cada muestra, obteniendo (f_o , f_1 , f_2 , f_3 , f_4 , f_5), con ello es posible calcular la masa depositada o concentración de masa de acuerdo al ítem 1.7.1.



Figura 2.17 Proceso de caracterización de Microbalanza de Cristal de Cuarzo QCM. (Fuente: Elaboración Propia)

Se realizó el cálculo respectivo de concentración en cada una de las muestras obtenidas con los parámetros definidos en el diseño experimental. Para el cálculo se utilizó las fórmulas que se especifican en ítem 1.7.1.

A manera de ejemplo, en el Anexo I.1. se detalla los cálculos realizados para el Experimento 9 (Parámetros: 180°C – 16 h). También las tablas de datos obtenidos de frecuencia y cálculos de concentración de cada muestra se detallan en el ANEXO I.2.

2.6.2. Espectrometría UV-vis

En la presente investigación se utilizó el equipo de Espectrometría UV-vis Perkin Elmer modelo UV/VIS lambda 365, con montaje adaptado para análisis de líquidos y sus respectivas cubetas de cuarzo. Para tomar respectivamente el espectro de cada muestra, se aplicó la metodología que muestra la Figura 2.18. Se utilizó una solución de 20ul de muestra disueltos en 3ml de agua, la cual fue depositada en una cubeta de cuarzo y posteriormente ubicada en el espectrofotómetro. Se utilizó el programa UV EXPRESS para la obtención de los espectros correspondientes a cada muestra.





Depósito de 20 ul de muestra en 3ml de agua desionizada en una cubeta de cuarzo.

1.

Ubicación de la cubeta en el espectrómetro UV-vis.



3.

Cierre adecuado de la tapa del equipo y toma del espectro utilizando el programa UVEXPRESS

Figura 2.18 Proceso de caracterización mediante Espectrometría UV-vis. (Fuente: Elaboración Propia)

2.6.3. Espectroscopía de Fluorescencia

Para realizar esta caracterización se utilizó un espectrofotómetro de fluorescencia Horiba, modelo Fluoromax Plus, serie 0527D-5321-FMPLUS. La Figura 2.19 indica el proceso realizado. Primero, se preparó una dilución de cada muestra en con una concentración 1:5, luego se procedió a colocar la dilución en una celda de cuarzo, misma que se ubicó dentro del espectrofotómetro para su análisis. Se realizó el proceso para cada muestra, de donde se obtuvieron 9 espectros de fluorescencia utilizando el software Fluoressence.



Depósito de dilución en concentración 1:5 en una cubeta de cuarzo.



Ubicación de la cubeta en el espectrofotómetro de fluorescencia.





Cierre adecuado de la tapa del equipo y toma del espectro utilizando el programa FLUORESSENCE

Figura 2.19 Proceso de caracterización mediante espectrometría de fluorescencia. (Fuente: Elaboración Propia)

2.6.4. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Para llevar a cabo este proceso de caracterización se utilizó el Espectrómetro FTIR Jasco modelo FT/IR-4700.

La preparación de pastillas de cada muestra se realizó utilizando cloruro de potasio (KCI), para ello se utilizó dos cajas petri en las cuales se ubicó el KCL puro y se depositó gotas de cada muestra sobre el mismo, teniendo cuidado de que no se mezcle una muestra con otra. Luego las cajas petri fueron colocadas en un horno a 50°C de temperatura durante 5 horas hasta que se evapore todo el disolvente (agua desionizada), una vez que la muestra estuvo totalmente seca se procedió a elaborar las pastillas de KCI (una a la vez) con ayuda de una prensa manual. El procedimiento realizado se representa en la Figura 2.20. La pastilla realizada se colocó en el equipo, para su respectivo análisis, cabe mencionar que el equipo es muy sensible por ello se realizó el background o lectura del blanco para cada muestra.



Etiquetado y Depósito de KCI en las cajas Petri

5.



Depósito de gotas de cada muestra sobre el KCI.





Colocación y pulverización de la muestra con KCI en un mortero de agata.



Extracción de las muestras del horno.



Evaporación del disolvente a temperatura de 50°C durante 5 horas.



Ubicación del polvo en la prensa.



Obtención y ubicación de la pastilla de KCI.



8.

Obtención del espectro FTIR mediante el programa SPECTRA MANAGER.

Figura 2.20 Proceso de Caracterización mediante Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier - FTIR. (Fuente: Elaboración Propia)

2.6.5. Microscopía de Fuerza Atómica AFM

Se utilizó un Microscopio de fuerza atómica marca Nanosurf, modelo NaioAFM, serie 60-14-096; para ello previamente se realizó una dilución 1:5 de muestra en agua desionizada. En un portamuestras de acero limpio se pegó un trozo de mica, se exfolió el mismo y se depositó una gota de dilución sobre la superficie. Una vez evaporado el disolvente, se ubicó la muestra en el equipo y se procedió a tomar la respectiva micrografía utilizando el programa Nanosurf NaioAFM. Dicho proceso se representa en la Figura 2.21.







Preparación del portamuestras de acero, colocación de mica y exfoliación de la superficie.



Toma de micrografías con el software Nanosurf NaioAFM.

Depósito de una gota de dilución 1:5 sobre la superficie de la mica.



Ubicación del portamuestras en el microscopio de fuerza atómica.

Figura 2.21 Proceso de caracterización mediante Microscopía de Fuerza Atómica. (Fuente: Elaboración Propia)

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Muestras de CQDs obtenidas al aplicar el proceso hidrotermal

La solución de shanshi precursora tiene un color vino oscuro similar al vino tinto. Sin embargo, posterior a la aplicación del método hidrotermal, se obtuvo que las muestras de CQDs en estado líquido al ser observadas bajo luz visible tienen un color que varía en la gama de amarillo a rojo amarillento pasando por un ligero tono anaranjado, esto puede ser apreciado en la Figura 3.1. De acuerdo a los parámetros de síntesis aplicados según el diseño experimental, se tiene que dicha coloración tiende a ser más amarillenta cuando se aplican parámetros de temperatura y tiempo mayores; en contraste tiende a tener un color rojo amarillento cuando se utilizan parámetros de síntesis de tiempo y temperatura menores.



Figura 3.1 Muestras obtenidas aplicando los parámetros de síntesis especificados en el diseños experimental. (Fuente: Elaboración propia)

Al iluminar las muestras con luz ultravioleta se evidencia la emisión de fluorescencia de color verde azulado. En la tabla 3.1 se incluyen fotografías captadas de la fluorescencia de cada muestra al iluminarlas con una luz ultravioleta de 410 nm.

Al utilizar la luz de excitación con la longitud de onda mencionada se obtiene una mayor intensidad de emisión verde-azulada en las muestras obtenidas al utilizar parámetros de síntesis de tiempo y temperatura mayores. Se obtiene una menor intensidad de emisión al utilizar parámetros de síntesis menores. Sin embargo, este fenómeno se complementa posteriormente con análisis de espectrometría de fluorescencia.

Tabla 3.1 Imágenes de la fluorescencia obtenida en las muestras al iluminarlas con luz UV de longitud de onda 410 nm.

E1: 100⁰C – 4h	E2: 140ºC – 4h	E3: 180ºC – 4h
E4: 100⁰C – 8h	E5: 140⁰C – 8h	E6: 180ºC – 8h
E7: 100ºC – 16h	E8: 140ºC – 16h	E9: 180ºC – 16h

⁽Fuente: Elaboración propia)

3.2. Caracterización de las partículas de carbono

3.2.1. Microbalanza de Cristal de Cuarzo - QCM

Las concentraciones calculadas a partir de las frecuencias conseguidas mediante QCM y los respectivos errores correspondientes a las muestras obtenidas se indican en la Figura 3.2.

+	1	E1: 100°C – 4h	E2: 140ºC – 4h	E3: 180°C – 4h
ción		C=8,72 ± 1,26 g/l	C=8,15 ± 1,48 g/l	C=5,37 ± 0,76 g/l
ntra		E4: 100°C – 8h	E5: 140ºC – 8h	E6: 180°C – 8h
nce		C=8,48 ± 1,03 g/l	C=7,63 ± 1,87 g/l	C=3,29 ± 0,92 g/l
ပိ		E7: 100°C – 16h	E8: 140°C – 16h	E9: 180°C – 16h
	Ļ	C=7,66 ± 0,68 g/l	C=4,92 ± 0,99g/l	C=3,14 ± 0,6 g/l
		4		
			+ Concentración	-

Figura 3.2 Variación de la concentración en función del tiempo y la temperatura de síntesis. (Fuente: Elaboración propia)

Los resultados de la Microbalanza de Cristal de Cuarzo (QCM) indican que la concentración calculada para cada caso es diferente, se observa que la concentración disminuye al aumentar el tiempo y temperatura de síntesis, una representación gráfica del comportamiento de este factor se detalla en la Figura 3.3. Se obtiene una mayor concentración $(8,72 \pm 1,26 \text{ g/l})$ al trabajar bajo los parámetros del Experimento 1 (100°C – 4h) y una menor concentración $(3,14 \pm 0,6 \text{ g/l})$ al trabajar con los parámetros del Experimento 9 (180°C – 16h).



Figura 3.3 Influencia del tiempo y temperatura de síntesis en la concentración de partículas. (Fuente: Elaboración propia)

3.2.2. Espectrofotometría de fluorescencia

Los espectros de fluorescencia obtenidos se detallan en la Figura 3.4. Haciendo contraste entre la concentración obtenida mediante QCM y los espectros de fluorescencia, se tiene que la concentración y la fluorescencia tienen comportamientos directamente relacionados, pues a mayor concentración se obtiene una mayor intensidad de fluorescencia y a menor concentración una menor intensidad de fluorescencia.

Este comportamiento se puede apreciar de forma didáctica en la Figura 3.4. pues se observa que los picos de fluorescencia más intensos corresponden a las muestras que presentan una mayor concentración y los picos de intensidad más baja corresponden a las muestras que poseen una menor concentración.



Figura 3.4 Desplazamiento de longitud de onda de máxima emisión e incremento de concentración según los parámetros de síntesis t y T. (Fuente: Elaboración propia)

Los resultados de espectrofotometría de fluorescencia se complementan con la verificación de presencia de CQDs realizada al iluminar las muestras con una lámpara de luz ultravioleta de longitud de onda de 410 nm pues, al irradiar las muestras con esa luz se observa la fluorescencia de color verde-azulado en las muestras sintetizadas con mayor tiempo y temperatura como se observa en la Tabla 3.1., sin embargo, la fluorescencia observada en las muestras sintetizadas a menor temperatura y tiempo con esa misma lámpara tienen una fluorescencia casi nula. Esto se debe a que las muestras de CQDs requieren diferente longitud de excitación para alcanzar su máxima emisión de fluorescencia.

Cabe mencionar que existe la posibilidad de que al iluminar las muestras con otras longitudes de onda sea posible obtener variados colores de fluorescencia (CQDs multicoloreados) como se observa en otros estudios, pues al utilizar diferentes longitudes de onda de excitación se obtienen diferentes longitudes de onda de emisión. [37], [44] En este caso, el efecto mencionado se corrobora con la caracterización mediante espectrofotometría de fluorescencia realizada a cada una de las muestras, pues se obtienen diferentes longitudes de onda de emisión con las cuales se tendría la máxima intensidad de fluorescencia, y esas longitudes corresponden a la emisión de colores desde el violeta al verde-azulado, como se detalla en la Tabla 3.2. a continuación.

Experimento	Parámetro de síntesis	Longitud de onda de excitación λ_{ex}	Longitud de onda de emisión λ_{em}
E1	100°C – 4h	318 nm	409 nm
E4	100°C – 8h	320 nm	410 nm
E7	100°C – 16h	325 nm	412 nm
E2	140°C – 4h	330 nm	415 nm
E5	140°C – 8h	330 nm	417 nm
E8	140°C – 16h	332 nm	435 nm
E3	180°C – 4h	344 nm	468 nm
E6	180°C – 8h	320 nm	362 nm
E9	180°C – 16h	440 nm	478 nm

Tabla 3.2 Longitudes de onda de excitación y emisión máxima correspondientes a cada experimento.

(Fuente: Elaboración propia)

En la Tabla 3.2. se aprecia que al aumentar el tiempo y temperatura de síntesis se requiere una longitud de onda de excitación λ_{ex} de menor energía para conseguir la máxima intensidad de fluorescencia correspondiente a una determinada longitud de onda de emisión λ_{em} . En todos los casos se observa que $\lambda_{em} > \lambda_{ex}$, esto ocurre debido a que al pasar del estado excitado al estado fundamental, parte de la energía se pierde en el proceso y se emite luz con mayor longitud de onda y por lo tanto menor energía.[88]

Como se aprecia en la Figura 3.4, en los espectros de fluorescencia también se observa que, al incrementar el tiempo y temperatura de síntesis, se da un desplazamiento de los picos de fluorescencia hacia la derecha, sin embargo, las emisiones de fluorescencia son de menor energía.

