

CENTRO DE ENSEÑANZA TÉCNICA Y SUPERIOR



Colegio de Ingeniería  
Dirección de Posgrado  
Campus Mexicali

Tesis / Proyecto de Ingeniería e Innovación

**Diseño de prototipo para el desarrollo de sensores de detección  
selectiva**

para obtener el grado de

**Maestro en Ingeniería e Innovación**

Presenta

**Mayra Alejandra Heredia Aguilar**

Director de proyecto: Dr. Miguel Angel Ponce Camacho

Co-director de proyecto: Dra. Dania Licea Verduzco

Mexicali, Baja California. Septiembre 2020

CENTRO DE ENSEÑANZA TÉCNICA Y SUPERIOR



Colegio de Ingeniería  
Dirección de Posgrado  
Campus Mexicali

Tesis / Proyecto de Ingeniería e Innovación

**Diseño de prototipo para el desarrollo de sensores de detección selectiva**

para obtener el grado de

**Maestro en Ingeniería e Innovación**

Presenta

**Mayra Alejandra Heredia Aguilar**

Director de proyecto: Dr. Miguel Angel Ponce Camacho

Co-director de proyecto: Dra. Dania Licea Verduzco

Comité evaluador:

---

Dr. Miguel Angel Ponce  
Camacho

---

Dr. Juan Manuel  
Terrazas Gaynor

---

Dra. Karla Garduño  
Palomino

Mexicali, Baja California. Septiembre 2020

## **AGRADECIMIENTOS Y DEDICATORIAS**

Agradezco a CONACYT y a CETYS Universidad por las becas brindadas para llevar a cabo mis estudios de posgrado.

Agradezco a mi asesor de tesis, Dr. Miguel Ponce por la dedicación, orientación y atención durante el desarrollo de mi proyecto de aplicación.

Agradezco al cuerpo de docentes pertenecientes al programa de maestría especialmente a la Dra. Dania Licea, por compartir sus valiosos conocimientos y contribuir a nuestra formación profesional.

Agradezco las facilidades brindadas en vinculación con el Centro de Nanociencias y Nanotecnología UNAM Campus Ensenada, CETYS Universidad Campus Ensenada, Universidade Federal Rural do Semi-Árido Brasil, así como el Instituto Nacional de Astrofísica Óptica y Electrónica, gracias por sus relevantes aportaciones en mi formación académica.

Agradezco a mis compañeros de generación por su apreciable contribución, acompañando y enriqueciendo mi experiencia, especialmente a Brenda Montoya, por su valiosa amistad y apoyo a lo largo de nuestra formación académica.

Dedico el presente trabajo a Dios, a mis padres y hermana, gracias por estar siempre a mi lado, por comprenderme y apoyarme. Les manifiesto mi cariño y amor infinito pues mi esfuerzo y logros siempre serán suyos.

# CARTA INSTITUCIONAL



Mexicali, B.C. a 03 de septiembre de 2020

Dra. Dania Licea  
Cetys Universidad, Campus Mexicali

Por medio de este conducto me permito informar que la alumna Mayra Alejandra Heredia Aguilar con matrícula M037002 perteneciente al programa de Maestría en Ingeniería e Innovación desarrolló satisfactoriamente el proyecto titulado: **“Diseño de prototipo para el desarrollo de sensores de detección selectiva”** en CETYS Universidad, siendo su director de Proyecto de Aplicación/ Tesis el Dr. Miguel Angel Ponce Camacho, profesor de tiempo completo del Colegio de Ingeniería.

Sirva la presente como evidencia para los fines académicos del Posgrado en Ingeniería de CETYS Universidad, Campus Mexicali.

Atentamente

---

Dra. Karla Garduño Palomino  
Coordinador de Posgrado de Ingeniería

## INDICE GENERAL

INDICE DE FIGURAS .....	v
INDICE DE TABLAS .....	vii
LISTA DE ABREVIATURAS.....	viii
RESUMEN .....	ix
1. Capítulo I: Introducción.....	1
1.1. Introducción.....	1
1.2. Antecedentes .....	3
1.3. Justificación.....	10
1.4. Planteamiento del problema.....	12
1.5. Preguntas de investigación .....	21
1.5.1. Pregunta general de investigación .....	21
1.5.2. Preguntas de investigación específicas .....	21
1.6. Objetivos .....	22
1.6.1. Objetivo general .....	22
1.6.2. Objetivos específicos .....	22
1.7. Hipótesis .....	23
2. Capítulo II: Marco teórico referencial.....	24
2.1. Conceptualizaciones .....	24
2.2. Teorías .....	33
2.3. Investigaciones previas y antecedentes.....	41
3. Capítulo III: Metodología .....	45
3.1. Metodología y procedimientos .....	45

3.2.	Plan de trabajo .....	48
3.3.	Recursos .....	51
4.	Capítulo IV: Resultados.....	52
5.	Capítulo V: Discusión, conclusiones y recomendaciones.....	80
5.1.	Conclusiones.....	80
5.2.	Discusiones y recomendaciones.....	84
5.3.	Líneas de investigación futuras.....	86
6.	Referencias .....	88
7.	Anexos .....	95

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Técnicas analíticas para la determinación de REE.....	4
Figura 2. Principales usos de los elementos de tierras raras.....	14
Figura 3. Pronóstico Demanda REOs por uso final 2021-2035. ....	14
Figura 4. Método de procesamiento de tierras raras. ....	17
Figura 5. Identificación y clasificación de REEs con valor económico. ....	18
Figura 6. Estructura del Marco teórico referencial. ....	24
Figura 7. Diagrama de bloques de un sensor. ....	27
Figura 8. Estructura de un Sensor Molecular.....	28
Figura 9. Medición de SPR utilizando películas de oro y plata. ....	36
Figura 10. Fases del proyecto.....	45
Figura 11. Gráfica de Gantt.....	50
Figura 12. Perfil de una rejilla de difracción en AFM.....	54
Figura 13. Prototipo variación angular de la rejilla de difracción. ....	54
Figura 14. Prototipo de medición del efecto SPR. ....	55
Figura 15. Esquema de iluminación de la rejilla de difracción.....	56
Figura 16. Prototipo variación angular del polarizador. ....	58
Figura 17. Curva característica PPS por variación angular de rejilla. ....	63
Figura 18. Curva característica de PPS por variación angular polarizador. ....	64
Figura 19. Curva de la simulación del efecto de resonancia de PPS.....	66
Figura 20. Comparativa de curvas experimentales.....	66
Figura 21. Comparativa curvas experimentales- simulación.....	67

Figura 22. Nano-partícula de óxido de itrio dopado con erbio e iterbio. ....	68
Figura 23. Efecto de resonancia de PPS de rejilla dopada con nano-material. ....	70
Figura 24. Comparativo efecto PPS rejilla con analito y sin analito. ....	71
Figura 25. Esquema conceptual de la propuesta. ....	72
Figura 26. Maqueta de la propuesta. ....	73
Figura 27. Base del diodo láser. ....	74
Figura 28. Soporte de giro angular del polarizador. ....	75
Figura 29. Ensamble base diodo láser- soporte polarizador. ....	75
Figura 30. Base de la rejilla de difracción. ....	76
Figura 31. Montura base de la rejilla. ....	76
Figura 32. Prototipo de la unidad de señalización. ....	77
Figura 33. Prototipo de sensor para la detección de REOs. ....	77
Figura 34. Plano sección superior, lateral e isométrica de unidad de señalización. .	95
Figura 35. Plano sección frontal, lateral e isométrica de base del diodo láser. ....	96
Figura 36. Plano sección frontal, superior e isométrica base del polarizador. ....	97
Figura 37. Plano sección frontal, superior, lateral e isométrica de base de la rejilla.	98

## INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Comparativa de métodos para determinación de REE. ....	9
Tabla 2. Uso final y aplicaciones de los elementos de tierras raras.....	13
Tabla 3. Relación entre la demanda y oferta de metales de tierras raras.....	15
Tabla 4. Concentración máxima permisible de REEs en agua. ....	19
Tabla 5. Propiedades de los metales de tierras raras.....	25
Tabla 6. Elementos básicos de un sensor óptico.....	30
Tabla 7. Instrumentación básica utilizada en sensores ópticos. ....	30
Tabla 8. Factores a considerar en la selección de un sensor. ....	32
Tabla 9. Entregables del Plan de Trabajo.....	49
Tabla 10. Recursos requeridos. ....	51
Tabla 11. Condiciones de operación consideradas rejilla. ....	53
Tabla 12. Resultados experimentales variación angular rejilla. ....	57
Tabla 13. Resultados experimentales variación angular de polarizador. ....	59
Tabla 14. Normalización de resultados variación angular de la rejilla.....	61
Tabla 15. Normalización resultados variación angular del polarizador. ....	62
Tabla 16. Resultados Simulación Efecto PPS. ....	65
Tabla 17. Resultados experimentales con analito presente.....	69
Tabla 18. Herramienta: 5 ¿para qué? .....	72
Tabla 19. Comparación métodos de medición.....	85

## LISTA DE ABREVIATURAS

AAS. Espectrometría de Absorción Atómica.

AFM. Microscopía de Fuerza Atómica.

CMP. Concentración Máxima Permisible.

ETAAS. Espectrometría de Absorción Atómica Electrotérmica.

FAAS. Espectrometría de Absorción Atómica de Flama.

ICP-AES. Espectrometría de Emisión Atómica de Plasma Acoplado Inductivamente.

ICP-MS. Espectrometría de Masas de Plasma Acoplado Inductivamente.

INAA. Análisis Instrumental de Activación de Neutrones.

IUPAC. Unión Internacional de Química Pura y Aplicada.

Láser. Amplificación de luz por medio de emisión estimulada de radiación.

PPS. Plasmón Polaritón de Superficie.

REE. Elemento de Tierras Raras.

REO. Óxido de Tierras Raras.

SPR. Resonancia de Plasmones de Superficie.

XRF. Análisis de Fluorescencia de Rayos X.

## RESUMEN

El siguiente proyecto aborda una problemática que se presenta en la detección de elementos de tierras raras durante los procesos de extracción, separación y purificación de estos materiales. Los métodos actuales para la medición de metales elementos de tierras raras consisten en tecnologías caracterizadas por tener una alta sensibilidad y selectividad, sin embargo, no permiten llevar a cabo análisis en tiempo real en el sitio de interés dado a que requieren de una preparación previa de la muestra para ser sujeta a su examinación por el equipo de laboratorio. El objetivo de este trabajo fue desarrollar el diseño de un prototipo de sensor para la detección de óxidos de tierras raras en tiempo real implementando el efecto de resonancia de plasmones superficiales. Se seleccionó el efecto de resonancia de plasmones superficiales debido a su característico bajo límite de detección, así como la necesidad de una menor cantidad de muestra para efectuar el análisis. La metodología propuesta consistió en una investigación bajo un enfoque experimental misma que fue dividida en cuatro fases: caracterización del efecto de resonancia de plasmones de superficie (SPR), comparación de curvas experimentales, prueba de medición de analito de óxidos de tierras raras (REO) y diseño del prototipo de sensor molecular. Se obtuvieron como resultados la medición y caracterización del efecto de resonancia de plasmones superficiales para dos prototipos experimentales, una comparación de los resultados experimentales con respecto a una simulación computacional del efecto SPR, la medición del efecto SPR bajo la presencia de un óxido de tierras raras, así como el diseño de un prototipo de un sensor la medición de óxidos de tierras raras (REOs). El objetivo propuesto fue alcanzado al definirse la aplicabilidad del efecto de resonancia de plasmones superficiales en un prototipo de sensor para la detección de REOs.

# 1. Capítulo I: Introducción

## 1.1. Introducción

Desde tiempos remotos el ser humano se ha caracterizado por la inquietud y curiosidad de conocer y comprender los fenómenos que se presentan a su alrededor. Esta incesante búsqueda en el camino del conocimiento lo ha llevado a desarrollar tecnología que le ha permitido continuar con sus investigaciones y con ello también ha conseguido mejorar su calidad de vida en diferentes aspectos. Con el objeto de crear un entendimiento de su entorno que coadyuve en la toma de decisiones, el ser humano se ha valido del desarrollo de componentes de medición que permitan detectar y cuantificar variables de interés que no son posibles de determinar a través de los sentidos. Un sensor es un dispositivo capaz de identificar una variación en su ambiente traduciéndola en una salida de respuesta a una medición específica. La respuesta de salida puede ser una señal óptica, eléctrica, química o mecánica. El diseño de sensores es el desafío impuesto por la investigación del siglo XXI. (C. Pérez, 1996). Debido a que existe una gran diversidad de variables que pueden ser medidas, los sensores tienen una vasta cantidad de aplicaciones en diferentes campos. Los sensores representan componentes clave en los sistemas de medición y control. La demanda de sensores para el monitoreo de diversos entornos industriales, medioambientales y de la salud ha mostrado un notable incremento.

Como resultado de los avances tecnológicos que han caracterizado a las últimas décadas, es evidente el aumento de la explotación de recursos naturales con fin de obtener los insumos requeridos para la operación de diversas industrias. En ese sentido, recientemente los elementos conocidos como lantánidos o tierras raras (REEs), están siendo rápidamente integrados a numerosos compuestos y materiales para aplicaciones sofisticadas de manera eficiente. (Martinez-Gomez, Vu, & Skovran, 2016). Así pues, entre las aplicaciones de los elementos de tierras raras se encuentran la industria de

cerámicos, catalizadores, iluminación, medicina, electrónica, metalurgia y energía nuclear. (Villalobos, Olave, & Nuñez, 2017).

No obstante, de sus múltiples aplicaciones, la creciente demanda de REEs pone de manifiesto una disyuntiva entre los beneficios que aporta al desarrollo tecnológico y las consecuencias medioambientales que genera la obtención y uso de estos materiales. Concretamente, Wan & Wen (2017) lo ejemplifican en el área de energías renovables, donde la implementación de paneles solares y turbinas eólicas como tecnologías limpias tiene un efecto positivo en la reducción de emisiones globales, sin embargo, su producción demanda la extracción de elementos de tierras raras que contaminan el medio ambiente local. A consecuencia de la amplia aplicación de los REEs en el sector industrial y agrícola, en los últimos años una cantidad mayor de estos elementos se incorpora al medio ambiente. (J. Wu, Chen, Peng, Wei, & Liu, 2013). Los estudios relativos a los efectos que tienen los elementos de tierras raras en la salud de la población son escasos debido a que sus concentraciones como contaminantes del medio ambiente no son significativas. La información disponible referente a los REEs de las últimas dos décadas es prematura e insuficiente debido a que generalmente se centra en determinados elementos. A consecuencia de lo anterior, la relación existente entre los beneficios para la salud y los efectos tóxicos de los REEs es controversial. (Rim, 2016)

Por otra parte, en lo que respecta a la obtención de estos elementos con fin de satisfacer la demanda industrial, se han encontrado impedimentos derivados de la similitud en las propiedades de los elementos de tierras raras, lo cual dificulta su proceso de extracción, separación y purificación. Lo anterior, ha provocado una demanda mayor que la oferta disponible en el mercado. Un desafío de recursos eminente es el aseguramiento del suministro de materiales críticos: elementos menores o metales raros que resultan esenciales en materiales de ingeniería pero que están sujetos a riesgos de abastecimiento a corto o a largo plazo. (Eggert et al., 2016)

Limitantes como la necesidad de métodos de detección costosos con bajo rendimiento y métodos de separación complejos han influido en el interés por desarrollar nuevas técnicas de detección, extracción y separación de los REE. (Mattocks, Ho, & Cotruvo, 2019). Ante la situación anteriormente expuesta, la determinación de elementos de tierras raras cobra una mayor relevancia a medida que su uso se extiende de forma considerable.

El monitoreo de la presencia de analitos de interés en un determinado ambiente en tiempo real tiene una gran relación con la toma de decisiones e implementación de controles. Sin embargo, los equipos analíticos de medición muestran ciertas limitantes para llevar a cabo los análisis en el sitio, debido a su alta complejidad de operación. En ese sentido, el desarrollo tecnológico de sensores compactos y además con una alta sensibilidad ha cobrado una gran importancia en la actualidad.

## **1.2. Antecedentes**

Actualmente existe una variedad de métodos analíticos utilizados para la detección de elementos de tierras raras caracterizados por ser sensibles y selectivos con los analitos en estudio. En su mayoría, estos métodos requieren la preparación de la muestra por medio técnicas químicas y/o físicas antes de efectuar el análisis. Por otra parte, pueden presentarse interferencias en los resultados debido al efecto de otros elementos químicos. En la Figura 1 se presenta un gráfico circular que indica el porcentaje de aplicación de algunas de las técnicas utilizadas para la determinación de REE en muestras presentes en estado líquido o sólido.

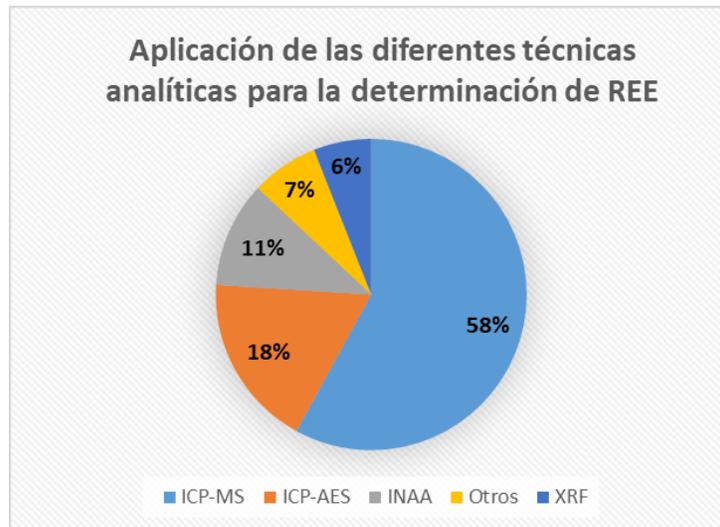


Figura 1. Técnicas analíticas para la determinación de REE.  
 Fuente: Generación propia con datos obtenidos de Balaram, 2019.

De acuerdo a la Figura 1, se puede observar que las técnicas mayormente empleadas para la determinación de REEs son la Espectrometría de Masas de Plasma Acoplado Inductivamente, la Espectrometría de Emisión Atómica de Plasma Acoplado Inductivamente, seguido por el Análisis Instrumental de Activación de Neutrones. Entre otros métodos utilizados se encuentran los correspondientes a la Espectrometría de Absorción Atómica donde destacan: Espectrometría de Absorción Atómica de Flama y Espectrometría de Absorción Atómica Electrotérmica. Finalmente, otro método analítico empleado es el Análisis de Fluorescencia de Rayos X. Estos métodos analíticos son descritos con mayor detenimiento a continuación.

#### *Espectrometría de Masas de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS)*

La operación del ICP-MS de forma general consiste en exponer la muestra a un espectrómetro de masas. Éste acelera los iones al aplicarles una alta tensión eléctrica para luego pasarse por una serie de lentes iónicas, un analizador electrostático y un imán con potencia variable que separa los iones. (Salud, 2006)

Su principio de funcionamiento opera por medio de una antorcha de plasma acoplado inductivamente, mediante la cual el gas argón se transforma en plasma al exponerse a temperaturas superiores a 6000 K. El plasma es un gas con altas proporciones de electrones y iones que, al ser sometido a un campo electromagnético de alta frecuencia, promoverá colisiones entre el gas de soporte, el argón y el analito. La muestra ingresa al sistema para ser mezclada con argón a altas temperaturas convirtiéndose así en un aerosol que posteriormente es ionizado. Una vez que se obtienen los elementos de muestra como átomos o iones, libres de asociación molecular, se desvían hacia un espectrómetro de masas, el cual identifica las masas isotópicas de los elementos individuales presentes.(Kealey & Haines, 2005)

Este método es el actualmente más utilizado para la determinación de tierras raras debido a sus bajos límites de detección, alta reproducibilidad, requerimiento de pequeñas cantidades de muestra, así como su capacidad de detección isotópica. Sin embargo, esta técnica requiere de métodos de laboratorio robustos para la preparación de la muestra.(Balaram, 2019)

#### *Espectrometría de Emisión Atómica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-AES)*

Este método opera mediante un nebulizador para generar un aerosol de la muestra que luego es llevada a través de un tubo al plasma provocando la excitación de sus átomos debido al incremento de temperatura. Esto causa que los átomos produzcan espectros de emisión de iones que mediante un monocromador son separados de acuerdo a la longitud de onda de cada tipo de elemento químico. (Salud, 2006). Los efectos de interferencia por ionización son pequeños o inexistentes, debido a que la gran concentración de electrones provenientes de la ionización del argón mantiene una concentración más o menos constante de electrones en el plasma.(Skoog, West, & Holler, 1998)

Este método no presenta gran interferencia, tiene límites de detección bajos y alta sensibilidad. (Salud, 2006). Sin embargo, para la determinación de REE empleando este método es necesaria la previa separación y pre-concentración de la muestra a analizar. (Balaram, 2019)

#### *Análisis Instrumental de Activación de Neutrones (INAA)*

INAA es una técnica parcialmente automatizada que permite la medición simple y procesamiento de una cantidad considerable de muestras. (Indhu Rekka, Sarah Sathiyawathie, & Gurunathan, 2019)

El análisis requiere de una pequeña cantidad de muestra (5-100 mg) la cual se somete a un flujo de neutrones en un reactor nuclear. Los núcleos absorben neutrones convirtiéndose en nucleidos radiactivos inestables que se descomponen emitiendo rayos gamma. Los rayos gamma resultantes son característicos del elemento del cual fueron transmitidos y dependiendo de la energía de los rayos gamma es posible determinar su abundancia. (Balaram, 2019)

El método INAA tiene como ventajas una alta sensibilidad, facilidad de calibración y una mínima preparación de la muestra. Entre sus desventajas se encuentra la necesidad de equipo costoso e instalaciones especiales. (Townshen, 2007). Además de lo anteriormente mencionado, este método demanda tiempos de enfriamiento largos para ciertos elementos por lo cual no es una técnica analítica habitualmente utilizada. (Balaram, 2019)

#### *Espectrometría de absorción atómica. (AAS)*

Los métodos de espectrometría de absorción atómica se fundamentan en el paso de una luz a través de la muestra vaporizada, en donde los átomos absorben la luz con longitudes de onda características de cada elemento. Dado a que la absorción de luz

está en función de la concentración de átomos en el vapor, el valor de absorbancia medido permite determinar la concentración del analito en la muestra. (L. Pérez, Báez, Luna, & Zamora, 2018). Dentro de los métodos de espectrometría de absorción atómica se encuentran la espectrometría de absorción atómica de flama y la espectrometría de absorción atómica electrotérmica, las cuales se explican a continuación.

