



CENTRO DE INVESTIGACIONES  
EN OPTICA, A.C.

# “ESTUDIO DE NOVEDOSAS ETIQUETAS LUMINISCENTES CON POTENCIAL APLICACIÓN EN BIOSENSADO”

*(Versión Final)*

*(Incluye cambios sugeridos por los revisores)*

*Fecha: octubre de 2021*



Tesis que para obtener el grado de Maestro en Ciencias (Óptica)

***Presenta: Julio César Sánchez Beltrán***

*Director de Tesis: Dr. Eduardo de Jesús Coutiño González*

*León · Guanajuato · México*



*Eduardo Coutiño González*

*Octubre de 2021*

# Agradecimientos

Quiero agradecer a mi familia por acompañarme en este camino que no ha sido fácil, por darme su apoyo incondicional en los momentos más difíciles. También quiero agradecer a mis compañeros de maestría por brindarme su amistad y compañía, por la paciencia y el tiempo que invirtieron al hablarme sobre su cultura y términos coloquiales que no comprendía muy bien. Al laboratorio de Caracterización por el constante apoyo y seguimiento al momento de trabajar; a Chris Albor por sacarme una sonrisa sin importar las horas que lleváramos trabajando. A mis compañeros del grupo de investigación por guiarme y compartir sus conocimientos. A Cecilia Guzmán por nuestros constantes debates o más bien peleas que terminaban siendo una excusa para hablar de algo diferente a lo académico. Al Doctor Eduardo Coutiño por recibirme en su grupo de investigación a pesar de todos los retos que esto involucraba, además por su asesoría, respeto y humildad; que lo hace un excelente maestro.

Quiero agradecer de todo corazón al Centro de Investigación en Óptica, por permitirme realizar como Maestro en tan excelentes instalaciones y a todo el cuerpo de investigadores que me guiaron en mi formación. Además, quiero agradecer a CONACYT por la beca de maestría la cual fue de suma importancia para mi estancia en este hermoso país.

# Resumen

El estudio de los clústeres de plata luminiscentes confinados en el interior de zeolitas microporosas ha despertado el interés de la investigación teórica y aplicada de los nanomateriales debido a las excelentes propiedades ópticas que presentan una vez estabilizados en pequeños clústeres similares en dimensiones y comportamientos al de una molécula. En particular, los clústeres metálicos cobraron protagonismo en la investigación al descubrirse sus extraordinarias propiedades optoelectrónicas ya que facilitan desarrollar métodos rápidos y altamente sensibles para aplicaciones prácticas en la catálisis, bio-visualización o iluminación y la detección molecular.

Las plantillas fotoluminiscentes estudiadas en este trabajo, fueron sinterizadas a dos temperaturas diferentes (calcinadas a 450°C y secadas a 80°C), en presencia de zeolita F9 comercial usando nitrato de plata a diferentes concentraciones (3, 6, 12 y 24 mM). Las muestras intercambiadas y tratadas térmicamente presentaron una emisión verde-amarilla bajo lámpara UV (365 nm), debido a la carga de plata  $Ag_3$  confinada en la sodalita de la F9. Se llegó a la conclusión que las muestras secadas a 80°C son las prometedoras en aplicaciones de biosensado ya que muestran ser un sistema sensible tanto a los estímulos externos como a cambios en el entorno local del alojamiento de los clústeres y una emisión sintonizable.

**Palabras clave:** Zeolita F9, clústeres de Ag luminiscentes, intercambio iónico, etiquetas luminiscentes.

# Tabla de contenido

## Tabla de Contenido

### Capítulo 1

1. INTRODUCCIÓN .....	1
Justificación .....	3
Hipótesis .....	3
1.1 Objetivos .....	4
1.1.1 Objetivo general .....	4
1.1.2 Objetivos específicos .....	4

### Capítulo 2

2. Fundamentación teórica .....	5
2.1 Zeolitas .....	8
2.2 Intercambio iónico en Zeolitas .....	11

### Capítulo 3

3. Materiales y métodos .....	13
3.1 Primera etapa: Soluciones .....	13
3.2 Segunda etapa: Intercambio de Ag .....	13
3.3 Tercera etapa: Activación térmica .....	14

### Capítulo 4

4. Técnicas de caracterización .....	17
4.1 Espectroscopia de infrarrojo (FTIR) .....	17
4.2 Espectroscopia Raman .....	18
4.3 Difractómetro de rayos-X (Drx) .....	19
4.4 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) .....	21

4.5 Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS).....	23
4.6 Fotoluminiscencia.....	24

## Capítulo 5

5. Resultados y Discusión .....	26
5.1 Difracción de rayos X.....	26
5.2 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).....	30
5.3 Microscopia electrónica de Barrido (SEM) .....	32
5.4 Caracterización fotoluminiscente.....	33
5.5 Microscopia Raman.....	35

## Capítulo 6

6. Conclusiones .....	36
-----------------------	----

## Capítulo 7

7. Referencias.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
---------------------	--------------------------------------

Anexos .....	44
--------------	----

Microscopia electrónica de Barrido (SEM) .....	44
--	----

Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS) .....	45
---	----

Caracterización fotoluminiscente muestras ET450-6, 12mM Ag; y ET80-6, 12mM Ag.....	46
--	----

# Lista de Figuras

Figura 1: Copa de Licurgo. Vista con a) Luz reflejada, b) Luz transmitida .....	6
Figura 2: La dependencia del tamaño de las propiedades de los metales, mostrando niveles de energía discretos que conducen a propiedades de fotoluminiscencia de tipo moleculares. ....	7
Figura 3: Estructura tetraédrica de un silicato. ....	8
Figura 4: Armazón estructural de la zeolita F9-NaX.....	10
Figura 5: Intercambio iónico entre la zeolita F9 y clústeres de Ag.....	14
Figura 6: Activación térmica: a) Horno Sentro Tech, b)Diagrama del proceso de la activación térmica. .....	15
Figura 7: Espectrómetro Agilent Carry series 600.....	17
Figura 8: Fotografía del espectrómetro Renishaw. y microscopio donde se soportan las muestras. .	18
Figura 9:Difracción de dos planos paralelos.....	20
Figura 10: Componentes básicos de un SEM. El detector de electrones retro dispersados detecta los electrones de la muestra emitidos en una dirección con un pequeño ángulo respecto al haz incidente, mientras que el detector de electrones secundarios detecta los emitidos en un ángulo más amplio. .	22
Figura 11: Niveles de energía de un sistema fotoluminiscente .....	24
Figura 12: Difractograma de rayos-X de las etiquetas luminiscentes activadas térmicamente a 450 a diferentes concentraciones de Ag. ....	27
Figura 13: Difractograma de rayos-X de las etiquetas luminiscentes activadas térmicamente a 80 a diferentes concentraciones de Ag.....	28
Figura 14:Espectros FTIR de las muestras calcinadas y secas: a) Lote 1, b) Lote2.....	31

Figura 15: Morfología de zeolita calcinada Ref450, a) magnificación 1 KX, b) magnificación 5 KX, c) magnificación 15 KX .....	32
Figura 16: Perfiles de emisión-Excitación de etiquetas fotoluminiscentes: a) ET450-3mMAg, b) Lote 1 bajo lámpara UV, c) ET450-24mMAg, d) Espectros de emisión Lote 1, e) ET80-3mMAg, f) Lote 2 bajo lámpara UV, g) ET80-24mMAg, h) Espectros de emisión Lote 2.....	34
Figura 17: Espectros Raman normalizados de etiquetas fotoluminiscentes con diferentes concentraciones de AgNO <sub>3</sub> : a) lote 1, b) lote 2. ....	35
Figura 18: Morfología de etiquetas luminiscentes: ET450-24mM Ag a) magnificación 1 KX, b) magnificación 5 KX, c) magnificación 30 KX. ET800-24mM Ag d) magnificación 1 KX, e) magnificación 5 KX, f) magnificación 30 KX.....	44
Figura 19: Composición química de las etiquetas luminiscentes a diferentes concentraciones de AgNO <sub>3</sub> : a)Lote 1, b) Lote 2.....	45
Figura 20: Perfiles de emisión-Excitación de etiquetas fotoluminiscentes: a) ET450-6mM Ag, b) ET450-12mM Ag, c) ET80-3mM Ag, d) ET80-24mM Ag.....	46

## Lista de Tablas

Tabla 1: Denominación de muestras activadas térmicamente a 450 °C.....	15
Tabla 2: Denominación de muestras secas a 80 °C. ....	16
Tabla 3: Planos obtenidos en las etiquetas luminiscentes activadas térmicamente a 450 °C y 80 °C. ....	29
Tabla 4: Bandas de absorción de FTIR típicas de los aluminosilicatos [229,230,231]. ....	31

# Capítulo 1

## 1.INTRODUCCIÓN

Los avances de la nanociencia y la nanotecnología han cambiado drásticamente la forma de diagnosticar, tratar y prevenir diversas enfermedades en la vida humana. Los clústeres de plata (Ag-CLs) son uno de los materiales más utilizados en aplicaciones biomédicas. Los Ag-CLs desempeñan un papel importante en la nanociencia especialmente en la nanomedicina; por lo cual, para obtener una mejor respuesta a nivel de biosensado se ha optado por la inclusión de metales nobles a escala nanométrica ya que estos poseen una estructura cristalina muy definida, además de tener buenas propiedades ópticas, eléctricas, térmicas, alta conductividad eléctrica y propiedades biológicas. Desafortunadamente, la síntesis de los clústeres metálicos subnanométricos formados por pocos átomos, no es una tarea sencilla; ya que estos tienden a agregarse irreversiblemente en nanopartículas más grandes debido a su inestabilidad, por lo tanto, pierden rápidamente sus características ópticas peculiares lo que limita sus aplicaciones.

Los problemas de conservación de la estructura de los Ag-CLs, se han solucionado a través del uso de andamios de confinamiento como es el caso de un sistema regular de forma cristalina tipo zeolita, ya que resulta ser un método eficiente<sup>1-3</sup>. Las zeolitas son uno de los minerales más abundantes sobre la corteza terrestre, están compuestas de silicio, oxígeno y aluminio. Se conocen 46 zeolitas naturales, mientras que la comisión de estructuras de la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA) informa de 234 topologías diferentes de estructuras de zeolitas (sintéticas). Se ha comprobado que las propiedades luminiscentes de las zeolitas-Ag depende directamente del entorno local donde la plata



esta confinada ya que se ve directamente limitada por las dimensiones moleculares de la zeolita y la estructura cristalina definida por las jaulas presentes en los materiales<sup>4-6</sup>.

La estabilización de los Ag-CLs sobre zeolitas naturales o sintéticas ha demostrado ser un método muy eficiente<sup>1-3,7</sup> ya que son matrices apropiadas para que se logre el intercambio iónico y la posterior formación de clústeres metálicos. Además, la longitud de onda de emisión puede ser sintonizable mediante el uso de diferentes plantillas estabilizadoras (materiales meso-micro-porosos). Debido a sus peculiares propiedades, los Ag-CLs, se han utilizado en campos relacionados con la óptica y fenómenos catalíticos por tener comportamiento similar al de las moléculas con niveles de energía discretos. También se ha utilizado en aplicaciones biológicas como agentes antibacterianos, en productos industriales, dispositivos médicos y en el diagnóstico como agentes anticancerígenos<sup>8,9</sup>.

Por lo tanto, esta tesis se centra en la síntesis de etiquetas luminiscentes a partir de precursores convencionales como es el caso de la zeolita F9 y clústeres de plata para su posterior caracterización óptica, química y estructural.

# Justificación

Recientemente se han desarrollado estudios en los que se utilizan clústeres metálicos confinados en matrices sólidas, teniendo como resultado un material innovador con notables propiedades fisicoquímicas aplicables en diferentes campos como es el caso de catálisis y fotónica. Sin embargo, el uso de plantillas orgánicas no es estable en el tiempo por lo cual abre un nicho de oportunidades para utilizar clústeres luminiscentes dentro de materiales inorgánicos como lo son las zeolitas.

