



Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo



Facultad de Ingeniería Química

Síntesis de nanopartículas de Er e Yb sobre nanotubos de carbono asistida con microondas y evaluación de sus propiedades luminiscentes

TESIS

Presentada por:

M.C. Martha Patricia Zapata Pérez

A la División de Estudios de Posgrado de la
Facultad de Ingeniería Química como
requisito parcial para obtener el
grado de:

DOCTORA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

Director

Dr. Javier Lara Romero

Co-Director

Dr. Sergio Joaquín Jiménez Sandoval (CINVESTAV – Qro.)

Morelia, Mich.

Febrero 2023

RESUMEN

SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE Er e Yb SOBRE NANOTUBOS DE CARBONO ASISTIDA CON MICROONDAS Y EVALUACIÓN DE SUS PROPIEDADES LUMINISCENTES

Por:

M.C. Martha Patricia Zapata Pérez

Febrero 2023

Doctora en Ciencias en Ingeniería Química

Dirigida por: Dr. Javier Lara Romero

Las tierras raras han sido estudiadas gracias a sus peculiares propiedades en el área de óptica pues algunos de estos elementos emiten radiación partiendo de una fuente de excitación fenómeno conocido como luminiscencia, éste trabajo evalúa las propiedades luminiscentes de partículas sintetizadas sobre nanotubos de carbono asistida por microondas.

Para la síntesis de las partículas de erbio e iterbio se utilizarán dos agentes reductores, el borohidruro de sodio, que es un agente reductor por excelencia en la síntesis de nanopartículas y extracto de flor de Jamaica (*Hibiscus Sabdariffa*) con el fin de probar su poder reductor en este proceso, además de usar dioctil sulfosuccinato de sodio (AOT) como surfactante para permitir la adhesión de las partículas al material carbonado, los materiales sintetizados fueron caracterizados por medio de Espectroscopía Raman, Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Espectroscopía de Fotoluminiscencia.

Los materiales obtenidos con el extracto de Jamaica tienen propiedades muy similares a los sintetizados con borohidruro de sodio, generando partículas entre los 30 y 60 nm, los nanocompuestos tienen propiedades luminiscentes tanto de *down* como de *upconversion*.

Palabras clave: Nanopartículas metálicas, *Hibiscus Sabdariffa*, luminiscencia y *upconversion*

ABSTRACT

MICROWAVE-ASSISTED SYNTHESIS OF Er AND Yb NANOPARTICLES ON CARBON NANOTUBE AND EVALUATION OF THEIR LUMINESCENT PROPERTIES

By:

M.C. Martha Patricia Zapata Pérez

February 2023

Doctor of Science in Chemical Engineering

Directed by: Dr. Javier Lara Romero

Rare earths have been studied thanks to their peculiar properties in the area of optics, since some of these elements emit radiation from an excitation source, a phenomenon known as luminescence. This work evaluates the luminescent properties of particles synthesized on carbon nanotubes assisted by microwaves.

For the synthesis of the erbium and ytterbium particles, two reducing agents will be used: sodium borohydride, which is a reducing agent par excellence in the synthesis of nanoparticles, and Jamaica flower extract (*Hibiscus Sabdariffa*) in order to test its power. reducer in this process, in addition to using dioctyl sodium sulfosuccinate (AOT) as a surfactant to allow the adhesion of the particles to the carbonaceous material, the synthesized materials were characterized by means of Raman Spectroscopy, X-ray Diffraction (XRD), Electron Microscopy of Transmission (TEM) and Photoluminescence Spectroscopy.

The materials obtained with the Jamaican extract have properties very similar to those synthesized with sodium borohydride, generating particles between 30 and 60 nm. The nanocomposites have luminescent properties, both down and upconversion.

Keywords: Metallic nanoparticles, *Hibiscus Sabdariffa*, luminescence and upconversion

AGRADECIMIENTOS

Proverbios 16:9

El corazón del hombre planea su camino, más Jehová dirige sus pasos

A Dios por permitirme iniciar y concluir este posgrado, por acercarme a las personas indicadas y guiarme a tomar las decisiones apropiadas para que su plan se cumpla.

A la universidad Michoacana de San Nicolas de Hidalgo que me recibió y acunó durante estos 4 años de proyecto.

A mi familia quienes estuvieron en los buenos y malos momentos durante mi estancia en un estado diferente.

A mis hermanos en Cristo: Bernardo Núñez, Jaime García. Dolores García, Elisa Chávez, y mis amados jóvenes de Morelia a quienes amo con todo mi corazón

A la Iglesia en Morelia quien me arropó como miembro nuevo y me recibió con brazos abiertos.

A mi director de proyecto el Dr. Javier Lara Romero quien me recibió en su equipo de trabajo y me apoyo en sacar este proyecto de manera favorable.

A mi equipo de trabajo y compañeros del posgrado

Al personal docente y administrativo en especial a **Mary, Rosy y Lolita** de quienes recibí calidez en cada día de experimentación fuera de horario.

A todos los técnicos que corrieron mis pruebas aun a la distancia y me recibieron en sus planteles de trabajo para caracterizar mis materiales

¡A todos ellos Gracias por aportar su granito de arena a la obtención de mi grado!

ÍNDICE

RESUMEN.....	i
ABSTRACT	ii
AGRADECIMIENTOS.....	iii
ÍNDICE.....	iv
TABLAS.....	vi
FIGURAS.....	vi
ESQUEMAS.....	viii
ABREVIACIONES	viii
CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Antecedentes	2
1.1 Justificación	3
1.2 Hipótesis.....	4
1.3 Objetivos	4
1.3.1 Objetivo General	4
1.3.2 Objetivos específicos	4
CAPITULO 2. MARCO TEÓRICO.....	6
2.1 Luminiscencia	6
2.1.1 Luminiscencia en la naturaleza	6
2.1.2 Materiales luminiscentes	8
2.1.3 Términos espectroscópicos.....	9
2.1.4 Generación de fotoluminiscencia	11
2.1.5 Upconversion (UC)	13
2.2 Tierras Raras.....	15
2.3 El Carbono	18
2.3.1 Formas alotrópicas del carbono.....	19
2.3.2 Nanotubos de carbono (Ntc)	20
2.4 Extractos naturales.....	21
2.4.1 Síntesis convencional de NP metálicas	21
2.5 Hibiscus Sabdariffa	23

CAPITULO 3. METODOLOGÍA.....	26
3.1 Reactivos y equipo	26
3.2 Métodos.....	26
3.2.1 Nanotubos de Carbono.....	26
3.2.2 Determinación de contenido de ácidos fenólicos totales (AFT).....	32
3.2.3 Diseño de experimentos de ácidos fenólicos totales.....	33
3.2.4 Biosíntesis de nanopartículas de Er e Yb (método asistido por microondas) sobre Ntc	34
3.3 Caracterización.....	38
3.3.1 Espectroscopía Raman.....	38
3.3.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	38
3.3.3 Difracción de rayos X (DRX).....	39
3.3.4 Espectroscopía fotoluminiscente (SL).....	39
CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	40
4.1 Caracterización de Nanotubos de carbono multicapa	40
4.1.1 Espectroscopía Raman.....	40
4.1.2 Microscopía electrónica de Transmisión (TEM).....	40
4.1.3 Espectrofotometría Fotoluminiscente (PL).....	43
4.2 Determinación de Ácidos Fenólicos en Extracto de Jamaica.....	44
4.3 Caracterización de Ntc / Er-Yb.....	46
4.3.1 Espectroscopía Raman de Ntc/ Er-Yb.....	46
4.3.2 Microscopía de Transmisión de Ntc/ Er-Yb.....	49
4.3.3 Difracción de Rayos X de Ntc/ Er-Yb	51
4.3.4 Espectrofotometría Fotoluminiscente (PL).....	53
4.4 Experimentación con Nitratos.....	55
CAPITULO 5. CONCLUSIONES	58
CAPITULO 6. BIBLIOGRAFÍA.....	59
CAPITULO 7. ANEXOS.....	63
7.1 ANEXO 1 Medición de intensidades de bandas en espectroscopía Raman	63
7.2 ANEXO 2 Cartas cristalográficas	65
7.2.1 Carbono [Grafito].....	65

7.2.2	Fluoruro de Iterbio [YbF ₃]	66
7.2.3	Fluoruro de Erbio [ErF ₃]	67

TABLAS

Tabla 2-1	Tipos de luminiscencia	8
Tabla 2-2	Tabla de aplicaciones de luminiscencia.....	8
Tabla 2-3	Últimos trabajos de upconversion en y sus aportaciones	13
Tabla 2-4	Tierras raras	16
Tabla 2-5	Aplicaciones de tierras raras en la tecnología actual	17
Tabla 2-6	Clasificación taxonómica de la Jamaica (<i>Hibiscus sabdariffa</i> L.) ²⁴	23
Tabla 2-7	Composición de cáliz de Jamaica.	24
Tabla 3-1	Tabla curva de concentraciones de ácido gálico	33
Tabla 3-2	Factores y niveles de diseño de experimentos 2 ³	33
Tabla 3-3	Distribución de experimentos	34
Tabla 4-1	Absorbancias a 760 nm de acuerdo con la concentración de ácidos fenólicos presentes	44
Tabla 4-2	Concentraciones de metales en las mezclas	46
Tabla 4-3	Reporte EDS de Ntc-Er5%/Yb15% [Hb]	56

FIGURAS

Figura 2-1	Animales bioluminiscentes a) luciérnaga, b) escorpión del desierto, c) hongo <i>Panellus stipticus</i> y d) rana punteada	7
Figura 2-2	Animales marinos bioluminiscentes a) medusa arcoiris, b) gusano de luz, c) calamar vampiro y d) medusa cristal	7
Figura 2-3	Costa noroeste de Tasmania (Australia)	7
Figura 2-4	Diagrama de Dieke para iones de Tierras raras trivalentes.....	10
Figura 2-5	Diagrama típico de Jablonski.....	11

Figura 2-6 Esquema de mecanismo de absorción (a) GSA y (b) ESA.....	11
Figura 2-7 Esquema de (a) upconversion (UC) y (b) downconversion (DC)	12
Figura 2-8 Esquema de proceso luminiscente.	12
Figura 2-9 Esquema de sistemas luminiscentes.....	13
Figura 2-10 -Esquema simplificado del proceso de upconversion	15
Figura 2-11 Tabla periódica de los elementos químicos.	15
Figura 2-12 Formas alotrópicas del carbono.....	19
Figura 2-13 Esquema de nanotubo de carbono capa simple (SWCNT) y multicapa (MWCNT) ¹⁸	20
Figura 2-14 Esquema de preparación de nanopartículas metálicas ²¹	22
Figura 2-15 Mecanismo de reacción de síntesis de nanopartículas de plata ²²	22
Figura 2-16 Producción de Flor de Jamaica en México.	24
Figura 2-17 Principales polifenoles de Hibiscus Sabdariffa (a) Hibicetin, (b) Acido 3,4- dihidroxibenzoico, (c) Gosipetin, (d) Delfinidina-3-sambudiosido y (e) Ciniadin-3- sambudiosido ³⁰	25
Figura 4-1 Espectro Raman de Nanotubos de Carbono multicapa (Ntc)	40
Figura 4-2 TEM de nanotubos de carbono multi capa	41
Figura 4-3 Ntc Er 5% [NaBH ₄]	41
Figura 4-4 Ntc Yb 5% [NaBH ₄]	42
Figura 4-5 Ntc-Er5%/Yb15%[NaBH ₄]	43
Figura 4-6 Luminiscencia de Ntc-Er5%/ Yb15% [NaBH ₄].....	43
Figura 4-7 Curva de concentración de ácido gálico	44
Figura 4-8 Efectos principales para la concentración de ácidos fenólicos	45
Figura 4-9 Interacción de factores en la concentración de ácidos fenólicos en el extracto de Jamaica.....	45
Figura 4-10 Espectro Raman de Ntc-Er20%	46
Figura 4-11 Espectro Raman de Ntc-Yb20%.....	47
Figura 4-12 Espectro Raman de Ntc- Er5%-Yb15%	48
Figura 4-13 Espectro Raman de Ntc- Er15%-Yb5%	48

Figura 4-14 TEM de Ntc-Er20% [Hb]	49
Figura 4-15 TEM de Ntc-Yb20% [Hb].....	50
Figura 4-16 TEM de Ntc-Er15%/ Yb5% [Hb]	50
Figura 4-17TEM de Ntc-Er5%/ Yb15% [Hb].....	51
Figura 4-18 Difractograma de Ntc-Er20%	52
Figura 4-19 Difractograma de Ntc-Yb20%.....	52
Figura 4-20 Difractograma de Ntc-Er15%-Yb5%	53
Figura 4-21 Difractograma de Ntc-Er15%-Yb5%	53
Figura 4-22 Espectros de luminiscencia de Ntc-Er5%/yb15% [Hb]	54
Figura 4-23 Vista 40 X de muestra Ntc-Er5%/Yb15%	54
Figura 4-24 Espectro Raman de Ntc-Er5%/Yb15% [Hb] a partir de nitratos	55
Figura 4-25 Microscopía electrónica de barrido de Ntc-Er5%/Yb15% [Hb]	56
Figura 4-26 Espectro luminiscente de Ntc- Er5%/Yb15% [Hb].....	57

ESQUEMAS

Esquema 1 Síntesis de nanotubos de carbono	26
Esquema 2 Funcionalización de Ntc: Primer tratamiento HCl	28
Esquema 3 Funcionalización de Ntc: Segundo tratamiento HNO ₃	29
Esquema 4 Funcionalización de Ntc: Tercer tratamiento HNO ₃ +H ₂ SO ₄	30
Esquema 5 Neutralización de Ntc	30
Esquema 6 Preparación de extracto de Hibiscus Sabdariffa	34
Esquema 7 Síntesis de partículas por microondas	35

ABREVIACIONES

CVD	Deposición química en fase de vapor
DC	<i>Downconversion (conversión hacia abajo)</i>
Hb	Hibiscus Sabdariffa
HBi	Infusión de Hibiscus Sabdariffa
IR-C	Espectro infrarrojo cercano (nm)

NP	Nanopartículas
Ntc	Nanotubos de carbono
TEM	(Microscopía electrónica de transmisión)
UC	<i>Upconversion (conversión hacia arriba)</i>
XRD	(Dispersión de Rayos X)

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN

Las tierras raras constituyen un grupo de elementos con características particulares e inusuales, entre sus propiedades se encuentra la fotoluminiscencia donde experimentan un proceso de absorción- emisión luminiscente, algunos de los elementos trivalentes llevan a cabo un proceso de transferencia de energía absorbiendo radiación del infrarrojo cercano (IR-C) resultando en una emisión luminiscente de mayor energía, a este fenómeno se le denomina *Upconversion*^{1,2}. Los materiales que presenten el proceso *upconversion* dan importantes alternativas desde procesos tan simples como medición de temperatura en un horno, hasta su uso en bio-sensores con funciones terapéuticas³.

Materiales con propiedades luminiscentes de *upconversion* (UC) han resultado útiles en áreas de estudio como la medicina: con nanopartículas de Erblio e Iterbio para la imagenología diagnóstica de células cancerosas³ y en tecnología de energías limpias: con el depósito de nanopartículas de Erblio sobre vidrios para celdas solares⁴.

La nanotecnología ha atraído la atención de diversas áreas desde su descubrimiento hacia los años 80's, sobre todo en la fabricación de materiales compuestos ya que gracias a la escala nanométrica presentan atractivas ventajas como una gran superficie de contacto. El carbono presenta diferentes formas alotrópicas como lo son el diamante, el grafito, los fullerenos y más recientemente descubiertos los nanotubos de carbono (Ntc) y el grafeno. Nanoestructuras como los Ntc exhiben propiedades excepcionales, entre las cuales se encuentra que son buenos conductores eléctricos y térmicos, tienen una alta rigidez y superan hasta 5 veces la resistencia del acero por lo que son utilizados en la industria electrónica, óptica y ciencia de los materiales⁵⁻⁸.

La deposición química en fase vapor (CVD) es un método de síntesis utilizado para la obtención de pequeñas cantidades de Ntc de muy alta calidad, vaporizando una fuente de carbono mezclada con un catalizador metálico. Los métodos de síntesis permiten predecir algunas de las características morfológicas y propiedades físicas y químicas, por lo que es

posible diseñar o modificar un método para obtener un material con ciertas características dependiendo de los elementos que lo componen.

La síntesis de nanopartículas por microondas representa una alternativa que proporciona interesantes ventajas, entre las cuales se encuentran el ahorro de tiempo, la baja obtención de subproductos indeseados y por lo tanto la optimización de los rendimientos de producción^{9,10}.

1.1. Antecedentes

Hacia el siglo XVII Vincenzo Cascariolo observó una piedra que despedía luz, la llamo lápiz solaris, sin embargo, no es hasta el siglo XIX que el químico alemán Eilhard Wiedemann introduce el término de “luminiscencia” para englobar a los fenómenos de fluorescencia y fosforescencia. En las últimas décadas el fenómeno de luminiscencia ha sido sumamente estudiado, hacia el 2000 Pollnau plantea la dependencia de la luminiscencia *upconversion* en sistemas metal de transición–lantánido, experimentando con sistemas como $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Cl}_9:\text{Er}^{3+}$, $\text{Ba}_2\text{YCl}_7:3.2\% \text{Er}^{3+}$, entre otros, describiendo los mecanismos de migración de fotones de manera que la intensidad de los procesos *upconversion* y *downconversion* están ligados íntimamente con la fracción de ion metálico y la matriz que los contiene¹¹. Daisuke Matsuura, en 2002, describe el proceso de fotoluminiscencia efectuado por nanocristales de Y_3O_2 dopados con tierras raras trivalentes, analizando mezclas de Erblio, Iterbio y Tulio, con una fuente de excitación de 980 nm concluyendo que la proporción del átomo trivalente define la longitud de onda que emite en nanocompuesto¹².

La propuesta de que las estructuras de carbono son excelentes candidatos al funcionar como matrices cristalinas para contener elementos fotoluminiscentes es considerada por Xun Wang y Yadong Li en 2003, estudiando la funcionalización de nanotubos, nanocables, nanopartículas y fullerenos con tierras raras e introduciéndolas en los poros de las nanoestructuras, obteniendo como resultado nanoestructuras dopadas con la capacidad de realizar *upconversion* desde el IR-cercano (980nm) hacia la región visible (730 y 580 nm)⁶.

Guixia Liu y Guangyan Hong en 2006 proponen un como un método simple para la síntesis de nanotubos de carbono templados generando una plantilla porosa para dopar con partículas de europio, terbio y disprosio produciendo así un nanocompuesto con características fotoluminiscentes¹³. En el mismo año Gejihu De y colaboradores evaluaron las propiedades luminiscentes de nanopartículas de erbio e iterbio soportadas en una matriz de Y_3O_2 revelando un proceso luminoso ascendente¹⁴.

A través del tiempo, las necesidades de la industria van cambiando, en la actualidad es sumamente importante mejorar y generar procesos en la manufactura de materiales que sean sustentables en todos sus aspectos, ya sea utilizando residuos de otros procesos como materias primas, así como optimizando energía en la producción. El uso de microorganismos y plantas en procesos de síntesis ha tomado importancia, dando lugar a una nueva rama en la ciencia llamada “química verde”. Plantas como el nopal y el eucalipto además de tener propiedades para la salud cuando se consumen, contienen componentes químicos que son atractivos al incorporarlos en la síntesis de nanomateriales. La flor de Jamaica es muy utilizada en el área de la salud, formando parte de las dietas gracias a sus propiedades diuréticas y antioxidantes, además en el área textil para extraer pigmentos. En 2010 Daizy Philip realiza la síntesis de nanopartículas de oro y plata usando el extracto de hoja de la planta de Jamaica, obteniendo diámetros promedio de partícula de 13nm, enfatiza el extracto como agente reductor en el proceso¹⁵. Hacia el 2015 N. Thovhogi y colaboradores evalúan las propiedades de nanopartículas de cerio obtenidas por síntesis verde usando extracto de flor de Jamaica reafirmando como un eficiente reductor produciendo nanoestructuras con tamaños de hasta 3.9 nm¹⁶.

1.1 Justificación

La síntesis de nanomateriales con propiedades específicas ha tomado fuerza dado que desde el proceso es posible modelar el material resultante, sin embargo, los procesos de obtención suelen ser costosos y generadores de residuos, que en ocasiones son tóxicos.

El uso de extractos naturales como precursores, agentes reductores o quelantes, es una alternativa para disminuir costos, así como la aplicación de metodologías más sencillas y la disminución de residuos.

1.2 Hipótesis

Los polifenoles: Hibicetin, gosipentin, Delfinidina-3-sambudiosido y Ciniadin-3-sambudiosido contenidos en el extracto de Jamaica actúan como agente reductor en la síntesis de nanopartículas metálicas sobre nanotubos de carbono multicapa, las cuales exhiben propiedades luminiscentes.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo General

Determinar y comparar las propiedades luminiscentes de nanopartículas de Er^{+3} e Yb^{+3} sintetizadas sobre nanotubos de carbono mediante el método de microondas usando NaBH_4 contra un extracto natural como agentes reductores.

1.3.2 Objetivos específicos

1. Disponer de nanotubos de carbono obtenidos por el método de rocío pirolítico
 - a. Sintetizar nanotubos de carbono (Ntc) usando ferroceno como catalizador.
 - b. Purificar y funcionalizar los Ntc mediante un tratamiento ácido

2. Generar un proceso de biosíntesis de nanopartículas de tierras raras (Er e Yb) sobre nanotubos de carbono usando los polifenoles presentes en el extracto de Hibiscus Sabdariffa como agentes reductores.
 - a. Determinar concentración de ácidos fenólicos en extracto de Jamaica.
 - b. Seleccionar las variables críticas del proceso.
 - c. Establecer temperatura y tiempo de reacción en microondas
 - d. Depositar las partículas sobre los Ntc con extracto de Jamaica

3. Conocer las características químicas y morfológicas del nanocompuesto producido.
 - a. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)
 - b. Difracción de Rayos X (XRD)
 - c. Raman

4. Evaluar las propiedades fotoluminiscentes de Ntc/Er-Yb [Hb] y compararlas con Ntc/Er-Yb [NaBH₄] sintetizados vía microondas.
 - a. Espectrofotometría Fotoluminiscente
 - b. Producir esquemas de transiciones lumínicas

CAPITULO 2. MARCO TEÓRICO

2.1 Luminiscencia

En la naturaleza existen fenómenos que motivan su estudio a profundidad; en el siglo XVI Kircher, Grimaldi, Boyle e Isaac Newton observaron que cuando una infusión era iluminada con luz blanca parecía de color azul intenso por reflexión y amarillo por transmisión, sin embargo, ninguno identificó la luz azul como proveniente de una emisión luminiscente. Hacia 1603 Vincenzo Cascariolo observo el brillo de una piedra en la oscuridad y llamó a este fenómeno “lapis solaris” pues parecía absorber luz de día y emitirla de noche, en 1640 Liceti escribió una monografía sobre la piedra luminosa descubierta por Cascariolo y denominó como fosforescencia a la luminiscencia persistente.

El término “**luminiscencia**” fue introducido por el químico alemán Eilhard Wiedemann en 1888 para englobar la fluorescencia y la fosforescencia. Del latín *Lumen - inis* que significa “que despide luz”, la luminiscencia es todo proceso de emisión de luz no incandescente. La primera referencia escrita del fenómeno es de la autoría de Henry Joseph Round ingeniero británico, quien experimentó con cristales de carburo de silicio y aplicando ciertos niveles de voltaje se creaba una luminiscencia amarilla, y notó que al cambiar los cristales era posible variar el color de la luz, Round publicó sus resultados en la editorial “Electric World” en 1907, es así que nace el Diodo emisor de luz mejor conocido como LED por sus siglas en inglés (*Light-Emitting Diode*).

2.1.1 Luminiscencia en la naturaleza

En la naturaleza es posible observar procesos luminiscentes, por ejemplo, las luciérnagas emiten un brillo amarillo para atraer a sus parejas (bioluminiscencia), así como algunos arácnidos, anfibios y hongos quienes utilizan como medida de atracción o como defensa (Figura 2-1)

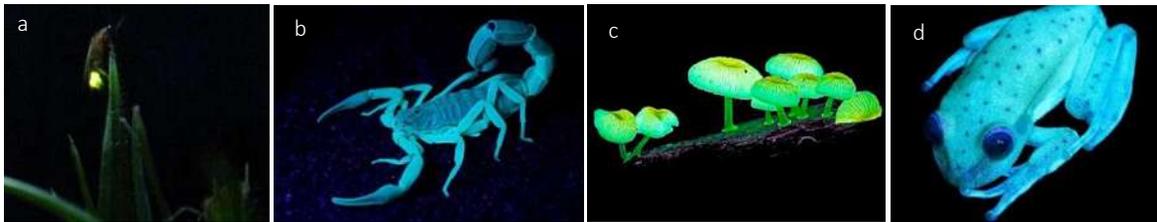


Figura 2-1 Animales bioluminiscentes a) luciérnaga, b) escorpión del desierto, c) hongo *Panellus stipticus* y d) rana punteada

A grandes profundidades del mar la luz es casi nula, por lo que se pueden encontrar gran diversidad de animales que son bioluminiscentes en la Figura 2-2 se pueden observar variedad de criaturas que llevan a cabo fenómenos luminiscentes.