La emisión de fluorescencia está asociada a los efectos de confinamiento cuántico, por lo tanto, tiene una estrecha relación con el tamaño de los CQDs presentes en la muestra. Haciendo relación entre el incremento de la longitud de onda de emisión y los parámetros de síntesis es posible interpretar que a mayor tiempo y temperatura de síntesis se obtiene un mayor tamaño de partícula.[38]

Cabe mencionar que, los CQDs sintetizados sufren una atenuación de la fluorescencia con el pasar del tiempo, luego de tres a cuatro semanas a partir de la síntesis, la fluorescencia es casi nula. Algunas investigaciones indican que los CQDs tienden a atraerse entre sí, aglomerarse o combinar sus grupos funcionales superficiales con otras partículas presentes en la solución, en consecuencia, pierden su tamaño nanométrico y reducen su capacidad de fluorescencia. Por ello, estabilizar las partículas y proteger los grupos funcionales de manera que se ajusten estructuralmente para lograr un comportamiento químico predeterminado, es una manera de evitar la atenuación de la fluorescencia de los CQDs. [101] Los métodos de estabilización superficial, varían la energía superficial libre. Existen algunos métodos para lograr este objetivo, tales como, adsorción química, adsorción física, estabilización polimérica. Mediante estas técnicas se da lugar a la reestructuración de la superficie de la partícula y se forman en ella nanocristales procesados que actúan como revestimiento; evitando que se aglomeren y pierdan sus características de interés. [23]

Aplicar una de estas técnicas sería de gran interés para estabilizar la capacidad de fluorescencia de los CQDs obtenidos, pues, el revestimiento o funcionalización de nanopartículas se utiliza para estabilizar, dar solubilidad, evitar aglomerados y focalizar. Sin embargo, la técnica y materiales (catalizadores, surfactantes, reactivos químicos, entre otros) deben ser seleccionados de acuerdo a la aplicación específica que se requiera. [101]

3.2.3. Espectroscopía Ultravioleta Visible

Los espectros de absorbancia UV-Vis obtenidos al caracterizar cada muestra, presentan picos de absorbancia diferentes debido a los parámetros de temperatura y tiempo de síntesis aplicados, dichos picos o bandas de absorción representan las transiciones electrónicas que ocurren en los niveles moleculares HOMO y LUMO.

En el espectro UV-Vis de la muestra de shanshi previo a aplicar el tratamiento hidrotermal, se identifican bandas de absorción en los puntos que se observan en la Figura 3.5 y se detallan en la Tabla 3.3.



Figura 3.5 Espectro de absorbancia UV-Vis obtenido de la muestra de shanshi. (Fuente: Elaboración propia)

Longitud de onda [nm]	Absorbancia [u.a.]	Banda de transición de electrones	Grupo Funcional
271	0,546	$\pi \rightarrow \pi^*$ [57]	Antocianinas
360	0,142	$\eta \rightarrow \pi^*$ [57]	[102], [103]
520	0,090	$\eta \rightarrow \pi^*$ [82]	

Tabla 3.3 Bandas de absorbancia obtenidas, muestra de shanshi sin síntesis hidrotermal.

(Fuente: elaboración propia)

De acuerdo a la literatura, el espectro característico de las antocianinas presenta bandas de absorción aproximadamente en 270, 350 y (500 a 550) nm, siendo dependiente la última banda del pH del compuesto y esto permite interpretar el tipo de antocianina. [104] Adicionalmente, las transiciones electrónicas que ocurren a una longitud de onda en el rango de 200 a 700 nm son del tipo $n \rightarrow \pi^* \text{ y } \pi \rightarrow \pi^*$. [102] El espectro obtenido, indica bandas de absorción en longitudes de onda cercanas a las especificadas en estudios relacionados, por lo que se sustenta la presencia de antocianinas en el material precursor para la síntesis de CQDs. [103] Además, es posible especificar que las antocianinas presentes en el fruto del shanshi, de acuerdo al pico de absorción en 520 nm, corresponden al tipo Malvidina 3,5 – diglucósido. [104] Posterior a aplicar el tratamiento hidrotermal, existe una variación muy significativa de las bandas de absorbancia de las muestras en relación a la muestra precursora. Los espectros de absorbancia UV-Vis de las muestras de CQDs obtenidas se observan en la Figura 3.6.



Figura 3.6 Espectros de absorbancia obtenidos mediante espectrometría UV-Vis. (Fuente: Elaboración propia)

Las bandas de absorción UV-Vis de cada muestra de CQDs obtenidos, conjuntamente con los enlaces característicos correspondientes, se detallan en la Tabla 3.4.

Experimento	Longitud de	Absorbancia	Banda de transición	Enlace					
	onda [nm]	[u.a.]	de electrones	Característico					
Experimentos realizados a 100°C									
E1: 100°C -4h	273	0,113	$\pi ightarrow \pi^*$	C=C					
			$\eta \rightarrow \pi^*$	C=O					
E4: 100°C -8h	274	0,128	$\pi ightarrow \pi^*$	C=C					
			$\eta \rightarrow \pi^*$	C=O					
E7: 100°C -16h	272	0,112	$\pi ightarrow \pi^*$	C=C					
			$\eta \rightarrow \pi^*$	C=O					
	Exper	imentos realiza	dos a 140°C						
E2: 140°C -4h	281	0,174	$\pi ightarrow \pi^*$	C=C					
	220	-	-	-					
E5: 140°C -8h	282	0,511	$\pi ightarrow \pi^*$	C=C					
	218	0,234	núcleo graf	ítico					
E8: 140°C -16h	281	0,477	$\pi ightarrow \pi^*$	C=C					
	219	0,251	núcleo graf	ítico					
	Exper	imentos realiza	dos a 180°C						
E3: 180°C -4h	282	0,954	$\pi ightarrow \pi^*$	C=C					
	220	0,361	núcleo grafítico						
E6: 180°C -8h	283	0,893	$\pi ightarrow \pi^*$	C=C					
	220	0,407	núcleo grafítico						
E9: 180°C -16h	282	0,853	$\pi ightarrow \pi^*$	C=C					
	220	0,454	núcleo graf	ítico					

Tabla 3.4 Bandas de absorbancia obtenidas, síntesis realizadas a 100°C, 140°C, 180°C.

(Fuente: Elaboración propia)

Al trabajar con 100°C, (E1, E4, E7), los picos de absorbancia correspondientes a las antocianinas en las bandas con longitud de onda 520 y 360 nm se aplanan o desaparecen, sin embargo, se observa una banda de absorción en 270, lo cual se atribuye a la transición electrónica $\pi \to \pi^*$ entre enlaces de carbono (C=C) y a la transición $\eta \to \pi^*$ entre enlaces de C=O, el grupo funcional C=O es característico de la superficie de los CQDs, lo cual es un indicio de presencia de estas nanopartículas en las muestras sintetizadas. [30], [67], [68], [105]

Al realizar la síntesis empleando una temperatura de 140°C (E2, E5, E8), desaparecen las bandas de absorción en 325 nm, se presenta un pico de absorbancia típico de los CQDs en el intervalo de 260 a 350 nm [66], cercano 280 nm el cual se atribuye a la transición electrónica $\pi \rightarrow \pi^*$ entre enlaces de carbono (C=C) [37],[86],[106], específicamente carbono grafítico presente en la superficie. En el caso de los espectros correspondientes a los experimentos 5 y 8 el pico en 280 nm es más intenso y se presenta una nueva banda de absorbancia en 220 nm, los picos en el rango de 210 a 260 nm son una característica óptica típica de los puntos cuánticos, el pico obtenido indica la absorbancia causada por el núcleo grafítico de los CQDs. [66] Los espectros obtenidos al trabajar a 180°C (E3, E6, E9), tienen características similares a las obtenidas en los experimentos 5 y 8, se observan bandas de absorbancia cercanas a 220 y 280 nm. Sin embargo, al trabajar con una temperatura de 180°C los picos de absorbancia son más intensos, esto se debe a que, cuando la concentración es menor, la energía electromagnética de la luz de excitación tiene una mejor interacción con la materia. Cuando aumenta la concentración se produce generalmente la atenuación de la fluorescencia a causa de autoamortiguación y autoabsorción; debido a la mayor probabilidad de que se produzcan colisiones entre moléculas excitadas o de que una molécula reabsorba la radiación emitida por otra.[107]

3.2.4. Espectroscopia de Infrarrojos por Transformada de Fourier.

Los espectros de transmitancia obtenidos mediante FTIR correspondientes a la muestra de shanshi sin aplicar el método de síntesis hidrotermal y las muestras de los 9 experimentos realizados, se pueden observar en la Figura 3.7; presentan picos en las posiciones e intensidades que se especifican en las tablas a continuación (Tabla 3.5, Tabla 3.6 respectivamente), estos picos pueden ser relacionados con la frecuencia de vibración de una molécula, dicha frecuencia es característica de un tipo de enlace. Diversas investigaciones acerca de CQDs, permiten relacionar los picos encontrados con los enlaces presentes en las respectivas muestras. [108] Considerando que la zona de 1000 a 400 cm-1 es la zona de huella digital del material, no se hará enfoque en los picos encontrados en dicha zona, pues estos son más complejos de analizar debido a que son propios de cada material. [85]

En todos los espectros obtenidos mediante FTIR, se observa picos de transmitancia en el rango de 3300 a 3400 cm⁻¹ lo cual indica la presencia grupos funcionales OH. [109] Se observa que la intensidad de los grupos funcionales OH disminuye a mayor tiempo y temperatura de síntesis, esto indica que efectivamente ocurrió la carbonización del material precursor, con ello la degradación térmica de las antocianinas presentes en el fruto de la planta coriaria thymifolia. [28]

En los espectros el pico observado aproximadamente en 2935 $\rm cm^{-1}$ corresponde a vibraciones asimétricas de estiramiento del grupo C-H y el pico ubicado en 2860 $\rm cm^{-1}$ se atribuye a vibraciones simétricas de C-H, [57] sin embrago este último se observa únicamente al trabajar a 100°C y 8h de síntesis, en los demás experimentos desaparece. El espectro del material precursor, a diferencia de las muestras con síntesis hidrotermal, presenta un pico débil en 1343 $\rm cm^{-1}$, los picos en el rango de 1400 a 1200 $\rm cm^{-1}$ hacen referencia a la presencia del grupo sambubiósido con enlaces O-C-H y C-O-H, característicos de las antocianinas. [28]



Figura 3.7 Espectros de transmitancia obtenidos mediante FTIR, relación entre picos con los grupos funcionales característicos. (Fuente: Elaboración propia)

Los picos observados alrededor de 1400, 1645, 1720 cm^{-1} indican la presencia grupos aminos C-O, [109] hidrocarburos aromáticos C=C [30] y grupos carbonilos C=O, respectivamente.[109] El pico observado en el rango de 1080 a 1010 cm⁻¹ revela la presencia de CQDs con la existencia de grupos C-N [66]. En algunos estudios se observa también que picos en el rango de longitud de onda mencionado hacen referencia a vibraciones de enlaces C-O en CQDs con características grafíticas.[109] En longitudes de onda cercanas a 1250 cm⁻¹ el pico presente indica la presencia de CQDs en estructuras complejas C-O-C. [38], [109] Únicamente al trabajar con temperaturas de síntesis de 140°C y 180°C aparece el pico en la longitud de onda aproximada a 1500 cm⁻¹, en el rango de 1500 a 1610 cm⁻¹, este se atribuye a la presencia del grupo nitroso N=O en la superficie.[66]

Longitud de onda	Tipo de Enlace
[cm-1]	
2936,09	C-H
1721,16	C=O
1608,34	C=C
1408,75	C-0
1343,18	О-С-Н / С-О-Н
1237,04	C-O-C
1062,59	C-N

Tabla 3.5 Picos obtenidos en el espectro FTIR, muestra de shanshi sin síntesis hidrotermal.

(Fuente: elaboración propia)

Tabla 3.6 Posición de picos de transmitancia obtenidos de los espectros FTIR, síntesis realizadas a 100°C, 140°C, 180°C.

Longitud de onda	Longitud de onda	Longitud de onda	Grupo Funcional
[cm-1]	[cm-1]	[cm-1]	Característico
E1: 100°C - 4h	E4: 100°C - 8h	E7: 100°C - 16h	
2929,34	2937,06	2937,06	C-H
2857,02	-	-	C-H
1718,26	1717,3	1717,3	C=0
1641,13	1644,06	1648,95	C=C
1405,85	1407,78	1408,75	C-0
1232,50	1238,08	1238,08	C-O-C
1070,3	1072,23	1073,19	C-N / C-O
Longitud de onda	Longitud de onda	Longitud de onda	Grupo Funcional
[cm-1]	[cm-1]	[cm-1]	Característico
E2: 140°C - 4h	E5: 140°C - 8h	E8: 140°C - 16h	
2938,02	2940,91	2938,98	C-H
1713,44	1712,48	1718,26	C=O
1624,73	1644,27	1637,38	C=C
1516,74	1523,49	1524,35	N=O
1409,71	1407,78	1406,82	C-0
1235,18	1255,43	1237,11	C-O-C
1074,16	1074,16	1075,12	C-N / C-O
Longitud de onda	Longitud de onda	Longitud de onda	Grupo Funcional
[cm-1]	[cm-1]	[cm-1]	Característico
E3: 180°C - 4h	E6: 180°C - 8h	E9: 180°C - 16h	
2938,02	2936,33	2937,06	C-H
1708,62	1758,76	1704,76	C=0
1663,3	1668,12	1662,34	C=C
1525,42	1518,67	1524,45	N=O
1406,82	1399,10	1403,92	C-0
1285,32	1320,04	1284,36	C-O-C
1073,19	1071,18	1075,73	C-N / C-O

(Fuente: elaboración propia)

Los picos de transmitancia obtenidos se presentan a similares longitudes de onda en todas las muestras. Sin embargo, las intensidades respectivas son diferentes, lo cual indica que en todos los casos existen elementos formando los mismos enlaces, pero diferentes estructuras, según la manera en que se enlazan los átomos para constituir las moléculas.

En relación a los resultados obtenidos mediante espectroscopia UV-Vis, al utilizar una temperatura de 140°C y tiempo igual o mayor a 8h, se empiezan a formar estructuras grafíticas en el núcleo de los CQDs, lo mismo ocurre al realizar la síntesis a 180°C y 4h, 8h, 16h; pero no al trabajar bajo 100°C. La estructura correspondiente a los CQDs sin características grafíticas resulta tener mayor intensidad de fluorescencia y mayor concentración en relación a los CQDs con estructuras grafíticas, sin embargo, los primeros requieren mayor energía de excitación para alcanzar su pico máximo de fluorescencia y su longitud de emisión máxima es menor a la de los CQDs con núcleos grafíticos. Son aspectos fundamentales para considerar en el caso de requerir el uso de los mismos en una determinada aplicación.

