



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO

FACULTAD DE MECÁNICA

CARRERA DE INGENIERÍA MECÁNICA

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDO DE GRAFENO Y
ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO”**

Trabajo de titulación

Tipo: Proyecto de Investigación

Presentado para optar el grado académico de:

INGENIERO MECÁNICO

AUTOR: MIGUEL ÁNGEL LUNAVICTORIA BELTRÁN

DIRECTORA: PhD. GABRIELA VIVIANA TUBÓN USCA

Riobamba-Ecuador

2020

©2020, Miguel Ángel Lunavictoria Beltrán

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento, siempre y cuando se reconozca el Derecho de Autor.

Yo, Miguel Ángel Lunavictoria Beltrán, declaro que el presente trabajo de titulación es de mi autoría y los resultados del mismo son auténticos. Los textos en el documento que provienen de otras fuentes están debidamente citados y referenciados.

Como autor asumo la responsabilidad legal y académica de los contenidos de este trabajo de titulación; El patrimonio intelectual pertenece a la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo.

Riobamba, 11 de marzo de 2020

Miguel Ángel Lunavictoria Beltrán

060404237-4

ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO
FACULTAD DE MECÁNICA
CARRERA DE INGENIERÍA MECÁNICA

El Tribunal del trabajo de titulación certifica que: El trabajo de titulación: Tipo: Proyecto de Investigación, **SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDO DE GRAFENO Y ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO**, realizado por el señor: **MIGUEL ÁNGEL LUNAVICTORIA BELTRÁN**, ha sido minuciosamente revisado por los Miembros del Tribunal del trabajo de titulación, el mismo que cumple con los requisitos científicos, técnicos, legales, en tal virtud el Tribunal Autoriza su presentación.

	FIRMA	FECHA
Ing. Marco Vinicio Guevara Granizo PRESIDENTE DEL TRIBUNAL	_____	2020-03-11
PhD. Gabriela Tubón Usca DIRECTOR DEL TRABAJO DE TITULACIÓN	_____	2020-03-11
Ing. Lidia del Rocía Castro Cepeda MIEMBRO DE TRIBUNAL	_____	2020-03-11

DEDICATORIA

El presente trabajo va dedicado a mis padres Pedro y Elena que fueron un pilar fundamental y me brindaron su apoyo incondicional día a día, a mi tía Ximena que fue como mi segunda madre en toda mi etapa estudiantil; y, a mis maestros que me formaron en mi a una persona ética y llena de valores en toda mi vida estudiantil, sabiendo apoyarme en todo momento para lograr exitosamente una etapa más en mi vida.

Miguel Lunavictoria

AGRADECIMIENTO

Expreso mi más sincero agradecimiento a la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo por abrirme las puertas y proporcionarme la oportunidad de obtener la profesión de Ingeniero Mecánico y a mi querida tutora por su paciencia al guiarme en todo el trabajo con su apoyo incondicional.

Miguel Lunavictoria

TABLA DE CONTENIDO

ÍNDICE DE TABLAS.....	x
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xi
ÍNDICE DE GRÁFICOS.....	xii
ÍNDICE DE ANEXOS	xiii
RESUMEN.....	¡Error! Marcador no definido.
ABSTRACT	¡Error! Marcador no definido.
INTRODUCCIÓN	1

CAPÍTULO I

1. MARCO TEÓRICO REFERENCIAL	3
1.1. Formulación de problema	3
1.2. Justificación.....	4
1.2.1. <i>Justificación teórica</i>	4
1.2.2. <i>Justificación metodológica</i>	4
1.2.3. <i>Justificación práctica</i>	4
1.3. Alcance.....	5
1.4. Objetivos.....	5
1.4.1. <i>Objetivo general</i>	5
1.4.2. <i>Objetivos específicos</i>	5
1.5. MARCO TEÓRICO	5
1.5.1. <i>Definición de Grafeno</i>	5
1.5.2. <i>Estados del grafeno</i>	6
1.5.3. <i>Propiedades del Grafeno</i>	7
1.5.4. <i>Aplicaciones del Grafeno</i>	7
1.5.5. <i>Formas de obtención del Grafeno</i>	8
1.5.6. <i>Métodos Top-Down</i>	8

1.5.6.1.	<i>Exfoliación mecánica</i>	8
1.5.6.2.	<i>Síntesis química</i>	8
1.5.6.3.	<i>Reducción de óxido de grafito</i>	9
1.5.7.	<i>Métodos Bottom-Up</i>	9
1.5.7.1.	<i>CVD</i>	9
1.5.7.2.	<i>Crecimiento epitaxial</i>	9
1.6.	 Materiales, equipos y parámetros para la sinterización	9
1.6.1.	<i>Grafito</i>	9
1.6.2.	<i>Sonicación</i>	10
1.6.3.	<i>Centrifugación</i>	10
1.6.4.	<i>Campana de extracción de gases</i>	10
1.6.5.	<i>Estufa</i>	10
1.6.6.	<i>Bomba de vacío</i>	11
1.7.	 Óxido de grafeno	11
1.8.	 Esquema del proceso de síntesis de óxido de grafeno	15
1.9.	 Técnicas de caracterización	16
1.9.1.	<i>Microscopia electrónica de barrido (SEM) y EDS</i>	16
1.9.2.	<i>Espectroscopia infrarroja (FTIR)</i>	16
1.9.3.	<i>UV-Visible</i>	16
1.9.4.	<i>Espectroscopia Raman</i>	17

CAPÍTULO II

2.	 MARCO METODOLÓGICO	19
2.1.	 Síntesis de óxido de grafeno	19
2.1.1.	<i>Reactivos, materiales y equipos para la síntesis de GO</i>	19
2.1.1.1.	<i>Compuestos y reactivos</i>	19
2.1.1.2.	<i>Materiales y equipos</i>	19
2.1.1.3.	<i>Proceso de síntesis de óxido de grafeno</i>	20

2.2.	Síntesis de óxido de grafeno reducido	21
2.2.1.	<i>Reducción mediante ácido ascórbico</i>	21
2.2.1.1.	<i>Compuestos y reactivos</i>	21
2.2.1.2.	<i>Materiales y equipos.....</i>	21
2.2.2.	<i>Técnica de reducción mediante ácido ascórbico</i>	21
2.2.3.	<i>Reducción mediante ácido cítrico</i>	22
2.2.3.1.	<i>Compuestos y reactivos</i>	22
2.2.3.2.	<i>Materiales y equipos.....</i>	22
2.2.3.3.	<i>Técnica de reducción mediante ácido cítrico</i>	22
2.3.	Concentración de la suspensión.....	23
2.3.1.	<i>Concentración de óxido de grafeno</i>	23
2.3.2.	<i>Concentración de óxido de grafeno reducido mediante ácido ascórbico</i>	24

CAPÍTULO III

3.	MARCO DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.....	25
3.1.	Resumen de la cantidad de GO y rGO obtenido y su concentración.....	25
3.2.	Caracterización.....	26
3.2.1.	<i>Microscopia electrónica de barrido (SEM).....</i>	27
3.2.1.1.	<i>Resultado SEM del Grafito.....</i>	27
3.2.1.2.	<i>Resultado SEM de Óxido de grafeno.....</i>	27
3.2.1.3.	<i>Resultado SEM de Óxido de grafeno reducido.....</i>	28
3.2.1.	<i>EDS o Espectrometría de dispersión de energía.....</i>	29
3.2.1.1.	<i>Resultado del análisis EDS del Grafito</i>	29
3.2.1.2.	<i>Resultado del análisis EDS de Óxido de grafeno</i>	30
3.2.1.3.	<i>Resultado del análisis EDS de Óxido de grafeno reducido.....</i>	31
3.2.2.	<i>UV-Visible</i>	33
3.2.2.1.	<i>Resultado UV-Vis de Óxido de Grafeno</i>	33
3.2.2.2.	<i>Resultado Uv-Vis de Óxido de Grafeno Reducido.....</i>	34

3.2.3. Espectroscopia Infrarroja.....	35
3.2.3.1. <i>Resultado FT-IR de Óxido de grafeno.....</i>	36
3.2.3.2. <i>Resultado FT-IR de Óxido de grafeno reducido.....</i>	37
3.2.4. Espectroscopia Raman	37
3.2.4.1. <i>Grafito</i>	38
3.2.4.2. <i>Óxido de grafeno</i>	38
3.2.4.3. <i>Óxido de grafeno reducido</i>	39
CONCLUSIONES.....	41
RECOMENDACIONES.....	43
BIBLIOGRAFÍA	
ANEXOS	

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-1:	Procesos de preparación de GO.....	15
Tabla 2-2:	Peso de la concentración óxido de grafeno.	23
Tabla 3-2:	Peso de la concentración óxido de grafeno reducido.....	24
Tabla 4-3:	Resumen de síntesis de GO y concentración.....	26
Tabla 5-3:	Resumen de síntesis de rGO y concentración.	26
Tabla 6-3:	Resultados EDS del polvo de grafito.....	29
Tabla 7-3:	Resultados EDS óxido de grafeno.....	30
Tabla 8-3:	Resultados EDS de rGO mediante ácido cítrico.....	33
Tabla 9-3:	Resultados EDS de rGO mediante ácido ascórbico.....	33

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1:	Grafeno y sus estructuras derivadas.....	6
Figura 2-1:	Metodologías descendentes y acendentes para la síntesis de grafeno.....	8
Figura 3-1:	Estructura propuesta por Hofmann.	12
Figura 4-1:	Estructura propuesta por Ruess.....	12
Figura 5-1:	Estructura propuesta por Scholz-Boehm.....	13
Figura 6-1:	Estructura propuesta por Ajayan.....	13
Figura 7-1:	Estructura propuesta por Nakajima-Matsuo.....	13
Figura 8-1:	Estructura propuesta por Dékány.....	14
Figura 9-1:	Estructura propuesta por Lerf-Klinowski.....	15
Figura 10-2:	Diferencia de peso GO.....	23
Figura 11-2:	Diferencia de peso rGO.	24
Figura 12-3:	SEM del polvo de grafito.....	27
Figura 13-3:	SEM de óxido de grafeno.	28
Figura 14-3:	SEM de óxido de grafeno reducido.....	29

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1-3:	EDS del polvo de grafito.....	30
Gráfico 2-3:	EDS óxido de grafeno.	31
Gráfico 3-3:	EDS de rGO mediante ácido cítrico.....	32
Gráfico 4-3:	EDS de rGO mediante ácido ascórbico.....	32
Gráfico 5-3:	Espectro UV de GO.....	34
Gráfico 6-3:	Espectro UV de rGO con ácido ascórbico.....	34
Gráfico 7-3:	Espectro UV de la reducción de rGO con ácido cítrico.	35
Gráfico 8-3:	Espectro FTIR de GO.....	36
Gráfico 9-3:	Espectro FTIR de rGO.	37
Gráfico 10-3:	Espectro Raman del polvo de grafito.	38
Gráfico 11-3:	Espectro Raman de Óxido de Grafeno	39
Gráfico 12-3:	Espectro Raman de Óxido de Grafeno Reducido.....	39

ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO A: Imágenes SEM de GO.

ANEXO B: Imágenes SEM de rGO.

ANEXO C: Equipos usados para su síntesis y caracterización.

ANEXO D: Equipos usados para la caracterización de GO y rGO.

ANEXO E: Muestras de Óxido de grafeno en suspensión.

ANEXO F: Muestras de Óxido de grafeno reducido en suspensión y después del shock térmico.

LISTA DE ABREVIATURAS

GO	Óxido de grafeno reducido
rGO	Óxido de grafeno reducido
C	Carbono
O	Oxígeno
KMnO ₄	Permanganato de potasio
NaNO ₃	Nitrato de sodio
AA	Ácido ascórbico
AC	Ácido cítrico
SEM	Scanning Electron Microscope (Microscopia Electrónica de Barrido)
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy (Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier)
UV-VIS	Ultraviolet-visible spectroscopy (Espectroscopia ultravioleta-visible)
g	Gramos
mg	Miligramos
rpm	Revoluciones por minuto
nm	Nanómetros

RESUMEN

En el presente trabajo de titulación se realizó la síntesis y caracterización de óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido (rGO); tras comparar entre los distintos métodos que existen para oxidar al grafito, finalmente se experimentó en base al método Hummers modificado; comenzando en alícuotas de permanganato de potasio. Además, se omitió la adición de nitrato de sodio para oxidar al grafito. Mediante esta modificación se espera eliminar gases tóxicos como dióxido de nitrógeno y la contaminación residual que generan los iones de nitrato y sodio. Para el rGO se descartaron algunas técnicas de reducción debido a que su proceso de síntesis no era amigable con el ambiente, por lo que se optó por usar dos agentes reductores; ácido ascórbico y ácido cítrico. Con la caracterización de rGO se concluyó que, el proceso de reducción con ácido ascórbico fue más efectivo, ya que la reducción con el ácido cítrico no puede llevarse a cabo por tiempos largos y que los grupos funcionales que aporta causan una oxidación más profunda sobre los estratos de GO. Terminado el proceso de síntesis se caracterizó cada material por SEM-EDS, FT-IR, Uv-Vis y espectroscopia Raman. Mediante SEM se observó un grafito de hojas grandes y pureza alta, un óxido de grafeno arrugado con su típica forma de velo y un óxido de grafeno reducido característico, como si se hubiera desplegado el GO. De la espectroscopía FT-IR se obtuvo picos de GO y rGO, representando los grupos carboxilos, epoxi e hidroxilos, y de igual forma la pérdida de algunos de estos tras su proceso de reducción. Mediante Uv-Vis se tuvo los picos característicos de GO y rGO; a 229 nm y 272 nm, respectivamente. Finalmente, con la espectroscopia Raman se confirmó que el material obtenido era GO y rGO, al corroborarlo con literatura científica.

Palabras clave: <MECÁNICA>, <NANOTECNOLOGÍA>, <PRODUCCIÓN DE NANOMATERIALES>, <GRAFENO>, <ÓXIDO DE GRAFENO>, <ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO>, <ESPECTROSCOPIA>.



