

## RETOS DE LAS MEDICIONES EN LA NANOESCALA

R. Herrera Basurto<sup>1</sup>, B. Simonet Suas<sup>1</sup>, M. Valcárcel Cases<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidad de Córdoba, Departamento de Química Analítica, Campus Rabanales Córdoba España, CP 14071. Tel.: 0034680593855, correo-e: qa2hebar@uco.es

**Resumen:** Se describen los fenómenos que ocurren en las nanodimensiones y la importancia de la Nanometrología para resolver problemas de la sociedad actual. También, se ponen de manifiesto los retos presentes y futuros que tiene la Nanometrología. Se presenta la divergencia de resultados entre técnicas de medición de la distribución de tamaño de partículas en disoluciones de nanodiamantes, como un ejemplo de los retos actuales en la Nanometrología.

### 1. UNA DESCRIPCIÓN BREVE DEL PANORAMA DE LA NANOMETROLOGIA.

En Nanometrología hay un problema básico. No se puede definir con claridad el mensurando. Esto radica principalmente en el poco conocimiento que se tiene sobre el comportamiento de la materia en la escala nano. Un mensurando común donde se cree que se fundamenta este comportamiento es el “tamaño”, por ello, la mayoría de las técnicas de

medición se enfocan en la determinación de esta propiedad[1-3].

En la tabla 1, se enlistan algunos de los fenómenos que aparecen en la escala nano y la probabilidad de su aplicación en la solución de problemas actuales, por ello, se sugieren como posibles mensurandos, al menos en el sector industrial.

Tabla 1. Posibles mensurando en la Nanometrología

Efecto de la nanoescala (mensurando)	Aplicaciones
Alta relación entre <u>volumen y área de nanoobjetos</u> , enriquecimiento de la reactividad.	Catálisis, celdas solares, baterías, sensores para gases
Bajo nivel de percolación, <u>tamaño de poro</u> .	Conductividad de materiales, sensores
Incremento de la dureza/resistencia al desgaste con decrecimiento del <u>tamaño de grano</u> .	Recubrimientos duros, películas de protección, herramientas
Estrechamiento de la banda conductividad con la disminución del tamaño de grano.	Opto-electrónicos
Alta resistividad con <u>tamaños de grano pequeño</u> .	Electrónicos, componentes pasivos, sensores
Mejor cinética de transporte atómico.	Baterías, almacenaje de hidrógeno
Bajas temperaturas de fusión y sinterización, <u>distribución de tamaño de partícula o nanoobjetos</u> .	Procesamiento de materiales a baja temperatura, quizás con nuevas propiedades
Mejoramiento del desempeño y reducción de la fatiga	Componentes electrónicos y MEMS

Por otro lado hay varias investigaciones[4-7] sobre la disponibilidad de técnicas para la caracterización de nanoobjetos. Los reportes señalan una amplia gama de instrumentación basada en principios de medición diversos. Estos instrumentos también tienen diferentes y múltiples fuentes de error, por lo que, la combinación de resultados es complicada.

En la figura 1, se observa el desarrollo de productos de consumo masivo que usan nanotecnología, principalmente nanopartículas. Por el sector en el

que se emplean se pueden distinguir que son empleadas en procesos químicos o bioquímicos.

Bien, en el link <http://www.nano-refmat.bam.de/en/>, se encuentra la base de datos de los materiales de referencia, materiales de control de calidad y materiales de referencia certificados disponibles para mediciones en la nanoescala. Se observan avances notables en dispositivos para Nanometrología dimensional, sin embargo, para mediciones de procesos químicos y bioquímicos, son escasos, ya que la mayoría son materiales de

referencia. En noviembre del 2011, el NIST, anunció la emisión del primer material de referencia certificado para nanoestructuras de carbono en disolución, en este caso, nanotubos de carbono de pared simple. El SRM 2483 SWCNT (raw soot)[8], tiene una certificación parcial. Los valores importantes desde el punto de vista de nanotecnología, han quedado con carácter de informativo o de referencia. Por lo que, se sigue careciendo de referencias certificadas para este tipo de nanoobjetos.