3.3. Tamaño de partícula de los CQDs obtenidos.

Se realizó la caracterización mediante AFM únicamente de las muestras representativas sintetizadas. La obtención de las micrografías se realizó en modo tapping, se presenta la imagen de morfología y la imagen de fase obtenidas exclusivamente la micrografía correspondiente a la muestra sintetizada bajo los parámetros del E9: 180°C – 16h.



Figura 3.8 Micrografías obtenidas mediante AFM, CQDs correspondientes al E9: 180°C - 16h. a) Imagen de morfología. b) Imagen de fase. (Fuente: propia)

Las micrografías obtenidas mediante AFM (Figura 3.8) no permiten realizar una interpretación adecuada del tamaño de partícula presente en las muestras de CQDs, pues se estima que el tamaño de los CQDs presentes es muy pequeño y la apreciación de microscopio de fuerza atómica no es adecuada para este fin.

El análisis de microscopía de fuerza atómica (AFM) indica la presencia de partículas con una distribución de tamaño en el rango de 21,24 a 54,42 nm, la cual se observa en la Figura 3.9 y cuyos datos estadísticos se ubican en la tabla 3.7. Se desconoce a qué material se atribuyen las partículas observadas mediante AFM, pudiendo ser aglomerados de los CQDs, impurezas resultantes o material no reaccionado.

Tabla 3.7 Datos estadísticos de la distribución de tamaño de partículas. E9: 180°C - 161
--

Descripción	No. total de partículas	Mínimo	Máximo	Mediana	Media	Desviación estándar
Tamaño de partícula	91	21,248 [nm]	54,42 [nm]	36,46 [nm]	35,74 [nm]	7,727 [nm]

(Fuente: propia)



Figura 3.9 Distribución de tamaño de partícula mediante AFM. E9: 180°C - 16h. (Fuente: propia)

Es necesario realizar un análisis mediante Microscopio Electrónico de Barrido – TEM, para interpretar correctamente el tamaño de partícula presente en las muestras de CQDs. La resolución de este tipo de microscopios es del orden de 0,2 nm por lo cual es adecuado para el estudio de los CQDs pues tienen tamaños menores a 10 nm.[110]

Haciendo referencia a estudios relacionados y la emisión de fluorescencia de color verde azulado observada al iluminar las muestras con luz ultravioleta, es posible determinar que los CQDs obtenidos tienen un tamaño promedio de 3 a 4 nm con una distribución de tamaño que se encuentra entre 1,5 a 4,5 nm aproximadamente. [2],[38],[86]

Como trabajo adicional, buscando una posible aplicación en aplicaciones forenses para los CQDs obtenidos a partir de shanshi, se realizó la funcionalización de partículas de talco con CQDs mediante el método de agitación y el método hidrotermal, las muestras fueron analizadas en polvo mediante espectroscopía UV-Vis y espectroscopía de fluorescencia. Los espectros respectivos se observan en la Figura 3.10.



Figura 3.10 a) Espectro de reflectancia, b) Espectro de fluorescencia, correspondientes de las muestras de talco con y sin funcionalización. (Fuente: Elaboración propia)

No se observan resultados relevantes respecto a los resultados de fluorescencia de las partículas funcionalizadas, por ello se interpreta que posiblemente el talco no es un buen sustrato para la fluorescencia de los CQDs pues atenúa completamente esta característica. El talco, científicamente llamado hidróxido de silicato de magnesio, pertenece a la familia de silicatos, su fórmula química es Mg₃(Si₄O₁₀) (OH)₂ y está compuesto por 31,88 % MgO; 63,37 % SiO2; 4,75 % H2O. [111] Considerando que estudios previos han realizado la funcionalización de dióxido de silicio con CQDs [44] y óxido de magnesio con CQDs [112] obteniendo buenos resultados de fluorescencia en ambos casos, es posible que la técnica utilizada en esta investigación no sea favorable o se requiera el uso de otros reactivos en el proceso.

Los procesos de funcionalización de estudios previos son muy versátiles, se emplean diferentes técnicas, materiales y elementos químicos obteniendo diferentes resultados propios de cada CQD y su material precursor. Para estudios posteriores es una opción evaluar la factibilidad de funcionalizar otro tipo de sustrato con los CQDs obtenidos a partir de shanshi utilizando otro método o utilizando otros reactivos en el proceso.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1. Conclusiones

- Se realizó exitosamente la síntesis y estudio de partículas de carbono (puntos cuánticos de carbono) mediante el método hidrotermal, las partículas sintetizadas exhiben interesantes propiedades, en particular la emisión de fluorescencia variable, dependiendo de la longitud de la onda de excitación.
- La liofilización del fruto y su posterior pulverización es un proceso adecuado para la preparación y preservación del fruto de la planta coriaria thymifolia – shanshi, pues se consiguió evitar la putrefacción y descomposición para conservar el material precursor durante un tiempo prolongado sin alterarlo y manteniendo todas sus propiedades y componentes.
- La norma ASME VIII Div. 1 Reglas para la Construcción de Recipientes a Presión, es óptima para el diseño de reactores hidrotermales, con los criterios establecidos en la mencionada norma se diseñó y construyó un autoclave de acero inoxidable con cápsula de teflón de 75 cm³ de capacidad útil, cuya presión máxima y temperatura máxima de operación son 33 Bar y 200°C respectivamente. El desempeño del recipiente construido es funcional para las necesidades requeridas, por lo que se concluye que el método de diseño y técnicas de maquinado aplicadas fueron apropiadas.
- El método hidrotermal aplicado para la síntesis de CQDs utilizando como precursor orgánico el fruto de la plata coriaria thymifolia – shanshi es un método adecuado para este fin, se realizaron nueve experimentos bajo el diseño experimental de múltiples niveles empleando temperaturas de 100 °C, 140 °C, 180 °C y tiempos de síntesis de 4 h, 8 h, 16 h, consiguiendo en todos los casos la presencia de CQDs con diferentes características.
- La técnica utilizada es amigable con el medio ambiente pues se utiliza como disolvente únicamente agua, no se utilizaron otros reactivos ni químicos tóxicos, sin embargo, se desconoce si los subproductos generados son perjudiciales para el medio ambiente o para la salud del ser humano.
- El Microscopio de Fuerza Atómica AFM no es una técnica adecuada para caracterizar el tamaño de partícula de los CQDs, sin embargo, estudios

relacionados indican que los CQDs que emiten fluorescencia de color verde azulado tienen un tamaño promedio de 3 a 4 nm con una distribución de tamaño que se encuentra entre 1,5 a 4,5 nm aproximadamente.

- Los espectros de fluorescencia indican una relación directamente proporcional entre la intensidad de fluorescencia y la concentración, además, se presenta un desplazamiento de λ_{ex} y λ_{em} hacia el espectro visible al aumentar tiempo y temperatura de síntesis, lo cual permite optimizar el proceso en el caso de que se requiera una determinada aplicación.
- Los espectros de absorbancia UV-Vis, al trabajar a 100°C indican picos aproximadamente en 270 a 280 nm los cuales se atribuyen a transiciones π → π* de enlaces C=C y η → π* de enlaces C=O propias de los CQDs; al aumentar la temperatura de síntesis a 180 °C y 140 °C se observa un pico cercano a 220 nm el cual se atribuye a la presencia de núcleos con características grafíticas.
- La espectrometría FTIR detalla la presencia de grupos funcionales característicos de los CQDs tales como OH, C-H, C=O, C=C, N=O, C-O-C, C-O / C-N; en todos los espectros se obtienen picos en similares longitudes de onda, pero con diferente intensidad, esto permite concluir que existen los mismos enlaces, pero formando diferentes estructuras, siendo las estructuras que se obtienen a menor temperatura y tiempo (100 °C y 4h) las de mayor intensidad de fluorescencia.
- Existen numerosas investigaciones relacionadas con la síntesis de CQDs utilizando como material precursor materiales biodegradables, sin embargo, se requiere conocimientos multidisciplinarios para sintetizar e interpretar correctamente las características y propiedades obtenidas en los nuevos materiales y direccionar adecuadamente la aplicación de los mismos.
- La funcionalización de partículas de talco (Mg₃(Si₄O₁₀) (OH)₂) no genera los resultados de fluorescencia esperados para aplicaciones forenses (detección de huella dactilar), el sustrato seleccionado genera una atenuación total de esta propiedad en los CQDs obtenidos, por lo cual no representa una potencial aplicación de los mismos.

4.2. Recomendaciones

- Se recomienda realizar un análisis químico del material precursor para comprender de mejor manera los elementos que están interviniendo en el proceso hidrotermal y direccionar de manera más eficiente el estudio.
- Se recomienda aplicar el proceso de liofilización durante un tiempo prudente, verificando que se elimine el 100% del agua contenida en el material, pues el agua junto con la temperatura puede causar la putrefacción del mismo debido a la proliferación de bacterias.
- Es recomendable seleccionar adecuadamente las normas y los parámetros de diseño para el reactor autoclave, pues es un equipo que trabaja a altas presiones y temperaturas, el inadecuado dimensionamiento, construcción y uso podrían representar un alto riesgo en caso de explosión.
- Se recomienda cerrar correctamente el reactor autoclave previo a introducirlo en el horno, esto evitará fugas y pérdida de material durante el proceso de síntesis.
- Es recomendable realizar la caracterización de los subproductos generados durante la síntesis para conocer los posibles efectos adversos que pueden causar los mismos.
- Se recomienda realizar la caracterización de las muestras de CQDs mediante Microscopía Electrónica de Barrido – TEM, pues la resolución de esta técnica es adecuada para interpretar correctamente la distribución de tamaño de este tipo de partículas cero dimensionales.
- Se recomienda aplicar un proceso de funcionalización superficial a las partículas obtenidas para estabilizar su superficie y evitar que tiendan aglomerarse, precipitarse y perder su actividad fluorescente.
- Para futuros estudios, se recomienda explorar nuevas alternativas de aplicaciones para los CQDs obtenidos a partir de shanshi, pues estos exhiben interesantes propiedades. Algunas de las opciones podrían ser utilizar diferentes sustratos a ser funcionalizados, utilizar otros reactivos en el proceso o aplicar otras metodologías.

Referencias Bibliográficas

- [1] M. L. Liu, B. Bin Chen, C. M. Li, and C. Z. Huang, "Carbon dots: Synthesis, formation mechanism, fluorescence origin and sensing applications," *Green Chem.*, vol. 21, no. 3, pp. 449–471, 2019, doi: 10.1039/c8gc02736f.
- [2] M. R. Pacquiao, M. D. G. de Luna, N. Thongsai, S. Kladsomboon, and P. Paoprasert, "Highly fluorescent carbon dots from enokitake mushroom as multi-faceted optical nanomaterials for Cr 6+ and VOC detection and imaging applications," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 453, pp. 192–203, 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.04.199.
- [3] S. Venegas, "Preliminary phytochemical analysis of the leaves of the Coriaria Thymifolia (Shanshi) plant," UNIVERSIDAD DE INVESTIGACIÓN DE TECNOLOGÍA EXPERIMENTAL YACHAY, 2020.
- [4] A. Cayuela Marín, "Contributions to developments of Carbon (Quantum) Dots as fluorescent sensors Contribuciones al desarrollo de los Carbon (Quantum) Dots como sensores fluorescentes," Universidad de Córdoba, 2016.
- [5] R. Das, R. Bandyopadhyay, and P. Pramanik, "Carbon quantum dots from natural resource: A review," *Mater. Today Chem.*, vol. 8, pp. 96–109, 2018, doi: 10.1016/j.mtchem.2018.03.003.
- [6] M. García, D. Parra, and P. Mena, "El País de la Biodiversidad: Ecuador." Quito: Fundación Botánica de los Andes, Ministerio del Ambiente y Fundación EcoFondo., Quito, 2014.
- [7] J. Ramsden, NANOTECHNOLOGY: An Introduction., Second Edi. Kindlington -Oxford: Elsevier Ltd, 2016.
- [8] G. Mendoza Uribe and J. L. Rodriguez López, "La nanociencia y la nanotecnología: una revolución en curso," *Rev. Perfiles Latinoam.*, vol. 14, no. 29, pp. 161–186, 2007, [Online]. Available: http://www.scielo.org.mx/pdf/perlat/v14n29/v14n29a6.pdf.
- P. R. Robinson and C. S. Hsu, "Introduction to Nanotechnology," Springer Handbooks, vol. PartF1, pp. 1–83, 2017, doi: 10.1007/978-3-319-49347-3_1.
- [10] N. K. Tolochko, "History of Nanotechnology Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS)," *Nanosci. Nanotechnologies*, pp. 1–18, 2018.
- [11] J. E. Hulla, S. C. Sahu, and A. W. Hayes, "Nanotechnology: History and future," *Hum. Exp. Toxicol.*, vol. 34, no. 12, pp. 1318–1321, 2015, doi: 10.1177/0960327115603588.
- [12] Nanoscience Instruments, "Scanning Tunneling Microscopy," *Nanoscience Instruments*, 2021. https://www.nanoscience.com/techniques/scanning-

tunneling-microscopy/ (accessed Sep. 20, 2021).