0014-DBRAI-UPT-2020

ABSTRACT

In the present degree work, the synthesis and characterization of graphite oxide (GO) and reduced graphite oxide (rGO) was performed; after comparing different methods that exist to oxidize graphite, it was finally experimented based on the changed Hummers method; starting with potassium permanganate aliquots. Besides, the addition of sodium nitrate to oxidize graphite was omitted. With his modification it was expected to eliminate toxic gases such as nitrogen dioxide and residual contamination from sodium and nitrate ions. For the rGO, some reduction techniques were discarded because their synthesis process was not environmentally friendly, so it was decided to use two reducing agents; ascorbic acid and citric acid. With the characterization of the rGO, it was concluded that, the reduction process with ascorbic acid was more effective since the reduction with citric acid cannot be carried out for long times and that the functional groups it provides cause deeper oxidation on the GO layers. After the synthesis process was completed, each material was characterized by SEM-EDS, FT-IR, Uv-Vis, and Raman spectroscopy. Using SEM, large-leafed, high-purity graphite, a wrinkled graphite oxide with its typical veil shape, and a characteristically reduced graphite oxide were observed, as if the GO had been unfolded. From FT-IR spectroscopy, peaks of GO and rGO were obtained, representing the carboxyl, epoxy and hydroxyl groups, and likewise the loss of some of these after the reduction process. Through Uv-Vis the characteristic peaks of GO and rGO were gotten; at 229 nm and 272 nm, respectively. Finally, with the Raman spectroscopy, it was confirmed that the got material was GO and rGO when corroborating it with scientific literature.

Keywords: <MECHANICS>, <NANOTECHNOLOGY>, <PRODUCTION OF NANOMATERIALS>, < GRAPHENE >, <GRAPHENE OXIDE>, <REDUCED GRAPHENE OXIDE>, <SPECTROSCOPY>.

INTRODUCCIÓN

El carbono es uno de los elementos más importantes en el planeta y capaz de juntar propiedades aptas para la formación de vida; aparte de ello, su capacidad de hibridación varía, generando carbonos sp^3 , sp^2 y sp ; los cuales van a permitir una variedad de formas alotrópicas. (Carey, 2006). Entre las formas alotrópicas del carbono existentes están: los fullerenes, que a diferencia del grafeno presenta una estructura 0D, estos fueron descubiertos en el año 1985 por Robert F. Curl, Sir Harold W. Kroto y Richard Smalley; los nanotubos de carbono que presentan una estructura en forma cilíndrica (1D) de igual manera formado por átomos de carbono enlazados entre sí; y, el grafeno (2D) que fue descubierto por Andre Geim y Konstantin Novoselov, en la Universidad de Manchester mediante exfoliación mecánica (Martín, 2011), lo cual les proveyó en 2010 el premio nobel de Física por este descubrimiento.

Tras el continuo avance de la tecnología y la mejora en la investigación, se ha incrementado de una manera considerable la experimentación en nanomateriales compuestos de carbono, teniendo como uno de los más importantes actualmente al grafeno; el cual es un material formado en su totalidad por átomos de carbono sp^2 , los cuales, se conjugan entre sí y forman una estructura en forma de panal similar al de las abejas o llamado honeycomb lattice (Dorfey, Mortari y Volkmer, 2017). Con los recientes estudios y pruebas realizadas en este nanomaterial, se lo puede catalogar como supermaterial, ya que posee propiedades mecánicas superiores al acero, propiedades electrónicas mejores que los materiales ya existentes y un área superficial específica extremadamente alta. Es así que grafeno, es el nombre que se le da al nanomaterial compuesto de una monocapa ordenada de átomos de carbono (C), es decir es un material bidimensional (A. K. Geim y K. S. Novoselov, 2007).

Actualmente existen muchos métodos para sintetizar grafeno, pero hay un problema en la mayoría de ellos; y es que, no se logra obtenerlo en gran cantidad y alta calidad; debido a ello, es que no se puede tener una alta producción de grafeno a nivel industrial y la razón de su precio tan elevado en el mercado (García Martínez, 2013). A parte del método de exfoliación mecánica usado por Geim y Novoselov se han desarrollado varios más, los cuales se han dividido en métodos bottom-up y métodos top-down; de los cuáles este último tiene gran proyección para la industrialización. El óxido de grafeno (GO) que se considera como un derivado del grafeno nace del enfoque top-down, logrando convertirse en un estado del carbono (2D) de esta manera algunos métodos para ser sintetizado, han sido probados entre ellos tenemos: el método de Brodie (Brodie, 1859), el método de Staudenmaier (Staudenmaier, 1898) y el más relevante y conocido, el de Hummers-Offerman (Hummers y Offerman, 1958).

Gracias a estos métodos se puede obtener óxido de grafeno, el cual se producirá al someter a agentes reductores como ácidos al grafito (Vargas Astudillo, 2017). Todos los métodos mencionados implican la oxidación del grafito, pero se diferencian en el tipo de agentes oxidantes usados, tiempo de la reacción y los procesos de lavado, filtrado y secado usado para su sintetización (Minitha y Rajendrakumar, 2013).

La razón por la que el método de Hummers es el más relevante y usado, es que, el óxido de grafeno obtenido a partir de este procedimiento tiene una mayor distancia entre capas y una relación atómica de Carbono-Oxígeno mucho más alta que los otros dos métodos. Generalmente el óxido de grafeno o también conocido en la literatura científica como GO, actúa como un aislante; sin embargo, puede volverse conductivo al tratarlo con agentes reductores como el hidrato de hidrazina y NaBH_4 (Borohidrato de sodio), mediante un tratamiento a alta temperatura o catálisis asistida por UV y tratamiento térmico; el cual consiste en la reducción por recocido a baja temperatura del óxido de grafito (Stankovich et al., 2007).

La reducción química del óxido de grafito es uno de los procedimientos establecidos para hacer películas de óxido de grafeno reducido en grandes áreas. Como se mencionó anteriormente el método de Hummers resulta ser el más eficaz para oxidar al polvo de grafito; una de sus ventajas es que permite reducir y exfoliar el GO directamente, siempre y cuando se quiera obtener grafeno. El óxido de grafeno reducido es uno de los nanomateriales modificados químicamente más importantes entre los derivados del grafeno; puesto que, presenta estructura y propiedades muy similares al del grafeno pristino, aquel que es obtenido por exfoliación mecánica y no presenta alteraciones electrónicas.

A pesar que el óxido de grafeno reducido o rGO presenta menor porcentaje de oxidación, posee excelente conductividad eléctrica, excelentes propiedades mecánicas y térmicas (Chua y Pumera, 2014); las que, le pueden dar un enfoque diferente al aplicarlo en la industria y avances tecnológicos en comparación con el óxido de grafeno. Hay muy pocos informes disponibles sobre la preparación de óxido de grafeno reducido, pero la optimización del proceso es muy importante para la producción de grandes áreas de rGO; es por eso que, en la mayoría de casos se ha sintetizado películas de óxido de grafeno reducidas partiendo de la oxidación del polvo de grafito seguido de la exfoliación y posteriormente la reducción de GO mediante reacciones químico-térmicas o de ultrasonido.

CAPÍTULO I

1. MARCO TEÓRICO REFERENCIAL

1.1. Formulación de problema

En la actualidad existe un alto desarrollo científico acompañado de un elevado índice de avances tecnológicos, los cuales están presentes día a día en el área de investigación, medios de transporte, procesos industriales e implementados en artículos de uso cotidiano; lo cual, ha producido diversos problemas e incógnitas al momento de elegir el tipo de material con los que se va trabajar; ya que, a futuro se desea que estos posean una mayor vida útil y no disminuyan su rendimiento con el pasar de los años; debido a esta problemática, nace una de las razones por la cual se busca obtener mejores materiales, incluyendo el aumento de sus propiedades físicas, mecánicas y químicas, tomando en cuenta que no sean participes del calentamiento global, ni representen una inversión que a largo plazo traiga pérdidas económicas.

Debido a que la Escuela de Ingeniería Mecánica de la ESPOCH está en constante investigación e innovación tecnológica, aparece la búsqueda y experimentación en nanomateriales; con los que se pueda reemplazar a los existentes y ya usados en la industria, medicina u otros campos ingenieriles. Cabe aclarar que obtener grafeno con una pureza aceptable y a gran escala se torna en una situación difícil teniendo en cuenta que, la ESPOCH no cuenta con los laboratorios ni los equipos adecuados para fabricar grafeno dotado de estas características; motivo por lo cual se propone la síntesis de óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido con su respectiva caracterización. Cada una de las estas etapas de síntesis de estos nanomateriales conlleva diferentes técnicas, uso de reactivos que actúan como agentes oxidantes y equipos en donde se darán cada una de las reacciones químicas.

La producción de Óxido de grafeno (GO) involucra por una parte la oxidación del grafito mediante agentes fuertemente oxidantes (H_2SO_4 , H_3PO_4 , etc.), como segunda etapa consideramos la exfoliación en fase líquida del óxido de grafito, lo cual permite obtener capas de grafeno transparentes, además dota al material con una característica hidrofílica. En base a este proyecto de investigación se busca dejar en la ESPOCH un medio con el cual se pueda guiar, para que en

un futuro desarrolle estos nanomateriales derivados del carbono para una posible aplicación en la industria y el cuidado del medioambiente.

1.2. Justificación

1.2.1. Justificación teórica

Este proyecto de investigación fue realizado con el propósito de aportar un método de sintetización y reducción de óxido de grafeno, así como, de marcar el precedente en la ESPOCH de que en la Carrea de Mecánica se produce nanomateriales para aplicaciones a nivel industrial y experimental. La metodología que se ha usado viene dada en base a la literatura científica que reportan varios autores, así como sus métodos de producción, caracterización y reducción.

Se va a disponer también de una descripción detallada de la síntesis de estas nanocapas; así como, los distintos métodos de caracterización usados como el SEM, EDS, UV-visible, espectroscopia RAMAN y FTIR; para que desde otro enfoque se las pueda dar uso en otras áreas, por ejemplo, la mejora de las propiedades mecánicas en polímeros, nanoportadores etc.

1.2.2. Justificación metodológica

La metodología usada se eligió en base a la literatura científica y la experiencia del investigador; puesto que con el estudio y caracterización de la síntesis de óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido, se dejará un compendio de información que pueda ser usada en áreas de tecnología y remediación del medio ambiente, haciendo de esta manera, que la investigación en la ESPOCH sea multidisciplinaria y complementaria.

1.2.3. Justificación práctica

Este proyecto de investigación fue realizado con el fin de ahondar en el conocimiento de los nanomateriales, estudiando sus características, propiedades físicas y el cómo fueron usándose a través de los años en la industria; debido a que, ofrecen propiedades mecánicas superiores a las de los materiales ya existentes. Además, mediante la caracterización y conjuntamente con la comparación en base a la literatura científica se corroborará si se obtuvo óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido.

1.3. Alcance

Esta propuesta de tesis tuvo como finalidad experimentar y producir nanomateriales basados en grafeno, una vez producidos, se pretende caracterizar y corroborar mediante diferentes tipos de espectroscopia. Este método de síntesis desarrollado pretende convertirse en la base para la producción a gran escala y experimentación en futuras aplicaciones en áreas de ingeniería; por ejemplo, adsorbentes, materiales superconductores, aislantes, entre otros.

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo general

Realizar la síntesis y caracterización de óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido.

1.4.2. Objetivos específicos

- Síntesis del óxido de grafeno en base al método de Hummers modificado.
- Síntesis de óxido de grafeno reducido producido mediante reducción con ácido ascórbico y ácido cítrico.
- Análisis del proceso de síntesis de GO y rGO, identificando las variables que determinarán su correcta oxidación como son: tiempo de sonicación, tiempo de ataque con ácidos y velocidad de centrifugación y agentes reductores.
- Caracterización y determinación de la morfología de GO y RGO, mediante Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).
- Caracterización mediante RAMAN, FTIR y UV-Visible de cada compuesto obtenido.

1.5. MARCO TEÓRICO

1.5.1. Definición de Grafeno

El grafeno es un alótropo del carbono (C) y está formado por una capa de carbono hibridados en sp^2 de un átomo de espesor; la cual, se une una a otra formando una estructura hexagonal bidimensional densamente compacta que forma una red de cristal, la misma que tiene forma de

panal de abeja o Honeycomb (Zhang, Wang y Zhai, 2016).

La palabra grafeno nace de la combinación de la palabra grafito y la terminación "eno" concerniente a los hidrocarburos aromáticos policíclicos (Boehm, Setton y Stumpp, 1986).

1.5.2. Estados del grafeno

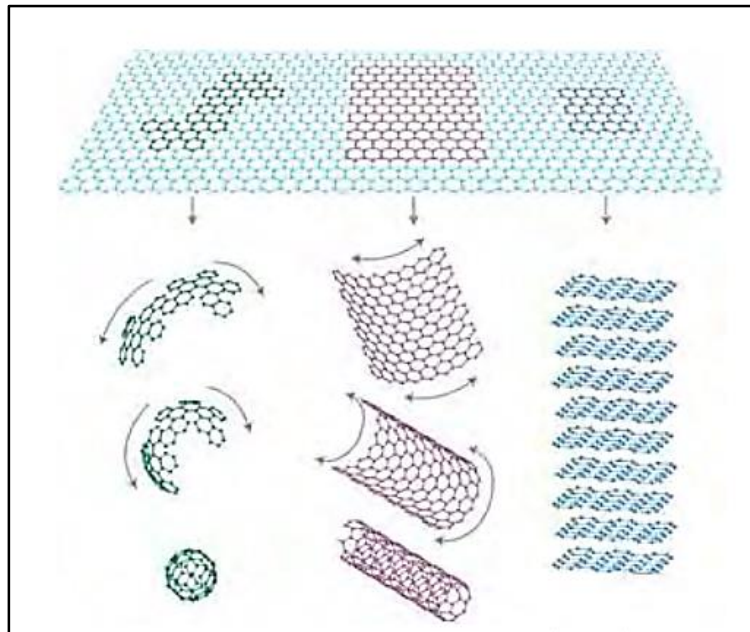


Figura 1-1. Grafeno y sus estructuras derivadas.

Fuente: (A. K. Geim y K. S. Novoselov, 2007).

Grafito: El grafito es un material formado por un sistema de capas bencénicas, tiene una separación aproximada de 3,35 Å y se lo puede considerar como una pila de láminas de grafeno.

Fullerenos: Los fullerenos son moléculas de carbono que presentan similitud a la estructura del grafito, están compuestos por una lámina de anillos hexagonales unidos, pero su forma se debe a que también contienen anillos pentagonales e incluso heptagonales que impiden que su estructura sea plana, a lo largo de su estructura tiene átomos de carbono con hibridación sp^2 y sp^3 .

Los fullerenos fueron descubiertos por Robert F. Curl, Sir Harold W. Kroto y Richard E. Smalley en 1985 (Martín, 2011), son estructuras arqueadas que presentan sus tres dimensiones en el orden menor a los 100nm

Nanotubos: Son moléculas cilíndricas, o láminas de grafeno enrollada en sí mismas. Los CNTs

se encuentran habitualmente formando racimos o agregados de diferente diámetro, de tal forma que, cada tubo puede tener diferente longitud y diámetro y presentan defectos tanto en los extremos como en la pared lateral. En general, los nanotubos no son solubles en disolventes orgánicos habituales.