Por lo tanto, en este trabajo se centra en el sinterizado rápido y eficiente; con precursores convencionales como es el caso de la zeolita F9 y clústeres de plata aprovechando sus propiedades de intercambio iónico, el cual es un método muy utilizado para la formación de plantillas fotoluminiscentes a partir de zeolitas. Sin embargo, es de destacar que hasta el momento no cuentan con reportes del uso de la zeolita F9 para estabilizar clústeres de plata altamente luminiscentes.

# Hipótesis

El intercambio catiónico de iones plata en zeolitas de tipo F9 comercial y su posterior activación por medio de tratamientos térmicos permitirá la estabilización y confinamiento de clústeres de plata (Ag-CLs) altamente luminiscentes con buenas propiedades ópticas y estructurales, obteniendo materiales con potencial aplicación en plataformas de biosensado como etiquetas luminiscentes, donde la respuesta de estos materiales al entrar en contacto con analitos de interés podría darse a través del incremento, disminución y/o apagamiento de sus propiedades luminiscentes.

# 1.1 Objetivos

## 1.1.1 Objetivo general

Aprovechar las propiedades optoelectrónicas de materiales fotoluminiscentes novedosos basados en clústeres de plata (Ag-CLs) confinados en matrices microporosas (zeolitas) para evaluar su posible aplicación como etiquetas de biosensado de última generación.

## 1.1.2 Objetivos específicos

- Sintetizar clústeres de plata en zeolitas F9 por medio del intercambio iónico de los precursores y tratamientos térmicos.
- Identificar la morfología y la estructura cristalina de las etiquetas fotoluminiscentes obtenidas de Ag-CLs, mediante microscopia electrónica de barrido y difracción de rayos X.
- Evaluar mediante espectroscopia de fluorescencia la respuesta óptica de los materiales obtenidos, con miras al planteamiento de una plataforma funcional de biosensado.

# Capítulo 2

## 2. Fundamentación teórica

En las últimas décadas, el estudio de las propiedades de las nanopartículas de diversos metales ha generado gran interés por su amplio campo de aplicación como es el caso de la medicina, electrónica, instrumentación, industria alimentaria, energía, etc<sup>10</sup>. Sin embargo, las nanopartículas, específicamente, han existido en el planeta durante siglos. Algunos ejemplos son las partículas de negras de humo y la coloración del vidrio de las ventanas de las catedrales<sup>11</sup>. Los diferentes tonos se obtenían calentando y enfriando el vidrio de forma controlada. Lo que los medievales desconocían es que mediante ese proceso lo que se consigue es cambiar el tamaño de los cristales metálicos a nivel nanométrico y por tanto su color. Más adelante, en algunas civilizaciones antiguas, ya se utilizaban las nanopartículas, aprovechando sus propiedades ópticas y medicinales.

No queda claro en qué momento la humanidad comenzó aprovechar las propiedades de los materiales a dimensiones nanométricas. Respecto a sus primeros usos se data el siglo IV (a. C.) los fabricantes de vidrio romanos produjeron cristales que contenían materiales nanométricos. En el museo británico de Londres se encuentra la copa de Licurgo. La copa, representa la muerte del Rey Licurgo, está hecha de sosa y cal que contiene partículas de oro y plata (de ~70 nm) en una relación molar 14:1; y estas son las responsables de este fenómeno óptico<sup>11</sup>. El color de la copa varía de verde si la luz con la que se observa es reflejada y cambia a rojo intenso si la luz es transmitida a través de ella como se puede apreciar en la Figura 1.



Figura 1: Copa de Licurgo. Vista con a) Luz reflejada, b) Luz transmitida.  
Reproducido de *The Lycurgus Cup-A Roman Nanotechnology*. Gold Bulletin (2007)<sup>14</sup>.

Aun cuando se tiene antecedentes de la manipulación de nanopartículas; no fue hasta 1857 cuando Michael Faraday publicó un artículo en la revista *Philosophical Transactions of the Royal Society*, en el que realiza el primer estudio acerca de la síntesis y propiedades coloidales de oro que influyen sobre el color de las ventanas de las iglesias<sup>12</sup>.

Así, se han desarrollado diversos métodos de síntesis físicos y químicos, con la finalidad de poder controlar sus dimensiones, estructura, composición y su superficie. Por lo cual, el conocimiento de sus propiedades y características ha hecho posible aplicar clústeres en diversas tecnologías, en áreas como la electrónica, medicina, catálisis y sistemas de uso común para la comunidad ya que debido a su configuración electrónica y sus niveles discretos de energía, los clústeres metálicos presentan propiedades electrónicas y ópticas peculiares<sup>14,15</sup>, como las brechas energéticas similares a las de las moléculas<sup>16,17</sup>, una fuerte fotoluminiscencia<sup>18-20</sup> y una alta actividad catalítica<sup>20-23</sup>.

Recientemente, se han llevado a cabo muchos esfuerzos para estudiar clústeres metálicos con propiedades multifuncionales, sin embargo, su análisis experimental directo no siempre es sencillo

ya que estos tienden a agregarse y, por tanto, formar rápidamente nanopartículas de mayor tamaño<sup>24</sup>, mientras que las típicas dimensiones subnanométricas de estos pequeños grupos metálicos dificultan su análisis<sup>20,25</sup>. Una alternativa para superar este problema es la estabilización de los clústeres metálicos por medio de diferentes plantillas estabilizadoras como es el caso de materiales microporosos (zeolitas).

Los clústeres metálicos formados por unos cuantos átomos del metal, poseen propiedades únicas que difieren en gran medida de las nanopartículas y otros metales por su distribución electrónica y niveles discretos de energía de los clústeres<sup>3,26,27</sup>(Ver Figura 2).

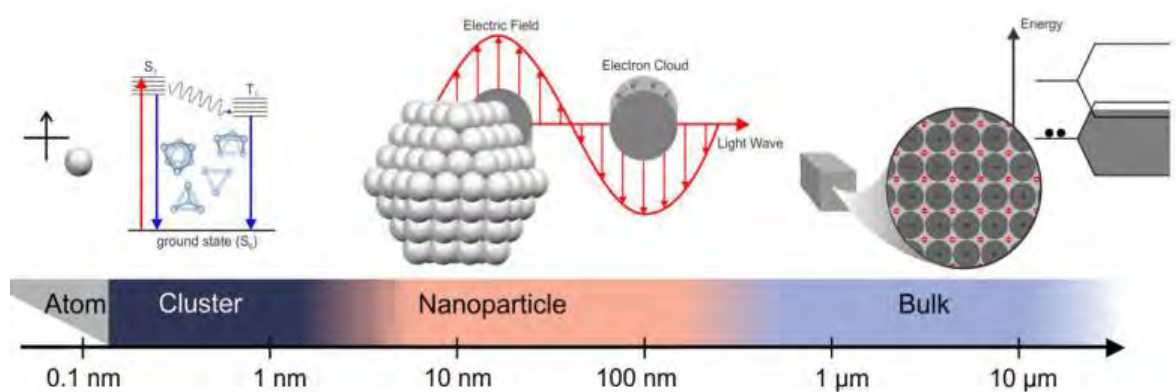


Figura 2: La dependencia del tamaño de las propiedades de los metales, mostrando niveles de energía discretos que conducen a propiedades de fotoluminiscencia de tipo moleculares.

Reproducido de **Silver Clusters in Zeolites: From Self-Assembly to Ground-Breaking Luminescent Properties**. Accounts of Chemical Research (2017)<sup>27</sup>.

Debido a sus niveles discretos de energía los clústeres tienen propiedades ópticas y electrónicas peculiares como es el caso de transiciones energéticas similares a las moléculas, una fuerte fotoluminiscencia y una elevada actividad fotocatalítica<sup>28</sup>.

## 2.1 Zeolitas

La síntesis selectiva de clústeres metálicos se ve muy dificultada por la inevitable tendencia de los clústeres metálicos a aglomerarse, que conduce a la formación de nanopartículas de mayor tamaño con la consiguiente pérdida de sus peculiares propiedades ópticas<sup>20</sup>. Por lo cual, las zeolitas teniendo una disposición de jaulas de tamaño molecular las convierte en candidatas perfectas para alojar clústeres de plata sub-nanométricas, mientras que su alta capacidad de intercambio catiónico facilita la captación de precursores de iones de plata dentro de sus cavidades.

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos que poseen diversas estructuras cristalinas, pertenecientes a la familia de los tectosilicatos<sup>29,30</sup>, pueden encontrarse en forma natural, o bien pueden sintetizarse químicamente. Estas se constituyen de dos componentes principalmente, con Al-O-Si, formando moléculas tetraédricas de SiO<sub>2</sub> (ver Figura 3.) para formar una estructura cristalina la cual da lugar a la formación de cavidades o jaulas interconectadas por canales, que tienen dimensiones nanométricas. Este arreglo molecular incluye micro cavidades estructuradas de forma tridimensional por tetraedros TO<sub>4</sub> (donde T puede ser un átomo de Si o Al) interconectados entre si y compartiendo vértices con átomos de oxígeno y estos a su vez son compartidos por dos tetraedros.

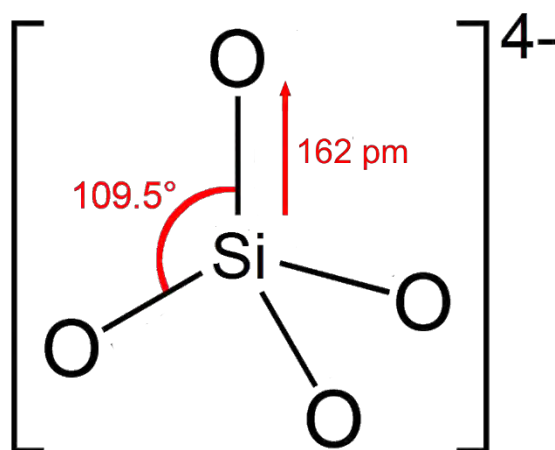
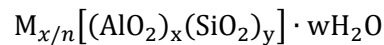


Figura 3: Estructura tetraédrica de un silicato.  
Reproducido de [Silicato](#). Wikipedia la enciclopedia libre. (2020).

Esta estructura tridimensional presenta pequeños poros, canales, jaulas y superjaulas en los que se alojan los iones intercambiables y donde tiene lugar la reacción de intercambio iónico.

Las zeolitas presentan una fórmula química por celda unitaria, que es:



Donde:

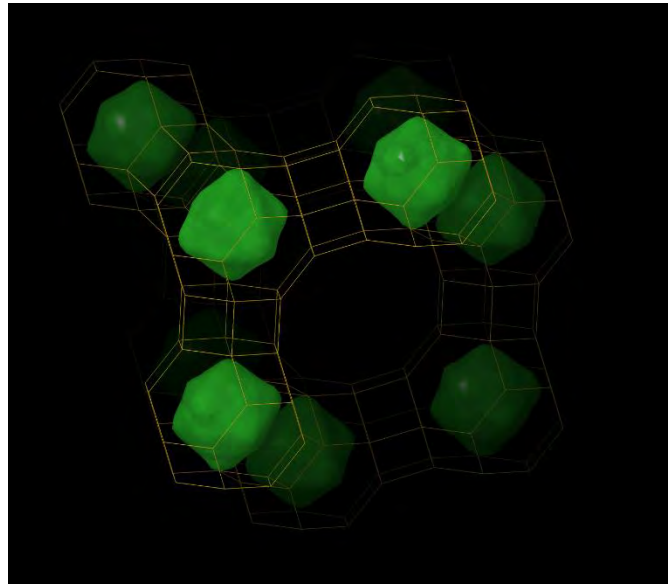
- M: cationes.
- n: valencia de cationes.
- w: número de moléculas de agua presentes en la estructura.
- y: número de moléculas tetraédricas de dióxido de silicio.
- x: número de moléculas tetraédricas de alúmina.

Se conocen aproximadamente 800 tipos de zeolitas, las cuales pueden clasificarse en 119 tipos de estructura de zeolita diferentes, aproximadamente solo la cuarta parte de las zeolitas son naturales. Además, los nuevos métodos de síntesis han permitido la introducción de heteroátomos diferentes a Si y Al en posiciones tetraédricas (como Ti, Zr, B, Ga, Be, Ge, Sn, etc.), aumentando la diversidad en la composición, propiedades y usos de estos materiales. La Asociación Internacional de Zeolitas (IZA) es la encargada de reconocer y asignar un código propio de tres letras a las diferentes estructuras zeolíticas conocidas.