#### *Espectrometría de Absorción Atómica de Flama (FAAS)*

En este método la muestra en solución es aspirada e introducida en una flama, los elementos presentes en la muestra se convierten en vapor atómico. De esta manera, la flama contiene átomos del elemento que, en estado fundamental, pueden absorber radiación de determinada longitud de onda producida en una fuente especial que contenga a ese mismo elemento. La absorbancia es directamente proporcional a la longitud de trayectoria en la flama y a la concentración de vapor atómico en ella. (Christian, Dasgupta, & Schug, 2014)

Los métodos de flama son adecuados en los casos en que el elemento a analizar se encuentra en una concentración suficientemente alta para su medición y además se dispone de un volumen adecuado de solución. La reproducibilidad de este método es excelente y las interferencias son manejables. La desventaja principal de hacer mediciones por absorción atómica es que para cada elemento se requiere una fuente diferente. (Christian et al., 2014)

#### *Espectrometría de Absorción Atómica Electrotérmica (ETAAS)*

Este método se conoce también con el nombre de horno de grafito, se utiliza para muestras en estado líquido, sólido, inclusive para lodos. La muestra es colocada sobre una pequeña placa de grafito sólido; la placa se sitúa en el interior de un horno que consiste en un tubo de grafito que se calienta hasta 3000°C para vaporizar y atomizar la muestra. (Velasco, 2018). La trayectoria de la luz pasa sobre el atomizador registrando

un máximo agudo de absorbencia en función del tiempo cuando la nube atómica pasa por el haz de luz. Se correlacionan la altura o el área del máximo observado directamente con la cantidad de metal vaporizado.(Christian et al., 2014)

Una desventaja de los métodos de atomización electrotérmica es que las interferencias entre elementos son por lo general más pronunciados que en los métodos de flama, es por ello que los métodos electrotérmicos son considerados como complementarios a los métodos de flama. Los métodos de atomización electrotérmica son requeridos a bajas concentraciones o en tamaños limitados de muestra. Dado a que este método se encuentra en las técnicas más sensibles, su calibración y uso requiere de mayor cuidado, lo cual demanda un mayor tiempo de análisis.(Christian et al., 2014)

#### *Análisis de Fluorescencia de Rayos X (XRF)*

El método consiste en un tubo de rayos X donde los electrones son emitidos desde el cátodo y se aceleran hacia el ánodo en un campo eléctrico creado por un potencial positivo. Cuando los electrones se encuentran en el ánodo, interactúan con sus átomos y pierden energía a través de una serie de procesos (dispersión elástica y transferencia de energía). Este proceso da lugar a las líneas características en el espectro de emisión de rayos X.(Beckoff., Kanngieber., Langhoff., Wedell., & Wolff., 2016). No obstante que XRF es una técnica analítica utilizada convencionalmente debido a su precisión, velocidad y costo, su desventaja radica en su baja sensibilidad para los elementos de tierras raras.(Balaram, 2019)

En la Tabla 1 se muestra un resumen de las características relevantes sobre el tipo de muestra, interferencias y límites de detección de los métodos anteriormente revisados.

Tabla 1. Comparativa de métodos para determinación de REE.

Método	Preparación de muestra	Tipo de muestra	Límite de detección $\mu g/g$
INAA	No	Sólida	0.0001-1
XRF	No	Sólida	0.1-100
ICP-AES	Disolución	Disolución	0.001-10
ICP-MS	Disolución	Sólida con ablación láser	0.000001-0.0001
AAS	Disolución	Lodos	0.01- 0.1 (ETA) 0.1 – 1 (flama)

*Fuente: Elaboración propia con información recuperada de Gorbatenko & Revina, 2015*

Empero a que existe variedad de métodos para el análisis de metales de tierras raras que operan con alta sensibilidad y bajos límites de detección, éstos suelen ser complejos, requieren bastante tiempo y son costosos. (Legin, Babain, Kirsanov, & Mednova, 2008)

En consecuencia, los métodos analíticos descritos anteriormente a pesar de ser altamente sensibles y específicos para la detección de los analitos de interés, requieren que las muestras sean trasladadas a un laboratorio dotado de equipos de medición y reactivos necesarios para efectuarse, un tratamiento previo de las muestras, profesionales capacitados, lo cual se traduce en costos mayores por transporte, tiempo y materiales.

### **1.3. Justificación**

El presente proyecto plantea llevar a cabo una contribución a la solución de una problemática detectada en el proceso de determinación de los elementos de tierras raras. La innovación que se sugiere en esta investigación es el desarrollo de un método de medición que permita detectar selectivamente elementos de tierras raras en tiempo real y que tenga adaptabilidad para su integración al proceso.

El desarrollo de un método para la detección selectiva de tierras raras impactará directamente a las empresas dedicadas a la obtención de estos elementos, así como a las industrias donde se generan este tipo de desechos facilitando los procesos de extracción y purificación. De manera indirecta, el impacto del presente proyecto puede trascender en su implementación para la identificación de estos materiales en el medio ambiente, donde son considerados contaminantes emergentes.

La importancia del desarrollo de sensores selectivos para elementos de tierras raras radica en que actualmente la demanda de estos materiales muestra un considerable incremento a medida que sus aplicaciones en productos tecnológicos y sustentables se han diversificado. En ese sentido, se prevé que el suministro de metales como las tierras raras estará bajo mayor presión en un futuro cercano. Sin embargo, su obtención por medio de fuentes naturales estará limitada por lo que la atención se centrará en el reciclaje, reutilización y recuperación de recursos secundarios. (Mishra et al., 2012). El desarrollo de sensores con selectividad en la serie de los metales de tierras raras cobra importancia ante su aplicación en el análisis de desechos para su reutilización. (Legin et al., 2008)

La finalidad que se persigue con la información que brindará el presente estudio es determinar la aplicabilidad de un prototipo de sensor para la detección de elementos de

tierras raras que pueda ser implementado en el proceso de extracción de estos materiales.

Los resultados derivados de este proyecto serán difundidos por medio del desarrollo conceptual de un prototipo de la unidad de señalización de sensores moleculares de detección selectiva utilizando como mecanismo de propiedad intelectual un diseño industrial (plano 3D).

Los resultados obtenidos servirán como precedente para la siguiente etapa en el desarrollo de sensores moleculares para tierras raras, la cual corresponde a la funcionalización de la unidad de reconocimiento selectivo. Esto beneficiará los procesos de obtención y recuperación de estos materiales de relevancia industrial.

Entre los beneficios de contar con sistemas de medición basados en sensores moleculares que puedan ser utilizados en ambientes ajenos a un laboratorio especializado destacan principalmente la implementación de prácticas fiables en los procesos de manufactura, la obtención de información relevante en tiempo real para el control de procesos y la reducción de los costos derivados del análisis externo de la muestra. Del mismo modo es importante resaltar que las muestras son sujetas de ser analizadas con un mínimo tratamiento preliminar al estudio.

Personalmente las razones que motivaron el estudio del presente proyecto surgen ante mi deseo de continuar con mi preparación profesional, representando un reto personal de mejora y desarrollo de habilidades, tales como la capacidad de análisis, discernimiento, y el trabajo colaborativo multidisciplinario. Asimismo, mi experiencia laboral me ha permitido identificar algunas áreas de oportunidad de ingeniería que me incentivan a mejorar mis capacidades intelectuales y a extender mi panorama sobre las necesidades de los diferentes ámbitos del mundo actual. El mantenerme actualizada en temas como los avances en técnicas y herramientas de manufactura, me posibilitarán

proponer mejores soluciones a problemáticas con un factor de impacto positivo a nivel comunitario.

En lo que respecta a mi formación académica, el desarrollo del proyecto de aplicación propuesto, me permite implementar conocimientos científicos de fenómenos físicos para la solución de una problemática presente en el desarrollo tecnológico de sensores, integrando herramientas y procedimientos de ingeniería. El presente proyecto de aplicación de maestría relaciona mi formación académica permitiendo la implementación de los conocimientos obtenidos a través del estudio de fenómenos ópticos derivado de ayudantías de investigación, para la solución de una problemática en un contexto real.

#### **1.4. Planteamiento del problema**

Los elementos de tierras raras, también llamados como lantánidos, han aparecido recientemente como un grupo de materiales con gran aplicación en la industria de alta tecnología. (Henríquez-Hernández et al., 2020). Su demanda es dependiente en gran medida al desarrollo de la economía verde, en donde se busca impulsar el uso de energías renovables que requieren de este tipo de elementos para la fabricación de diversos componentes. (CRU Consulting, 2018). De modo que, los elementos de tierras raras son considerados como materia prima crítica para el desarrollo de tecnologías limpias. (Franus, Wiatros-Motyka, & Wdowin, 2015). Por mencionar algunos ejemplos, elementos como el terbio, el disprosio y el itrio se usan en lámparas fluorescentes. Por su parte, el neodimio y el samario se emplean en la producción de imanes permanentes.(Mishra et al., 2012). Los elementos iterbio y terbio por sus propiedades magnéticas son utilizados para la manufactura de burbujas magnéticas, así como en dispositivos ópticos-magnéticos para el almacenamiento de datos en ordenadores. (Villalobos et al., 2017). Asimismo, los elementos de tierras raras tienen una considerable aplicación para los estudios de autenticación en la industria de alimentos, donde son utilizados como elementos indicadores de trazabilidad.(Ascenzi et al., 2020). Con el fin

de brindar un panorama más general, en la Tabla 2 se presenta un breve resumen de los principales usos finales y aplicaciones de los elementos de tierras raras.

En la Figura 2 se indica la proporción correspondiente al consumo de tierras raras en el año 2017 de acuerdo a los principales usos finales, donde destacan los imanes y catalizadores utilizados en las industrias automotriz, energías renovables, electrónica y del petróleo. En el año 2017 la demanda de REEs fue de un total de 150,365 toneladas. (CRU Consulting, 2018)

Tabla 2. Uso final y aplicaciones de los elementos de tierras raras.

Uso final	Elemento/ material	Aplicación
Imanes	Neodimio, Praseodimio como metal, pequeñas cantidades de Disproseo, Samario y Terbio	Motores en turbinas eólicas, industria automotriz, audio y electrónica
Catalizadores	Lantano, Cerio, Neodimio, Praseodimio	Craqueo catalítico de fluidos de petróleo, convertidores catalíticos para industria automotriz
Pulido	Cerio como óxido, Lantano y Neodimio	Pulido de vidrios planos y ópticos, paneles en visualización y discos duros de ordenador
Baterías	Lantano, Cerio, Neodimio, Praseodimio	Herramientas portátiles, electrónica de consumo
Vidrio	Principalmente Cerio y Lantano con pequeñas cantidades de otros óxidos y compuestos de tierras raras	Colorante de vidrio, protección y eliminación de impurezas
Cerámicas	Itrio principalmente, con pequeñas cantidades de otros óxidos y compuestos de tierras raras	Refractarios, ingeniería y cerámica electrónica
Aleaciones metálicas	Cerio, Lantano como óxido-compuesto	Hierro fundido, acero inoxidable, aleación de Magnesio, aleación de Aluminio
Fósforos y pigmentos	Itrio principalmente, Praseodimio, Cerio, Lantano, Europio como óxidos	Iluminación, paneles de visualización, aplicaciones médicas

Fuente: Elaboración propia con información recuperada de CRU, 2018.

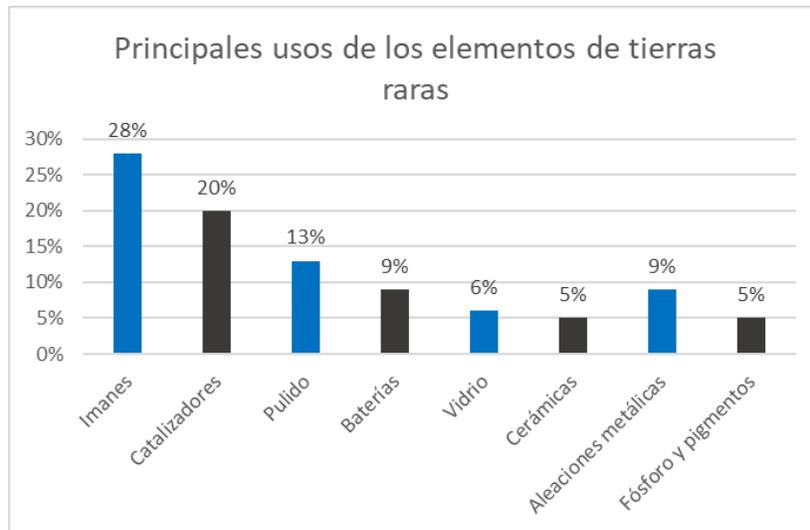


Figura 2. Principales usos de los elementos de tierras raras.  
Fuente: Elaboración propia con datos recuperados de CRU, 2018.

De acuerdo a CRU Consulting (2018) en la Figura 3 se muestra un pronóstico de la demanda de óxidos de tierras raras (REOs) en función a su uso final para el periodo 2021-2035. Este pronóstico considera un escenario de continuidad donde se contempla que la demanda de imanes permanentes incrementa debido al desarrollo de turbinas eólicas, vehículos y electrónicos en proporciones iguales.



Figura 3. Pronóstico Demanda REOs por uso final 2021-2035.  
Fuente: Elaboración propia con datos obtenidos de CRU, 2018

Como se puede observar, los pronósticos proyectan un incremento sostenible en la demanda anual de REEs. Por el contrario, se prevé que la oferta de estos materiales será insuficiente para satisfacer la demanda. En la Tabla 3 se presenta la relación entre la demanda y oferta de los metales de tierras raras.(Mishra et al., 2012). Como se puede apreciar los metales que requieren de mayor atención para su recuperación y reciclaje son los elementos itrio, disprosio y terbio.

A pesar de existir un mayor rango de productos alternativos de los REE, se considera que su capacidad de sustitución por otros materiales es muy baja. (CRU Consulting, 2018)

Tabla 3. Relación entre la demanda y oferta de metales de tierras raras.

Tierra rara	Demanda		Oferta/ Producción	
	Toneladas REO	%	Toneladas REO	%
Lantano	51,050	28.4	54,750	26.9
Cerio	65,750	36.5	81,750	40.2
Praseodimio	7,900	4.4	10,000	4.9
Neodimio	34,900	19.4	33,000	16.3
Samario	1,390	0.8	4,000	2.0
Europio	840	0.5	850	0.4
Gadolinio	2,300	1.3	3,000	1.5
Terbio	590	0.3	350	0.2
Disprosio	2,040	1.1	1,750	0.9
Erbio	940	0.5	1,000	0.5
Itrio	12,100	6.7	11,750	5.7
Ho-Tm-Yb-Lu	200	0.1	1,300	0.5
Total	180,000	100	203,500	100

*Fuente: Generación propia con datos obtenidos de Mishra et al (2012)*

En los últimos años la brecha entre la oferta y demanda global de REEs se ha vuelto cada vez mayor. (Franus et al., 2015). Se destaca que las principales reservas de REE en el mundo se encuentran en China, Vietnam, Brasil, Rusia, India, Australia, Groenlandia y Estados Unidos. (CRU Consulting, 2018). A consecuencia de la alta

demanda de elementos de tierras raras, en México se ha presentado la iniciativa para la exploración de posibles depósitos naturales con alto contenido de REEs. El Instituto de Ciencias Físicas de la UNAM dirigió la investigación de formaciones geológicas afines a tierras raras encontrando rocas del grupo de pegmatitas en la zona Oaxaquia, mismas que contienen elementos como cerio, lantano, neodimio, praseodimio, samario, europio, gadolinio, terbio e itrio en altas concentraciones. (Martínez, 2014)

En gran medida la diferencia existente entre la oferta y la demanda se debe a que el proceso de extracción, separación y purificación de los elementos de tierras raras es complejo. Los REEs a excepción del prometio, se encuentran naturalmente como óxidos metálicos presentes en aproximadamente 25 minerales, de los cuales la bastnasita y monacita son los mayormente explotados económicamente a nivel mundial. (Villalobos et al., 2017). Al mismo tiempo, el grupo de elementos que pertenecen a las tierras raras conservan propiedades muy similares, razón a la que se atribuye que su separación sea compleja a través de procedimientos convencionales. (Alguacil & Rodríguez, 1997)

En la Figura 4 se muestra de manera general el método de procesamiento de tierras raras desde su obtención en forma de minerales en la mina hasta su separación como óxidos. En la etapa de beneficio, los minerales pasan por una serie de operaciones para transformarlos en un concentrado de mineral de REEs, que después, a través de una serie de procesos de beneficio químico, se convierte en un precipitado de mezcla de REEs. Finalmente, en la etapa de separación y purificación se lleva a cabo la separación de los elementos individuales.

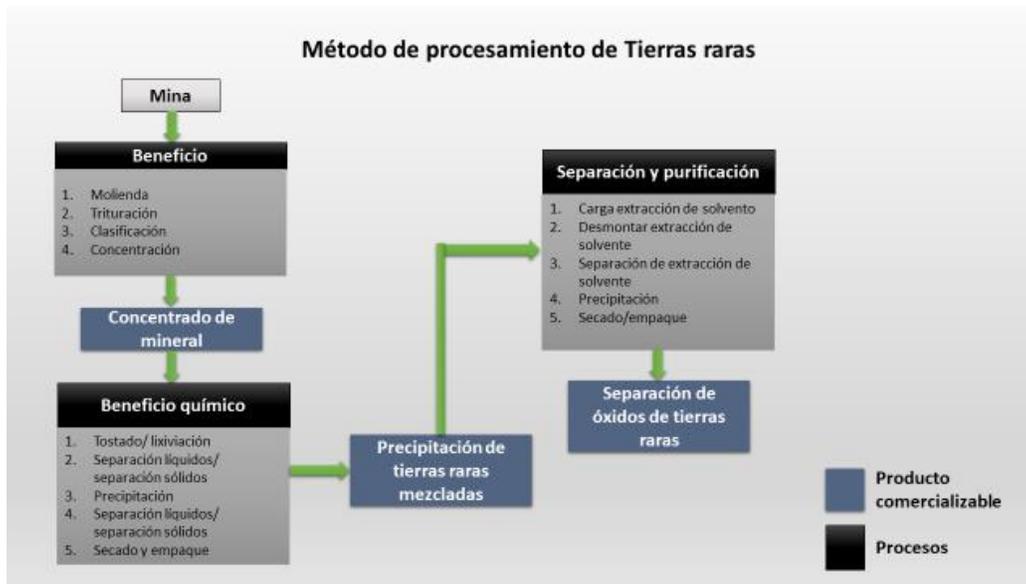


Figura 4. Método de procesamiento de tierras raras.  
Fuente: *Elaboración propia con información recuperada de CRU, 2018*

Como resultado del proceso de separación y purificación química se obtienen óxidos de tierras raras con purezas que van desde 99% al 99.99999% dependiendo los requerimientos de la aplicación final. (CRU Consulting, 2018)

En promedio en toda la industria minera, el 44% del consumo total de electricidad se dedica a las actividades de trituración y molienda. (Lessard, De Bakker, & McHugh, 2014) Entre los desafíos de la industria minera se encuentran el ahorro de agua y energía, el aumento de la demanda de recursos, la reducción de la accesibilidad a los recursos y el cumplimiento del desarrollo sostenible. (Robbenl & Knappl, 2013).

La clasificación de minerales ofrecería una posible solución, pues la identificación de los metales de valor reduce el material sujeto a ser procesado. (Lessard et al., 2014). Esta posible solución se representa de manera general en la Figura 5, donde a través de la implementación de un sensor con capacidad de detección de REEs se lleve a cabo la separación de los minerales que tienen un valor económico descartando los que no lo tienen previo a su procesamiento. En la actualidad, la clasificación basada en sensores

en el procesamiento de minerales de tierras raras no es utilizada.(Neubert & Wotruba, 2017)

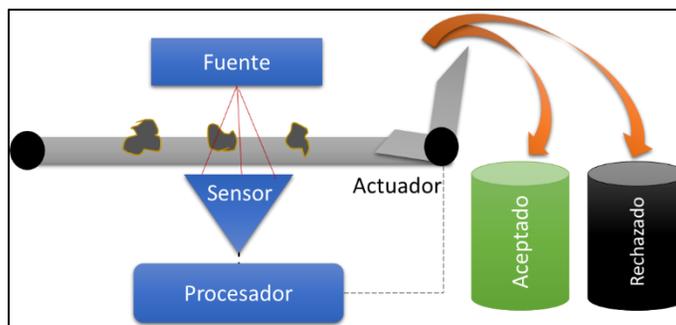


Figura 5. Identificación y clasificación de REEs con valor económico.  
*Fuente: Elaboración propia con información recuperada de Lessard et al., 2014*

Con la finalidad de hacer frente a los desafíos en los procesos de obtención de REEs se requiere de la investigación e implementación de tecnologías innovadoras y energéticamente eficientes.(Robbenl & Knappl, 2013)

La hidrometalurgia es una técnica que utiliza químicos en forma acuosa para recuperar metales preciosos de minerales, concentración de solventes y materiales residuales reciclados. Separar los REEs entre sí, es un desafío debido a que tienen propiedades físicas y químicas similares. (Suli, Ibrahim, Aziz, Deraman, & Ismail, 2017). En este sentido, un tema relevante en la actualidad es la búsqueda de métodos de análisis de tierras raras presentes en soluciones complejas de metales cuya aplicación dentro de la línea sea posible a bajo costo y con facilidad de implementación. (Legin et al., 2008)

Dado lo anterior, la optimización de los procedimientos para la extracción, separación y purificación de REEs adquiere mayor relevancia. Es incuestionable la necesidad de desarrollar métodos sensibles y selectivos para el análisis de REEs, una labor desafiante debido a la gran relación que tienen sus propiedades químicas. (Gorbatenko & Revina, 2015)

Recientemente se ha explorado la recuperación de elementos de tierras raras en los efluentes de desechos de procesos industriales o bien, a partir del reciclaje de productos finales que se encuentran en desuso. Anteriormente, los elementos de tierras raras y platino no se consideraban en los estudios ecológicos por sus bajas concentraciones. Sin embargo, debido al incremento de estos materiales a nivel industrial se ha propiciado su liberación al medio ambiente a través de productos de desecho. (Vinokurov, Tarasova, Trunova, & Sychkova, 2017). De acuerdo al informe presentado por Sneller et al, se definieron las concentraciones máximas permisibles correspondientes a los elementos de tierras raras en agua. Los límites permisibles se derivan a partir de datos sobre toxicología y química ambiental. En la Tabla 4 se muestra la concentración máxima permisible de REEs en agua.

Tabla 4. Concentración máxima permisible de REEs en agua.

Elemento	Agua superficial $\mu g/L$	
	Dulce CMP	Salada CMP
Itrio	6.4	0.94
Lantano	10.1	1.01
Cerio	22.1	0.28
Praseodimio	9.1	1.00
Neodimio	1.8	0.86
Samario	8.2	0.42
Gadolinio	7.1	0.85
Disprosio	9.3	3.8

*Fuente: Generación propia con datos obtenidos de: Sneller et al, 2000.*

A diferencia de otras industrias de reciclaje de metales, la industria de reciclaje de tierras raras se encuentra en progreso debido a que esta opción ofrece varias ventajas sobre los procesos extracción en minas, dado a que incluyen un menor impacto ambiental, así como materias primas libres de contaminantes radiactivos. (Haque, Hughes, Lim, & Vernon, 2014)

La determinación de elementos de tierras raras presente en efluentes conlleva una serie de pasos iniciando por la adquisición de la muestra, su estabilización, el transporte al laboratorio, tratamiento de la muestra para el análisis, implementación del método y obtención de resultados. Es un proceso complejo que retrasa las actividades subsecuentes a la prueba. (C. Pérez, 1996). Lo anterior pone de manifiesto la necesidad de contar con métodos analíticos accesibles y confiables para la medición de REEs en procesos industriales, así como en sus depósitos.

A pesar de contar con varias técnicas para la determinación de tierras raras se requieren de nuevas metodologías analíticas que coadyuven en el desarrollo de avances y proyectos tecnológicos. (Villalobos et al., 2017)

El desarrollo de métodos con alta sensibilidad que permitan la detección rápida de elementos de tierras raras, incluidos los lantánidos, simplificarían los procesos de extracción y el reciclaje de los mencionados materiales. (Mattocks et al., 2019)

Las técnicas analíticas rápidas para la cuantificación de contenido de REE en fases acuosas facilitarán su recuperación a través de la identificación de corrientes de desechos de alto valor. (Crawford et al., 2019)

Los procesos de separación y purificación de la industria dedicada a la obtención de REEs demanda mejores y más rápidos métodos para su detección en tiempo real, esto debido a la alta demanda de REEs por sectores tales como la industria de energías renovables y la industria electrónica.

## 1.5. Preguntas de investigación

Como punto de partida del presente proyecto se planteó la pregunta general de investigación, a fin de que a través de la solución del cuestionamiento sea resuelta la problemática del estudio.

### 1.5.1. *Pregunta general de investigación*

¿Cómo mejorar el proceso de detección de óxidos de tierras raras en tiempo real a fin de facilitar la toma de decisiones en los procesos de extracción y purificación de estos materiales?

Dando continuidad a la pregunta general de investigación anteriormente propuesta se formularon las preguntas específicas que se exponen a continuación.