1.5.3. Propiedades del Grafeno

- El grafeno es cristalino, más fuerte y más resistente que el acero, extremadamente delgado, con su mono capa independiente que presenta un comportamiento elástico no lineal (Wan et al., 2016).
- Es un alótropo del carbono
- Presenta un área de superficie específica extremadamente alta de $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Kong y Chen, 2014).
- La fuerza intrínseca de una nano hoja de grafeno sin defectos corresponde a 130 GPa a la tensión y el módulo de Young de 1.0 TPa, esto es relativamente mayor en unas 200 veces que la resistencia del acero y también que la resistencia a la rotura de muchos materiales tradicionales (Peng et al., 2008).

1.5.4. Aplicaciones del Grafeno

El grafeno ha abierto un sin número de posibilidades, usos e innovaciones en diversos campos de la ingeniería; como también en química, física e ingeniería de materiales. Aunque existen también otros campos en los que este material tiene investigaciones, como por ejemplo aplicaciones medioambientales, medicina, telecomunicaciones, entre otras, entre otras. (Kumar et al., 2017)

En la actualidad se está probando en el campo de la informática con la construcción y desarrollo de transistores de microprocesadores, también en el área energética con la construcción de baterías y supercondensadores y en el área electrónica con pudiendo utilizarse en pantallas flexibles, muy delgadas y transparentes. (García Martínez, 2013)

Además de esos usos este material tiene ya una gran expectativa para varias aplicaciones: catálisis, fotocatalisis, células solares, plataformas de detección, dispositivos de memoria, imágenes moleculares, impresión 3D, ingeniería de tejidos, administración de medicamentos, filtración y desalinización. agua, separación y almacenamiento de gases, sensores para la detección de contaminantes, y remediación de aire y agua, etc. La última está en lista de promesas en la

remediación para el calentamiento global como adsorbente de CO₂. (Balasubramanian y Chowdhury, 2015)

1.5.5. Formas de obtención del Grafeno

Según investigaciones se ha clasificado en dos conjuntos de métodos con que se puede obtener grafeno, teniendo así los métodos top-down y los métodos bottom up.

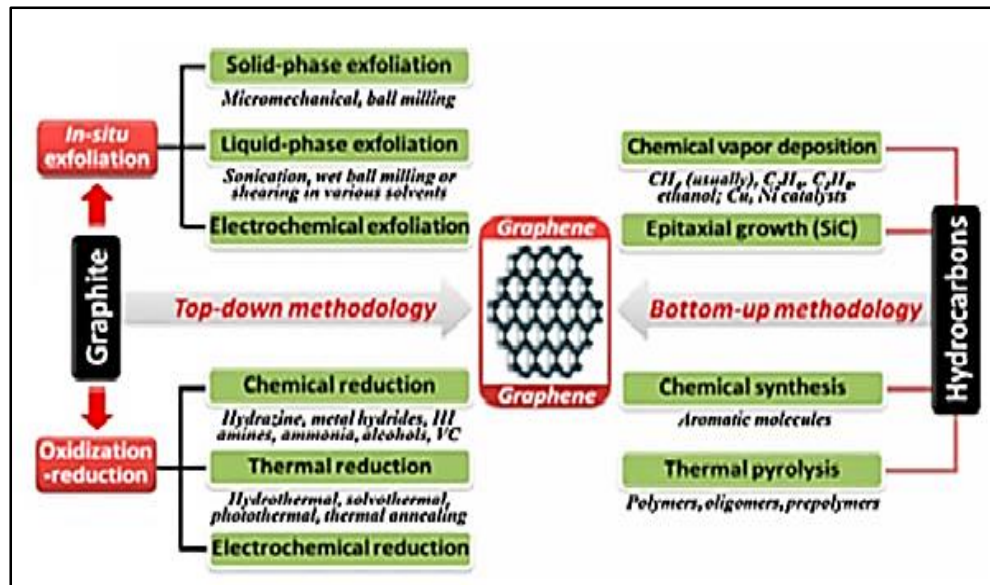


Figura 2-1. Metodologías descendentes y ascendentes para la síntesis de grafeno.

Fuente: (Yang et al., 2016).

1.5.6. Métodos Top-Down

Los métodos top-down son los que parten de materiales que tienen grafeno; para así, mediante un proceso físico o químico obtener de ellos capas nanométricas de este material. (Kumar, 2013; Yang et al., 2016). Estos son exfoliación mecánica, exfoliación química, reducción de óxido de grafito y descompresión de nanotubos de carbono.

1.5.6.1. Exfoliación mecánica

Es considerado como el primer método con el que se obtuvo grafeno, consiste en frotar el grafito sobre una superficie de silicio (Si) u óxido de silicio (SiO₂), para obtener una capa de grafeno no mayor a 3nm.

1.5.6.2. Síntesis química

Usando fuerzas de cavitación en un medio acuoso, es decir, un proceso de sonicación puede ser baño o punta de ultrasonidos, una solución compuesta de H₂O y grafito oxidado se somete a un tratamiento del tipo a fin de lograr separar las capas individualmente para que se queden en suspensión con la ayuda de la hidrofiliidad que presenta GO.

1.5.6.3. Reducción de óxido de grafito

Proceso que se realiza mediante el tratamiento del grafito con agentes oxidantes fuertes, los cuales van a provocar la oxidación química de los bordes y la superficie del mismo, generando una estructura con un mayor espacio interlaminar.

1.5.7. Métodos Bottom-Up

Los métodos bottom-up son los que para obtener el grafeno, se parte de átomos de carbono originarios de moléculas orgánicas (Kumar, 2013; Yang et al., 2016). Estos son la descomposición química de vapor o CVD y el crecimiento epitaxial.

1.5.7.1. CVD

La deposición química del vapor se la realiza al colocar un sustrato metálico (Níquel o Rutenio) y metano en una cámara de calor, para posteriormente calentarlo a 1000°C para que así con el proceso se vayan rompiendo los enlaces y se depositen los átomos de carbono en la superficie del metal y aparezca la capa de grafeno.

1.5.7.2. Crecimiento epitaxial

El crecimiento epitaxial se produce en superficies eléctricamente cargadas de carburo de silicio (SiC). Tiene como principio la sublimación térmica del silicio a temperaturas de 1300°C o más. Dejando así en la superficie una capa de átomos de grafeno.

1.6. Materiales, equipos y parámetros para la sinterización

1.6.1. Grafito

Es la materia prima o material base para la producción de grafeno; para entender de mejor manera que rol cumple el grafito en la producción de GO, rGO y grafeno; y, mediante una analogía se dice que un libro es el grafito y una sola hoja del mismo es una lámina de grafeno. Por ende, se tiene que el grafito es aquel formado por millones de capas de grafeno.

1.6.2. Sonicación

Es el procedimiento usado para romper los enlaces de Van Der Vals, consiste en someter un compuesto o material a ultrasonido; teniendo como principio fundamental el uso de la energía del sonido para mover las partículas de las muestras.

1.6.3. Centrifugación

Principalmente usada para la separación sólido-líquido de sustancias en suspensión. Es una técnica en la que los dos parámetros fundamentales y a tomar en cuenta son, el número de revoluciones a las que se va a someter la muestra y la temperatura de centrifugado; debido a que, ciertas máquinas centrífugas permiten el control de este parámetro físico que es muy importante al momento de realizar la técnica experimental.

En el caso de la síntesis de óxido de grafeno permite eliminar las partículas que no se han exfoliado al separar las partículas de óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido que se encontraban en suspensión.

1.6.4. Campana de extracción de gases

La campana de extracción de gases conocida también como sorbona, es un equipo de laboratorio que sirve como sistema de ventilación y succión al momento de trabajar con reactivos nocivos para el ser humano; este equipo tiene que estar presente siempre que se trabaje con sustancias altamente tóxicas y peligrosas; como ácidos con concentraciones altas que pueden provocar lesiones en nuestro cuerpo.

1.6.5. Estufa

Llamada también estufa de secado, es un equipo de laboratorio que con el control de la temperatura nos permite secar recipientes de metal y vidrio. Se usa también para estilizar el

material, puesto que puede alcanzar temperaturas hasta 350°C. Existen dos tipos de estufas, una por convección natural y otra por convección forzada.

1.6.6. Bomba de vacío

La bomba de vacío es un equipo que fue diseñado para extraer fases de recipientes cerrados, tuberías, entre otros; al generar una presión de vacío o vacuométrica. Al igual que las bombas normales existen diferentes diseños entre ellos bombas de vacío de pistones, tornillo, paleta y diafragma.

1.7. Óxido de grafeno

El óxido de grafeno es un nanomaterial con un espesor de unos cuantos nanómetros y áreas superficiales relativamente grandes. El término área superficial se lo puede entender mediante un sencillo ejemplo; el cual pone como referencia al arroz y a la harina, los mismos que van a ser mezclados con agua; al estar en contacto con el líquido el que presentará mayor adherencia va a ser la harina; teniendo así como resultado que esta tiene una mayor área superficial a pesar de que el arroz tenga una mayor superficie; por ende, podemos definir al área superficial como la relación existente entre la superficie y la masa o volumen de un sólido (Fe-based, 2014; Zhang, Wang y Zhai, 2016).

Principalmente el óxido de grafeno se compone de átomos de carbono (C), oxígeno (O) e hidrógeno (H); siendo primordial la oxidación del grafito para obtener este material. El proceso de oxidación para obtener óxido de grafeno genera un incremento en la distancia entre las láminas del grafito común, razón por la cual de estas láminas mediante proceso de exfoliación se consigue una monocapa de GO.

Según la IUPAC al óxido de grafeno se lo denotaba como G-O y al óxido de grafito como GO (Dreyer, Ruoff y Bielawski, 2010). Términos usados hasta finales del 2007 para denotar al hoy conocido óxido de grafeno. Esta terminología se unificó, puesto que, investigadores se dieron cuenta que si tenemos óxido gráfitico u óxido de grafito en un medio básico, este se dispersa en forma de nano hojas conocidas como óxido de grafeno (Asedegbega-Nieto et al., 2013). La estructura química del óxido de grafeno no se encuentra definida en su totalidad por lo que se han presentado diversos modelos, teniendo entre ellos el más aceptado que es el propuesto por Lerf-Klinowski.

El modelo de Lerf-Klinowski consiste en dos regiones que se diferencian fácilmente. La primera

es una zona ligeramente funcionalizada con una estructura similar al grafeno, en esta región predominan los carbonos de hibridación sp^2 y la segunda región es aquella que tiene presencia de carbonos con hibridación sp^3 (Lerf et al., 1998). Además de esta estructura se han tenido varias propuestas a través de los años, como las de Hofmann, Ruess, Scholz-Boehm, Nakajima-Matsuo, Dékény y Ajayan.

El primer modelo químico de óxido de grafeno fue presentado por Holst y Hofmann, en el cual se detallaba una estructura contenida por unidades de epóxidos que se repiten en los planos basales enteros, tal y como se observa en la figura 3-1.

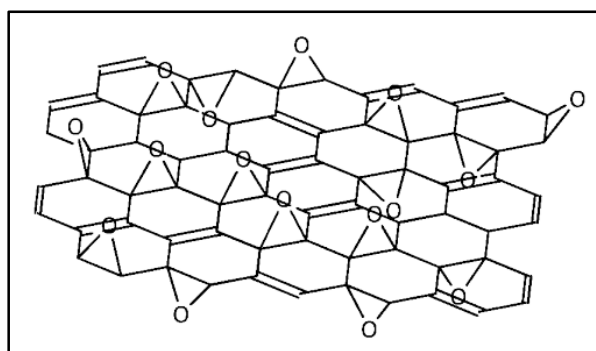


Figura 3-1. Estructura propuesta por Hofmann.

Fuente: (Chua y Pumera, 2014).

En 1946, Ruess propuso su modelo el cual comprendía planos basales hibridados sp^3 a contrario del sistema hibridado sp^2 que propusieron Hofmann y Holst. El modelo se lo puedo observar en la figura 4-1 y consistió en grupos 1,3-epóxido e hidroxilo por la presencia de átomos de hidrógeno encontrados en el óxido de grafito.

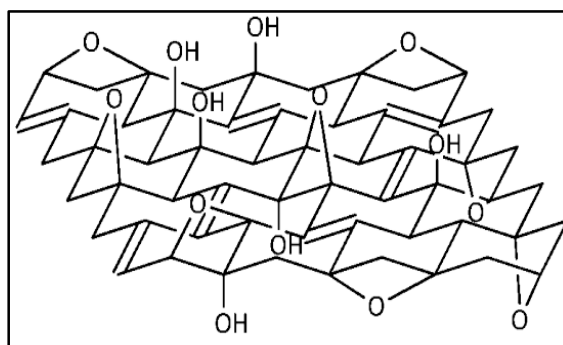


Figura 4-1. Estructura propuesta por Ruess.

Fuente: (Chua y Pumera, 2014).

Scholz y Boehm propusieron un nuevo modelo con modificaciones estereoquímicas, que estaba compuesto solo por grupos hidroxilo y cetona tal como se ve en la figura 5-1 (Skákalová y Kaiser,

2014).

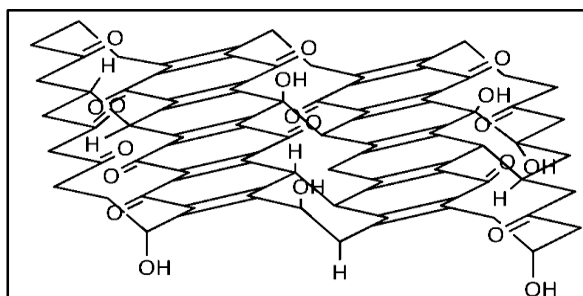


Figura 5-1. Estructura propuesta por Scholz-Boehm.

Fuente: (Chua y Pumera, 2014).

Ajayan de igual manera realizó una propuesta de la estructura de GO mostrado en la figura 6-1; al realizar una espectroscopia C MAS NMR, Ajayan sugirió que la señal a 100 ppm se originaría debido a la presencia de lactoles, específicamente anhídridos hidroxinaftálicos o 1,3 dihidroxixantonas.

