

# Las nanociencias en el InSTEC y su interrelación con las ciencias y tecnologías nucleares

**Daniel Codorniu Pujals, Yuri Aguilera Corrales**

Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas (InSTEC)

Ave. Salvador Allende y Luaces. La Habana, Cuba

dcodorniu@instec.cu

## Resumen

En el trabajo se presenta la aplicación de diversas herramientas experimentales y teóricas para el estudio de nanomateriales, así como las investigaciones encaminadas al uso combinado de nanotecnologías y tecnologías nucleares, realizadas en el Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas. Se destaca la amplia participación de estudiantes en estas investigaciones, lo que contribuye a la asimilación de los conceptos y métodos de las nanociencias por los graduados de las carreras nucleares.

*Palabras clave:* nanoestructuras; tecnología apropiada; educación; herramientas educativas; energía nuclear; instalaciones educativas; Cuba

## Nanoscience in the InSTEC and its relationship with nuclear science and technologies

### Abstract

This paper deals with the application of different experimental and theoretical tools to study nanomaterials as well as research aimed at combining the use of nano- and nuclear technologies carried out at the Higher Institute of Technologies and Applied Sciences. The wide participation of students in the research is highlighted, thus contributing to the assimilation of concepts and methods of nanosciences by the graduates of nuclear careers.

*Key words:* nanostructures; appropriate technology; education; educational tools; nuclear energy; educational facilities; Cuba

## Introducción

El desarrollo impetuoso que han experimentado las nanociencias y las nanotecnologías en los últimos 30 años ha permitido que dejen de ser ya una rama exótica y empiecen a convertirse en un elemento cada vez más dinámico en el desarrollo y producción de diferentes productos y tecnologías en los más disímiles campos. En este proceso se pone de manifiesto una interacción positiva entre las nanociencias, las ciencias nucleares y las correspondientes tecnologías.

Por un lado, las tecnologías nucleares juegan un papel importante en la producción, caracterización y modificación de nanoestructuras. Así por ejemplo, la litografía basada en haces de electrones, rayos X o iones pesados es fundamental en la fabricación de nanoestructuras [1]; también los haces de electrones se usan ampliamente para cortar y soldar nanotubos de carbono [2]. Asimismo, técnicas analíticas nucleares avanzadas

como la dispersión de neutrones se convierten en herramientas de creciente importancia para la caracterización de los nanomateriales.

Por otro, las nanotecnologías tienen igualmente una incidencia positiva en el desarrollo de las aplicaciones nucleares. En este sentido, el desarrollo de partículas nanoestructuradas para la fabricación de combustibles nucleares, el uso de grafeno y nanotubos de carbono en estudios de tratamiento de desechos radiactivos líquidos, así como el uso de nanopartículas en la Medicina Nuclear [3].

Teniendo en cuenta esa interacción y cumpliendo su papel anticipatorio como universidad, desde hace varios años el InSTEC ha venido realizando acciones para incorporar paulatinamente los conocimientos de nanociencias a la formación de los estudiantes de las carreras nucleares, a lo cual ha contribuido de manera importante la creación de una Cátedra de Nanociencias y Nanotecnologías. Ese esfuerzo ha conllevado tam-

bién a que grupos de profesores y estudiantes se estimulen a realizar investigaciones en este campo. En el presente trabajo se resumen los principales resultados obtenidos en el InSTEC en las nanociencias y las nanotecnologías.

### **Estudios de irradiación de sistemas orgánicos complejos y formación de nanoestructuras**

Las primeras actividades de investigación del InSTEC con las nanociencias estuvieron relacionadas con la obtención de sistemas orgánicos complejos (ácidos de larga cadena) a partir de hexeno y ácido isopropílico para obtener ácido 2,2 dimetiloctanoico, estabilizado con un surfactante iónico, realizados en la década del 90. Esta fue una de las primeras experiencias en el uso de la radiación gamma para acelerar un proceso de síntesis orgánica en un sistema nanoestabilizado mediante la formación de micelas.

Posteriormente se creó el Grupo de Surfactantes del Departamento de Radioquímica que marcó un paso de avance al extender el uso de sistemas micelares en el autoensamblaje de moléculas. También se desarrolló y aplicó un método de extracción a punto de nube para determinar metales de transición, utilizando tritón x-100 y 1- (2- piridilazo) - 2 - naftol, así como se estudió el efecto de la radiación gamma sobre sistemas micelares de tritón x-100.