- [13] M. Radmacher, J. P. Cleveland, M. Fritz, H. G. Hansma, and P. K. Hansma, "Mapping interaction forces with the atomic force microscope," *Biophys. J.*, vol. 66, no. 6, pp. 2159–2165, 1994, doi: 10.1016/S0006-3495(94)81011-2.
- [14] A. Sweeney, Desarrollo de una base de conocimientos viable en ciencia e ingeniería a nanoescala, Educación en ciencia e ingeniería a nanoescala. 2008.
- [15] IBERDROLA, "Nanotecnología: una pequeña solución a los grandes problemas," IBERDROLA, 2021. https://www.iberdrola.com/innovacion/aplicacionesnanotecnologia (accessed Sep. 21, 2021).
- [16] P. Shapira and J. Wang, "R & D Policy in the United States: The Promotion of Nanotechnology R & D," *Monit. Anal. policies public Financ. instruments Conduc. to High. levels R&D investments "Policy Mix. Proj.*, no. December, p. 28, 2007.
- [17] L. Cornejo, "Nanociencia y Nanotecnología," *Nuevas Tecnologías y Materiales.*,
 2015. https://nuevastecnologiasymateriales.com/nanociencia-y-nanotecnologia/ (accessed Sep. 21, 2021).
- [18] M. E. M. M., L. E. G. R., and y R. E. R. G., "Las Nanoparticulas Y El Ambiente," UNIVERSIDAD, Cienc. y Tecnol., vol. Vol. 19, N, pp. 49–58, 2015.
- [19] C. G. Lizarazo-Salcedo, E. E. González-Jiménez, C. Y. Arias-Portela, and J. Guarguati-Ariza, "Nanomateriales: un acercamiento a lo básico," *Med. Segur. Trab. (Madr).*, vol. 64, no. 251, pp. 109–118, 2018, [Online]. Available: https://scielo.isciii.es/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0465-546X2018000200109.
- [20] Instituto Nacional de Seguridad y salud en el Trabajo (INSST), "Seguridad y salud en el trabajo con nanomateriales," *Blamey y otros*, vol. 2, no. 2, pp. 17–22, 2015, doi: https://www.insst.es/documents/94886/96076/sst+nanomateriales/bd21b71fd5ec-4ee8-8129-a4fa58480968.
- [21] R. Fontinha, Scientific Basis for the Definition of the Term "nanomaterial," vol. 9, no. December. 2010.
- [22] C. Buzea and I. Pacheco, Nanomaterials and their classification, vol. 62. 2017.
- [23] L. Cornejo, "Causas que motivan las diferentes propiedades de las nanopartículas.," Nuevas Tecnologías y Materiales., 2015. https://nuevastecnologiasymateriales.com/el-porque-las-diferentes-propiedadesde-las-nano-particulas/ (accessed Dec. 17, 2021).
- [24]PHI4TECH,"Nanomateriales,"2021.https://www.phi4tech.com/es/nanomateriales/ (accessed Oct. 21, 2021).
- [25] S. Ortega-Liébana, "Nanocristales, nuevos materiales con propiedades y aplicaciones únicas.," Enseñanza las Ciencias la TierraEnseñanza las Ciencias

la Tierra, vol. 26, no. 3, pp. 306–314, 2018.

- [26] T. A. Saleh, "Nanomaterials: Classification, properties, and environmental toxicities," *Environ. Technol. Innov.*, vol. 20, p. 101067, 2020, doi: 10.1016/j.eti.2020.101067.
- [27] L. Cui, X. Ren, M. Sun, H. Liu, and L. Xia, "Carbon dots: Synthesis, properties and applications," *Nanomaterials*, vol. 11, no. 12, 2021, doi: 10.3390/nano11123419.
- [28] M. Regules Carrasco, J. Hernández Fuentes, O. G. Rojas Valencia, E. Villagarcia Chávez, M. Estrada Flores, and C. M. Reza San Germán, "Síntesis y caracterización de puntos cuánticos de Carbono obtenidos a partir de Hibiscus Sabdariffa (Flor de Jamaica)," *Laboratorio de Nanotecnología, ESIQIE-IPN, México D. F.,.* https://www.esfm.ipn.mx/assets/files/esfm/docs/RNAFM/articulos-2020/XXVRNAFM059.pdf (accessed Feb. 16, 2022).
- [29] Y. D. Solorio, M. Rodríguez, A. Valdez-Calderón, G. Ramos-Ortiz, and J. M. Torres-Valencia, "Extractos naturales como materias primas para la fabricación de puntos cuánticos de carbono (CDots)," *Rev. Latinoam. Quim.*, vol. 46, no. 1, pp. 28–40, 2018.
- [30] C. A. Zamora-Valenciaa, M. I. Reyes-Valderramaa, A. J. Herrera-Carbajala, E. Salinas- Rodrígueza, and V. Rodríguez-Lugoa, "Evaluación de la luminiscencia de puntos cuánticos de carbono sintetizados mediante el método hidrotermal a partir de triticum," *Pädi Boletín Científico Ciencias Básicas e Ing. del ICBI*, vol. 7, pp. 19–22, 2019, doi: https://doi.org/10.29057/icbi.v7iEspecial 2.4745.
- [31] W. A. Xu, Xiaoyou; Ray, Robert; Gu, Yunlong; Ploehn, Harry J.; Gearheart, Latha; Raker, Kyle; Scrivens, "Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 40, 2004, doi: https://doi.org/10.1021%2Fja040082h.
- [32] F. García, A. Olivares, and I. Fuentes, "Instituto Nacional de Astrofísica Óptica y Electrónica REPORTE TÉCNICO ' Conceptos y bibliografía sobre la fotoluminiscencia y procesos similares ' Realizado por :," *Scielo*, vol. 2, no. 0, pp. 10–17, 2004, [Online]. Available: https://inaoe.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1009/1581/1/PanohayaG F.pdf.
- [33] I. I. Casado Hernández, N. I. Mora González, G. I. Ferrer Carmenates, S. I. Fernández Torres, and D. I. Pino Blanco, "ARTÍCULO DE REVISIÓN Citotoxicidad in vitro y potencialidades de los compuestos quinoides como agentes antitumorales Cytotoxicity in vitro and potential of quinoid compounds as antitumor agents," *Rev. Cuba. Hematol. Inmunol y Hemoter*, vol. 32, no. 1, pp. 30–42, 2016, [Online]. Available: http://scielo.sld.cu.

- [34] R. A. M. Salvatierra, Nancy Alicialcon; Oldani, Carlos Rodolfo; Reyna, Laura;
 Taborda, "¿Qué es la biocompatibilidad?," *Rev. Argentina Bioingeniería*, 2009,
 [Online]. Available: https://ri.conicet.gov.ar/handle/11336/54921.
- [35] G. Bolívar, "Inercia Química," Lifeder, 2020. .
- [36] H. Ding, S. B. Yu, J. S. Wei, and H. M. Xiong, "Full-color light-emitting carbon dots with a surface-state-controlled luminescence mechanism," *ACS Nano*, vol. 10, no. 1, pp. 484–491, 2016, doi: 10.1021/acsnano.5b05406.
- [37] Y. Zhang *et al.*, "Multicolour nitrogen-doped carbon dots: Tunable photoluminescence and sandwich fluorescent glass-based light-emitting diodes," *Nanoscale*, vol. 9, no. 45, pp. 17849–17858, 2017, doi: 10.1039/c7nr05363k.
- [38] H. Li *et al.*, "Water-soluble fluorescent carbon quantum dots and photocatalyst design," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 49, no. 26, pp. 4430–4434, 2010, doi: 10.1002/anie.200906154.
- [39] J. Schneider *et al.*, "Molecular fluorescence in citric acid-based carbon dots," *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 3, pp. 2014–2022, 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b12519.
- [40] S. Iravani and R. S. Varma, "Green synthesis, biomedical and biotechnological applications of carbon and graphene quantum dots. A review," *Environ. Chem. Lett.*, vol. 18, no. 3, pp. 703–727, 2020, doi: 10.1007/s10311-020-00984-0.
- [41] S. Y. Song *et al.*, "Self-exothermic reaction driven large-scale synthesis of phosphorescent carbon nanodots," *Nano Res.*, vol. 14, no. 7, pp. 2231–2240, 2021, doi: 10.1007/s12274-020-3204-z.
- [42] C. Huang, H. Dong, Y. Su, Y. Wu, R. Narron, and Q. Yong, "Synthesis of carbon quantum dot nanoparticles derived from byproducts in bio-refinery process for cell imaging and in vivo bioimaging," *Nanomaterials*, vol. 9, no. 3, 2019, doi: 10.3390/nano9030387.
- [43] A. Chandra and N. Singh, "Bacterial growth sensing in microgels using pHdependent fluorescence emission," *Chem. Commun.*, vol. 54, no. 13, pp. 1643– 1646, 2018, doi: 10.1039/c7cc08678d.
- [44] D. Fernandes, M. J. Krysmann, and A. Kelarakis, "Carbon dot based nanopowders and their application for fingerprint recovery," *Chem. Commun.*, vol. 51, no. 23, pp. 4902–4905, 2015, doi: 10.1039/c5cc00468c.
- [45] J. Chen *et al.*, "Red-Emissive Carbon Dots for Fingerprints Detection by Spray Method: Coffee Ring Effect and Unquenched Fluorescence in Drying Process," ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 9, no. 22, pp. 18429–18433, 2017, doi: 10.1021/acsami.7b03917.
- [46] L. Amparo and P. Santos, "Métodos de síntesis de nuevos materiales basados en

metales de transición.," *Rev. Fac. Ing.*, vol. 32, pp. 51–61, 2004, [Online]. Available: https://www.redalyc.org/pdf/430/43003205.pdf.

- [47] P. K. Bajpai, I. Singh, and J. Madaan, "Development and characterization of PLA-based green composites: A review," *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, vol. 27, no. 1, pp. 52–81, 2014, doi: 10.1177/0892705712439571.
- [48] A. N. Netravali, X. Huang, and K. Mizuta, "Advanced 'green' composites," *Adv. Compos. Mater. Off. J. Japan Soc. Compos. Mater.*, vol. 16, no. 4, pp. 269–282, 2007, doi: 10.1163/156855107782325230.
- [49] F. Paquin, J. Rivnay, A. Salleo, N. Stingelin, and C. Silva, "Multi-phase semicrystalline microstructures drive exciton dissociation in neat plastic semiconductors," *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, pp. 10715–10722, 2015, doi: 10.1039/b000000x.
- [50] H. N. Abdelhamid, A. Bermejo-Gómez, B. Martín-Matute, and X. Zou, "A waterstable lanthanide metal-organic framework for fluorimetric detection of ferric ions and tryptophan," *Microchim. Acta*, vol. 184, no. 9, pp. 3363–3371, 2017, doi: 10.1007/s00604-017-2306-0.
- [51] Z. X. Liu, B. Bin Chen, M. L. Liu, H. Y. Zou, and C. Z. Huang, "Cu(I)-Doped carbon quantum dots with zigzag edge structures for highly efficient catalysis of azidealkyne cycloadditions," *Green Chem.*, vol. 19, no. 6, pp. 1494–1498, 2017, doi: 10.1039/c6gc03288e.
- [52] L. Ding *et al.*, "One-Pot Hydrothermal Synthesis of Carbon Quantum Dots with Excellent Photoluminescent Properties and Catalytic Activity from Coke Powders," *J. Fluoresc.*, vol. 30, no. 1, pp. 151–156, 2020, doi: 10.1007/s10895-019-02480-3.
- [53] P. A. N. De Yro *et al.*, "Hydrothermal synthesis of carbon quantum dots from biowaste for bio-imaging," *AIP Conf. Proc.*, vol. 2083, no. March, pp. 1–6, 2019, doi: 10.1063/1.5094310.
- [54] M. A. Einarsrud and T. Grande, "1D oxide nanostructures from chemical solutions," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 7, pp. 2187–2199, 2014, doi: 10.1039/c3cs60219b.
- [55] K. Suwelack, "A unified appraisal framework for the assessment of biorefinery technologies: An approach and first steps to application," no. October, p. 136, 2016.
- [56] Technistro, "Hydrothermal Autoclave (User Manual)," 2021.
- [57] R. Atchudan, T. N. Jebakumar Immanuel Edison, M. Shanmugam, S. Perumal, T. Somanathan, and Y. R. Lee, "Sustainable synthesis of carbon quantum dots from banana peel waste using hydrothermal process for in vivo bioimaging," *Phys. E*

Low-Dimensional Syst. Nanostructures, vol. 126, no. April 2020, p. 114417, 2021, doi: 10.1016/j.physe.2020.114417.

- [58] W. F. Urquizo Nachimba, "EFECTO DEL ACEITE ESENCIAL DE SHANSHI (Coriaria thymifolia), TIGLÁN (Clinopodium tomentosum) Y SINVERGUENZA (Euphorbia helioscopia L), SOBRE EL GUSANO BLANCO DE LA PAPA (Premnotrypes vorax Hustache).," UNIVERSIDAD TÉCNICA DE AMBATO, 2017.
- [59] Universidad Central del Ecuador, "En la ancestralidad, como en la modernidad, ícono cultural andino.," *Rev. Edu-comunicativa del "mundo la vida" "Bio-Ñán,"* pp. 20–21, 2016, [Online]. Available: https://issuu.com/andresgranda1/docs/revista_bio__an_ultimos_cambios__ma/1 8.
- [60] D. M. Verdecia *et al.*, "Primary and secondary metabolites of six species of trees , shrubs and herbaceous legumes Metabolitos primarios y secundario de seis especies de árboles , arbustos y leguminosas herbáceas," vol. 5, no. 1, pp. 77– 93, 2021.
- [61] M. Aguilera-Otíz, M. del C. Reza-Vargas, R. G. Chew-Madinaveita, and J. A. Meza-Velázquez, "Propiedades Funcionales De Las Antocianinas," *Biotecnia*, vol. 13, no. 2, p. 16, 2011, doi: 10.18633/bt.v13i2.81.
- [62] W. J. Cooper Lawrence, J. R. Price, G. M. Robinson, and R. Robinson, "The Distribution of Anthocyanins in Flowers, Fruits and Leaves.," *Philos. Trans. R. Soc. London.*, vol. 230, no. 567, pp. 149–78, 1939, [Online]. Available: http://www.jstor.org/stable/92346.%0ACopy%0AAPA.
- [63] G. A. Garzón, "Las antocianinas como colorantes naturales y compuestos bioactivos: Revisión," Acta Biol. Colomb., vol. 13, no. 3, pp. 27–36, 2010.
- [64] ESL Forums, "Purple Vegetables: List of 24 Purple Fruits and Vegetables in English," ESL Forums, 2020. https://eslforums.com/purple-vegetables/ (accessed Jan. 03, 2022).
- [65] A. M. Aslandaş, N. Balci, M. Arik, H. Şakirołlu, Y. Onganer, and K. Meral, "Liquid nitrogen-assisted synthesis of fluorescent carbon dots from Blueberry and their performance in Fe 3+ detection," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 356, pp. 747–752, 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.08.147.
- [66] D. Ghosh Dastidar, P. Mukherjee, D. Ghosh, and D. Banerjee, "Carbon quantum dots prepared from onion extract as fluorescence turn-on probes for selective estimation of Zn2+ in blood plasma," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 611, no. September, p. 125781, 2021, doi: 10.1016/j.colsurfa.2020.125781.