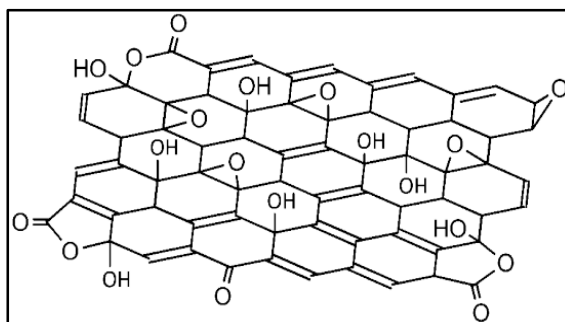


Figura 6-1. Estructura propuesta por Ajayan.

Fuente: (Chua y Pumera, 2014).

El modelo introducido por Nakajima y Matsuo dio lugar a una estructura que era muy similar a un compuesto de intercalación de grafito, se lo puede observar en la figura 7-1.

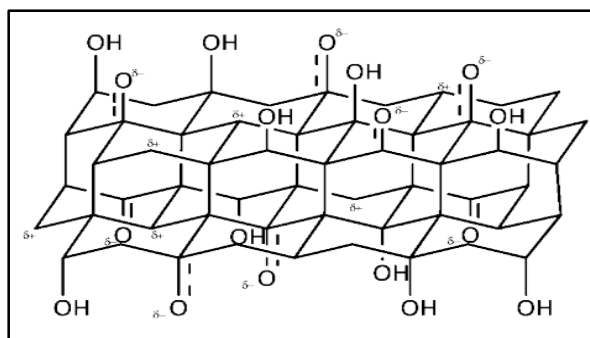


Figura 7-1. Estructura propuesta por Nakajima-Matsuo.

Fuente: (Chua y Pumera, 2014).

Dékány propuso otro modelo muy interesante al basarse en un análisis de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X, espectroscopía de transformada de Fourier infrarroja de reflectancia, resonancia de espín electrónico, TEM, XRD y RMN.

Este modelo mostrado en la figura 8-1, describe al óxido de grafeno como sillas de ciclohexano que contenían 1,3 epóxido e hidroxilo terciario, mientras que las cintas hexagonales se poblaron con cetonas y quinonas cíclicas. Debido a su pH ácido se introdujeron los grupos fenólicos para así explicar la acidez del GO.

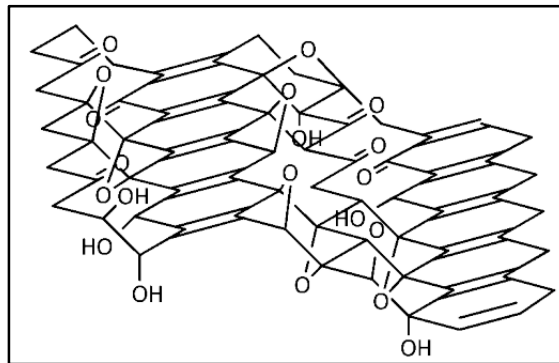


Figura 8-1. Estructura propuesta por Dékány.

Fuente: (Chua y Pumera, 2014).

Los estudios iniciales realizados por Lerf y sus colaboradores utilizaron resonancia magnética nuclear (RMN) de giro mágico en ángulo C y H (MAS NMR en estado sólido para caracterizar el material. Las peculiaridades estructurales dominantes presentes en la superficie de GO son los alcoholes y éteres terciarios, muy probablemente 1,2-éteres.

Los modelos posteriores realizados por Lerf y Klinowski concluyeron que, el óxido de grafeno presenta dos regiones contrastantes. Se propuso que la estructura química que consistía en una región aromática con anillos de benceno no oxidados y otra región con anillos alifáticos de seis miembros, tal y como se muestra en la figura 9-1.

Las funcionalidades de oxígeno, como los 1,2-epóxidos y los grupos hidroxilo, poblaron el plano basal, mientras que el plano del borde contenía principalmente grupos hidroxilo y carboxilo daban características similares a las láminas de óxido de grafeno.

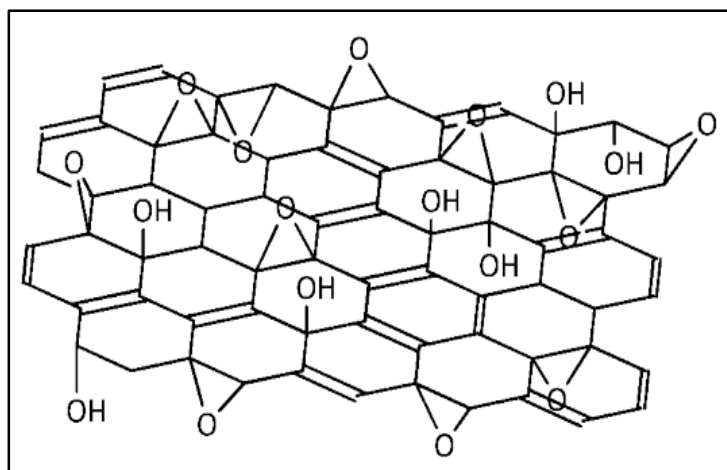


Figura 9-1. Estructura propuesta por Lerf-Klinowski.

Fuente: (Chua y Pumera, 2014).

1.8. Esquema del proceso de síntesis de óxido de grafeno

Tabla 1-1: Procesos de preparación de GO.

Método de Brodie
Grafito + KClO ₄ => +HNO ₃ (60 °C) => H ₂ O => Exfoliación => GO
Método de Staudenmaier
Grafito + H ₂ SO ₄ /HNO ₃ + KClO ₄ (5 °C) => H ₂ O => Exfoliación => GO
Método de Marcano
Grafito + H ₂ SO ₄ /H ₃ PO ₄ (mezcla 9:1) + KMnO ₄ (5 °C) => H ₂ O => Exfoliación => GO
Método de Hummers-Offerman
Grafito + H ₂ SO ₄ /NaNO ₃ (6 °C) + KClO ₄ (< 30 °C) => H ₂ SO ₄ (5%) + H ₂ O ₂ => Exfoliación (HCL) => GO
Método de Hummers-Offerman Modificado
Grafito + H ₂ SO ₄ (0 °C) + KMnO ₄ (< 20 °C) => H ₂ O (90 °C) => Exfoliación (HCL) => GO

Fuente: (Hummers y Offeman, 1958), (Marcano et al., 2010).

Realizado por: Lunavictoria, Miguel, 2020.

Actualmente, la mayor parte de GO se sintetiza mediante la oxidación química y la exfoliación de grafito prístino utilizando el método de Brodie, Staudenmaier o Hummers y algunas variaciones de estos métodos. Brodie descubrió por primera vez que la mezcla oxidante de perclorato de potasio más ácido nítrico (KClO₄ + HNO₃ fumante) podía formar GO solo con carbonos grafitables que contienen regiones de estructura gráfitica. Staudenmaier luego informó la formación de óxido de grafeno cuando calentó el grafito acompañado de H₂SO₄, NHO₃ y

KClO₄. Más tarde, Hummers y Offeman desarrollaron el método que es más ocupado hasta la actualidad para sintetizar el GO utilizando ácido sulfúrico (H₂SO₄) y permanganato de potasio (KMnO₄). El siguiente diagrama muestra un resumen de los procesos de preparación mencionados anteriormente (Hummers y Offeman, 1958).

1.9. Técnicas de caracterización

1.9.1. Microscopia electrónica de barrido (SEM) y EDS

El SEM es una de las técnicas más utilizadas para la caracterización química-física de muestras, este método utiliza un haz de electrones enfocado para escanear la superficie que está siendo observada. Entre los métodos más comunes de operación del SEM están: las imágenes electrónicas retrodispersadas (BSE), las imágenes electrónicas secundarias (SEI) y los EDS.

El EDS es una técnica analítica que proporciona información cuantitativa y cualitativa de la composición de una superficie. Lo elemental de esta técnica es que se basa en la detección y espectroscopia de radiación cuando el haz de electrones incide sobre el material que está siendo analizado.

1.9.2. Espectroscopia infrarroja (FTIR)

Esta es una técnica espectroscópica que se aplica para la determinación cualitativa y cuantitativa de especies moleculares de todo tipo, así como grupos funcionales presentes en distintas muestras. Tiene como principio la absorción de radiación infrarroja, que, provocará vibraciones en los átomos de la sustancia analizada; obteniendo un espectro, el cual es una propiedad física, única y versátil para identificar los enlaces simples o grupos funcionales de la muestra que está siendo analizada.

1.9.3. UV-Visible

La técnica de caracterización conocida como UV-vis es aquella que se basa en la absorción de la radiación ultravioleta o visible, para obtener un análisis cualitativo y cuantitativo que sirve para identificar especies orgánicas e inorgánicas

Esta técnica de caracterización tiene como principio la absorción de la radiación ultravioleta, la cual hace que se exciten los electrones para de esa manera con los distintos picos de absorción identificar las distintas moléculas y grupos funcionales presentes en el compuesto que está siendo analizado.

1.9.4. Espectroscopia Raman

En 1928, el físico hindú C. V. Raman descubrió que la longitud de onda visible de una pequeña fracción de la radiación dispersada por ciertas moléculas difiere de la del haz incidente y, además, que los desplazamientos de la longitud de onda dependen de la estructura química de las moléculas causantes de la dispersión (Ferraro, 2003).

El análisis Raman es resultado de los tipos de vibraciones que se da con la radiación infrarroja teniendo incluso mucha similitud en los espectros IR; pero la principal ventaja que de la espectroscopia Raman con respecto a la infrarroja es que no se debe tener contacto directo con el material analizado, por lo que se puede usar celdas de vidrio o Cuarzo. Los espectros Raman se obtienen al irradiar una muestra con una fuente de rayos láser monocromáticos visibles o infrarrojos. Durante el proceso se registra el espectro de la radiación dispersada a un cierto ángulo, casi siempre 90°.

La espectroscopía Raman es una técnica de gran valor en los materiales de carbono, debido a que, en general, es no-destructiva y permite caracterizar la estructura y calidad de estos materiales. La espectroscopía Raman es una herramienta eficaz para investigar la estructura y, por lo tanto, la calidad intrínseca de los nanocarbons, como los nanotubos de carbono y los derivados del grafeno.

El pico G se otorga al enlace C-C de los carbonos sp² y es común a todas las formas de carbono sp². Esta característica espectral tiene propiedades capaces de distinguir una nanoestructura de carbono de otra. La banda G es altamente sensible a los efectos de deformación en los nanocarbons sp² y puede usarse para probar cualquier modificación en la estructura geométrica de la red del grafeno, como la deformación inducida por fuerzas externas por una capa de grafeno sobre otra en pocas capas de grafeno. Los materiales de carbono exhiben la banda G, que aparece en el rango de 2500-2800 cm⁻¹ y proporciona una sonda muy sensible para caracterizar nanocarbons específicos sp².

La banda G se puede usar para diferenciar entre grafeno de una o dos capas según su forma. La

presencia de un trastorno en el sistema de carbono hibridado en sp^2 puede caracterizarse por la banda D para los carbonos sp^3 por defectos. En el grafeno de alta calidad, la banda D está ausente como se ve en el espectro Raman de grafeno cristalino que solo tiene la banda G. Cuando se forman defectos, el espectro Raman del grafeno desordenado exhibe dos nuevas características agudas: banda D y banda G (Dresselhaus et al., 2010).

CAPÍTULO II

2. MARCO METODOLÓGICO

2.1. Síntesis de óxido de grafeno

A medida que se ha obtenido este nanomaterial, y, en cuanto a los métodos de síntesis de óxido de grafeno conocidos en algunos se han incluido algunas modificaciones y variaciones, a fin de eliminar los gases tóxicos; además, se ha variado el porcentaje de agentes oxidante usados y tiempos de reacción. En este trabajo de titulación, se ha usado el método de Hummers modificado para elaborar el óxido de grafeno (Minitha y Rajendrakumar, 2013).

2.1.1. *Reactivos, materiales y equipos para la síntesis de GO*

2.1.1.1. *Compuestos y reactivos*

- 3g de grafito en polvo (99% pureza, malla 325)
- 69 ml de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4)
- 9 g de permanganato de potasio ($KMnO_4$)
- 650 ml de agua destilada
- 30 ml de peróxido de hidrógeno al 30 % (H_2O_2)
- 750 ml de ácido clorhídrico 1:10 (HCl)

2.1.1.2. *Materiales y equipos*

- Balanza digital
- Matraz
- Varilla de agitación
- Agitador magnético
- Sorbona o campana de extracción de gases
- Vaso de precipitación
- Bomba de vacío
- Papel filtro
- Kitasato

- Termocupla
- Pipeta
- Equipo de ultrasonido

2.1.1.3. *Proceso de síntesis de óxido de grafeno*

Los 3 gramos del polvo de grafito se colocó en un matraz seguido de 69 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado; consecuentemente y de manera lenta, se añadió permanganato de potasio ($KMnO_4$); y, con la ayuda de la varilla de agitación se mantuvo bajo movimiento constante hasta mezclar todos los compuestos, para controlar la reacción exotérmica se usó un baño de hielo, de modo que la temperatura de la mezcla se mantuvo por debajo de $20\text{ }^\circ\text{C}$ durante 45 min; las mediciones para el control de la temperatura se lo realizó usando una termocupla.

Con la ayuda de un agitador magnético la mezcla se removió nuevamente manteniendo una temperatura por debajo de $35\text{ }^\circ\text{C}$ durante 45 min; entonces, se agregó 150 ml agua destilada, la cual causó una efervescencia violenta; además, de una fuerte reacción exotérmica que alcanzó la temperatura de $100\text{ }^\circ\text{C}$. Después de 1 hora de reposo, se agregaron juntamente al matraz 500 ml de agua destilada con 30 ml de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) al 30%, dado así por finalizado el procedimiento cuando la reacción se tornó de color amarillo brillante. Para el proceso de exfoliación la suspensión se lavó utilizando una solución de 750 ml de ácido clorhídrico (HCl) 1:10, con los cual se eliminaron los iones metálicos. Esta parte de la técnica fue realizada mediante papel filtro, un kitasato, la bomba de vacío y embudo büchner con corcho.

Primero se introdujo el embudo con corcho en el kitasato asegurándonos que no tenga fugas, seguidamente se colocó un pedazo del papel filtro en el embudo y se agregó la solución de GO continuando con un poco de ácido clorhídrico; manteniendo una relación de 5 a 1, es decir por cada 5 partes de la suspensión de GO se agregaba una parte de ácido clorhídrico. Una vez filtrada toda la suspensión de GO, el sólido que quedó en el papel filtro fue introducido en la estufa a una temperatura de $60\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas.