La variada disposición o configuración espacial de los tetraedros permite la presencia de cavidades, ventanas y túneles, en donde se pueden alojar iones como el sodio (Na<sup>+</sup>), potasio (K<sup>+</sup>) o el calcio (Ca<sup>+2</sup>), además de un variable número de moléculas de agua, con gran libertad de movimiento, que posibilitan el intercambio iónico y la deshidratación reversible en el cristal, cuyo diámetro de poro



está entre 0.3 - 0.8nm, lo cual le confiere una elevada área superficial y capacidad de selectividad molecular de tamaño y forma, razón por la que se les conoce como tamices moleculares<sup>31</sup>, tal como se muestra en la Figura 4.



*Figura 4: Almacén estructural de la zeolita F9-NaX.*

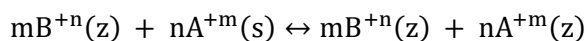
Reproducido de [Database of Zeolite Structures](#). Structure Commission of the International Zeolite Association (2021).

La estructura particular que tienen las zeolitas las dotan de extraordinarias propiedades que les permiten actuar como intercambiadores iónicos, por lo cual se utilizan comúnmente en eliminadores de cationes presentes en el agua para la retención de materiales radioisótopos o retención de amoníaco en efluentes contaminados. Además; por su elevada porosidad, su propiedad de tamiz molecular y su variación de aluminio lo convierten en un material con un comportamiento absorbente, recurriendo a mecanismos de separación ya sea que los componentes estén en fase líquida o gaseosa para la purificación de gases<sup>32</sup>.

## 2.2 Intercambio iónico en Zeolitas

Las aplicaciones de las zeolitas naturales hacen uso de uno o más de sus propiedades químicas, que generalmente incluyen el intercambio de iones, adsorción, deshidratación o rehidratación. Estas propiedades están en función de la estructura del cristal de cada especie y de la composición catiónica. El intercambio de iones es una reacción química reversible entre un sólido (intercambiador iónico) o una solución acuosa por medio de la cual los iones pueden intercambiarse de una sustancia a otra<sup>33</sup>.

El comportamiento de las zeolitas, en lo que al intercambio iónico se refiere, depende de la naturaleza del catión (tamaño y carga), de la temperatura, de la concentración y en cierta medida, de las especies aniónicas presentes. El proceso de intercambio se puede representar mediante la ecuación:



donde:

- s = solución
- z = zeolita
- $B^{+n}$ ,  $A^{+m}$  = cationes intercambiables m, n = cargas eléctricas de los cationes y coeficientes estequiométricos.

La isoterma de equilibrio correspondiente al intercambio iónico se construye representando la fracción molar de  $A(z)$  frente a  $A(s)$ . La preferencia de la zeolita por el catión A queda caracterizada por el factor de separación  $\alpha$  definido como:

$$\alpha_B^A = \frac{A(z) \cdot B(s)}{B(z) \cdot A(s)}$$

Las isothermas de equilibrio del intercambio iónico adoptan formas diferentes, dependiendo del factor de selectividad y de las variaciones de A(s) y A(z) con el nivel de intercambio. El coeficiente de selectividad se expresa mediante la ecuación:

$$K_B^A = \frac{A^n(z) \cdot B^m(s)}{B^m(z) \cdot A^n(s)}$$

La velocidad a la que se desarrollan los procesos de intercambio iónico en zeolitas está controlada por la difusión de los iones a través de la estructura de la misma y depende del radio medio de poro, de los coeficientes de difusión y de la temperatura. El coeficiente de selectividad  $K_B^A$  varía con la relación Si/Al de la zeolita<sup>33,34</sup>.

# Capítulo 3

## 3. Materiales y métodos

Se utilizó zeolita F9 comercial con una relación Si/Al = 1, nitrato de plata AgNO<sub>3</sub> al 99.9999% y agua ultra pura. La síntesis de los Ag-CLs en la Zeolita F9 comercial se realizó en tres etapas por medio de soluciones acuosas controlando molaridad, volumen, temperatura y tiempo de exposición del intercambio iónico.

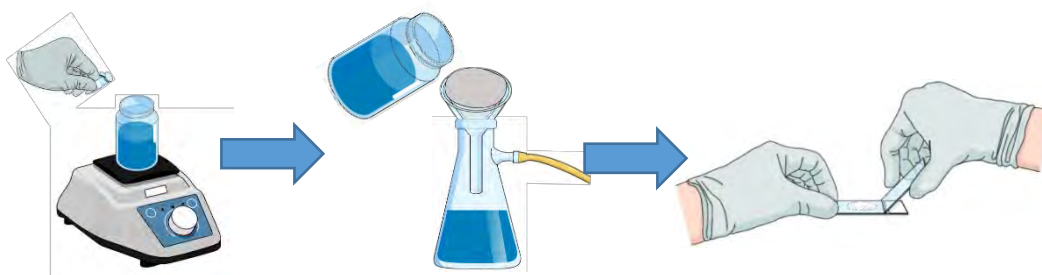
### 3.1 Primera etapa: Soluciones

Se prepararon soluciones de 100 mL con agua ultra pura a diferentes concentraciones de AgNO<sub>3</sub> (3, 6, 12 y 24 mM). Estas se dejaron en agitación magnética por 20 minutos.

### 3.2 Segunda etapa: Intercambio de Ag

Fue necesario hidratar la zeolita F9 comercial con la finalidad de liberar espacio dentro de los canales de la matriz y así crear una zona propicia para el transporte y la posición de los iones de plata en su armazón. Por lo cual, se puso en contacto 1 gr de zeolita en cada solución preparada anteriormente y se dejó en un agitador magnético por 24 horas.

Las muestras se recolectaron utilizando un sistema de filtración por vacío, donde se conectó una bomba mecánica a un embudo Buchner por medio de una manguera, el cual, tiene en su interior papel filtro para posteriormente realizar 4 enjuagues con agua ultra pura para eliminar la plata que pudiera estar en forma residual fuera del armazón de la zeolita F9; este proceso se esquematiza en la Figura 5.



*Figura 5: Intercambio iónico entre la zeolita F9 y clústeres de Ag.*

Este material filtrado se seca a 50 °C en una mufla Binder durante 2 horas. En esta etapa se obtuvo el compuesto zeolita F9-Ag donde la plata se encuentra rodeada de las especies intrínsecas de la zeolita.

### 3.3 Tercera etapa: Activación térmica

En este estudio se aplicaron dos métodos para la síntesis de los Ag-CLs sobre la zeolita F9, por calcinación a 450 °C y secado a 80 °C, por lo cual se obtuvieron dos lotes de muestras. Para estas activaciones térmicas se utilizó un horno Sentro Tech (ver Figura 6-a) que básicamente consta de una resistencia principal y un recubrimiento térmico para facilitar la transferencia de calor en su interior.

El lote 1 fue calcinado con las muestras a diferentes concentraciones y estuvo sometido a un tratamiento térmico de 450 °C a una rampa de calentamiento de 5 °C/min, se mantuvo una isoterma de 2 horas a la temperatura de exposición y fue enfriado lentamente a la inercia del equipo. Este proceso se esquematiza en la Figura 6-b. La Tabla 1 especifica la nomenclatura de las muestras calcinadas a diferentes concentraciones.

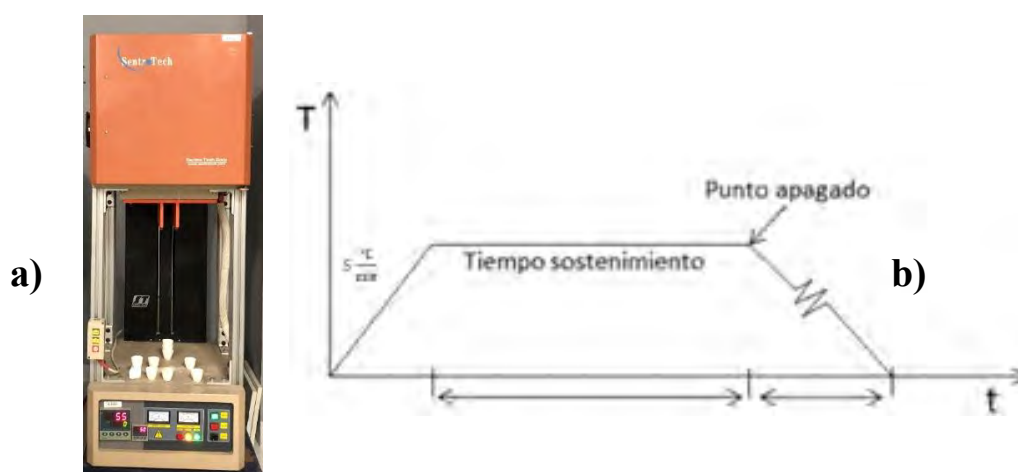


Figura 6: Activación térmica: a) Horno Sentro Tech, b) Diagrama del proceso de la activación térmica.

Tabla 1: Nomenclatura de muestras activadas térmicamente a 450 °C.

LOTE 1	TRATAMIENTO
Ref450	Zeolita F9 Activada térmicamente a 450 °C.
ET450-3mM Ag	Zeolita F9 con 3 mM de AgNO <sub>3</sub> Activada térmicamente a 450 °C.
ET450-6mM Ag	Zeolita F9 con 6 mM de AgNO <sub>3</sub> Activada térmicamente a 450 °C.
ET450-12mM Ag	Zeolita F9 con 12 mM de AgNO <sub>3</sub> Activada térmicamente a 450 °C.
ET450-24mM Ag	Zeolita F9 con 24 mM de AgNO <sub>3</sub> Activada térmicamente a 450 °C.

El lote 2 se secó a 80 °C a una rampa de calentamiento de 5 °C/min, manteniendo una isoterma de 24 horas y enfriado lentamente a la inercia del equipo. La Tabla 2 especifica la nomenclatura de las muestras calcinadas a diferentes concentraciones.

*Tabla 2: Nomenclatura de muestras secadas a 80 °C.*

LOTE 2	TRATAMIENTO
Ref80	Zeolita F9 Seca 80 °C.
ET80-3mM Ag	Zeolita F9 con 3 mM de AgNO <sub>3</sub> Seca 80 °C.
ET80-6mM Ag	Zeolita F9 con 6 mM de AgNO <sub>3</sub> Seca 80 °C.
ET80-12mM Ag	Zeolita F9 con 12 mM de AgNO <sub>3</sub> Seca 80 °C.
ET80-24mM Ag	Zeolita F9 con 24 mM de AgNO <sub>3</sub> Seca 80 °C.

# Capítulo 4

## 4. Técnicas de caracterización

### 4.1 Espectroscopia de infrarrojo (FTIR)

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es una técnica utilizada para obtener un espectro infrarrojo de un sólido, líquido o gas. Al igual que una huella dactilar, existe un espectro infrarrojo único por estructura molecular. Esto hace que la espectroscopia infrarroja sea útil para determinar los grupos funcionales presentes en una muestra determinada. Al absorber energía, los enlaces de las moléculas vibran en dos formas fundamentales: se extienden, aumentando la distancia interatómica a lo largo del eje entre dos átomos (lo que ocurre a frecuencias más altas o menor longitud de onda); o se doblan (a frecuencias más bajas o mayor longitud de onda), cambiando el ángulo de enlace entre dos átomos. Las vibraciones de extensión pueden ser simétricas o asimétricas y aquellas que producen pliegues, los pueden ocasionar dentro del plano, como movimiento de tijera y oscilaciones.



*Figura 7: Espectrómetro Agilent Carry series 600.*



Se utilizó un espectrómetro FTIR Agilent Technologies Cary 600; para investigar la presencia de grupos funcionales en las muestras resultantes del lote 1 y 2 (Ver Figura 7). Los espectros se registraron en el rango de números de onda de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

## 4.2 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica no destructiva que se utiliza ampliamente para obtener información estructural de los materiales. Los espectros Raman se adquirieron utilizando un módulo Renishaw inVia Raman para análisis espectroscópico (Wotton-under-Edge, Reino Unido), acoplado a un microscopio Leica DM 2500M en configuración vertical como se puede apreciar en la Figura 8. En todos los experimentos se empleó un objetivo de 50x (NA = 0,75). La línea de excitación azul ( $\lambda=457 \text{ nm}$ ) fueron proporcionadas por un láser de argón (0.8mW de potencia). Se obtuvieron 4 espectros para cada muestra en zonas aleatorias.