El empleo de la radiación gamma de Co-60 en una instalación del Centro de Aplicaciones y Desarrollo Nuclear (CEADEN) y la colaboración científica con esa institución permitió incursionar en esos años en la obtención de materiales biocompatibles. En tal sentido se ha trabajado en la síntesis y caracterización de matrices poliméricas con la finalidad de obtener hidrogeles, y más recientemente nanogeles (en el sistema: Metacrilato de Hidroxietilo/Acrilamida) utilizando radiación gamma. En esa dirección de trabajo se desarrollan actualmente algoritmos para la simulación de la liberación controlada de principios activos a partir de nanoestructuras obtenidas por irradiación gamma. Estos trabajos están recogidos en varias tesis de grado de estudiantes del Departamento de Radioquímica.

### **Investigaciones básicas sobre la irradiación del grafeno y otros materiales bidimensionales**

Uno de los hitos principales en el desarrollo de las nanociencias fue el descubrimiento en 2004 de un método relativamente sencillo para obtener grafeno [4], un nanomaterial bidimensional con propiedades mecánicas y físicas sui generis, con un amplísimo horizonte de posibles aplicaciones. Sin embargo, existen algunas dificultades para la utilización del grafeno en el desarrollo de dispositivos electrónicos. Una de ellas es la ausencia de una banda prohibida en la estructura electrónica de este material, elemento fundamental para el funcionamiento de algunos dispositivos, por ejemplo, los transistores. No es de extrañar que en los últimos años se hayan dedicado importantes esfuerzos a buscar vías

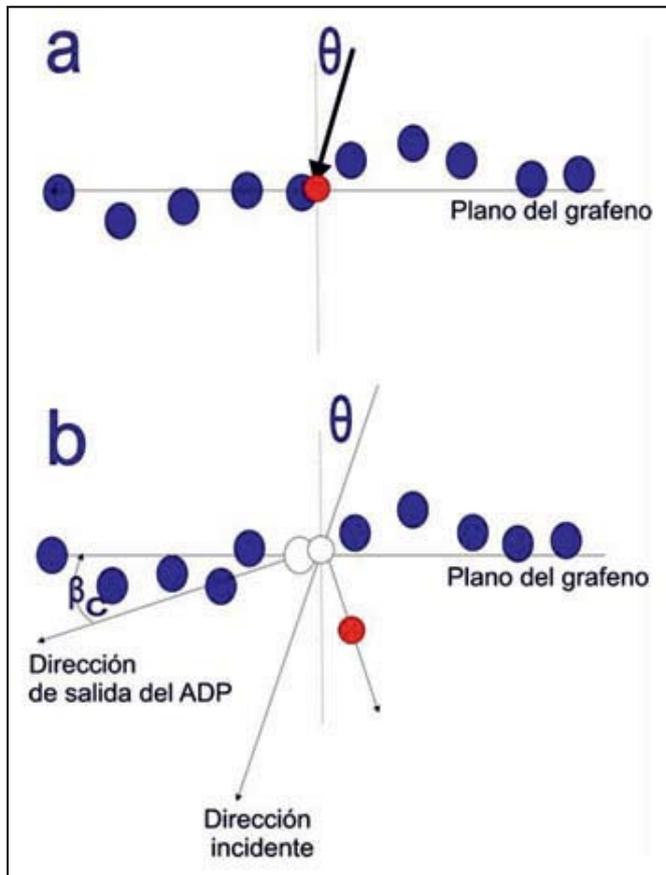
para modificar las propiedades electrónicas y la estructura de bandas del grafeno.

Uno de los métodos que se ensayan con ese objetivo es la utilización de las radiaciones ionizantes para la introducción controlada de defectos en el grafeno. Esos defectos provocan deformaciones en su estructura cristalina, lo que a su vez crea modificaciones locales en la estructura electrónica. En principio se pueden diseñar determinados patrones de defectos que permitan obtener determinada estructura electrónica. Sin embargo, esa tarea está muy lejos de ser sencilla. Si bien, los llamados procesos de “daño por radiación”<sup>\*</sup> en los materiales están muy bien estudiados desde mediados del pasado siglo y existen múltiples programas de computación para su simulación, todos los modelos que ellos utilizan parten de un sólido tridimensional. Cuando se trabaja con un material plano como el grafeno, esos modelos no son en general aplicables y se deben modificar.