La aglomeración obtenida se dispersó en agua destilada en estado estático durante 2 a 3 horas, removiendo sutilmente de forma manual con varilla de vidrio cada 30 minutos. El procedimiento de lavado de la suspensión se repitió durante una semana de 7 a 9 veces, hasta obtener un pH de 7 (neutro). Tras la última lavada, la pasta de GO recogida en el papel filtro fue dispersada mediante ultrasonido. Una vez dispersada todo el GO en el agua destilada se obtuvo una suspensión de color marrón la cual se distribuyó en tubos de ensayo

Finalmente, se centrifugó la suspensión de GO a 4000 rpm por 30 minutos, de modo que se eliminó cualquier GO no exfoliado. Una vez terminado el proceso de centrifugado se recuperó el sólido de los tubos con un proceso de secado de 1 hora a 60 ° C en la estufa para continuar con su caracterización.

2.2. Síntesis de óxido de grafeno reducido

Para el proceso de reducción del óxido de grafeno se utilizó como agente reductor al ácido ascórbico y al ácido cítrico.

2.2.1. Reducción mediante ácido ascórbico

2.2.1.1. Compuestos y reactivos

- 30 ml de GO
- 0.35 g de ácido ascórbico ($C_6H_8O_6$)
- 200 ml de agua destilada

2.2.1.2. Materiales y equipos

- Balanza digital
- Matraz
- Varilla de agitación
- Vaso de precipitación
- Pipeta
- Mufla

2.2.2. Técnica de reducción mediante ácido ascórbico

Se tomó en una pipeta 30 ml de óxido de grafeno (3 tubos de ensayo aproximadamente) y, en un matraz se colocó el GO conjuntamente con los 0.35 g de ácido ascórbico ($C_6H_8O_6$). Inmediatamente se agregó los 200 ml del agua destilada, y, con la ayuda de la varilla de agitación se revolvió la suspensión hasta obtener una mezcla homogénea.

Posteriormente y terminado el proceso de mezcla con la varilla de agitación, la suspensión se colocó en un molde de aluminio, el mismo que se introdujo la estufa a una temperatura de 80 °C

por 2 horas para evaporar toda el agua contenida en la suspensión; y después, a la mufla a una temperatura de 700 °C por 24 horas, terminado así el proceso de reducción.

2.2.3. Reducción mediante ácido cítrico

2.2.3.1. Compuestos y reactivos

- 57 ml de GO
- 6 g de ácido cítrico ($C_6H_8O_7$)
- 650 ml de agua destilada
- Aceite

2.2.3.2. Materiales y equipos

- Balanza digital
- Matraz
- Varilla de agitación
- Vaso de precipitación
- Termocupla
- Pipeta

2.2.3.3. Técnica de reducción mediante ácido cítrico

Con la ayuda de una pipeta se midieron 27 ml de GO, y, conjuntamente con los 6 g de ácido cítrico se añadió a un matraz. El matraz se conservó en un baño de aceite a 60°C y, con la ayuda de un agitador magnético la mezcla se mantuvo en movimiento constante durante 2 horas.

El control de la temperatura de la reacción exotérmica se lo hizo con una termocupla, de manera que, si la temperatura sobrepasaba los 60 °C, se introducía un cubo de aceite congelado para mantener la reacción en la temperatura indicada inicialmente. Pasadas las dos horas de agitación, la suspensión se dejó en reposo durante 30 minutos y finalmente se pasó del matraz a tubos de ensayo, para después lavarla con agua destilada y centrifugarla por 1 hora. Proceso que se repitió un total de 3 veces, a fin de eliminar las impurezas del ácido cítrico u otro reactivo químico presente en la suspensión.

2.3. Concentración de la suspensión

Después de recuperar el GO y rGO, estos dos materiales fueron puestos en suspensión de agua destilada, motivo por el cual fue necesario calcular la concentración presente en cada una de las muestras.

2.3.1. Concentración de óxido de grafeno

La concentración en la suspensión de óxido de grafeno se conoció mediante el siguiente procedimiento; primero se pesó el vidrio reloj en una balanza digital, después, con la ayuda de una pipeta se colocó 10 ml de la suspensión de GO en el vidrio reloj, luego se introdujo la muestra con el vidrio reloj en la estufa a una temperatura de 50 °C durante 24h, para que se evapore toda el agua contenida en ella. Con la muestra ya seca, se pesó el vidrio reloj con el GO, de manera que, con la resta de ambos pesos observados en la figura 1-2 se obtenga el peso de la concentración. La tabla 1-2 muestra el resumen del peso calculado de la concentración.



Figura 10-2. Diferencia de peso GO.

Realizado por: Lunavictoria M, 2020.

Tabla 1-2: Peso de la concentración óxido de grafeno.

Materiales	Peso
Peso del vidrio reloj	35.966 g
Peso del vidrio reloj y la suspensión de GO	36.095 g
Peso de la concentración	0.1291 g = 129.1 mg

Realizado por: Lunavictoria, Miguel, 2020.

2.3.2. Concentración de óxido de grafeno reducido mediante ácido ascórbico

De igual manera para calcular la concentración de óxido de grafeno reducido, se utilizó la misma cantidad de suspensión, los mismos materiales y el mismo procedimiento de medición de la suspensión de GO. Obteniendo así los siguientes resultados mostrados en la tabla 2-2:

Tabla 2-2: Peso de la concentración óxido de grafeno reducido

Agente Reductor	GO + Vidrio Reloj	rGO + Vidrio Reloj	Peso de la concentración
GO	36,2064 g	36,2315 g	0.0251 g = 25.1 mg
rGO-AA	36.2064 g	36.2194 g	0.01304 g = 13,04 mg
rGO-AC	36.2194 g	36.2198 g	0.01338 g = 13.39 mg

Realizado por: Lunavictoria, Miguel, 2020



Figura 11-2. Diferencia de peso rGO.

Realizado por: Lunavictoria M, 2020.

CAPÍTULO III

3. MARCO DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

3.1. Resumen de la cantidad de GO y rGO obtenido y su concentración

Como se observa en la tabla 1-3, el peso recuperado de GO fue de 2,8 gramos el cual es un indicador positivo de la eficiencia obtenida con el método de sintetización utilizado; siendo este valor del 93,3 %.

A pesar de que se utilizó 3 g de grafito y que las condiciones en que se llevó a cabo el proceso de sintetización fueron óptimas y adecuadas se obtuvo una cantidad de GO menor a los 3 gramos de grafito inicialmente empleados; claro está que en artículos ya publicados el índice de recuperación es de hasta un 300 % por gramo de grafito empleado; pero el porcentaje de pérdida se eleva por el método de filtrado ocupado. En cambio, el peso recuperado de rGO fue de 0,14 g, es claro que este valor es sumamente bajo, pero es debido a que únicamente se utilizó 57 ml para reducir el óxido de grafeno y como en uno de los procesos de reducción se empleó como factor fundamental la temperatura, sometiendo el GO a 700 °C por lo cual se redujo de forma considerable.

En la tabla 1-3 y 1-4 se observa el resumen de pesos y concentraciones de GO y rGO respectivamente, como se explicó anteriormente para reducir al óxido de grafeno se utilizaron el ácido cítrico y el ácido ascórbico; y además se realizó un proceso de reducción por shock térmico en el cual fue indispensable usar la mufla y al someter al material a temperatura de 700 °C, el peso resultante fue muy bajo; presentando el valor de 0,0058 gramos.

Las pérdidas de material sintetizado se deben al proceso de recuperación y reducción usado; teniendo en cuenta que, antes de tener completamente exfoliado el óxido de grafeno, debe pasar por un proceso de filtrado, centrifugado y secado en la estufa, lo que ocasiona que un porcentaje de las partículas del material en suspensión se pierda en el sobrenadante tras la centrifugación y de igual manera después de filtrar la suspensión obtenida.

Tabla 1-3. Resumen de síntesis de GO y concentración.

Material	Peso partida	Volumen obtenido	# Total tubos obtenidos	Peso recuperado	Cantidad media	Concentración
GO	3g grafito	200 ml	24	2.88 g	122.6 mg	12.26 mg/ml

Realizado por: Lunavictoria, Miguel, 2020.

Cantidad media de GO contenida en cada uno de los tubos:

$$129,1 \text{ mg} * \frac{9.5\text{ml}}{10\text{ml}} = 122.645 \text{ mg} \approx 0.12\text{g de GO}$$

Concentración de GO en suspensión: 12.91 mg/ml

Tabla 2-3. Resumen de síntesis de rGO y concentración.

Método de Reducción	Peso rGO recuperado	Cantidad media de rGO contenida en los tubos	Concentración
Ácido ascórbico	0.06 g	12.39 mg	1,239 mg/ml
Ácido cítrico	0,08 g	12, 72 mg	1,272 mg/ ml
Shock térmico	0,0058 g	-----	-----

Realizado por: Lunavictoria, Miguel, 2020.

Cantidad media de rGO-AA contenida en cada uno de los tubos:

$$13,04 \text{ mg} * \frac{9.5\text{ml}}{10\text{ml}} = 12.39 \text{ mg} \approx 0.01\text{g de rGO}$$

Cantidad media de rGO-AC contenida en cada uno de los tubos:

$$13,39 \text{ mg} * \frac{9.5\text{ml}}{10\text{ml}} = 12.72 \text{ mg} \approx 0.01\text{g de rGO}$$

Concentración de rGO-AA: 1.239 mg/ml.

Concentración de rGO-AC: 1.272 mg/ml.

3.2. Caracterización

Para el proceso de caracterización se tomó en cuenta las muestras obtenidas de GO y rGO, analizando cada una de ellas y comparándolas con la literatura científica, para determinar si el

método de oxidación y reducción usado fue efectivo; además, se utilizó para a identificar el cambio en el óxido de grafeno tras su proceso de reducción. Indudablemente, como se utilizaron dos tipos de agentes reductores al momento de la reducción del GO, se analizó cada muestra, teniendo el suficiente material para discutir y comentar cuál de los dos procesos fue mejor.

3.2.1. *Microscopia electrónica de barrido (SEM)*

El polvo de grafito, el óxido de grafeno y el óxido de grafeno reducido fueron observados en el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) modelo JSM-IT100LA, de la facultad de Mecánica de la ESPOCH; con el fin de observar su morfología y diferencias entre cada uno de ellos.

3.2.1.1. *Resultado SEM del Grafito*

En la micrografía de la figura 1-3, se pudo observar que el grafito presentaba una estructura cristalina ordenada, además, se evidenció claramente que posee una alta pureza, tiene forma compacta y hojas grandes.

De igual manera, se identificó que el grafito está conformado por varias capas, cumpliéndose la teoría que afirma que este material es aquel formado por varias capas de grafeno. Las micrografías fueron tomadas con la ventaja de que el grafito es un material conductor, por lo que no fue necesario metalizar la muestra para observarla en el microscopio.

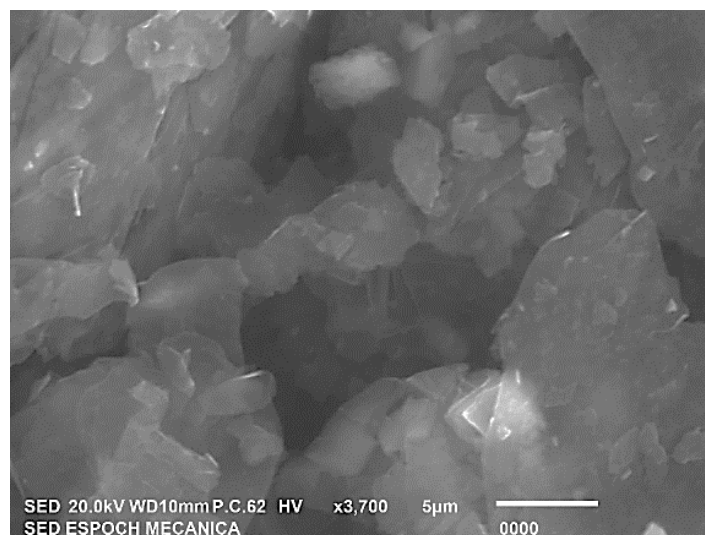


Figura 12-3. SEM del polvo de grafito.

Realizado por: Lunavictoria M, 2020.

3.2.1.2. *Resultado SEM de Óxido de grafeno*

En figura 2-3 obtenida tras la microscopía electrónica de barrido, se muestra en la naturaleza el óxido de grafeno una superficie arrugada y ondulada en forma de velo, la cual fue resultado del proceso de exfoliación realizado tras oxidar el grafito, lo se debe a que el GO empieza a perder o modificar su estructura sp^2 , convirtiéndose en una estructura con hibridación sp^3 . Además, se observaron desniveles en la superficie, asociados a la presencia de capas lamelares múltiples y fue posible distinguir que los bordes de cada una de ellas son más gruesos, debido a que se combinaron los grupos funcionales que contienen oxígeno.

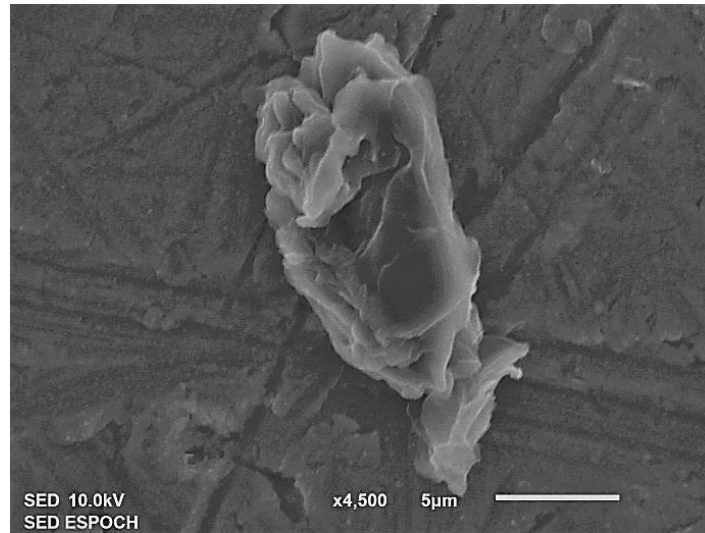


Figura 13-3. SEM de óxido de grafeno.

Realizado por: Lunavictoria M, 2020.

3.2.1.3. *Resultado SEM de Óxido de grafeno reducido*

La morfología del óxido de grafeno reducido se puede ver en la figura 3-3, y esta tiene una estructura totalmente distinta al óxido de grafeno, ya que, presenta capas irregulares y plegables por lo que es posible notar una estructura más frágil y una película ultrafina de grafeno obtenida por la reducción térmica de GO.