*Figura 8: Fotografía del espectrómetro Renishaw, y microscopio donde se soportan las muestras.*

## 4.3 Difractómetro de rayos-X (Drx)

La difracción de rayos X permite examinar la estructura atómica de largo alcance de los materiales cristalinos e identificar las diferentes fases cristalinas presentes en una muestra. La DRX en zeolitas proporciona información sobre la topología de la estructura presente en la muestra, las dimensiones de las celdas unitarias y la posición de los cationes fuera de la estructura. La técnica se basa en las interferencias constructivas entre los rayos X monocromáticos y una muestra cristalina. Los difractómetros de rayos X constan de tres componentes elementales: un tubo de rayos X al vacío, un porta muestras y un detector de rayos X.

Los rayos X se generan en el tubo calentando un filamento (de tungsteno) para producir electrones termoiónicos. La presencia de un cátodo y un ánodo en el tubo genera una tensión que acelera los electrones del cátodo al ánodo a través del vacío. El ánodo (material de destino) es un metal (generalmente Cu, pero también se utilizan Fe, Mo, Cr), que, al ser conductor del calor, permite evacuar el calor generado por la colisión con los electrones (el 99% de la energía cinética de los electrones se libera en forma de calor al colisionar; por lo tanto, se requiere un sistema de refrigeración, como la recirculación de agua o aceite, para enfriar el ánodo). Si la energía de los electrones acelerados es suficiente para desalojar los electrones de la capa interna del metal en el momento de la colisión, se producen los característicos rayos X Bremsstrahlung<sup>35</sup>. A continuación, los rayos X producidos se filtran para producir una radiación monocromática, se coligan y se dirigen a la muestra. La interacción entre los rayos X irradiados y la muestra produce interferencias constructivas y rayos difractados cuando se cumple la ley de Bragg. Los cristales están formados por capas o planos de átomos dispuestos periódicamente y situados a una distancia  $d$  entre sí (Figura 9).

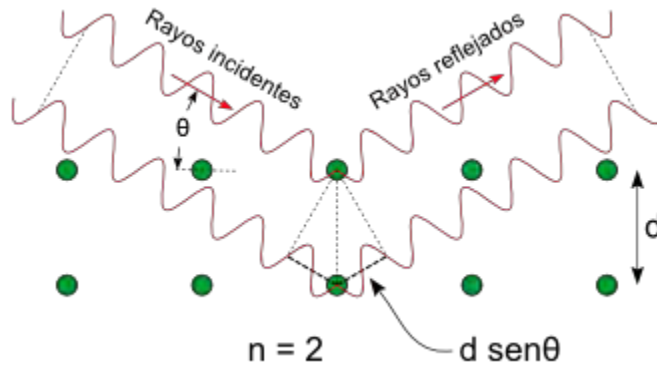


Figura 9: Difracción de dos planos paralelos.

Los rayos X tienen longitudes de onda similares a esta distancia entre capas ( $\sim \text{\AA}$ ) y por tanto pueden ser reflejados por cada átomo de la capa con un ángulo de reflexión igual al ángulo de incidencia ( $\theta$ ). Esto es difracción. Cuando todos los rayos reflejados están en fase (paralelos), se produce una interferencia constructiva y la condición para que esto ocurra es  $2d\sin\theta = n\lambda$  (ley de Bragg) con  $n$  un número entero positivo y  $\lambda$  la longitud de onda de la onda incidente. La diferencia de camino entre las ondas difractadas de cada plano es igual a una integral de longitudes de onda<sup>35</sup>. Los resultados que se presentan en este trabajo fueron obtenidos por el difractómetro de rayos X Bruker D2 Phaser

## 4.4 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Esta técnica nos permitirá estudiar la morfología y distribución del tamaño de los cristales de la muestra, así como detectar la presencia de impurezas, material amorfo o mezcla de fases. Los componentes esenciales de un SEM son: la fuente de electrones (cañón), el ánodo, las lentes de electrones, la platina, los detectores y el sistema de vacío (Figura 10). El cañón suele ser un filamento de tungsteno calentado que emite electrones termoiónicos y funciona en vacío. Debajo de él se encuentra un ánodo, que atrae los electrones lejos del filamento, acelerándolos en un rango de energía de 1 a 40 kV. El orificio central del ánodo permite que una fracción de los electrones acelerados continúe bajando por la columna, generando un haz cohesivo más estrecho<sup>36</sup>. Este haz pasa a través de unas lentes electromagnéticas que enfocan el haz a un pequeño punto en la muestra. Los electrones acelerados llevan una energía cinética significativa que se disipa cuando se desaceleran en la muestra sólida, dando una variedad de señales electrónicas en las interacciones electrón-muestra. Cuando un electrón incidente golpea la superficie de la muestra, induce la liberación de un electrón de la muestra. La tensión de aceleración (diferencia de tensión entre el cañón de electrones y el ánodo) determina la profundidad de penetración del haz de electrones en la muestra y, por tanto, qué tipos de electrones se liberan en la muestra. Especialmente los electrones secundarios, que dan información sobre la morfología de la superficie<sup>36</sup>. Cuando los electrones secundarios se detectan junto con los electrones del haz dispersados en la muestra (electrones retro dispersados), se obtiene una imagen contrastada de la morfología de la superficie de la muestra. De este modo se obtiene una imagen completa de 2 dimensiones cuando el haz de electrones escanea la superficie punto por punto.

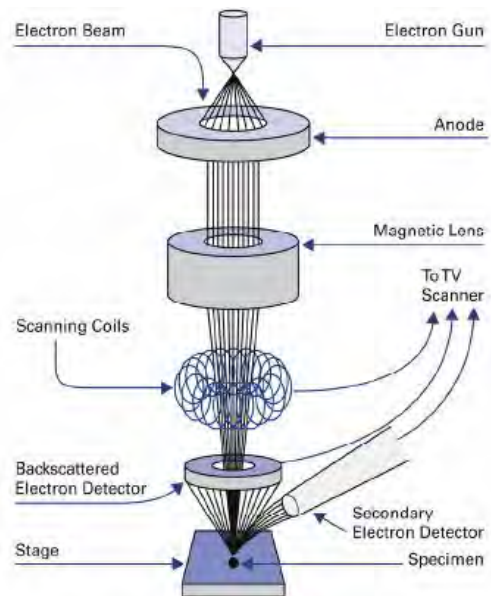


Figura 10: Componentes básicos de un SEM. El detector de electrones retro dispersados detecta los electrones de la muestra emitidos en una dirección con un pequeño ángulo respecto al haz incidente, mientras que el detector de electrones secundarios detecta los emitidos en un ángulo más amplio.

Reproducido de la tesis de maestría **From industrial waste to functional materials: Development of zeolite-based materials using non- conventional precursors**<sup>38</sup>. 2018.

Al trabajar en alto vacío se obtienen las imágenes más nítidas porque hay menos moléculas de aire que interfieren con los electrones. El bajo vacío también puede utilizarse para muestras no conductoras o volátiles. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido KX. JEOL modelo JSM 7800F a 15 KV; para observar la estructura cristalina de las muestras del lote 1 y 2. Las micrografías obtenidas fueron a una magnificación de 1, 5 y 15 KX a una distancia de trabajo de 10.

## 4.5 Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS)

La EDS analiza los rayos X característicos que emite un átomo al ser golpeado por partículas de alta energía, como los electrones, para determinar la composición de los elementos de un material posterior y las concentraciones de estos elementos. Un dispositivo EDS suele estar acoplado a un SEM que irradia la muestra con un haz de electrones de alta energía. Tras la colisión inelástica con los electrones del haz, los electrones de las capas internas de los átomos de la muestra se excitan y pasan a capas de mayor energía. Cuando esos electrones excitados vuelven a su estado básico, ocupando los huecos dejados por los electrones recién excitados en las capas de menor energía, tienen que disipar una cantidad de energía igual a la diferencia de energía entre su nivel de energía en estado básico y el nivel de energía al que fueron excitados.

Esta energía puede liberarse como una onda electromagnética (fotones) en el rango de los rayos X. Dado que la longitud de onda de los rayos X emitidos es específica para cada átomo e independiente de los enlaces químicos de los mismos, la detección de las longitudes de onda emitidas permite identificar qué átomos están presentes, mientras que su peso relativo o sus porcentajes atómicos en la muestra se determinan registrando la intensidad de cada longitud de onda de rayos X emitida. El acoplamiento de la EDS con la imagen SEM permite visualizar las partículas analizadas y enfocar con precisión el haz de electrones en determinadas partículas. Los EDS recolectados se tomaron de Oxford instrument modelo X-Max<sup>N</sup>.

## 4.6 Fotoluminiscencia

La fotoluminiscencia es un proceso de emisión en el cual las moléculas absorben radiación electromagnética y producen estados excitados electrónicamente. Esta se divide formalmente en dos categorías: fluorescencia y fosforescencia dependiendo de la naturaleza del estado de excitación. En la Figura 11 se muestran parcialmente diferentes niveles de energía para una molécula fotoluminiscente (diagrama de Jablonski).

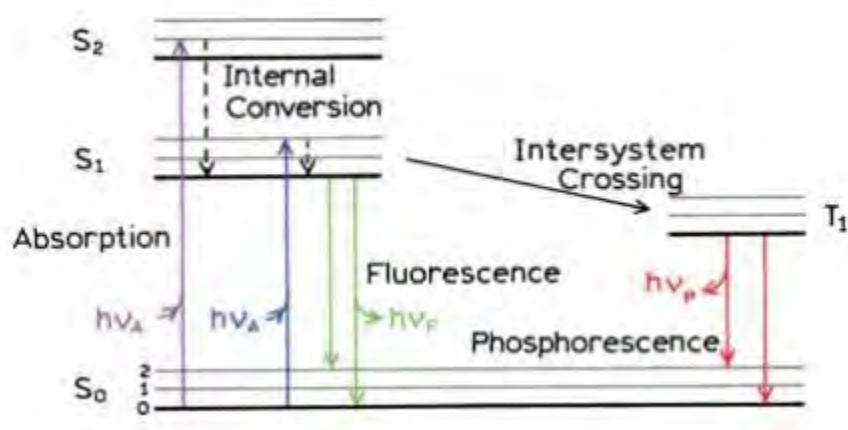


Figura 11: Niveles de energía de un sistema fotoluminiscente  
Reproducido de **Principles of Fluorescence**. Springer-Verlag (2007)<sup>37</sup>.

El estado excitado S<sub>0</sub> representa el estado singlete fundamental donde los orbitales de los electrones están emparejados por espines opuestos, esto ocurre cuando la multiplicidad del espín es M=1 y el momento angular total S del espín es cero. Tras la absorción de la luz, un electrón suele ser excitado a algún nivel vibracional superior de S<sub>1</sub> o S<sub>2</sub>. Salvo raras excepciones, las moléculas en fase

condensada se relajan rápidamente al nivel vibracional más bajo de  $S_1$ . Este proceso se denomina conversión interna y generalmente ocurre en  $10^{-12}$  s o menos. Dado que los tiempos de vida de la fluorescencia son típicamente cercanos a los  $10^{-8}$  s, la conversión interna se completa generalmente antes de la emisión. Por lo tanto, la emisión de fluorescencia generalmente resulta de un estado excitado equilibrado térmicamente, es decir, el estado vibracional de menor energía de  $S_1$ . El retorno al estado básico suele producirse a un nivel de estado vibracional básico más alto, que luego alcanza rápidamente ( $10^{-12}$  s) el equilibrio térmico<sup>37</sup>. Una consecuencia interesante de la emisión a estados vibracionales básicos superiores es que el espectro de emisión suele ser una imagen especular del espectro de absorción de la transición  $S_0 \rightarrow S_1$ .