### 1.5.2. *Preguntas de investigación específicas*

- ¿Es factible crear un prototipo experimental basado en un efecto óptico para su implementación en un sensor para la detección de óxidos de tierras raras en tiempo real?
- ¿Cómo se relacionan los resultados experimentales de un prototipo basado en un efecto óptico con los resultados producidos por una simulación del mismo?
- ¿Cuál es el comportamiento experimental del prototipo basado en un efecto óptico al encontrarse presente un analito de óxidos de tierras raras?
- ¿Cómo diseñar el prototipo de un sensor molecular basado en un efecto óptico para la detección selectiva de óxidos de tierras raras en tiempo real?

## 1.6. Objetivos

El objetivo general fue definido con base en la propuesta de solución planteada en el presente proyecto de investigación.

### 1.6.1. *Objetivo general*

Desarrollar el diseño de un prototipo de sensor para la detección de óxidos de tierras raras en tiempo real implementando el efecto de resonancia de plasmones superficiales.

Siguiendo con el objetivo general descrito, se sugirieron los objetivos específicos que a continuación se mencionan.

### 1.6.2. *Objetivos específicos*

- Diseñar un prototipo experimental para la caracterización del efecto de resonancia plasmones superficiales para su implementación en un sensor de detección de REOs.
- Comparar el comportamiento experimental con una simulación que describe el efecto de resonancia de plasmones.
- Identificar el comportamiento del efecto de resonancia de plasmones superficiales al presentarse un analito de óxidos de tierras raras en el prototipo.
- Diseñar un prototipo de sensor molecular que integre el efecto de resonancia de plasmones superficiales para la detección selectiva de óxidos de tierras raras.

## **1.7. Hipótesis**

En lo que respecta a la hipótesis, se formuló mediante un planteamiento tipo causal que se pretende comprobar o descartar a través del presente estudio. La hipótesis planteada se expone a continuación.

La aplicación del efecto de resonancia de plasmones superficiales en un sensor molecular permitirá la detección de un analito de óxido de tierras raras que desviará el ángulo resonante definido en la técnica de la rejilla metálica de difracción posibilitando su determinación en tiempo real.

## 2. Capítulo II: Marco teórico referencial

Con finalidad de llevar a cabo el marco teórico-referencial del presente proyecto de aplicación se realizó una consulta de teorías, artículos de revistas y bibliografía que sustenten el desarrollo del prototipo experimental de un sensor molecular selectivo para tierras raras. Como punto de partida se establece un marco de referencia acerca de los elementos de tierras raras a fin de conocer las propiedades que los hacen materiales atractivos en la industria de la tecnología. Posteriormente, se efectuó una consulta acerca de los elementos que conforman a los sensores moleculares, sus tipos y características. Finalmente, se abordarán los principios fundamentales del fenómeno de resonancia de plasmones de superficie, así como una breve descripción de sus aplicaciones. En la Figura 6 se muestra un organizador gráfico de la estructura del marco referencial.

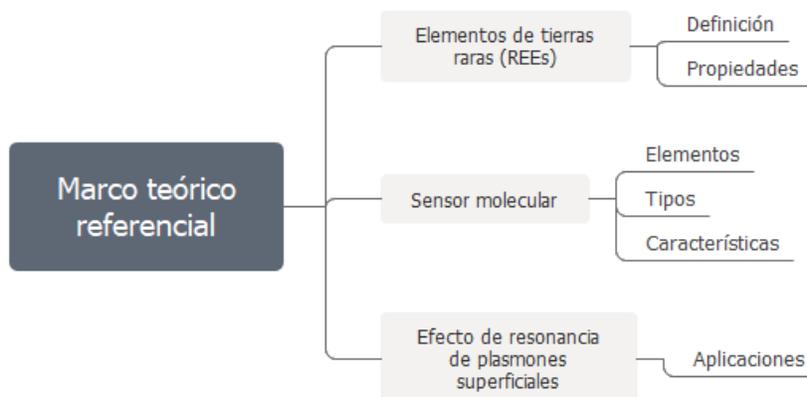


Figura 6. Estructura del Marco teórico referencial.

*Fuente: Elaboración propia.*

### 2.1. Conceptualizaciones

Los elementos de tierras raras también conocidos como lantánidos, están conformados por los elementos desde el lantano hasta el lutecio, incluyendo al escandio y el itrio. La IUPAC los nombró como elementos de tierras raras, pero a diferencia de su nombre, el cerio es el vigésimo sexto elemento más abundante en la corteza terrestre y

el neodimio es más abundante que el oro. (Yoon et al., 2014). El término de “metales de tierras raras” que recibieron estos elementos, se debe a que su descubrimiento fue a través de mezclas con minerales complejos siendo considerados poco comunes, cuando en realidad son abundantes en la corteza terrestre. (Jackson, 2017).

Los REE son considerados como el tesoro de los materiales novedosos debido a sus grandes contribuciones en el desarrollo tecnológico. (Rim, 2016). En la Tabla 5 se enlistan las propiedades que hacen de los REEs, materiales atractivos en la industria de la tecnología.

Tabla 5. Propiedades de los metales de tierras raras.

<b>Propiedades</b>	<b>Descripción</b>
Químicas	Poseen una alta afinidad al oxígeno.
Metalúrgicas	Actúan como captadores de oxígeno, azufre y otros elementos nocivos.
Ópticas	Debido a su estructura atómica sus líneas de absorción y emisión son estrechas en el rango visible. En lentes, permiten un alto índice de refracción y baja dispersión.
Magnéticas	Favorecen la producción de materiales magnéticos.

*Fuente: Generación propia con información recuperada de: Greinacher, 1981*

Entre los colores característicos de los REEs se encuentran el plateado, blanco plateado o gris además tienen un alto brillo. Entre sus propiedades destacan su alta conductividad eléctrica, fluorescencia bajo a luz ultravioleta, puntos de fusión y ebullición altos, así como propiedades paramagnéticas, ópticas y catalíticas. (CRU Consulting, 2018)

Las tierras raras pueden estar presentes en diferentes proporciones dependiendo directamente del yacimiento mineral. Son considerados como un grupo porque su

extracción y procesamiento se da en conjunto, hasta la etapa de concentrado de REO. Una vez obtenido el concentrado se separan químicamente en elementos individuales para destinarlos a su uso específico. (CRU Consulting, 2018). Actualmente, entre las aplicaciones principales de los REE se encuentra la producción de catalizadores para craqueo de crudo, lo cual se traduce a millones de toneladas de materia prima necesarias anualmente. En adición, los metales de tierras raras se emplean para la producción de imanes permanentes, dispositivos electromecánicos, pantallas, vidrio, lentes, tecnología láser, sistemas médicos de exploración por rayos X y resonancia magnética, así como en la industria cerámica, textil y fotográfica, entre otros. (Rim, 2016)

Debido a las aplicaciones antes mencionadas y la necesidad de determinación de elementos de tierras raras, se introducen las conceptualizaciones relacionadas con los sensores.

Un sensor es un dispositivo separado o integral a un instrumento que detecta el valor de una variable de proceso asumiendo un estado o generando una señal de salida indicativa o proporcional a la variable del proceso. (Standard American National, 2009).

La Figura 7 ilustra el diagrama de bloques de un sensor donde se incluyen el mesurando, fuente de energía, mecanismos de transducción primaria e intermedia, así como la señal de salida. Los transductores son auto-generadores o activos cuando se crea una señal de salida, generalmente electrónica, en respuesta al mesurando. Los transductores moduladores o pasivos, emplean una fuente de energía auxiliar o externa para llevar a cabo el cambio de respuesta en la señal de salida. (Dorf, 2006)

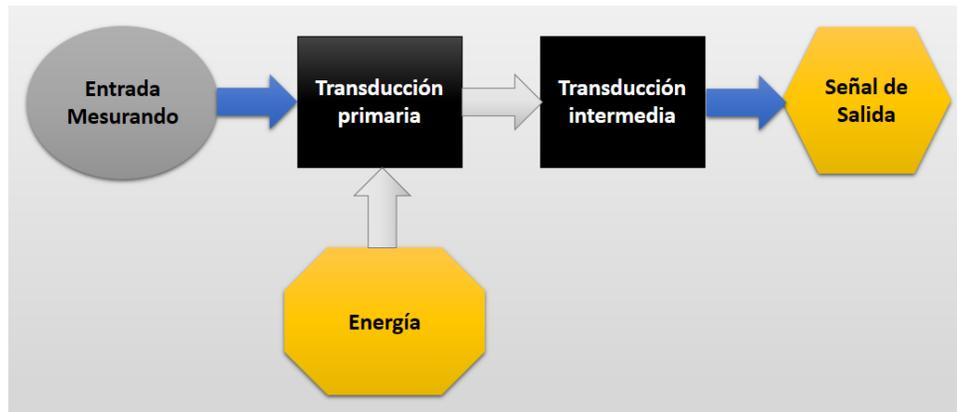


Figura 7. Diagrama de bloques de un sensor.

*Fuente: Generación propia con datos obtenidos de Dorf, (2006)*

El medurando es una condición o propiedad física, química o biológica susceptible de ser medida. (Dorf, 2006)

Un transductor es un dispositivo que recibe información en forma de una cantidad física y modifica su forma para producir una señal de salida resultante. (Standard American National, 2009). En su mayoría los transductores son sensores que convierten el efecto de detección de la unión molecular en señales eléctricas medibles. (J. X. J. Zhang & Hoshino, 2014a)

Un sensor químico es un instrumento capaz de generar una respuesta al detectar un estímulo externo de índole químico en tiempo real. Los elementos que componen un sensor químico corresponden a: una membrana sensible/receptora del estímulo, un transductor que lo transforma en una señal física eléctrica u óptica medible y un sistema de procesamiento de señal para su lectura. (Parra García, 2008) Un sensor químico se conforma por tres etapas básicas: zona de reconocimiento químico, que interacciona selectivamente a una especie de interés, un transductor, encargado de la transformación de la información química en una señal física (eléctrica u óptica) y el sistema de

procesamiento de la señal, con fin de obtener datos en la unidad de interés. (C. Pérez, 1996)

Los sensores moleculares son sensores químicos que son capaces de detectar analitos o moléculas de interés que se encuentran presentes en concentraciones muy bajas.(J. X. J. Zhang & Hoshino, 2014a). Un sensor molecular es capaz de medir cantidades físicas, químicas y biológicas a bajas escalas tales como la concentración de iones y proteínas con una gran sensibilidad y especificidad. (J. X. J. Zhang & Hoshino, 2014a)

De manera general se pueden identificar tres componentes de un sensor: detector (captura y reconocimiento), transductor (transducción) y procesador (medición y análisis). (J. X. J. Zhang & Hoshino, 2014a). La Figura 8 muestra la estructura general de un sensor molecular.

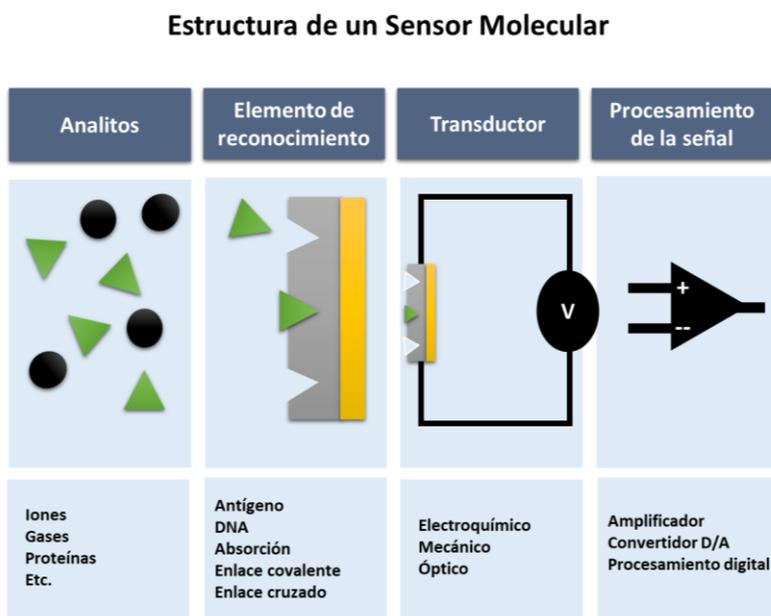


Figura 8. Estructura de un Sensor Molecular.  
Fuente: Creación propia con información recuperada de Zhang, J. & Hoshino, K., 2014

En la etapa de captura y reconocimiento se da la interacción entre el receptor y un analito específico, la unión de estas dos moléculas produce un cambio físico o químico. La siguiente etapa corresponde a la transducción, en donde se lleva a cabo la conversión del suceso de detección en una señal eléctrica de voltaje o corriente que es medible. Las características de un transductor se encuentran determinadas por su alta sensibilidad, buena resolución y amplio rango dinámico. (J. X. J. Zhang & Hoshino, 2014a)

De acuerdo al tipo de cambio de propiedad generada en la unidad de señalización un sensor molecular puede ser óptico o electroquímico. Si la interacción entre el analito y la unidad receptora produce un cambio en el espectro de absorción o emisión de radiación electromagnética se trata de un sensor óptico. (Tárraga, 2012). Un sensor conductimétrico por su parte, produce una variación en los portadores de carga. (Parra García, 2008)

Dentro del dominio óptico, el mecanismo de transducción puede darse a través de la absorción, fluorescencia, reflexión, espectroscopia de resonancia de plasmón superficial y medidas de dispersión de luz. (J. X. J. Zhang & Hoshino, 2014a)

El principio de funcionamiento de los sensores moleculares ópticos, se basa en el efecto de resonancia de plasmones superficiales. Los sensores moleculares basados en principios ópticos transforman los cambios del fenómeno óptico al existir una interacción entre el analito con el receptor. (Tárraga, 2012). En la Tabla 6 son descritos de forma breve algunos de los elementos básicos de un sensor óptico. (C. Pérez, 1996)

Tabla 6. Elementos básicos de un sensor óptico.

<b>Elemento</b>	<b>Descripción</b>
Fuente de radiación	Generalmente se utilizan láseres y lámparas.
Optodo	Dispositivo con capacidad de detector magnitudes físicas o químicas a través de la luz.
Selectores de longitud de onda y acopladores ópticos	Se emplean filtros (absorción e interferencia) y monocromadores de red. Sólo emergen del filtro las longitudes de onda con interferencia positiva y las restantes se anulan.

*Fuente: Generación propia con información recuperada de: Pérez, 1996*

La Tabla 7 muestra cinco elementos básicos que generalmente constituyen un sensor óptico; estos elementos esencialmente son: una fuente de radiación, selectores de longitud de onda, una guía de onda (fibra óptica), una zona sensora y un detector que transforma la señal óptica en señal eléctrica. (C. Pérez, 1996)

Tabla 7. Instrumentación básica utilizada en sensores ópticos.

<b>Instrumentación</b>
Diodo láser
Selectores de longitud de onda
Fibra óptica
Fase reactiva
Detectores: fotodiodos/ fotomultiplicadores

*Fuente: Elaboración propia con información recuperada de: Pérez (1996)*

Entre las características que definen el funcionamiento de un buen sensor destacan la sensibilidad, que se asocia con bajos límites de detección y a la variación de sus propiedades de acuerdo a la concentración del analito. La selectividad, concerniente a su capacidad para detectar una sustancia en particular en un ambiente donde se presentan otras especies diferentes a la de interés. La estabilidad del sensor, relativo a la reproducibilidad de respuesta. Finalmente, la reversibilidad, referido al tiempo en que

tarda el sensor para regresar a su estado inicial después de unirse al analito de interés.(Parra García, 2008)

La sensibilidad de un sensor molecular para reconocer a un analito en particular es un factor de suma importancia para que éste tenga un buen rendimiento. La sensibilidad de un sensor se encuentra definida por el límite de detección, es decir, la concentración mínima de analito que pueda ser detectada a través del método siendo representativamente diferente a la señal de ruido. (Tárraga, 2012). La sensibilidad considera la relación entre el cambio en la salida del sensor y el cambio en el valor del mensurando.(Dorf, 2006). En el caso de los sensores ópticos, su sensibilidad estará determinada por la propiedad óptica que sea medida (absorbancia, reflectancia, fluorescencia), por las características del reactivo utilizado, método de inmovilización y finalmente por el diseño específico del sensor. (C. Pérez, 1996)

La selectividad de un sensor estará dada por las propiedades del reactivo seleccionado, los reactivos biológicos mejoran esta característica, depende de la propiedad medida, así como del soporte o membrana empleada para permitir el paso de determinados analitos. (C. Pérez, 1996)

La estabilidad es la capacidad del sensor para retener sus características durante cierto periodo, generalmente largo.(Dorf, 2006)

La reproducibilidad se refiere a la capacidad de un sensor para reproducir lecturas de salida para un mismo valor de medición, al aplicarse consecutivamente y en las mismas condiciones.(Dorf, 2006). La reproducibilidad de un sensor puede evaluarse de las siguientes maneras: midiendo la variación de las lecturas de un sensor a diferentes tiempos o bien, midiendo la variación entre diferentes sensores bajo las mismas condiciones. (C. Pérez, 1996)

De acuerdo la interacción con el analito, los sensores pueden ser reversibles, cuando no consumen reactivo durante la interacción con el analito, e irreversibles, en caso de consumir reactivo. A su vez, éstos últimos pueden clasificarse como regenerables y no regenerables, en caso de que puedan recuperar su estado inicial con un reactivo específico.(C. Pérez, 1996). Para que un sensor se pueda utilizar de forma continua, el factor decisivo a considerar es la interacción entre el analito y la fase reactiva. De ésta depende la reversibilidad del optrodo; los procesos que son reversibles son los relacionados a la medición de pH y aquellos donde se produce la desactivación de la fluorescencia. (C. Pérez, 1996). Una característica que debe cumplir un sensor es proporcionar información de manera continua y en tiempo real. (C. Pérez, 1996)

La elección de un sensor para determinada aplicación involucra diversos factores a considerar que pueden clasificarse en las siguientes categorías: factores ambientales, económicos y características del sensor. (Dorf, 2006). En la Tabla 8 se resumen algunos de los factores más comunes dentro de cada una de las tres categorías anteriormente mencionadas.

Tabla 8. Factores a considerar en la selección de un sensor.

Factores ambientales	Factores Económicos	Características del sensor
Rango de temperatura	Costo	Sensibilidad
Efectos de la humedad	Disponibilidad	Rango
Corrosión	Tiempo de vida	Estabilidad
Tamaño	-	Repetibilidad
Protección por encima del rango	-	Linealidad
Susceptibilidad a interferencias	-	Precisión
Robustez	-	Tiempo de respuesta
Consumo de energía	-	Frecuencia de respuesta
Capacidad para efectuar análisis	-	-

*Fuente: Elaboración propia con información obtenida de: Dorf, (2006)*

Entre las aplicaciones comunes de los sensores se distinguen las relacionadas a cuestiones ambientales, seguridad alimentaria, detección de patógenos, contaminantes de agua potable, entre otros.(J. X. J. Zhang & Hoshino, 2014a)

Los sensores moleculares tienen aplicaciones en materia ambiental para la detección de patógenos y contaminantes en agua, aire y monitoreo de gases. También sus aplicaciones se dirigen a la seguridad alimentaria para detectar alérgenos y residuos de medicamentos.(J. X. J. Zhang & Hoshino, 2014b)

Un láser es un dispositivo con la capacidad de emitir luz con alta intensidad, coherencia y en su mayoría con monocromaticidad. Debido a su unidireccionalidad y alta intensidad se puede conducir a grandes distancias. Emiten radiación entre 600 y 1600 nm. (C. Pérez, 1996)

## **2.2. Teorías**

La luz es una forma de onda electromagnética conformada por campos eléctricos y magnéticos que se caracterizan por ser oscilantes. La longitud de onda que corresponde a la luz visible se encuentra entre los 400 nm a 650 nm aproximadamente. El campo eléctrico y magnético de la luz en propagación son perpendiculares entre sí y en la dirección de propagación. (J. X. J. Zhang & Hoshino, 2014c)

Cuando una onda electromagnética incide sobre una interfaz con otro medio, se cumplen las condiciones límite para los componentes paralelos y normales. La superficie de incidencia forma un plano que contiene la superficie normal y el haz incidente; así, los campos eléctricos y magnéticos se pueden descomponer en componentes de polarización por separado (paralelos y perpendiculares): polarización p (polarización transversal magnética) y s (polarización transversal eléctrica). La polarización p, puede

excitar plasmones de superficie debido a que es la única polarización con un campo normal a la superficie. (J. X. J. Zhang & Hoshino, 2014c)

Las condiciones de frontera están dadas por la ley de Snell y el comportamiento de la luz como onda electromagnética se rige por las ecuaciones de Maxwell. (J. X. J. Zhang & Hoshino, 2014c)

Los polaritones de plasmon superficial (PPS) son ondas electromagnéticas que se propagan en dirección paralela a la interfaz metal-dieléctrica (aire, agua). El efecto de resonancia de plasmones superficiales se presenta al coincidir la frecuencia de la luz con la frecuencia de los electrones oscilantes de superficie. Dichas oscilaciones son altamente sensibles a los cambios que se producen en el evento de detección, tales como eventos provocados por la absorción y unión de moléculas, dado a que las ondas se propagan en la interfaz entre el metal y el medio externo dieléctrico. (J. X. J. Zhang & Hoshino, 2014c) Los plasmones polaritones de superficie (PPS) son ondas electromagnéticas que se propagan a lo largo de la interfaz entre un metal y un material dieléctrico, consistiendo en cargas superficiales. (J. Zhang, Zhang, & Xu, 2012)

El comportamiento de los electrones libres en los metales se asemeja al de un gas de portadores de carga libre conocido también como plasma. Los cuantos que corresponden a las oscilaciones de plasma reciben el nombre de plasmones. (B. Wu, Mathews, & Sum, 2016)

Con la finalidad de describir las propiedades de los plasmones superficiales, se considera a cada material como continuamente homogéneo descrito por una constante dieléctrica que depende de la frecuencia. La dependencia de la frecuencia se basa en que la respuesta de la polarización de un material no es instantánea, pues ésta se da una vez que se aplica el campo, el cual está representado por una diferencia de fase. (J. X. J. Zhang & Hoshino, 2014c)

Se considera la permitividad como una función compleja de la frecuencia angular del campo aplicado  $\varepsilon(\omega)$ . Para el índice de refracción generalizado y la constante dieléctrica se tiene:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$$

Al encontrarse la constante dieléctrica definida por números complejos, es posible indicar la magnitud y fase. Los valores de la parte real de  $\varepsilon'(\omega)$  y la parte imaginaria  $i\varepsilon''(\omega)$  se encuentran vinculados a la energía almacenada y la disipación de energía dentro del medio, respectivamente. Al presentarse los plasmones de superficie, la parte real de la constante dieléctrica del metal es negativa y su magnitud mayor que la del medio dieléctrico. Dicha condición se cumple dentro del rango de longitudes de onda de la luz infrarroja visible para las interfaces aire-metal y agua-metal, donde la parte real de la constante dieléctrica del metal es negativa y la del aire-agua son positivas. (J. X. J. Zhang & Hoshino, 2014c)

Los plasmones superficiales se excitan por la luz polarizada p cuando el vector de onda de la onda incidente coincide con la onda del plasmon superficial, resultando en una caída de la potencia de salida del espectro del fenómeno de resonancia de plasmones. A esto se le llama condición de resonancia, que se satisface en una longitud de onda en particular conocida como longitud de onda de resonancia caracterizada por ser muy sensible al medio dieléctrico en la superficie de la capa metálica. (Verma & Gupta, 2015). La Figura 9 ilustra la gráfica resultante de la medición del efecto de resonancia de plasmones considerando una rejilla metálica de oro y de plata, donde se registra una caída en la intensidad del haz difractado en el ángulo resonante.