Debido a que en este material se redujo el porcentaje de óxido y por ende, pierde grupos funcionales oxígeno, la forma de velo común característico en el óxido de grafeno tiende a abrirse dándonos la micrografía característica en el óxido de grafeno reducido, es evidente en la micrografía que nuestro material se redujo y tiene concordancia con la publicación realizada por Dorfey (Dorfey, Mortari y Volkmer, 2017).

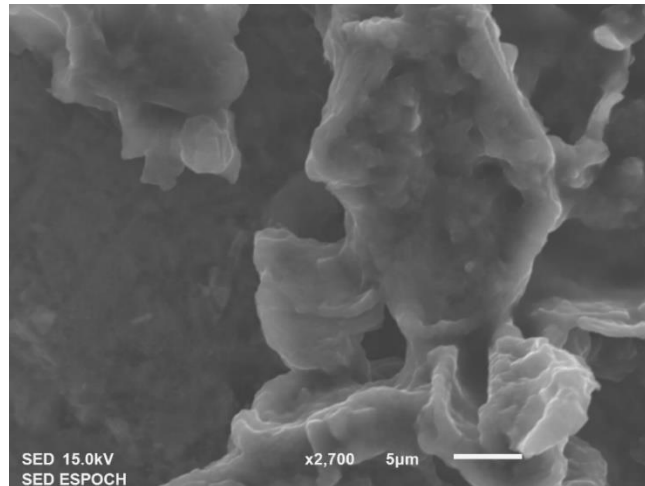


Figura 14-3. SEM de óxido de grafeno reducido.

Realizado por: Lunavictoria M, 2020.

3.2.1. EDS o Espectrometría de dispersión de energía

El grafito con pureza de 99,99 % fue adquirido en Novaelemets; lo cual se verificó con un análisis EDS; de igual manera se aplicó este análisis al óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido, para comparar el porcentaje de elementos en cada material; identificando así. como aumentan o disminuyen los picos de carbono (C) y oxígeno (O) presentes en los mismos.

3.2.1.1. Resultado del análisis EDS del Grafito

El EDS promedio del análisis mostrado en el gráfico 1-3, dio como resultado una muestra de grafito con el 99,46 % C; por lo que se afirmó que, el grafito presentaba una pureza adecuada y apta para realizar el óxido de grafeno, sin embargo se observó otro pico presente en el análisis, el cual corresponde al aluminio (Al) , pero es relativamente bajo y no tiene relevancia para el análisis, debido a que la muestra de polvo de grafito fue preparada en un stand de este material. En la tabla 2-3 se observa los resultados en porcentaje de cada elemento presente el polvo de grafito.

Tabla 2-3. Resultados EDS del polvo de grafito.

Formula	mass%	Atom%	Sigma	Net	K ratio	Line
C	149.23	99.46	0.22	150041	1.31927 70	K
Al	1.96	0.54	0.02	1368	0.00253 95	K
Total	151.19	100.00				

Realizado por: Lunavictoria, Miguel, 2020.

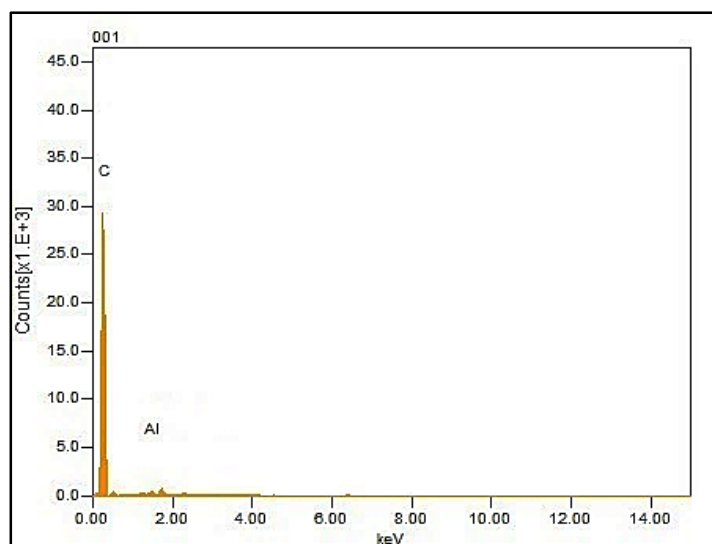


Gráfico 1-3. EDS del polvo de grafito.

Realizado por: Lunavictoria M, 2020.

3.2.1.2. Resultado del análisis EDS de Óxido de grafeno

EL análisis EDS practicado al GO y que se muestra en el gráfico 2-3, muestra resultados de un 69.37 % de carbono (C) y 30.63 % de oxígeno (O), por lo que es evidente que la técnica de oxidación usada, el método de Hummers modificado, logró oxidar al grafito; pero al comparar con un estudio de EDS realizado por Eduardo Tovar Martínez (Tecnológica, 2017), del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICYT), se determinó que la técnica tuvo un inconveniente, ya que en la gráfica se observó un pico de oxígeno muy pequeño en comparación al carbono y de igual manera, en los porcentajes de cada elemento contenido tras realizar dicho estudio, al comparar el 32,3 % de oxígeno del artículo mencionado con el 30,63 % de O obtenido en este estudio. Motivo por el que se deduce que se obtuvo óxido de grafeno parcialmente oxidado. En la tabla 3-3 se observan los porcentajes de cada elemento presente en la muestra de GO, está claro que hay una cantidad mínima de azufre (S), pero es debido a que se usó ácido sulfúrico como agente oxidante; motivo por el que debió quedar algún rastro de este elemento en la muestra analizada

Tabla 3-3. Resultados EDS óxido de grafeno.

Formula	mass%	Atom%	Sigma	Net	K ratio	Line
C	75.19	69.37	0.28	25871	0.5694877	K
O	44.23	30.63	0.33	6909	0.1614280	K
Total	119.42	100.00				

Realizado por: Lunavictoria, Miguel, 2020.

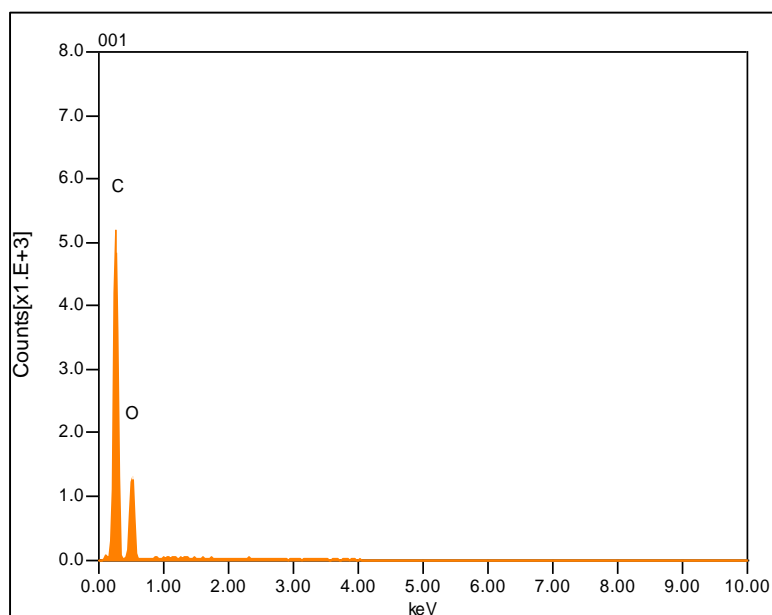


Gráfico 2-3. EDS óxido de grafeno.

Realizado por: Lunavictoria, Miguel, 2020.

3.2.1.3. Resultado del análisis EDS de Óxido de grafeno reducido

Al comparar el análisis EDS y los picos de carbono (C) y oxígeno (O) mostrados en los gráficos 3-2 y 3-3, se determinó que, en el GO se tuvo un proceso de reducción efectivo, el mismo que se refleja con los resultados obtenidos.

Las dos muestras analizadas difieren en el porcentaje de reducción presentado en los picos de carbono (C) y oxígeno (O) existentes en el análisis EDS; motivo por el cual, se afirma que el ácido ascórbico es un mejor agente reductor y brinda un proceso de reducción eficaz, el mismo que se refleja con los datos obtenidos.

La primera muestra de rGO analizada fue en la que se usó como agente reductor al ácido cítrico, el que produjo un 74.47 % de carbono (C), un 25.40 % de oxígeno (O); y por otro lado, el agente reductor en la segunda muestra, fue el ácido ascórbico el que produjo un 81,34 % de carbono (C) y un 18,66 % de oxígeno.

Se debe tener en cuenta que las dos muestras de rGO presentaron un porcentaje de reducción, pero la diferencia radica en el tamaño de los picos y su porcentaje de reducción; tomando en cuenta que, al aplicar el análisis EDS, la muestra en la cual se empleó la mufla para proceso de reducción, mostró mejores resultados que, en la que se utilizó un baño de aceite. Llegando a la

conclusión que la temperatura es factor fundamental al momento de reducir el óxido de grafeno y que la muestra de óxido de grafeno reducido obtenido con ácido ascórbico presenta un mejor porcentaje de reducción que la obtenida mediante ácido cítrico.

De igual manera en las tablas 4-3 y 4-4, se puede observar la diferencia de los porcentajes de carbono (C) y oxígeno (O) contenido en cada muestra

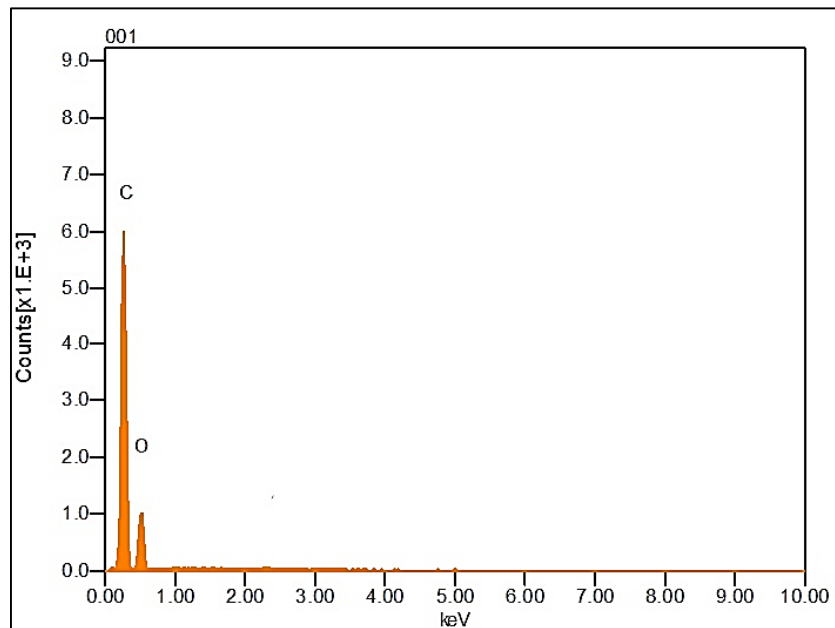


Gráfico 3-3. EDS de rGO mediante ácido cítrico.

Realizado por: Lunavictoria, Miguel, 2020.

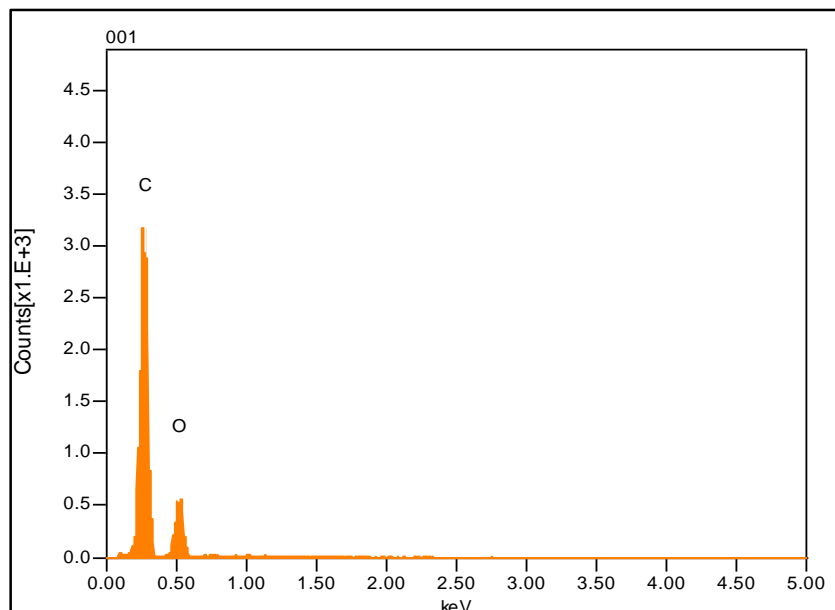


Gráfico 4-3. EDS de rGO mediante ácido ascórbico.

Realizado por: Lunavictoria, Miguel, 2020.

Tabla 4-3. Resultados EDS de rGO mediante ácido cítrico.

<i>Formula</i>	<i>mass%</i>	<i>Atom%</i>	<i>Sigma</i>	<i>Net</i>	<i>K ratio</i>	<i>Line</i>
<i>C</i>	85.84	74.47	0.29	29832	0.6566796	K
<i>O</i>	38.99	25.40	0.33	5506	0.1286415	K
Total	125.24	100.00				

Realizado por: Lunavictoria, Miguel, 2020.

Tabla 5-3. Resultados EDS de rGO mediante ácido ascórbico.

<i>Formula</i>	<i>mass%</i>	<i>Atom%</i>	<i>Sigma</i>	<i>Net</i>	<i>K ratio</i>	<i>Line</i>
<i>C</i>	60.35	81.34	0.28	16036	0.3862659	K
<i>O</i>	18.44	18.66	0.21	3041	0.0697741	K
Total	78.80	100.00				

Realizado por: Lunavictoria, Miguel, 2020.

3.2.2. *UV-Visible*

El óxido de grafeno (GO) y el óxido de grafeno reducido (rGO) se confirmaron mediante el equipo de espectroscopía UV-Visible Thermo Scientific, modelo G10s, con el fin de observar sus picos característicos y sabe si tenían concordancia con los artículos ya publicados.

3.2.2.1. *Resultado UV-Vis de Óxido de Grafeno*

El espectro del óxido de grafeno en suspensión del gráfico 7-3, mostró un pico de adsorción máxima de 229 nm, este pico de absorción es atribuible a la transición π - π^* de los enlaces aromáticos C=C, el cual es característico de este tipo de material, por lo que se puede validar el método usado para oxidar al grafito y de igual manera corroborar con el estudio realizado por Suman Thakur and Niranjana Karak en la Universidad de Tezpur en India (Thakur y Karak, 2012).