Las moléculas en el estado  $S_1$  también pueden sufrir una conversión de espín al primer estado triplete excitado  $T_1$  donde la multiplicidad del espín es  $M=3$  y el momento angular total es  $S=1/2+1/2=1$ , la multiplicidad de espín  $M=2S+1$ , donde  $S$  es el momento angular total del espín<sup>37,38</sup>. La emisión de  $T_1$  se denomina fosforescencia, y generalmente se desplaza a longitudes de onda más largas (menor energía) en relación con la fluorescencia. La conversión de  $S_1 \rightarrow T_1$  se denomina cruce de intersistema. La transición de  $T_1$  al estado básico singlete excitado está prohibida, y como resultado los tiempos de decaimiento del electrón son mayores ( $>10^{-8}$  s) que los de fluorescencia.



# Capítulo 5

## 5. Resultados y Discusión

### 5.1 Difracción de rayos X

En la Figura 12 se puede observar los difractogramas de rayos X realizados para las etiquetas luminiscentes a diferentes concentraciones del lote 1. El difractograma obtenido para la zeolita F9 comercial (Ref-450) indica picos bien definidos en  $2\theta = 6, 10, 12, 15, 18, 20, 22, 23, 26, 31, 32, 33$ ; que permitieron establecer la presencia de fases cristalinas correspondientes de la zeolita Fuajasita NaX (Referencia IZA [https://asia.iza-structure.org/IZA-SC/pow\\_plot.php](https://asia.iza-structure.org/IZA-SC/pow_plot.php)).

En estos espectrogramas se puede evidenciar para las etiquetas luminiscentes ET450-3, 6, 12 y 24 mM una disminución en los picos mencionados anteriormente, y en  $2\theta = 10, 18, 20$  casi desaparecer al tener la mayor concentración de  $\text{AgNO}_3$ . Estas modificaciones, están directamente relacionadas por el cambio relativo en la posición de los átomos que forma la estructura esquelética de la zeolita F9 comercial, como consecuencia del intercambio iónico con  $\text{AgNO}_3$ . Cabe destacar que en  $2\theta = 14$  aparece un pico de difracción característico de la plata que se va definiendo a mayor concentración.

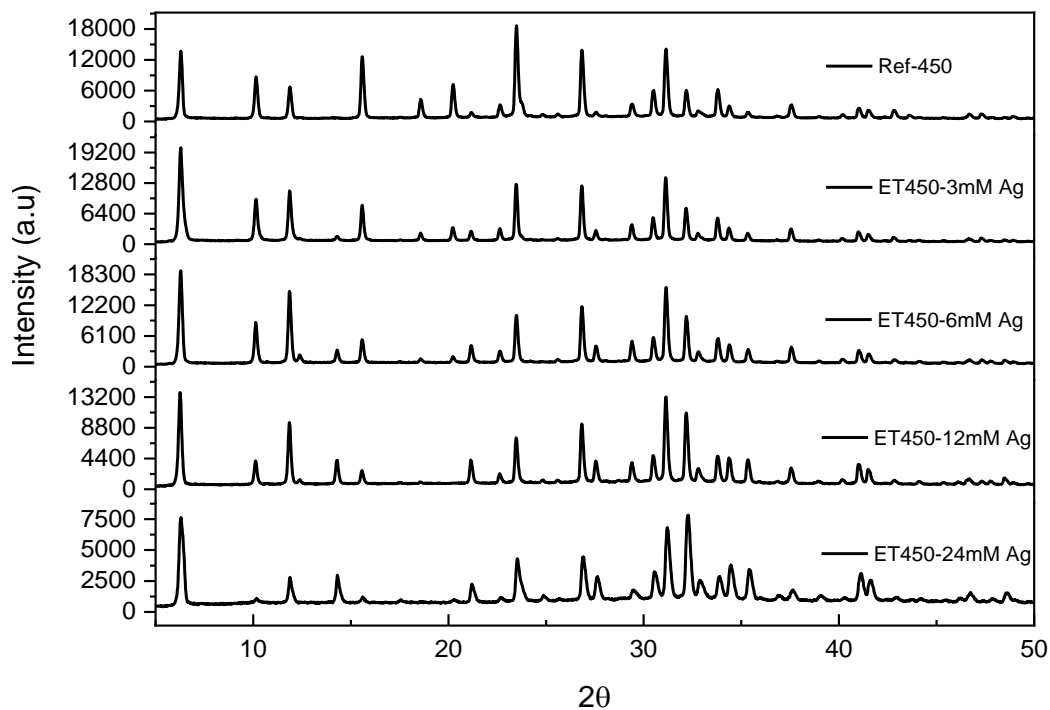


Figura 12: Difractograma de rayos-X de las etiquetas luminiscentes activadas térmicamente a 450 a diferentes concentraciones de Ag.

Para las etiquetas luminiscentes del lote 2 (ver Figura 13), se siguen observando planos cristalográficos típicos de la zeolita Fuajásita NaX y de la carga de plata. En todas las muestras a diferentes concentraciones con esta activación térmica, se observa la disminución y extinción de picos característicos de la zeolita F9 comercial.

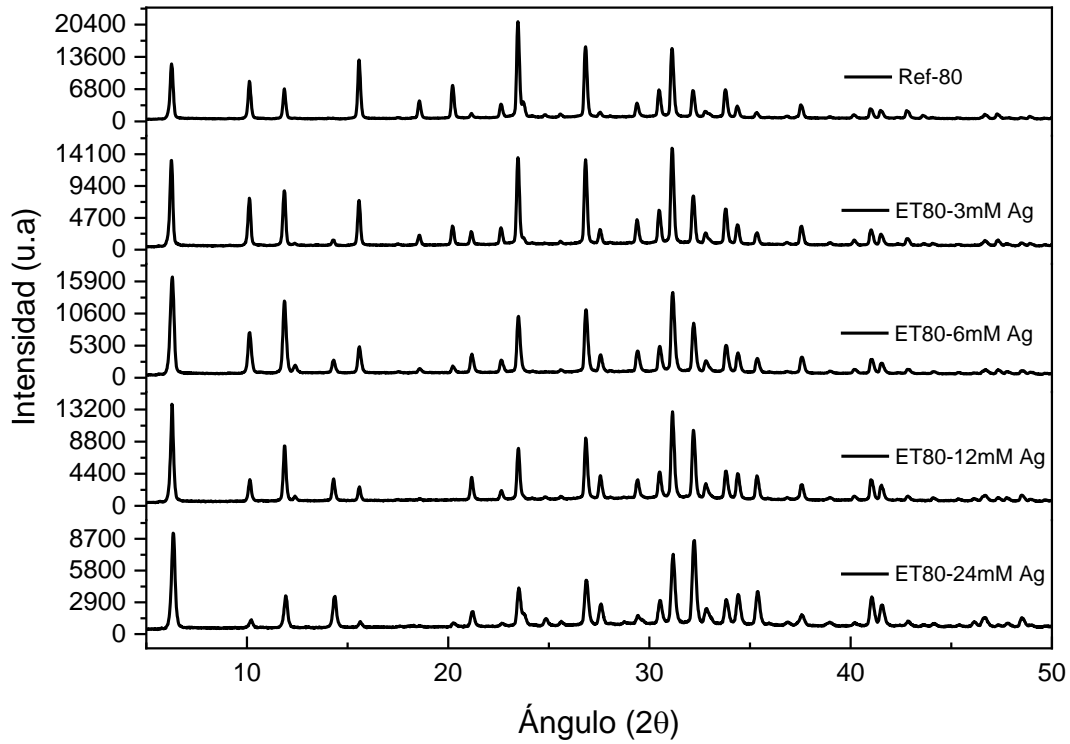


Figura 13: Difractograma de rayos-X de las etiquetas luminiscentes activadas térmicamente a 80 a diferentes concentraciones de Ag

En la Tabla 3, se condensan los picos encontrados en los difractogramas del lote 1 y 2; con sus índices de Miller y ángulos de difracción, ya que no se presentan cambios estructurales a las diferentes concentraciones.

Tabla 3: Planos obtenidos en las etiquetas luminiscentes activadas térmicamente del lote 1 y 2.

Índices de Miller			Angulo $2\Theta$	Índices de Miller			Angulo $2\Theta$
h	k	l		h	k	l	
1	1	1	6.29303	7	3	1	27.57251
2	2	0	10.15303	6	4	4	29.41567
3	1	1	11.88524	5	7	1	30.50945
3	3	1	15.59546	4	8	0	31.15103
5	1	1	18.59221	5	7	3	32.19505
4	4	0	20.24646	8	4	2	32.86212
4	4	2	21.18344	6	6	4	33.80746
6	2	0	22.65604	8	4	4	34.3911
5	3	3	23.48417	7	7	1	35.35569
6	2	2	23.63291	8	8	0	40.19916
4	6	2	26.21059	3	11	1	41.03762
6	4	2	26.94081	8	8	4	42.84178

## 5.2 Espectroscopia Infrarroja con Trasformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja es una técnica de caracterización que permite identificar la configuración de un compuesto por medio de especies químicas proporcionando información estructural. La identificación de dichas especies se logra por la asociación de picos en los espectros con la frecuencia en la que los enlaces específicos presentan absorbancia en el espectro infrarrojo. En la Figura 14, se observan espectros típicos de FTIR del lote 1 y 2 con sus respectivas concentraciones  $\text{AgNO}_3$ . La vibración más fuerte a  $950\text{ cm}^{-1}$  se asigna a un estiramiento asimétrico T-O y los modos de estiramiento que implican principalmente a los átomos tetraédricos  $\text{TO}_4$  se asignan en la región de  $670$  y  $730\text{ cm}^{-1}$ . Estas señales son indicativas de la cristalinidad de las muestras sintetizadas que no se ven afectadas por la inclusión de  $\text{AgNO}_3$  en su estructura. Generalmente, los modos de estiramiento son sensibles a la composición Si-Al de la estructura, que puede cambiar a una frecuencia más baja con el aumento del número de átomos tetraédricos de aluminio, dando lugar a la aparición del segundo grupo de frecuencias que son sensibles a los enlaces<sup>34,39</sup>. Las bandas que se observan en el intervalo de  $1500$ - $1750\text{ cm}^{-1}$ , se han asociado con las vibraciones del agua presente en la estructura esquelética de la zeolita F9 comercial. También, se alcanza a observar una banda alrededor de  $3250\text{ cm}^{-1}$ , esta puede asignarse a estiramiento OH de puentes de hidrógeno intermoleculares y puentes Si-OH-Al, respectivamente<sup>40</sup>. En Tabla 4 se muestran las bandas más significativas de los aluminosilicatos<sup>41-43</sup>.

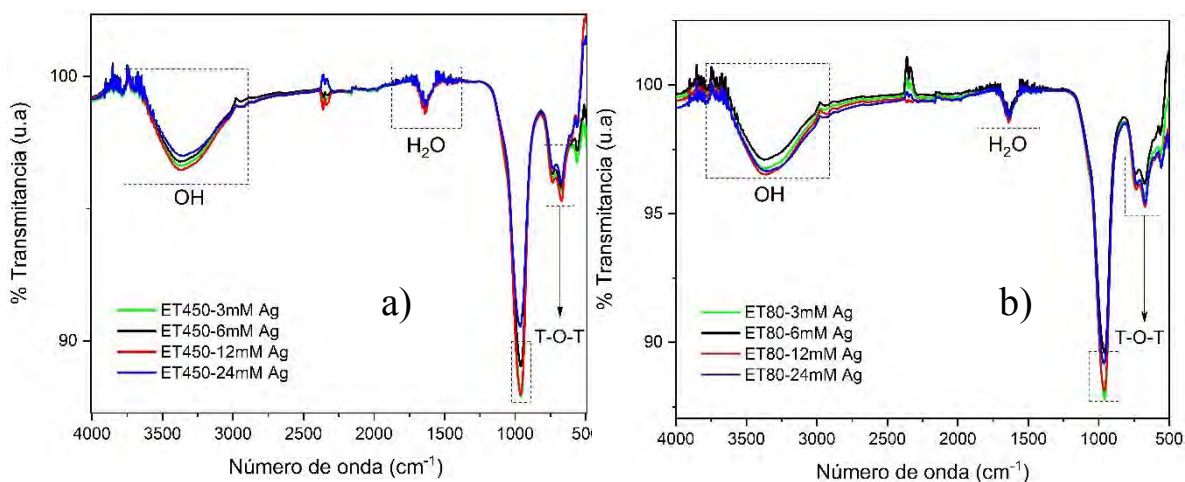


Figura 14: Espectros FTIR de las muestras calcinadas y secas: a) Lote 1, b) Lote2.