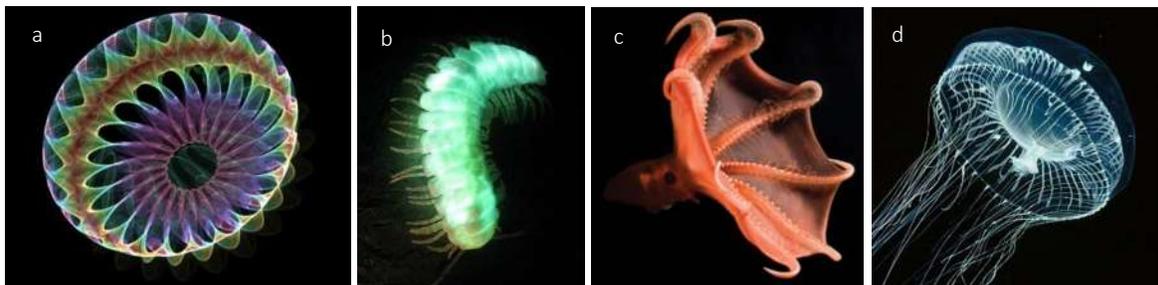


Figura 2-2 Animales marinos bioluminiscentes a) medusa arcoiris, b) gusano de luz, c) calamar vampiro y d) medusa cristal

Un auténtico espectáculo luminoso en las playas de Tasmania donde al contacto con la playa una variedad de plancton produce luz azul brillante durante la noche (triboluminiscencia).



Figura 2-3 Costa noroeste de Tasmania (Australia)

Los fenómenos luminiscentes se clasifican, según la fuente de excitación, en la Tabla 2-1 se muestran los tipos de luminiscencia.

Tabla 2-1 Tipos de luminiscencia

Tipo de luminiscencia	Fuente de excitación
Quimioluminiscencia	Reacción química
Bioluminiscencia	Reacción química realizada por un organismo vivo
Triboluminiscencia	Acción mecánica
Fotoluminiscencia	Absorción de fotones
Electroluminiscencia	Corriente eléctrica

2.1.2 Materiales luminiscentes

En el caso de la fluorescencia la emisión de luz desaparece en el mismo instante en que finaliza la excitación, por otro lado, la fosforescencia se alarga en el tiempo después de la excitación. En la Tabla 2-2 se muestran algunas de las aplicaciones de las propiedades luminiscentes de los materiales.

Tabla 2-2 Tabla de aplicaciones de luminiscencia

APLICACIONES DE LA LUMINISCENCIA	
Autenticación de documentos	<ul style="list-style-type: none"> • Autenticación de cheques, sellos, certificados y documentos varios • Ensayos en obras de arte, arqueología
Ensayos no destructivos	<ul style="list-style-type: none"> • Ensayos de calidad en la comprobación de grietas en piezas metálicas. Estructuras críticas, sistemas de agitación, componentes de motores...
Higiene y controles microbiológicos	<ul style="list-style-type: none"> • Visualización durante los procesos de lavado de manos. Cursos de higiene en general • Demostración de procesos de contaminación cruzada • Sistemas de control en los equipos de protección personal
Visión artificial y selección	<ul style="list-style-type: none"> • Aplicaciones en la clasificación de correos • Clasificación de basura • Selección de frutas

Criminología	<ul style="list-style-type: none"> • Ciencia forense (búsqueda de detalles invisibles en escenas de crimen o de incendios) • Medicina forense • Control de robos
Geología	<ul style="list-style-type: none"> • Ensayos de luminiscencia en la detección e identificación de minerales

2.1.3 Términos espectroscópicos

El estado de un electrón está definido por sus números cuánticos, el número cuántico principal (***n***), el número cuántico azimutal (***l***), el número cuántico magnético (***m***) y el número cuántico de spin (***s***); como lo establece el principio de exclusión de Pauli, en un átomo dos electrones no pueden tener los mismos números cuánticos.

Los átomos de un solo electrón están descritos por el número (***n***) y (***l***) que componen un factor que define la capa electrónica, y cambia según sea el valor de (***l***) de acuerdo con lo siguiente:

Nombre del orbital: s, p, d, f, g, h, i, j, ...

Valor de (*l*): 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, ...

De una manera similar, se trata a los átomos multielectrónicos, solo que utilizando letras mayúsculas.

Denominación del estado: s, p, d, f, g, h, i, j, ...

L: 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, ...

Para determinar el estado del electrón se denota como:

$$2S+1 L_J$$

Siendo:

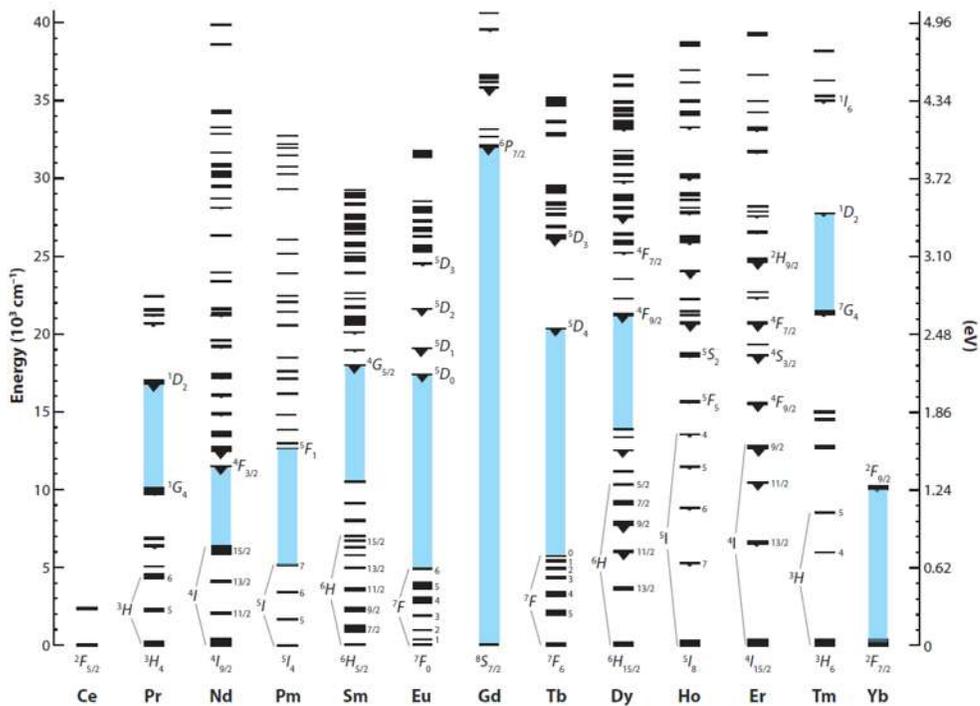
S: momento angular spin

L: momento angular orbital

correspondiente al valor que puede tomar el número cuántico orbital total.

J: momento angular obtenido de la suma vectorial: $J=L+S$

El alemán Gerhard Heinrich Dieke en 1964, publicó el diagrama energético de iones trivalentes de tierras raras, es utilizado para el estudio de espectroscopía óptica y así identificar los estados electrónicos de estos iones (Figura 2-4) Este diagrama da una pauta para predecir de una manera muy aproximada las longitudes de onda a determinadas transiciones $(2S+1)L_J \rightarrow (2S'+1)L'_J$ en iones trivalentes en cualquier red cristalina.



El diagrama de Jablonski es utilizado para representar todas las transiciones posibles que pueden ocurrir entre niveles de energía, en la Figura 2-5 se observa un diagrama típico de los procesos ocurridos en una molécula.

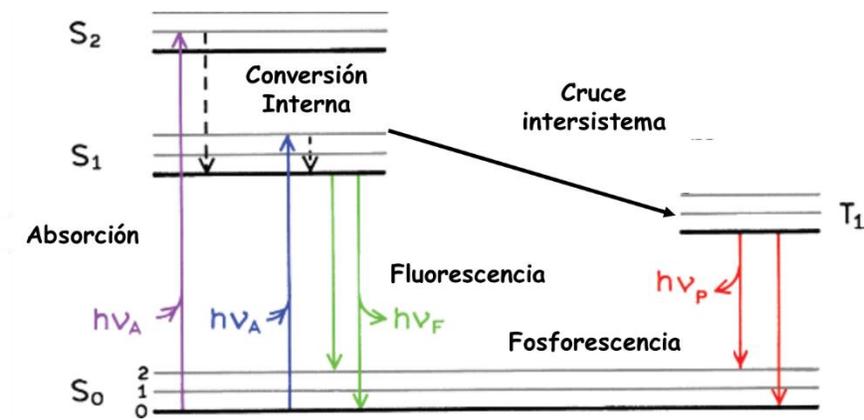


Figura 2-5 Diagrama típico de Jablonski.

2.1.4 Generación de fotoluminiscencia

El fenómeno de fotoluminiscencia se lleva a cabo por la absorción y emisión de fotones en forma de luz. En el proceso de absorción el mecanismo es llevado a cabo en dos etapas: absorción del estado base **GSA** (por sus siglas en inglés) y absorción del estado excitado **ESA** (por sus siglas en inglés) presentados en la Figura 2-6

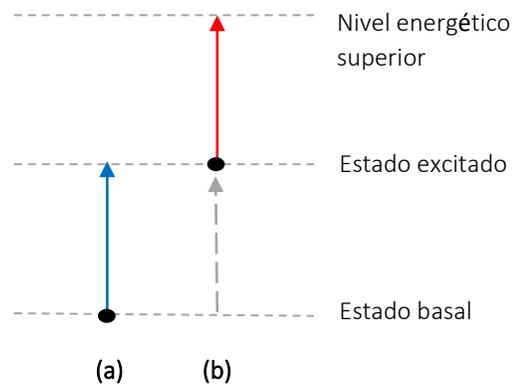


Figura 2-6 Esquema de mecanismo de absorción (a) GSA y (b) ESA

Cuando un ion es excitado y absorbe fotones pasa de un estado basal (E_0) a un estado excitado (ESA), según la naturaleza del material tiene la posibilidad de emitir fotones al decaer al E_0 o pasar a un estado superior (GSA). Ambos fenómenos son denominados según su transferencia como: conversión hacia arriba o *upconversion (UC)* por su traducción en inglés y conversión hacia abajo o *downconversion (DC)*. En la Figura 2-7 se muestra un esquema del mecanismo para ambos fenómenos.

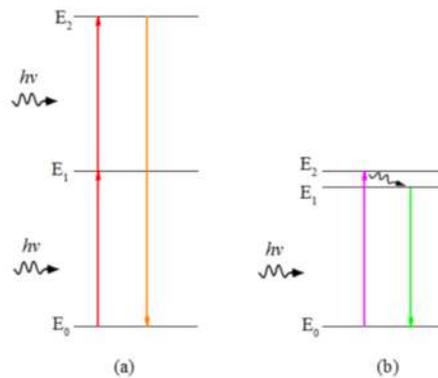


Figura 2-7 Esquema de (a) *upconversion (UC)* y (b) *downconversion (DC)*

El proceso luminiscente requiere de al menos 2 componentes: el material que realiza la transición electrónica y es el responsable de generar la luminiscencia llamado activador, y la matriz o red huésped (Figura 2-8); en algunos casos se añade un tercer componente llamado sensibilizador que apoya al ion activador absorbiendo la radiación y transfiriéndola.

En la Figura 2-9 se muestra un esquema de como interactúa un sistema matriz-sensibilizador-activador para producir luminiscencia.

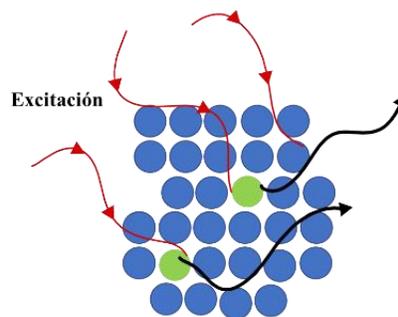


Figura 2-8 Esquema de proceso luminiscente.

En los procesos radiativos la emisión de energía es liberada de dos maneras: en energía luminiscente y en forma de energía vibracional¹⁷.

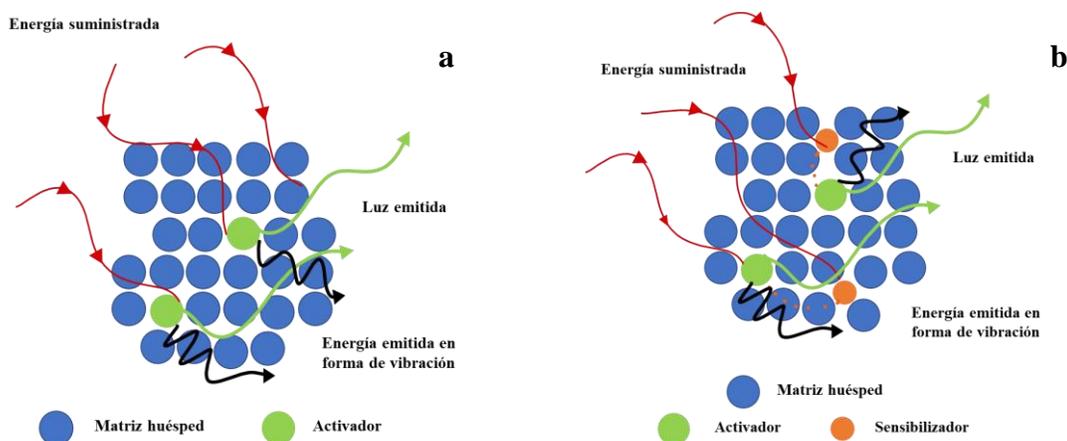


Figura 2-9 Esquema de sistemas luminiscentes.

2.1.5 Upconversion (UC)

Los procesos upconversion consisten en la absorción de un fotón en el infrarrojo cercano (NIR) por parte de un material determinado que excite el sistema a un nivel mayor de energía, que dure lo suficiente, para que sea excitado de nuevo por otro fotón NIR a un nivel de energía superior, y posteriormente, el sistema decaiga al nivel fundamental, emitiendo un fotón en el intervalo ultravioleta-visible-infrarrojo cercano, con una energía mayor (longitud de onda más corta) que los anteriormente absorbidos. En la Tabla 2-3 Últimos trabajos de upconversion en y sus aportaciones se presentan los trabajos referentes a procesos de upconversion llevados a cabo por partículas metálicas y nanocompuestos sintetizados con tierras raras.

Tabla 2-3 Últimos trabajos de upconversion en y sus aportaciones

Síntesis de Nanopartículas NaYF₄:Yb,Er asistida por microondas: aplicación de upconversion en imágenes de diagnóstico de células cancerosas

2011	Síntesis solvotermal de partículas de Er e Yb partiendo de Acetato de itrio [Y(CH ₃ COO) ₃ •4H ₂ O], Acetato de Iterbio [Yb(CH ₃ COO) ₃ •4H ₂ O] y Acetato de
Congcong Mi, [†] Zhenhuang Tian, [†] Can Cao, [‡] Zhijia Wang, ^{*,‡} Chuanbin Mao, ^{*,§} and Shukun Xu ^{*,†}	

Erbio[Er (CH₃COO)₃•6H₂O] usando **compuestos fluorados como agentes reductores** obteniendo partículas esféricas y elipsoidales de aproximadamente **41 nm**, el complejo tiene estructuras hexagonales y cubica mixta con propiedades luminiscentes bajo **980 nm** con bioaplicaciones en medicina.

Síntesis y evaluación luminiscente del compuesto NaYF₄:Er³⁺/Yb³⁺ – Grafeno y aplicación en celdas solares

2012

Ying Li, Guofeng Wang,* Kai Pan, Baojiang Jiang, Chungui Tian, Wei Zhou and Honggang Fu*

Se obtiene el compuesto NaYF₄: Er³⁺ /Yb³⁺ – grafeno partiendo de grafito expandido (EG) y las sales Er(NO₃)₃ Yb(NO₃)₃ , Y(NO₃)₃ adicionando NaF radiando **980 nm** se obtienen **emisiones en verde** y llevando a cabo **upconversion** .

Síntesis verde de nanopartículas de Eu(III) usando extracto de flor de Hibiscus Sabdariffa

2018

Zamavezi Kweyama,
MC Thesis

Se obtienen partículas cristalinas de Eu₂O₃ con estructuras cubicas de carácter luminiscente exhibiendo emisiones de 500 a 700 nm irradiando 800nm.

Comparación de absorción y upconversion de Yb +3 y fases del nanocompuesto :
NaYF₄:Yb₃/Er₃

2020

Sangeetha Balabhadra*, Michael F. Reid, Vladimir Golovko, Jon-Paul R. Wells **

Se obtienen partículas cristalinas de Er e Yb con estructuras cubicas y hexagonales de carácter luminiscente

En la Figura 2-10 se muestra como la red cristalina hospeda los iones provenientes del grupo lantánido, que en bajas concentraciones presentan radiación de luz, en el diagrama se puede observar como con fuente radiante de infrarrojo cercano (NIR) es posible obtener emisiones en otras longitudes de onda del espectro.

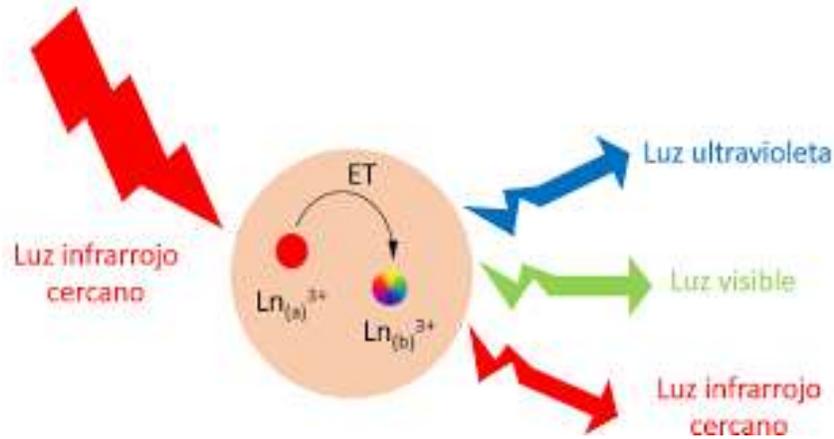


Figura 2-10 -Esquema simplificado del proceso de upconversión

2.2 Tierras Raras

Las tierras raras constituyen 17 elementos, en su mayoría trivalentes, 15 de ellos situados en el grupo de los lantánidos, partiendo del Lantano de número atómico 57 hasta el Lutecio en el 71, además del Escandio y el Itrio (Figura 2-11), considerados como tierras raras pues es común encontrarlos mezclados con los lantánidos en los mismos yacimientos.

TABLA PERIÓDICA DE LOS ELEMENTOS

GRUPO	TABLA PERIÓDICA DE LOS ELEMENTOS																18						
1 IA											13 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA	17 VIIA	18 VIIIA							
1	1,008											5	10.81	6	12.011	7	14.007	8	15.999	9	18.998	10	20.180
1	H											B	C	N	O	F	Ne						
2	3	4											13	14	15	16	17	18					
2	Li	Be											Al	Si	P	S	Cl	Ar					
3	11	12											31	32	33	34	35	36					
3	Na	Mg											Ga	Ge	As	Se	Br	Kr					
4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36					
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr					
5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54					
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe					
6	55	56	57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86					
6	Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn					
7	87	88	89-103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118					
7	Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Tl	Og					
			LANTÁNIDOS																				
			57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71						
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu						
			LANTANO	CERIO	PRASEODIMIO	NEODIMIO	PROMETIO	SAMARIO	EUROPIO	GADOLINIO	TERBIO	DISPROSIO	HOLMIO	ERBIO	TULIO	YTERBIO	LUTECIO						
			ACTÍNIDOS																				
			89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103						
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr						
			ACTINIO	TORIO	PROCTACTINIO	URANIO	NEPTUNIO	PLUTONIO	AMERICIO	CURIO	BERKELIO	CALIFORNIO	EINSTEINIO	FERMIO	MENDELEVIO	NOBELIO	LAWRENCIO						

Figura 2-11 Tabla periódica de los elementos químicos.

Contrario a la creencia coloquial, el adjetivo “raro” les es merecido gracias a que resulta extraordinario encontrarlas en su estado puro o elemental, son abundantes en la Tierra incluso su reserva es comparable con el Cobre. La producción mundial de óxidos de tierras raras (REO en sus siglas inglesas) es del orden de 160,000 t/año de las que el 95% proceden de China y las reservas de REO se cifran entre 80 y 120 Mt¹⁸. Ya que habitualmente se encuentran mezcladas con otros minerales, solo si el yacimiento tiene un contenido mínimo del 0.5% en peso del REO es considerado rentable¹⁹.

Fundamentalmente son encontrados en forma de óxidos metálicos en otros minerales a excepción del prometio que es considerado un elemento sintético.

Tabla 2-4 Tierras raras

Elemento	Símbolo	Número atómico	Configuración electrónica
Escandio	Sc	21	[Ar] 3d ¹ 4s ²
Itrio	Y	39	[Kr] 4d ¹ 6s ²
Lantano	La	57	[Xe] 5d ¹ 6s ²
Cerio	Ce	58	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²
Praseodimio	Pr	59	[Xe] 4f ³ 6s ²
Neodimio	Nd	60	[Xe] 4f ⁴ 6s ²
Prometio	Pm	61	[Xe] 4f ⁵ 6s ²
Samario	Sm	62	[Xe] 4f ⁶ 6s ²
Europio	Eu	63	[Xe] 4f ⁷ 6s ²
Gadolinio	Gd	64	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²
Terbio	Tb	65	[Xe] 4f ⁹ 6s ²
Disproso	Dy	66	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²

Holmio	Ho	67	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²
Erbio	Er	68	[Xe] 4f ¹² 6s ²
Tulio	Tm	69	[Xe] 4f ¹³ 6s ²
Iterbio	Yb	70	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²
Lutecio	Lu	71	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²

Las tierras raras son en su mayoría trivalentes (M)⁺³ y divalentes (M)⁺² con una configuración electrónica modelo del Lantano [6s²5d] removiendo electrones en el orbital 4fⁿ en los trivalentes y transiciones de f → d para divalentes que producen propiedades ópticas luminiscentes reportadas como las más eficientes.

Su estudio ha sido de suma importancia en la actualidad ya que gracias a sus propiedades luminiscentes, magnéticas y electroquímicas únicas permiten la fabricación de micro y nanosensores, procesadores más eficientes y de menor tamaño, mejorando rendimientos, durabilidad y estabilidad térmica. En la Tabla 2-5 se muestra la aplicación de las REO.

Tabla 2-5 Aplicaciones de tierras raras en la tecnología actual¹

Elemento	Símbolo	Aplicaciones
Escandio	Sc	Iluminación de estadios, celdas de combustibles, bicicletas de carreras, tecnología de rayos x, laser.
Itrio	Y	Lámparas fluorescentes, pantallas LCD y de plasma, pila de combustible, laser.
Lantano	La	Baterías de hidruro metálico de níquel (p. Ej. En automóviles eléctricos e híbridos, computadoras portátiles), catalizadores Filtros de partículas, celdas de combustible, vidrios de alto índice de refracción.
Cerio	Ce	Convertidores catalíticos para automóviles, filtros de partículas, gafas protectoras contra la radiación ultravioleta, agentes de pulido
Praseodimio	Pr	Imanes permanentes, motores de aviones, motores eléctricos, teñido de vidrio y esmalte

¹ Fuente: ISE (Institut für Seltene Erden und strategische metalle)

Neodimio	Nd	Imanes permanentes (p. Ej. En motores eléctricos, turbinas eólicas, Tomógrafos de resonancia magnética, discos duros), tinción de vidrio, láser, reproductor de CD.
Prometio	Pm	Números luminiscentes, fuentes de calor en sondas espaciales y satélites (elemento radiactivo)
Samario	Sm	Imanes permanentes (en máquinas de dictado, auriculares, unidades de disco duro), Espacio, gafas, láser, medicina.
Europio	Eu	LED, lámparas fluorescentes, televisión de plasma (fósforo rojo)
Gadolinio	Gd	Agente de contraste (resonancia magnética), pantallas de radar (fósforo verde), Elementos combustibles nucleares
Terbio	Tb	Fósforos, imanes permanentes
Disproσιο	Dy	Imanes permanentes (p. Ej., Turbinas eólicas), fósforos, láseres, reactores nucleares.
Holmio	Ho	Imanes de alto rendimiento, tecnología médica, láser, reactores nucleares.
Erbio	Er	Láser (medicina), cable de fibra óptica
Tulio	Tm	Lámparas fluorescentes, tecnología de rayos X, televisores.
Iterbio	Yb	Láser infrarrojo, agente reductor químico.
Lutecio	Lu	tomógrafo de emisión de positrones.

2.3 El Carbono

El carbono es el elemento químico de símbolo **C** y número atómico 6, contiene 4 electrones disponibles para formar enlaces covalentes, se estima que se conocen más de 1 millón de compuestos orgánicos, además también forma enlaces con compuestos que son considerados inorgánicos.

El carbono se encuentra distribuido en diferentes formas en toda la Tierra, en la corteza terrestre se encuentra 0.032% en yacimientos de carbono libre en sus formas cristalinas como el diamante y el carbono amorfo, además de compuestos constituidos de carbono,

nitrógeno, hidrógeno y oxígeno. Grandes cantidades de carbono está disperso en la atmósfera en forma de CO y CO₂, todos los seres vivos sobre la tierra, como plantas y animales están constituidos de carbono.

2.3.1 Formas alotrópicas del carbono

Este elemento tiene 5 formas alotrópicas principalmente:

1. Diamante
2. Carbono amorfo
3. Grafito
4. Fullerenos
5. Nanotubos

En la Figura 2-12 se muestran las formas de cada uno de los alótropos según su arreglo molecular.

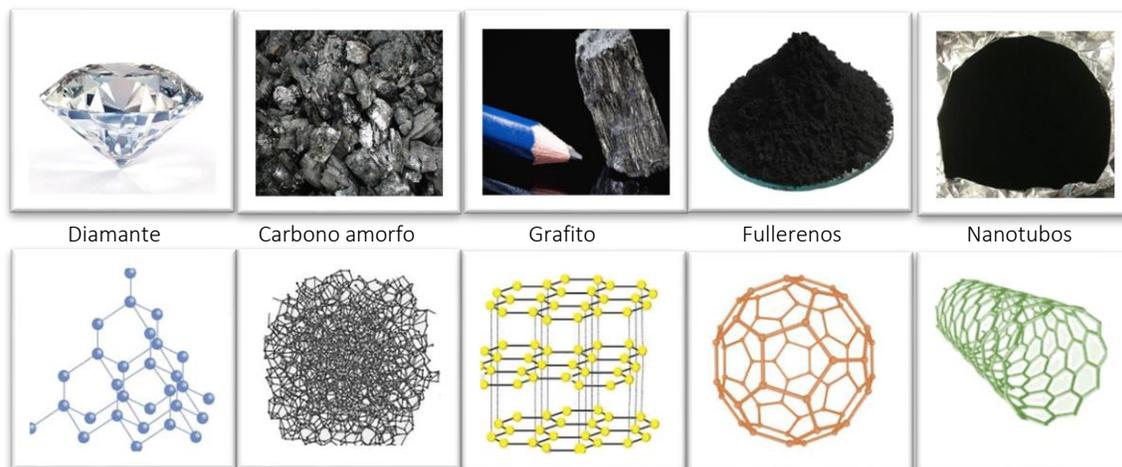


Figura 2-12 Formas alotrópicas del carbono

Los nanomateriales compuestos concentran características individuales importantes de sus componentes, propiedades como conductividad eléctrica, térmica, propiedades ópticas o de magnetismo pueden ser de gran interés para diversas industrias ⁵.