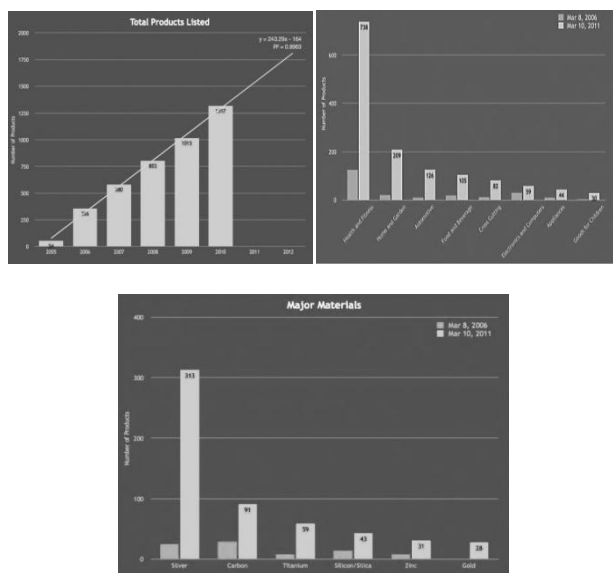


Figura 1. Información sobre el crecimiento del uso de nanotecnología en productos de consumo masivo y el tipo de nanopartículas más empleadas por sector. Información obtenida desde [http://www.nanotechproject.org/inventories/consumer/analysis\\_draft](http://www.nanotechproject.org/inventories/consumer/analysis_draft)

En los sistemas reales por lo general hay una distribución de tamaño de nanoobjetos. Para los materiales policristalinos hay una distribución de tamaño de grano (DTG) y de partículas, distribución granulométrica (DTP). Esto puede ser un problema considerable cuando los efectos relacionados con nano-tamaño son estudiados. Un amplio DTP y DTG puede resultar en efectos relacionados con la nanotecnología.

Las partículas en la escala nano tienen una tendencia natural a formar agregados, por lo que, mediciones para partículas individuales es difícil. El medir partículas individuales garantizaría una caracterización apropiada. Alternativas para lograr la dispersión de las partículas requieren de un

tratamiento de muestra con la tecnología adecuada y apropiada en función de la propiedad que se medirá y de la técnica que se empleará.

En la determinación de tamaño de partícula no hay una técnica primaria. Las técnicas de microscopía son las mejor posicionadas, ya que permiten hacer mediciones directas sobre una micrografía de las partículas. Se puede determinar el diámetro o las dimensiones de la nanopartícula, sin embargo, presentan problemas intrínsecos difíciles de resolver. Uno de ellos es lo complicado por demostrar la representatividad de la muestra analizada. Otro es la determinación del daño causado en la superficie por agentes usados en la dispersión, es conocido el efecto de solventes orgánicos[9, 10] en la superficie de nanopartículas, pero escapa de la resolución del microscopio. Esto supone inversiones de tiempo y dinero altos para obtener resultados fiables, por lo que, las propiedades productivas del proceso de medición son poco atractivas.

Por lo que uno de los retos actuales es el desarrollo de métodos de preparación de muestra que permitan una dispersión estable de nanopartículas, que las muestras sean representativas, que se reduzcan los tiempos y costos por determinación[5, 11-15]. Por ello, se tendrán que desarrollar métodos de preparación en polvos, en solución, inmersos en polímeros o mezclas con tensoactivos, aceites minerales o tecnologías verdes como los líquidos iónicos (LI) o agua con nanoobjetos funcionalizados.