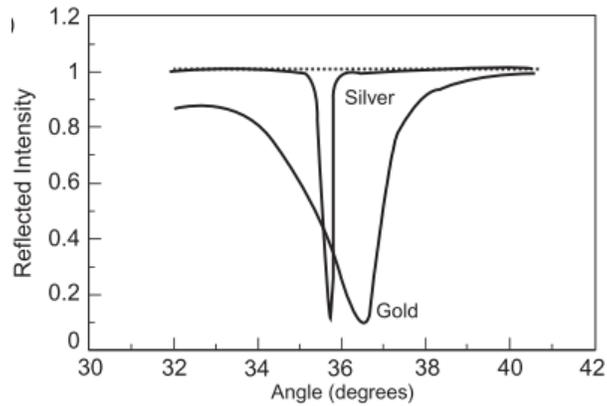


Figura 9. Medición de SPR utilizando películas de oro y plata.  
 Fuente: Recuperado de Zhang, et al. (2014)

La longitud de onda de resonancia puede cambiar su posición en el espectro SPR debido a modificaciones en el medio dieléctrico, así como cambios en el índice de refracción efectivo de la superficie de detección a consecuencia de la unión de moléculas en la capa metálica. Gracias a la condición particular de sensibilidad a los cambios del medio de detección es posible que la técnica de SPR tenga una gran utilidad en la detección de moléculas específicas. (Verma & Gupta, 2015)

Para aplicar el efecto de resonancia de plasmones superficiales en sensores moleculares es necesario funcionalizar la superficie de la capa dieléctrica con elementos de reconocimiento tales como anticuerpos o moléculas. Los metales empleados para el sistema de plasmones superficiales son oro o plata, que resultan adecuados para la funcionalización de los elementos de reconocimiento. Una vez que las moléculas del analito se adhieren a la superficie del sensor SPR, se produce un cambio en la constante dieléctrica de la interfaz metálica siendo este cambio utilizado como el efecto de detección. (J. X. J. Zhang & Hoshino, 2014c)

Con finalidad de caracterizar el efecto de resonancia de plasmones superficiales se han empleado diferentes configuraciones diferenciadas en los elementos utilizados en su forma de operación. De manera general existen dos maneras de producir el efecto de

resonancia de plasmones superficiales: utilizando el acoplamiento de prisma, con las configuraciones de Otto y Kretschmann, o bien a través del acoplamiento de rejilla de difracción. (Perino, Pasqualotto, Scaramuzza, De Toni, & Paccagnella, 2014). En las siguientes líneas se describirán cada una de las técnicas empleadas para la excitación óptica de plasmones de superficie.

### Acoplamiento con prisma

Esta técnica puede implementarse a través de dos configuraciones: la configuración de Kretschmann y la configuración de Otto.

#### *Configuración de Kretschmann*

Se utiliza un prisma con alto índice de refracción  $n_p$  se encuentra conectado con una guía de onda metal-dieléctrica consistente de una película de metal con constante dieléctrica, espesor y un dieléctrico semi-infinito con índice de refracción  $n_d$ . La condición para que la resonancia se presente considera que el índice de refracción del dieléctrico sea menor que el índice de refracción del prisma  $n_d < n_p$ .

Su funcionamiento se basa en que al propagarse la luz incidente en el prisma e incidir en la película metálica, una parte de la luz es reflejada en el prisma y la otra parte es propagada en el metal en forma de onda electromagnética. La intensidad de la reflectancia decae a cierto ángulo incidente, el cual corresponde al momento en que los fotones con polarización p interactúan con los electrones libres del medio. A este ángulo se le conoce como ángulo de resonancia de plasmones superficiales. (Mariel, 2013)

## Configuración de Otto

Bajo esta configuración, un prisma con alto índice de refracción  $n_p$  se conecta con una guía de onda dieléctrica-metálica conformada por una película dieléctrica con índice de refracción  $n_d$ , espesor y un metal semi-infinito con constante dieléctrica. La luz que incide en la interfaz del prisma-película a un ángulo incidente mayor que el ángulo crítico de incidencia de los medios forma una onda evanescente que se propaga por la interfase del prisma y película dieléctrica. Si las condiciones del espesor son las adecuadas, se da el acoplamiento de la onda evanescente y el plasmon de superficie. La condición que determina el acoplamiento, es que la constante de propagación de la onda evanescente y del plasmon deben ser las mismas. (Mariel, 2013)

## Acoplamiento con rejilla

La metodología se basa en la difracción de la luz en una rejilla de difracción. La onda de luz proveniente de una fuente emisora incide de un medio dieléctrico con un índice de refracción  $n_d$  sobre una rejilla metálica con una determinada constante dieléctrica, periodo y profundidad. Al momento en que la onda de luz incide sobre la superficie metálica de la rejilla, el fenómeno de difracción da como resultado una serie de ondas difractadas cuya intensidad puede ser cuantificada mediante un sistema de medición. (Mariel, 2013). La luz a una determinada longitud de onda de  $\lambda$  se acoplará a los polaritones del plasmón de superficie (SPP) al cumplirse la siguiente condición:

$$\frac{2\pi}{\lambda} \sin\theta + m \frac{2\pi}{P} = \pm \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\frac{\epsilon_m n_d^2}{\epsilon_m + n_d^2}}$$

Donde  $m=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$  corresponde al orden de difracción,  $P$  es el periodo espacial de la rejilla de difracción y  $\epsilon_m$  es la constante dieléctrica del metal. La ecuación considera

que la longitud de onda resonante  $\lambda$  cambia a medida que el índice de refracción  $n_d$  se modifica. (Long et al., 2020). Considerándose una selección adecuada del ángulo de incidencia, la longitud de onda del haz incidente y la periodicidad de la rejilla, es posible generar un haz difractado con una propagación constante a lo largo de la interfaz que coincida con el plasmón superficial. (Chun et al., 2005). Bajo el esquema de caracterización del efecto SPR por acoplamiento de rejilla, la mayoría de las mediciones están basadas en la detección de la intensidad. (Kuo & Chang, 2011)

La mayoría de las configuraciones de SPR emplean una fuente de luz monocromática o policromática, con longitudes de onda entre 600 y 900 nm. Las rejillas metálicas de difracción compuestas por plata, muestran pérdidas óhmicas más bajas en comparación con otros metales, posicionándola como material idóneo. Sin embargo, su aplicabilidad se ve limitada debido a su tendencia química a la oxidación. Es por ello que el oro, el segundo metal caracterizado por baja pérdida óhmica, es utilizado frecuentemente en la práctica. (Hottin et al., 2013)

Generalmente, las aplicaciones adoptan con mayor frecuencia la configuración que se fundamenta en el acoplamiento por prisma debido a su mayor sensibilidad. Sin embargo, su sistema óptico dificulta y limita su capacidad de integración en arreglos miniaturizados. Por otra parte, los dispositivos basados en el acoplamiento con rejilla favorecen la miniaturización es por ello que actualmente existe un creciente interés para su aplicación en sensores laboratorio en un chip. (Rossi, Gazzola, Capaldo, Borile, & Romanato, 2018) Implementando la técnica de acoplamiento por rejilla se pueden obtener aplicaciones prácticas de sensores a bajo costo. (Kuo & Chang, 2011)

La configuración de rejilla de difracción cobra mayor interés que la configuración del prisma, al permitir un grado más de libertad: el ángulo azimutal entre el momento periódico de la rejilla y la proyección del vector de onda de luz incidente sobre la rejilla. (Perino et al., 2014). Además, se caracteriza por ser más práctico al permitir la medición

del índice de refracción de la muestra depositada en la rejilla metálica con mayor sensibilidad y precisión. (Ichihashi, Mizutani, & Iwata, 2014)

En aplicaciones ópticas, el método SPR por acoplamiento de rejilla, ofrece ventajas considerables con respecto al acoplamiento por prisma. Entre sus beneficios destacan el tamaño, costo, flexibilidad de configuración y una fácil integración a placas de circuito. (Chun et al., 2005). El acoplamiento por rejilla ofrece la flexibilidad para diseñar sistemas ópticos compactos, convirtiéndolo en una ventaja para su aplicación en sensores adecuados para un campo determinado. (Ichihashi & Iwata, 2017)

Los plasmones superficiales acoplados en rejillas metálicas son empleados para mejorar el rendimiento de dispositivos optoelectrónicos tales como detectores, láseres y células solares. Sin embargo, la principal aplicación de estos dispositivos se encuentra en el desarrollo de sensores ópticos. (Nazem, Malekmohammad, & Soltanolkotabi, 2020)

Gracias a sus propiedades específicas, los plasmones de superficie son empleados en la detección de moléculas biológicas como guía de manipulación a nano-escala, asimismo permiten una mejor resolución óptica.

Con el fin de llevar a cabo la detección molecular, la superficie de la capa dieléctrica se funcionaliza con elementos de reconocimientos, por ejemplo, anticuerpos o ADN. Los metales que se seleccionan comúnmente para la funcionalización de las biomoléculas son oro o plata. De esto modo, una vez que el analito se une a la superficie del sensor SPR, se produce un cambio en la constante dieléctrica de la interfaz metálica produciendo así un efecto que favorece su detección. (J. X. J. Zhang & Hoshino, 2014b)

Las superficies de membrana o films incorporados a un sólido muestran una capacidad de detección aumentada en su superficie, permitiendo la detección de cantidades bajas de analito. (Tárraga, 2012)

La síntesis de receptores con capacidad de reconocimiento de analitos de interés representa un desafío para la comunidad científica. (Tárraga, 2012)

### **2.3. Investigaciones previas y antecedentes**

Se llevó a cabo una consulta en revistas tecnológicas arbitradas para determinar el estado del arte referente a los avances y estudios recientes en el desarrollo de sensores para la medición de tierras raras. De inicio se encontró en diversas fuentes que la nanotecnología enfocada en el desarrollo de materiales representa propiedades muy prometedoras para el desarrollo de sensores. Waheed, Mansha, & Ullah (2018) mencionan que los nanomateriales tienen propiedades atractivas determinadas por la facilidad de funcionalización de la superficie, su alta compatibilidad y alta transferencia de electrones, factores que han permitido su aplicación en sensores electroquímicos para detección de metales con alta sensibilidad y selectividad. En este sentido, los plasmones polaritones superficiales tienen un gran potencial de aplicaciones a escala nanométrica debido a sus elementos pequeños, alto rendimiento, alta eficiencia y alta estabilidad. (J. Zhang et al., 2012)

En su mayoría, los sensores basados en SPR disponibles en el mercado se centran en el reconocimiento de moléculas de mayor tamaño como lo son las biomoléculas; por su parte, los sensores enfocados a la detección de analitos de bajo peso molecular se encuentran limitados. (Tárraga, 2012). En concreto, se ha desarrollado un sensor selectivo para el ion mercurio ( $Hg^{+2}$ ) a concentración traza en agua. El método consistió en cubrir una membrana nanoporosa de celulosa con nanopartículas de sensor molecular fluorescente. La membrana se soportó sobre una superficie de oro de tal manera que se formó un dispositivo que permite la detección óptica a través de la resonancia de plasmones de superficie, de concentraciones de iones mercurio a nivel picomolar (1 mol por cada  $10^{12}$  litros de disolución). Se resalta que la muestra a analizar

no requiere de un pre-tratamiento además que se necesita un pequeño volumen de muestra. (Tárraga, 2012)

En lo que respecta a la determinación de elementos de tierras raras, Vinokurov et al, en 2017 efectuaron un análisis del contenido de lantánidos, elementos pesados y otros elementos peligrosos presentes en muestras de nieve en el territorio Santuario de Vida Silvestre Stun River Valley. La composición de los elementos fue determinada a través del método ICP-MS, encontrándose una entrada pronunciada de lantánidos ligeros, lo cual es indicativo de contaminación ambiental debido a emisiones de gases, teniendo como fuente el transporte motorizado.(Vinokurov et al., 2017)

Por su parte, Wu et al, implementaron en 2018 el método de espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente de ablación láser de celda abierta (LA-SF-ICPMS) para la determinación de concentraciones trazas de elementos de tierras raras presentes en carbonatos de espeleotemas (depósitos minerales formados en cuevas). Gracias a la adición de gas nitrógeno fue posible mejorar la sensibilidad de 20 a 40 veces en comparación a la configuración de interfaz convencional, permitiendo así la determinación de concentraciones a nivel de un solo dígito en nanogramos. (C. C. Wu, Burger, Günther, Shen, & Hattendorf, 2018)

El desarrollo de métodos sensibles para la detección de elementos de tierras raras ha cobrado importancia en años recientes. Mattocks, J. et al. presentaron en el año 2019 un sensor fluorescente codificado genéticamente que muestra una alta selectividad a los elementos lantánidos. El sensor integra una proteína llamada lanmodulina LaMP1, que tiene alta afinidad a los REEs. El sensor se basa en el efecto óptico de fluorescencia y responde con alta afinidad, selectividad y sensibilidad para los REEs. El sensor diseñado ha sido utilizado para el estudio de bacterias metilotróficas, tales como *Methylobacterium extorquens*. El interés en estas bacterias se debe a que gran variedad de éstas, tiene la capacidad de incorporar lantánidos a través de sus procesos metabólicos; el

entendimiento de estos procesos permitiría su futura aplicación en metodologías para la detección y concentración de los elementos de tierras raras. (Mattocks et al., 2019)

Crawford et al, realizaron un estudio de BioMOF-100, una película metal-orgánica que integra ligandos orgánicos para detección selectiva. Con fundamento en la experimentación que realizaron utilizando muestras de soluciones acuosas con contenido de REE, demostraron que BioMOF-100 es un sensibilizador de base fluorescente con características para la detección de REEs emisivos en agua con una detección sensible.(Crawford et al., 2019)

Chu, X., Wang, S. y Cao, Y. dirigieron sus esfuerzos hacia el desarrollo de una sonda de fluorescencia formada a base de puntos cuánticos de grafeno dopado con nitrógeno (N-GQD) para la determinación selectiva y cuantitativa de cerio, un elemento de tierras raras. Como resultado de su investigación, el material N-GQD mostró una considerable emisión de luz e interferencia insignificante debido a otros elementos presentes en la solución. La sonda operó con un rango de concentración entre  $1 - 44 \mu M$  y con un límite de detección de  $0.8352 \mu M$ . El método resultó ser sensible, de bajo costo y confiable para futuras aplicaciones prácticas. (Chu, Wang, & Cao, 2020)

El sensor DE-XRT basado en la transmisión de rayos X, mostró tener la capacidad para detectar clastos de xenotima (rocas sedimentarias) y clasificarlos de manera efectiva. Este proceso podría aumentar la productividad al mejorar la calidad de alimentación del mineral y eliminar el desperdicio que se procesa en la industria minera. Sin embargo, se requiere trabajo adicional que incluya pruebas de clasificación que involucren una muestra más representativa, así como un análisis económico de los flujos potenciales de productos y el costo del equipo a fin de determinar la idoneidad del sensor para el procesamiento a escala industrial.(Veras et al., 2020)

Tang et al. efectuaron un análisis de contenido de REEs en el estanque de residuos de relaves en Baotou, China. El objetivo de su estudio fue presentar el comportamiento de estos elementos en el ambiente, para la futura evaluación de riesgos asociados a su uso. Emplearon como técnica analítica la espectrometría de masas de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS). De acuerdo a los resultados que obtuvieron, se determinó que el estanque de relaves es una fuente considerable de elementos de tierras raras antropogénicos. Las emisiones de REE de las actividades humanas se acumularán en aguas subterráneas y en el suelo con el paso del tiempo; el presente estudio puede ser de significancia para la obtención de REEs a través de fuentes artificiales.(Tang, Zheng, Chen, Du, & Xu, 2020)

### 3. Capítulo III: Metodología

En el presente capítulo se abordan la metodología y procedimientos, así como el plan de trabajo utilizado durante el desarrollo del proyecto de aplicación.

#### 3.1. Metodología y procedimientos

En el siguiente apartado se describe la metodología empleada en la elaboración del presente proyecto cuyo objetivo fue desarrollar el diseño de un prototipo de sensor para la detección de óxidos de tierras raras en tiempo real implementando el efecto de resonancia de plasmones superficiales. Con tal fin se llevó a cabo una investigación de tipo experimental bajo un enfoque mixto. La presente investigación se dividió en las siguientes fases: caracterización del efecto de resonancia de PPS, comparación de curvas experimentales, prueba de medición de analito de REO y finalmente, diseño del prototipo de sensor molecular. En la Figura 10 se muestra de manera gráfica las cuatro fases de investigación.



Figura 10. Fases del proyecto.

*Fuente: Elaboración propia.*

La primera fase llamada “Caracterización del efecto de resonancia de PPS” tuvo como objetivo el diseño de un prototipo experimental para la caracterización del efecto de resonancia plasmones superficiales para su implementación en un sensor de detección de REOs. Con este fin se desarrollaron dos prototipos para caracterizar el efecto de resonancia de plasmones superficiales. Se inició con una búsqueda bibliográfica de la configuración a implementar, basada en la técnica de acoplamiento rejilla de difracción sirviendo como marco referencial. La búsqueda se llevó a cabo utilizando bases de datos de revistas arbitradas, así como en libros con antecedentes teóricos del principio de funcionamiento del prototipo. Una vez realizado el análisis de la información y obtenidos los materiales necesarios, se desarrolló el prototipo experimental basado en la variación angular de la rejilla, seguido de un segundo prototipo en donde, como propuesta del presente trabajo, se planteó la consideración de la variación angular del polarizador. A partir de los prototipos construidos se efectuaron mediciones experimentales del efecto de resonancia de plasmones superficiales, donde la variable independiente fue la correspondiente al ángulo incidente y la variable dependiente fue el ángulo difractado del fenómeno. Se realizaron mediciones de la señal de salida de voltaje de los prototipos con una resolución de medio grado entre cada medición, tanto para la variación angular de la rejilla como para la variación angular del polarizador. Finalmente se elaboró el registro de los resultados obtenidos en una base de datos.

En la fase correspondiente al “Comparación de curvas experimentales” se planteó como objetivo la comparación del comportamiento experimental con una simulación que describe el efecto de resonancia de plasmones. En esta fase se efectuó el procesamiento y normalización de los resultados obtenidos a través del empleo de ecuaciones que relacionen la medición de resistencia eléctrica medida con el ángulo del haz incidente. Una vez procesados los resultados se graficaron las curvas características del efecto de resonancia de plasmones superficiales para cada uno de los prototipos elaborados. A través de estas gráficas se determinó el ángulo resonante del fenómeno, es decir, el ángulo en donde se produce el efecto de resonancia de plasmones superficiales, el cual

fue comparado para ambas curvas experimentales obtenidas. Se obtuvo una simulación por computadora del efecto de resonancia de plasmones operando bajo las mismas condiciones aplicadas en el experimento, la cual sirvió como base teórica para constatar los resultados experimentales con la simulación.

En la tercera fase de la metodología denominada “Prueba de medición de analito de REO” el objetivo planteado fue identificar el comportamiento del efecto de resonancia de plasmones superficiales al presentarse un analito de óxidos de tierras raras en el prototipo. En esta etapa se practicó un ensayo contaminando la rejilla de difracción con un analito perteneciente a los óxidos de tierras raras. La muestra corresponde a un nanomaterial sintetizado en el laboratorio a partir de óxido de itrio dopado con terbio e iterbio. Una vez colocado el analito sobre la rejilla, se caracterizó nuevamente el efecto de resonancia de plasmones superficiales para la rejilla contaminada. Los resultados fueron procesados y normalizados. Se representó de manera gráfica una comparativa de las curvas experimentales obtenidas para la rejilla metálica carente de analito y con analito presente.

Finalmente, en la fase de “Diseño del prototipo de sensor molecular”, el objetivo fue plantear el diseño de un prototipo de sensor molecular que integre el efecto de resonancia de plasmones superficiales para la detección selectiva de óxidos de tierras raras. En esta fase se exploró el planteamiento de una propuesta de prototipo del transductor de sensores moleculares. En esta etapa se implementó la metodología correspondiente a Design Thinking, con la finalidad de incluir las necesidades que se presentan según la información reportada en el planteamiento del problema. Dando seguimiento a esta metodología se llevó a cabo la propuesta del prototipo de un sensor molecular empleando el software CAD SolidWorks, considerando como fundamento el efecto de resonancia de plasmones superficiales. La propuesta desarrollada será empleada como etapa de transducción de un sensor molecular selectivo para REEs, sin

embargo, en futuros trabajos será necesario definir el elemento de reconocimiento que se empleará para completar esta tarea.

### **3.2. Plan de trabajo**

En esta sección del documento se describirán los entregables del plan de trabajo, el cronograma de actividades, así como los recursos requeridos de carácter material, software y de vinculación.

Para efectos de la realización del presente proyecto se contó con un promedio de ocho horas semanales efectivas para la ejecución de las actividades correspondientes a cada etapa del estudio. Resultado de cada una de las fases se obtuvo como producto su respectivo entregable. En la Tabla 9 se muestran un desglose de las actividades practicadas, los productos entregables y su breve descripción en relación a cada fase de la metodología del presente proyecto, así como los tiempos de su finalización. Por otra parte, se ha estipuló a través de una gráfica de Gantt el conjunto de tareas realizadas desde la definición del problema hasta la presentación final del proyecto de aplicación, tomando en consideración el tiempo efectivo semanal con el que se dispuso. En la Figura 11 se muestra el cronograma que describe el conjunto de actividades para el desarrollo del presente proyecto de aplicación.

Tabla 9. Entregables del Plan de Trabajo.

Actividad	Productos entregables	Descripción del producto	Tiempo para su realización
<b>Fase 1. Caracterización del efecto de resonancia de PPS</b>			
1.1. Búsqueda bibliográfica de configuración	Prototipos armados y mediciones experimentales	Consiste en el armado del prototipo de efecto de resonancia de plasmones superficiales considerando: 1) Variación del ángulo de la rejilla metálica 2) Variación del ángulo del polarizador	10 horas
1.2. Armado de prototipos experimentales			18 horas
1.3. Medición del efecto de resonancia de PPS			8 horas
<b>Fase 2. Comparación de curvas experimentales</b>			
2.1. Procesamiento y normalización de los datos	Gráficos de caracterización del efecto de PPS	Gráfica de la curva característica del efecto de resonancia de plasmones superficiales para cada prototipo: 1) Variación del ángulo de la rejilla metálica 2) Variación del ángulo del polarizador	6 horas
2.2. Trazado de gráficos de las curvas experimentales			4 horas
2.3. Comparativo de curvas experimentales contra la simulación			2 horas
<b>Fase 3. Prueba de medición de analito de REO</b>			
3.1. Medición del efecto de resonancia de PPS con analito	Gráfico de caracterización del efecto de PPS con analito	Gráfica de la curva característica del efecto de resonancia de plasmones superficiales para: 1) Rejilla sin analito 2) Rejilla con analito	4 horas
3.2. Procesamiento y normalización de los datos			3 horas
3.3. Comparativo de curvas experimentales			3 horas
<b>Fase 4. Diseño del prototipo de sensor molecular</b>			
4.1. Definición del problema y especificaciones de diseño	Diseño de prototipo de sensor para detección de REE	Diseño conceptual del prototipo utilizando Software CAD SolidWorks	7 horas
4.2. Diseño conceptual del prototipo			12 horas
4.3. Propuesta de prototipo de sensor molecular			16 horas

Fuente: Elaboración propia.



### 3.3. Recursos

Para el desarrollo del presente proyecto de aplicación se ha estimado el empleo de recursos materiales y software. En la Tabla 10 se enlistan los recursos requeridos para llevar a cabo el presente proyecto.

Tabla 10. Recursos requeridos.

<b>Materiales</b>
Ordenador con accesibilidad a la red Fuente de diodo laser longitud de onda 650 nm Foto-detector Sistema de polarizadores lineales Rejilla de difracción metálica de oro 1200 líneas/ mm Alambre de cobre calibre 22 Monturas de material ABS impresión 3D Multímetro Protoboard Nano-material óxido de itrio dopado con terbio e iterbio
<b>Software</b>
Microsoft Office CAD SolidWorks 2019 Minitab 2017 Bases de datos y recursos bibliográficos digitales
<b>Vinculación</b>
Centro de Nanociencias y Nanotecnología UNAM-Ensenada Dr. Gerardo Soto Herrera Dr. Eduardo Antonio Murillo Bracamontes  CETYS Universidad Campus Ensenada Dra. Dalia Holanda Chávez García  Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA), Brazil Dr. Leiva Casemiro Oliveira

*Fuente: Elaboración propia.*

## **4. Capítulo IV: Resultados**

En el siguiente capítulo se lleva a cabo la descripción de resultados y hallazgos obtenidos como producto del presente proyecto de aplicación. El objetivo general que se buscó en el presente proyecto fue desarrollar el diseño de un prototipo de sensor para la detección de óxidos de tierras raras en tiempo real implementando el efecto de resonancia de plasmones superficiales. Los resultados se presentan organizados de acuerdo a la fase a la que corresponden, la cual fue indicada en la metodología.