2.3.2 Nanotubos de carbono (Ntc)

Los primeros nanotubos de carbono (Ntc) fueron descubiertos hacia los años 90's por el físico japonés Sumio Iijima, al experimentar con un microscopio electrónico de barrido, observando estructuras tubulares en el hollín formado a partir de un arco eléctrico, de esta manera los NTC fueron incluidos en las diversas formas alotrópicas del carbono.

Los NCT se dividen en dos según su estructura, en nanotubos de carbono de capa simple (SWCNT por sus siglas en inglés) y de múltiples capas (MWCNT por sus siglas en inglés) (Figura 2-13).

El campo de aplicaciones se ha ampliado en la última década gracias a que tienen propiedades y características muy atractivas como su alta rigidez aún 5 veces por encima de los aceros, su alta resistencia a la tensión 20 veces superior al acero y aproximadamente la mitad de la densidad que el aluminio, lo que los propone como un excelente material reforzante, además de tener propiedades eléctricas y térmicas similares al cobre y el diamante.

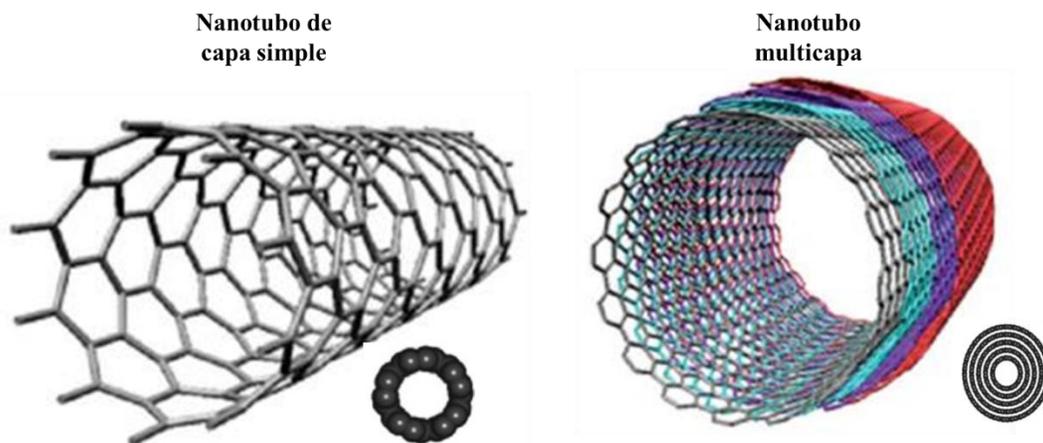


Figura 2-13 Esquema de nanotubo de carbono capa simple (SWCNT) y multicapa (MWCNT)²⁰

2.4 *Extractos naturales*

La llamada “Química Verde” asociar armónicamente los procesos químicos con el medio ambiente, esto significa, mejorar o generar nuevos métodos de síntesis y materiales “bio”, resolviendo problemas de contaminación ambiental. En la última década la comunidad científica ha incursionado en la aplicación de la nanotecnología para este propósito. El uso de plantas u organismos vivos para producir nanomateriales busca disminuir el uso de reactivos tóxicos, y por ende su parte correspondiente en la contaminación de algún factor ambiental.

Los extractos naturales son recientemente utilizados como agentes reductores para la síntesis de nanopartículas de metales nobles tales como oro y plata, el contenido de polifenoles en algunas plantas las hace excelentes opciones para realizar el papel de reductor y estabilizante en el proceso.

Hacia 2010, Philip D. obtuvo un método de síntesis de nanopartículas de oro y plata utilizando un extracto de *Hibiscus Rosa Sinensis* con resultados satisfactorios proponiendo un proceso estable y amigable con el medio ambiente¹⁵. A su vez, Kumar, Yadav y Kumar²¹ propusieron una biosíntesis de nanopartículas de oro y plata con extracto de hoja de *Syzygium cumini* asociando la concentración de polifenoles presentes en el extracto con el tamaño de nanopartícula.

2.4.1 Síntesis convencional de NP metálicas

Es posible sintetizar nanopartículas metálicas de dos maneras: a partir de un volumen metálico subdividiendo su tamaño hasta alcanzar el diámetro deseado (*Top-down* o método físico) o bien formando las partículas partiendo de una sal precursora y con uso de un estabilizador de fuerzas electrostáticas, este último (*Bottom-up* o método químico) permite controlar el diámetro de partícula (Figura 2-14), así como la uniformidad mediante la correcta selección del estabilizador²²

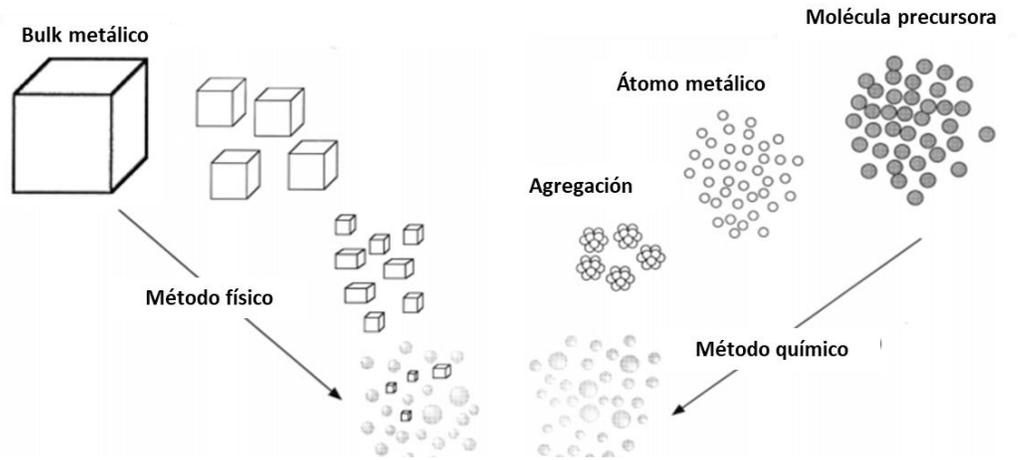


Figura 2-14 Esquema de preparación de nanopartículas metálicas ²²

Método Bottom-up o método químico

El método químico para la síntesis de nanopartículas metálicas requiere de una molécula precursora, un átomo metálico, un disolvente y un agente reductor. En la Figura 2-15 se presenta un mecanismo general de la formación de nanopartículas de plata.

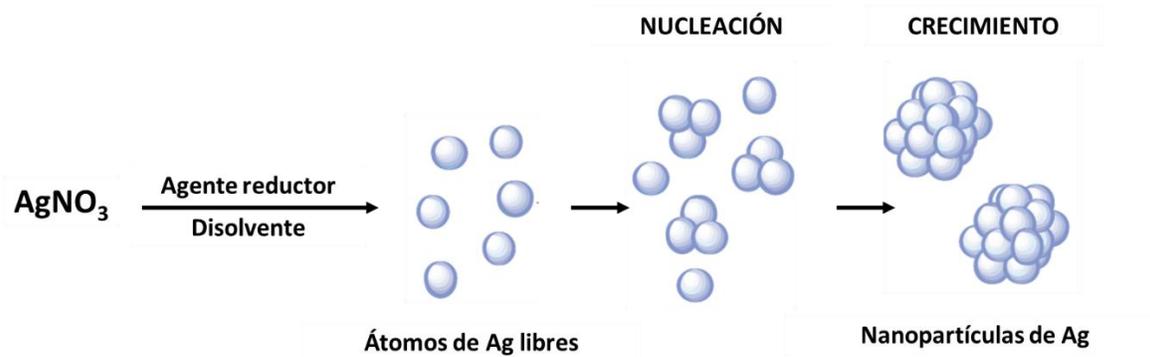


Figura 2-15 Mecanismo de reacción de síntesis de nanopartículas de plata²³.

La elección del agente reductor es de vital importancia en el proceso de síntesis ya que interviene estrechamente en la velocidad de nucleación, tamaño de partícula, morfología y distribución de las mismas. Los más utilizados son NaBH_4 , citrato de sodio, borohidrato de potasio, dimetil formamida, ácido ascórbico y algunos alcoholes²⁴

2.5 *Hibiscus Sabdariffa*

Comúnmente conocida como rosa o flor de Jamaica, es proveniente de un arbusto nativo de África, cultivado principalmente en regiones tropicales y subtropicales de la India, Tailandia, Senegal, Egipto, Estados Unidos, Panamá y México. Su interés comercial se debe principalmente a que se le atribuyen propiedades diuréticas y antioxidantes en el área alimentaria, y es utilizada para la extracción de pigmento natural de color rojo. Su clasificación taxonómica se muestra en la Tabla 2-6.

Tabla 2-6 Clasificación taxonómica de la Jamaica (*Hibiscus sabdariffa* L.)²⁵

Reino	<i>Plantae</i>
Sub-reino	<i>Tracheobionta</i>
División	<i>Anthophyta</i>
Clase	<i>Magnoliopsida</i>
Orden	<i>Malvales</i>
Familia	<i>Malvaceae</i>
Género	<i>Hibiscus</i>
Especie	<i>Sabdariffa</i> L.

La Jamaica tiene una gran variedad de compuestos químicos, entre los cuales se encuentran: carbohidratos, manosa, sucrosa, tiamina, xilosa, niacina, pectina, proteínas, riboflavina, β -caroteno, ácido cítrico, ácido ascórbico, ácido maleico, ácido Hibiscus, ácido oxálico, ácido tartárico, ácido gálico, cianidin-3-glucosido, cianidin-3-sambubiosido, cianidin-3-xiloglucosido, delphinidin, delphinidin-3-glucosido, delphinidin-3-sambubiosido, delphinidin-3-xiloglucosido, delphinin, gosipentina, gossypentin-3-glucosido, hibiscentin, hibiscin, hibiscetrin, fibra, resina, minerales y cenizas²⁶. Además también contienen macro y microminerales como: Calcio, Fosforo, Magnesio, Potasio, Sodio, Hierro, Manganeso, Cobre, Níquel, Cobalto y Zinc²⁷.

México es el séptimo lugar en la producción de Jamaica a nivel internacional, las variedades principales cultivadas son: criolla, china, jerzy y sudán; siendo el estado de Guerrero el líder

en producción nacional²⁷. Hacia 2018 México cerró su producción en 7698 toneladas, siendo guerrero el mayor productor con el 69.15% (Figura 2-16)

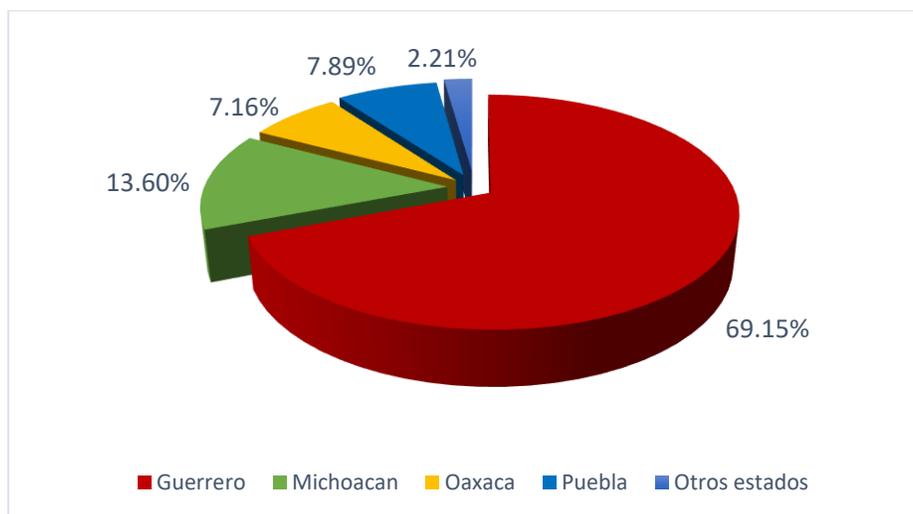


Figura 2-16 Producción de Flor de Jamaica en México².

Según su origen, varía su composición química. En general las especies cultivadas en México presentan contenidos similares, en la Tabla 2-7 diferentes autores reportan sus análisis fisicoquímicos.

Tabla 2-7 Composición de cáliz de Jamaica.

Elemento analizado	Tipos de cálices		
	Frescos ²⁸	Rojo/Rojo oscuro ^{29*}	Rojo/Blanco ³⁰
Humedad (%)	9.2	86.5 / 85.30	11.00 / 9.30
Proteína cruda (%)	1.15	17.40 / 8.60	7.88 / 7.53
Extracto etéreo (%)	2.61	2.10 / 2.90	0.16 / 0.12
Fibra cruda (%)	12.00	8.50 / 9.80	13.20 / 12.00
Cenizas (%)	6.90	6.50 / 6.80	10.60 / 9.50
Carbohidratos (%)	68.15	65.50 / 71.90	57.16 / 61.55
Ácido ascórbico (mg/100g)	6.70	63.50 / 54.80	11.00 / 15.50

² SEDER – SIAP Cierre anual 2019

<i>Caroteno (mg/100g)</i>	0.03	-	-
<i>Tiamina (mg/100g)</i>	0.12	-	-
<i>Riboflavina (mg/100g)</i>	0.28	-	-
<i>Niacina (mg/100g)</i>	3.77	-	-

Adaptado de: ²⁸Morton (1987), ²⁹Babalola *et al.* (2001) y ³⁰Suliman *et al.* (2011)

* Base seca

En general la flor de Jamaica tiene un contenido rico en polifenoles (Figura 2-17), entre los cuales se encuentra Delfinidina-3-sambudiosido, Cianidin-3-sambudiosido, ácido 3,4 dihidroxibenzoico, Hibiscetin y 7-glucosido (gospipetin) principalmente en mayor abundancia

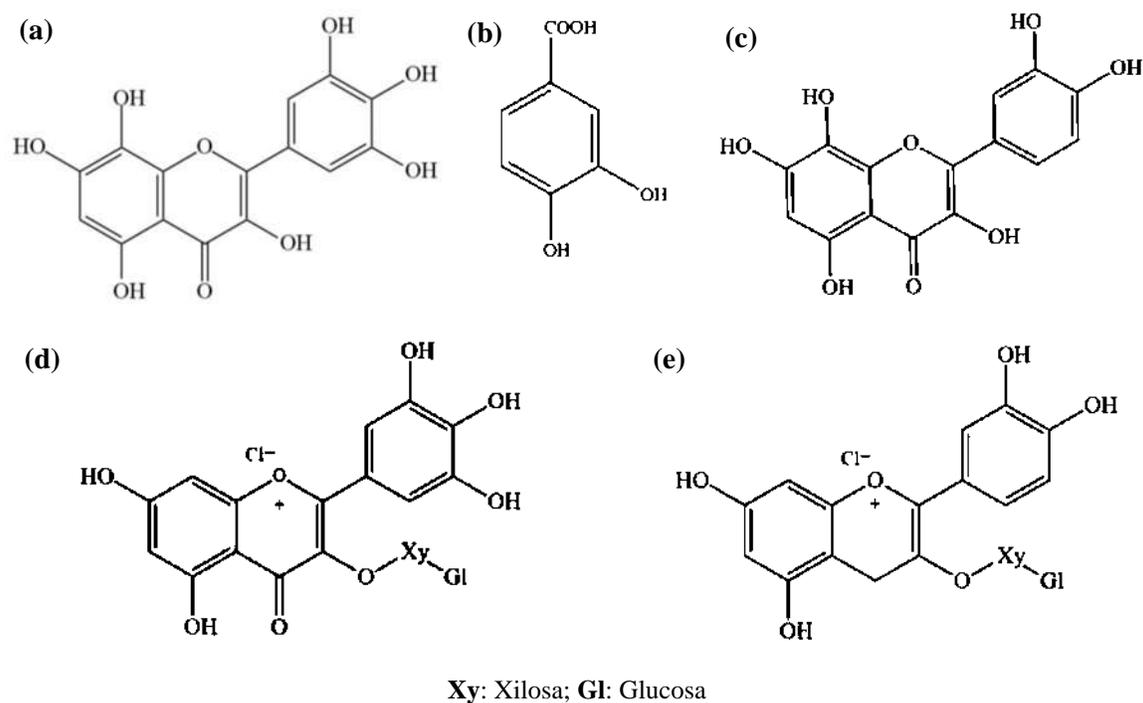


Figura 2-17 Principales polifenoles de *Hibiscus Sabdariffa* (a) Hibiscetin, (b) Ácido 3,4-dihidroxibenzoico, (c) Gossipetin, (d) Delfinidina-3-sambudiosido y (e) Cianidin-3-sambudiosido³¹.

CAPITULO 3. METODOLOGÍA

3.1 Reactivos y equipo

- H₂O_{Di} (Agua desionizada)
- α-pineno
- FeCH (Ferroceno) Sigma Aldrich pureza 98% CAS:102-58-5
- AOT (Dioctil sulfocianato de sodio) Sigma Aldrich pureza 98% CAS:577-11-7
- Argón (gas, alta pureza)
- NaBH₄ Sigma Aldrich pureza 98% CAS:16940-66-2

Sales precursoras

- ErF₃ (Fluoruro de Erblio) Sigma Aldrich pureza 99.99% CAS: 13760-83-3
- YbF₃ (Fluoruro de Iterbio) Sigma Aldrich pureza 99.99% CAS: 13760-80-0

Ácidos

- HCl (Ácido clorhídrico) J.T.Baker CAS: 7647-01-1
- HNO₃ (Ácido nítrico) Jalmek CAS: 7697-37-2
- H₂SO₄ (Ácido sulfúrico) J.T.Baker CAS: 7664-93-9

Equipo

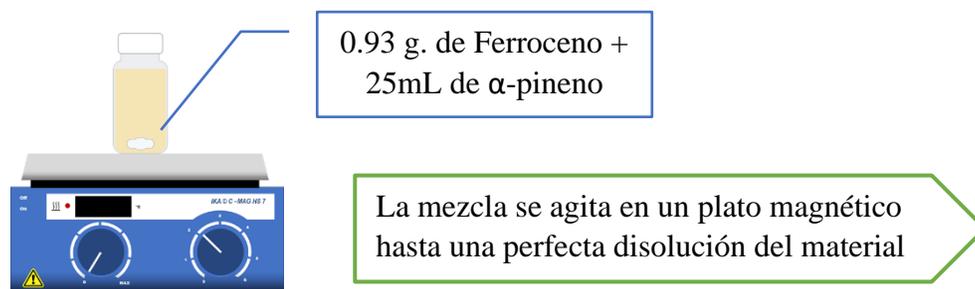
- Horno de síntesis por rocío pirolítico
- Reactor de microondas
- Plancha de agitación magnética

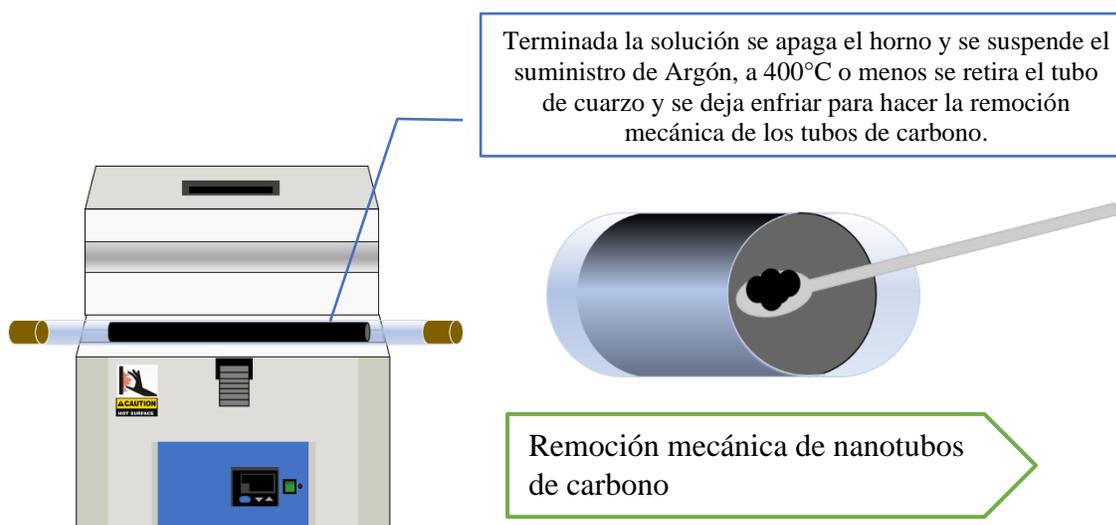
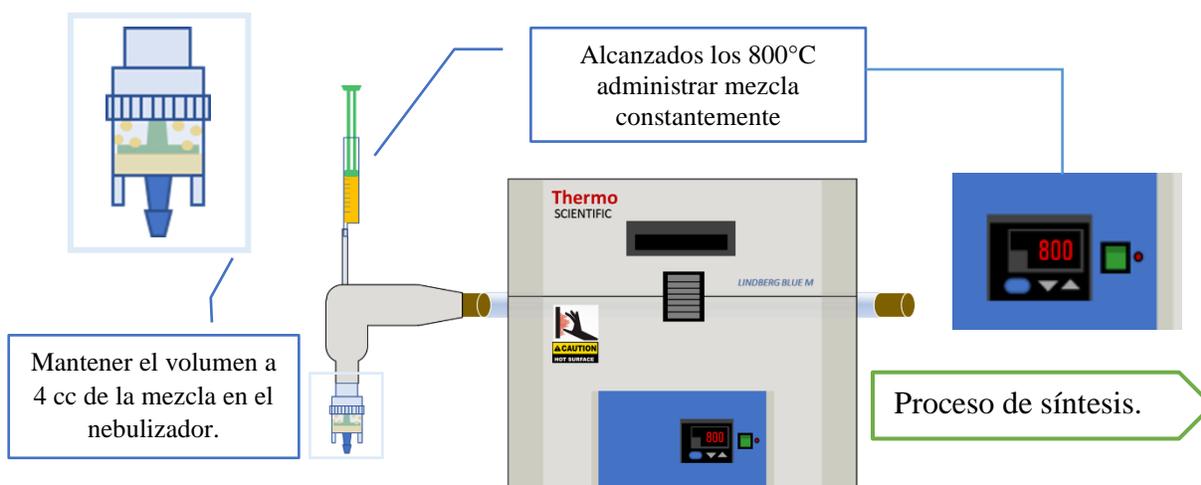
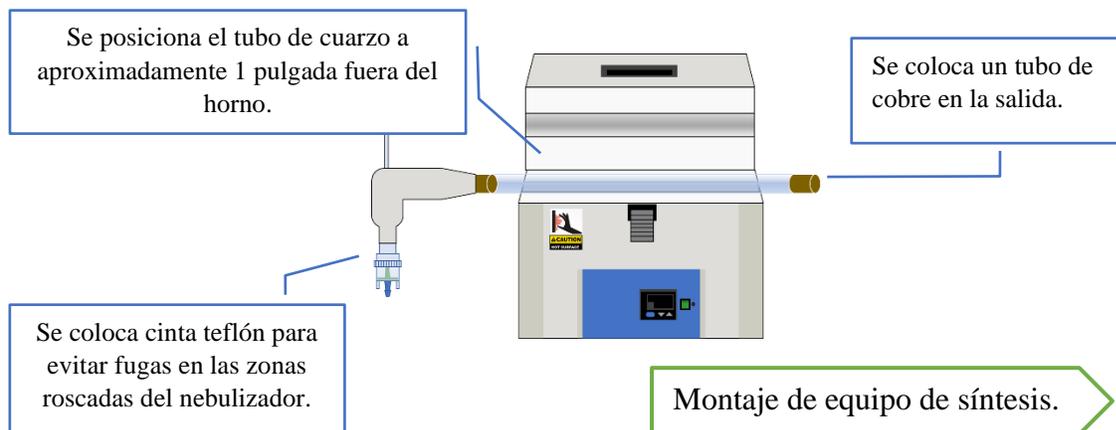
3.2 Métodos

3.2.1 Nanotubos de Carbono3.2.1.1 *Síntesis de Ntc (rocío pirolítico)*

En un horno tubular de síntesis se nebuliza una mezcla de α-pineno y ferroceno como catalizador, (0.93 g. en 25 mL.) a 800°C con gas Argón como fluido de arrastre a 5L/min. Una vez terminada la solución se deja enfriar en flujo de argón hasta temperatura ambiente, se retiran los NTC de manera mecánica³²