A partir de 2010 un grupo de investigadores y estudiantes del InSTEC se dio a la tarea de desarrollar un modelo para obtener la distribución de defectos producidos por un haz de partículas en una lámina de grafeno monocapa en una configuración (figura 1). En el modelo se tuvo en cuenta que el grafeno no es un plano perfecto, sino que presentan leves oscilaciones (ripples) en su estructura, que pueden favorecer las cascadas de colisiones en el “plano” del grafeno. Las partículas consideradas fueron iones pesados y también otras ligeras como protones, deuterones o partículas alfa con energías mayores de 1 MeV. Para las partículas seleccionadas fue posible construir el modelo partiendo de la teoría clásica de la dispersión, ya que los efectos cuánticos y relativistas son despreciables en este caso. La sección eficaz de dispersión se calculó utilizando el potencial de cuadrado inverso para los iones pesados y el potencial de Coulomb no apantallado para las partículas ligeras. Con estas consideraciones básicas, se logran expresiones exactas que permiten calcular la concentración de defectos para cada tipo de partícula en función de la energía de los proyectiles y el ángulo de incidencia del haz. Los detalles del desarrollo del modelo, así como las expresiones citadas aparecen en [5]. Más tarde, el modelo fue extendido también para el caso de los neutrones con energías menores que 1 MeV, intervalo en el que se puede conservar la aproximación clásica. En ese caso los resultados aparecen en [6].

Al tratar de comparar el modelo teórico descrito más arriba con resultados experimentales se evidenció que la espectroscopía Raman se había convertido en una herramienta indispensable para estudiar las nanoestructuras de carbono irradiadas y en particular del grafeno. La presencia en los espectros Raman de es-

<sup>\*</sup> Dado que los primeros estudios de interacción de la radiación con los materiales estuvieron motivados por el daño que la misma provocaba en los materiales estructurales de los reactores nucleares, se ha conservado la tradición de denominar estos procesos como “daño por radiación”, aunque no siempre las modificaciones que producen la radiación en el material sean dañinas. En este caso, lo que se busca es mejorar las propiedades del grafeno mediante la irradiación.



**Figura 1.** Esquema utilizado para calcular los átomos desplazados en el grafeno por el bombardeo con partículas. ADP-átomo desplazado primario (adaptada de la referencia [5]).

tos materiales de la banda D, relacionada directamente con la presencia de defectos, a diferencia de la banda principal de primer orden en el espectro (denominada banda G), cuya intensidad no depende de la presencia de defectos, sugirió desde hace varias décadas la idea de que la relación de intensidades entre esas bandas  $\frac{D}{G}$  se podía utilizar como indicador de la concentración de defectos [7]. -Sin embargo, los experimentos demostraron que esa relación no es monótona, sino que tiene un máximo para determinado valor de la concentración de defectos y después comienza a disminuir. Tal comportamiento dificulta su utilización para el estudio de los defectos en los procesos de irradiación y por tanto, su comparación con los modelos teóricos. En este contexto, en el InSTEC se desarrolló una investigación dirigida a profundizar en el origen del carácter no monótono de la dependencia de la concentración de defectos con  $\frac{D}{G}$ , a través de la cual se concluyó que tal dependencia es intrínseca de la dispersión Raman en el grafeno con defectos y no está asociada con procesos de amorfización como habían supuesto algunos autores. Además, se encontró la forma de ajustar la curva que describe la relación funcional de ambos parámetros lo que permite, utilizando los modelos teóricos previamente desarrollados, predecir la zona de energías de las partículas incidentes para las cuales es posible usar las diferentes relaciones funcionales que aparecen antes y después del máximo de la curva. Los detalles de esta investigación y sus resultados están en [8].

### Participación del InSTEC en el estudio de nanoestructuras de carbono obtenidas por descarga de arco con electrodos de grafito sumergidos en agua

La experiencia acumulada en el InSTEC en el estudio e interpretación de muestras de grafeno irradiadas estimuló la incorporación del grupo correspondiente del instituto al proyecto de investigación denominado “Nano-onco”. Se trata de un proyecto enmarcado en el programa científico-técnico “Aplicaciones Nucleares, Óptica, Laser y Ultrasónica” coordinado por la Agencia de Energía Nuclear y Tecnologías de Avanzada (AENTA). El proyecto lo encabeza el CEADEN; participan también el Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE), el Instituto de Cibernética, Matemática y Física (ICIMAF), el InSTEC, el Centro de Estudios Ambientales de Cienfuegos (CEAC), el Instituto Nacional de Oncología y Radiobiología (INOR) y el Centro de Inmunología Molecular. Uno de los objetivos básicos del proyecto es utilizar las nanocebollas de carbono con fines médicos. Para ello es necesario optimizar el proceso de obtención de las nanocebollas por el método de descarga por arco en agua de electrodos de grafito, que fue el escogido para su producción [9].