- [67] Y. Wang and X. Jiang, "Synthesis of cell-penetrated nitrogen-doped carbon dots by hydrothermal treatment of eggplant sepals," *Sci. China Chem.*, vol. 59, no. 7, pp. 836–842, 2016, doi: 10.1007/s11426-016-0022-y.
- [68] X. Zhao, S. Liao, L. Wang, Q. Liu, and X. Chen, "Facile green and one-pot synthesis of purple perilla derived carbon quantum dot as a fluorescent sensor for silver ion," *Talanta*, vol. 201, no. September 2018, pp. 1–8, 2019, doi: 10.1016/j.talanta.2019.03.095.
- [69] N. Sharma, G. S. Das, and K. Yun, "Green synthesis of multipurpose carbon quantum dots from red cabbage and estimation of their antioxidant potential and bio-labeling activity," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 104, no. 16, pp. 7187–7200, 2020, doi: 10.1007/s00253-020-10726-5.
- [70] J. Narváez, "Obtención de grafeno monodisperso mediante exfoliación electroquímica y centrifugación en la cascada y su uso para la fabricación de películas delgadas," Escuela Politécnica Nacional, 2019.
- [71] M. Li, X. Wang, and S. Chen, "Long memory from Sauerbrey equation: A case in coated quartz crystal microbalance in terms of ammonia," *Math. Probl. Eng.*, vol. 2011, 2011, doi: 10.1155/2011/758245.
- [72] Laboratorio de Materia Condensada, "Guía rápida de uso de la Microbalanza de Cuarzo (QCM200 Quartz Crystal Microbalance)." Departamente de Física. Escuela Politécnica Nacional., Quito, pp. 16–19, 2021.
- [73] R. Yang, Analytical Methods for Polymer Characterization, Third., vol. 59. Tsinghua: Taylor & Francis Group, 2018.
- [74] M. García Fabila, "Apuntes para Espectrometría de Radiación Ultravioleta Visible (UV/VIS)," Univ. Autónoma del Estado México, pp. 1–38, 2016, [Online]. Available: http://ri.uaemex.mx/handle/20.500.11799/68318.
- [75] Khan Academy, "Introducción a la espectroscopía," 2018. https://es.khanacademy.org/science/ap-chemistry/electronic-structure-of-atomsap/bohr-model-hydrogen-ap/a/spectroscopy-interaction-of-light-and-matter (accessed Jan. 16, 2022).
- [76] T. Justin, "Espectroscopía UV-Vis: principio, fortalezas y limitaciones y aplicaciones," *technology networks*, 2021. https://www.newscourier.com/analysis/articles/uv-vis-spectroscopy-principle-strengths-andlimitations-and-applications-349865 (accessed Jan. 16, 2022).
- [77] M. González and L. Montaño, "La espectroscopia y su tecnología: Un repaso histórico y su importancia para el siglo XXI," *Latin-American J. Phys. Educ.*, vol. 9, no. 4, p. 13, 2015, [Online]. Available: https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=5514757.

- [78] Z. Chen, H. N. Dinh, and E. Miller, "Photoelectrochemical water splitting: standards, experimental methods, and protocols," p. 126, 2013, doi: 10.1007/978-1-4614-8298-7.
- [79] Universitat d'Alicant, "ESPECTROSCOPÍA ULTRAVIOLETA VISIBLE," Universitat d'Alicant. https://sstti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-derayos-x-de-monocristal-y-espectroscopias-vibracional-y-optica/espectroscopiaultravioleta-visible.html (accessed Jan. 17, 2022).
- [80] P. Gibson, "Spectrophotometer UV-Vis.," SlidePlayer, 2018. https://slideplayer.com/slide/13206432/ (accessed Feb. 15, 2022).
- [81] F. Germán, "Transiciones electrónicas," Química Orgánica, 2015. https://www.quimicaorganica.net/transiciones-electronicas-espectroscopia-visuv.html (accessed Jan. 17, 2022).
- [82] D. Skoog, *Principios de análisis fundamental*, Sexta Edic. Brooks/Cole, 2008.
- [83] P. Mondragón Cortez, Espectroscopia de infrarrojo para todos. 2015.
- [84] A. A. Ismail, F. R. van de Voort, and J. Sedman, "Chapter 4 Fourier transform infrared spectroscopy: Principles and applications," *Tech. Instrum. Anal. Chem.*, vol. 18, no. C, pp. 93–139, 1997, doi: 10.1016/S0167-9244(97)80013-3.
- [85] C. Berthomieu and R. Hienerwadel, "Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy," *Photosynth. Res.*, vol. 101, no. 2–3, pp. 157–170, 2009, doi: 10.1007/s11120-009-9439-x.
- [86] B. De and N. Karak, "A green and facile approach for the synthesis of water soluble fluorescent carbon dots from banana juice," *RSC Adv.*, vol. 3, no. 22, pp. 8286–8290, 2013, doi: 10.1039/c3ra00088e.
- [87] S. Ventura Cruz and M. Esparza Soto, "Caracterización de la materia orgánica en el efluente de un reactor nitrificante utilizando espectroscopia de fluorescencia.," *Rev. Mex. Ing. Química.*, vol. 13, no. 1, pp. 279–289, 2014, doi: 10.9774/gleaf.9781783537952_2.
- [88] E. A. Ruales Dávila, "Diseño, Construcción y Automatización de un Espectrofluorímetro: Aplicación en el Análisis de Riboflavina en Multivitamínicos," Universidad San Francisco de Quito., 2015.
- [89] Universidad de Burgos, "Espectroscopia de Fluorescencia.," 2020. https://www.ubu.es/parque-cientifico-tecnologico/servicios-cientificotecnicos/espectrometria/espectroscopia-de-fluorescencia-de-tiempos-de-vidamedia-ftvm (accessed Feb. 28, 2022).
- [90] L. Domínguez Malfavón, "Algunos fenómenos con Luz: Fluorescencia, Fosforescencia, Bioluminiscencia.," 2010.
 https://ciencillamentehablando.blogspot.com/ (accessed Mar. 02, 2022).

- [91] O. Sahin, S. Magonov, C. Su, C. F. Quate, and O. Solgaard, "An atomic force microscope tip designed to measure time-varying nanomechanical forces," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 2, no. 8, pp. 507–514, 2007, doi: 10.1038/nnano.2007.226.
- [92] A. García and K. Kikut Cruz, "Microscopía de fuerza atómica como herramienta en la investigación de asfaltos," *Infraestruct. Vial*, vol. 22, no. 40, pp. 20–27, 2020, doi: 10.15517/iv.v22i40.42057.
- [93] M. C. R. Gonzáles and J. Castellon-Uribe, "Microscopio de Fuerza Atómica," Eninvie, p. 6, 2005, [Online]. Available: https://www.usfx.bo/nueva/vicerrectorado/citas/TECNOLOGICAS_20/Ingenieria Electrica/8.pdf.
- [94] C. Hernández Rodriguez and M. Cano Flores, "La Importancia del Benchmarking como herramienta para incrementar la calidad en el servicio en las organizaciones," *Inst. Investig. y Estud. Super. las Ciencias Adm. la Univ. Veracruzana*, vol. 5, no. 954678, pp. 31–42, 2017, [Online]. Available: https://www.uv.mx/iiesca/files/2018/03/04CA201702.pdf.
- [95] High Pressure Equipment Company, "High Pressure Equipment Pressure Vessels and Reactors." www.HighPressure.com (accessed Nov. 10, 2021).
- [96] Carbone Stainless Steel, "Ficha Técnica de los Aceros Inoxidables AISI 304 y AISI 316," *Empres. Carbone*, no. X, pp. 1–6, 2016, [Online]. Available: https://www.empresascarbone.com/pdf/ficha-tecnica-del-acero-inoxidable.pdf.
- [97] Elaplas Elastómeros y plásticos, "Hoja técnica de propiedades físicas del POLITETRAFLUORETILENO (PTFE)," 2021. info@elaplas.es (accessed Nov. 10, 2021).
- [98]
 Google,
 "Google
 Maps,"
 2022.

 https://www.google.com.ec/maps/place/Via+Otavalo Selva+Alegre/@0.2411299, 78.2929852,15z/data=!4m5!3m4!1s0x8e2a6bc921886fd5:0xc53592db987f9c78!

 8m2!3d0.2706905!4d-78.4269373?hl=es (accessed Feb. 14, 2022).
 8m2!3d0.2706905!4d-78.4269373?hl=es (accessed Feb. 14, 2022).
- [99] J. A. C., C. C. C., and B. H. R., "Estudio Experimental Del Ciclo De Liofilización De Productos Orgánicos Naturales," *Rev. Peru. Química e Ing. Química*, vol. 11, no. 2, pp. 23–28, 2008, [Online]. Available: http://revistasinvestigacion.unmsm.edu.pe/index.php/quim/article/view/4675%5C nhttp://revistasinvestigacion.unmsm.edu.pe/index.php/quim/article/view/4675/37 49.
- [100] Stanford Research Systems, "Quartz Cristal Microbalance QCM200 Specifications." Virtualexpo Group, p. 4, 2020, [Online]. Available: https://pdf.directindustry.es/pdf-en/stanford-research-systems/qcm200-quartz-

crystal-microbalances/7218-310075.html#open54640.

- [101] B. Ma *et al.*, "Prolonged fluorescence lifetime of carbon quantum dots by combining with hydroxyapatite nanorods for bio-applications," *Nanoscale*, vol. 9, no. 6, pp. 2162–2171, 2017, doi: 10.1039/c6nr05983j.
- [102] Y. Ríos, "Espectroscopia UV-Visible," Compuestos Orgánicos por Espectroscopia UV-V/S, pp. 31–65, 2011, [Online]. Available: http://www.yolandarios.net/materiales/UVTeoria.pdf.
- [103] M. Barragán Condor, J. M. Aro Aro, V. J. Huamaní Meléndez, and R. Cartagena Cutipa, "Antocianinas, compuestos fenólicos y capacidad antioxidante del mio – mio (Coriaria ruscifolia L)," *J. High Andean Res.*, vol. 20, no. 4, pp. 419–428, 2018, doi: https://doi.org/10.18271/ria.2018.419.
- [104] G. M. Ortega and M. Guerra, "Separación, caracterización estructural y cuantificación de antocianinas mediante método químico-físicos. Parte II.," *Inst. Cuba. Investig. los Deriv. la Caña Azúcar*, vol. XL, no. 3, pp. 3–11, 2006, [Online]. Available: http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=223120665001.
- [105] A. Sachdev and P. Gopinath, "Green synthesis of multifunctional carbon dots from coriander leaves and their potential application as antioxidants, sensors and bioimaging agents," *Analyst*, vol. 140, no. 12, pp. 4260–4269, 2015, doi: 10.1039/c5an00454c.
- [106] V. Ramar, S. Moothattu, and K. Balasubramanian, "Metal free, sunlight and white light based photocatalysis using carbon quantum dots from Citrus grandis: A green way to remove pollution," *Sol. Energy*, vol. 169, no. Febrary, pp. 120–127, 2018, doi: 10.1016/j.solener.2018.04.040.
- [107] A. F. Femenias, "Escuaramidas como agentes de ' Quenching ' de fluorescencia Grado de Química," Universitat de les Illes Balears., 2015.
- [108] J. L. Serrano, "Espectroscopía infrarroja 1-Fundamentos," España, 2009.
 [Online]. Available: https://www.upct.es/~minaeees/espectroscopia_infrarroja.pdf.
- [109] V. Ţucureanu, A. Matei, and A. M. Avram, "FTIR Spectroscopy for Carbon Family Study," *Crit. Rev. Anal. Chem.*, vol. 46, no. 6, pp. 502–520, 2016, doi: 10.1080/10408347.2016.1157013.
- [110] L. Cervera Gontard, D. Ozkaya, L.-Y. Chang, A. I. Kirkland, C. J. D. Hetherington, and R. E. Dunin-Borkowski, "La Aplicación De Nuevas Técnicas De Microscopía Tem Al Estudio De Catalizadores De Platino," *Ultramicroscopy Microsc. Microananal. Top. Catal. Sci.*, vol. 104, no. 309, pp. 174–184, 2004, [Online]. Available: http://rafaldb.com/papers/C-2007-07-Bilbao-SME-Pt-catalysts.pdf.
- [111] W. C. Forbes, "Iron Content of Talc in the System Mg3Si4O10(OH)2 -Fe3

Si4O10(OH)2," J. Geol., vol. 79, no. 1, pp. 63-74, 1971, doi: 10.1086/627587.

- [112] M. Gholinejad, M. Bahrami, and C. Nájera, "A fluorescence active catalyst support comprising carbon quantum dots and magnesium oxide doping for stabilization of palladium nanoparticles: Application as a recoverable catalyst for Suzuki reaction in water," *Mol. Catal.*, vol. 433, pp. 12–19, 2017, doi: 10.1016/j.mcat.2016.12.010.
- [113] ASME American Society of Mechanical Engineers, "Código ASME VIII División 1 - Reglas para la construcción de recipientes a presión." Nueva York, 2013.
- [114] L. Pacioli, La divina proporción. Madrid España: Ediciones Akal S.A., 2008.
- [115] NACE Asociación Nacional de Ingenieros de Corrosión, "Valores de margen de corrosión en recipientes a presión." 2020.
- [116] Instituto Ecuatoriano de Normalización., "NTE INEN 515:2013 Rosca métrica ISO, Tolerancias, Límites de dimensiones para roscas de tornillos y tuercas. Propósito general." 2013.