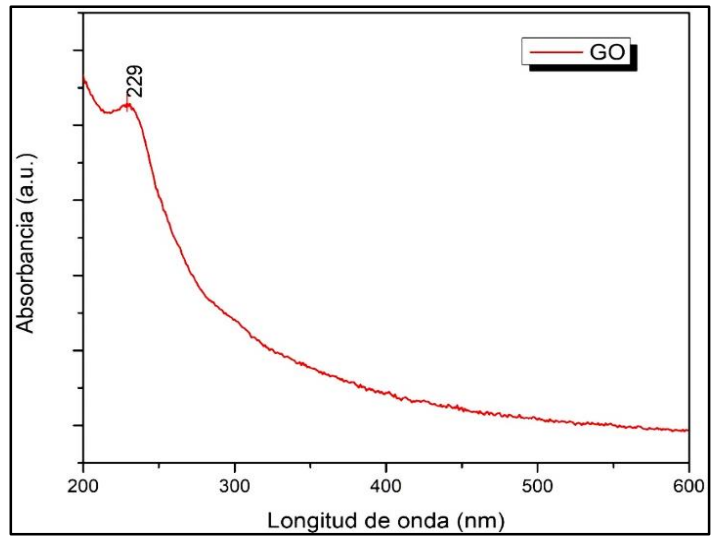


Gráfico 5-3. Espectro UV de GO.

Realizado por: Lunavictoria, Miguel, 2020.

3.2.2.2. *Resultado Uv-Vis de Óxido de Grafeno Reducido*

La reducción de GO por ácido ascórbico mostrada en el espectro del gráfico 8-3, produjo un efecto batocrómico o llamado también desplazamiento al rojo, con el que se obtuvo un pico de 272 nm. Este pico de absorción muestra que la conjugación aromática de las láminas de grafeno se restablece después del proceso de reducción y también confirma que el GO se está reduciendo.

La recuperación de la conjugación electrónica en rGO es muy importante y esto contribuye a las propiedades del rGO, por lo que se confirmó que la proporción de ácido ascórbico usada y el tiempo de reducción en la mufla fue efectivo al momento de reducir el óxido de grafeno.

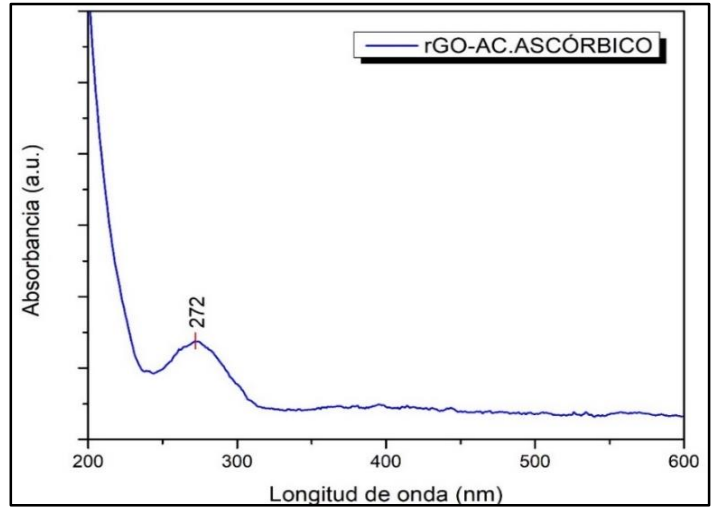


Gráfico 6-3. Espectro UV de rGO con ácido ascórbico.

Realizado por: Lunavictoria, Miguel, 2020.

Una vez completa la reducción de GO por ácido cítrico, se observó un desplazamiento al rojo con un pico característico de 266 nm. Este pico es más bajo que el que se muestra después de la reducción mediante el ácido ascórbico. Por lo que los resultados parecen indicar que hay una reducción parcial del GO, afirmando que el proceso de reducción más efectivo fue con el uso del ácido ascórbico.

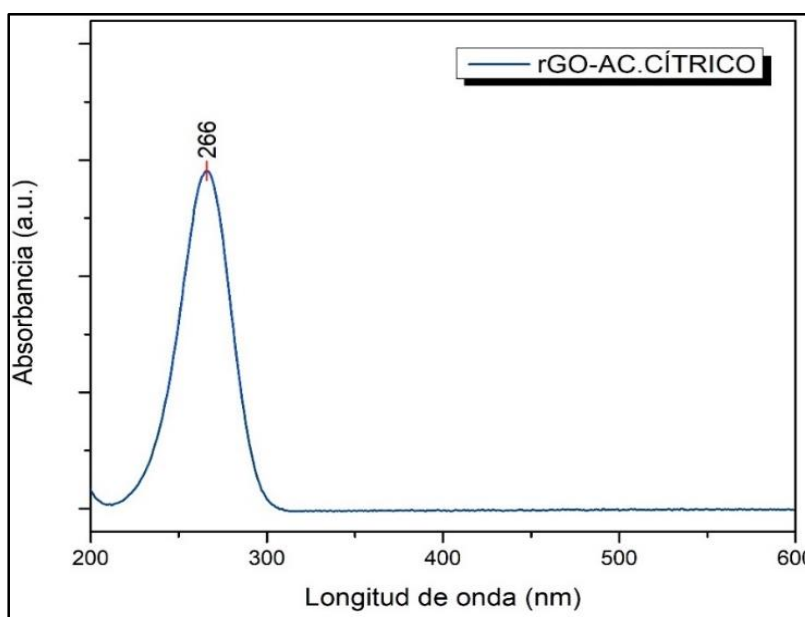


Gráfico 7-3. Espectro UV de la reducción de rGO con ácido cítrico.

Realizado por: Lunavictoria, Miguel, 2020.

Al realizar el análisis y comparación de cada uno de los espectros en dispersión acuosa, se tiene un pico de absorción principal a 229 nm y un pico a 300 nm, que se atribuye a la transición π - π^* de los enlaces C = C y la transición n- π^* de los enlaces C = O, respectivamente.

Las características morfológicas del óxido de grafeno pueden ser eliminadas tras someterlo a un tratamiento químico de reducción a una temperatura menor a 100 °C; las mismas que son comparables o significativamente más altas que las de rGO que se han reducido a temperaturas mucho más altas. Estos resultados indican que el recocido suave de rGO con ácido cítrico es suficiente para lograr una red extendida de carbono sp² que sea comparable a la de GO altamente reducida mediante ácido ascórbico.

3.2.3. *Espectroscopia Infrarroja*

El análisis de espectroscopia infrarroja es un instrumento útil para la caracterización de derivados de grafeno. Esta técnica permite observar bandas y grupos funcionales existentes como hidroxilos, aminas, carbonilos, entre otros; por tal motivo fue indispensable realizar este análisis para conocer

la estructura y los grupos funcionales del GO y rGO; mismo que fue realizado en el espectrofotómetro modelo FT/IR-4100.

3.2.3.1. Resultado FT-IR de Óxido de grafeno

El gráfico 5-3, muestra el espectro infrarrojo de óxido de grafeno (GO), en el cual se observó que la banda de absorción a 3353 cm^{-1} correspondió a la vibración de estiramiento del enlace O-H, es decir, a los grupos hidroxilos presentes en el grafito.

La banda a los 2889 cm^{-1} , correspondió a la vibración de estiramiento de grupos carbonilos. La presencia de bandas CH, sugirieron que el grafito se oxidó de manera aceptable al aplicar el método anteriormente detallado, además, el espectro de FTIR de GO presentó bandas de absorción que correspondieron al estrechamiento de grupos hidroxilos y carbonilos C=O, alrededor de 1773 cm^{-1} y 1638 cm^{-1} respectivamente. Adicionalmente, GO presentó dos bandas de absorción a 1222 cm^{-1} y a 1055 cm^{-1} , las cuales correspondieron a la vibración de estiramiento de los enlaces C-O-C.

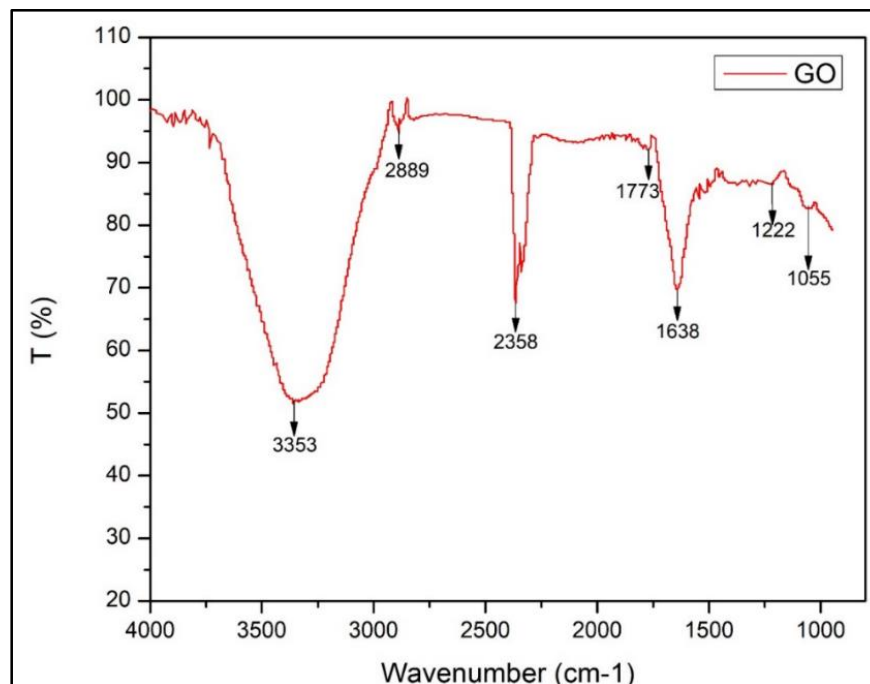


Gráfico 8-3. Espectro FTIR de GO.

Realizado por: Lunavictoria, Miguel, 2020.

Estos resultados tienen correlación con trabajos previos (Dorfey, Mortari y Volkmer, 2017) donde, al utilizar el método de oxidación de Hummers se observaron bandas de absorción a 1650 cm^{-1} , bandas alrededor de 3000 cm^{-1} y 3500 cm^{-1} , los que corresponden a grupos epoxi,

carbonilo, enlaces C-O y C-OH, respectivamente.

3.2.3.2. Resultado FT-IR de Óxido de grafeno reducido

El gráfico 6-3, muestra el espectro infrarrojo de óxido de grafeno reducido (rGO), tras observar los picos característicos obtenidos se determinó que la banda de absorción a 3368 cm⁻¹ correspondió a la vibración de estiramiento del enlace O-H, es decir, a los grupos hidroxilos.

El pico a 2919 y 2851 cm⁻¹, correspondió a la vibración de estiramiento simétrico y antisimétrico de los grupos carbonilos CH. El correspondió bandas de absorción que correspondieron a grupos hidroxilos y carbonilos C=O, alrededor de 1638 cm⁻¹ respectivamente.

Se observó también que la intensidad de los picos decreció, lo que confirmó la reducción de los grupos funcionales de oxígeno para formar rGO. La apariencia de estas bandas indicó que el óxido de grafeno se redujo de una manera aceptable y a la vez hubo correlación con los picos característicos mostrados en la publicación de la universidad de Bharathiar en India (Minitha y Rajendrakumar, 2013).

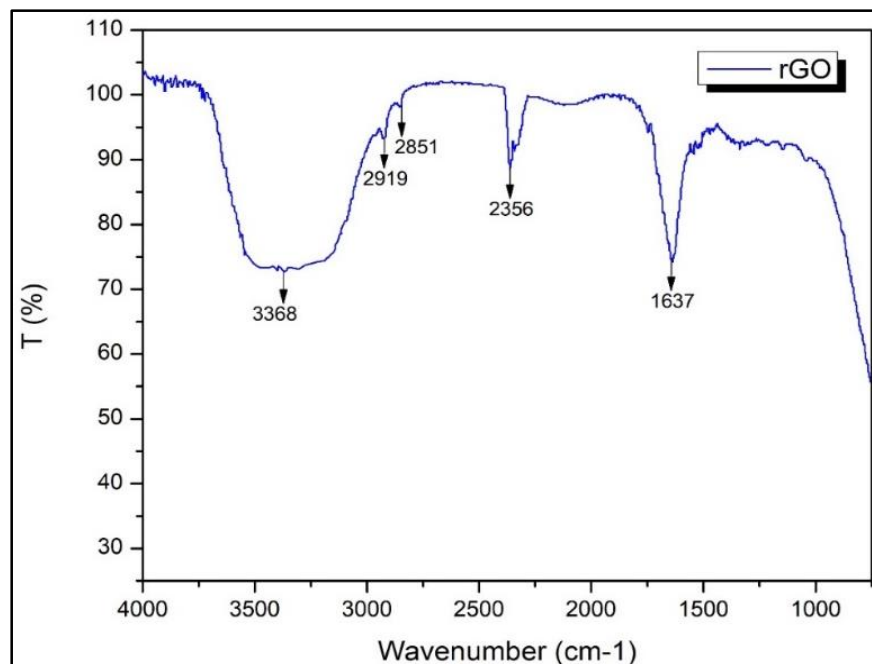


Gráfico 9-3. Espectro FTIR de rGO.

Realizado por: Lunavictoria, Miguel, 2020.

3.2.4. Espectroscopia Raman

3.2.4.1. Grafito

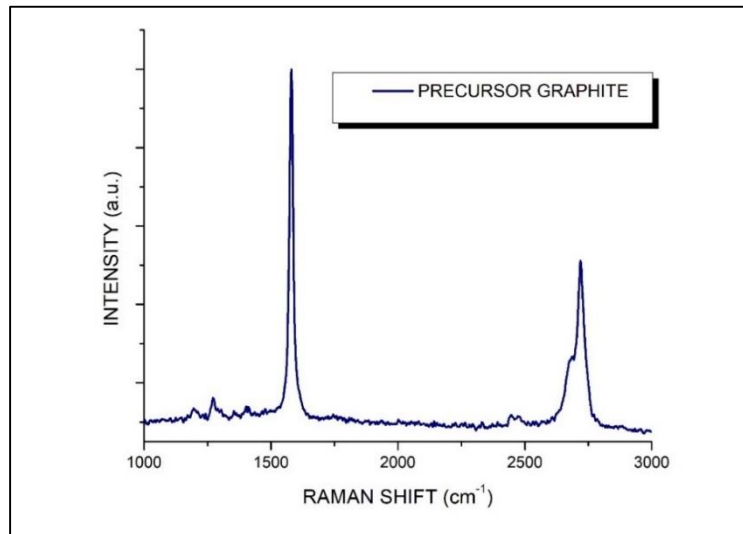


Gráfico 10-3. Espectro Raman del polvo de grafito.