**2. EVALUACIÓN DE LA DISPERSIÓN Y DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA EN DISOLUCIONES.**

Se prepararon disoluciones de nanoestructuras de carbono (nanodiamantes, nanotubos de pared simple y multiparedes), por medio de diferentes tecnologías de dispersión. En la tabla 2, se indican las dimensiones. Posteriormente se determinó la distribución de tamaño de partícula por diferentes técnicas de análisis, entre ellas, microscopía electrónica de transmisión (TEM), Luz dispersiva (DLS) y nefelometría. Las tecnologías de dispersión que se usaron fueron: solventes orgánicos, líquidos iónicos y tensoactivos. Las disoluciones se prepararon en concentraciones de 0.2 g·L<sup>-1</sup>. Las disoluciones fueron homogeneizadas por métodos de ultrasonido y purificadas con métodos de ultracentrifugado. En los tres casos se lograron disoluciones homogéneas, sobrenadante. La estabilidad de la disolución fue evaluada por

observación directa y mediciones por nefelometría. La muestra que tuvo el tiempo más corto de estabilidad fue la disolución en solventes orgánicos, 4h00, después el líquido iónico, tuvo un tiempo de estabilidad de 5 semanas y los tensoactivos tuvieron estabilidades 2 a 9 meses. No se expresa en detalle estos estudios porque no es parte de este trabajo.

Tabla 2. Características de las disoluciones preparadas

Tecnología para dispersión	Tipo de NP	Dimensiones nominal (nm)
Solvente orgánico: Metanol, Acetona, Benceno	Nanodiamantes (ND)	3.2 - 4
Disolución con tensoactivo: NaDBS, SDS, Triton X	Nanotubos de pared simple (SWCNT)	$d > 2$ $l = 5 - 15 \mu\text{m}$
Líquido iónico	Nanotubos multipared (MWCNT)	$d = 20 - 40$ $l = 5 - 15 \mu\text{m}$

Después las disoluciones fueron analizadas por TEM y HRTEM para conocer el grado de des-agregación. Aquí se observó que hay influencia en la generación de agregados en función de la manera en que se coloca la muestra en la rejilla. Se observó que se elimina este efecto si la rejilla se sumerge en la muestra, logrando que los nanoobjetos queden impregnados en ella. Si se usa la colocación por gota se tiende a generar más agregados que no se logra definir si son propios de la solución o por el método de colocación. Las imágenes de campo claro se realizaron en un TEM CM-10 Phillips y un HRTEM FEI - Tecnai30. La cámara es una CCD Megaview III, con resolución 1376 x 1032 píxeles. Software: Análisis v. 3.2 suave-imágenes Las imágenes fueron analizadas con el programa ImagenJ.

La nefelometría es una técnica que determina la concentración de partículas en una solución que utiliza la dispersión de la luz en un ángulo de 90 ° o 180 °, con respecto a la fuente de luz. La fuente de luz puede ser láser o luz monocromática. La relación entre la dispersión y la concentración de partículas no es trivial. La intensidad de la dispersión de la luz es dependiente del tamaño de las partículas y también de otros parámetros como el índice de refracción entre las partículas y los medios de suspensión. La nefelometría se realizó

en el espectrómetro de fluorescencia PTI y software Felix 32. La configuración del detector fue 90 °, la ventana de emisión y excitación de 0,5 nm, poder luz de 70 W, usamos emisión de longitud de onda de 500 nm y un intervalo de análisis de 200 nm. Las pruebas se realizaron usando cubeta de cuarzo y un volumen de muestra de 1 ml. Utilizamos el modo de escaneo de emisión para grabar datos por software Felix 32. Las mediciones por nefelometría se realizaron usando una curva de calibración. Los patrones de calibración fueron preparados en el laboratorio con nanodiamantes de tamaños de 3, 9 14 nm. Los patrones fueron preparados de manera similar a las disoluciones problemas.