La participación del InSTEC en el proyecto estuvo enfocada en una primera etapa en la interpretación de los espectros Raman de las estructuras obtenidas.

Lo más novedoso de la investigación es que la mayoría de los trabajos que aparecen en la literatura sobre estudios Raman en nanocebollas de carbono están referidos a nanocebollas esféricas. Sin embargo, las estructuras que se obtienen en el CEADEN por el método de descarga sumergida en agua, son mayoritariamente poliédricos en general e irregulares. La investigación arrojó que los espectros Raman de este tipo de nanocebollas tienen una serie de diferencias con los de las estructuras esféricas que aparecen en [10]. Una de las más importantes es que la banda principal del espectro, la banda G, no es ya una línea simple con un corrimiento hacia el rojo debido a la curvatura —como se reporta en la literatura para las nanocebollas esféricas [11]—, sino que está compuesta por dos líneas: la del aporte de las zonas planas del poliedro, que coincide aproximadamente con el pico G del grafito y otra que corresponde a las zonas curvas en los bordes y vértices (figura 2). En los casos que los poliedros sean irregulares, aparecen tres líneas en vez de dos. Se encontró que la aparición de las líneas correspondientes a las partes curvadas está relacionada con la distorsión de la red en esas zonas, lo cual provoca una modificación local de los fonones que contribuyen a esas líneas. Este análisis se fundamentó teóricamente a partir de la dinámica de la red cristalina en un trabajo publicado en [12]. Otra característica importante para los espectros Raman de las nanocebollas poliédricas fue la aparición de una línea en la zona del espectro comprendida entre 1400 y 1450  $\text{cm}^{-1}$ , que no aparece en los espectros de las nanocebollas esféricas [10]. Esa línea se ha asociado a una alta concentración