Esquema 1 Síntesis de nanotubos de carbono

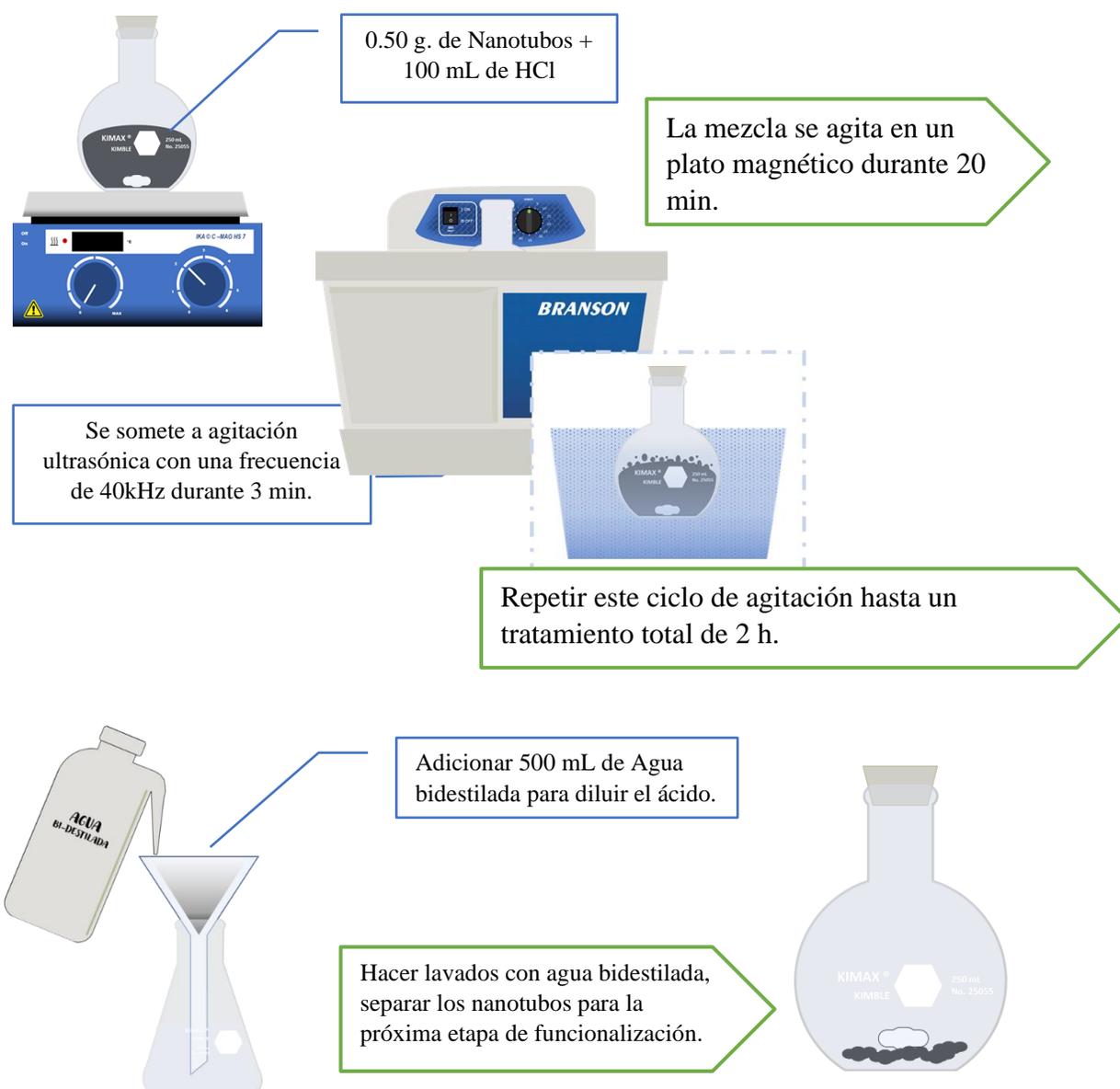




3.2.1.2 Purificación y Funcionalización de Ntc

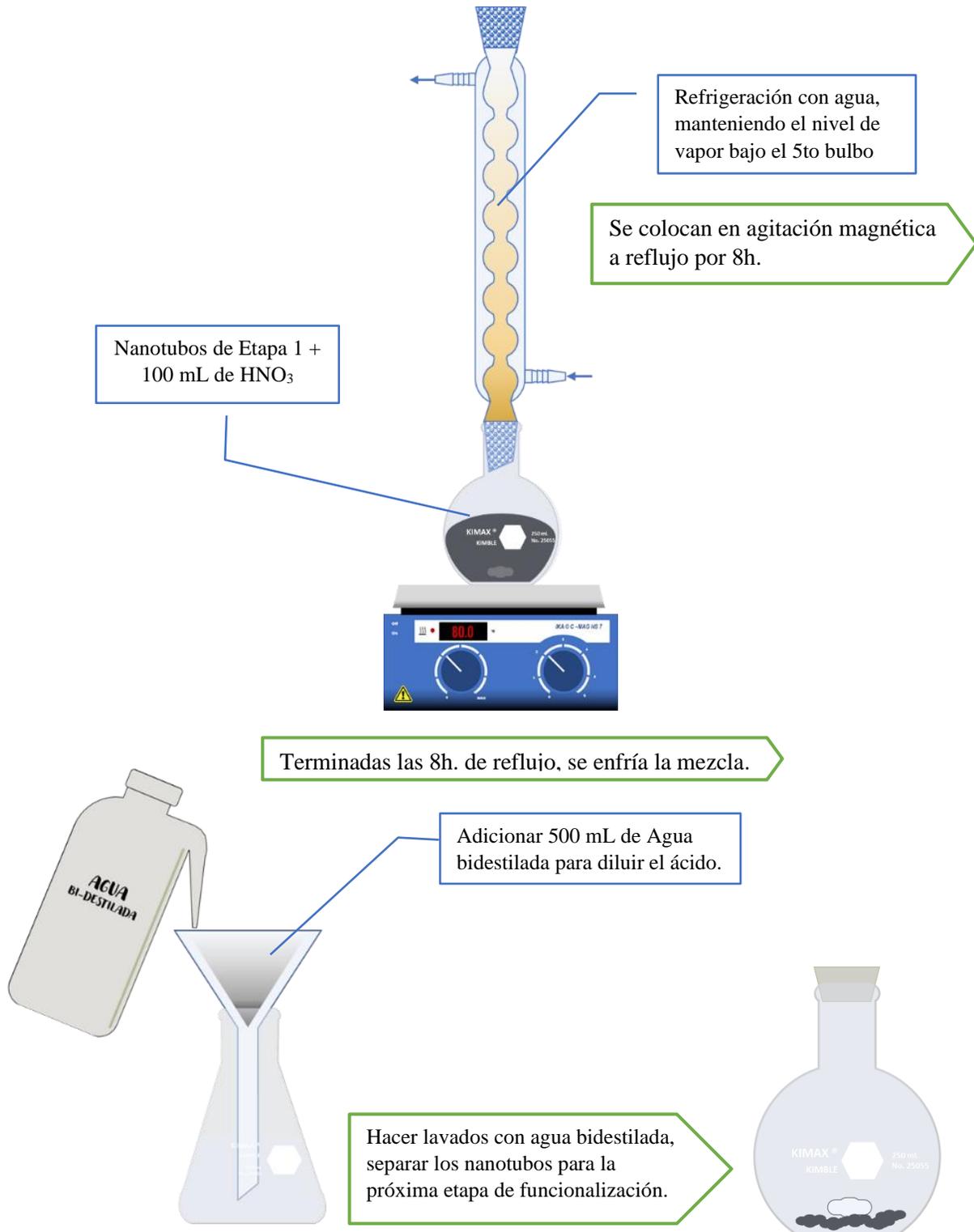
Se tratan 0.5 g. de Ntc en 100 mL. de HCl concentrado en agitación ultrasónica durante 2h. se filtran y se lavan con agua desionizada (H_2O_{Di}). Posteriormente se da un segundo tratamiento a reflujo con HNO_3 adicionando 100 mL. del ácido durante 8h. manteniendo la temperatura a $80^\circ C$, se filtra y se lavan con H_2O_{Di} . Se someten a un tercer tratamiento a reflujo con 100 mL. de solución de H_2SO_4 : HNO_3 (50:50) por 8 h. a $80^\circ C$. Finalmente se llevan a secado a $60^\circ C$ durante 24h³².

Esquema 2 Funcionalización de Ntc: Primer tratamiento HCl

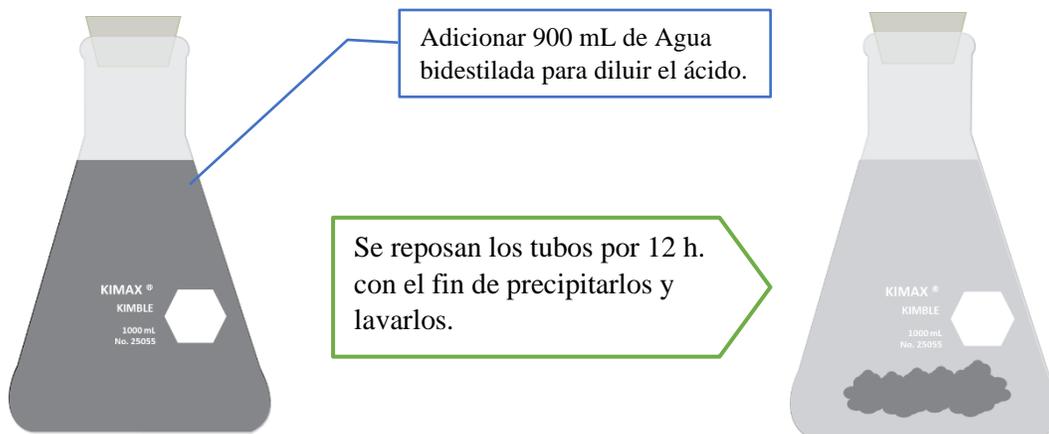
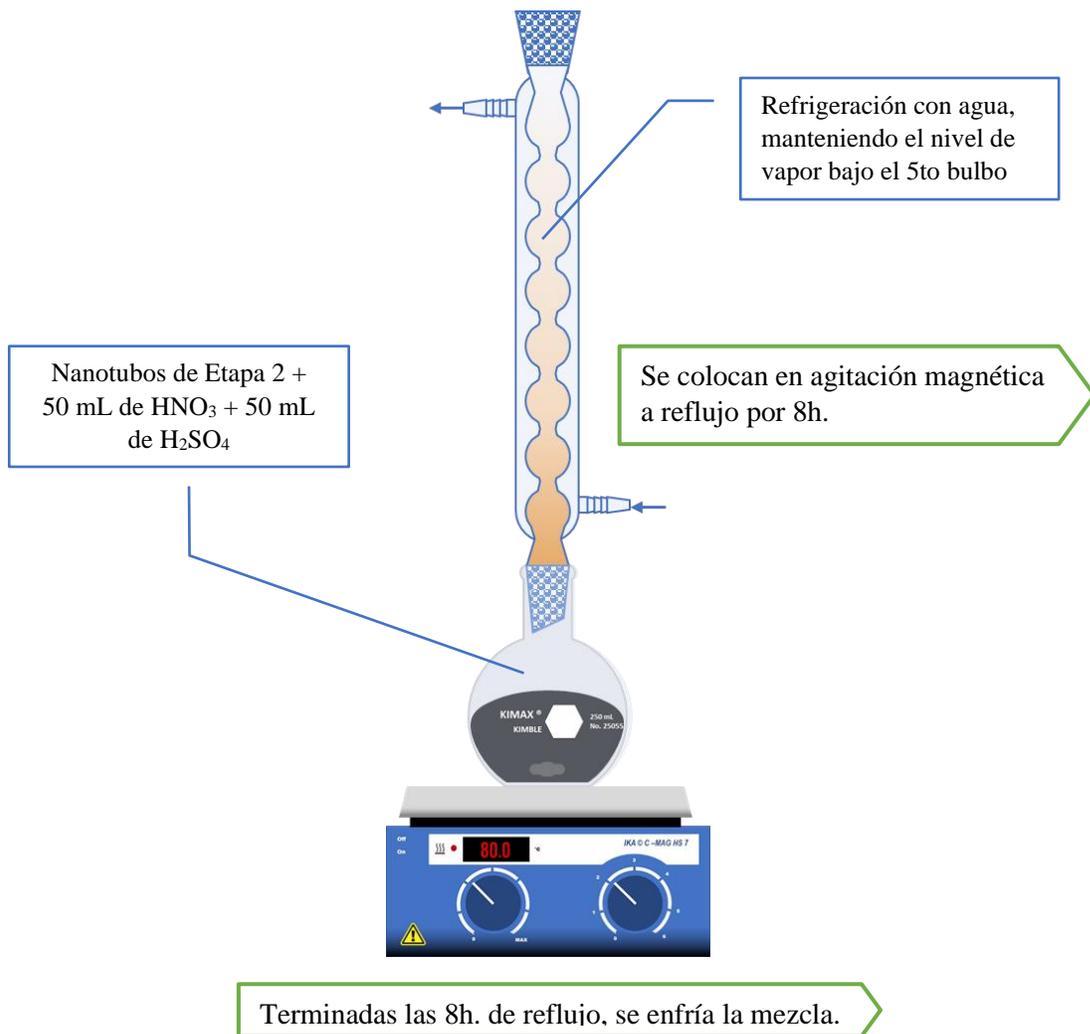


Esquema 3 Funcionalización de Ntc: Segundo tratamiento HNO_3

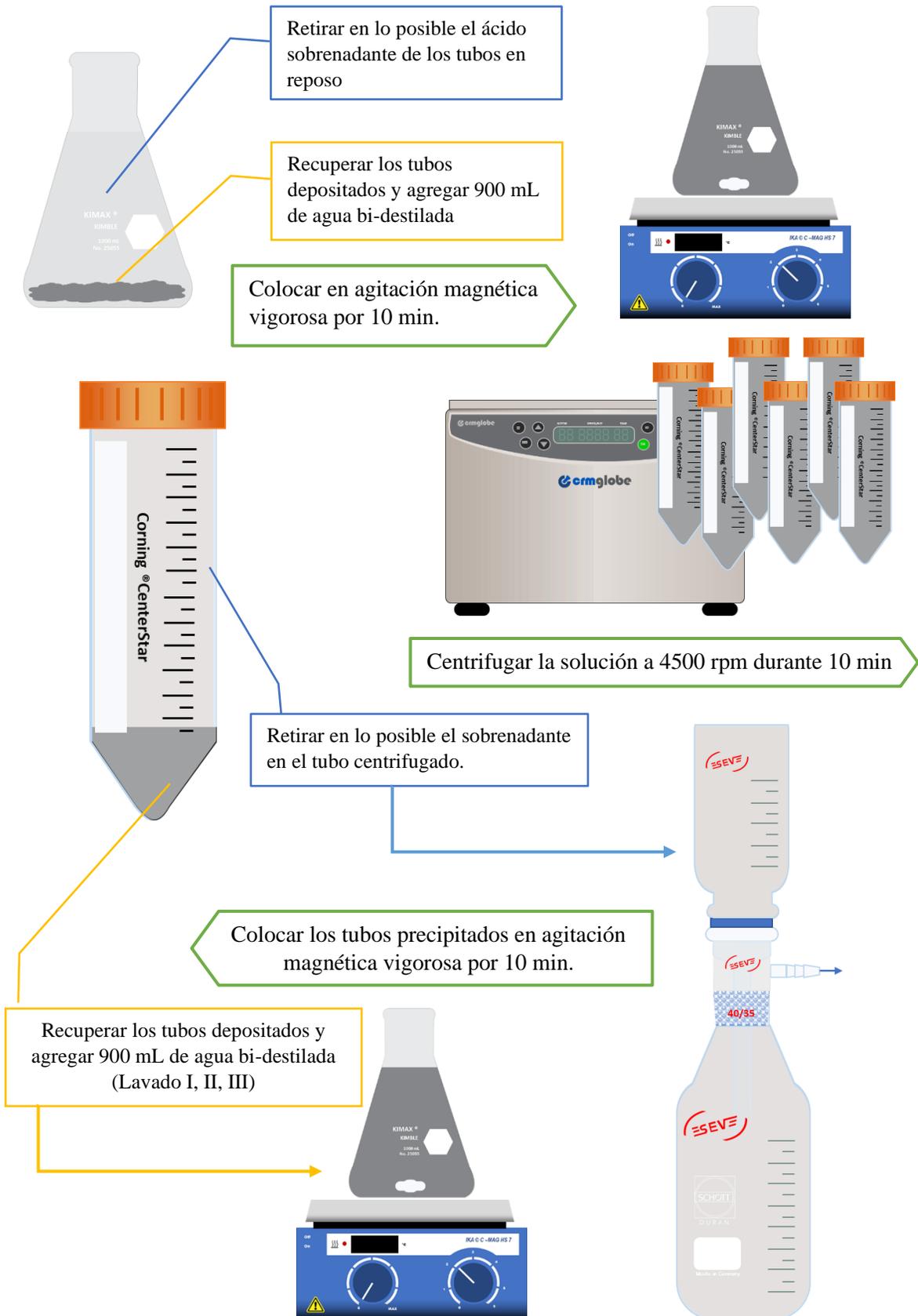
Montar un equipo de refrigeración para operación a reflujo de HNO_3

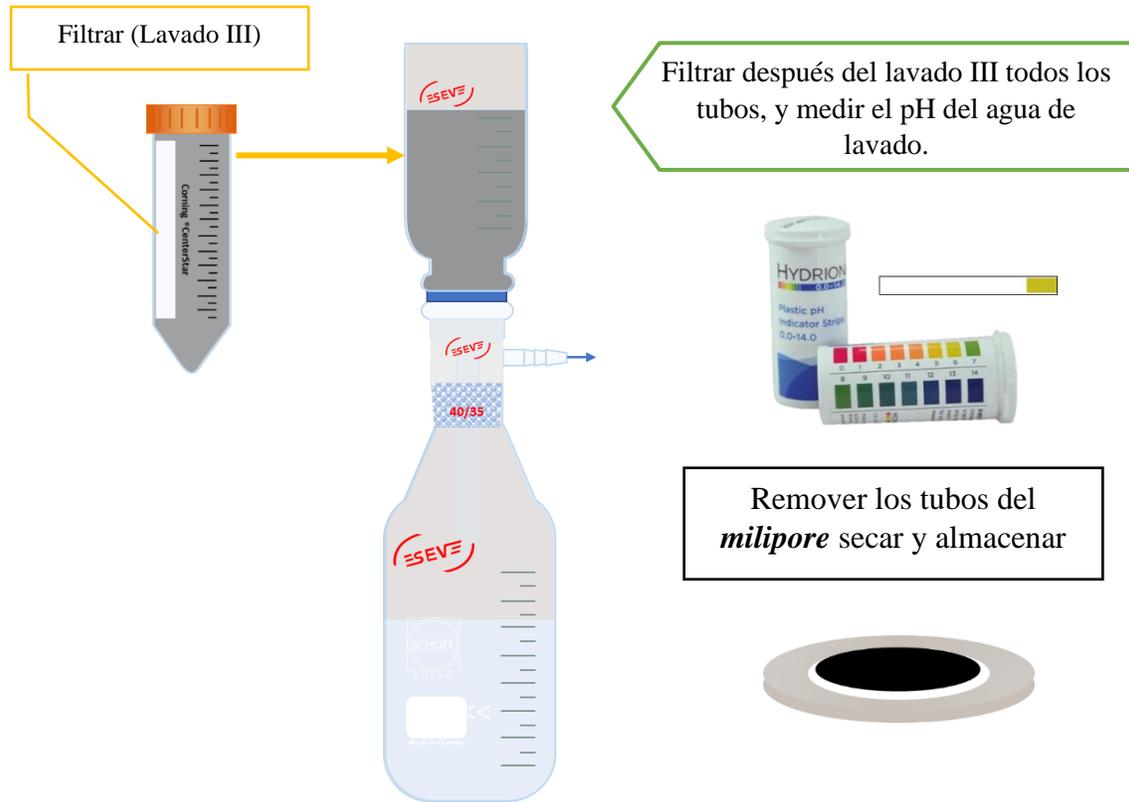


Esquema 4 Funcionalización de Ntc: Tercer tratamiento $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$



Esquema 5 Neutralización de Ntc





3.2.2 Determinación de contenido de ácidos fenólicos totales (AFT)

El contenido de ácidos fenólicos totales en el extracto HB, será determinado por el método Folín-Ciocalteu descrito por Singleton y Rossi en 1965³³. Se agregan 0.5mL de cada extracto a 2.5mL de reactivo Folín-Ciocalteu (0.2mol/L) reaccionando por 4 min, y se adicionan 2mL de solución de Na₂CO₃ saturada (75g/L) a la mezcla. Se mide la absorbancia de cada experimento a 760 nm en espectrofotómetro UV-VIS después de una incubación a temperatura ambiente de 2 h., los resultados son expresados en miligramos equivalentes de ácido gálico por peso de material seco (mg EAG/g)³⁴.

Curva de concentración de Ácido Gálico

Se prepara una solución concentrada de ácido gálico (100mg/L), de la cual se obtienen disoluciones diluidas en concentraciones crecientes que se muestra en la Tabla 3-1

Tabla 3-1 Tabla curva de concentraciones de ácido gálico

Solución Patrón de Ácido Gálico (mL)	Concentración (mg/L) de Ácido Gálico									
	0	2	4	6	8	10	12	14	16	
	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1	1.2	1.4	1.6	

Aforo a 10 mL con agua destilada

Medir la absorbancia a 760 nm de cada dilución y construir la curva, obteniendo así la recta de calibrado y su ecuación.

3.2.3 Diseño de experimentos de ácidos fenólicos totales

Se realiza un diseño de experimentos factorial 2^3 para determinar la concentración y temperatura a la cual se obtiene la mayor concentración de ácidos fenólicos en el extracto HB. En las Tabla 3-2 y Tabla 3-3 se muestran los factores y niveles contemplados y la distribución de mediciones a realizar.

Tabla 3-2 Factores y niveles de diseño de experimentos 2^3

Factor 1		Factor 2	
Temperatura (°C)	Nivel 1: 25°C	Concentración de Hb (%peso)	Nivel 1: 1%
	Nivel 2: 50°C		Nivel 2: 2%
	Nivel 3: 100°C		Nivel 3: 3%

Tabla 3-3 Distribución de experimentos

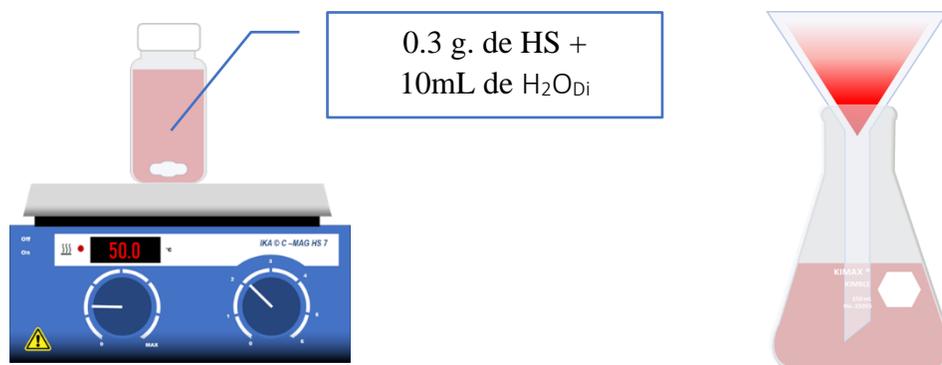
BLOQUE 1		BLOQUE 2		BLOQUE 3	
Exp.	Código	Exp.	Código	Exp.	Código
2	Hb1%.T50°-r1	20	Hb1%.T50°-r2	11	Hb1%.T50°-r3
5	Hb2%.T50°-r1	23	Hb2%.T50°-r2	14	Hb2%.T50°-r3
7	Hb3%.T25°-r1	25	Hb3%.T25°-r2	16	Hb3%.T25°-r3
8	Hb3%.T50°-r1	26	Hb3%.T50°-r2	17	Hb3%.T50°-r3
1	Hb1%.T25°-r1	19	Hb1%.T25°-r2	10	Hb1%.T25°-r3
9	Hb3%.T100°-r1	27	Hb3%.T100°-r2	18	Hb3%.T100°-r3
4	Hb2%.T25°-r1	22	Hb2%.T25°-r2	13	Hb2%.T25°-r3
3	Hb1%.T100°-r1	21	Hb1%.T100°-r2	12	Hb1%.T100°-r3
6	Hb2%.T100°-r1	24	Hb2%.T100°-r2	15	Hb2%.T100°-r3

3.2.4 Biosíntesis de nanopartículas de Er e Yb (método asistido por microondas) sobre Ntc

3.2.4.1 *Preparación del extracto de Hibiscus Sabdariffa*

Se llevó a secado la HS para eliminar la humedad, posteriormente se trituró la flor seca para incrementar el área de contacto, se colocaron 0.3 gramos en 10 mL de H₂O_{Di} a temperatura 50°C durante 2 horas obteniendo una infusión (HBi) que se filtró con papel Whatman para la eliminación de sólidos y se refrigeró para su disposición ¹⁶.

Esquema 6 Preparación de extracto de Hibiscus Sabdariffa



La mezcla se agita durante 2 horas a 50°C, se filtra para disponer del filtrado como agente reductor.

3.2.4.2 Biosíntesis por microondas

El proceso de biosíntesis de las partículas colocando en un matraz bola de 250 mL 0.05g de Nanotubos de Carbono (Ntc) y 10 mL de H₂O_{Di}, se lleva a agitación ultrasónica durante 30 min con el fin de dispersar los Ntc en agua, por otra parte, en un frasco de vidrio se disuelve la sal precursora en 5mL de H₂O_{Di} por 10 min con agitación magnética, obteniendo el peso de la misma por la Ecuación 1³².