### **Fase 1: Caracterización del efecto de resonancia de PPS**

En la primera fase de este proyecto se planteó como objetivo el diseño de un prototipo experimental para la caracterización del efecto de resonancia plasmones superficiales para su implementación en un sensor de detección de REOs. De manera general, como resultados de esta fase se obtuvieron dos prototipos, así como las mediciones del efecto de resonancia plasmónica; el primer prototipo tiene como variable la posición angular de la rejilla de difracción y el segundo prototipo se considera la variación angular del sistema de polarizadores lineales. Cabe destacar que los prototipos fabricados operan para haces de luz difractados con ángulos menores a  $90^\circ$ .

Inicialmente se llevó a cabo la consulta bibliográfica de siete artículos de revistas arbitradas para la búsqueda de la configuración de acoplamiento con rejilla, método que se implementó para la medición del fenómeno de resonancia plasmónica. La selección de la técnica de acoplamiento por rejilla de difracción se fundamenta en que esta configuración ofrece la capacidad de miniaturización en arreglos compactos del prototipo, impactando en un menor costo, así como mayor flexibilidad de diseño comparado a la configuración de acoplamiento por prisma. Además, esta técnica facilita la funcionalización del material de reconocimiento utilizando como soporte una rejilla de

material metálico. Lo anterior se aborda con mayor detalle en la sección 2.2 del marco referencial correspondiente a este documento.

Una vez identificado el método para caracterizar el efecto de resonancia, se realizó la gestión de materiales necesarios para el armado del prototipo los cuales se han indicado en el capítulo de metodología. Continuando con las actividades de esta fase, se realizó la construcción del prototipo experimental para la caracterización del fenómeno de resonancia de plasmones. El prototipo tiene como fuente generadora del haz de luz monocromática, un diodo láser que opera con una longitud de onda de  $\lambda_0 = 650$  nm. El haz de luz es filtrado por medio de un polarizador lineal para luego incidir sobre la superficie del medio dieléctrico. Como inductor de plasmones polaritones superficiales se integró al prototipo una rejilla de difracción de oro, la cual se encuentra encapsulada por una capa de vidrio como material dieléctrico. Se optó por una rejilla dieléctrica de oro, debido a su mayor estabilidad ante la oxidación. La rejilla de difracción empleada está constituida por un perfil rectangular de 1200 líneas/mm. Como dispositivo detector, con el fin de medir la intensidad del haz difractado, se adaptó una fotorresistencia conectada a un voltímetro. Una fotorresistencia es un componente eléctrico que tiene la capacidad de modificar la magnitud de su resistencia eléctrica al exponerse a diferentes magnitudes de intensidad de luz. La relación está dada de la siguiente manera, cuanto mayor sea la intensidad de luz recibida menor será la resistencia del componente, y viceversa. En la Tabla 11 se precisan las condiciones bajo las cuales se efectuó el experimento.

Tabla 11. Condiciones de operación consideradas rejilla.

Parámetro	Valor
Periodicidad	833 nm
Altura de la rejilla de oro	63 nm
Longitud de onda	650 nm

*Fuente: Elaboración propia.*

En la Figura 12 es posible observar una imagen obtenida a través del microscopio de fuerza atómica del perfil de la rejilla de difracción de oro utilizada en los prototipos.

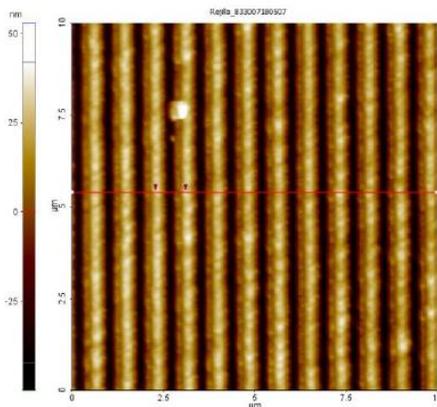


Figura 12. Perfil de una rejilla de difracción en AFM.  
*Fuente: Generación propia.*

En la Figura 13 se muestra una representación del prototipo construido para la medición del efecto de resonancia de plasmones por medio de la variación angular del haz incidente como lo indica la flecha en color rojo. En la Figura 14 se observa una fotografía del prototipo armado para la ejecución de las mediciones donde se muestra el diodo láser, polarizador lineal, rejilla de difracción, fotodetector y la pantalla de referencia.

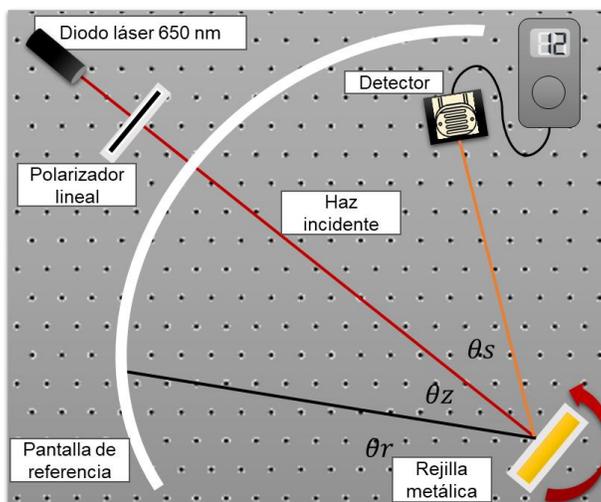


Figura 13. Prototipo variación angular de la rejilla de difracción.  
*Fuente: Elaboración propia.*

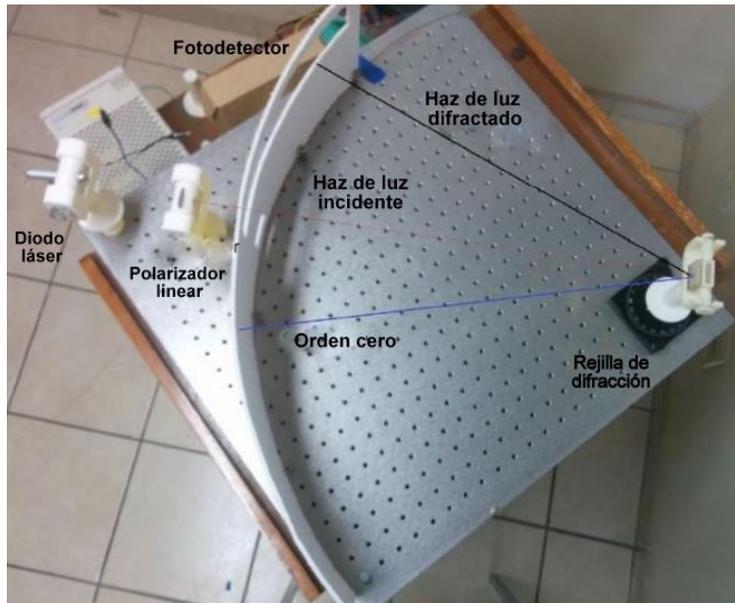


Figura 14. Prototipo de medición del efecto SPR.  
*Fuente: Generación propia.*

Las mediciones para la caracterización del fenómeno de resonancia de plasmones se efectuaron generando la rotación angular de la rejilla de difracción con respecto a la normal, correspondiente al eje perpendicular a la superficie de la rejilla. La Figura 15 ilustra la relación angular entre el haz incidente ( $\theta_i$ ), el haz reflejado ( $\theta_r$ ) y el haz difractado ( $\theta_s$ ) con referencia a la normal. Las medidas fueron obtenidas valorándose la resistencia eléctrica producida en el fotodetector al medir la intensidad del haz de luz difractado empleando un multímetro. Se trabajó con una resolución de medio grado entre cada medición realizada.

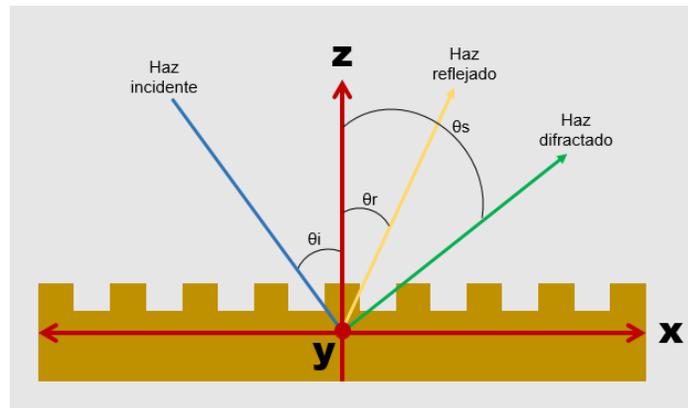


Figura 15. Esquema de iluminación de la rejilla de difracción.  
Fuente: Elaboración propia.

En la Tabla 12 es posible apreciar los resultados de la medición del efecto de resonancia de plasmones, en donde la primera columna de izquierda a derecha indica el ángulo en grados del haz de luz incidente ( $\theta_i$ ) sobre la rejilla metálica, proveniente del diodo láser. Por su parte, la segunda columna corresponde a las mediciones registradas en la fotorresistencia, resultado de la intensidad del haz difractado ( $\theta_s$ ), los resultados se expresan en la unidad correspondiente a la resistencia eléctrica, ohms ( $\Omega$ ).

Como es posible observar en los resultados experimentales obtenidos, se presenta una resistencia eléctrica máxima equivalente a 20.5 ohms cuando el ángulo incidente es igual a  $15.9^\circ$ . Lo anterior indica que cuando el haz incidente tiene un ángulo de  $15.9^\circ$  existe una caída en la intensidad del haz difractado, que de acuerdo al efecto de resonancia de plasmones de superficie corresponde al ángulo donde se produce la resonancia de plasmones. A modo de recordatorio, el comportamiento de la fotorresistencia es el siguiente, a mayor intensidad lumínica disminuye el valor de la resistencia registrada en la medición y viceversa.

Tabla 12. Resultados experimentales variación angular rejilla.

Ángulo haz incidente (grados)	Resistencia eléctrica (ohms)
13.2	0.9
13.5	1.2
13.7	1.3
14.0	1.4
14.2	1.8
14.4	2.1
14.7	2.1
14.9	2.7
15.2	4.8
15.4	6.6
15.7	13.4
<b>15.9</b>	<b>20.5</b>
16.2	12.5
16.4	6.9
16.7	3.9
16.9	2.7
17.2	2.1
17.4	2.5
17.7	2.1
17.9	1.8
18.2	1.6

*Fuente: Elaboración propia.*

Dando continuidad con el armado de prototipos, como parte del presente trabajo de investigación se planteó un segundo experimento en el cual se modificó el método de medición reportado en literatura. El segundo prototipo considera como variable independiente el ángulo de los ejes de transmisión del polarizador. Al variar el ángulo de posicionamiento del polarizador, la luz del diodo láser cambia su intensidad, obteniéndose un máximo y mínimo de señal de la fuente. Por tanto, el experimento consistió en realizar un barrido del ángulo de posición del polarizador tomándose lecturas de los haces difractados por la rejilla, los cuales fueron detectados por un fotorresistor. El prototipo para mediciones incorpora un sistema de polarizadores lineales que permite

la variación del ángulo entre sus ejes de transmisión óptica. De tal forma que, en esta fase experimental, se mide la señal de luz en el orden de difracción +1 fijando el ángulo de incidencia en el valor del ángulo resonante. En la Figura 16 se puede observar la representación del prototipo utilizado para la medición del efecto de resonancia de plasmones basado en la variación angular del polarizador, tal y como lo indica la flecha marcada en color rojo.

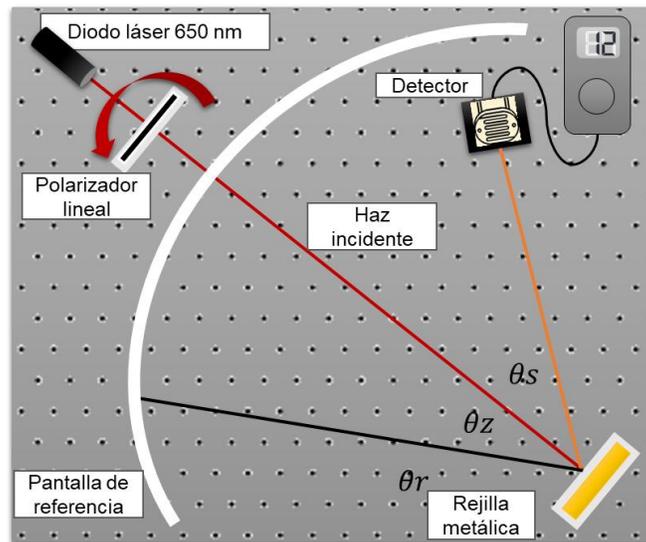


Figura 16. Prototipo variación angular del polarizador.  
Fuente: Elaboración propia.

En el segundo experimento el método de medición fue modificado como propuesta de este estudio; la rejilla metálica de difracción se mantuvo en una posición fija, mientras que el ángulo del sistema de polarizadores lineales sufrió una variación angular con resolución de medio grado entre cada una de las mediciones efectuadas. Lo anterior se realizó a fin de saber si la manipulación de la variable que corresponde al ángulo del haz incidente puede realizarse a través del sistema de polarizadores a diferencia de la variación angular de rejilla, debido a que esto brindará una mayor estabilidad al prototipo. Se obtuvieron mediciones de la intensidad del haz difractado generando una variación angular del sistema polarizador considerándose una resolución de medio grado entre cada medición. Se utilizó un multímetro para la medición de la resistencia eléctrica presentada en la fotorresistencia, la cual capta la intensidad del haz difractado. La

primera columna de izquierda a derecha de la Tabla 13 muestra el ángulo en grados del haz incidente sobre la rejilla, por su parte en la segunda columna, se registran las mediciones de la resistencia eléctrica presentada en el fotorresistor al medir el haz difractado.

Tabla 13. Resultados experimentales variación angular de polarizador.

Ángulo haz incidente (grados)	Resistencia eléctrica (ohms)
13.2	0.4
13.5	0.5
13.7	0.6
14.0	0.6
14.2	0.8
14.4	1.1
14.7	1.2
14.9	1.4
15.2	2.1
15.4	3.1
15.7	4.0
<b>15.9</b>	<b>5.2</b>
16.2	4.3
16.4	2.4
16.7	1.4
16.9	0.8
17.2	0.6
17.4	0.5
17.7	0.4
17.9	0.4
18.2	0.3
18.4	0.3

*Fuente: Elaboración propia.*

En el caso del segundo experimento efectuado acorde a los resultados mostrados en la Tabla 13 es posible observar que se presenta una resistencia máxima igual a 5.2 ohms

cuando el ángulo del haz incidente es igual a  $32^\circ$ . Lo anterior se relaciona con el ángulo donde se produce el efecto de resonancia de plasmones, pues es donde se presenta una caída en la intensidad del haz difractado.

## **Fase 2: Comparación de curvas experimentales**

La segunda fase del presente proyecto tuvo como objetivo comparar el comportamiento experimental con una simulación que describe el efecto de resonancia de plasmones. Con tal fin fue necesario llevar a cabo el procesamiento de los datos experimentales, obteniéndose como producto de esta fase una comparativa de las curvas experimentales contra la gráfica de su simulación computacional.

Los resultados experimentales producto de la fase anterior se obtuvieron considerando el ángulo del haz de luz incidente sobre la rejilla de difracción; sin embargo, para efectos del fenómeno de resonancia se pretende encontrar el ángulo resonante, es decir, el ángulo del haz difractado que induce la formación de los plasmones de superficie. Por otra parte, se requirió de la normalización de los valores de resistencia obtenidos a través de un algoritmo generado en una hoja de datos. Los datos normalizados y procesados correspondientes al experimento de variación angular de la rejilla se muestran en la Tabla 14. En la primera columna de izquierda a derecha, se presentan los resultados correspondientes a la resistencia eléctrica medida en el fotodetector como indicativo de la intensidad del haz difractado que fueron medidos en la primera fase (Tabla 12), la siguiente columna muestra el valor normalizado de la resistencia eléctrica, y la tercera columna indica el ángulo resonante.

Tabla 14. Normalización de resultados variación angular de la rejilla.

Resistencia eléctrica (ohms)	Valor normalizado	Ángulo resonante (grados)
0.9	0.96	13.2
1.2	0.94	13.5
1.3	0.94	13.7
1.4	0.93	14.0
1.8	0.91	14.2
2.1	0.90	14.4
2.1	0.90	14.7
2.7	0.87	14.9
4.8	0.77	15.2
6.6	0.68	15.4
13.4	0.35	15.7
<b>20.5</b>	<b>0.00</b>	<b>15.9</b>
12.5	0.39	16.2
6.9	0.66	16.4
3.9	0.81	16.7
2.7	0.87	16.9
2.1	0.90	17.2
2.5	0.88	17.4
2.1	0.90	17.7
1.8	0.91	17.9
1.6	0.92	18.2

*Fuente: Elaboración propia.*

Es posible apreciar que en el caso del experimento que considera la variación angular de la rejilla metálica, el ángulo donde se presentó la caída del haz difractado es equivalente a 15.9°, por ende, corresponde al ángulo resonante.

Por otra parte, haciendo uso del mismo algoritmo de normalización, se generaron los resultados para el experimento que considera la variación angular del polarizador, mismos que se señalan en la Tabla 15. La primera columna indica la resistencia eléctrica obtenida en la primera fase (Tabla 13), en la segunda columna se encuentra el valor de

resistencia normalizado y por su parte, en la tercera columna se aprecia el ángulo resonante del haz de luz difractado.

Tabla 15. Normalización resultados variación angular del polarizador.

Resistencia eléctrica (ohms)	Valor normalizado	Ángulo resonante (grados)
0.4	0.91	13.2
0.5	0.89	13.5
0.6	0.88	13.7
0.6	0.87	14.0
0.8	0.83	14.2
1.1	0.78	14.4
1.2	0.76	14.7
1.4	0.72	14.9
2.1	0.59	15.2
3.1	0.40	15.4
4.0	0.22	15.7
<b>5.2</b>	<b>0.00</b>	<b>15.9</b>
4.3	0.17	16.2
2.4	0.54	16.4
1.4	0.73	16.7
0.8	0.85	16.9
0.6	0.88	17.2
0.5	0.90	17.4
0.4	0.92	17.7
0.4	0.92	17.9
0.3	0.94	18.2
0.3	0.94	18.4

*Fuente: Elaboración propia.*

Una vez que se llevó a cabo el procesamiento de la información, los esfuerzos se centraron en la obtención de la curva característica del efecto de resonancia de plasmones superficiales para ambos experimentos. En la Figura 17 se puede observar la curva obtenida para el experimento de variación angular de la rejilla de difracción; en

el eje horizontal se ubica el valor en grados del ángulo del haz difractado, por su parte al eje vertical le corresponde el valor normalizado de la resistencia eléctrica dado en unidades arbitrarias. De acuerdo al comportamiento mostrado en la Figura 17, en el ángulo  $15.9^\circ$  se identifica visualmente la caída de intensidad del haz difractado.

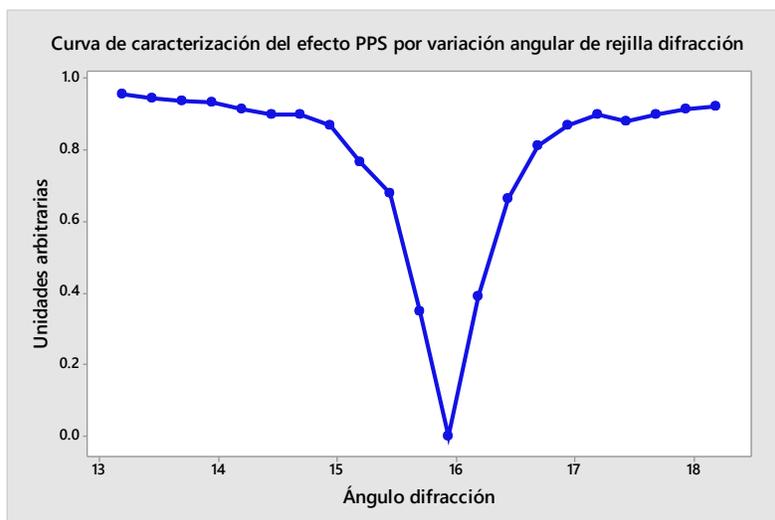


Figura 17. Curva característica PPS por variación angular de rejilla.  
*Fuente: Elaboración propia.*

En lo que respecta al experimento donde fue considerada la variación angular del sistema de polarizadores lineales, la gráfica resultante se muestra en la Figura 18. El eje horizontal indica el ángulo del haz difractado en grados y el eje vertical corresponde a las unidades arbitrarias del valor normalizado de la resistencia eléctrica. Como se aprecia en la Figura 18 el ángulo resonante para el experimento de variación angular del polarizador se presentó en  $15.9^\circ$ , es decir, es donde se registra la caída del haz difractado debido a la presencia de polaritones superficiales.

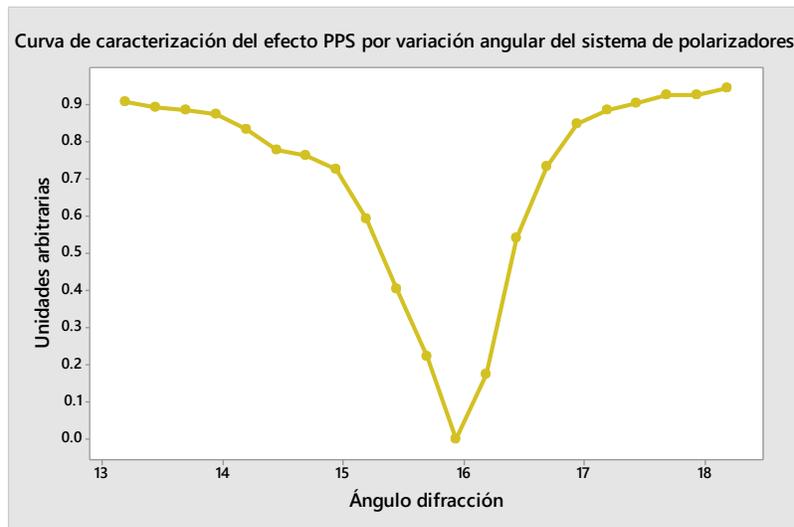


Figura 18. Curva característica de PPS por variación angular polarizador.  
Fuente: *Elaboración propia.*

A continuación, en la Tabla 16 se muestran los datos obtenidos a través de una simulación llevada a cabo por medio de software computacional COMSOL Multiphysics considerando las mismas condiciones bajo las cuales se efectuó el experimento que fueron precisadas en la Tabla 11. La simulación fue facilitada por el departamento de computación de la Universidad Federal Rural do Semi-Árido – UFERSA (Móssoro, Brasil). En la Tabla 16 la primera columna corresponde al ángulo en grados del haz de luz difractado, por su parte la segunda columna indica el valor normalizado de la resistencia eléctrica.

Analizando los resultados derivados de la simulación, se observa que la caída en la intensidad de luz se presenta a un ángulo del haz difractado igual a 16°, mismo que se aproxima al ángulo resonante que se obtuvo de manera experimental de 15.9°. Lo anterior se puede apreciar en la Figura 19 donde de manera gráfica se visualiza la caída de intensidad a un ángulo de 16°, el eje horizontal corresponde al ángulo resonante y el eje vertical representa el valor normalizado de la resistencia eléctrica dado en unidades arbitrarias.

Tabla 16. Resultados Simulación Efecto PPS.