ANEXOS

ANEXO I. Análisis Mediante Microbalanza de Cristal de Cuarzo (QCM).

ANEXO I.1. Ejemplo de cálculo de la concentración.

Tabla I.1 Ejemplo de cálculo de concentración E9 (180°C – 16h)

	Experimento 9		Parámetros: 180°C - 4h		Factor concentración	0,02
	f0 [Hz]	f1 [Hz]	f2 [Hz]	f3 [Hz]	f4 [Hz]	f5 [Hz]
Repetición 1	5027693	5027673	5027661	5027643	5027630	5027616
Repetición 2	5027690	5027674	5027659	5027642	5027628	5027615
Repetición 3	5027691	5027676	5027660	5027641	5027629	5027615
Promedio	5027691	5027674	5027660	5027642	5027629	5027615

$\Delta f1$	∆f2	∆f3	Δ f4	∆f5	Δf
-17	-14	-18	-13	-14	-15

(Fuente: Propia)

a) Cálculo de variación de frecuencia:

$$\Delta f = Variación de frecuencia = f_1 - f_0 [Hz]$$

$$\Delta f1 = 5027721 - 5027740 = -19 [Hz]$$

$$\Delta f2 = 5027702 - 5027721 = -19 [Hz]$$

$$\Delta f3 = 5027681 - 5027702 = -21 [Hz]$$

$$\Delta f4 = 5027664 - 5027681 = -18 [Hz]$$

$$\Delta f5 = 5027651 - 5027664 = -12 [Hz]$$

$$\Delta f = \frac{-19 - 19 - 21 - 18 - 12}{5} = -18 \, [\text{Hz}]$$

b) Cálculo de masa por área:

$$m_{a} = \frac{\Delta f}{-C_{f}}$$

$$m_{a} = \frac{-18}{-56.6} * \frac{Hz}{\frac{Hz * cm^{2}}{\mu g}}$$
$$m_a = 0.31 \frac{\mu g}{cm^2}$$

c) Cálculo de la concentración de la solución:

$$m_{t} = m_{a} * 0.4 [ug]$$
$$m_{t} = 0.31 \frac{\mu g}{cm^{2}} * 0.4 cm^{2}$$
$$m_{t} = 0.13 \mu g$$

$$C_{d} = \frac{m_{t}}{v}$$
$$C_{d} = \frac{0.13}{2} \frac{\mu g}{\mu l}$$
$$C_{d} = 0.06 \frac{\mu g}{\mu l}$$

d) Concentración sin diluir (C):

$$C = C_{d} * \frac{1}{f_{c}}$$
$$C = 0.06 \frac{\mu g}{\mu l} * \frac{1}{0.02}$$
$$C = 3.14 \frac{\mu g}{\mu l}$$

ANEXO I.2. Datos obtenidos mediante QCM y cálculos respectivos de concentración de cada experimento.

	Experimento 1		Parámetr	os: 100°C - 4h	Factor concentración	0,02
	f0 [Hz]	f1 [Hz]	f2 [Hz]	f3 [Hz]	f4 [Hz]	f5 [Hz]
Repetición 1	5027695	5027669	5027649	5027620	5027598	5027571
Repetición 2	5027696	5027665	5027647	5027618	5027595	5027573
Repetición 3	5027694	5027666	5027644	5027619	5027597	5027571
Promedio	5027695	5027667	5027647	5027619	5027597	5027572
	$\Delta f1$	∆f2	∆f3	Δ f4	∆f5	Δf
	-28	-20	-28	-22	-25	-25

Tabla I.2 Frecuencias y cálculos de concentración del E1: (100°C - 4h)

Factor de sensitividad	Cf	-56,6	(Hz*cm2)/µg
Masa por área	Ма	0,44	µg/cm2
Masa total	Mt	0,17	[µg]
Volumen depositado	V	1,00	[µl]
Concentración diluida	Cd	0,17	[µg/µl]
Concentración	С	8,72	[g/l]

(Fuente: Propia)

	Experimento 2		Parámetros: 140°C - 4h		Factor concentración	0,02
	f0 [Hz]	f1 [Hz]	f2 [Hz]	f3 [Hz]	f4 [Hz]	f5 [Hz]
Repetición 1	5027656	5027629	5027606	5027590	5027564	5027542
Repetición 2	5027656	5027628	5027605	5027588	5027565	5027540
Repetición 3	5027655	5027630	5027604	5027589	5027567	5027539
Promedio	5027656	5027629	5027605	5027589	5027565	5027540

-27 -24 -16 -24 -25 -23	∆f1	$\Delta f2$	∆f3	$\Delta f4$	∆f5	Δf
	-27	-24	-16	-24	-25	-23

Factor de sensitividad	Cf	-56,6	(Hz*cm2)/µg
Masa por área	Ма	0,41	µg/cm2
Masa total	Mt	0,16	[µg]
Volumen depositado	V	1,00	[µl]
Concentración diluida	Cd	0,16	[µg/µl]
Concentración	С	8.15	[a/l]

	Experimento 3		Parámetros: 180°C - 4h		Factor concentración	0,02
	f0 [Hz]	f1 [Hz]	f2 [Hz]	f3 [Hz]	f4 [Hz]	f5 [Hz]
Repetición 1	5027693	5027673	5027661	5027643	5027630	5027616
Repetición 2	5027690	5027674	5027659	5027642	5027628	5027615
Repetición 3	5027691	5027676	5027660	5027641	5027629	5027615
Promedio	5027691	5027674	5027660	5027642	5027629	5027615

Tabla I.4 Frecuencias	v cálculos de	concentración	del E3: ((180°C - 4h))
	, oulouido uo	001100110101011	uo. Lo. 1		,

∆f1	∆f2	∆f3	∆f4	∆f5	$\Delta \mathbf{f}$
-17	-14	-18	-13	-14	-15

Factor de sensitividad	Cf	-56,6	(Hz*cm2)/µg
Masa por área	Ма	0,27	µg/cm2
Masa total	Mt	0,11	[µg]
Volumen depositado	V	1,00	[µl]
Concentración diluida			
	Cd	0,11	[µg/µl]
Concentración	С	5,37	[g/l]

(Fuente: Propia)

Tabla I.5 Frecuencias	y cálculos d	le concentración	del E4:	(100°C - 8h)
-----------------------	--------------	------------------	---------	--------------

	Experimento 4		Parámetros: 100°C - 8h		Factor concentración	0,02
	f0 [Hz]	f1 [Hz]	f2 [Hz]	f3 [Hz]	f4 [Hz]	f5 [Hz]
Repetición 1	5027642	5027614	5027589	5027569	5027545	5027522
Repetición 2	5027643	5027613	5027590	5027570	5027543	5027520
Repetición 3	5027640	5027612	5027592	5027566	5027544	5027523
Promedio	5027642	5027613	5027590	5027568	5027544	5027522

$\Delta f1$	∆f2	∆f3	$\Delta f4$	∆f5	Δf
-29	-23	-22	-24	-22	-24

Factor de sensitividad	Cf	-56,6	(Hz*cm2)/µg
Masa por área	Ma	0,42	µg/cm2
Masa total	Mt	0,17	[µg]
Volumen depositado	v	1,00	[µl]
Concentración diluida	Cd	0,17	[µg/µl]
Concentración	С	8,48	[g/l]

		011	concentración	0,02
f1 [Hz]	f2 [Hz]	f3 [Hz]	f4 [Hz]	f5 [Hz]
5027669	5027646	5027631	5027613	5027601
5027668	5027645	5027630	5027611	5027598
5027670	5027648	5027632	5027610	5027599
5027669	5027646	5027631	5027611	5027599
	f1 [Hz] 5027669 5027668 5027670 5027669	f1 [Hz]f2 [Hz]50276695027646502766850276455027670502764850276695027646	f1 [Hz]f2 [Hz]f3 [Hz]502766950276465027631502766850276455027630502767050276485027632502766950276465027631	f1 [Hz]f2 [Hz]f3 [Hz]f4 [Hz]5027669502764650276315027613502766850276455027630502761150276705027648502763250276105027669502764650276315027611

∆f1	∆f2	∆f3	Δ f4	∆f5	Δf
-20	-23	-15	-20	-12	-18

Factor de sensitividad	Cf	-56,6	(Hz*cm2)/µg
Masa por área	Ма	0,32	µg/cm2
Masa total	Mt	0,13	[µg]
Volumen depositado	V	1,00	[µl]
Concentración diluida	Cd	0,13	[µg/µl]
Concentración	С	7,63	[g/l]

(Fuente: Propia)

	Experir	mento 6	Parámetros	: 180°C - 8h	Factor concentración	0,02
	f0 [Hz]	f1 [Hz]	f2 [Hz]	f3 [Hz]	f4 [Hz]	f5 [Hz]
Repetición 1	5027739	5027715	5027690	5027669	5027657	5027645
Repetición 2	5027738	5027717	5027694	5027673	5027659	5027644
Repetición 3	5027737	5027716	5027692	5027670	5027658	5027646
Promedio	5027738	5027716	5027692	5027671	5027658	5027645

Tabla I.7 Frecuencias y cá	lculos de concentración	del E6: (180°C - 8h)
----------------------------	-------------------------	----------------------

-22 -24 -21 -13 -13 -19	∆f1	∆f2	∆f3	∆f4	∆f5	Δf
	-22	-24	-21	-13	-13	-19

Factor de sensitividad	Cf	-56,6	(Hz*cm2)/µg
Masa por área	Ма	0,33	µg/cm2
Masa total	Mt	0,13	[µg]
Volumen depositado	v	2,00	[µl]
Concentración diluida	Cd	0,07	[µg/µl]
Concentración	С	3,29	[g/l]

	Experin	nento 7	Parámetr 1	os: 100°C - 6h	Factor concentración	0,02
	f0 [Hz]	f1 [Hz]	f2 [Hz]	f3 [Hz]	f4 [Hz]	f5 [Hz]
Repetición 1	5027679	5027660	5027641	5027619	5027595	5027572
Repetición 2	5027681	5027659	5027640	5027618	5027595	5027572
Repetición 3	5027680	5027658	5027640	5027616	5027596	5027571
Promedio	5027680	5027659	5027640	5027618	5027595	5027572
	∆f1	∆f2	∆f3	$\Delta f4$	∆f5	Δf
	-21	-19	-23	-22	-24	-22
						_
	Factor de s	ensitividad	Cf	-56,6	(Hz*cm2)/µg	

Tabla I.8 Frecuencias	v cálculos de concentración del E7: (100	0°C - 16h)

-21	-19	-23	-22	-24	-22
Factor de sensitividad		Cf	-56,6	(Hz*cm2)/µg	
Masa por área		Ма	0,38	µg/cm2	

Masa por area	Ma	0,38	µg/cm2
Masa total	Mt	0,15	[µg]
Volumen depositado	V	1,00	[µl]
Concentración diluida	Cd	0,15	[µg/µl]
Concentración	С	7,66	[g/l]

(Fuente: Propia)

Tabla I.9 Frecuencias y cál	culos de concentración de	el E8: (140°C - 16h)
-----------------------------	---------------------------	----------------------

	Experim	nento 8	Parámetros: 140°C - 16h		Factor concentración	0,02
	f0 [Hz]	f1 [Hz]	f2 [Hz] f3 [Hz]		f4 [Hz]	f5 [Hz]
Repetición 1	5027659	5027647	5027635	5027624	5027607	5027593
Repetición 2	5027660	5027646	5027633	5027625	5027605	5027590
Repetición 3	5027662	5027649	5027636	5027620	5027610	5027589
Promedio	5027660	5027647	5027635	5027623	5027604	5027591

∆f1	∆f2	∆f3	∆f4	∆f5	Δf
-13	-13	-12	-19	-13	-14

Factor de			
sensitividad	Cf	-56,6	(Hz*cm2)/µg
Masa por área	Ма	0,25	µg/cm2
Masa total	Mt	0,10	[µg]
Volumen depositado	v	1,00	[µl]
Concentración diluida	Cd	0,10	[µg/µl]
Concentración	С	4,92	[g/l]

	Experimento 9		Parámetros: 180°C - 16h		Factor concentración	0,02
	f0 [Hz]	f1 [Hz]	f2 [Hz]	f3 [Hz]	f4 [Hz]	f5 [Hz]
Repetición 1	5027740	5027723	5027701	5027683	5027666	5027651
Repetición 2	5027741	5027720	5027703	5027680	5027662	5027650
Repetición 3	5027740	5027721	5027702	5027681	5027663	5027653
Promedio	5027740	5027721	5027702	5027681	5027664	5027651
	∆f1	∆f2	∆f3	∆f4	∆f5	Δf
	-19	-19	-21	-18	-12	-18
	Factor de s	ensitividad	Cf	-56,6	(Hz*cm2)/µg	
Masa por área		Ма	0,31	µg/cm2		
	Masa total		Mt	0,13	[µg]	
	Volumen de	epositado	V	2,00	[µl]	
	Concentrac	ión diluida	Cd	0,06	[µg/µl]	

С

3,14

[g/l]

Tabla I.10 Frecuencias	y cálculos de	concentración	del E9:	(180°C -	16h)
------------------------	---------------	---------------	---------	----------	------

ANEXO II. Diseño de un reactor hidrotermal – autoclave.

ANEXO II.1. Fichas técnicas de los materiales para el diseño y construcción del reactor autoclave.