Ecuación 1

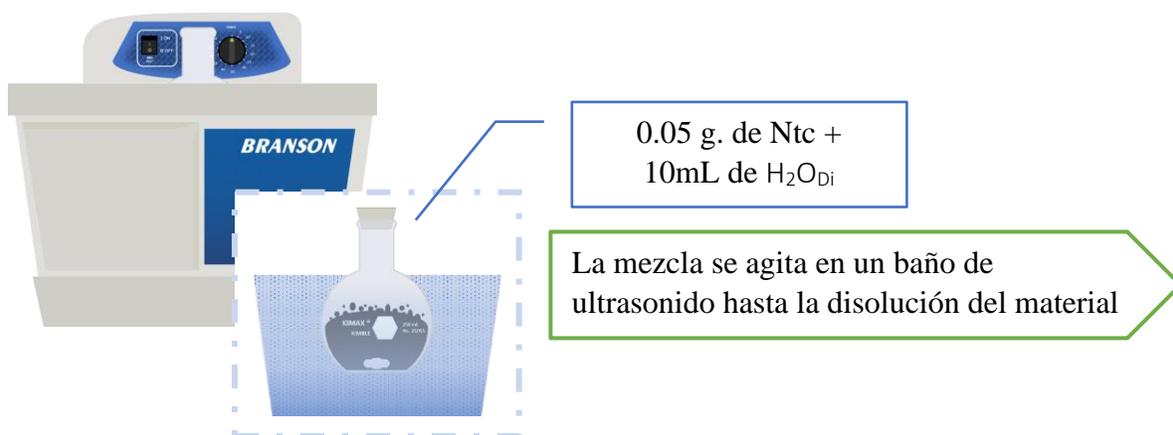
$$m_{Sal P.} = (m_{Ntc}) * \left(\frac{\% metal}{100} \right) * \left(\frac{PM_{sal}}{PM_{metal en sal}} \right) * \left(\frac{1}{P} \right)$$

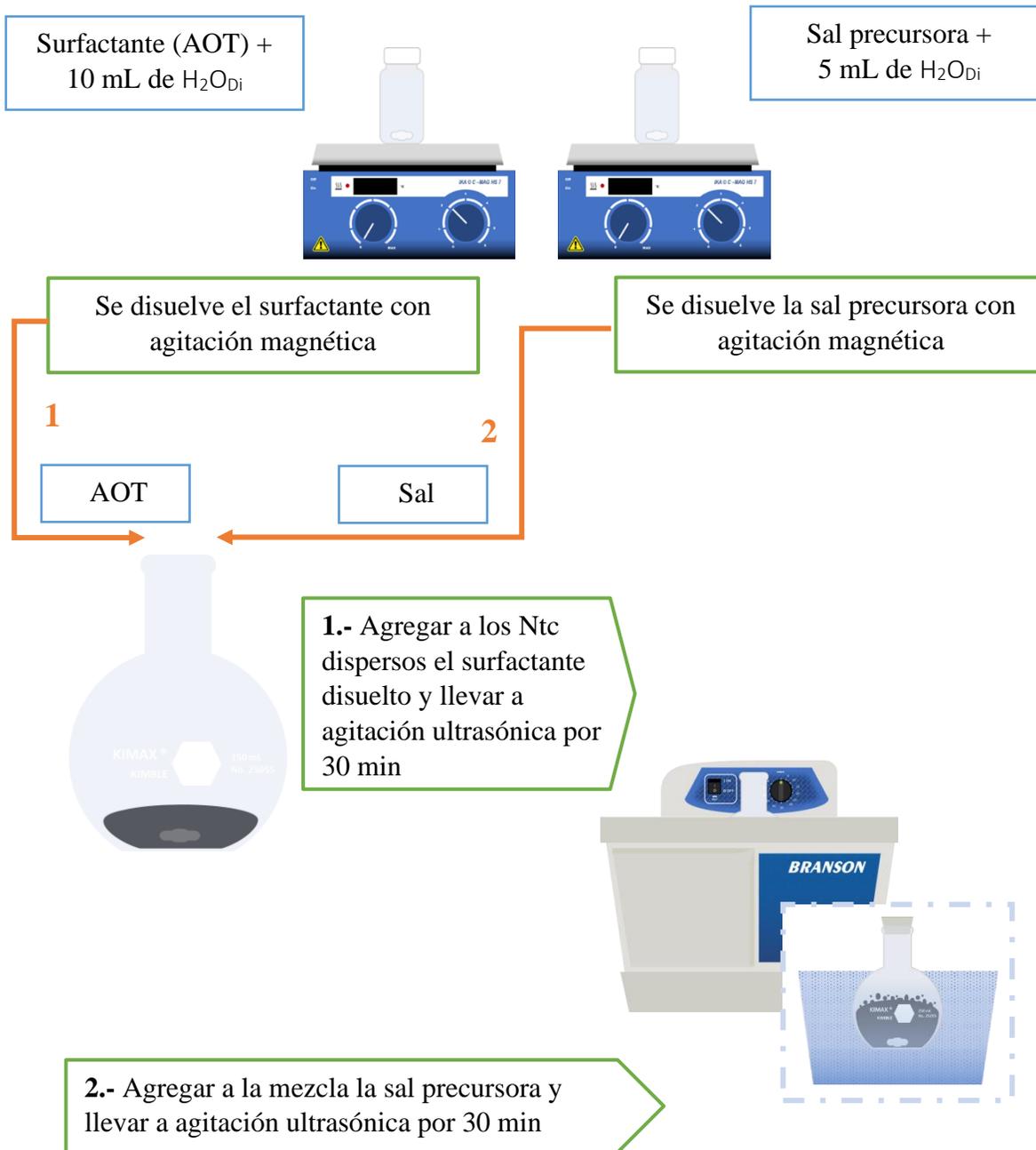
Donde:

- **$m_{Sal P.}$** : masa de la sal precursora
- **m_{Ntc}** : masa exacta de Ntc
- **% metal**: % de metal deseado a depositar
- **PM_{sal}** : peso molecular de la sal
- **$PM_{metal en sal}$** : peso molecular del metal en la sal
- **P** : pureza de la sal

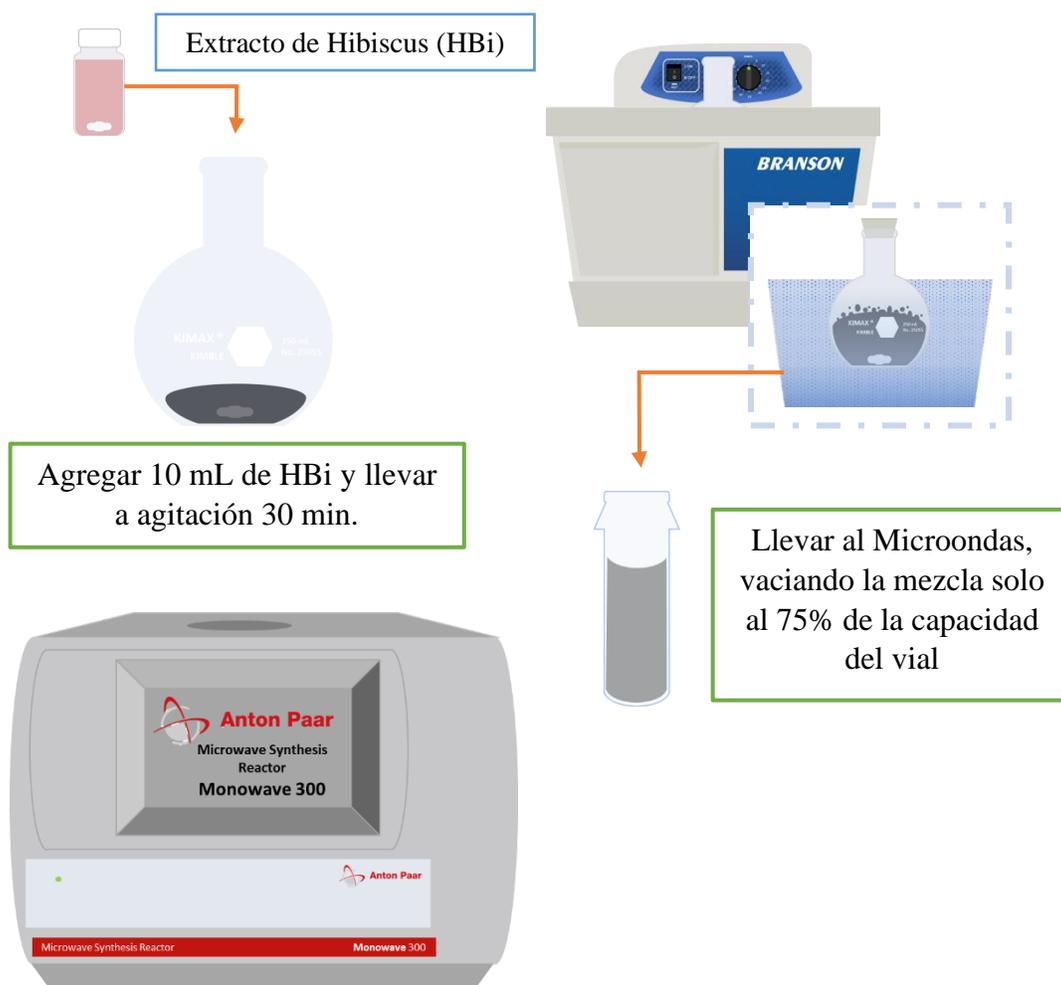
Se prepara el surfactante que se añadirá en el proceso de síntesis disolviendo 0.75g de AOT en 10 mL de H₂O_{Di} para cada muestra. En el siguiente esquema se muestra la dinámica de mezcla:

Esquema 7 Síntesis de partículas por microondas





Se agregan 10 mL. del agente reductor HBi y se lleva a agitación ultrasónica durante 30 min, terminado este tiempo se vacía al vial llenándolo a un 75% de su capacidad y se introduce al reactor de microondas con temperatura de 80°C, durante 5 minutos a aproximadamente 200W de potencia.



Terminado el proceso de síntesis, se filtra por microfiltración y se seca el material para su caracterización.

3.3 Caracterización

3.3.1 Espectroscopía Raman

Para las pruebas de Raman se utilizó un equipo LabRAM HR Evolution, caracterización realizada en Cinvestav Querétaro.



Ilustración 1 Equipo híbrido Raman-PL LabRAM HR Evolution

3.3.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Mediante un microscopio de transmisión JEM -2200F5 de alta resolución (0.19, 0.23 nm) con escaneo EDS se determinará tanto el tamaño como la distribución de las nanopartículas adheridas al nanotubo de carbono; las pruebas fueron proporcionadas por CIMAV Chihuahua.



Ilustración 2 Microscopio electrónico de transmisión JEM -2200F5 de alta resolución

3.3.3 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos x permite determinar los componentes cristalinos, la dispersión de los rayos característica de cada material aportará información acerca de la calidad del material y la eficiencia del proceso, se determinaron en un difractómetro RIGAKU Dmax2100 equipado con goniómetro vertical con generación de radiación de cobre ($K\alpha_1=1.5406\text{\AA}$) proporcionado por Cinvestav Querétaro.



Ilustración 3 Difractómetro RIGAKU Dmax2100

3.3.4 Espectroscopía fotoluminiscente (SL)

Las técnicas de caracterización luminiscentes y de excitación permiten caracterizar materiales con propiedades ópticas que generan luminiscencia, y consiste en irradiar el material con una determinada longitud de onda excitando los electrones presentes, arrojando como respuesta la energía emitida por el ion cuando regresa a su estado fundamental. Las pruebas fueron hechas en el equipo híbrido LabRAM HR Evolution con 3 lasers de diferentes longitudes en el infrarrojo y en el ultravioleta (Ilustración 1).

CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización de Nanotubos de carbono multicapa

4.1.1 Espectroscopía Raman

En la Figura 4-1 se muestra la caracterización de los nanotubos por medio de espectroscopía Raman, en donde se pueden visualizar 3 bandas características de los materiales carbonados, hacia los 1347cm^{-1} la banda D correspondiente al grado de desorden de la estructura, en 1574 cm^{-1} la banda G que corresponde a la grafitación de los nanotubos y 2686 cm^{-1} la banda G' correspondiente al segundo orden del pico G, gracias a la relación de intensidades $I_D/I_G = 0.340$ se confirman nanotubos de paredes múltiples, con alta cristalinidad y baja densidad de defectos^{35,36}.

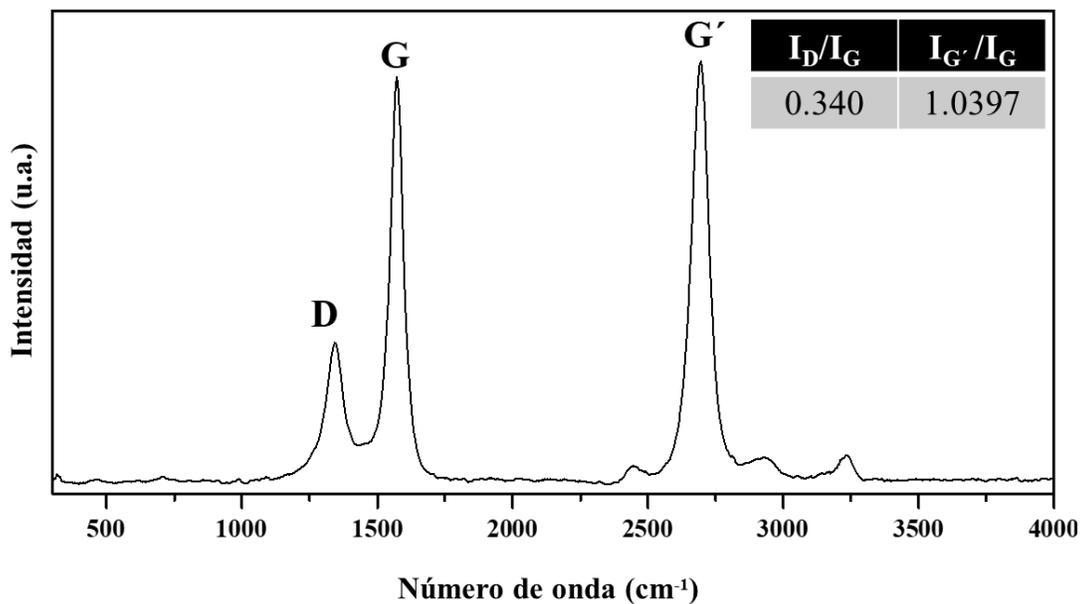


Figura 4-1 Espectro Raman de Nanotubos de Carbono multicapa (Ntc)

4.1.2 Microscopía electrónica de Transmisión (TEM)

La caracterización por microscopía (Figura 4-2) exhibe nanotubos de carbono multicapa de entre 60 a 90 capas, con diámetros internos y externos promedios de 6 a 10 nm y de 60 a 75

nm respectivamente y longitudes de hasta 1μ ; su estructura cristalina y funcionalización los convierten en una plantilla cristalina efectiva para el depósito de nanopartículas.

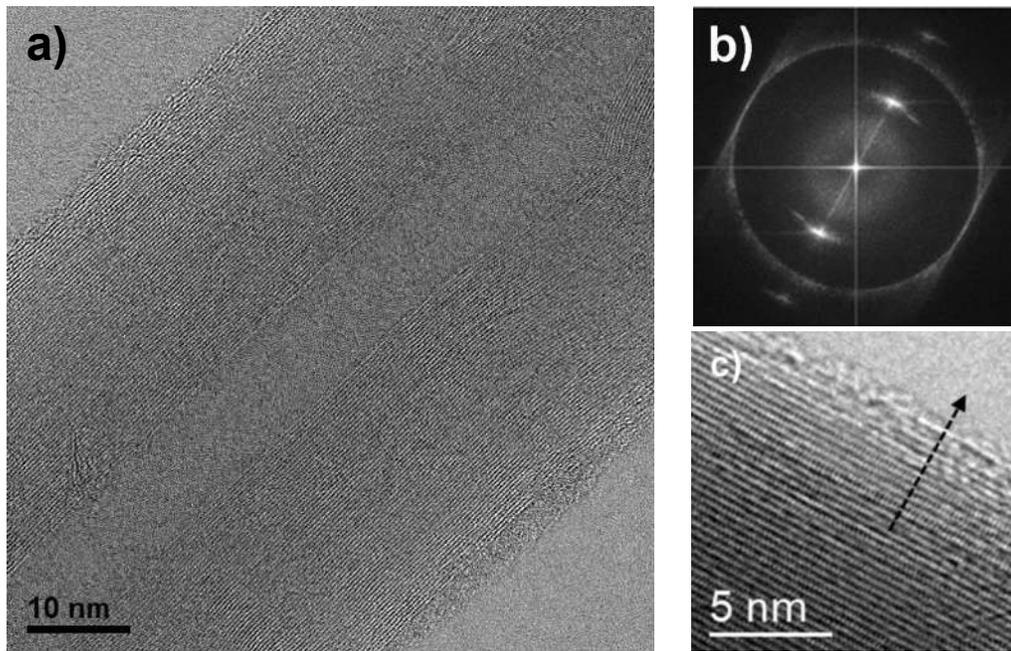


Figura 4-2 TEM de nanotubos de carbono multi capa

Se analizaron por TEM Ntc-Er 5% $[\text{NaBH}_4]$ y Ntc-Yb 5% $[\text{NaBH}_4]$ para comparar su comportamiento sobre los nanotubos. En la Figura 4-3a y b se observa el depósito homogéneo de las partículas de erbio perfectamente dispersas a lo largo de la estructura tubular, obteniendo tamaños promedio de partícula de 1.72 ± 0.1 nm.

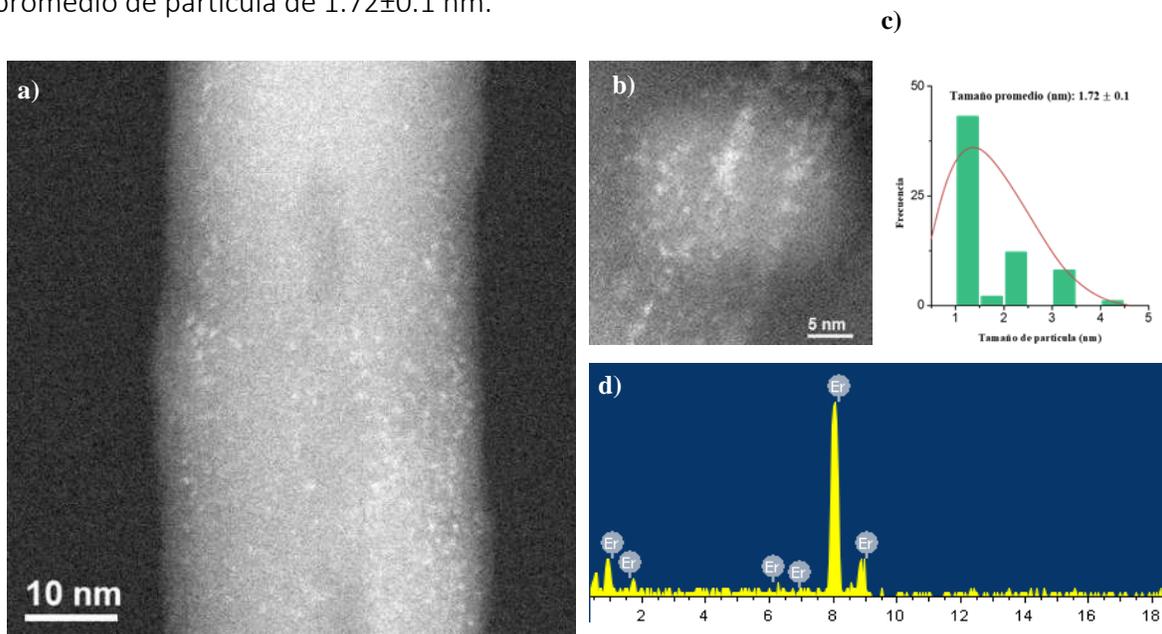


Figura 4-3 Ntc Er 5% $[\text{NaBH}_4]$

Para el sistema Ntc-Yb 5%_[NaBH₄] en la Figura 4-4a y b se visualizan las partículas aglomeradas formando un recubrimiento sobre el tubo lo cual puede significar que durante el proceso de microondas los iones metálicos presentes en la solución son atraídos por los grupos funcionales que actúan como centros de nucleación donde es llevado a cabo el proceso de reducción vinculando las partículas por enlace covalente a la superficie del nanotubo de carbono

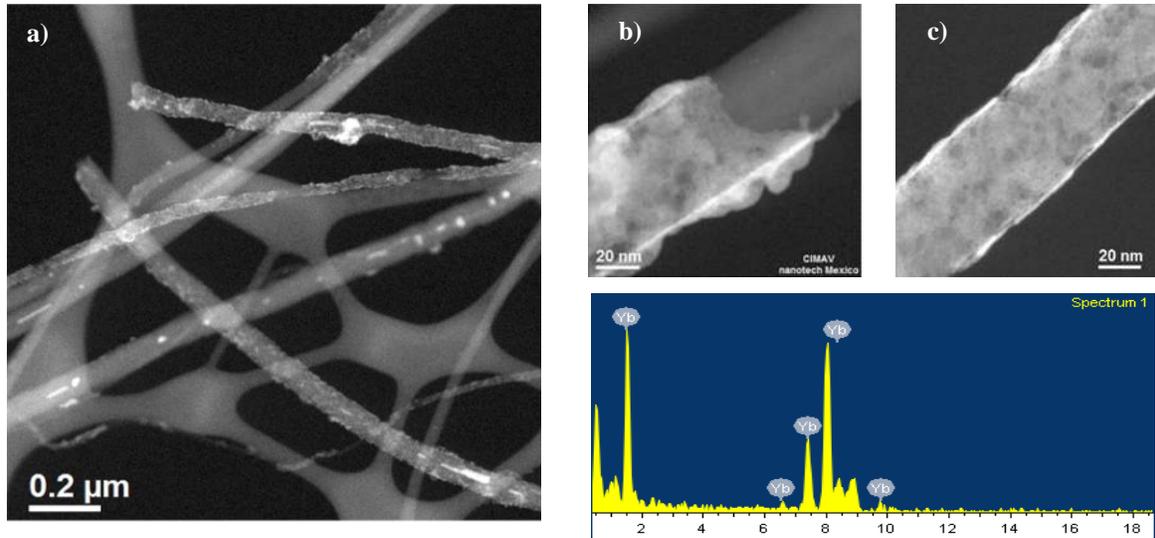


Figura 4-4 Ntc Yb 5% [NaBH₄]

En la Figura 4-5a y b se presenta el sistema Ntc-Er5%/Yb15%_[NaBH₄] que resulta en una combinación de ambos comportamientos formando recubrimientos parciales de iterbio sobre el nanotubo y partículas depositadas de manera dispersa alrededor y dentro de las aglomeraciones de iterbio.

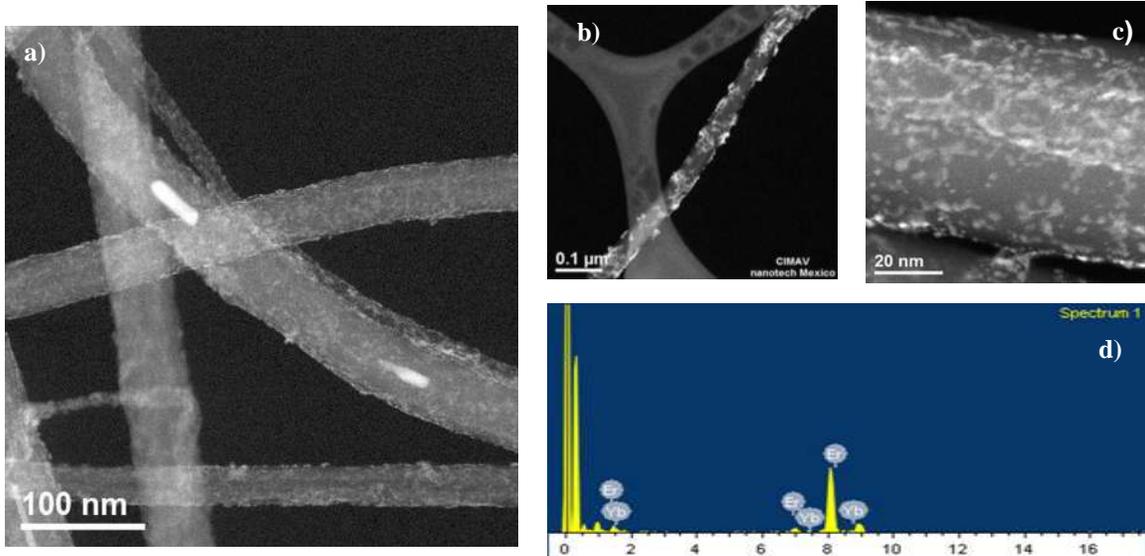


Figura 4-5 Ntc-Er5%/Yb15%[NaBH₄]

4.1.3 Espectrofotometría Fotoluminiscente (PL)

En la Figura 4-6 se presentan los espectros fotoluminiscentes de los sistemas obtenidos de Erblio e Iterbio, excitando con un láser color azul en 488nm exhibiendo bandas de luminiscencia hacia los 523 a 528 nm en el color verde, así como de 563 a 570 nm, además el sistema Ntc-Er5%/ Yb15% [NaBH₄] muestra señales más intensas lo que puede significar una mayor estabilidad en el compuesto. En Figura 4-6b las transiciones electrónicas indican un proceso de downconversion.

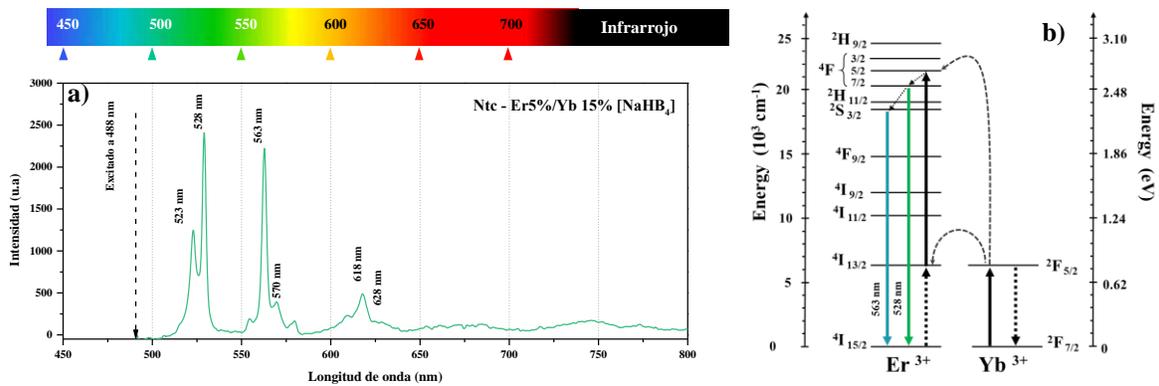


Figura 4-6 Luminiscencia de Ntc-Er5%/ Yb15% [NaBH₄]

Se puede observar en el sistema Ntc-Er5%/ Yb15% $_{[NaBH_4]}$ un considerable incremento en la intensidad de las señales de emisión siendo más intensas en 528nm y 563nm correspondientes a las transiciones $^4F_{5/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ y $^2S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ respectivamente. Lo que indica que se obtiene mayor respuesta luminiscente con menor concentración de Erblio en el nanocompuesto^{7,37-43}.