Ángulo resonante (grados)	Valor Normalizado
13.50	13.04970252
13.75	11.63877463
14.00	10.05869828
14.25	8.358161638
14.50	6.608562307
14.75	4.900118216
14.99	3.332473675
15.25	2.000542201
15.50	0.978984662
15.75	0.310233855
<b>16.00</b>	<b>0</b>
16.25	0.021083769
16.50	0.323073596
16.75	0.843999111
17.00	1.520581375
17.25	2.295353761
17.50	3.120458108
17.75	3.958795035
18.00	4.78345839
18.25	5.576275218
18.50	6.326038061

*Fuente: Elaboración propia con resultados obtenidos de la simulación de Casemiro, L. (2019)*

Como es posible apreciar en la Figura 20, se realiza una comparativa de los dos experimentos llevados a cabo. En el experimento de la curva marcada en color rojo, se buscó el ángulo resonante al variarse el ángulo incidente por medio de la rejilla de difracción, el cual se encontraba en 15.9°. En un segundo experimento se trabajó con la variación del ángulo del polarizador donde se puede observar un comportamiento de resonancia plasmónica muy similar al obtenido en el estudio anterior.

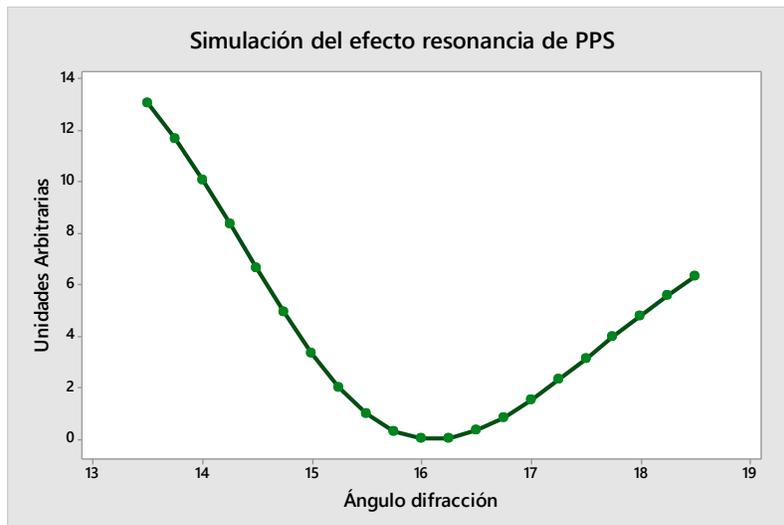


Figura 19. Curva de la simulación del efecto de resonancia de PPS.  
 Fuente: *Elaboración propia con resultados obtenidos de la simulación de Casemiro, L. (2019)*

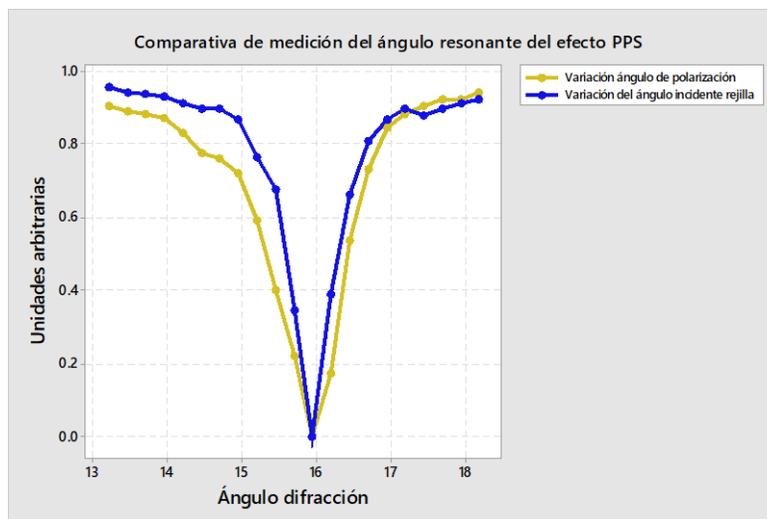


Figura 20. Comparativa de curvas experimentales.  
 Fuente: *Elaboración propia.*

La Figura 21 muestra la gráfica comparativa de la simulación computacional del fenómeno de resonancia de plasmones polaritones de superficie con respecto a las curvas obtenidas de manera experimental empleando como variables el ángulo de posicionamiento del polarizador, así como el ángulo de incidencia del haz de luz respectivamente. En el eje horizontal se encuentra el ángulo en grados del haz difractado

y el eje vertical indica las unidades arbitrarias correspondientes a los valores normalizados de la resistencia eléctrica. De acuerdo a los datos obtenidos mediante la simulación, el ángulo resonante se encuentra alrededor de los  $16^\circ$ , el valor experimental se encuentra alrededor de los  $15.9^\circ$ , lo cual indica que los resultados experimentales obtenidos muestran una aproximación precisa al valor obtenido en la simulación.

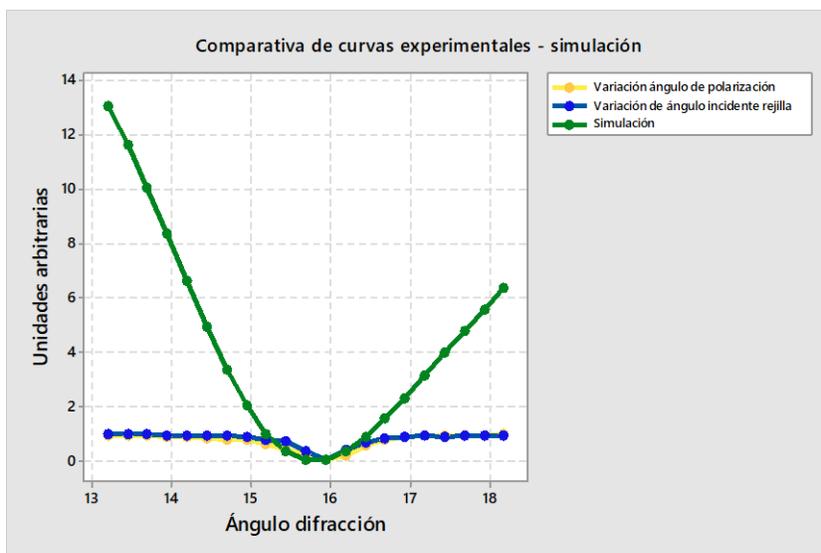


Figura 21. Comparativa curvas experimentales- simulación.  
Fuente: Elaboración propia.

### Fase 3: Prueba de medición de analito de REO

En la fase tres del presente estudio se planteó como objetivo identificar el comportamiento del efecto de resonancia de plasmones superficiales al presentarse un analito de óxidos de tierras raras en el prototipo. En consecuencia, se efectuó un experimento prueba para reconocer la aplicabilidad de emplear la rejilla de difracción como unidad de reconocimiento a un analito en particular. Como resultado se obtuvo un gráfico comparativo donde se muestra la caracterización del efecto de resonancia de plasmones superficiales para la rejilla en presencia de analito, así como para la rejilla sin analito presente.

En primer lugar, se describirá brevemente el analito utilizado para efectos del experimento formulado en la tercera fase. El analito del que se dispuso es un nano-material sintetizado conformado por nano-partículas de óxido de itrio dopado con erbio e iterbio. El compuesto óxido de itrio, así como los elementos terbio y erbio forman parte de los elementos de tierras raras de interés tecnológico. El tamaño de cada partícula es de aproximadamente 66.406 nm resultando idóneo para realizar la prueba. En la Figura 22 se aprecia la imagen de una nano-partícula de óxido de itrio dopado con erbio e iterbio obtenida con un microscopio de fuerza atómica.

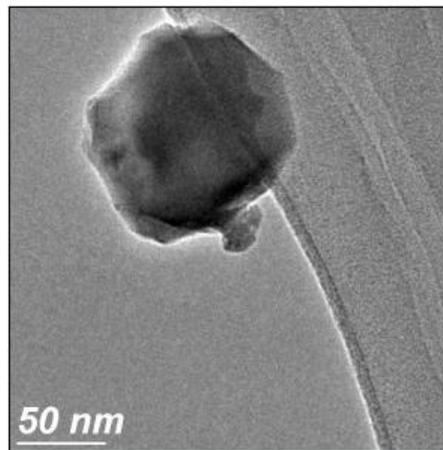


Figura 22. Nano-partícula de óxido de itrio dopado con erbio e iterbio.  
*Fuente: Chávez, D. (2019)*

La rejilla de difracción fue dopada con partículas del nano-material sintetizado previo a la experimentación. Posteriormente se colocó la rejilla de difracción en el prototipo para la medición del efecto de resonancia de plasmones superficiales, considerando las mismas condiciones de operación de la configuración con variación del ángulo del sistema de polarizadores enlistadas en la Tabla 11 de la primera fase. La Tabla 17 muestra las mediciones de resistencia eléctrica correspondientes para una resolución de un grado del ángulo del haz de luz incidente; en la primera columna de izquierda a derecha se muestran los valores de resistencia medidos en el fotodetector al medir el haz de luz difractado en ohms, la segunda columna corresponde al valor normalizado de

la resistencia eléctrica dado en unidades arbitrarias y la tercera columna indica el ángulo del haz de luz difractado en grados.

Tabla 17. Resultados experimentales con analito presente.

Resistencia eléctrica (ohms)	Valor normalizado (u.a.)	Ángulo resonante (grados)
1.4	0.44	25.5
1.5	0.40	26.5
1.6	0.36	27.5
1.7	0.32	28.5
1.8	0.28	29.5
2.0	0.20	30.5
2.1	0.16	31.5
2.2	0.12	32.5
2.4	0.04	33.5
<b>2.5</b>	<b>0.00</b>	<b>34.5</b>
2.4	0.04	35.5
2.3	0.08	36.5
2.2	0.12	37.5
2.1	0.16	38.5
1.9	0.24	39.5
1.6	0.34	40.5
1.4	0.44	41.5
1.2	0.52	42.5
1.1	0.56	43.5
1.0	0.60	44.5
0.9	0.64	45.5

*Fuente: Elaboración propia.*

Como se puede observar, los resultados experimentales mostraron una resistencia eléctrica máxima equivalente a 2.5 ohms cuando el ángulo del haz incidente es igual a 34.5°. De acuerdo a los datos obtenidos experimentalmente para la prueba de contaminación de la rejilla con óxido de itrio, se aprecia que el ángulo del haz difractado cuando se presenta la resonancia de plasmones superficiales es igual a 34.5°, es decir,

este valor corresponde al ángulo resonante. En la Figura 23 se observa gráficamente la caída en la intensidad de luz del haz difractado en el ángulo equivalente a  $34.5^\circ$ .

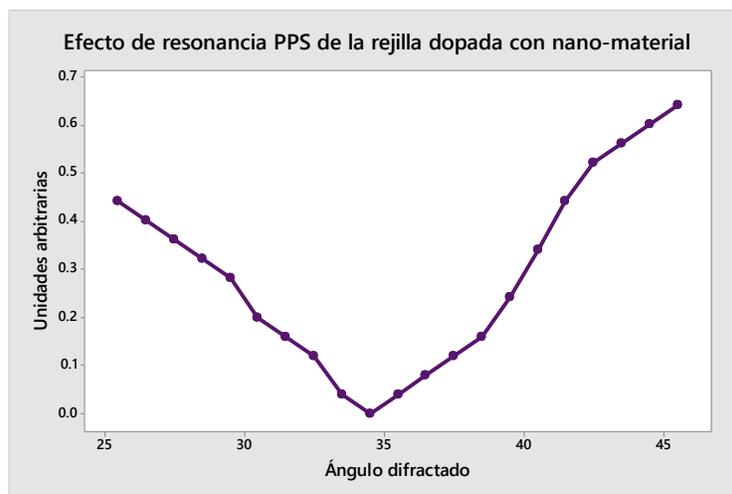


Figura 23. Efecto de resonancia de PPS de rejilla dopada con nano-material.  
*Fuente: Elaboración propia.*

En la Figura 24 se muestra una gráfica comparativa de las curvas características del efecto de resonancia de plasmones superficiales para la rejilla sin presencia de analito, así como para la rejilla contaminada con óxido de itrio. El eje horizontal muestra el ángulo del haz de luz difractado en grados y el eje vertical por su parte, indica los valores normalizados de resistencia eléctrica dados en unidades arbitrarias. Tal como es posible observar en la Figura 24, la curva derivada del experimento efectuado para la rejilla dopada con nano-material manifiesta una variación en su comportamiento obteniéndose un ángulo resonante de  $34.5^\circ$  con respecto al ángulo  $15.9^\circ$  resultante del experimento sin presencia de analito. En efecto se constata un cambio en el fenómeno de resonancia de plasmones superficiales.

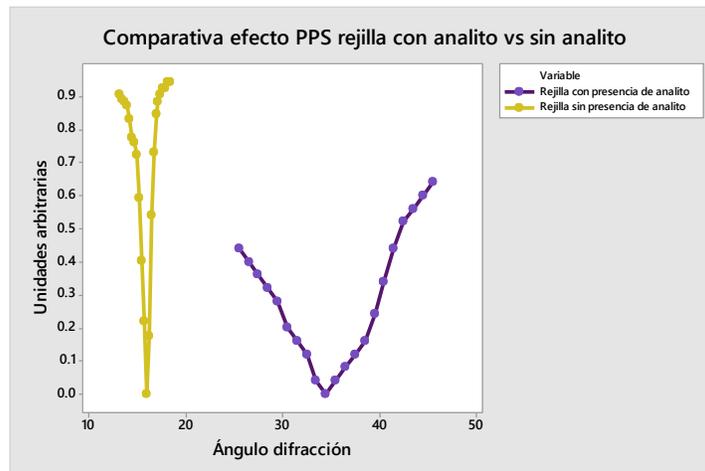


Figura 24. Comparativo efecto PPS rejilla con analito y sin analito.  
 Fuente: Elaboración propia.

#### Fase 4: Diseño del prototipo de sensor molecular

En la fase 4 del presente proyecto, se estableció como finalidad el diseño de un prototipo de sensor molecular para la detección de REEs mediante el efecto de resonancia de plasmones superficiales. Como resultado de esta fase se obtuvo el diseño digital de la unidad de señalización con fin de implementarse para el desarrollo de un sensor molecular. Para cumplir con el objetivo de esta fase, se seleccionó la metodología Design Thinking para llevar a cabo el diseño del prototipo. Esta metodología considera un total de cinco etapas: empatía, definición, ideación, prototipo y test. Del total de etapas mencionadas, debido al alcance definido para el presente proyecto se llevaron a cabo cuatro. En las siguientes líneas se explica a detalle el desarrollo de cada una de ellas.

Primero en la etapa de empatía, es necesario identificar las necesidades de los usuarios con fin de tener un panorama de los requerimientos del producto. Por consiguiente, se utilizó la herramienta de los 5 ¿para qué? para dar respuesta a esta interrogante. En la Tabla 18 se muestran los resultados de la herramienta aplicada durante el proceso, los cuales marcan el sentido que debe seguir el diseño propuesto.

Tabla 18. Herramienta: 5 ¿para qué?

Situación:	Diseño de un sensor selectivo para REEs.
¿Para qué diseñar un sensor selectivo para REEs?	Para crear un método que permita la detección de REEs.
¿Para qué crear un método que permita la detección de REEs en tiempo real?	Para llevar a cabo la detección rápida de elementos de tierras raras.
¿Para qué llevar a cabo la detección rápida de elementos de tierras raras?	Para identificar el material que genera un valor agregado por su contenido de REEs.
¿Para qué identificar el material que genera un valor agregado por su contenido de REEs?	Para procesar solamente el material que tiene un valor económico.
¿Para qué procesar solamente el material que tiene un valor económico?	Para reducir los costos de operación derivados del procesamiento de material que no tiene valor económico.

*Fuente: Elaboración propia.*

Una vez identificadas las necesidades del usuario, en la etapa de definición es necesario determinar los puntos importantes a considerar en el diseño; lo anterior se estipuló a través de un esquema conceptual que reúne los requisitos de la propuesta. La Figura 25 muestra el mapa mental resultante de la segunda etapa donde destacan los puntos: análisis en tiempo real, reducción de costos de análisis, mínimo tratamiento de la muestra, así como facilitar la toma de decisiones, como solución a las necesidades del usuario.



Figura 25. Esquema conceptual de la propuesta.

*Fuente: Elaboración propia.*

De las necesidades identificadas el prototipo propuesto se enfoca principalmente en efectuar análisis en tiempo real para identificar materiales con contenido de REEs.

Por su parte, en la etapa de ideación se llevó a cabo a una maqueta con la finalidad de visualizar y generar una lluvia de ideas para definir el diseño que mejor se acople a la solución que se desea proponer a la problemática en cuestión. Después de valorarse diferentes opciones la Figura 26 muestra una fotografía del diseño conceptual que mejor se asemeja a la propuesta seleccionada.



Figura 26. Maqueta de la propuesta.  
*Fuente: Elaboración propia.*

Finalmente, en la etapa de prototipado se desarrolló la propuesta formal de la unidad de señalización para su implementación en el sensor molecular. El diseño del prototipo fue planteado a partir del método de medición modificado y de los resultados experimentales obtenidos de la propuesta del cambio de la variable independiente en función de la variación angular del sistema de polarizadores lineales. El diseño fue realizado en el software CAD Solid Works 2019. A continuación, se realizará una breve descripción de las piezas diseñadas.

Se inició con el boceto de la base que soportará el diodo láser; ésta se ubica en uno de los extremos de la unidad de señalización facilitando la fijación del diodo láser a una altura adecuada y centrado para permitir que el haz de luz monocromático incida sobre la superficie de la rejilla de difracción. La Figura 27 muestra el diseño obtenido de la base del diodo láser.

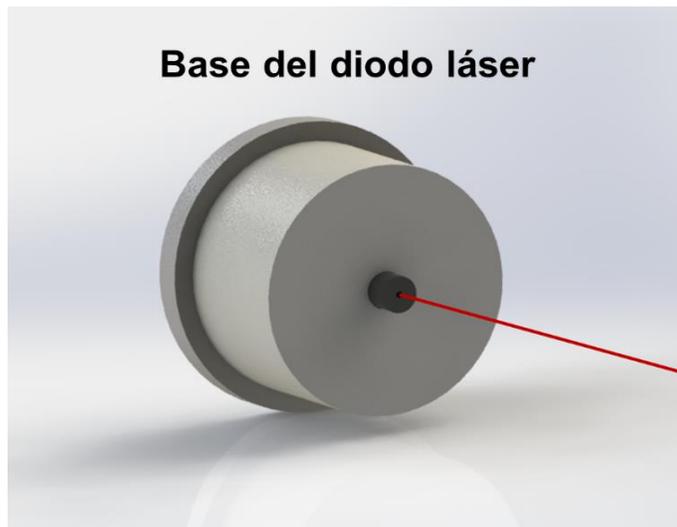


Figura 27. Base del diodo láser.  
*Fuente: Elaboración propia.*

La siguiente pieza que se diseñó fue la correspondiente al soporte del sistema de polarizadores lineales. Se buscó adaptarlo de tal manera que permitiera el giro angular los ejes de transmisión óptica del polarizador, considerando una resolución de un grado. El diseño del soporte se basa en el movimiento circular que fue aplicado en el método de medición considerándose la variación angular del polarizador, mismo que corresponde al segundo prototipo armado en la fase 2 de la metodología. En la Figura 28 se presenta el diseño de la base del polarizador lineal.

El ensamble resultante de unir la base del diodo láser, una sección tubular y el soporte angular del sistema de polarizadores se presenta en la montura de la Figura 29.

Por otra parte, el otro extremo de la unidad de señalización se compone por la base que soporta la rejilla metálica de oro. Como se observa en la Figura 30 la pieza brinda acceso al compartimiento donde se colocará la rejilla de difracción, brindándole estabilidad para efectuar el análisis. Es importante destacar que el diseño de esta pieza considera la posición angular de la rejilla de difracción con un ángulo  $15.9^\circ$ , el cual se

mantiene fijo, mismo que fue obtenido como resultado de la Fase 2 para el prototipo basado en la variación angular del sistema de polarizadores.

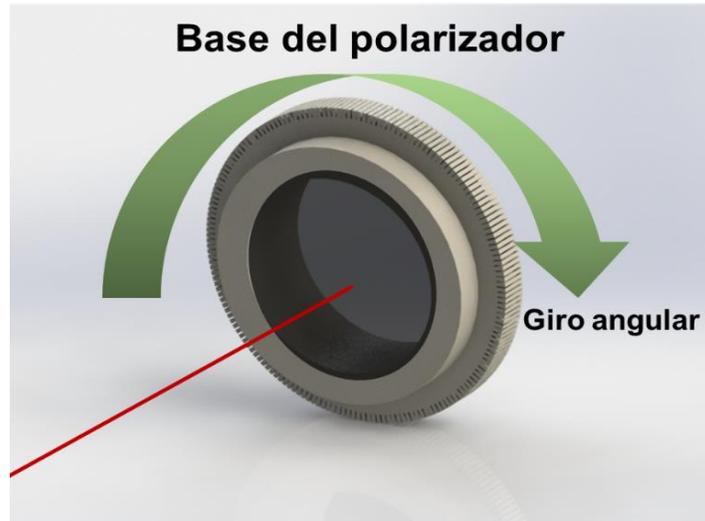


Figura 28. Soporte de giro angular del polarizador.  
*Fuente: Elaboración propia.*



Figura 29. Ensamblaje base diodo láser- soporte polarizador.  
*Fuente: Elaboración propia.*

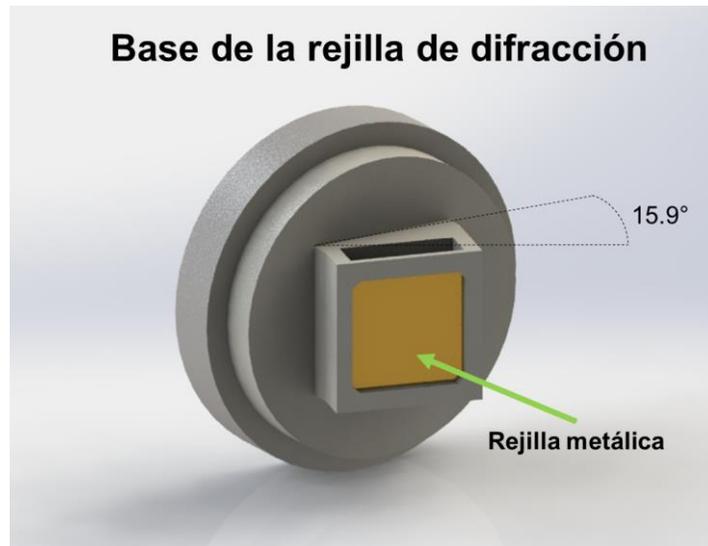


Figura 30. Base de la rejilla de difracción.  
*Fuente: Elaboración propia.*

Continuando, en la Figura 31 se muestra el ensamblaje de la base de la rejilla de difracción con la sección tubular que lo une con el resto de la unidad de señalización.



Figura 31. Montura base de la rejilla.  
*Fuente: Elaboración propia.*

Por último, se puede observar en la Figura 32 el ensamblaje del prototipo completo de la unidad de señalización del sensor molecular que representa un producto de la

presente fase. El prototipo integra la fuente del haz incidente, el sistema de variación angular del polarizador, el soporte de la rejilla de difracción, el cual cumple la función de transducción de la señal.