Tabla 4: Bandas de absorción de FTIR típicas de los aluminosilicatos.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Intensidad	Enlace asociado
<b>450</b>	fuerte	T-O-T deformación angular
<b>550</b>	media	anillos pentasil
<b>800</b>	débil	T-O-T tensión asimétrica
<b>960</b>	fuerte a débil	Si-OH
<b>1000-1100</b>	fuerte	T-O-T tensión asimétrica
<b>1150-1230</b>	fuerte	T-O-T tensión asimétrica
<b>1430-1475</b>	media	C-CH <sub>3</sub> deformación
<b>1640-1650</b>	media a débil	H <sub>2</sub> O adsorbida
<b>2800-3000</b>	fuerte	C-H
<b>3550-3600</b>	fuerte	Si-OH

## 5.3 Microscopia electrónica de Barrido (SEM)

La morfología obtenida por microscopia electrónica de barrido de la muestra calcinada Ref 450 se presenta en la Figura 15. La imagen con magnificación de 1 KX, presenta una típica estructura cristalina de una zeolita F9, con un tamaño promedio de 3  $\mu\text{m}$  (ver Figura 15-a); cuya red cristalina está constituida por átomos de aluminio, silicio, oxígeno y sodio como lo evidencian los espectros de EDS (ver Figura 19). Las microfografías obtenidas a una magnificación de 5 y 15 KX, permitieron observar una típica formación de cristales octaédricos parecidos a los de la zeolita Faujasita NaX<sup>39</sup> (Figura 15-b-c).

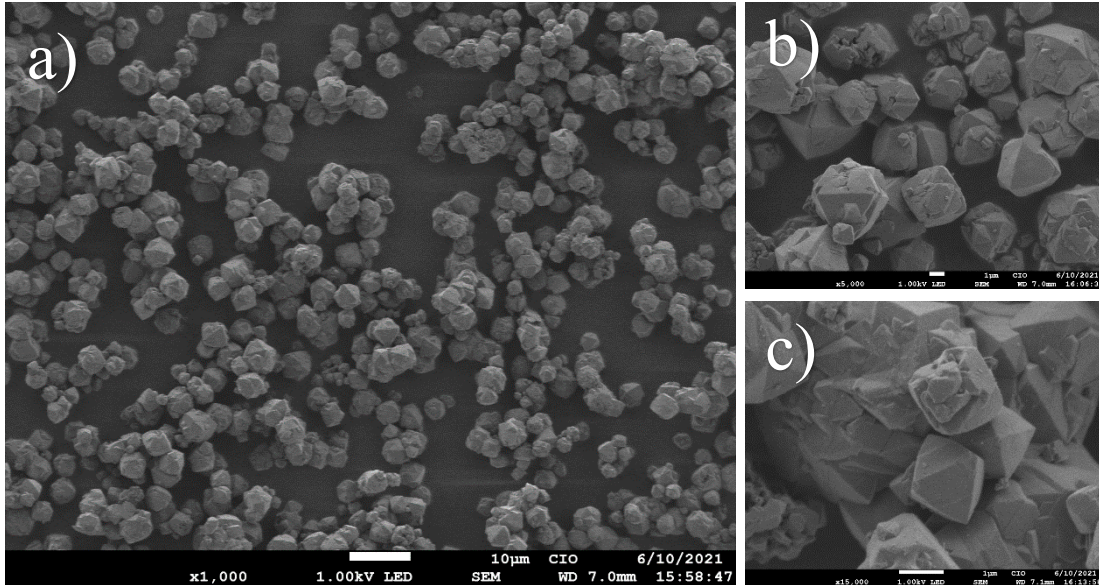


Figura 15: Morfología de zeolita calcinada Ref450, a) magnificación 1 KX, b) magnificación 5 KX, c) magnificación 15 KX.

Cabe destacar que las morfologías del lote 1 y 2 no se ven modificadas (ver ANEXOS), donde la composición química varía a diferentes concentraciones de  $\text{AgNO}_3$  según lo exhiben los espectros de EDS.

## 5.4 Caracterización fotoluminiscente

En la Figura 16 se observan los perfiles de emisión de las muestras ET450-3, 24mM Ag; y ET80-3, 24mM Ag. Las muestras calcinadas a 450 °C bajo lámpara UV, emiten en una tonalidad de color verde-amarillo; debido a que los electrones se excitan con la energía necesaria para pasar de un estado singlete basal ( $S_0$ ) a un estado singlete excitado ( $S_1$ ), manteniendo la misma dirección de spin que es característico de la emisión por fluorescencia. Su posterior decaimiento al estado basal ( $S_0$ ) da como resultado la emisión de fotones con dicha tonalidad, que en este caso se asocia a la baja carga de plata intermedia  $\text{Ag}_3^{44}$  (Figura 16-b). También se observó que las etiquetas fotoluminiscentes ET450-3, 24mM presentan un intenso pico de emisión centrado en 580 y 569 nm con un máximo de excitaciones de 310 y 340 nm respectivamente (Figura 16a, c).

Para las muestras secadas a 80 °C bajo lámpara UV, toman una tonalidad de color verde-amarillo a diferentes concentraciones como también lo hacen las muestras calcinadas (Figura 16-f). Por lo cual, se observó que las etiquetas fotoluminiscentes ET80-3, 24mM presentan un intenso pico de emisión centrado en 564 y 573 nm con un máximo de excitación de 315 nm (Figura 16e, g). Este corrimiento en los picos de emisión tanto en las etiquetas fotoluminiscentes calcinadas como secadas, se debe a la temperatura que se realizó la activación térmica ya que a mayor temperatura se libera el agua en los canales de la zeolita F9 facilitando espacios en los cuales se alojan los Ag-CLs



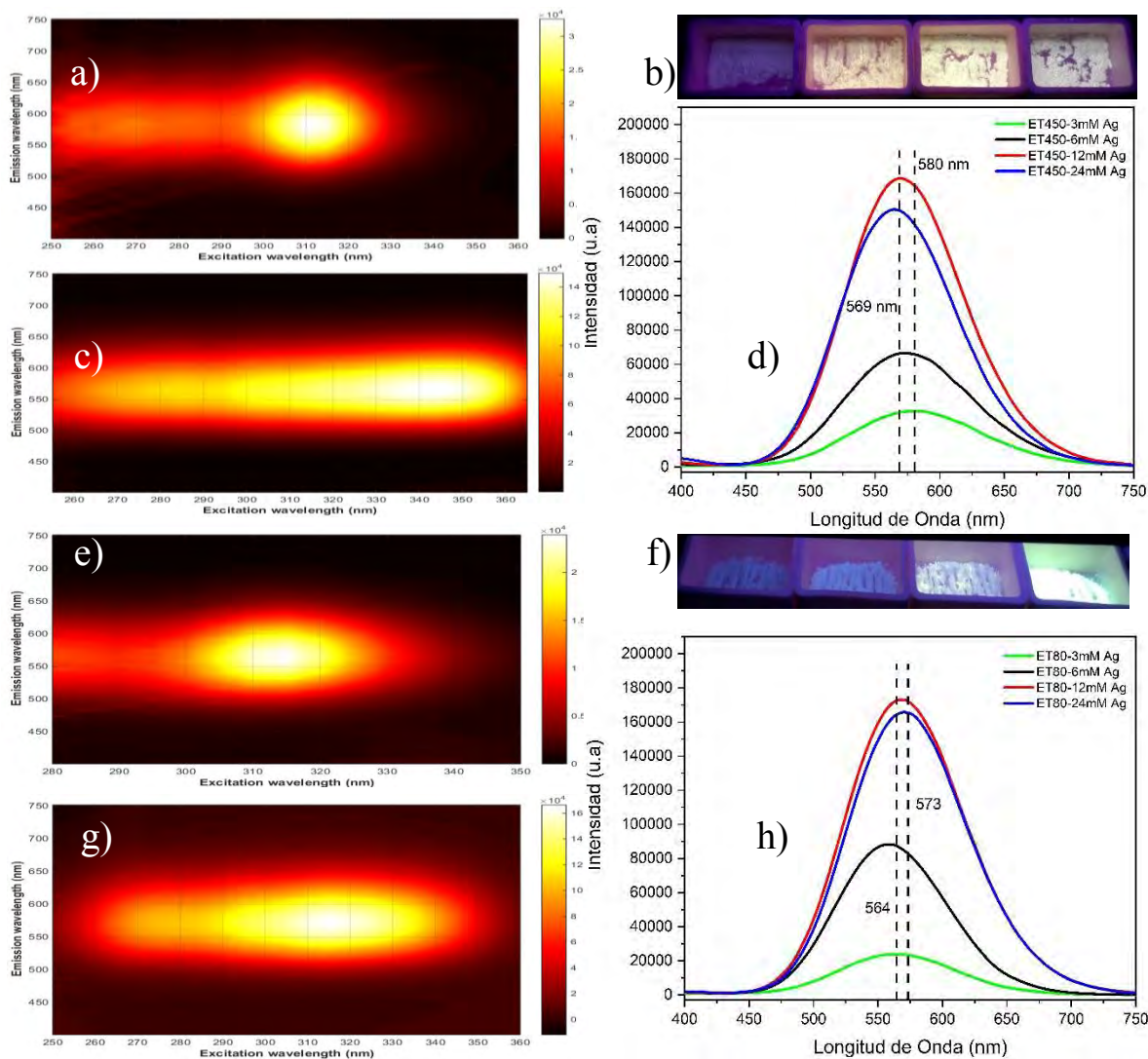


Figura 16: Perfiles de emisión-Excitación de etiquetas fotoluminiscentes: a) ET450-3mM Ag, b) Lote 1 bajo lámpara UV, c) ET450-24mM Ag, d) Espectros de emisión Lote 1, e) ET80-3mM Ag, f) Lote 2 bajo lámpara UV, g) ET80-24mM Ag, h) Espectros de emisión Lote 2.

Es de resaltar que el intercambio iónico se dio con éxito ya que se presenta una emisión fuerte que implica estabilidad en las etiquetas fotoluminiscentes. Además, se registran cambios de casi dos órdenes de magnitud en la intensidad de la emisión entre las muestras calcinadas y secadas, siendo estas últimas las que presentan mayores intensidades. También, se evidencia cambios en las intensidades de los picos de emisión bajo cualquiera activación térmica cuando se aumenta considerablemente la concentración de  $\text{AgNO}_3$  (Figura 16d & h).

## 5.5 Microscopia Raman

Se midió la espectroscopia Raman de las etiquetas fotoluminiscentes secas y calcinadas. Como se puede observar en la Figura 17, los espectros Raman de la Ref 450, 80; presenta una bandas intensas en 508 y 510  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, relacionada con los modos vibracionales Si-O-Si<sup>42</sup>. Los espectros Raman de las zeolitas cargadas de plata mostraron ligeros cambios en la intensidad de las bandas más prominentes (507 y 510  $\text{cm}^{-1}$ ) con el aumento de las concentraciones de  $\text{AgNO}_3$ , donde se registró un desplazamiento hacia el verde-amarillo como se vio en el análisis fotoluminiscente, lo que podría considerarse como una indicación de intercambio iónico<sup>45,46</sup>.