4.2 Determinación de Ácidos Fenólicos en Extracto de Jamaica.

Se construye una curva de concentración de ácido gálico, en la Figura 4-7 se muestran las absorbancias a 760 nm resultantes de la tabla de concentraciones (Tabla 4-1)

Tabla 4-1 Absorbancias a 760 nm de acuerdo con la concentración de ácidos fenólicos presentes

	Concentración (mg/L) de Ácido Gálico					
	5	10	15	20	30	40
Absorbancia	0.091	0.268	0.514	0.782	1.256	1.773

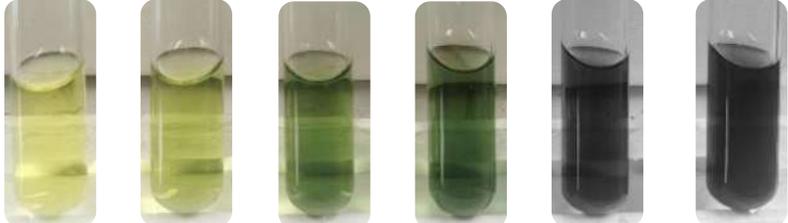
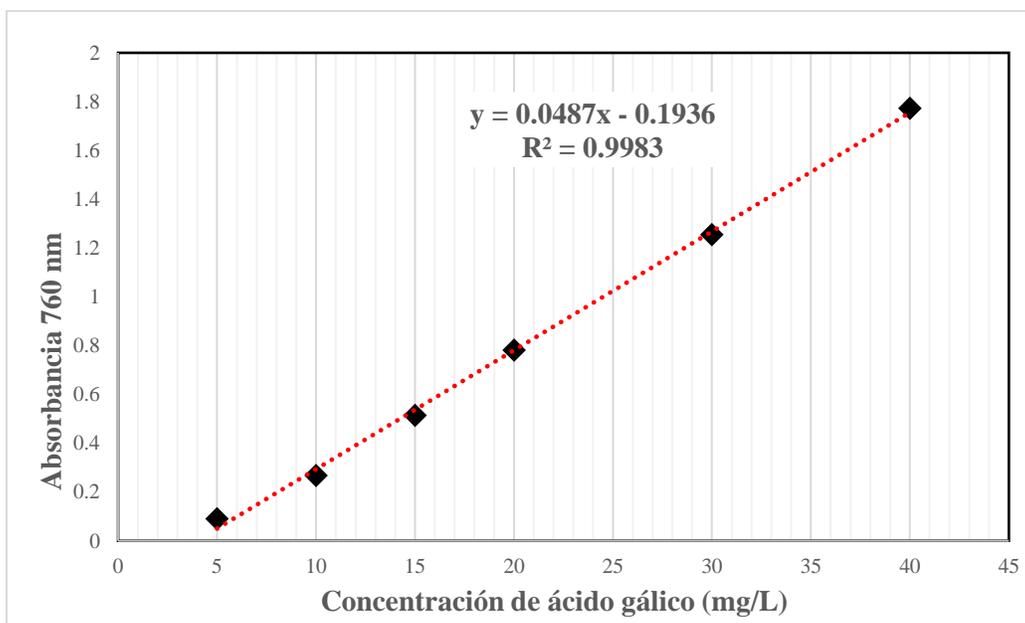



Figura 4-7 Curva de concentración de ácido gálico

En la Figura 4-8 se presentan los gráficos de efectos principales, en donde es posible visualizar que el factor con mayor efecto en la concentración de ácidos fenólicos en el extracto es la concentración de cáliz seco de Jamaica. En el caso de factor temperatura se presenta un cambio notorio de 25 a 50 °C, sin embargo, al duplicar a 100°C el cambio no es significativo

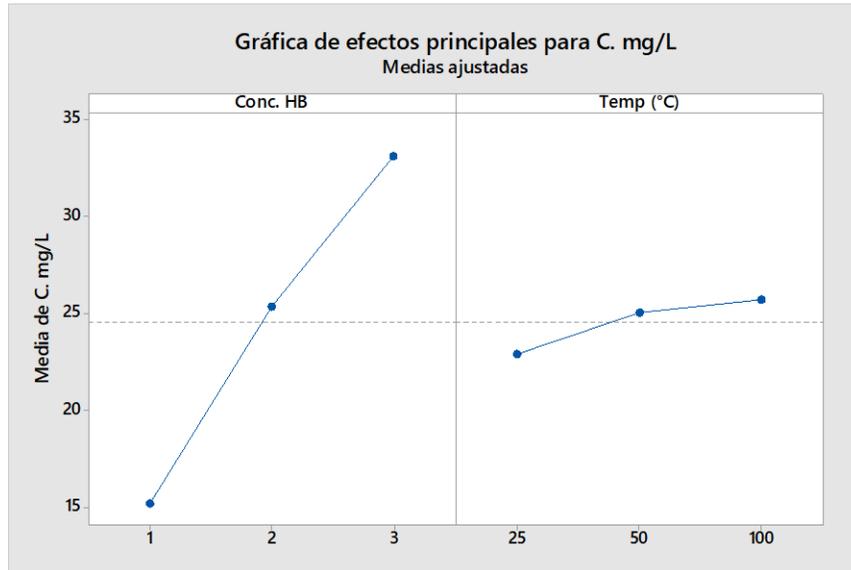


Figura 4-8 Efectos principales para la concentración de ácidos fenólicos

En la Figura 4-9 las interacciones entre efectos indican que las mayores concentraciones de ácidos fenólicos son obtenidas en los extractos al 3% de Hb y a temperatura de 50°C; por lo tanto, serán los parámetros del extracto utilizado en la síntesis de partículas

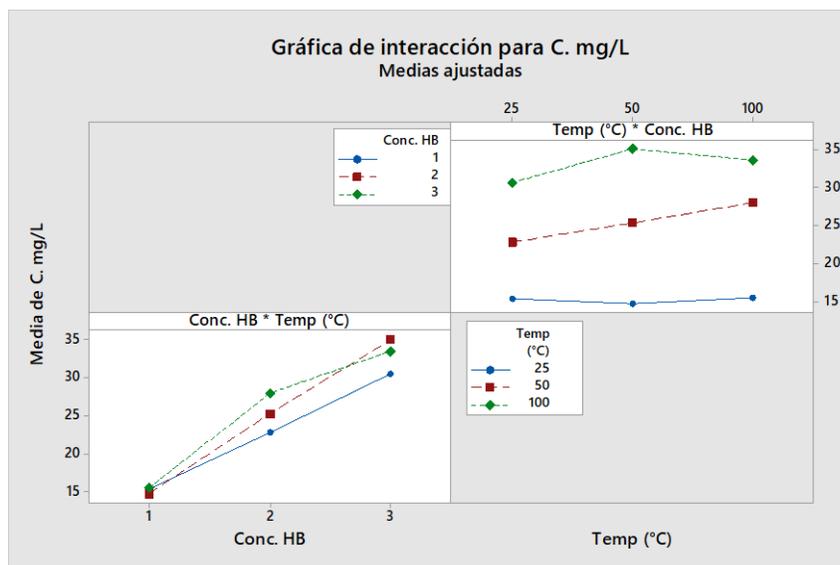


Figura 4-9 Interacción de factores en la concentración de ácidos fenólicos en el extracto de Jamaica

4.3 Caracterización de Ntc / Er-Yb

4.3.1 Espectroscopía Raman de Ntc/ Er-Yb

Se prepararon las mezclas indicadas en la Tabla 4-2

Tabla 4-2 Concentraciones de metales en las mezclas

Mezcla	Erbio (% peso)	Iterbio (% peso)	Agente reductor
Ntc-Er20% [NaBH ₄]	20	0	Borohidruro de Sodio
Ntc-Er20% [Hb]	20	0	Extracto de Hibiscus
Ntc-Yb20% [NaBH ₄]	0	20	Borohidruro de Sodio
Ntc-Yb20% [Hb]	0	20	Extracto de Hibiscus
Ntc-Er5/Yb15 [NaBH ₄]	5	15	Borohidruro de Sodio
Ntc-Er5/Yb15 [Hb]	5	15	Extracto de Hibiscus
Ntc Er15/Yb5 [NaBH ₄]	15	5	Borohidruro de Sodio
Ntc Er15/Yb5 [Hb]	15	5	Extracto de Hibiscus

Para el depósito de Erblio al 20% con ambos agentes reductores se pueden observar señales típicas de la presencia del Erblio en la muestra entre los 200 a 1000 cm⁻¹ en Figura 4-10c se hace una comparación con espectros tanto de Er₂O₃ como de ErF₃ siendo este último el compuesto depositado.

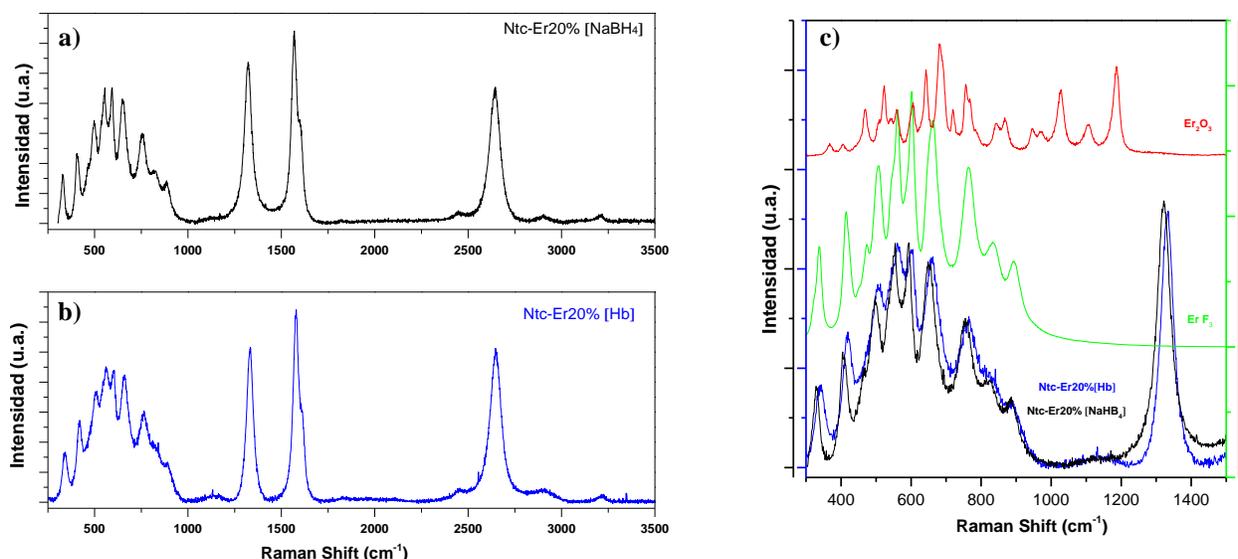


Figura 4-10 Espectro Raman de Ntc-Er20%

Analizando el depósito de Iterbio en la Figura 4-11 es común no percibir las señales del Iterbio en espectroscopía Raman cuando se tiene un componente con mayores concentraciones, en Figura 4-11c se hace una comparación con los compuestos puros.

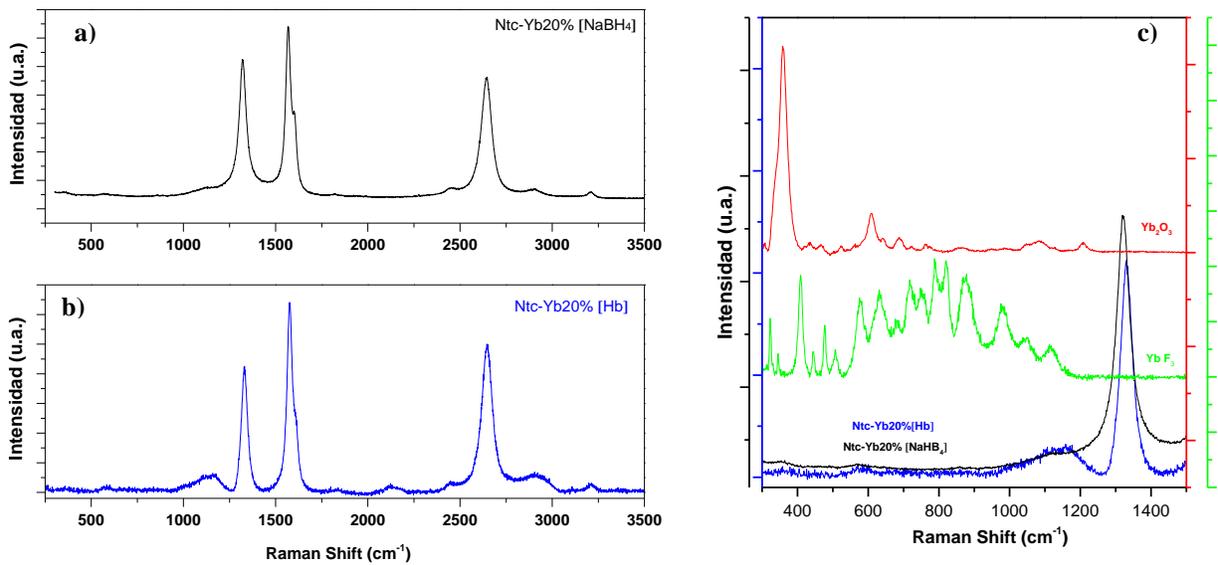


Figura 4-11 Espectro Raman de Ntc-Yb20%

En la Figura 4-12 a y b se muestran los espectros Raman del depósito de erbio sobre los tubos de carbono a Er5%-Yb15% en donde se percibe una mayor intensidad en las señales entre 300 y 1000 cm^{-1} lo que puede indicar mayor desprendimiento de energía al agregar una proporción de iterbio en comparación con Ntc- Er20%. El conjunto de picos es típico del ErF_3 correspondiente a la sal precursora, por lo que no se llevó a cabo un proceso de reducción si no de adhesión a los tubos de carbono⁴⁴.

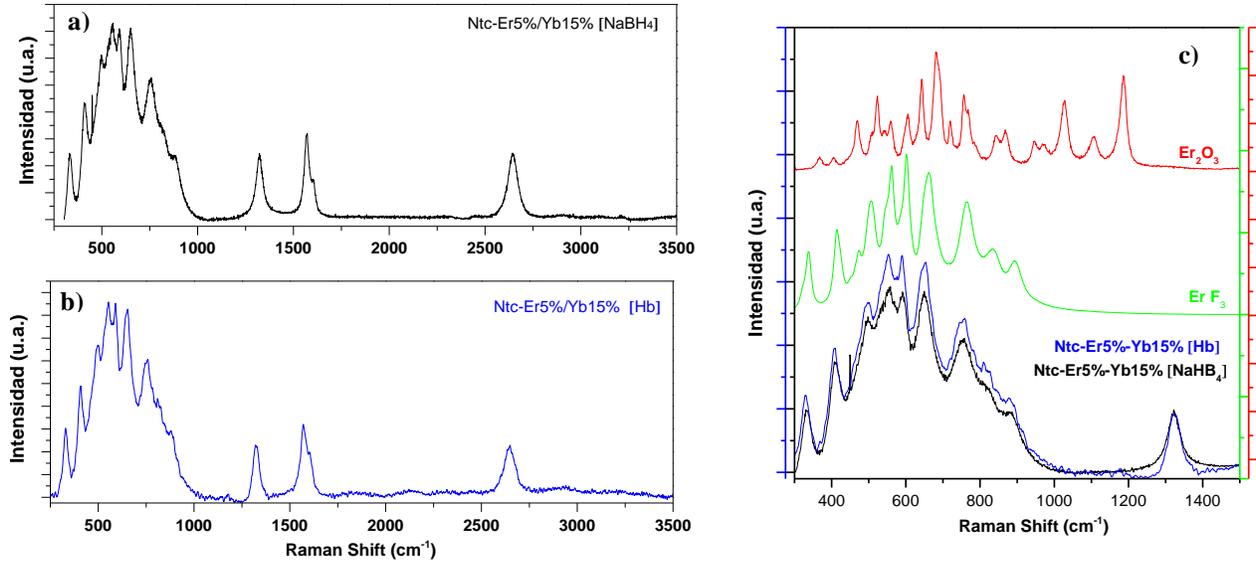


Figura 4-12 Espectro Raman de Ntc- Er5%-Yb15%

En Figura 4-13a y b solo se presentan las señales correspondientes a los Ntc, Figura 4-13 c se puede observar más claramente que no se exhiben picos en el rango de 200 a 1000 cm^{-1} lo que es indicativo de que no se adhirió material a las paredes de los tubos de carbono^{10,37,44}.

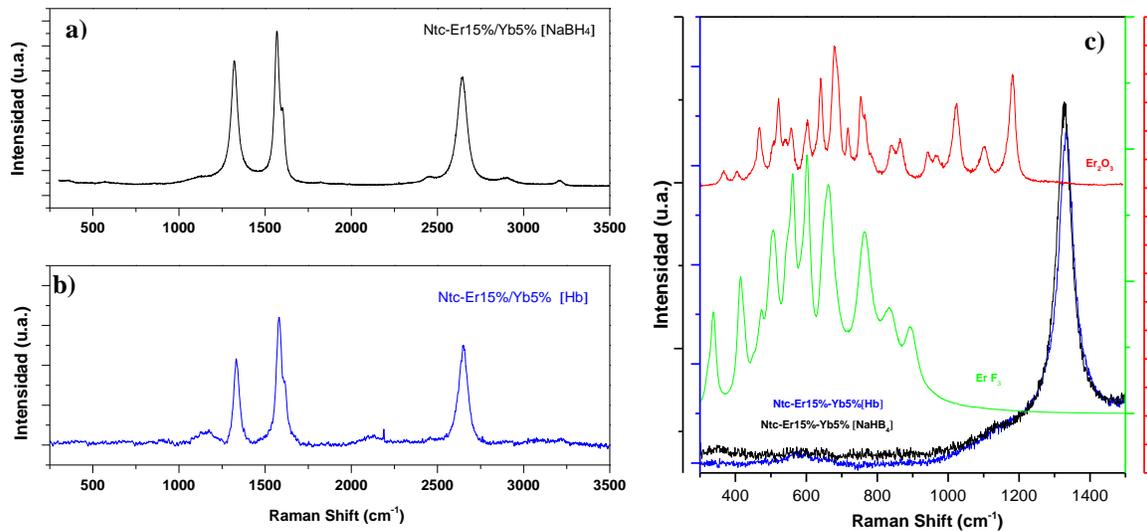


Figura 4-13 Espectro Raman de Ntc- Er15%-Yb5%

4.3.2 *Microscopía de Transmisión de Ntc/Er-Yb*

En la Figura 4-14 se muestran partículas de erbio con tamaños de entre 30 y 60nm y morfología irregular, a su vez se observa una buena dispersión sobre el nanotubo de carbono, en la Figura 4-14d aparece la señal del flúor por lo que se reafirman los datos obtenidos en Raman en donde el compuesto ErF_3 se mantiene formado pero adherido al nanotubo.

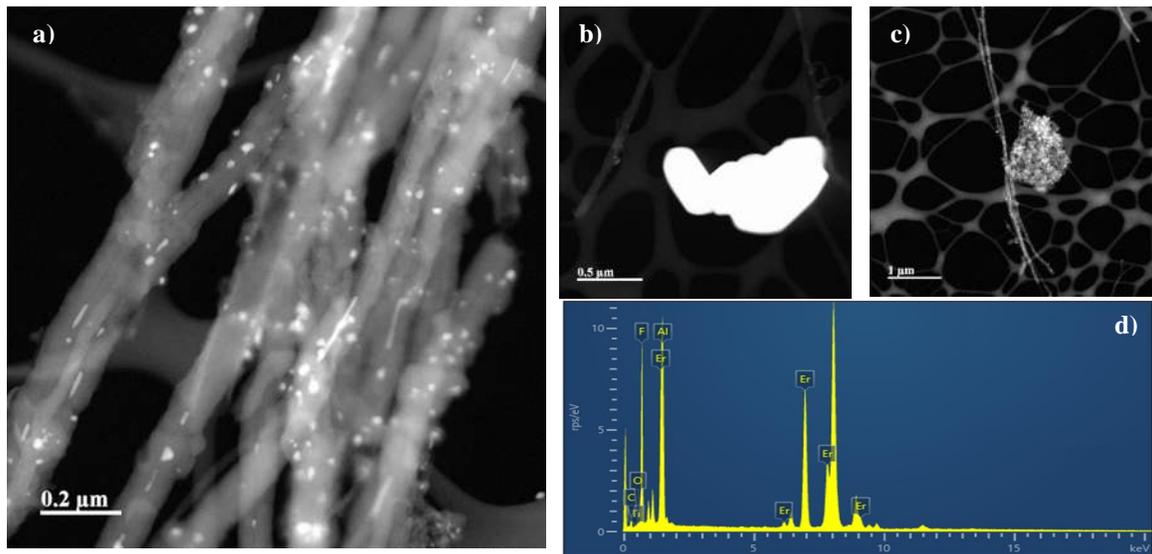


Figura 4-14 TEM de Ntc-Er20% [Hb]

En Figura 4-15a se muestra el comportamiento de las partículas de iterbio sobre los nanotubos de carbono, el cual tiende a formar acumulaciones sobre la superficie de la nanoestructura carbonada, en Figura 4-15b se exhibe una aglomeración de fluoruro de iterbio de aproximadamente 4μm.

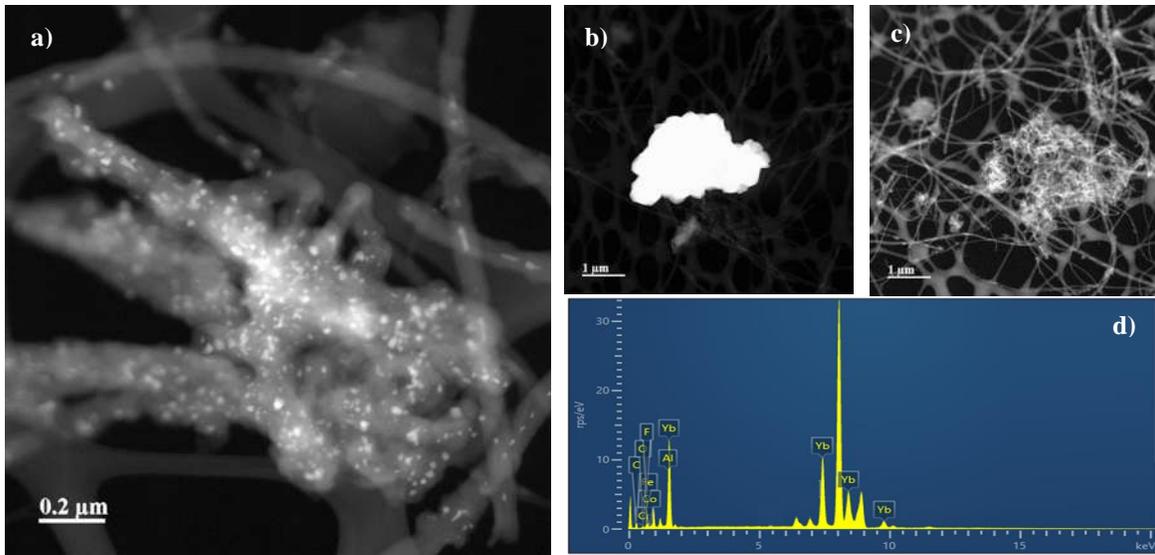


Figura 4-15 TEM de Ntc-Yb20% [Hb]

Para el caso de Ntc-Er15%/Yb5%_[Hb] (

Figura 4-16) se observó muy poca adhesión de Iterbio, y casi nula presencia de erbio en sobre los nanotubos de carbono, se presentan grandes aglomeraciones de ambos materiales a distancias grandes por lo que es posible que no se exhiba luminiscencia para estas concentraciones.

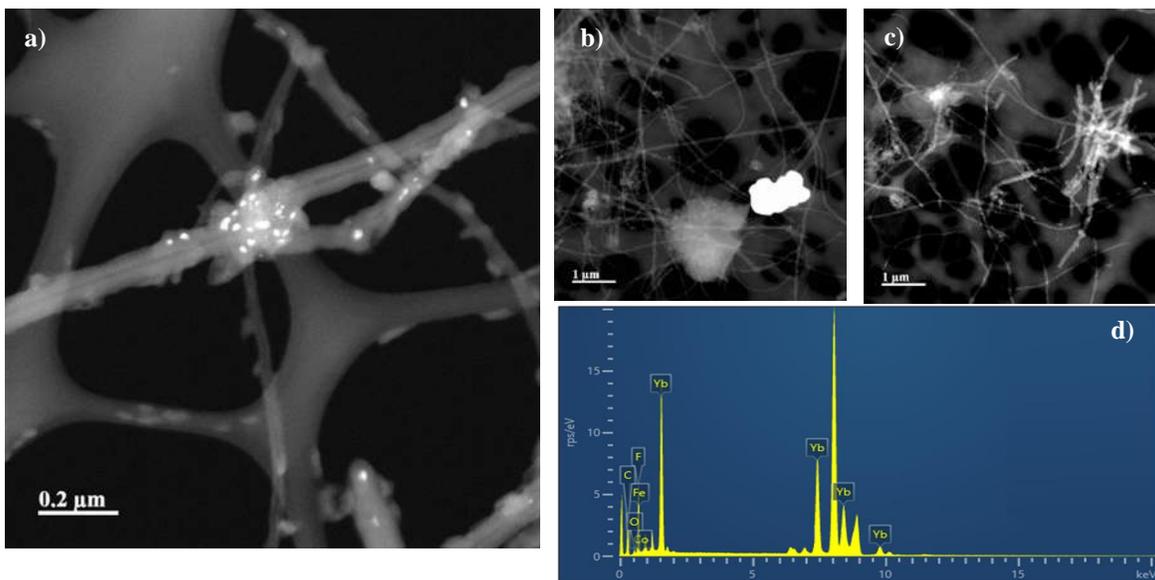


Figura 4-16 TEM de Ntc-Er15%/ Yb5% [Hb]

La mezcla Ntc- Er5%/Yb15% [Hb] exhibe un comportamiento híbrido, se observan aglomeraciones de iterbio que forman un recubrimiento parcial del material carbonado y sobre el mismo, partículas de erbio que oscilan entre los 20 y 30 nm, lo que asegura la cercanía de ambos elementos luminiscentes.