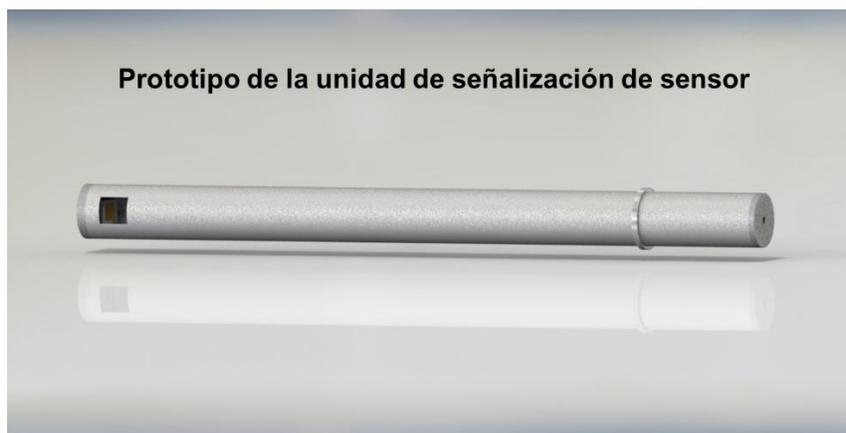


Figura 32. Prototipo de la unidad de señalización.  
*Fuente: Elaboración propia.*

El modelo desarrollado constituye la unidad de señalización de un sensor molecular. En la Figura 33 se muestra el diagrama del prototipo de sensor para la detección de óxidos de tierras raras como producto final de esta fase.

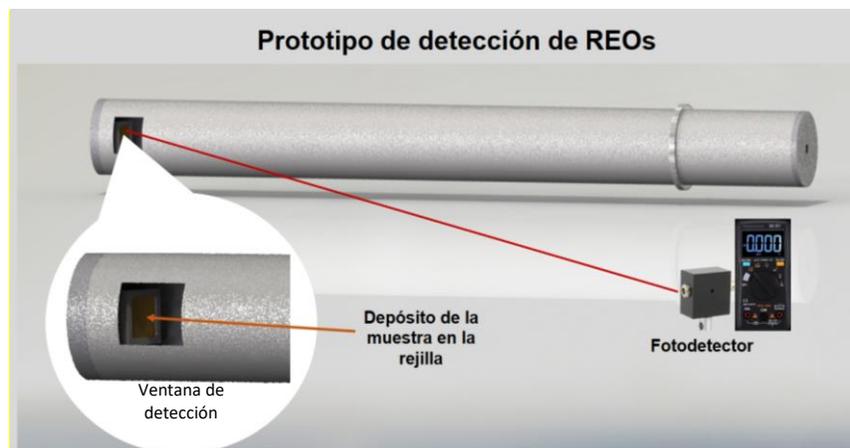


Figura 33. Prototipo de sensor para la detección de REOs.  
*Fuente: Elaboración propia.*

A continuación, se describirá brevemente la operación del prototipo de sensor de medición propuesto para la detección de óxidos de tierras raras. Primero es necesario depositar la muestra de interés a analizar en la rejilla de difracción metálica previamente funcionalizada con una molécula con alta afinidad y selectividad a los REOs. La funcionalización de la rejilla de difracción implica efectuar la previa caracterización del efecto de resonancia de plasmones superficiales. En segundo lugar, se activa el diodo láser con finalidad de producir el haz de luz incidente sobre la muestra. Posteriormente se llevará a cabo la variación angular del sistema de polarizadores para encontrar el ángulo resonante de la rejilla de difracción contaminada. Finalmente, si el ángulo resonante resultante es coincidente al valor obtenido de la previa caracterización de óxido de itrio, la medición será positiva a la presencia del analito de interés, en este caso óxido de itrio.

De acuerdo a las condiciones consideradas en el esquema conceptual de la propuesta mostrado en la Figura 25 de este documento, se presenta la siguiente descripción. El prototipo de sensor propuesto para la detección de óxidos de tierras raras se ha centrado en la ejecución de análisis en tiempo real, esto resulta posible debido a que la muestra se deposita directamente sobre la rejilla metálica de difracción. El prototipo de sensor es flexible para su adaptación a un sitio de interés para la toma de muestra de efluentes donde se presume la presencia de óxidos de tierras raras para ello, sin un previo tratamiento puede ser incorporada al sistema de detección, donde se presentan moléculas con alta afinidad a los REOs que al estar en contacto producirán un cambio en el ángulo de resonancia caracterizado. Lo anterior sugiere una reducción de los costos de análisis para la determinación de óxidos de tierras raras. Esto ha sido estimado con base en la comparación del costo de un análisis con el método ICP-OES descrito en los antecedentes de este documento. De acuerdo a información consultada en el sitio del Laboratorio de Técnicas Instrumentales de la Universidad de Valladolid, el costo unitario por análisis con la metodología ICP-OES es de aproximadamente 23 dólares. El costo del prototipo propuesto en el presente proyecto asciende a 17 dólares, por lo que impacta

en la reducción de costo de aproximadamente 23% por análisis. Además de lo anteriormente mencionado la implementación de un sensor para la detección de REOs tiene un mayor impacto en el proceso de toma de decisiones, lo cual está relacionado con su capacidad de efectuar análisis en tiempo real. Esto posibilita determinar en el mismo sitio de interés la presencia de materiales con valor económico en residuos o efluentes, facilitando la toma de decisiones enfocada a la selección de qué materiales deben ser procesados debido a su valor económico. Lo anterior repercutirá a su vez, en la cadena de valor, pues se reducirá el material sujeto a ser procesado al permitir la selección y separación de efluentes con contenido de REOs propiciando la reducción de los costos de operación.

## **5. Capítulo V: Discusión, conclusiones y recomendaciones**

### **5.1. Conclusiones**

En el presente capítulo se abordan las conclusiones obtenidas como resultado de este proyecto de aplicación, cuyo objetivo general fue desarrollar el diseño de un prototipo de sensor para la detección de óxidos de tierras raras en tiempo real implementando el efecto de resonancia de plasmones superficiales. Esto debido a que se requieren de métodos para la determinación de elementos de tierras raras para facilitar su proceso de extracción y reciclaje.

Las conclusiones se presentan considerando las cuatro fases en que se organizó la metodología del presente proyecto, mismas que se encuentran acordes a los objetivos específicos que fueron planteados en el primer capítulo.

En la primera fase “Caracterización del efecto de resonancia de PPS” se tuvo como objetivo el diseñar un prototipo experimental para la caracterización del efecto de resonancia plasmones superficiales para su implementación en un sensor de detección de REOs. Durante esta fase se realizó una búsqueda bibliográfica de la configuración de acoplamiento de rejilla de difracción, técnica utilizada para el armado de dos prototipos experimentales. Asimismo, se efectuaron mediciones del efecto de SPR mediante la construcción de dos prototipos: el primero considera la variación angular de la rejilla, y el segundo toma en cuenta la variación angular del polarizador. Como resultados se obtuvieron dos prototipos, así como las mediciones derivadas de la caracterización del efecto de SPR. Los productos alcanzados en esta fase permitieron entender la forma de operación de la configuración de acoplamiento de la rejilla de difracción para la caracterización del efecto SPR, así como identificar las variables involucradas: el ángulo del haz incidente y el ángulo del haz difractado. En definitiva, los experimentos efectuados mostraron la caracterización del efecto de resonancia de PPS. Los resultados experimentales mostraron una caída de intensidad del haz difractado indicativo de la

presencia de plasmones superficiales en la rejilla de difracción. La aportación principal de la primera fase es la construcción de dos prototipos que consideran la manipulación de la variable independiente (ángulo del haz incidente). Dado lo anteriormente mencionado, el objetivo planteado para esta fase fue alcanzado al efectuar la caracterización del efecto de resonancia de plasmones a través de la construcción de dos prototipos que consideran la configuración de acoplamiento de rejilla de difracción.

En lo que respecta a la fase dos, llamada “Comparación de curvas experimentales” se pretendió llevar a cabo un comparativo entre el comportamiento experimental con una simulación que describe el efecto de resonancia de plasmones. Durante esta fase se realizó el procesamiento de los datos experimentales obtenidos en la fase 1 así como el trazado de las curvas experimentales. Como hallazgo se encontró que la caída de la intensidad del haz difractado se presentó en el ángulo  $15.9^\circ$  en el prototipo basado en la variación angular de la rejilla de difracción; para el caso del prototipo que valora la variación angular del sistema de polarizadores, el ángulo de difracción donde se redujo la intensidad fue en  $15.9^\circ$ . Por lo tanto, para ambos prototipos experimentales el ángulo resonante es coincidente a  $15.9^\circ$  y la gráfica resultante correspondiente a la Figura 20 que fue presentada en el capítulo 4, muestra una aproximación conveniente de la curva característica del fenómeno de resonancia de plasmones. Además, a través de un trabajo de vinculación con la Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Brazil se facilitó la simulación del efecto SPR considerando las condiciones experimentales empleadas en el presente proyecto de aplicación. De acuerdo a la simulación, el ángulo resonante donde se presenta el efecto de SPR es a los  $16^\circ$ , esto señala que los resultados obtenidos experimentalmente se encuentran muy cercanos al valor obtenido en la simulación bajo las mismas condiciones de operación. Lo anterior conduce a concluir que es posible caracterizar el fenómeno de resonancia plasmónica mediante una variación angular de los ejes de transmisión de los polarizadores. Este hallazgo fue de gran utilidad para el diseño de la unidad de señalización en la fase 4, debido a que la manipulación de la variación angular en el prototipo permite un manejo y barrido más

estable que la variación angular de la rejilla para la caracterización del fenómeno SPR. Parte del contenido derivado de los resultados experimentales de esta fase, fue divulgado a través de un cartel en el Undécimo Congreso Internacional de Investigación Científica Multidisciplinaria, en donde se presentaron los gráficos obtenidos experimentalmente de la caracterización del efecto de resonancia de plasmones. En suma, el objetivo estipulado en la segunda fase del proyecto fue logrado al establecer una comparativa entre los resultados experimentales contra la simulación del efecto de SPR.

Por su parte en la fase tres “Prueba de medición de analito de REO”, se estableció como objetivo Identificar el comportamiento del efecto de resonancia de plasmones superficiales al presentarse un analito de óxidos de tierras raras en el prototipo. Se implementó un experimento que operó bajo las mismas condiciones experimentales que las indicadas en la fase 1, pero a diferencia la rejilla de oro fue dopada con un analito de REO. El analito que fue utilizado para esta fase corresponde a óxido de itrio dopado con erbio e iterbio, con un tamaño de partícula de 66.406 nm. Como hallazgo de esta fase se encontró una variación en el resultado del experimento cuyo ángulo resonante corresponde a 34.5°. Lo anterior, es indicativo de que la presencia de nano-partículas anuló el efecto en el ángulo de resonancia de la rejilla. El valor del ángulo 34.5° coincide con el ángulo reportado en la literatura en superficies de oro planas. Este hallazgo sugiere que es factible el planteamiento de diseño de un sensor de detección selectiva para un material específico, sin embargo, es necesario efectuar más pruebas experimentales. Una limitación encontrada en esta fase fue la repetición de la experimentación para la caracterización del ángulo resonante de la partícula de óxido de itrio. Esto debido principalmente a la necesidad de contar con un laboratorio que permitiera obtener una mayor cantidad de muestras del nano-material, así como la disponibilidad de equipo y reactivos requeridos para la funcionalización de la superficie de la rejilla de difracción de oro. Dado lo anteriormente citado, el objetivo planteado en la fase 3 del presente proyecto fue concluido, sin embargo, se considera la necesidad de

efectuar una mayor cantidad de mediciones para establecer el ángulo resonante específico para el material en estudio.

Finalmente, en la fase cuatro “Diseño del prototipo de sensor molecular”, fue definido como objetivo el diseño de un prototipo de sensor molecular que integre el efecto de resonancia de plasmones superficiales para la detección selectiva de óxidos de tierras raras. Para cumplir con este objetivo, se recurrió a la metodología correspondiente a Design Thinking tomándose a consideración las necesidades y requerimientos del diseño de un sensor molecular. Como aportación principal de la fase cuatro se destaca la creación del diseño de un prototipo de sensor molecular que considera como unidad de señalización el efecto de resonancia de plasmones superficiales. El diseño se basa en la técnica de acoplamiento de rejilla de difracción, considerando la variación angular del sistema de polarizadores para la variable independiente. Una limitación encontrada en la última fase fue el prototipado del diseño en físico por cuestiones ajenas a nuestro alcance, el acceso al laboratorio fue restringido. Se determina que es necesario llevar a cabo las pruebas funcionales del prototipo para hacer las adecuaciones que se requieran. Sin embargo, de acuerdo al alcance del proyecto que fue delimitado en el capítulo 1 sección 6, el objetivo planteado en la fase 4 del presente proyecto se considera alcanzado de manera satisfactoria.

El objetivo general consistente en el diseño de un prototipo de sensor para la detección de óxidos de tierras raras en tiempo real implementando el efecto de resonancia de plasmones superficiales fijado en este proyecto de aplicación se considera completado al haberse concluido cada uno de los objetivos específicos correspondientes a la metodología.

Como resultado de la consecución de los objetivos establecidos en el alcance del presente proyecto de aplicación, la hipótesis sugerida “La aplicación del efecto de resonancia de plasmones superficiales en un sensor molecular permitirá la detección de

un analito de óxido de tierras raras que desviará el ángulo resonante definido en la técnica de la rejilla metálica de difracción posibilitando su determinación en tiempo real.” es aceptada.

## **5.2. Discusiones y recomendaciones**

Acorde a los resultados y conclusiones obtenidas como producto del presente proyecto de aplicación, fue posible determinar la aplicabilidad del efecto de resonancia de plasmones superficiales para el desarrollo de un prototipo de sensor para la detección de elementos de tierras raras. De esta manera, se precisa que los objetivos planteados en este proyecto fueron alcanzados satisfactoriamente debido a que fue posible identificar un cambio en el efecto de resonancia de plasmones superficiales al agregar un analito de interés. Las implicaciones que tiene este proyecto se evalúan con base en la alta demanda de elementos de tierras raras. Actualmente el interés por los REEs es creciente debido a sus notables aplicaciones en la industria de la tecnología y energías renovables. Sin embargo, como se mencionó en la sección 1.4 de este documento la problemática en torno a estos materiales se centra en sus procesos de obtención caracterizados por ser limitados. En consecuencia, el desarrollo de métodos de detección selectivos para elementos de tierras raras representa una valiosa contribución para facilitar el proceso de extracción y reutilización a partir de residuos industriales. Este proyecto sirve como precedente para continuar con el estudio y desarrollo de métodos para la detección de REEs en ambientes industriales, un campo de conocimiento que se ha abordado en años recientes, por lo que no se disponen de suficientes bases referenciales. De acuerdo al estudio llevado cabo por el grupo de Mattocks, J. et al., diseñaron un sensor fluorescente sensible a tierras raras debido a la integración de una proteína conocida como lanmodulina LaMP1 con afinidad a REEs a escala picomolar. La molaridad hace referencia a una medida de concentración de disoluciones en función a las entidades elementales que contiene. El sensor desarrollado en este trabajo también se basa en un efecto óptico, sin embargo, es capaz de medir concentraciones a nivel nanométrico no se encuentra en términos de molaridad. Es por esta razón que no es

posible establecer una comparación entre el método obtenido por el equipo de Mattocks y el prototipo resultante del presente proyecto en este sentido. Esta característica de un sensor es evaluable dependiendo de las condiciones del medio en que se efectuarán las mediciones en cuanto a las concentraciones esperadas a valorar. De acuerdo a la Tabla 4 de la sección 1.4 de este documento las concentraciones máximas permisibles de REEs en agua se encuentran en escala de microgramos. Por otra parte, el sensor presentado por Mattocks, et al. es reversible, esta propiedad deberá ser considerada al diseñar la unidad de reconocimiento en lo que respecta a la continuidad del presente estudio. En lo que respecta al sensor diseñado en este proyecto a diferencia del grupo de Mattocks, se enfoca al reconocimiento específico de un REO (óxido de itrio). Es importante tomarlo en cuenta dependiendo si se busca un analito particular para cierta aplicación o solamente a la detección de elemento de tierras raras de forma general sin especificidad.

La aportación de este proyecto se centra en el desarrollo de la unidad de señalización y diseño de un sensor molecular para REEs a través de la implementación del efecto de resonancia de plasmones superficiales; el efecto óptico implementando se destacó por su adaptabilidad para la detección selectiva de elementos de tierras raras al encontrarse una respuesta diferente a la obtenida en su caracterización previa. La comparación que se presenta en la Tabla 19 se planteó considerando como referencia el método ICP-MS, método comúnmente utilizado para la determinación de elementos de tierras raras.

Tabla 19. Comparación métodos de medición.

	ICP-MS	Prototipo desarrollado
Medición de REEs tiempo real	No	Si
Preparación de muestra	Disolución	No
Tipo de muestra	Sólida	Sólida

*Fuente: Elaboración propia.*

Por otra parte, con base en las limitaciones encontradas durante la realización de este proyecto se recomienda que los futuros trabajos que darán continuidad al desarrollo de

sensores moleculares de detección selectiva para REEs se tome a consideración la repetición de mediciones para la caracterización del efecto de resonancia del material óxido de itrio dopado con itrio, dopado con erbio e iterbio. Lo anterior a fin de que se llegue a un resultado concluyente en la determinación del ángulo resonante para óxido de itrio. Asimismo, se sugiere para la funcionalización de la superficie de la rejilla de oro que se considere primeramente la caracterización del efecto de resonancia sin presencia del analito a fin de tener una base y posteriormente con analito presente.

### **5.3. Líneas de investigación futuras**

Actualmente la cantidad de sensores moleculares destinados a la identificación en tiempo real de analitos biológicos-ambientales tóxicos es limitada. A pesar de la gran sensibilidad y selectividad características de los sistemas comúnmente utilizados para la detección y cuantificación de contaminantes presentes en una muestra, los procedimientos deben ser realizados en laboratorios especializados por profesionales capacitados. En otras palabras, no es posible llevar a cabo pruebas en el sitio donde se encuentra la muestra que se desea analizar. Por otra parte, las muestras que son llevadas a los laboratorios para su análisis requieren de una exhaustiva preparación y demás procedimientos adicionales para ser procesadas adecuadamente. Lo anteriormente mencionado se traduce en el empleo de recursos costosos y tiempo para poder llevar a cabo el estudio. Una vez planteado lo anterior, es fundamental el desarrollo de instrumentos de medición que permitan detectar en el sitio los analitos de interés.

En lo referente a las futuras líneas de investigación relacionadas con los hallazgos encontrados en el presente proyecto de aplicación, se sugiere que se centren en la determinación del ángulo resonante específico para el óxido de itrio dopado con erbio e iterbio. Esta es una tarea que conlleva el estudio exhaustivo de este material, el cual será de utilidad para el desarrollo de futuros sensores de determinación selectiva a un analito

de interés. Por consiguiente, el reconocimiento de los ángulos de resonancia de diferentes materiales pertenecientes a los elementos de tierras raras traería como beneficio el diseño de sensores selectivos. El beneficio de lo anterior es que debido a que las aplicaciones de los REEs son específicas para cada elemento, este tipo de sensores facilitarían su separación de otros elementos que están destinados a otros usos.

Por otra parte, se propone que se destine una línea de investigación dedicada al análisis de biomoléculas que sean selectivas para los REOs, tal como se propone en el sensor desarrollado por el grupo de Mattocks. Es posible funcionalizar la superficie de la rejilla de oro con una biomolécula que tenga afinidad por un REO particular para que de esta manera se determine un analito de interés.

En este sentido se concluye que el impacto del presente proyecto es de gran utilidad para una diversidad de aplicaciones, no solamente para la determinación de elementos de tierras raras, sino en la detección de analitos de interés ambiental o industrial. Con tal fin, es necesario continuar explorando el estudio y desarrollo de sensores moleculares, debido a que su uso se extiende a diferentes campos del conocimiento.

## 6. Referencias

- Alguacil, F. J., & Rodríguez, F. (1997). Separation processes in rare earths. *Revista de Metalurgia (Madrid)*, 33(3), 187–196. Recuperado de <https://doi.org/10.3989/revmetalm.1997.v33.i3.862>
- Ascenzi, P., Bettinelli, M., Boffi, A., Botta, M., De Simone, G., Luchinat, C., ... Aime, S. (2020). Rare earth elements (REE) in biology and medicine. *Rendiconti Lincei*, (0123456789). Recuperado de <https://doi.org/10.1007/s12210-020-00930-w>
- Balaram, V. (2019). Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. *Elsevier*, 10, 1285–1303. Recuperado de <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.12.005>
- Beckoff., B., Kanngieber., B., Langhoff., N., Wedell., R., & Wolff., H. (2016). *Handbook of Practical Analysis X-Ray Fluorescence*. Springer.
- Christian, G., Dasgupta, P., & Schug, K. (2014). Analytical chemistry. In *Journal of Chemical Education (Seventh, Vol. 63)*. Recuperado de <https://doi.org/10.1021/ed063pa277.3>
- Chu, X., Wang, S., & Cao, Y. (2020). A new fluorescence probe comprising nitrogen-doped graphene quantum dots for the selective and quantitative determination of cerium(IV). *New Journal of Chemistry*, 44(3), 797–806. Recuperado de <https://doi.org/10.1039/c9nj04518j>
- Chun, H., Sung, C. S. P., Sawin, R., Reily, M., Fernandez, S., Choi, D. H., & Lim, K. S. (2005). Polymeric electrooptic light modulator based on grating-coupled surface plasmon resonance. *Macromolecular Research*, 13(6), 463–466. Recuperado de <https://doi.org/10.1007/BF03218482>
- Crawford, S. E., Gan, X. Y., Lemaire, P. C. K., Millstone, J. E., Baltrus, J. P., & Ohodnicki, P. R. (2019). Zinc-Adeninate Metal-Organic Framework: A Versatile Photoluminescent Sensor for Rare Earth Elements in Aqueous Systems. *ACS Sensors*, 4(8), 1986–1991. Recuperado de <https://doi.org/10.1021/acssensors.9b01000>
- CRU Consulting. (2018). *Caracterización y análisis de mercado internacional de*

minerales en el corto, mediano, y largo plazo con vigencia al año 2035.

- Dorf, R. C. (2006). Sensors, nanoscience, biomedical engineering, and instruments (The Electrical Engineering Handbook). Recuperado de <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Eggert, R., Wadia, C., Anderson, C., Bauer, D., Fields, F., Meinert, L., & Taylor, P. (2016). Rare Earths: Market Disruption, Innovation, and Global Supply Chains. *Annual Review of Environment and Resources*, 41, 199–222. Recuperado de <https://doi.org/10.1146/annurev-environ-110615-085700>
- Franus, W., Wiatros-Motyka, M. M., & Wdowin, M. (2015). Coal fly ash as a resource for rare earth elements. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(12), 9464–9474. Recuperado de <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4111-9>
- Gorbatenko, A. A., & Revina, E. I. (2015). A review of instrumental methods for determination of rare earth elements. *Inorganic Materials*, 51(14), 1375–1388. Recuperado de <https://doi.org/10.1134/S0020168515140058>
- Haque, N., Hughes, A., Lim, S., & Vernon, C. (2014). Rare earth elements: Overview of mining, mineralogy, uses, sustainability and environmental impact. *Resources*, 3(4), 614–635. Recuperado de <https://doi.org/10.3390/resources3040614>
- Henríquez-Hernández, L. A., Romero, D., González-Antuña, A., Gonzalez-Alzaga, B., Zumbado, M., Boada, L. D., ... Lacasaña, M. (2020). Biomonitoring of 45 inorganic elements measured in plasma from Spanish subjects: A cross-sectional study in Andalusian population. *Science of the Total Environment*, 706, 135750. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135750>
- Hottin, J., Wijaya, E., Hay, L., Maricot, S., Bouazaoui, M., & Vilcot, J. P. (2013). Comparison of Gold and Silver/Gold Bimetallic Surface for Highly Sensitive Near-infrared SPR Sensor at 1550 nm. *Plasmonics*, 8(2), 619–624. Recuperado de <https://doi.org/10.1007/s11468-012-9446-1>
- Ichihashi, K., & Iwata, T. (2017). Numerical simulation of a metal diffraction grating-based SPR sensor with a water-immersion lens. *Optical Review*, 24(6), 668–676. Recuperado de <https://doi.org/10.1007/s10043-017-0361-8>
- Ichihashi, K., Mizutani, Y., & Iwata, T. (2014). Enhancement of the sensitivity of a

- diffraction-grating-based surface plasmon resonance sensor utilizing the first-and negative-second-order diffracted lights. *Optical Review*, 21(5), 728–731. Recuperado de <https://doi.org/10.1007/s10043-014-0119-5>
- Indhu Rekka, N. C., Sarah Sathiyawathie, R., & Gurunathan, D. (2019). Encyclopedia of Analytical Chemistry. In R. A. Meyer (Ed.), *Drug Invention Today* (Vol. 11). Recuperado de <https://doi.org/10.1351/goldbook.d01826>
- Jackson, T. (2017). *The Periodic Table Book*. In Dorling Kindersley Limited.
- Kealey, D., & Haines, P. J. (2005). *Analytical Chemistry*. BIOS Scientific.
- Kuo, W. K., & Chang, C. H. (2011). Experimental comparison between intensity and phase detection sensitivities of grating coupling surface plasmon resonance. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 104(3), 765–768. Recuperado de <https://doi.org/10.1007/s00339-011-6419-8>
- Legin, A. V., Babain, V. A., Kirsanov, D. O., & Mednova, O. V. (2008). Cross-sensitive rare earth metal ion sensors based on extraction systems. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 131(1), 29–36. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.12.002>
- Lessard, J., De Bakker, J., & McHugh, L. (2014). Development of ore sorting and its impact on mineral processing economics. *Minerals Engineering*, 65, 88–97. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.05.019>
- Long, S., Cao, J., Wang, Y., Gao, S., Xu, N., Gao, J., & Wan, W. (2020). Grating coupled SPR sensors using off the shelf compact discs and sensitivity dependence on grating period. *Sensors and Actuators Reports*, 2(1), 100016. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.snr.2020.100016>
- Mariel, S. Y. (2013). Automatización de un sistema de resonancia de plasmones de superficie para medición de índice de refracción (Centro de Investigaciones en Óptica). Recuperado de <https://cio.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1002/808/1/03124.pdf>
- Martinez-Gomez, N. C., Vu, H. N., & Skovran, E. (2016). Lanthanide Chemistry: From Coordination in Chemical Complexes Shaping Our Technology to Coordination in Enzymes Shaping Bacterial Metabolism. *Inorganic Chemistry*, 55(20), 10083–10089.