DLS analiza la distribución de la velocidad de movimiento de las partículas mediante la medición de las fluctuaciones dinámicas de intensidad de la dispersión de la luz causada por el movimiento browniano de la partícula. Esta técnica proporciona un radio o el diámetro hidrodinámico, que se calcula mediante la ecuación de Stokes-Einstein partir de las mediciones anteriores. El equipo empleado fue un Nanosizer-S Malvern, con un detector a 175°, utiliza el software (DTS) (V4.00) para la recolección y análisis de datos. El software recopila e interpreta los datos para el tamaño de partícula. El software proporciona múltiples aspectos e interpretaciones de los datos recopilados desde la muestra: como intensidad, volumen y número, los gráficos de la distribución, así como un análisis estadístico para cada uno. El diámetro de partícula media es calculado por el software de las distribuciones de partícula medida, y el índice de polidispersidad (PDI) es una medida de la calidad de la determinación. Este equipo fue verificación con un estándar de esferas de poliestireno en suspensión con una distribución de tamaño de 60 ± 4 nm. El volumen de muestra empleado fue 1,0 ml y se usaron cubetas cuadradas desechables.

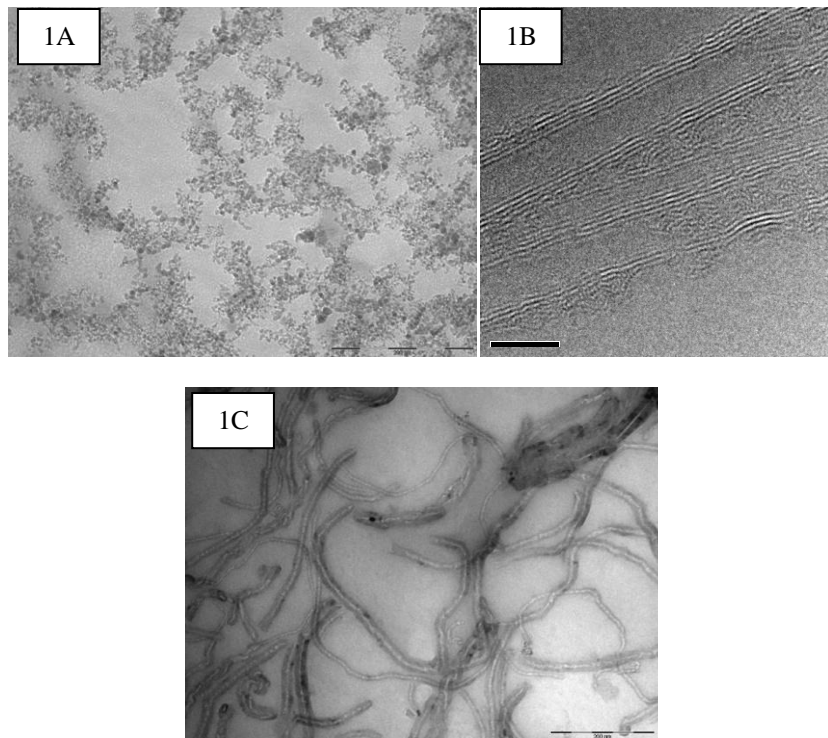
### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se presentan microfotografías de la dispersión de las nanopartículas obtenidas por cada tecnología. En la figura 2 se observa el nivel de des-agregación de cada una de las tecnologías usadas en este trabajo. En la figura 3 se hace una comparación entre tres de las técnicas de medición de tamaño de partícula más comunes por especialidad. Nefelometría se usa en procesos bioquímicos. (DLS) dispersión de luz dinámica se emplea tanto en Química Orgánica, Inorgánica y Química Física. TEM se emplea indistintamente en cualquier proceso de medición de físico o químico.