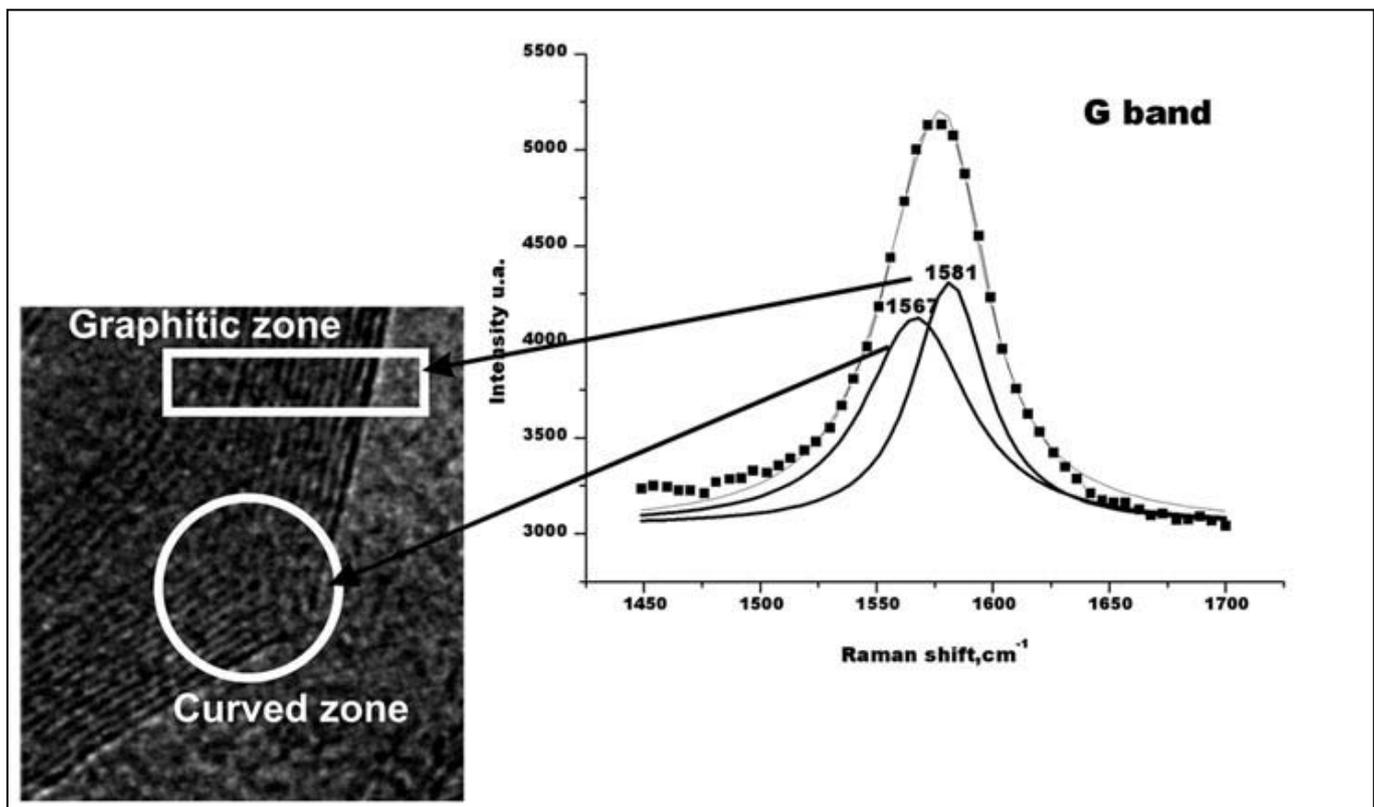


Figura 2. Correlación de la estructura fina de la banda Raman G de las nanobollas polidéricas con la imagen de microscopía electrónica de transmisión. Fuente: [10].

de pentágonos en los vértices de los poliedros, que pueden dar lugar a un modo de vibración al llamado "pentagonal pinch", el cual juega un papel importante en el espectro Raman del fullereno C60 [13].

Varios trabajos de diploma se han realizado en relación con el proyecto Nano-onco. En uno de ellos se estudió la variación de la resistencia eléctrica de las muestras obtenidas mediante los experimentos de descarga de arco después de ser irradiados con cuantos gamma, observándose que la resistencia se incrementa con la dosis hasta un máximo y después disminuye. Los investigadores interpretan este comportamiento por la competencia entre dos procesos: la desaparición de los defectos debido a su recombinación y la generación de nuevos defectos más complejos [14]. En otros trabajos se estudiaron por espectrometría Raman las características del precipitado que se obtiene en esos experimentos, corroborándose que está compuesto mayoritariamente por nanotubos de carbono [15], así como la influencia de la corriente de descarga en los espectros Raman de los productos obtenidos, de donde se derivaron una serie de características morfológicas de interés [16]. Recientemente, otro de los trabajos relacionados con el proyecto fue el diseño de un sistema perfeccionado para la obtención de nanoestructuras de carbono por el método de descarga de arco sumergido en agua.

#### Otros estudios relacionados con nanoestructuras y sus aplicaciones

Una de las direcciones de trabajo del InSTEC en el campo de las nanociencias y las nanotecnologías es

el estudio de las posibilidades de utilización de nanoestructuras de carbono (especialmente grafeno y nanotubos) para purificar aguas contaminadas con compuestos orgánicos. En esos estudios se utiliza también la irradiación con cuantos gamma y electrones para favorecer los procesos de desorción de esos materiales. En particular se ha demostrado que el uso del grafeno y los nanotubos tiene buenas perspectivas para el tratamiento de aguas contaminadas con paracetamol y que la ulterior desorción del paracetamol y degradación simultánea por radiación gamma es una alternativa para disminuir la carga contaminante [16].

Por otra parte, estudios recientes para obtener óxidos nanoestructurados (FeOx, ZnOx) por métodos de coprecipitación han demostrado la factibilidad de su empleo en la remoción de compuestos tóxicos presentes en aguas para el consumo humano, fundamentalmente, la eliminación de arsénico. Se estudia si el proceso de desorción puede ser acelerado al irradiar el sistema, algo similar a lo demostrado al irradiar nanoestructuras de carbono (nanotubos, grafeno, etc.) saturadas en compuestos orgánicos persistentes.

Un trabajo novedoso fue el estudio del proceso de canalización de protones a través de nanotubos de carbono. En él se simuló el proceso utilizando dos modelos diferentes y se demostró que los nanotubos quirales ofrecen mayores ventajas para la canalización que los no quirales. El tema es de gran actualidad, pues el efecto se pudiera aplicar en el desarrollo de nuevos tipos de aceleradores de partículas y en la caracterización de los nanotubos [17].