Recuperado de <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b00919>

- Martínez, E. (2014). México con posibilidades para producir “Tierras raras” para energía renovable. *PetroQuiMex*, 10. Recuperado de <https://doi.org/0103-5053>.
- Mattocks, J. A., Ho, J. V., & Cotruvo, J. A. (2019). A Selective, Protein-Based Fluorescent Sensor with Picomolar Affinity for Rare Earth Elements. *Journal of the American Chemical Society*, 6–10. Recuperado de <https://doi.org/10.1021/jacs.8b12155>
- Mishra, B., Anderson, C. D., Taylor, P. R., Anderson, C. G., Apelian, D., & Blanpain, B. (2012). CR3 update: Recycling of strategic metals. *Jom*, 64(4), 441–443. Recuperado de <https://doi.org/10.1007/s11837-012-0317-1>
- Nazem, S., Malekmohammad, M., & Soltanolkotabi, M. (2020). Theoretical and experimental study of a surface plasmon sensor based on Ag-MgF<sub>2</sub> grating coupler. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 126(5), 1–11. Recuperado de <https://doi.org/10.1007/s00340-020-07449-w>
- Neubert, K., & Wotruba, H. (2017). Investigations on the Detectability of Rare-Earth Minerals Using Dual-Energy X-ray Transmission Sorting. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 3(1), 3–12. Recuperado de <https://doi.org/10.1007/s40831-016-0069-1>
- Parra García, V. (2008). Sensores químicos basados en materiales moleculares: de la molécula al material, del material al dispositivo. *Anales de La Real Sociedad Española de Química*, (1), 5–14.
- Pérez, C. (1996). Sensores Ópticos. Recuperado de <https://books.google.com.mx/books?hl=es&lr=&id=hYuxdtJUJ4UC&oi=fnd&pg=PA13&dq=sensor+molecular+óptico&ots=YguBVT82sw&sig=tFWR8SpjG8sp46ORelbI99HVdZ4#v=onepage&q&f=true>
- Pérez, L., Báez, A., Luna, M., & Zamora, L. (2018). Detección de Arsénico , Mercurio y Plomo en agua : un reto para la tecnología. *Materia, Ciencia y Nanociencia*, 1(2), 2–12.
- Perino, M., Pasqualotto, E., Scaramuzza, M., De Toni, A., & Paccagnella, A. (2014). Characterization of Grating Coupled Surface Plasmon Polaritons Using Diffracted Rays Transmittance. *Plasmonics*, 9(5), 1103–1111. Recuperado de <https://doi.org/10.1007/s11468-014-9720-5>

- Rim, K. T. (2016). Effects of rare earth elements on the environment and human health: A literature review. *Toxicology and Environmental Health Sciences*, 8(3), 189–200. Recuperado de <https://doi.org/10.1007/s13530-016-0276-y>
- Robbenl, M., & Knappl, H. (2013). X-ray transmission sorting of tungsten ore. *OCM 2013-Optical* .... Recuperado de [https://www.google.com/books?hl=en&lr=&id=4F4x5T6Yc04C&oi=fnd&pg=PA245&dq=Tomra+mineral+sorting+laboratory&ots=U\\_LY1Zej2j&sig=ONdVgtFTNPyOijWSZTJB9f7\\_xB8](https://www.google.com/books?hl=en&lr=&id=4F4x5T6Yc04C&oi=fnd&pg=PA245&dq=Tomra+mineral+sorting+laboratory&ots=U_LY1Zej2j&sig=ONdVgtFTNPyOijWSZTJB9f7_xB8)
- Rossi, S., Gazzola, E., Capaldo, P., Borile, G., & Romanato, F. (2018). Grating-coupled surface plasmon resonance (GC-SPR) optimization for phase-interrogation biosensing in a microfluidic chamber. *Sensors (Switzerland)*, 18(5). Recuperado de <https://doi.org/10.3390/s18051621>
- Salud, O. M. de la. (2006). Guías para la calidad del agua potable (Tercera, Vol. 1; Biblioteca de la OMS, Ed.). Retrieved from Recuperado de [https://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/gdwq3\\_es\\_full\\_lowres.pdf?ua=1](https://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3_es_full_lowres.pdf?ua=1)
- Skoog, D. A., West, D. M., & Holler, J. (1998). *Química Analítica (Sexta)*. McGrawHill.
- Standard American National. (2009). *Instrumentation Symbols and Identification ANSI*.
- Suli, L. M., Ibrahim, W. H. W., Aziz, B. A., Deraman, M. R., & Ismail, N. A. (2017). A Review of Rare Earth Mineral Processing Technology. *Chemical Engineering Research Bulletin*, 19(October), 20. Recuperado de <https://doi.org/10.3329/ceerb.v19i0.33773>
- Tang, S., Zheng, C., Chen, M., Du, W., & Xu, X. (2020). Geobiochemistry characteristics of rare earth elements in soil and ground water: a case study in Baotou, China. *Scientific Reports*, 10(1), 1–13. Recuperado de <https://doi.org/10.1038/s41598-020-68661-4>
- Tárraga, A. (2012). *Sensores moleculares: un reto para el químico, una demanda social*. Murcia: Compobell S. L., Murcia.
- Townshen, A. (2007). *Principles of Instrumental Analysis*. In Thomson (Vol. 152). Recuperado de [https://doi.org/10.1016/s0003-2670\(00\)84936-3](https://doi.org/10.1016/s0003-2670(00)84936-3)
- Veras, M. M., Young, A. S., Born, C. R., Szewczuk, A., Bastos Neto, A. C., Petter, C. O.,

- & Sampaio, C. H. (2020). Affinity of dual energy X-ray transmission sensors on minerals bearing heavy rare earth elements. *Minerals Engineering*, 147(December 2019). Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.106151>
- Verma, R., & Gupta, B. D. (2015). Detection of heavy metal ions in contaminated water by surface plasmon resonance based optical fibre sensor using conducting polymer and chitosan. *Food Chemistry*, 166, 568–575. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.06.045>
- Villalobos, J., Olave, S., & Nuñez, C. (2017). Determinación de tierras raras en muestras minerales mediante ICP-OES previa separación con resina de intercambio catiónico y validación de la metodología Determination of rare earths in mineral samples through ICP-OES previous separation with catión exch. *Remetallica*, 33, 3–10.
- Vinokurov, S. F., Tarasova, N. P., Trunova, A. N., & Sychkova, V. A. (2017). A comprehensive analysis of the content of heavy rare-earth elements and platinum in snow samples to assess the ecological hazard of air pollution in urban areas. *Doklady Earth Sciences*, 475(1), 771–774. Recuperado de <https://doi.org/10.1134/S1028334X17070108>
- Waheed, A., Mansha, M., & Ullah, N. (2018). Nanomaterials-based electrochemical detection of heavy metals in water: Current status, challenges and future direction. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 105, 37–51. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.04.012>
- Wan, R., & Wen, J. F. (2017). The Environmental Conundrum of Rare Earth Elements. *Environmental and Resource Economics*, 67(1), 157–180. Recuperado de <https://doi.org/10.1007/s10640-015-9980-3>
- Wu, B., Mathews, N., & Sum, T. C. (Tze-C. (2016). Plasmonic organic solar cells : charge generation and recombination.
- Wu, C. C., Burger, M., Günther, D., Shen, C. C., & Hattendorf, B. (2018). Highly-sensitive open-cell LA-ICPMS approaches for the quantification of rare earth elements in natural carbonates at parts-per-billion levels. *Analytica Chimica Acta*, 1018, 54–61. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.02.021>
- Wu, J., Chen, A., Peng, S., Wei, Z., & Liu, G. (2013). Identification and application of

amino acids as chelators in phytoremediation of rare earth elements lanthanum and yttrium. *Plant and Soil*, 373(1–2), 329–338. Recuperado de <https://doi.org/10.1007/s11104-013-1811-0>

Yoon, H. S., Kim, C. J., Chung, K. W., Lee, J. Y., Shin, S. M., Lee, S. J., ... Yoo, S. J. (2014). Leaching kinetics of neodymium in sulfuric acid of rare earth elements (REE) slag concentrated by pyrometallurgy from magnetite ore. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 31(10), 1766–1772. Recuperado de <https://doi.org/10.1007/s11814-014-0078-3>

Zhang, J. X. J., & Hoshino, K. (2014a). Introduction to Molecular Sensors. In *Molecular Sensors and Nanodevices* (pp. 1–42). Recuperado de <https://doi.org/10.1016/b978-1-4557-7631-3.00001-6>

Zhang, J. X. J., & Hoshino, K. (2014b). Molecular Sensors and Nanodevices. In *Molecular Sensors and Nanodevices*. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/b978-1-4557-7631-3.00008-9>

Zhang, J. X. J., & Hoshino, K. (2014c). Optical Transducers. In *Molecular Sensors and Nanodevices* (pp. 233–320). Recuperado de <https://doi.org/10.1016/b978-1-4557-7631-3.00005-3>

Zhang, J., Zhang, L., & Xu, W. (2012). Surface plasmon polaritons: Physics and applications. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 45(11). Recuperado de <https://doi.org/10.1088/0022-3727/45/11/113001>

## 7. Anexos

### ANEXO 1

En el siguiente apartado se presentan los planos correspondientes a las piezas que componen el diseño de la unidad de señalización para un sensor molecular. En la Figura 34 se muestra el plano de la unidad de señalización considerando las vistas de la sección superior, lateral izquierda e isométrica.

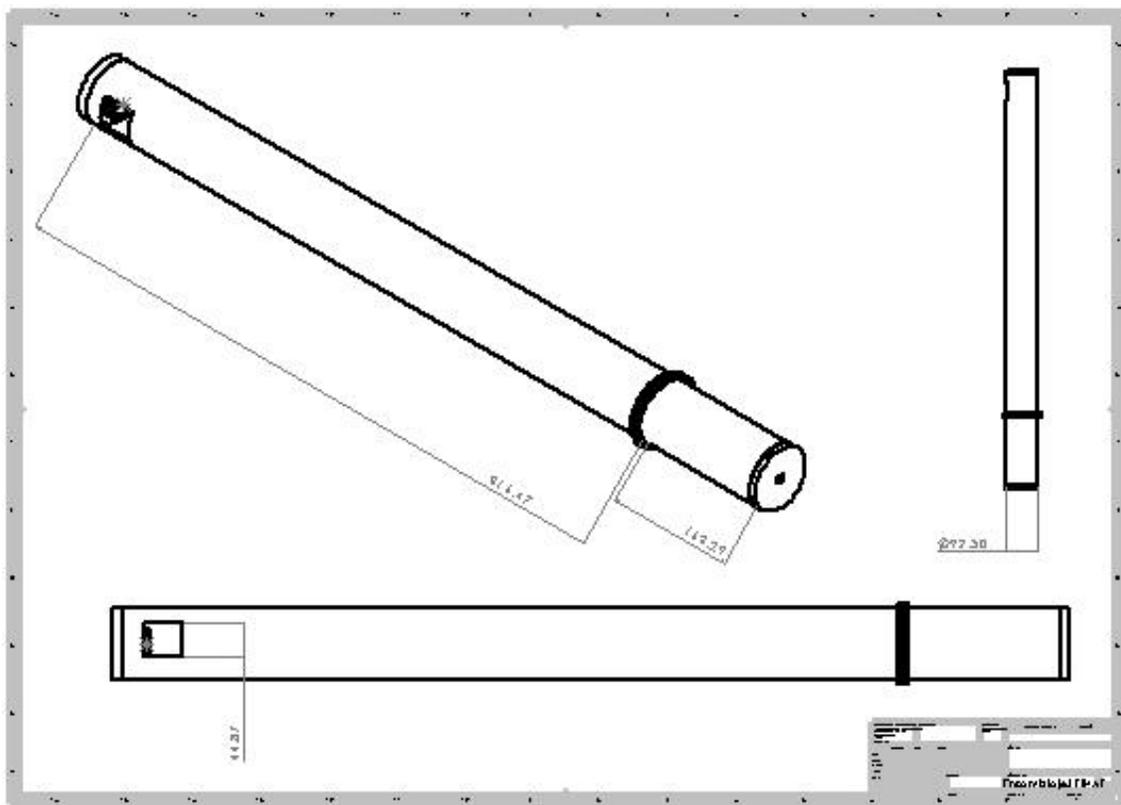


Figura 34. Plano sección superior, lateral e isométrica de unidad de señalización.  
*Fuente: Elaboración propia.*

En la Figura 35 se presenta la sección frontal, lateral derecha e isométrica que corresponden a la base del diodo láser. Este diseño considera un diodo láser con dimensiones de 1 cm de diámetro por 6 cm de largo.

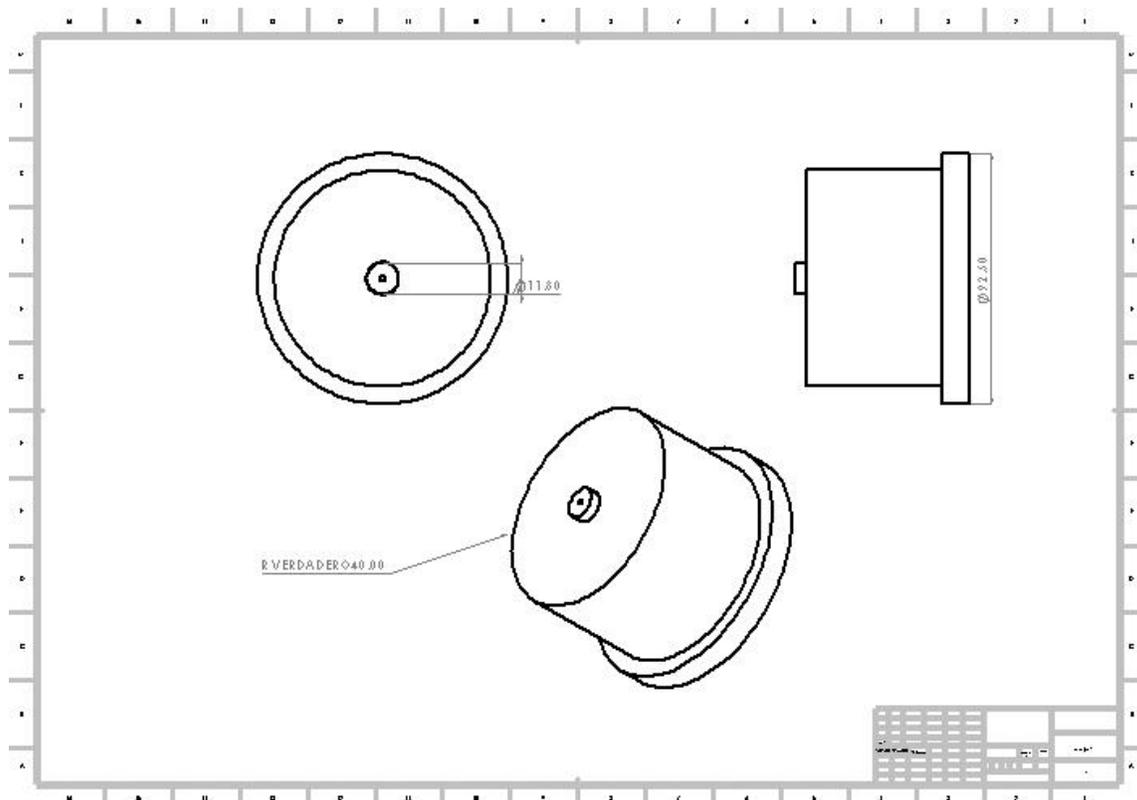


Figura 35. Plano sección frontal, lateral e isométrica de base del diodo láser.  
Fuente: *Elaboración propia.*

La Figura 36 muestra las secciones superior, frontal, isométrica y lateral derecha que corresponden al soporte del sistema de polarizadores. El diseño considera un ajustador angular para permitir movimientos precisos al variar el ángulo de los ejes de transmisión del polarizador.

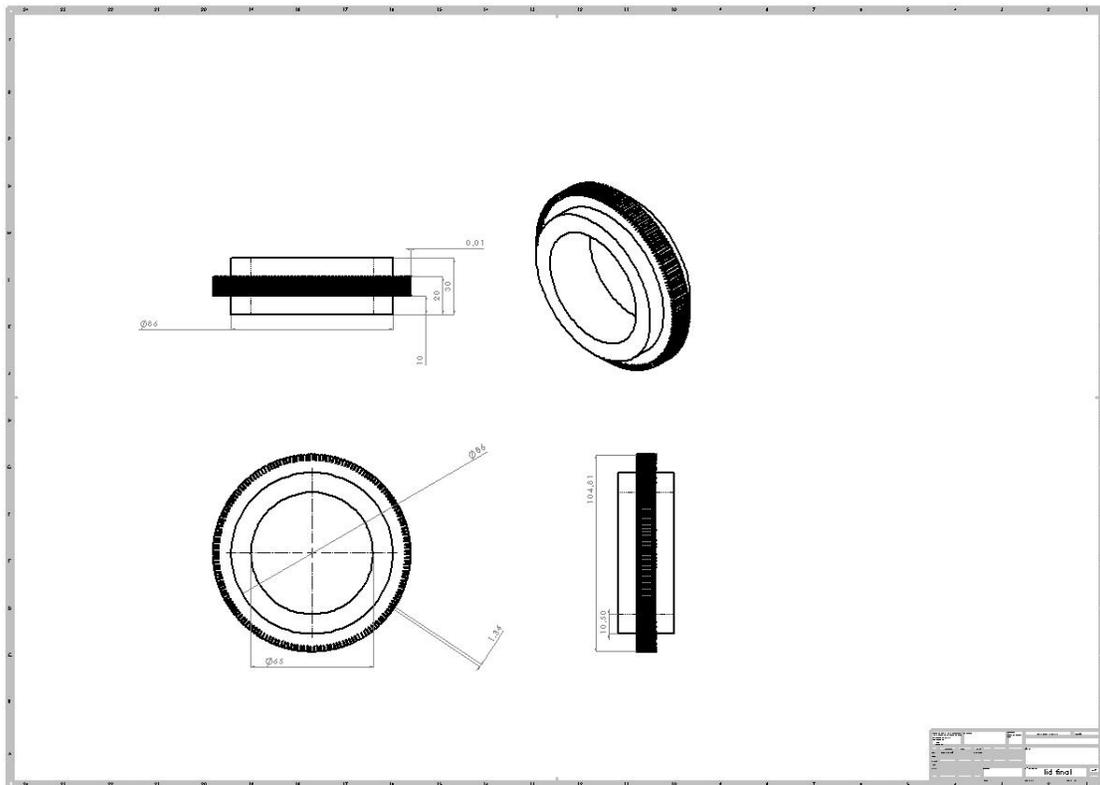


Figura 36. Plano sección frontal, superior e isométrica base del polarizador.  
Fuente: *Elaboración propia.*

En la Figura 37 se pueden apreciar las secciones lateral derecha, superior, frontal e isométrica que corresponden a la base de la rejilla metálica de difracción. Se consideró en este diseño una rejilla de difracción cuadrada, con dimensión de 3 cm y un ancho de 1 cm.

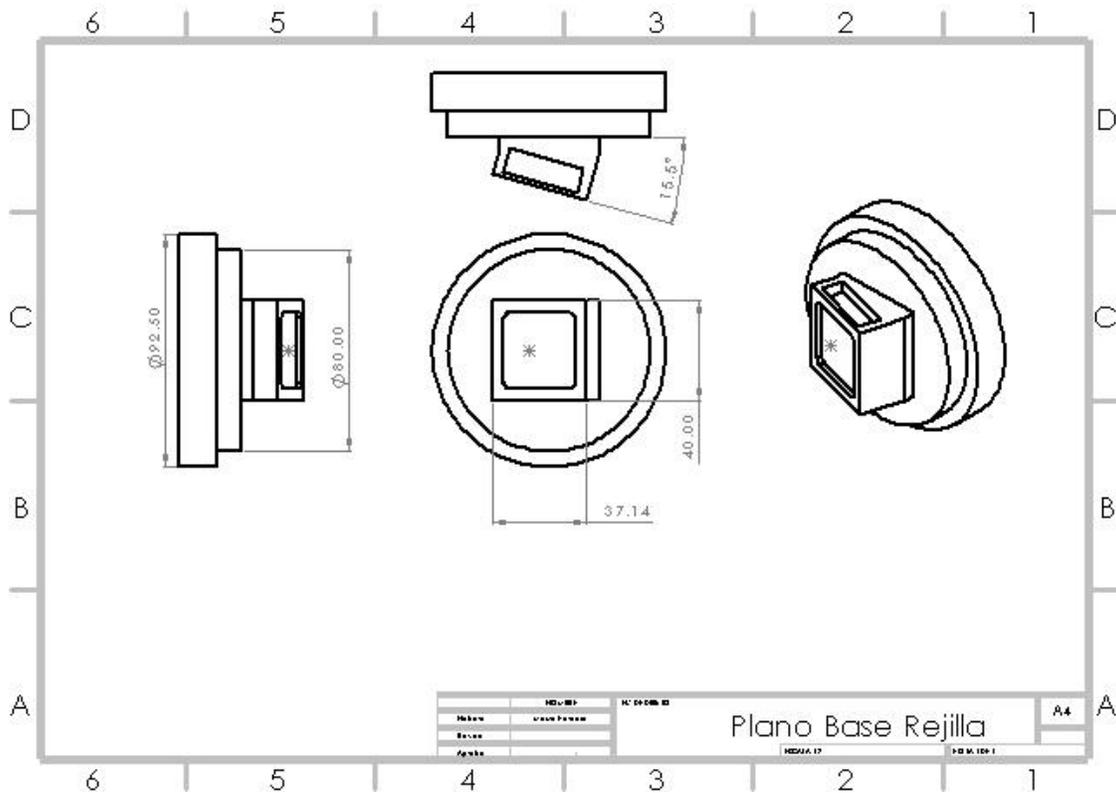


Figura 37. Plano sección frontal, superior, lateral e isométrica de base de la rejilla.  
Fuente: Elaboración propia.