### 3.1. Resultados por Microscopía

Las imágenes de la figura 2, demuestran el grado de des-agregación que se logra con diferentes tecnologías y diferentes nanoestructuras. En la figura 1A, la muestra es ND. Estas nanoestructuras son inertes y muy estables fueron preparadas con solventes orgánicos y presentaron dispersión de tipo colonias, con pocas partículas individuales. La imagen 1B, es la imagen de SWCNT dispersados en disolución de NaBDS al 0.1% en volumen. Esta muestra es complicada de observarse por el tamaño de SWCNT y por la resolución del equipo. En la

imagen se aprecia la tendencia a la dispersión, aunque también se observan “nodos” de nanotubos. Esta muestra presentó los mejores resultados con esta disolución. La imagen 1C, es la dispersión que se logró con MWCNT en LI. En esta imagen se aprecian nanotubos casi aislados, lo que permite una caracterización de sus propiedades dimensionales. El inconveniente de la tecnología de LI es la eliminación del exceso de LI en el portamuestras que se observará en el microscopio (TEM o HRTEM)



**Figura 2. Microfotografía de nanoestructuras de carbono con tecnologías diferentes de dispersión**

### 3.2. Resultados de distribución de tamaño

Después de analizar la información obtenida por los diferentes dispersantes, se prepararon disoluciones de ND en NaDBS, usando el método descrito en la sección 2, y se realizaron mediciones por nefelometría, DLS y microscopía con la finalidad de comparar los resultados entre técnicas que “miden la misma propiedad”, en este caso la distribución de tamaño de los ND.

En la figura 3, cada punto de la gráfica representa el valor máximo observado en la distribución de

tamaño para cada muestra en cada una de las técnicas. Las distribuciones en general tuvieron un comportamiento “normal” tipo campana. Existen diferencias notables en la amplitud de cada distribución. Por HRTEM la amplitud de la distribución fue de 1 a 100 nm, DLS de 50 a 500 nm y nefelometría de 1 a 300 nm.

Las diferencias de los resultados tiene varios orígenes. Los resultados obtenidos por nefelometría, indican la presencia de agregados en la muestra, la técnica no es capaz de observar partículas independientes. En el caso de DLS, se

observaba en algunos casos tendencias a forma distribuciones bimodales pero no se confirmo, por lo que, es posible que la técnica pudiera distinguir entre Nanodiamantes individuales y agregados de Nanodiamantes. En TEM se puede observar y medir nanopartículas individuales, por ello, los resultados son muy cercanos al valor nominal. El NaDBS genera miscelas, las cuales, también pueden agruparse y formar agregados, es posible que por nefelometría y DLS se detecte este efecto.

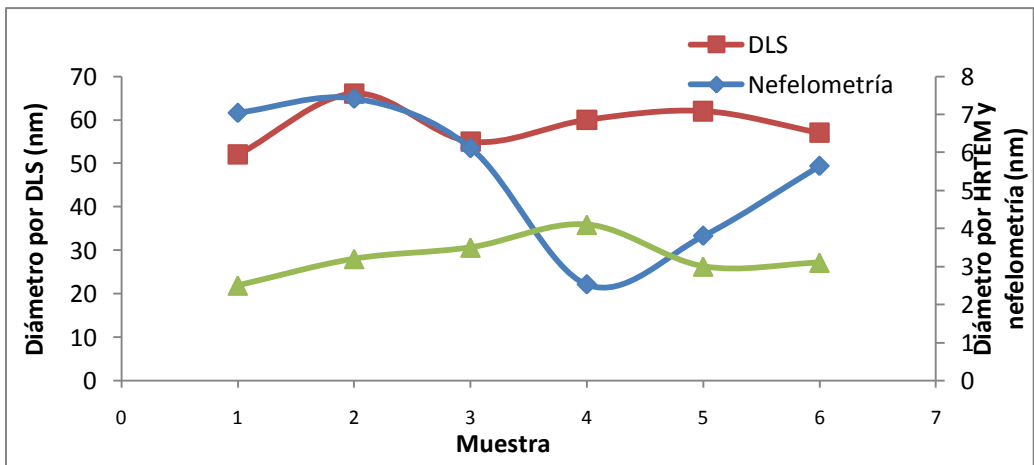
**4. CONCLUSIONES**

- a) La nanotecnología es ya un gran sector de la industria y se espera que continúe creciendo a ritmo muy rápido.
- b) El control preciso y exacto de las dimensiones de los objetos es la cuestión clave de la nanotecnología y la ciencia de la nano-objetos. Las dimensiones de estos objetos están por debajo de 100 nm y la exactitud solicitada con frecuencia es del orden de 0,1 nm. Esto requiere nuevos métodos de medición.