Tabla II.1 Ficha técnica del Teflón – POLITETRAFLUORETILENO (PTFE)

PROPIEDADES FISICAS POLITETRAFLUORETILENO (PTFE)

PROPIEDADES	Metodos de	Unidades	Valores
	ensayo ISO/(IEC	C)	
Color			Blanco
Densidad	ASTM D1457	g/cm ³	2,18
Dureza Shore	ASTM D2240	D	51
PROPIEDADES TERMICAS			
Temperatura de Fusion	DIN 53 736	°C 2€	327
Conductividad termica a 23ºC	-	W/(K-m)	0,25
Coeficiente de dilatacion lineal:	-	-	-
-Valor medio entre 25 y 95 °C	ASTM D696	1/ºCV*10^-5	12,2
Temperatura de transicion vitria	DIN 53 736	°C 2€	-20
Capacidad calorica especifica(23°C)	-	5(g.k)	1
Temperatura maxima de servicio	-	-	-
-en periodos cortos	-	°C	260
-en periodos largos	-	°C	260
Coeficiente de dilatacion lineal (23ºC)		10 ⁵ .1k	12
PROPIEDADES MECANICAS A 23°C			
Resistencia a la tracción	ASTM D1457	Kg/cm ²	315
Alargamiento	ASTM D1457	MPa	68
Esfuerzo en el punto de fluencia	DIN 53 455	MPa	25
Alargamiento a la rotura	DIN 53 455		500
Ensayo de compresion			44
-esfuerzo al 0,2/1% de deformación	-	MPa	77/314
Resistencia al impacto	DIN 53 453	Kj/m2	No rompe
Resistencia al impacto Izod	180/2A	Kg.cm/cm	15,4
Dureza con bola (30s)	DIN53 457	Mpa	30
PROPIEDADES ELECTRICAS A 23ºC			
Resistencia dielectrica	DIN 53 481	Ohm	48
Resistividad volumetrica	ASTM D 257	Ω-cm	10^-18
Factor de disipación	DIN 53 483		0,0002
Resistencia especifica de paso	DIN 53 483	-	1018
Resistencia a corrientes parasitas	DIN 53 480		KA 3c
	VDE 0303 TI		KB>600
Passatge dels Rosers s/n Nave C y D (Cornella de LI.) Tel. 93/473-35-87 F	ax. 93/473-35-87 Em	ail: info@elaplas.	es

(Fuente: [97])

	E CARACTERÍS	SERIE 300			
	INO	XIDABLE		Acero al Cromo -	Acero al Cromo -
				Níquel	Níquel - Molibdeno
	TIPO AISI			304	316
				C ≤ 0.08%*	C ≤ 0.08%*
DECICINA CIÓN				Si ≤ 1.00%	Si ≤ 1.00%
DESIGNACION	COMPOSICIÓN	QUÍMICA		Mn ≤ 2.00%	Mn ≤ 2.00%
				Cr 18% - 20%*	Cr 16% - 18%*
				Ni 8% - 10,5%*	Ni 10% - 14%*
	PESO ESPECÍFICO A 20C (DENSIDAD) (e/cm ³)			7.0	Mo 2% - 2.5%*
	MODILLO DE EL	CO A 20C (DENSIDAD)	(g/cm*)	193,000	193 - 7.98
	MODULO DE EL	LASTICIDAD	(nymm-)	195,000	195,000
PROPIEDADES	ESTRUCTURA		da dat - arb	AUSTENITICO	AUSTENITICO
FÍSICAS	CALOR ESPECIE	FICO A ZOC	(1/Kg K)	500	500
	CONDUCTIVID/	AD TERMICA A 20C/100C	(W/m K)	15/16	15/16
	COEFICIENTE D	DE DILATACIÓN A 100C	(x 10° C°)	16.0 - 17.30	16.02 - 16.5
	INTERVALO DE	P ELÉCTRICA EN ESTADO	(C)	13981454	13/11398
DRODIEDADES	SOLUBLE RECO	D ELECTRICA EN ESTADO		AMAGNETICO 1.008	AMAGNETICO
FLÉCTRICAS	CARACIDAD DE RESISTENCIA			1.000	1.000
ELECTRICAS	ELÉCTRICA A 20C			0.72 - 0.73	0.73 - 0.74
	DUREZA BRINELL RECOCIDO HRB/CON				
	DEFORMACIÓN EN FRÍO			130150/180330	130185/-
	DUREZA ROCKWELL RECOCIDO HRB/CON			2099 / 1035	7095 / -
PRODIEDADES	DEFORMACIÓN EN FRÍO			/066/1033	70037-
MECÁNICAS A	RESISTENCIA A LA TRACCIÓN Rm		Rm	520 - 720 / 540 - 750	540690 /-
200	RECOCIDO / DEFORMACIÓN EN FRÍO		(N/mm²)	320-72073-0-730	5400507-
	ELASTICIDAD RECOCIDO / CON RP			210 / 230	205410/-
	DEFORMACIÓN	EN FRIO	(N/mm-)	5.45	
	RESILIENCIA K		(1/cm2)	160 / 190	160 / 180
	RESILIENCIA N	88(0.2) 4	(pron-)	100/100	100/100
PRODIEDADES	FLASTICIDAD	300C/400C/500C	(N/mm²)	125 / 97 / 93	140/125/105
MECÁNICAS	ELASTICIDAD	RP(1) A 300C/400C/500C	(N/mm²)	147 / 127 / 107	166 / 147 / 127
ER GALLATE	LÍMITE DE FLU	ENCIA A	σ1/10%/t	68/42/14.5/4.9	82 / 62 / 20 / 6.5
	500C/600C/70	0C/800C	(N/mm*)		
	RECOCIDO COM	MPLETO	(OC)	ENFR. RAPIDO	ENFR. RAPIDO
	RECOCIDO INDUSTRIAL			10081120	10081120
TRATAMIENT.	TEMPLADO			NO ES POSIBLE	NO ES POSIBLE
TERMICOS	INTERVALO DE	FORJA INCIAL / FINAL	(C)	1200 / 925	1200/925
	FORMACIÓN DE CASCARILLA, SERVICIO			925 / 840	925 / 840
	SOLDABILIDAD			MUY BUENA	MUY BUENA
OTRAS	MAQUINABILID	DAD COMPARADO CON			
PROPIEDADES	UN ACERO BES	SEMER PARA a. B1112		45%	45%
	EMBUTICIÓN			MUY BUENA	BUENA
* Son aceptable	s tolerancias de un	1%		•	•

Tabla II.2 Ficha técnica del acero inoxidable.

(Fuente: [96])

ANEXO II.2. Cálculos realizados para el diseño de un reactor autoclave de acero inoxidable con cápsula de teflón.

• Parámetros de diseño

Tabla II.3 Parámetros de diseño.

Solución	Agua
Densidad de la solución	1000 kg/m ³
Temperatura de requerida	200°C
Presión de requerida	$33 \text{ Bar} = 33,65 \text{ kg/cm}^2$

(Fuente: Elaboración propia, [55])

• Materiales

Tabla II.4 Materiales seleccionados para el diseño y construcción.

Cámara interna (cápsula)	Teflón (POLITETRAFLUORETILENO -
	PTFE)
Recipiente externo	Acero inoxidable 304
(Eucato: Eleboración propio)	

(Fuente: Elaboración propia)

• Documentos normativo a utilizar en el diseño del recipiente

Código ASME VIII Div. 1 – Reglas para la construcción de Calderas Recipientes a Presión. [113]

• Capacidad del reactor hidrotermal

La capacidad del reactor, se refiere a la capacidad de cápsula interna, misma que corresponde al volumen interno de la cápsula de teflón.

A razón de costos de materiales, mano de obra y posibilidad de maquinado, se selecciona un volumen útil de 75 ml.

Al ser un trabajo a realizarse en torno convencional es necesario que el diámetro interno sea de mínimo 30 mm para el ingreso de la cuchilla.

En base a tablas de medidas de eje estándar de teflón que se encuentra en el mercado (2 in) y al diámetro mínimo necesario para torno se elige:

Diámetro interno de la cápsula = d_{int} $d_{int} = 39 \text{ mm} = 3,9 \text{ cm}$ Para mantener la armonía entre el diámetro y la altura del recipiente se utiliza la relación del número de oro o número áureo, el cual se usa para obtener una proporción adecuada.[114]

Número áureo = φ φ = 1,618034

Por lo tanto, la altura de la cámara libre calculada es: $h_{int} = \ d_{int} * \ \phi$

 $h_{int} = 4 \text{ mm} + 4 \text{ mm}$ $h_{int} = 39 \text{ mm} + 1,618034$ $h_{int} = 63,10 \text{ mm}$

Se redondea a 70 mm para trabajar en números enteros.

 $h_{int} = 70 \text{ mm} = 7 \text{ cm}$

Para verificar si la relación con el número áureo cumple con el volumen de utilización mínimo requerido, se procede al cálculo del volumen del cilindro interno.

$$V_{\text{int}} = \pi * r_{\text{int}}^2 * h$$
$$V_{\text{int}} = \pi * \left(\frac{3.9}{2}\right)^2 * 7 = 83,62 \text{ cm}^3$$

Considerando un porcentaje de utilización máximo de 90%

$$\begin{split} V_{\acute{u}til} &= V_{int} * 90\% \\ V_{\acute{u}til} &= 83,62 \ cm^3 * 90\% \\ V_{\acute{u}til} &= 75,26 \ cm^3 \ ; \ \text{entonces cumple con lo requerido.} \end{split}$$

Por lo tanto, el diámetro y altura interna del recipiente de teflón son:

 $d_{int} = 39 \text{ mm} = 3,9 \text{ cm}$ $h_{int} = 70 \text{ mm} = 7 \text{ cm}$

Los valores obtenidos serán tomados como referencia.

• Espesor de la cápsula interna de teflón

Para el espesor de la cápsula interna, se trabaja bajo el código ASME VIII Div. 1; parte UG 27 – Espesor de cuerpos sometidos a presión interna. [113]

En donde se indica las condiciones de diseño:

$$t \le \frac{R}{2}$$
 ó $P \le 0,385 * S * E$

Donde:

 $t = espesor de la pared \rightarrow mm$

$$P = presión \rightarrow kg/cm^2$$

 $R = radio interior \rightarrow mm$

 $S = Esfuerzo del material \rightarrow kg/cm^2$

E = Eficiencia de la junta (entre 85 a 100%)

El radio de la cápsula interna es 19,5 mm por lo tanto, caemos dentro de la condición de la norma: t $\leq \frac{R}{2}$

Entonces para el cálculo del espesor se procede con la fórmula:

$$t = \frac{P * R}{S * E - 0.6 * P} + C$$

➢ C = margen de corrosión

La cámara interna se construirá de un material que no se corroe, por lo tanto:

C = 0

\succ E = Eficiencia de la junta

Al ser un material a mecanizarse y considerando que tendrá radio de curvatura entre fondo y pared, se considera un valor de:

$$E = 90\%$$

➤ S = Esfuerzo del material

Para el valor de esfuerzo del material se trabaja desde la ficha técnica del teflón. Donde también indica que la temperatura máxima de servicio es 260°C, bajo esta temperatura el material conserva la mayoría de sus propiedades. [97]

$$S = 315 \text{ kg/cm}^2$$

Sin embargo, considerando que el material no debe llegar a la temperatura de máxima para fallar, se considera un factor de seguridad de temperatura.

$$f_t = 0.7$$

S = 315 kg/cm² * 0.7
S = 220.5 kg/cm²

Con ello ya es posible calcular el espesor de la cápsula interna:

$$t_{cap} = \frac{P * R}{S * E - 0.6 * P} + C$$
$$t_{cap} = \frac{33.65 * 19.5}{220.5 * 0.9 - 0.6 * 33.65} + 0$$
$$t_{cap} = 3.68 \text{ mm}$$

Por tratarse de un material a ser mecanizado en torno convencional y para evitar que se genere una deformación en el proceso de mecanizado, se opta por aumentar el espesor.

$$t_{cap} = 5 \text{ mm}$$

Una vez calculado el espesor de la cápsula se procede a verificar si este es adecuado para la presión de trabajo requerida.

• Presión interna de trabajo (Cápsula interna)

La norma ASME VIII Div. 1 indica que la presión interna máxima se calcula de acuerdo a la siguiente fórmula. [113]

$$P_{max} = \frac{S * E * t}{R + 0.6 * t} - P_h$$

 $P_{max} = presión interna máxima de trabajo \rightarrow kg/cm^2$

 $t = espesor de la pared \rightarrow mm$

 $R = radio interior \rightarrow mm$

 $S = Esfuerzo del material \rightarrow kg/cm^2$

E = Eficiencia de la junta (entre 85 a 100%)

P_h = Presión hidrostática

La presión hidrostática, al ser un recipiente pequeño, es despreciable, sin embargo, se calcula por temas didácticos.

$$P_{h} = \rho * g * h$$

$$P_{h} = 1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^{3}} * 9.8 \frac{\text{m}}{\text{s}^{2}} * \frac{7}{100} \text{m}$$

$$P_{h} = 686 \frac{\text{kg} * \text{m}}{\text{s}^{2}} = 686 \text{ Pa}$$

$$P_{h} = 0.0069 \text{ kg/cm}^{2}$$

Por lo tanto, la presión interna máxima es:

$$P_{max} = \frac{S * E * t}{R + 0.6 * t} - P_h$$

$$P_{max} = \frac{220.5 * 0.9 * 5}{19.5 + 0.6 * 5} - 0.0069$$

$$P_{max} = 44.1 \frac{kg}{cm^2}$$

Utilizando un factor de seguridad de 1,3; la presión máxima de operación es:

$$P_{max-op} = \frac{P_{max}}{factor de seguridad}$$
$$P_{max-op} = \frac{44,1}{1,3} \frac{kg}{cm^2}$$
$$P_{max-op} = 33,92 \frac{kg}{cm^2}$$

$$P_{max-op} > P_{req}$$
$$33,92 \frac{kg}{cm^2} > 33,65 \frac{kg}{cm^2}$$

 \rightarrow entonces cumple con lo requerido en el proceso

• Espesor de la tapa de la cápsula interna

Para espesor de la tapa de la cápsula se toma como referencia lo indicado en la parte UG-34: Cabezales planos sin arriostramiento y tapa; de la norma ASME VIII Div. 1.

$$t = d\sqrt{CP/SE}$$

Donde:

 $d = diámetro \rightarrow mm$

- $P = presión interna de diseño \rightarrow kg/cm^2$
- $S = esfuerzo del material \rightarrow kg/cm^2$
- E = eficiencia de la junta

Para el factor C, de la tabla UG-34, se toma el factor del modelo que más se ajusta al modelo esperado y considerando que se tendrá un anillo externo soportando la tapa.[113]





(Fuente: [113])

Entonces el factor de corrección es:

C = 0,3

Con este dato se calcula el espesor de la tapa de.

$$t_{cap} = d \sqrt{\frac{CP}{SE}}$$
$$t_{cap} = 39 * \sqrt{\frac{0.3 * 33.92}{220.5 * 1}}$$
$$t_{cap} = 8.37 \text{ mm}$$

Se redondea este valor a 10 mm para tener un factor de seguridad y trabajar en números enteros en el plano.

$$t_{cap} = 10 \text{ mm}$$

Por el tipo y modelo de reactor elegido. Se incluye una tapa inferior (disco inferior) en acero inoxidable de espesor 6 mm y un disco inferior en acero inoxidable de 9 mm espesor. Mismos que generan un efecto de contratapa. Ambos discos del mismo diámetro correspondiente al diámetro externo de la cápsula de teflón 49 mm.