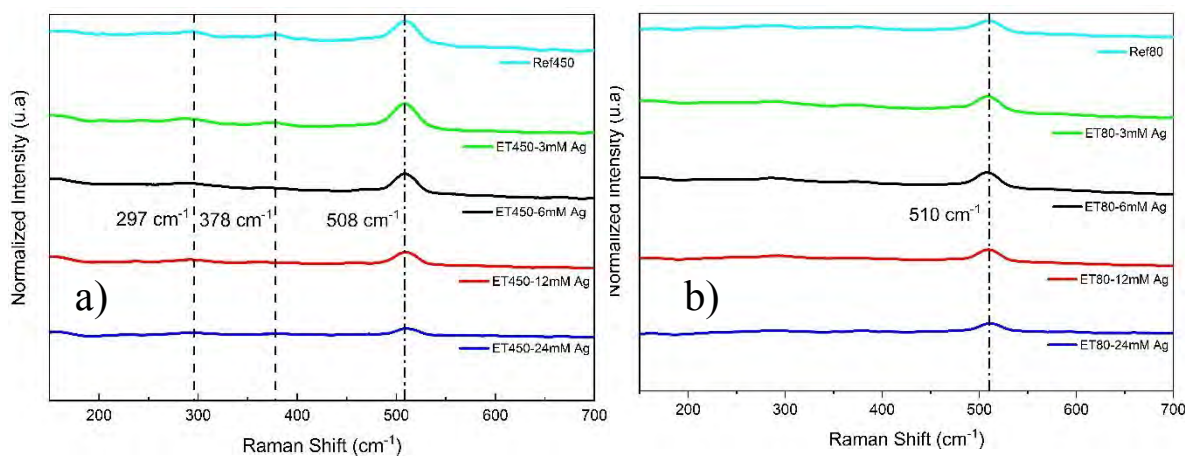


Figura 17: Espectros Raman normalizados de etiquetas fotoluminiscentes con diferentes concentraciones de  $\text{AgNO}_3$ : a) lote 1, b) lote 2.

En la Figura 17-a, se puede visualizar dos picos de muy baja frecuencia entre 250-400  $\text{cm}^{-1}$  que se relacionan directamente con el modo de flexión de los anillos característicos de cuatro miembros (4Ag-O), sin embargo, se desaparecen al aumentar la concentración de  $\text{AgNO}_3$  por la redistribución de estos iones y la coordinación de las moléculas de agua por la calcinación a 450  $^{\circ}\text{C}$ <sup>45,47</sup>.

# Capítulo 6

## 6. Conclusiones

Se obtuvo la síntesis de las etiquetas luminiscentes a diferentes concentraciones mediante intercambio iónico con Ag-CLs a diferentes tratamientos térmicos para la activación (calcinada 450 °C, seca 80 °C), controlando variables macroscópicas como son: molaridad, temperatura y tiempo de reacción. El estudio por DRX demostró que las muestras del lote 1 y 2 no sufren formación ni cambios estructurales en las zeolitas por la concentración de  $\text{AgNO}_3$ , lo cual fue corroborado por las micrografías obtenidas por SEM, donde se muestra un complejo sistema de cristales octaédricos de la zeolita F9. Aunque, se presentan pequeñas diferencias en los difractogramas como resultado de las diferentes concentraciones de plata.

Los resultados de fotoluminiscencia y análisis estructural de las muestras; mostraron que las zeolitas F9 comerciales tienen alta afinidad por los iones de Ag y que las propiedades luminiscentes están directamente relacionadas por la formación de clústeres de plata  $\text{Ag}_3$  dentro de las jaulas de las zeolitas tanto calcinadas como secas; mostrando una emisión verde-amarilla. Se encontró una fuerte correlación entre la intensidad de la emisión de las muestras calcinadas y secas con respecto a la concentración de  $\text{AgNO}_3$ , mostrando una notable tendencia en la que las máximas intensidades de emisión se observaron a altas concentraciones. Cabe resaltar que las etiquetas luminiscentes del lote 2, muestran mayor intensidad en los espectros 2D de emisión-excitación de casi dos órdenes de magnitud con respecto al lote 1.

Por lo tanto, para obtener etiquetas luminiscentes con clústeres de plata; se sugiere trabajar con activación térmica a 80 °C, ya que presenta mejor respuesta óptica que las calcinadas a 450 °C, sin dejar de lado que ambos métodos desembocan en materiales con intensidades altas si lo comparamos con F9-Pb<sup>45</sup>. También, las muestras secas presentan mayor afinidad por la absorción de clústeres de plata con una efectividad mayor al 80% en peso de la zeolita como se mostró en los EDS; además de presentar una alta eficiencia cuántica como se ha verificado con estructuras similares como es el caso de la Faujasita NaX. Teniendo en cuenta su emisión sintonizable (verde-amarillo), su estabilidad térmica, fisicoquímica y óptica, hacen que estas etiquetas luminiscentes sean prometedoras para aplicarse en biosensado, ya que por FTIR se detectó los grupos funcionales silanol (Si-OH), que permiten biofuncionalizar su superficie con moléculas orgánicas como es el caso de los ésteres para tal vez detectar proteínas, esto puede ocurrir si y solo si, existen sitios activos disponibles para que se unan dichos receptores por medio de enlaces no covalentes.

# Trabajos a futuro

Se pretende realizar la plataforma de biosensado con base a estas etiquetas fotoluminiscentes ya que presentaron varias características positivas para su implementación como es el caso de emisión sintonizable, poco cambio estructural, detección de los grupos funcionales. Sin embargo, se espera mejorar las características estructurales ya que el tamaño de partícula de la zeolita es grande (3 micras) y esto implica menos lugares que se puedan biofuncionalizar porque hay menos área superficial de trabajo, por lo tanto, se debe llevar a cabo la optimización de las etiquetas fotoluminiscentes basadas en clústeres de plata confinadas en zeolitas F9; para mejorar sus propiedades ópticas y estructurales permitiendo así la integración de dichos materiales en una plataforma de biosensado y a partir de su respuesta evaluar los mecanismos de síntesis. También, se espera mejorar su emisión sintonizable para ampliar el espectro de trabajo por lo cual se piensa hacer otro intercambio iónico con litio (Li), ya que se han reportado emisiones rojas y azules para dichos materiales.

## 7. Referencias

1. Yeh, H. C., Sharma, J., Han, J. J., Martinez, J. S. & Werner, J. H. A DNA-silver nanocluster probe that fluoresces upon hybridization. *Nano Lett.* **10**, 3106–3110 (2010).
2. Guo, W., Yuan, J., Dong, Q. & Wang, E. Highly sequence-dependent formation of fluorescent silver nanoclusters in hybridized DNA duplexes for single nucleotide mutation identification. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 932–934 (2009).
3. Omori, N. *et al.* Understanding the Dynamics of Fluorescence Emission during Zeolite Detemplation Using Time Resolved Photoluminescence Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* (2020).
4. Baekelant, W. *et al.* Shaping the Optical Properties of Silver Clusters Inside Zeolite A via Guest-Host-Guest Interactions. *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 5344–5350 (2018).
5. Yao, D., Xu, S., Wang, Y. & Li, H. White-emitting phosphors with high color-rendering index based on silver cluster-loaded zeolites and their application to near-UV LED-based white LEDs. *Mater. Chem. Front.* **3**, 1080–1084 (2019).
6. Yao, D., Wang, Y. & Li, H. Chemical Silver clusters based sensor for Low content formaldehyde detection in colorimetric and fluorometric dual Mode. *Sensors Actuators B. Chem.* **305**, 127451 (2020).
7. Baekelant, W. *et al.* Luminescent silver-lithium-zeolite phosphors for near-ultraviolet LED applications. *J. Mater. Chem. C* **7**, 14366–14374 (2019).
8. Zhang, X., Liu, Z., Shen, W. & Gurunathan, S. Silver Nanoparticles: Synthesis, Characterization, Properties, Applications, and Therapeutic Approaches. (2016).

9. Chernousova, S. & Epple, M. Silver as Antibacterial Agent: Ion, Nanoparticle, and Metal Angewandte. 1636–1653 (2013).
10. Maestro, J. Ma. A. & Carbajo, J. I. Ma. Aplicaciones Industriales de la Nanotecnología. *Univ. Oviedo* 92 (2012).
11. Poole-Jr, C.-P. & Owens, F.-J. Introduction to nanotechnology. *Collection Management* vol. 21 1–2 (1996).
12. Faraday, M. The Bakerian Lecture: Experimental relations of gold (and other metals) to light. *Philos. Trans. R. Soc. London* **147**, 145–181 (1857).
13. Freestone, I., Meeks, N., Sax, M. & Higgitt, C. The Lycurgus Cup- A Roman Nanotechnology. *Let. Concienc. Tecnológica* 270–277 (2018).
14. Félix, C. *et al.* Fluorescence and excitation spectra of Ag<sub>4</sub> in an argon matrix. *Chem. Phys. Lett.* **313**, 105–109 (1999).
15. Lecoultre, S. *et al.* Ultraviolet-visible absorption of small silver clusters in neon: Ag<sub>n</sub> (n = 1–9). *J. Chem. Phys.* **134**, 1–7 (2011).
16. Murray, R. W. ChemInform Abstract: Nanoelectrochemistry: Metal Nanoparticles, Nanoelectrodes, and Nanopores. *ChemInform* **39**, 2688–2720 (2008).
17. Laaksonen, T., Ruiz, V., Liljeroth, P. & Quinn, B. M. Quantised charging of monolayer-protected nanoparticles. *Chem. Soc. Rev.* **37**, 1836–1846 (2008).
18. Xu, H. & Suslick, K. S. Water-soluble fluorescent silver nanoclusters. *Adv. Mater.* **22**, 1078–1082 (2010).
19. Kang, X. & Zhu, M. Tailoring the photoluminescence of atomically precise nanoclusters. *Chem. Soc. Rev.* **48**, 2422–2457 (2019).

20. Coutiño-Gonzalez, E., Roeffaers, M. & Hofkens, J. Highly Luminescent Metal Clusters Confined in Zeolites. (2020).
21. Turner, M. *et al.* Selective oxidation with dioxygen by gold nanoparticle catalysts derived from 55-atom clusters. *Nature* **454**, 981–983 (2008).
22. Z. Xu, F.-S. X. *et al.* Size-dependent catalytic activity of supported metal clusters. *Journal of Physical Chemistry C* vol. 372 346–348 (2002).
23. Corma, A. *et al.* Exceptional oxidation activity with size-controlled supported gold clusters of low atomicity. *Nat. Chem.* **5**, 775–781 (2013).
24. Gucci, L., Beck, A., Horváth, A. & Horváth, D. From molecular clusters to nanoparticles. *Top. Catal.* **19**, 3049–3092 (2002).
25. Díez, I. & Ras, R. H. A. Fluorescent silver nanoclusters. *Nanoscale* **3**, 1963–1970 (2011).
26. Kunwar, P. & Soman, P. Direct Laser Writing of Fluorescent Silver Nanoclusters: A Review of Methods and Applications. *ACS Appl. Nano Mater.* **3**, 7325–7342 (2020).
27. Coutiño-González, E. de J. *et al.* Silver Clusters in Zeolites: From Self-Assembly to Ground-Breaking Luminescent Properties. *Am. Chem. Soc.* (2017).
28. Baekelant, W., Coutino-González, E. de J., Steele, J. A., Roeffaers, M. B. J. & Hofkens, J. Form Follows Function: Warming White LEDs Using Metal Cluster-Loaded Zeolites as Phosphors. *ACS Energy Lett.* **2**, 2491–2497 (2017).
29. Gallego Sánchez, E. M. Síntesis de Zeolitas con Propiedades Texturales y de de Confinamiento Adecuadas para su Uso como Catalizadores en Reacciones Química de Interés Industrial. (UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA, 2019).
30. Barrer, R. M. Zeolites and their synthesis. *Phys. Chem. Lab.* **1**, 130–140 (1981).



31. Yaguana, A. B. *et al.* Diseño y Contrucción de un Reactor Químico para la Obtención de Zeolitas Sintéticas. (2014).
32. Molina, A., Villacicencio, C. & Fernández, L. Evaluación de un electrodo de carbón vítreo modificado con Zeolita tipo 'A' en la adsorción de 2-clorofenol. *Av. en Química* **4**, 63-72–72 (2009).
33. Sanchez-Vilches, E. APROVECHAMIENTO DEL CATALIZADOR USADO DE F.C.C. DE REFINERIAS. (1994).
34. Van Bekkun, H., Flanigen, E. & Jansen, J. *Introduction to Zeolite Science and Practice*. Elsevier, Amsterdam. 1991 (1991, 1991).
35. Chester, A. W. & Derouane, E.-G. *Zeolite Characterization and Catalysis*. Springer Dordrecht Heidelberg London New York vol. 2010 (2010).
36. Lecharlier, A. From industrial waste to functional materials : Development of zeolite-based materials using non- conventional precursors. (KU LEUVEn, 2018).
37. Joseph R. Lakowicz. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. (2003).
38. Flores López, N. S. Nanopartículas de Ag en Zeolitas A4 y Chabazita. vol. 19 (Cimav, 2012).
39. Babajide, O., Musyoka, N., Petrik, L. & Ameer, F. Novel zeolite Na-X synthesized from fly ash as a heterogeneous catalyst in biodiesel production. *Catal. Today* **190**, 54–60 (2012).
40. Pavia, D. L., Lampman, G. M. & Kriz, G. S. *Introduction to Spectroscopy*. Thompson Learning (2001).
41. Peral Yuste, Á. Síntesis de Zeolita ZSM-5 con Porosidad Jerarquizada como Catalizador para el Craqueo de Poliolefinas. *GEPCOMM Diagnostic Essay* (Universidad Rey Juan Carlos, 2009).