c) Las técnicas de medición desarrolladas para materiales convencionales en muchos casos no se puede simplemente aplicar a las nanoestructuras. Deben elaborarse protocolos especiales para nanoestructuras y nanomateriales. No respetar esto podría conducir a graves errores en la evaluación de resultados.

d) Tecnologías de dispersión de nanopartículas están permitiendo lograr eliminar la falta de solubilidad de las nanopartículas y apoyan el desarrollo de ejercicios de comparación entre diferentes técnicas que se usan en áreas del conocimiento que antes eran distantes.

e) Los resultados obtenidos nos dejan evidencia de la necesidad urgente por tener materiales de referencia y métodos apropiados para la determinación de la distribución de tamaño en estructuras de este tipo. Las cuales tiene implicaciones en industriales, salud, alimentos y toxicológicas, por citar algunas.



	Nefelometría (nm)	DLS (nm)	HRTEM (nm)
M1	7.046	52	2.5
M2	7.418	66	3.2
M3	6.115	55	3.5
M4	2.527	60	4.1
M5	3.807	62	3
M6	5.648	57	3.1
Promedio	5.42	58.7	3.22
Std. Dest.	1.90	5.05	0.54

Figura 3. Resultados de la distribución de tamaño por diferentes técnicas.

**AGRADECIMIENTOS**

Raúl Herrera Basurto agradece al CONACyT por el apoyo económico recibido a través del registro 163961.

**REFERENCIAS**

- [1] R. K. Leach, et-al, Nanotechnology 2011, 22.
- [2] T. Linsinger, et-al, Trends in Analytical Chemistry 2011, 30.
- [3] P. A. Todua, Measurement Techniques 2008, 51,462.
- [4] ISO, IEC, NIST, OCDE, International workshop on documentary standard for measurement and characterization for nanotechnologies, 2008. [www.standardinfo.net/info/livelihood/fetch/2000/148478/776082/assets/final\\_report.pdf](http://www.standardinfo.net/info/livelihood/fetch/2000/148478/776082/assets/final_report.pdf), consultado Mayo 2012.
- [5] M. J. Poster, J. Small, M. T. Postek, Report final Materials Standards for Environmental Health and Safety for Engineered Nanoscale Materials, in (Ed: NIST) 2007. [www.nano.org](http://www.nano.org), consultado Julio 2011
- [6] E. Prieto, The metrological infrastructure and the nano word, Memoria del 1° Nano Spain, 2004. [www.cem.org](http://www.cem.org), consultado Mayo 2010.
- [7] W. Lojkowski, R. Turan, A. Proykova, A. aniszewska, Nanometrology, in (Ed: Nanoforum) 2006. [www.nanoforum.org](http://www.nanoforum.org), consultado febrero 2012.
- [8] E. Lin, R. Watters, Certificate of Analysis of SRM 2483 Single-Walled Carbon Nanotubes (raw soot), in (Ed: NIST) 2011.
- [9] Kug-Seung Lee, et-al, ACS Catal., 2012, 739.
- [10] Urszula Dettlaff-Weglikowska, Jean-Michel Benoit, Po-Wen, Ralf Graupner, Sergey Lebedkin, Gmar Roth, Current Applied Physics 2012, 2, 497.
- [11] Towards a European Strategy for Nanotechnology, 2004.
- [12] L. S. M, H, S. Proc, SPIE, Vol, 4608 p, 116 2001, Workshop on Nanostructure Science, Metrology and Technology.
- [13] Eighth Nanoforum Report on Nanometrology, 2006.
- [14] M. Schattenburg, et-al, Meas. Sci. Technol. 2010, 18.
- [15] ISO REMCO, ISO Guide 34 General requirements for the competence of reference material producers, in (Ed: ISO), Geneva 20 Switzerland 2009.