• Espesor de la cámara exterior

El diámetro interior de la cámara externa es igual al diámetro externo de la cápsula interna.

$$D_{int} = 49 \text{ mm}$$

La altura interna se define entre la altura total capsula, considerando los valores calculados y sumando el traslape de tapa, genera un valor de:

$$\begin{split} H_{int} &= h_{cap} + t_{cap} + t_{dis-inf} + t_{dis-sup} \\ H_{int} &= 83 + 6 + 3 + 4 \\ H_{int} &= 96 \text{ mm} \text{ (considerando un traslape aprox. de 5mm del disco superior)} \end{split}$$

Para el diseño de la cámara se considera el peor escenario. El cual sería considerando que la cápsula interna tiene una resistencia cero a la presión interna de diseño y es el acero inoxidable el cual soporta la presión.

Además, para la cámara externa se trabajará con el mayor espesor recomendando. Esto considerando los siguientes aspectos:

- a) Es un proceso ideal: se trabajará con agua.
- b) Por disponibilidad en el mercado, se trabajará con material en bruto de presentación eje sólido.
- c) Vida útil de 10 años a trabajo diario en laboratorio.

Nuevamente para el cálculo del espesor se trabaja con la parte UG-27: Espesor de cuerpos sometidos a presión interna. Partiendo de la regla:

$$t \le \frac{R}{2}$$
 ó $P \le 0.385 * S * E$

Sabiendo que el radio de la cámara es 24,5 mm; por deducción se espera que el espesor sea menor, por lo que caemos dentro de la regla de la norma:

$$t \leq \frac{R}{2}$$

Entonces para el cálculo del espesor se procede con la fórmula:

$$t = \frac{P * R}{S * E - 0.6 * P} + C$$

➤ C = margen de corrosión

Equipm ent	Design Life	Carbon Steel Corrosion Allowance			
Large Pressure Vessels (Critical)	20 to 30 years	3.2 mm to 6.4 mm			
Small Pressure Vessels	10 years	3.2 mm			
Tanks	30 years	1.6 mm to 3.2 mm			
Heat Exchanger Shells	20 to 30 years	3.2 mm			
Exchanger Tubes:					
carbon steel	5 years	10 to 14 gauge			
CRAs	10 years	-			
Piping	20 years	1.6 mm to 3.2 mm			
Major Piping	20 years to 30 years	1.6 mm to 3.2 mm			
Production Tubing	5 years to 20 years	none			
Subsea Completions	20 years to 30 years	none			
Standard Completion	5 years to 20 years	none			

Tabla II.6 Valores de margen de corrosión para equipos a presión.

(Fuente: [115])

C = 3,2 mm

\succ E = Eficiencia de la junta

Al ser un material a mecanizarse y considerando que tendrá radio de curvatura entre fondo y pared, se considera un valor de:

$$E = 90\%$$

 \succ S = Esfuerzo del material

Para el valor de esfuerzo del material se trabaja desde la ficha técnica del acero inoxidable. Donde también indica que la temperatura máxima para el límite de fluencia es 500°C. [96]

$$S = 68 \frac{N}{mm^2} = 693,409 \text{ kg/cm}^2$$

Sin embargo, considerando que el material no debe llegar a la temperatura de máxima para evitar fallar, se considera un factor de seguridad de temperatura.

$$f_t = 0.95$$

S = 693,409 kg/cm² * 0.93
S = 658,7 kg/cm²

Con ello ya es posible calcular el espesor de la cámara externa:

$$t_{ext} = \frac{P * R}{S * E - 0.6 * P} + C$$
$$t_{ext} = \frac{33,65 * 24,5}{658,7 * 0.9 - 0.6 * 33,65} + 3,2$$
$$t_{ext} = 4,64 \text{ mm}$$

Por tratarse de un material a ser mecanizado en torno convencional y para evitar que se genere una deformación en el proceso de mecanizado, se opta por aumentar el espesor calculado.

Además, se debe recordar que, por el modelo de reactor, la cámara exterior tiene rosca externa de ajuste. Por ello, el espesor real de cámara debe ser medido.

• Elección de rosca, para cálculo de profundidad hilo

El diámetro interior está definido, y posterior a calcular el espesor del recipiente externo, el diámetro externo del recipiente de acero será:

$$D_{ext} = D_{int} + 2 * t_{ext}$$

 $D_{ext} = 49 + 2 * 4,64$
 $D_{ext} = 58,28 \text{ mm}$

Según indica la norma NTE INEN 515:2013, el valor más cercano disponible en mercado para el diámetro interno es la M64. [116]

Diámetro mínimo para M64 = 59,74 mm

Altura del hilo =
$$\frac{64 - 59,74}{2,13}$$
$$h_{hilo} = 2,13 \text{ mm}$$

También se considera al menos 1 mm para el acabado superficial del maquinado.

$$t_{acabado} = 0,75 \text{ mm}$$

Por lo tanto, el espesor final de la cámara externa es:

$$D_{ext} = D_{int} + 2 * t_{ext} + 2 * h_{hilo} + 2 * t_{acabado}$$
$$D_{ext} = 49 + 2 * 4,64 + 2 * 2,13 + 2 * 0,75$$
$$D_{ext} = 64,04 mm$$

El material en eje solido de acero inoxidable 304 más cercano por arriba es de 3" (76,2 mm). Con ello el diámetro exterior y el espesor en pared sin rosca serán de:

$$D_{ext} = 64 mm$$

$$t_{\rm ext} = \frac{64 - 49}{2} \ mm = 7,5 \ mm$$

• Presión interna de trabajo (cámara externa)

La norma ASME VIII Div. 1 indica que la presión interna máxima se calcula de acuerdo a la siguiente fórmula. [113]

$$P_{\max} = \frac{S * E * t}{R + 0.6 * t} - P_h$$

 $P_{max} = presión interna máxima de trabajo <math>\rightarrow kg/cm^2$

 $t = espesor de la pared \rightarrow mm$

 $R = radio interior \rightarrow mm$

 $S = Esfuerzo del material \rightarrow kg/cm^2$

E = Eficiencia de la junta (entre 85 a 100%)

P_h = Presión hidrostática

La presión hidrostática, al ser un recipiente pequeño, es despreciable, sin embargo, se calcula por temas didácticos.

$$P_{h} = \rho * g * h$$

$$P_{h} = 1000 \frac{kg}{m^{3}} * 9,8 \frac{m}{s^{2}} * \frac{9,6}{100} m$$

$$P_{h} = 940,8 \frac{kg * m}{s^{2}} = 940,8 Pa$$

$$P_{h} = 0,0095 \frac{kg}{cm^{2}}$$

Por lo tanto, la presión interna máxima es:

$$P_{max} = \frac{S * E * t}{R + 0.6 * t} - P_h$$
$$P_{max} = \frac{658.7 * 0.9 * 7.5}{24.5 + 0.6 * 7.5} - 0.0095$$
$$P_{max} = 153.32 \frac{kg}{cm^2}$$

Utilizando un factor de seguridad de 1,3; la presión máxima de operación es:

$$P_{max-op} = \frac{P_{max}}{factor de seguridad}$$
$$P_{max-op} = \frac{153,32}{1,3} \frac{kg}{cm^2}$$

$$P_{\text{max-op}} = 117,94 \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$$

$$P_{max-op} > P_{req}$$

$$117,94 \frac{kg}{cm^2} > 33,65 \frac{kg}{cm^2}$$

 \rightarrow entonces cumple con lo requerido en el proceso

Por seguridad, y pensando en evitar sobrepresiones excesivas en el reactor, se dejará una muesca en la parte inferior de cápsula de forma que se reduzca el espesor general en esta zona Se juega con la medida de la muesca, hasta obtener un espesor que este por arriba y con valor cercano a la presión de diseño

Diámetro de la muesca = 56 mm

$$t_{ajustado} = \frac{56 - 49}{2}$$

 $t_{ajustado} = 3,5 mm$

Con este espesor la presión máxima de trabajo para la cámara de acero será:

$$P_{\rm max} = 78,008 \ \frac{\rm kg}{\rm cm^2}$$

Con un factor de seguridad de 1,3:

$$P_{\text{max-op}} = 60,06 \ \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$$

La cápsula interna trabaja como un sello dilatado al interior de la cámara del acero inoxidable. Con ello, al existir exceso de temperatura (generando exceso presión), fallará primero el fondo de la cápsula y segundo el fondo de la cámara de acero inoxidable 304.

ANEXO II.3. Planos (conjunto y de taller) del reactor autoclave de acero inoxidable con cápsula de teflón.

_	1	2	3		4	5	6	
А				7				
В				6				
С				-(8)				
				5				
D				(4)	ES D	PECIFICACIONES escripción	TÉCNICAS Detalles	
				3	Temperatura Presión máxir	máxima de operación na de operación	200 °C 33,2 kg/cm2	
E				2		8B3Varilla7B2Ajuste6B2Bastida5C2Disco4C2Tapa c3C2Cuerpa2D2Disco	roscado or tapa externa superior suerpo interno interno inferior	PLA FFAA-FIM-100-108 FFAA-FIM-100-106 FFAA-FIM-100-105 FFAA-FIM-100-104 FFAA-FIM-100-103 FFAA-FIM-100-102
F						1 E2 Bastido	DENOMINACIÓN FACULTA INGENIERÍA	FFAA-FIM-100-101 PLANO Y/O NORMA (ND DE MECÁNICA
1	1	2	3		4	REACT()r hidrot	ÉRMICO

7	8	
/		
		A
		8
		~ ~
)
NOS DE TALLER 1 304 SS 1 Teflón Teflón 1 Teflón 1	E	-
1 304 SS		
CANT. MATERIAL Dib. María Fernan Dis. María Fernan Rev. Fernando Pan	OBSERVACIÓN da Andrade da Andrade toja toja	_
FFAA-FIM-	-100-100	
7	8	



O.50X45° SECCIÓN I-I SESCALA I : 1			7
Ø39.00 h11 Ø49.00 g6	Tabla d	le Aiustes	
	Valor		
DISCOINFERIOR	VUIDI	Limite	
304 SS ESC 1:1	39 h11	39	
		38,84	
	49 g6	48,991	
Trat. Térmico Ninguno Recubrimiento Ninguno MATERIAL: ACERO AISI 304 SS ± 0.1 1:) FACL ala: Dib. Ma Dis. M 1 Rev. Fa	JLTAD DE INGEN MECÁNICA aría Fernanda d aría Fernanda d ernando Pantojo	IIERÍA Andrade Andrade a

0,50× 45°	N7/
SECCIÓN K-K ESCALA 1 : 1 B	
	Tabla de Ajustes
	Valor Límite
	39,16
	39 H11 39
Ø39.00 H11	48,991
Ø49.00 g6	48,975
CUERPO INTERNO TEFLON ESC 1:1	
Trat. Térmico Ninguno	FACULTAD DE INGENIERÍA
MATERIAL · Ininguno	Ecoala, Dib. María Fernanda Andrada
TFFI ÓN	1:1 List Maria Fernanda Andrade
	Rev. Fernando Pantoja
CUERPO INTERNO	$FFAA-FIM-100-103 _{02/01/22}$

O SECCIÓN L-L G SECCIÓN L-L A	45°					N7
		ſ	Та	ıbla	de Ajustes	
$\begin{bmatrix} 0.39.00 & h9_{-} \end{bmatrix}$ $\emptyset 49.00 & q6$			Valo	r	Límite	
<u>0+9.00 g0</u>			70 1 0		39	
IAPA CUERPO INTERNO TEFLON			39 h	9	38,938	
ESC 1:1		40	~ 6	48,991		
			49 (gо	48,975	
Trat. Térmico Ninguno Recubrimiento Ninguno MATERIAL:	Gral:	Esco	ala: Dil	FAC	ULTAD DE ING MECÁNICA María Fernanc	GENIERÍA A da Andrade
TEFLÓN ±	0.1	1:1		s. M ev. f	Fernando Pan	itoja
TAPA CUERPO INTERN	O F	FAA	-FIM	1— 1	100-104	Fecha: 402/01/22

$G_{0.50X}$ SECCIÓN H-H ESCALA 1 : 1 H ϕ 49.00 g6	45°
	Tabla de Ajustes
304 SS ESC 1:1	Valor Límite
	49 g6 48,991 48,975
Trat. TérmicoNingunoRecubrimientoNingunoMATERIAL:Tol. Gral:ACERO AISI 304 SS± 0.1	EPN FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Escala: 1:1 Dib. María Fernanda Andrade Dis. María Fernanda Andrade Rev. Fernando Pantoja
DISCO SUPERIOR	FFAA-FIM-100-10502/01/22