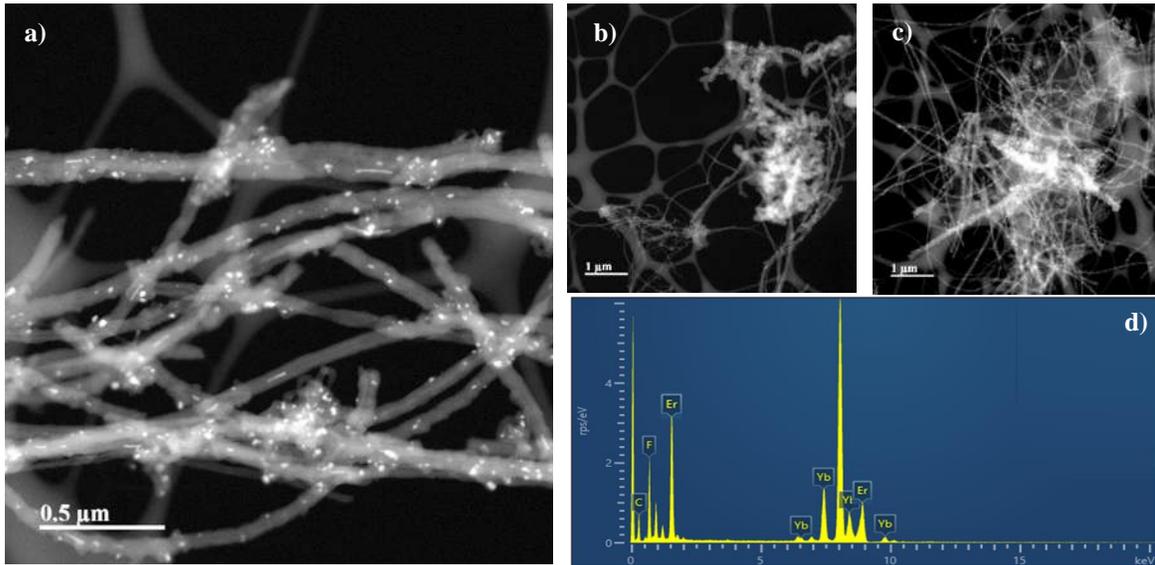


Figura 4-17TEM de Ntc-Er5%/ Yb15% [Hb]

4.3.3 Difracción de Rayos X de Ntc/ Er-Yb

La técnica de difracción de rayos X permite caracterizar los materiales sintetizados, pues aporta información muy importante acerca de los compuestos presentes y sus fases cristalinas, como el tipo de celda unitaria con el que es posible obtener el tamaño de cristal, también es utilizada en para evaluar procesos, al aplicar surfactantes o catalizadores DRX permite detectar estos compuestos indeseados o sintetizados por reacciones indeseadas o secundarias.

En la Figura 4-18b se muestra el difractograma comparativo entre los 2 agentes reductores utilizados, exhibiendo practicante las mismas señales en b y c se comparan a la ficha cristalográfica PDF 00-003-0401 para el material carbonado detectado como grafito y PDF 00-032-0361 identificado como Fluoruro de Erblio [ErF₃] cuyos principales picos se ubican en 27.947° y 31.038° en 2θ correspondientes a los planos (4 1 1) y (6 2 1) respectivamente.

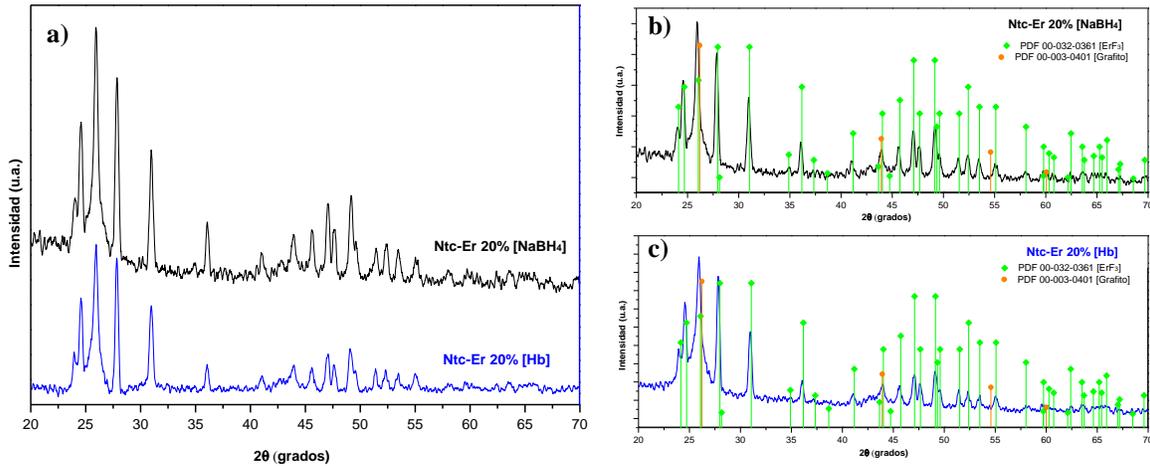


Figura 4-18 Difractograma de Ntc-Er20%

En la Figura 4-19 se muestran los difractogramas de las muestras impregnadas con iterbio, que empatan completamente a la carta cristalográfica 00-049-1805 correspondiente a Fluoruro de Iterbio [YbF_3], su pico de mayor intensidad se ubica en 27.941° en 2θ , así como 2 picos característicos en 31.718° y 36.288° , correspondientes a los planos (4 1 1), (5 2 1) y (6 1 2) respectivamente.

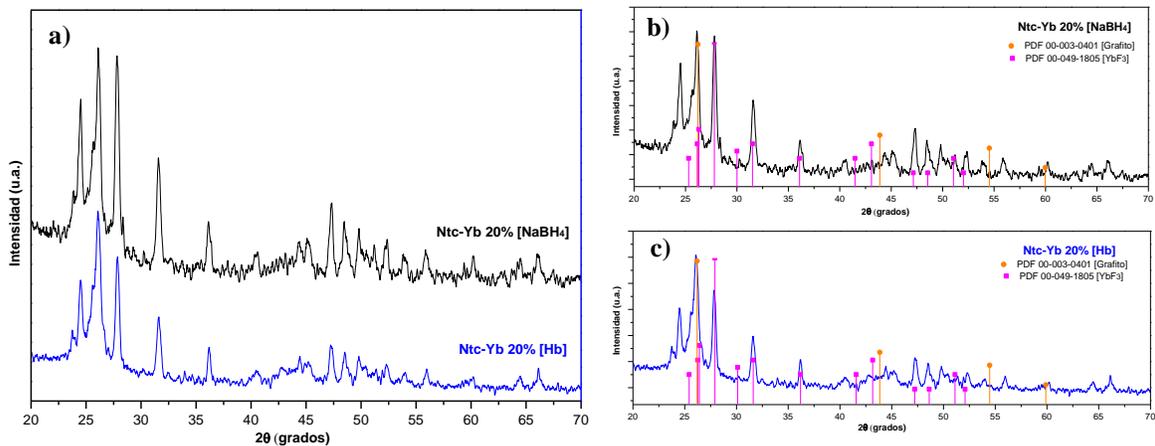


Figura 4-19 Difractograma de Ntc-Yb20%

Los difractogramas mostrados en Figura 4-20 Difractograma de Ntc-Er15%-Yb5% y Figura 4-20 muestran el comportamiento de las mezclas tanto de Ntc-Er 15%/Yb5% y Ntc Er5%/Yb15% las muestras, exhiben un comportamiento similar con ambos agentes reductores y no se produjo un proceso de reducción de la sal, sólo se consiguió adherir el material disperso sobre la nanoestructura carbonada^{38,39}.

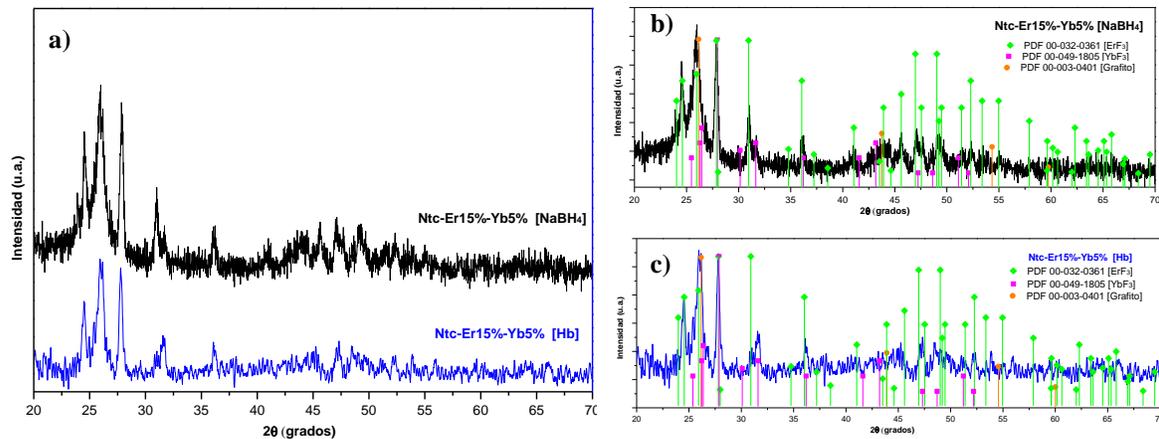


Figura 4-20 Difractograma de Ntc-Er15%-Yb5%

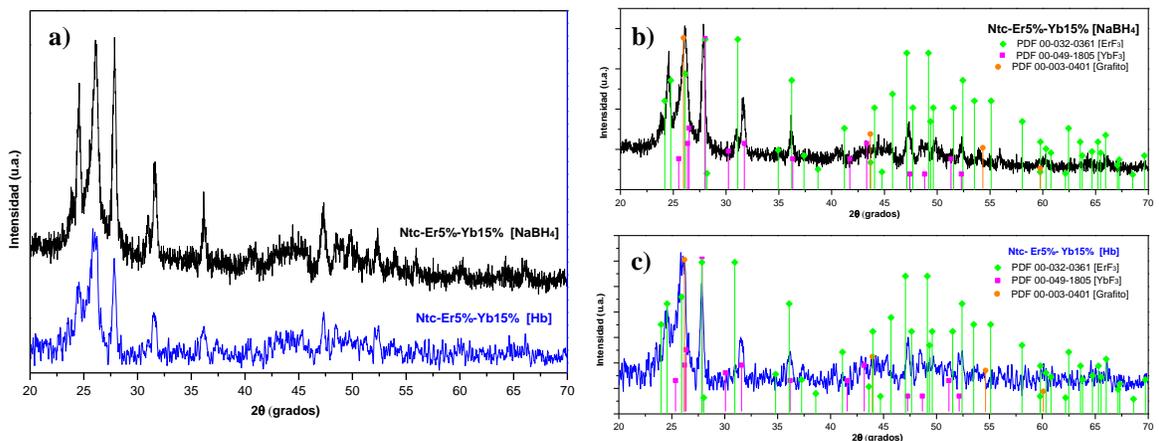


Figura 4-21 Difractograma de Ntc-Er5%-Yb15%

4.3.4 Espectrofotometría Fotoluminiscente (PL)

La mezcla Ntc- Er5%/Yb15% [Hb] fue la que mostró tener más cercanía entre las partículas de Erblio e iterbio por lo que se llevaron a pruebas de luminiscencia probando con un láser en el rango infrarrojo de 840 y 970 nm.

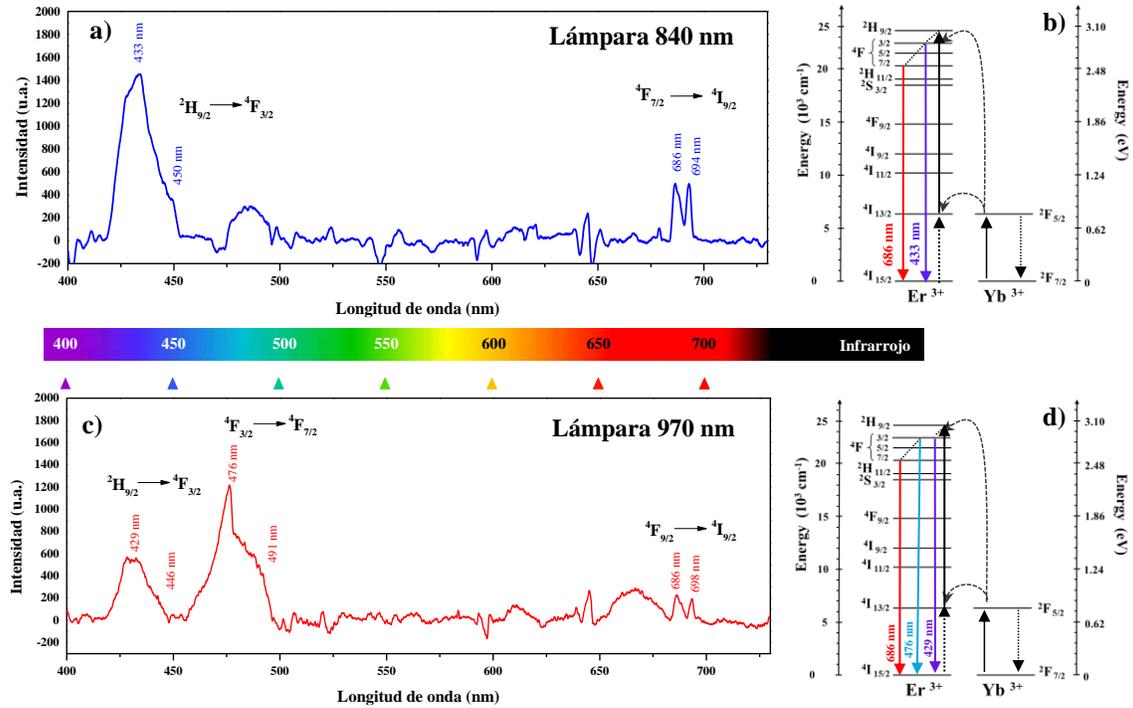


Figura 4-22 Espectros de luminiscencia de Ntc-Er5%/yb15% [Hb]

La presencia de luminiscencia es debida a la cercanía de los iones erbio e iterbio cuya interacción electrónica promueve la emisión de diferentes colores dependiendo de la longitud radiada, en el caso de Figura 4-22a y b se observan 2 transiciones claras hacia el color azul y rojo indicando el salto en ${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ y ${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ respectivamente, para Figura 4-22c y d se exhiben 3 señales hacia los colores violeta, azul y rojo indicando ${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$ ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ respectivamente produciendo *upconversion* en ambos casos de infrarrojo a espectro visible^{40-42,45}.

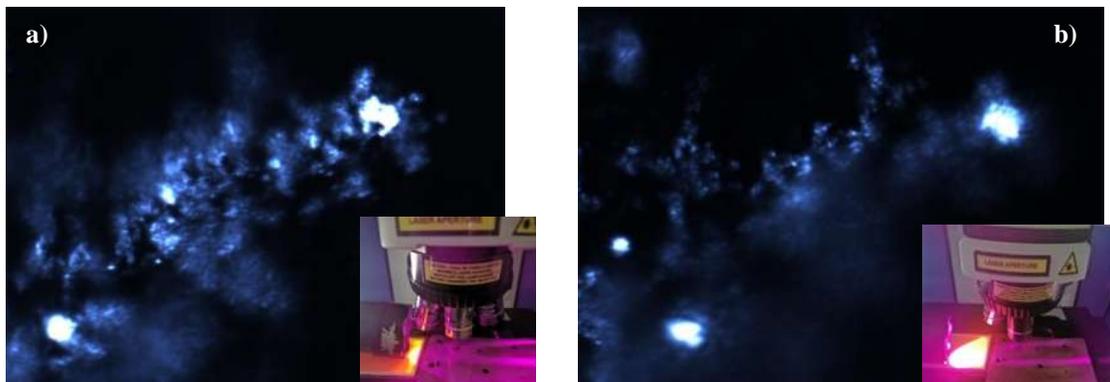


Figura 4-23 Vista 40 X de muestra Ntc-Er5%/Yb15%

En la Figura 4-23 se pueden observar a una ampliación 40x de un microscopio convencional como al radiar las partículas emiten en el espectro visible, mayormente en el color azul.

4.4 Experimentación con Nitratos

Se realizaron pruebas con los mismos elementos, pero cambiando la sal precursora. Cabe destacar que solo se sintetizó la mezcla con mejores resultados en la luminiscencia por lo que solo se presentan resultados de dicha mezcla correspondiente a Ntc Er5%/Yb15% [Hb].

Como método se utilizó el mismo de las anteriores mezclas cambiando únicamente la sal precursora a Nitratos de Erblio e Iterbio obteniendo lo siguiente:

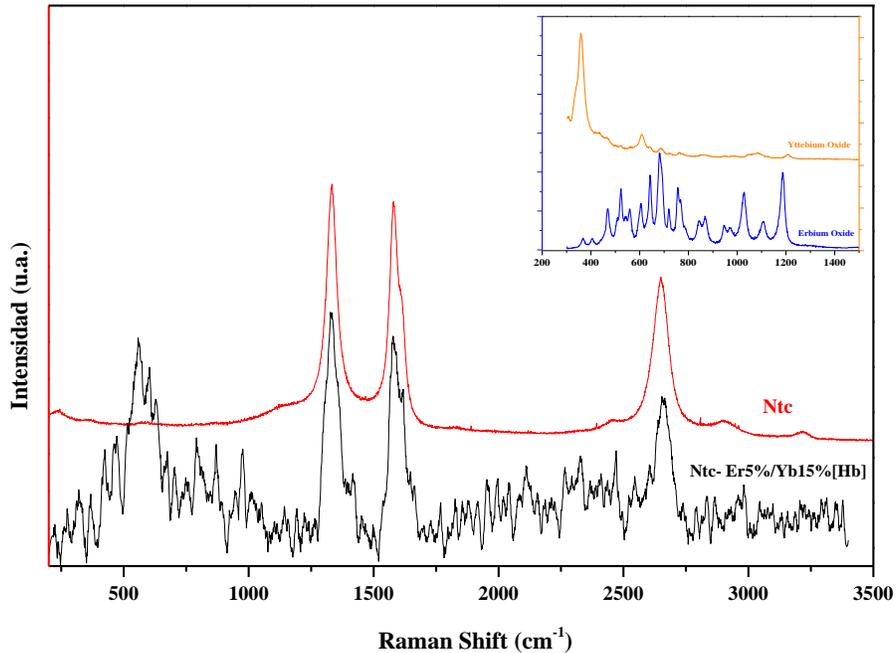


Figura 4-24 Espectro Raman de Ntc-Er5%/Yb15% [Hb] a partir de nitratos

En Figura 4-24 se pueden visualizar las señales típicas del oxido de erbio de 400 a 1200 cm⁻¹ por lo que se confirma el proceso de oxidación con el extracto de Jamaica.

Se realiza la microscopía disponible en la universidad, SEM (Microscopía electrónica de barrido) Figura 4-25 que permite observar la morfología de los tubos de carbono y la adhesión de las partículas de óxido de Erbio e Iterbio mostrando aglomeraciones de iterbio y partículas sobre el mismo que permiten el proceso de luminiscencia.

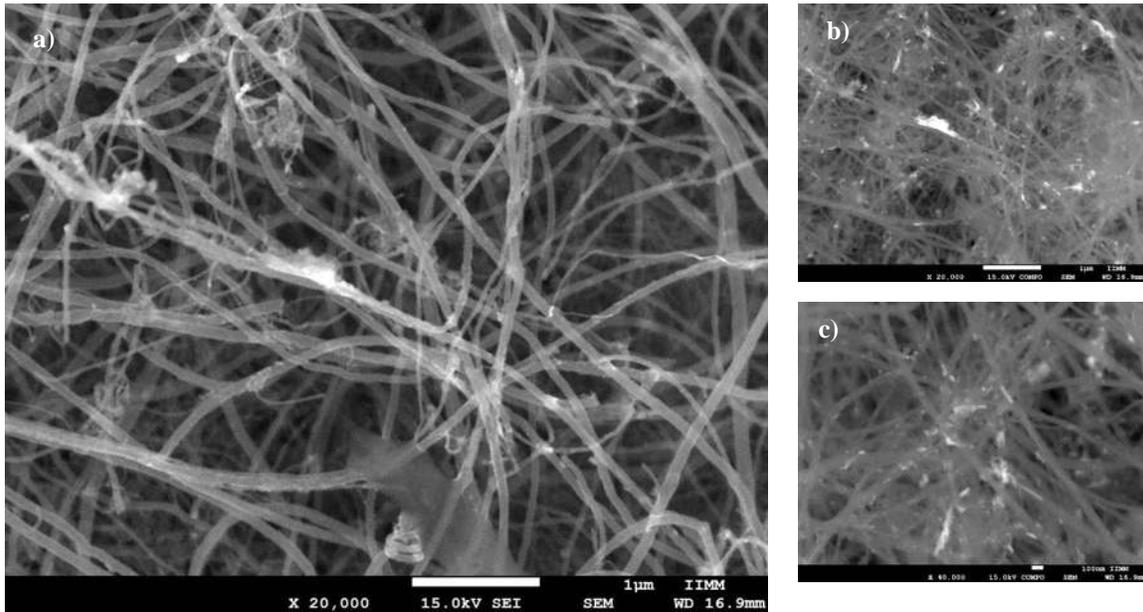


Figura 4-25 Microscopía electrónica de barrido de Ntc-Er5%/Yb15% [Hb]

En la tabla Tabla 4-3 Reporte EDS de Ntc-Er5%/Yb15% [Hb] se muestra el reporte EDS de la muestra analizada en Figura 4-25

Tabla 4-3 Reporte EDS de Ntc-Er5%/Yb15% [Hb]

Element	At. No.	Line s.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]
Oxygen	8	K-Serie	9485	11.3333064	26.7683704	79.6534171
Ytterbium	70	L-Serie	2594	22.175357	52.3764336	14.4103852
Erbium	68	L-Serie	1343	8.82976145	20.8551959	5.93619769
			Sum	42.3384249	100	100

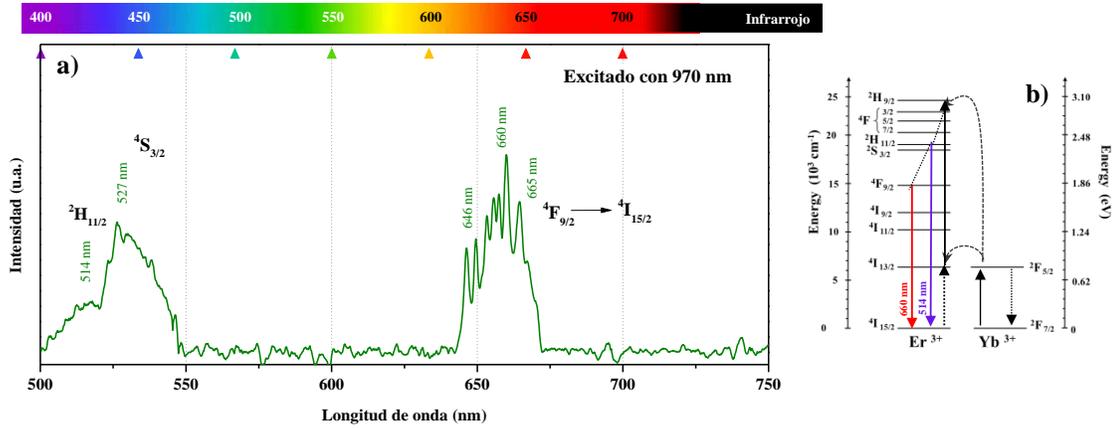


Figura 4-26 Espectro luminiscente de Ntc- Er5%/Yb15% [Hb]

En la Figura 4-26 se observa el espectro luminiscente de Ntc-Er5%/Yb15%[Hb] en donde son evidentes las transiciones electrónicas que producen el upconversion hacia los colores violeta y rojo ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{S}_{3/2}$ y ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ respectivamente^{46, 7,39,40,42}.

CAPITULO 5. CONCLUSIONES

La técnica de pirólisis por pulverización para la producción de nanotubos de carbono de capa múltiple es efectiva utilizando alfa-pineno como fuente de carbono y ferroceno como catalizador, obteniendo tubos con alta cristalinidad; el tratamiento ácido aplicado para purificar y funcionalizar los Ntc origina grupos funcionales que promueven la dispersión en agua y facilitan el depósito de las nanopartículas sintetizadas sobre los nanotubos con Borohidruro de sodio, alcanzan tamaños de partícula promedio de $1.72 \pm 0.1 \text{ nm}$ en el caso del Erblio y recubrimientos homogéneos alrededor del tubo de carbono en el caso del iterbio

Para el caso de las mezclas sintetizadas con extracto de Jamaica fueron sintetizados a partir de Fluoruros de ambas tierras y dados los resultados obtenidos en Raman, DRX y TEM se concluye que dichas sales no fueron reducidas a sus formas oxidadas, sin embargo ocurrió una adhesión a las estructuras de carbono que permite el procesos luminiscente, el sistema Ntc-Er5%/Yb15%[Hb] exhibió la mejor adhesión y dispersión sobre la plantilla por lo que dicha proporción de activados y sensibilizador resulta favorable para que se produzca el upconversion.