## Conclusiones

Desde hace más de dos décadas el InSTEC ha venido desarrollando actividades en el campo de las nanociencias y las nanotecnologías en estrecha colaboración con otras instituciones del país. La participación creciente de los estudiantes en estos trabajos ha sido un factor importante para incorporar en los graduados de especialidades nucleares elementos básicos de las nanociencias y, de esta manera, contribuir a que ellos puedan continuar desarrollando una sinergia positiva entre las tecnologías nucleares y las nanotecnologías.

## Referencias

- [1] IAEA. Emerging applications of radiation in nanotechnology. IAEA-TECDOC-1438. Vienna: IAEA, March 2005.
- [2] KRASHENINNIKOV V & NORDLUND K. Ion and electron irradiation-induced effects in nanostructured materials. *J Appl. Phys.* 2010; 107(7): 071301.
- [3] ASSADI M, AFRASIBI K, NABIPOUR I & SEYEDABADI M. Nanotechnology and nuclear medicine; research and preclinical applications. *Hellenic Journal of Nuclear Medicine.* 2011; 14 (2): 149-159.
- [4] NOVOSELOV KS, et. al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science.* 2004, 306(5696): 666-669.
- [5] CODORNIU D, AGUILERA Y & BALDASARRE F. Calculation of the number of atoms displaced during the irradiation of monolayer graphene. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2011; 289(1): 167-172.
- [6] CODORNIU D & BERMÚDEZ A. An expression for estimating the number of atoms displaced during the irradiation of monolayer graphene with neutrons. 2012 [article on line]. Available in: [arxiv.org/pdf/1210.4099](http://arxiv.org/pdf/1210.4099)
- [7] TUINSTRA F & KOENIG JL. Raman Spectrum of Graphite. *J. Chem. Phys.* 1970; 53(3): 1126-1130.
- [8] CODORNIU D. Raman D-band in the irradiated graphene: Origin of the non-monotonous dependence of its intensity with defect concentration. *Nucleus.* 2013; (53): 10-13.
- [9] DARIAS JG, HERNÁNDEZ L, CODORNIU D, et al. Carbon nanostructures obtained by underwater arc discharge of graphite electrodes: Synthesis and characterization [article on line]. Available in: [arxiv.org/pdf/1502.04062](http://arxiv.org/pdf/1502.04062).
- [10] CODORNIU D, ARIAS O, DESDÍN L, et. al. Raman spectroscopy of polyhedral carbon nano-onions. *Appl. Phys. A.* 2015. 120(4): 1339-1345.
- [11] ROY D, CHHOWALLA M, WANG H, et. al. Characterization of carbon nano-onions using Raman spectroscopy. *Chemical Physics Letters.* 2003. 373(1-2): 52-56.
- [12] CODORNIU D. Changes in the vibrational properties of graphene and other related nano-structures under strain. *Memorias del WONP-NURT'2015.* La Habana, Feb. 9-13 2015. ISBN 978-959-300-069-7.
- [13] DRESSELHAUS MS, DRESSELHAUS G & EKLUND P C. *Science of fullerenes and carbon nanotubes.* Academic Press, 1996. ISBN 0-12-231820-5.
- [14] LAGE J, LEYVA A, TOLEDO C, et. al. Electrical resistance behavior with gamma radiation dose in bulk carbon nanostructured samples. *Memorias del WONP-NURT'2013.* La Habana, 2013. ISBN 978-959-7136-98-9.
- [15] BERMÚDEZ A. Caracterización mediante espectroscopía Raman de nanoestructuras presentes en precipitados obtenidos a través de descarga de arco con electrodos de grafito en agua [tesis para optar por el título de Licenciado en Física Nuclear]. La Habana: InSTEC, 2014.
- [16] PÉREZ A. Influencia de la corriente de descarga sobre los espectros Raman de los nano-onions obtenidos por descarga de arco [tesis para optar por el título de Licenciado en Física Nuclear]. La Habana: InSTEC, 2015.
- [17] HERNÁNDEZ D. Canalización de protones en nanotubos de carbono [tesis para optar por el título de Licenciado en Física Nuclear]. La Habana: InSTEC, 2015.

**Recibido:** 2 de noviembre de 2015

**Aceptado:** 27 de noviembre de 2015