42. Tsai, Y. *et al.* Raman Spectroscopic Characteristics of Zeolite Group Minerals. *Minerals* 13 (2021).
43. Gujar, A. C. *et al.* Raman investigation of the SUZ-4 zeolite. *Microporous Mesoporous Mater.* **78**, 134–136 (2005).
44. Coutiño-Gonzalez, E. de J. *et al.* Thermally activated LTA(Li)-Ag zeolites with water-responsive photoluminescence properties. *J. Mater. Chem. C* **3**, 11857–11867 (2015).
45. Moreno Torres, J. A., Flores-acosta, M., Ramírez Bon, R. & Coutiño-González, E. de J. Lead confinement and fluorimetric detection using zeolites : towards a rapid and cost-effective detection of lead in water. *J. Phys. Photonics* 6 (2021).
46. Król, M., Mozgawa, W. & Barczyk, K. Change in the Vibrational Spectra of Zeolites due to Sorption of Heavy Metal Cations. *J. Appl. Spectrosc.* **80**, 662–668 (2013).
47. Yu, Y., Xiong, G., Li, C. & Xiao, F. Characterization of aluminosilicate zeolites by UV Raman spectroscopy. *Microporous Mesoporous Mater.* **46**, 23–34 (2001).

# Anexos

## Microscopia electrónica de Barrido (SEM)

La morfología obtenida por microscopia electrónica de barrido de las muestras ET450-24mM Ag y ET800-24mM Ag se presenta en la Figura 18. La imagen con magnificación óptica de 1 KX, presenta una estructura poco ordenada con un complejo sistema de poros y canales (Figura 18-a,b) como se vio en la sección anterior. Las micrografías obtenidas a una magnificación óptica de 5 y 30 KX, permitieron observar una típica formación de cristales octaédricos de la zeolita F9 (Figura 18-b,c,e,f). Cabe destacar que las morfologías del lote 1 y 2 no se ven modificadas, donde la composición química varía a diferentes concentraciones de  $\text{AgNO}_3$ .

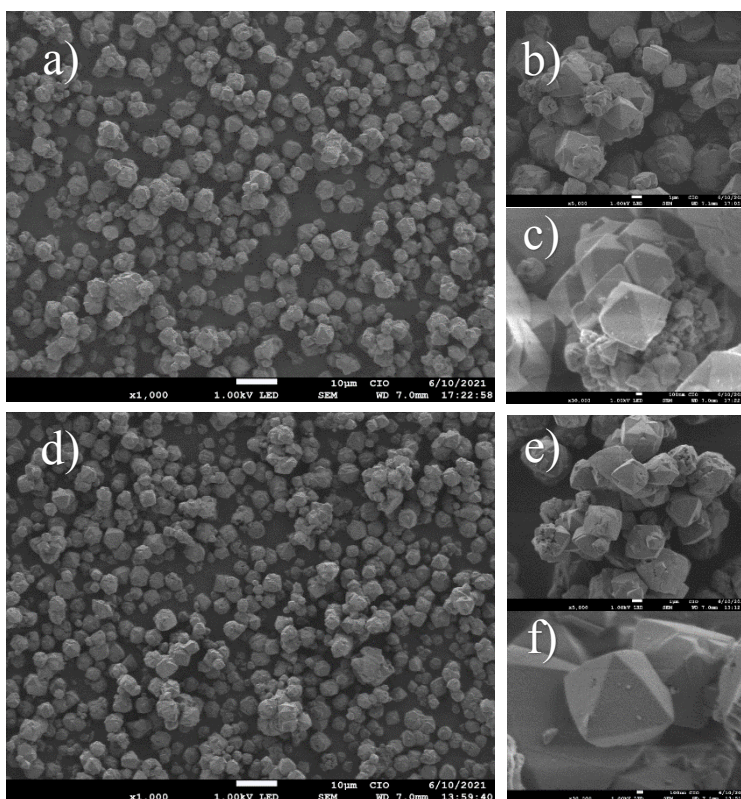


Figura 18: Morfología de etiquetas luminiscentes: ET450-24mM Ag a) magnificación 1 KX, b) magnificación 5 KX, c) magnificación 30 KX. ET800-24mM Ag d) magnificación 1 KX, e) magnificación 5 KX, f) magnificación 30 KX.

# Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS)

En la Figura 19, se tienen los resultados del análisis de la composición química obtenida por microscopia electrónica de barrido (EDS) sobre las etiquetas luminiscentes del Lote 1 y 2. Se observa los iones característicos de la zeolita F9 (Si, Al, O y Na), además de las cargas de plata a diferentes concentraciones. Cabe resaltar que la concentración presentada en los gráficos se da en % en peso de la zeolita.

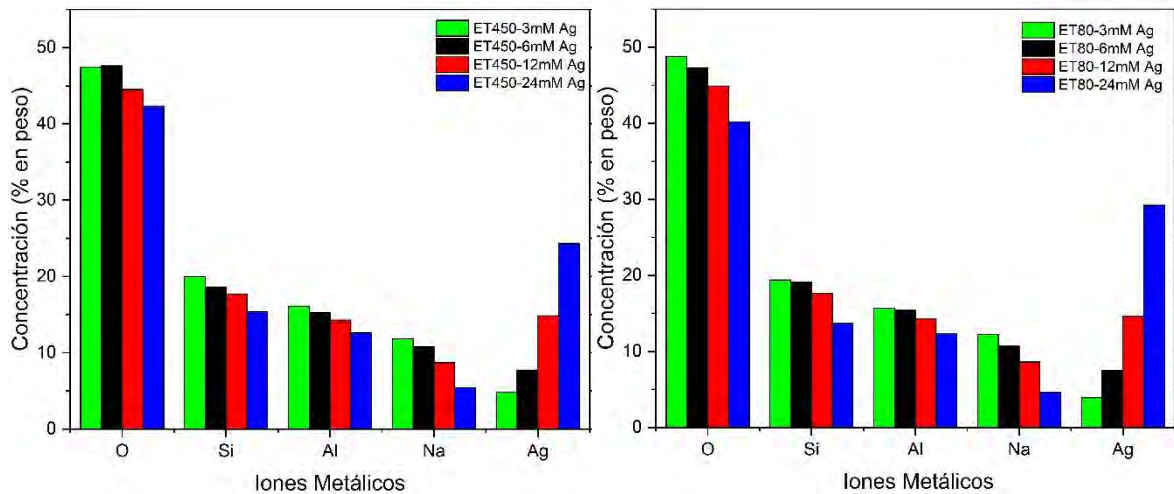


Figura 19: Composición química de las etiquetas luminiscentes a diferentes concentraciones de  $\text{AgNO}_3$ : a) Lote 1, b) Lote 2.

# Caracterización fotoluminiscente muestras ET450-6, 12mM Ag; y ET80-6, 12mM Ag

En la Figura 20 se observan los perfiles emisión de las muestras ET450-6, 12mM Ag; y ET80-6, 12mM Ag. Las muestras calcinadas a 450 °C bajo lámpara UV, toman una tonalidad de color verde-amarillo; esto se debe a la baja carga de plata e intermedias  $Ag_3$  (Figura 16-b). También se observó que las etiquetas fotoluminiscentes ET450-6, 12mM presentan un intenso pico de emisión centrado en 580 y 569 nm con un máximo de excitaciones de 310 y 315 nm respectivamente (Figura 20 a, b).

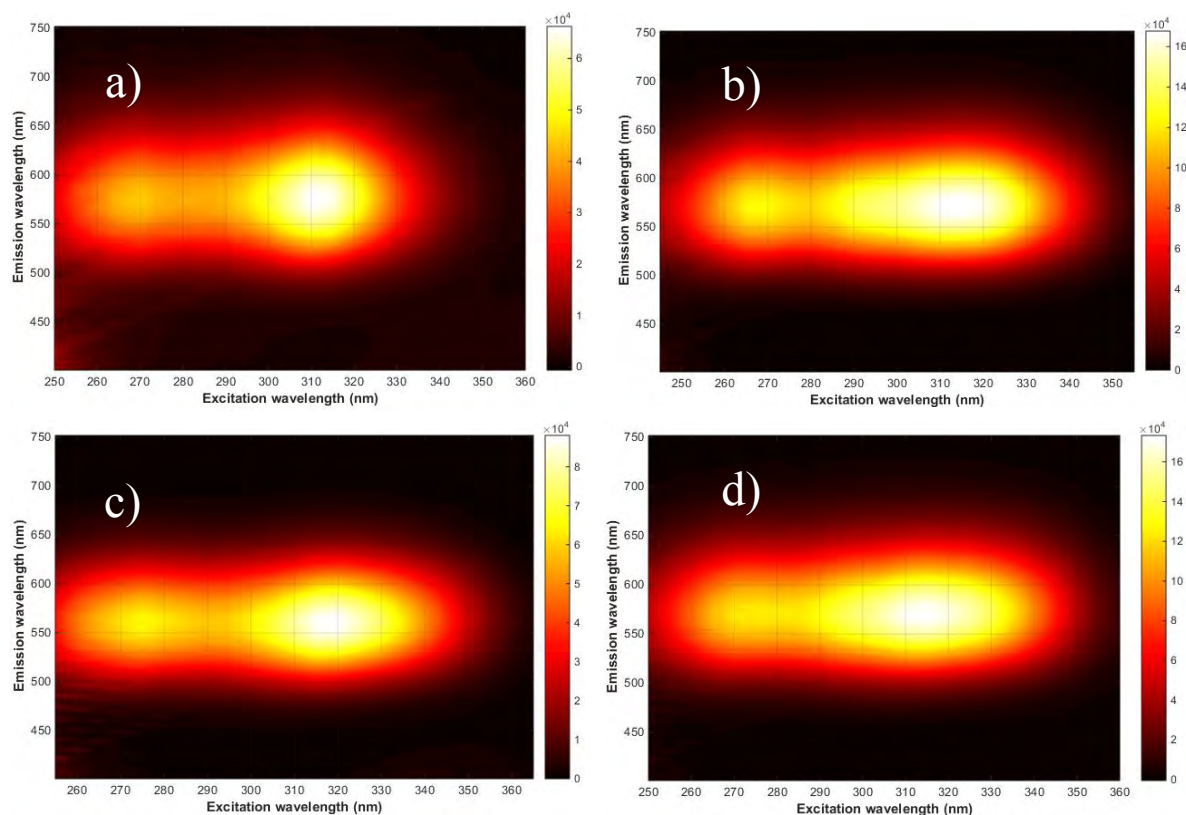


Figura 20: Perfiles de emisión-Excitación de etiquetas fotoluminiscentes: a) ET450-6mM Ag, b) ET450-12mM Ag, c) ET80-3mM Ag, d) ET80-24mM Ag..

Para las muestras secas a 80 °C bajo lámpara UV, toman una tonalidad de color verde-amarillo a diferentes concentraciones como también lo hacen las muestras calcinadas (Figura 16-f). Por lo cual, se observó que las etiquetas fotoluminiscentes ET80-6, 12mM presentan un intenso pico de emisión centrado en 555 y 564 nm con un máximo de excitación de 315 nm (Figura 16e, g). Este corrimiento en los picos de emisión tanto en las etiquetas fotoluminiscentes calcinadas como secas, se debe a la temperatura que se realizó la activación térmica ya que a mayor temperatura se libera el agua en los canales de la zeolita F9 facilitando espacios en los cuales se alojan los Ag-CLs. También, se evidencia cambios en las intensidades de los picos de emisión bajo cualquiera activación térmica cuando se aumentan considerablemente la concentración de  $\text{AgNO}_3$  (Figura 20c, d).