Para la experimentación con nitratos se concluye que el extracto de Jamaica reduce de manera favorable los nitratos de Erblio e Iterbio produciendo partículas de óxido de ambas tierras que se adhiere a los nanotubos de carbono de tal manera que se promueve el proceso de upconversion en el nanocompuesto sintetizado.

CAPITULO 6. BIBLIOGRAFÍA

1. Lira-Campos, A. & Mayorga, M. Luminiscencia up-convertida de iones TR³⁺. *Revista mexicana de física E* **57**, 114–118 (2011).
2. Correcher, V. & Garcia-Guinea, J. TÉCNICAS LUMINISCENTES. in 433–465 (2015).
3. Mi, C. *et al.* Novel Microwave-Assisted Solvothermal Synthesis of NaYF₄:Yb,Er Upconversion Nanoparticles and Their Application in Cancer Cell Imaging. *Langmuir* **27**, 14632–14637 (2011).
4. Xin, F. *et al.* Up-conversion luminescence of Er³⁺-doped glass ceramics containing β-NaGdF₄ nanocrystals for silicon solar cells. *Mater Lett* **78**, 75–77 (2012).
5. Maubert, A., Soto, L., León, A. & Flores, J. Nanoturbos de carbono: La era de la nanotecnología. *Razón y palabra, ISSN 1605-4806, N.º. 68, 2009* (2009).
6. Wang, X. & Li, Y. Rare-Earth-Compound Nanowires, Nanotubes, and Fullerene-Like Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Properties. *Chemistry* **9**, 5627–5635 (2003).
7. Li, X., Zhang, F. & Zhao, D. Lab on upconversion nanoparticles: optical properties and applications engineering via designed nanostructure. *Chem Soc Rev* **44**, 1346–1378 (2015).
8. Baughman, R. H., Zakhidov, A. A. & de Heer, W. A. Carbon Nanotubes--the Route Toward Applications. *Science (1979)* **297**, 787 (2002).
9. Reddy, K. L., Prabhakar, N., Arppe, R., Rosenholm, J. M. & Krishnan, V. Microwave-assisted one-step synthesis of acetate-capped NaYF₄: Yb/Er upconversion nanocrystals and their application in bioimaging. *J Mater Sci* **52**, 5738–5750 (2017).
10. López-Tinoco, J. *et al.* Microwave-assisted synthesis of ceria nanoparticles on carbon nanotubes and their dye-removal assesstment. *Journal of Materials Research and Technology* **13**, (2021).
11. Pollnau, M., Gamelin, D. R., Lüthi, S. R., Güdel, H. U. & Hehlen, M. P. Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems. *Phys Rev B* **61**, 3337–3346 (2000).
12. Matsuura, D. Red, green, and blue upconversion luminescence of trivalent-rare-earth ion-doped Y₂O₃ nanocrystals. *Appl Phys Lett* **81**, 4526–4528 (2002).
13. Liu, G. & Hong, G. Synthesis and photoluminescence of Y₂O₃:RE³⁺ (RE=Eu, Tb, Dy) porous nanotubes templated by carbon nanotubes. *J Nanosci Nanotechnol* **6**, 120–124 (2006).

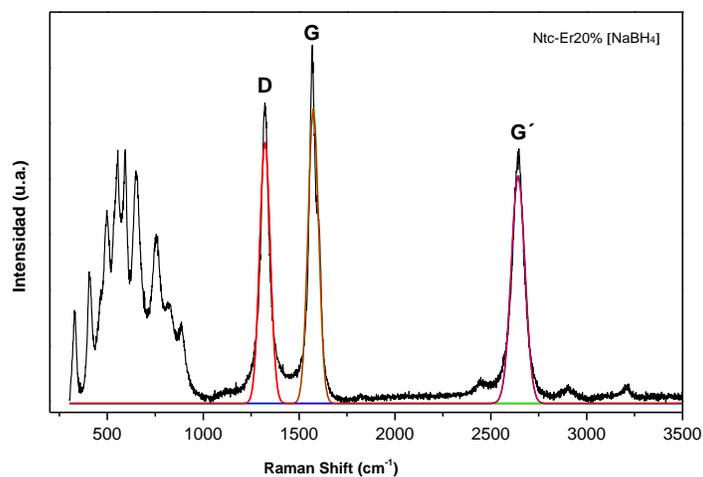
14. De, G. *et al.* Upconversion luminescence properties of Y₂O₃:Yb³⁺, Er³⁺ nanostructures. *J Lumin* **119–120**, 258–263 (2006).
15. Philip, D. Green synthesis of gold and silver nanoparticles using Hibiscus rosa sinensis. *Physica E Low Dimens Syst Nanostruct* **42**, 1417–1424 (2010).
16. Thovhogi, N., Diallo, A., Gurib-Fakim, A. & Maaza, M. Nanoparticles green synthesis by Hibiscus Sabdariffa flower extract: Main physical properties. *J Alloys Compd* **647**, 392–396 (2015).
17. Auzel, F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids. *Chem Rev* **104**, (2004).
18. Regueiro, M. *Minerales en la vida cotidiana*. (Ed. La Catarata, 2013).
19. Institut für Seltene Erden und strategische metalle. *Deutschland* <https://institut-seltene-erden.de/>.
20. Zhang, Y., Bai, Y. & Yan, B. Functionalized carbon nanotubes for potential medicinal applications. *Drug Discov Today* **15**, (2010).
21. Kumar, V., Yadav, S. C. & Yadav, S. K. Syzygium cumini leaf and seed extract mediated biosynthesis of silver nanoparticles and their characterization. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **85**, 1301–1309 (2010).
22. Toshima, N. & Yonezawa, T. Bimetallic nanoparticles—novel materials for chemical and physical applications. *New Journal of Chemistry* **22**, 1179–1201 (1998).
23. Oroz, M. M. Nanopartículas de plata: métodos de síntesis en disolución y propiedades bactericidas. in *Anales de la Real Sociedad Española de Química* 33–41 (Real Sociedad Española de Química, 2009).
24. Masala, O. & Seshadri, R. Synthesis routes for large volumes of nanoparticles. *Annu Rev Mater Res* **34**, 41–81 (2004).
25. Cid-Ortega, S. & Guerrero-Beltran, J. A. Propiedades funcionales de la jamaica (Hibiscus sabdariffa L.). *Temas selectos de ingeniería de alimentos* 17 (2012).
26. Mahadevan, N., Shivali & Kamboj, P. Hibiscus sabdariffa Linn.—An overview. *Natural Product Radianance* **8**, 77–83 (2009).
27. Galicia-Flores L. A. AND Salinas-Moreno, Y. A. N. D. E.-G. B. M. A. N. D. S.-F. C. Caracterización fisicoquímica y actividad antioxidante de extractos de jamaica (Hibiscus sabdariffa L.) nacional e importada. *Rev Chapingo Ser Hortíc* **14**, 121–129 (2008).
28. Morton, J. F. *Roselle, Hibiscus sabdariffa L.* (Fruits of Warm Climates, 1987).

29. Babalola, Babalola, S. O. & Aworh, A. Compositional Attributes of the Calyces of Roselle (*Hibiscus sabdariffa* L.). *The Journal of Food Technology in Africa (ISSN: 1028-6098) Vol 6 Num 4* **6**, (2001).
30. Suliman, A. M. A., Ali, A. O., Idriss, S. E. A. A. & Abdualrahman, M. A. Y. A comparative study on red and white karkade (*Hibiscus sabdariffa* L.) calyces, extracts and their products. *Pakistan Journal of Nutrition* **10**, 680–683 (2011).
31. Ali, B. H., Wabel, N. Al & Blunden, G. Phytochemical, pharmacological and toxicological aspects of *Hibiscus sabdariffa* L.: a review. *Phytotherapy Research: An International Journal Devoted to Pharmacological and Toxicological Evaluation of Natural Product Derivatives* **19**, 369–375 (2005).
32. López-Tinoco, J. Síntesis de nanopartículas metálicas de Ce y Zr soportadas sobre nanotubos de carbono y sus aplicaciones en la adsorción de colorantes sintéticos. (Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, 2014).
33. Singleton, V. L. & Rossi, J. A. Colorimetry of Total Phenolics with Phosphomolybdic-Phosphotungstic Acid Reagents. *Am J Enol Vitic* **16**, 144 (1965).
34. Song, F.-L. *et al.* Total phenolic contents and antioxidant capacities of selected Chinese medicinal plants. *Int J Mol Sci* **11**, 2362–2372 (2010).
35. Bokobza, L. & Zhang, J. Raman spectroscopic characterization of multiwall carbon nanotubes and of composites. *Express Polym Lett* **6**, (2012).
36. Wang, Z. *et al.* Synthesis and characterization of large area well-aligned carbon nanotubes by ECR-CVD without substrate bias. *Vacuum* **77**, 139–144 (2005).
37. Cui, J. & Hope, G. A. Raman and Fluorescence Spectroscopy of CeO_2 , Er_2O_3 , Nd_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 , La_2O_3 , and Tb_4O_7 . *Journal of Spectroscopy* **2015**, (2015).
38. Panitz, J.-C. Characterization of ytterbium-yttrium mixed oxides using Raman spectroscopy and x-ray powder diffraction. *Journal of Raman Spectroscopy* **30**, (1999).
39. Selvamuthu, P. *et al.* Effect of Ytterbium and Erbium co-doped $\text{NaYF}_4@ \text{NaSmF}_4$ upconversion core-shell nanoparticles on their luminescence and morphological properties. *Mater Res Express* **6**, 104004 (2019).
40. Scheps, R. Upconversion laser processes. *Prog Quantum Electron* **20**, 271–358 (1996).
41. Yan-Hong, Y., Run-Cai, M., Jin-Tao, B. & Xun, H. Photoluminescence of multiwalled carbon nanotubes excited at different wavelengths. *Chinese Physics* **15**, 2761–2764 (2006).

-
42. Li, Y., Xu, D., Yao, L., Yang, S. & Zhang, Y. Enhanced Upconversion Luminescence in Controllable Self-Assembled BiOBr:Yb³⁺/Er³⁺ 3D Hierarchical Architectures and Their Application in NIR Photocatalysis. *Ind Eng Chem Res* **57**, 17161–17169 (2018).
 43. Huang, W., Shen, J., Wan, L., Chang, Y. & Ye, M. Y₂O₃:Yb/Er nanotubes: Layer-by-layer assembly on carbon-nanotube templates and their upconversion luminescence properties. *Mater Res Bull* **47**, 3875–3880 (2012).
 44. Panitz, J.-C., Mayor, J.-C., Grob, B. & Durisch, W. A Raman spectroscopic study of rare earth mixed oxides. *J Alloys Compd* **303–304**, (2000).
 45. Radziuk, D. *et al.* Ultrasonic Approach for Formation of Erbium Oxide Nanoparticles with Variable Geometries. *Langmuir* **27**, 14472–14480 (2011).
 46. Li, Y. *et al.* NaYF₄:Er³⁺/Yb³⁺–graphene composites: preparation, upconversion luminescence, and application in dye-sensitized solar cells. *J Mater Chem* **22**, 20381–20386 (2012).

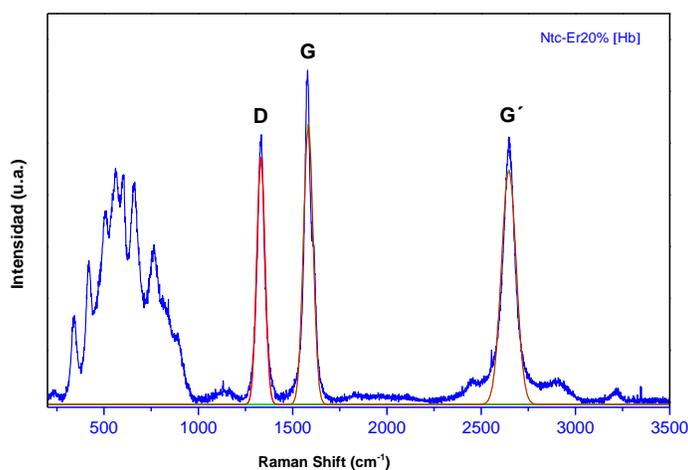
CAPITULO 7. ANEXOS

7.1 ANEXO 1 Medición de intensidades de bandas en espectroscopía Raman

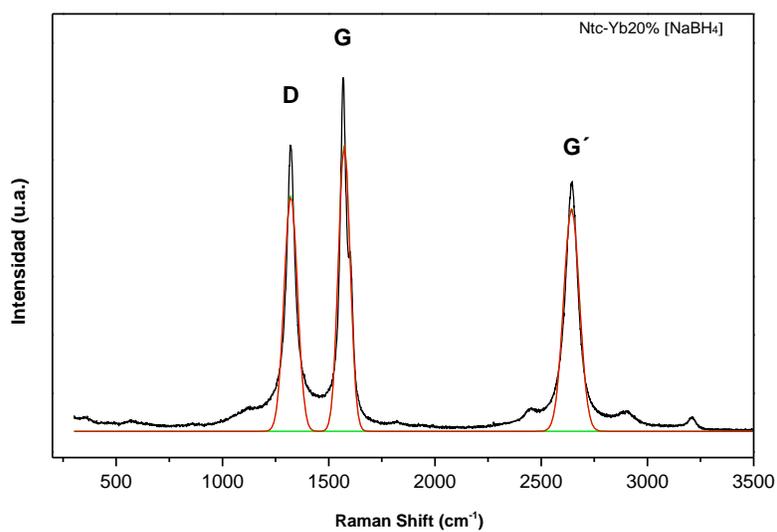
Gráfica 7:1 Espectro Raman Ntc-Er 20% [NaBH₄]

Mezcla		Ntc Er 20% [NaBH ₄]		
Banda	Centro	Intensidad	ID/IG	IG'/IG
D	1325.0319	4695.44865	0.88540891	0.7710419
G	1567.5515	5303.1414		
G'	2644.3623	4088.94422		

Gráfica 7:2 Espectro Raman Ntc-Er20% [Hb]

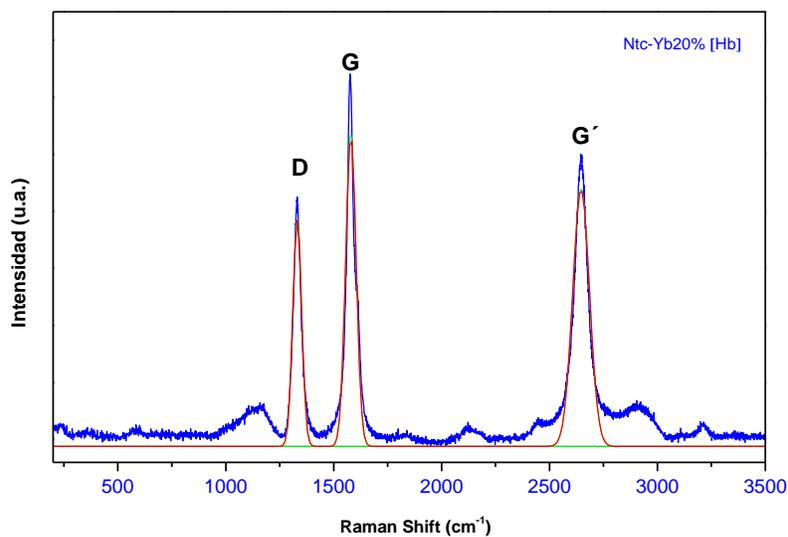


Mezcla		Ntc Er 20% [Hb]		
Banda	Centro	Intensidad	ID/IG	IG'/IG
D	1334.5192	4772.5139	0.87985143	0.83564056
G	1574.667	5424.227		
G'	2655.6285	4532.7041		

Gráfica 7:3 Espectro Raman Ntc-Yb 20% [NaBH₄]

Mezcla		Ntc Yb 20% NaBH ₄		
Banda	Centro	Intensidad	ID/IG	IG'/IG
D	1334.5192	4036.7131	0.82433045	0.77780277
G	1574.667	4896.9598		
G'	2655.6285	3808.8689		

Gráfica 7:4 Espectro Raman Ntc-Yb20% [Hb]



Mezcla		Ntc Yb 20% Hb		
Banda	Centro	Intensidad	ID/IG	IG'/IG
D	1331.0947	3967.2427	0.72608597	0.82482872
G	1579.7211	5463.8746		
G'	2646.442	4506.7607		

7.2 ANEXO 2 Cartas cristalográficas

7.2.1 Carbono [Grafito]

Name and formula

Reference code: 00-003-0401
 Mineral name: Graphite
 PDF index name: Carbon
 Empirical formula: C
 Chemical formula: C

Crystallographic parameters

Crystal system: Unknown
 RIR: -

Status, subfiles and quality

Status: Marked as deleted by ICDD
 Subfiles: Inorganic
 Mineral
 Quality: Doubtful (O)

Comments

Deleted by: see SW comments August 31, 1956.

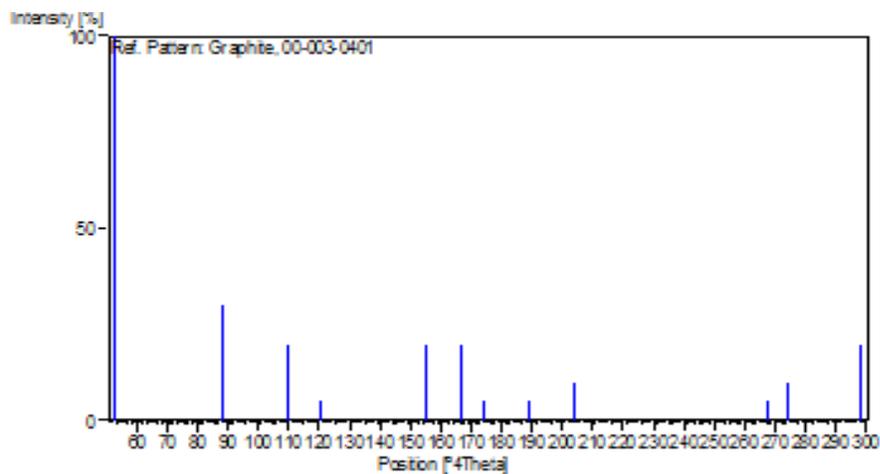
References

Primary reference: Harcourt., *Am. Mineral.*, **27**, 84, (1942)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1				3.40000	26.189	100.0
2				2.06000	43.917	30.0
3				1.68000	54.582	20.0
4				1.54000	60.026	5.0
5				1.23000	77.549	20.0
6				1.16000	83.219	20.0
7				1.12000	86.907	5.0
8				1.05000	94.381	5.0
9				0.99000	102.170	10.0
10				0.83800	133.622	5.0
11				0.82700	137.320	10.0
12				0.79900	149.193	20.0

Stick Pattern



7.2.2 Fluoruro de Iterbio [YbF₃]

Name and formula

Reference code: 00-049-1805
 PDF index name: Ytterbium Fluoride
 Empirical formula: F₃Yb
 Chemical formula: YbF₃

Crystallographic parameters

Crystal system: Orthorhombic
 Space group: Pnma
 Space group number: 62
 a (Å): 6.1980
 b (Å): 6.7830
 c (Å): 4.4510
 Alpha (°): 90.0000
 Beta (°): 90.0000
 Gamma (°): 90.0000
 Volume of cell (10⁶ pm³): 187.12
 Z: 4.00
 RIR: -

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
 Quality: Calculated (C)

Comments

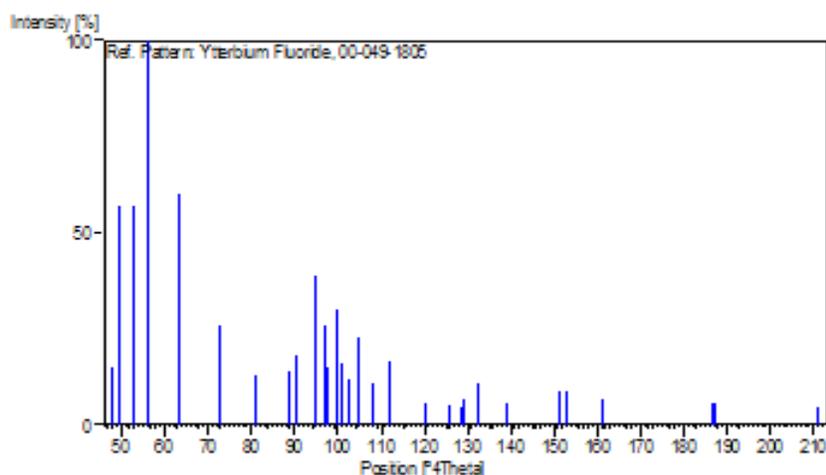
Sample source: Sample supplied by Hicol E.V. Chemicals, Rotterdam, The Netherlands.

References

Primary reference: Ratuszna, A., Godzson, M., Korlacki, R., Inst. of Physics, Univ. of Selesia, Katowice, Poland., *Private Communication*, (1998)
 Contributed: Ratuszna, A., Poland., *Private Communication*, (1998)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	0	1	1	3.72160	23.891	15.0
2	1	0	1	3.61560	24.602	57.0
3	0	2	0	3.39140	26.257	57.0
4	1	1	1	3.19070	27.941	100.0
5	2	1	0	2.81880	31.718	60.0
6	1	2	1	2.47360	36.288	26.0
7	0	0	2	2.22580	40.495	13.0
8	2	2	1	2.03480	44.489	14.0
9	1	1	2	2.00150	45.270	18.0
10	1	3	1	1.91700	47.385	39.0
11	3	0	1	1.87410	48.538	26.0
12	0	2	2	1.86080	48.908	15.0
13	2	3	0	1.82650	49.888	30.0
14	3	1	1	1.80630	50.485	16.0
15	1	2	2	1.78220	51.217	12.0
16	2	1	2	1.74680	52.333	23.0
17	0	4	0	1.69570	54.036	11.0
18	3	2	1	1.64030	56.018	17.0
19	1	4	1	1.53520	60.233	6.0
20	3	1	2	1.47780	62.832	5.0
21	0	1	3	1.44950	64.204	5.0
22	3	3	1	1.44280	64.538	7.0
23	2	3	2	1.41190	66.128	11.0
24	4	2	0	1.40940	66.261	6.0
25	0	4	2	1.34880	69.654	6.0
26	3	4	1	1.25740	75.557	9.0
27	2	2	3	1.24490	76.452	9.0
28	4	2	2	1.19070	80.621	7.0
29	4	1	3	1.05860	93.381	6.0
30	5	3	1	1.05590	93.692	6.0
31	3	6	1	0.96800	105.455	5.0

Stick Pattern**7.2.3 Fluoruro de Erbío [ErF₃]****Name and formula**

Reference code:	00-032-0361
PDF index name:	Erbium Fluoride
Empirical formula:	ErF ₃
Chemical formula:	ErF ₃

Crystallographic parameters

Crystal system:	Orthorhombic
Space group:	Pnma
Space group number:	62

a (Å):	6.3488
b (Å):	6.8425
c (Å):	4.3824
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000

Calculated density (g/cm ³):	7.82
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	190.38
Z:	4.00
RIR:	-

Subfiles and Quality

Subfiles:	Inorganic
Quality:	Star (S)

Comments

Color:	Light pink
General comments:	Only integrated intensities are reported.
Sample preparation:	Er ₂ O ₃ (99.9%) + HF/NH ₄ F at 400 C, subsequent annealing at 700-900 C for 2 days.
Structure:	Isostructural with SmF ₃ , EuF ₃ , GdF ₃ , TbF ₃ , DyF ₃ , HoF ₃ , TmF ₃ , YbF ₃ , LuF ₃ , YF ₃ .
Analysis:	Chemical analysis gave ErF _{3.00(5)} .
Additional pattern:	To replace 00-005-0541.

References

Primary reference:

Greis, O., Ph. D. Thesis, University of Freiburg i. Br., Germany., *Private Communication*, (1976)**Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	0	1	1	3.68900	24.105	55.0
2	1	0	1	3.60600	24.669	70.0
3	0	2	0	3.42000	26.033	75.0
4	1	1	1	3.19000	27.947	100.0
5	2	0	0	3.17100	28.118	2.0
6	2	1	0	2.87900	31.038	100.0
7	2	0	1	2.57000	34.882	19.0
8	1	2	1	2.48200	36.161	70.0
9	2	1	1	2.40700	37.329	15.0
10	2	2	0	2.32700	38.662	5.0
11	0	0	2	2.19100	41.167	35.0
12	1	0	2	2.07200	43.649	10.0
13	2	2	1	2.05500	44.029	50.0
14	0	3	1	2.02400	44.740	3.0
15	1	1	2	1.98200	45.741	60.0
16	1	3	1	1.92800	47.098	90.0
17	3	0	1	1.90600	47.675	50.0
18	2	3	0	1.85200	49.156	90.0
19	0	2	2	1.84500	49.355	40.0
20	3	1	1	1.83600	49.613	50.0
21	1	2	2	1.77180	51.539	50.0
22	2	1	2	1.74390	52.426	70.0
23	0	4	0	1.71080	53.520	55.0
24	3	2	1	1.66510	55.112	55.0
25	4	0	0	1.58730	58.063	40.0
26	4	1	0	1.54620	59.761	3.0
27	1	4	1	1.54550	59.790	25.0
28	1	3	2	1.53320	60.320	20.0
29	3	0	2	1.52250	60.788	17.0
30	4	0	1	1.49200	62.167	2.0
31	3	1	2	1.48570	62.460	35.0
32	3	3	1	1.46240	63.570	25.0
33	4	1	1	1.45830	63.770	15.0
34	4	2	0	1.43980	64.688	18.0
35	0	1	3	1.42860	65.258	25.0
36	1	0	3	1.42380	65.506	17.0
37	2	3	2	1.41450	65.991	30.0
38	1	1	3	1.39370	67.105	8.0
39	3	2	2	1.39060	67.275	12.0
40	4	2	1	1.36760	68.562	1.0
41	0	4	2	1.34840	69.678	15.0
42	2	0	3	1.32680	70.981	30.0
43	1	4	2	1.31890	71.471	20.0
44	1	2	3	1.31450	71.748	12.0
45	0	5	1	1.30610	72.282	6.0

Stick Pattern