Realizado por: Lunavictoria, Miguel, 2020.

El espectro Raman del polvo de grafito muestra un pico G prominente correspondiente a la dispersión de primer orden, la banda G generalmente se asigna al fonón de centro de zona E_{2g}, de C átomos de sp², esto se debe a las débiles fuerzas de la capa intermedia. La banda D no existe en el espectro Raman, mientras que la banda G se amplía y cambia a 1575 cm⁻¹. Además, en la región 2D se puede ver a 2712 cm⁻¹; las mismas que con características de un espectro de grafito prístino. Las bandas G y 2D concuerdan con los indicados en la literatura para el espectro Raman de grafito (Tuinstra y Koenig, 1970).

3.2.4.2. Óxido de grafeno

La espectroscopía Raman de óxido de grafeno fue esencial para comprobar que se sintetizó de manera correcta este material, por lo cual los resultados se muestran en la figura 11-3 esenciales para afirmar que se obtuvo GO. El espectro Raman de GO presentó un pico de banda D en 1355 cm⁻¹, que corresponde al modo de respiración de fonones de punto k de simetría A_{1g}, mientras que la banda G se amplía y se desplaza a 1578 cm⁻¹. Además, se observa que la banda D se vuelve prominente, lo que indica que la reducción en el tamaño de los dominios sp² en el plano, posiblemente debido a la oxidación extensa. A diferencia del espectro característico del grafito que presenta un espectro con picos muy finos la banda G en el óxido de grafeno se ensancha lo cual se puede comprobar con la altura media del pico.

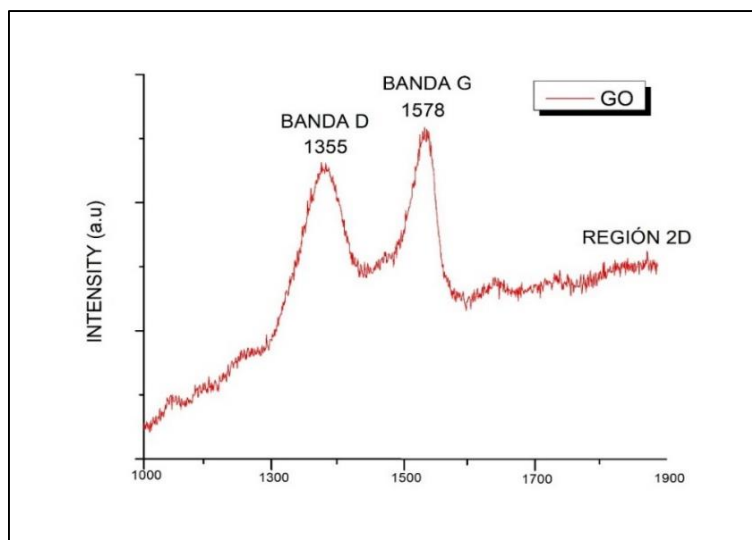


Gráfico 11-3. Espectro Raman de Óxido de Grafeno

Realizado por: Lunavictoria, Miguel, 2020.

3.2.4.3. Óxido de grafeno reducido

Los cambios estructurales significativos en el rGO ocurren durante el procesamiento químico de óxido de grafeno. En el espectro Raman de GO, tanto la banda D como la banda G se cambiaron a 1349 cm^{-1} y 1598 cm^{-1} , respectivamente, la respuesta de la banda D que se origina en los bordes se puede atribuir a defectos o al desglose de la simetría traslacional, mientras que la banda G corresponde a la dispersión de primer orden del modo E_{2g} del dominio sp² del grafito.

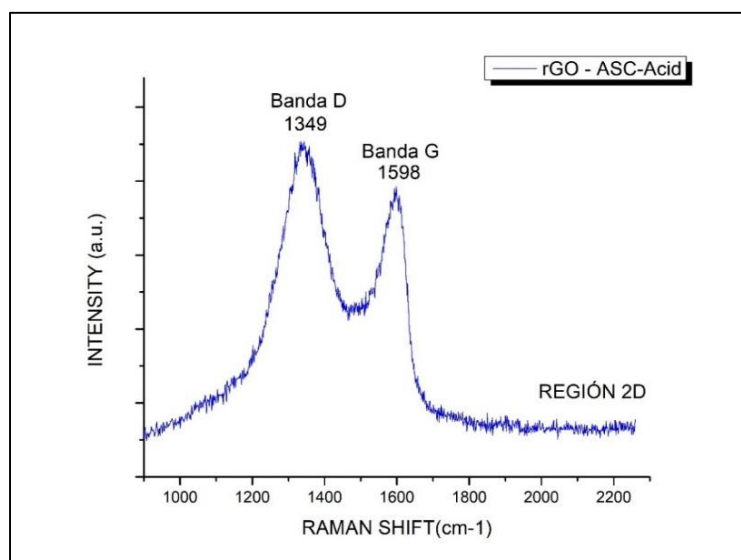


Gráfico 12-3. Espectro Raman de Óxido de Grafeno Reducido.

Realizado por: Lunavictoria, Miguel, 2020.

Además, la fuerza relativa de la banda D en comparación con la banda G depende en gran medida de la cantidad de desorden en los materiales gráficos es por tal motivo que en el óxido de grafeno reducido existe una predominancia en el pico D diferenciándolo totalmente del espectro característico de GO.

Una vez que se analizaron los espectros raman correspondientes a cada muestra se observó que cada espectro muestra similitud entre los picos característicos de GO y rGO, tal y como se muestra en el estudio publicado por “Instituto Tecnológico Educativo de Creta (TEI)” (Konios et al., 2014).

CONCLUSIONES

- En el presente trabajo se realizó la síntesis de óxido de grafeno desde el polvo de grafito mediante su oxidación, para cumplir con este objetivo se empleó ácidos y otros agentes químicos oxidantes, además se variaron diferentes parámetros en el proceso como el tiempo de sonicación, tiempo y velocidad de centrifugación; de modo que, mediante experimentación se entendió cómo influye cada parámetro de acuerdo al tiempo aplicado en el proceso.
- En este estudio, se probaron dos métodos diferentes para preparar óxido de grafeno reducido. Según los resultados tras la caracterización, el método en el que se empleó como agente reductor al ácido ascórbico mostró mejores resultados que el óxido de grafeno obtenido con el ácido cítrico y esto debido a que con un agente reductor como este se necesitan tiempos controlados en la reacción, ya que una alteración de los mismos puede causar una mayor oxidación y no una reducción que es la que se espera.
- El óxido de grafeno exhibió una buena estabilidad en el agua debido a los grupos que contienen oxígeno hidrofílico y las capas delgadas de cada lámina de GO, por lo que fue sencillo mantenerlo en suspensión, calculando su concentración que fue del 12,91%.
- Mediante espectroscopia UV-visible se pudo constatar la presencia del óxido de grafeno por su pico característico en torno a 229 nm que corresponde a la transición $\pi-\pi^*$ característico de los alótopos de carbono; y el óxido de grafeno reducido que presenta una ligera curvatura en torno a los 272 nm lo cual denota la funcionalización que ocurre en las suspensiones.
- La diferencia entre la estructura del GO y la del rGO radica en la gran cantidad de grupos funcionales unidos al plano basal de carbono y los defectos estructurales dentro del plano, los cuales disminuyen drásticamente los grupos oxígeno. Por lo tanto, se puede considerar que la reducción de GO está encaminada a lograr la eliminación total o parcial de grupos funcionales.
- El espectro infrarrojo realizado a las suspensiones, demostró la existencia de los distintos grupos funcionales; para el óxido de grafeno se evidenciaron grupos carbonilos en torno a los 3000 y 3500 cm^{-1} ; y para el óxido de grafeno reducido se observó un pico característico a los 3368 cm^{-1} correspondiendo al estiramiento del enlace O-H. Es verdad que existen otros picos que casi no tiene correspondencia con el espectro característico de cada una de las muestras, pero esto puede ser debido a que el equipo no estuvo calibrado adecuadamente.

- Finalmente, en el espectro Raman del polvo de grafito, se denotan dos picos delgados, siendo estos los picos característicos de este material. Mientras que el óxido de grafeno el pico D se va a disparar por la presencia de grupos funcionales y el G se va a ensanchar, lo cual es todo lo contrario al espectro del óxido de grafeno reducido; llegando así a la conclusión que los espectros producidos por el grafito, el de óxido de grafeno y el óxido de grafeno reducido presentan una notable diferencia, afirmando mediante comparación con literatura científica que el método usado para sintetizar cada nanomaterial fue efectivo

RECOMENDACIONES

- Se recomienda continuar con la presente investigación para lograr implementar el óxido de grafeno en aplicaciones medio ambientales, como filtros, nanoportadores, etc.
- Se recomienda tener mucho cuidado con la medida de reactivos, ya que estas pequeñas alteraciones posteriormente pueden repercutir en los resultados finales de manera significativa.
- Verificar la calibración de los equipos de caracterización utilizados para obtener espectros más confiables, especialmente en los equipos que utilicen unidades pequeñas a escala micro o nano.
- Se recomienda que para un mejor entendimiento de todas estas bandas características de los espectros Raman, se puede investigar de mejor manera a través de las bases de datos en bibliotecas virtuales, manuales dentro del equipo de caracterización y artículos científicos.

BIBLIOGRAFÍA

BALASUBRAMANIAN, Rajasekhar y CHOWDHURY, Shamik, "Recent advances and progress in the development of graphene-based adsorbents for CO₂ capture". *Journal of Materials Chemistry A*, 2015. vol. 3, no. 44, pp. 21968-21989.

BOEHM, H.P. SETTON, R. y STUMPP, E. "Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds". *Pure and applied Chemistry* [en línea], 1986, (Great Britain) 66(2), pp. 1893-1901. [Consulta: 10 abril 2019]. ISBN 0008-6223. Disponible en: <https://doi.org/10.1351/pac199466091893>

BRODIE, Benjamin Collins. "On the atomic weight of graphite" . *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* , 1859. no. 149, pp. 249-259.

CAREY, Francis A. *Química orgánica* [en línea]. Congreso Nacional Argentina y el Mundo. Buenos Aires, Argentina), McGraw-Hill, 2006. [Consulta: 26 septiembre 2019]. Disponible en: <http://www.sidalc.net/cgi-bin/wxis.exe/?IsisScript=UCC.xis&method=post&formato=2&cantidad=1&expresion=mfn=067759>.

CHUA, Chun Kiang y PUMERA, Martin. "Chem Soc Rev Chemical reduction of graphene oxide : a synthetic chemistry viewpoint". *Society Reviews*, 2014, vol 43, no 1, pp. 291-312.

DORFEY, Daiene. MORTARI, Sergio Roberto y VOLKMER, Tiago Moreno. "Synthesis and characterization of graphene oxide and reduced graphene oxide". *Disciplinarum Scientia/ Naturais e Tecnológicas*, 2017, vol. 18, no 3, pp. 421-432.

DRESSELHAUS, Mildred S. JORIO, Ado. HOFMANN, Mario y DRESSELHAUS, Gene, "Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy". *Nano letters*, 2010, vol. 10, no 3, pp. 751-758.

DREYER, Daniel R. RUOFF, Rodney S. y BIELAWSKI, Christopher W., From conception to realization: an historical account of graphene and some perspectives for its future. *Angewandte Chemie International Edition* , 2010. vol. 49, no. 49, pp. 9336-9344.

FERRARO, John R. "Introductory raman spectroscopy" [en línea], S.2, Elsevier, 2006. [Consulta: 14 noviembre 2019]. Disponible en: https://scholar.google.es/scholar?hl=es&as_sdt=0%2C5&q=FERRARO%2C+John+R.%2C+20

03.+Introductory+raman+spectroscopy+%5Ben+1%C3%ADnea%5D.+S.l.%3A+Elsevier.+ISBN+0080509126.+&btnG=

GARCÍA MARTÍNEZ, Vanessa. Estudio de la estabilidad del óxido de grafeno con el tiempo (Trabajo de Titulación) (Maestría). Universidad de Oviedo, Oviedo-España. 2013. pp. 25-33.

GEIM, Andre K.; NOVOSELOV, Konstantin S. "The rise of graphene". *En Nanoscience and technology: a collection of reviews from nature journals*. 2010. pp. 11-19

HUMMERS, William S. y OFFEMAN, Richard E. Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 1958. vol. 80, no. 6, pp. 1339-1339. [Consulta: 28 mayo 2019]. Disponible en: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01539a017>.

KONG, Lirong y CHEN, Wei. "Carbon Nanotube and Graphene-based Bioinspired Electrochemical Actuators". *Advanced materials*, 2014. vol. 26, no. 7, pp. 1025-1043.

JIAO, Feng. "Synthesis, structural characterization, and electrochemical performance of nanocast mesoporous Cu-/Fe-based oxides". *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, vol. 2, no 9, pp. 3065-3071.

KONIOS, Dimitrios. "Dispersion behaviour of graphene oxide and reduced graphene oxide". *Journal of colloid and interface science*, 2014, vol. 430, pp. 108-112.

KUMAR, Prashant. "Laser flash synthesis of graphene and its inorganic analogues: An innovative breakthrough with immense promise". *Rsc Advances*, 2013, vol. 3, no. 30, pp. 11987-12002.

KUMAR, Vanish. Graphene and its nanocomposites as a platform for environmental applications. *Chemical Engineering Journal*, 2017, vol. 315, pp. 210-232.

LERF, Anton. HE, Heyong. FORSTER, Michael y KLINOWSKI, Jacek, Structure of graphite oxide revisited. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998. vol. 102, no. 23, pp. 4477-4482.

MARCANO, Daniela C. "Improved synthesis of graphene oxide". *ACS nano*, 2010, vol. 4, no 8, pp. 4806-4814.

MARTÍN, Nazario. "Sobre fullerenos, nanotubos de carbono y grafenos". *Arbor*, 2011, vol. 187, pp. 115-131.

MINITHA, Cherukutty Ramakrishnan y RAJENDRAKUMAR, Ramasamy Thangavelu,

"Synthesis and Characterization of Reduced Graphene Oxide". *Advanced Materials Research*, 2013. vol. 678, pp. 56-60.

PENG, Bei. LOCASCIO, Mark. ZAPOL, Peter. LI, Shuyou. MIELKE, Steven L. SCHATZ, George C. y ESPINOSA, Horacio D. "Measurements of near-ultimate strength for multiwalled carbon nanotubes and irradiation-induced crosslinking improvements". *Nature nanotechnology*, 2008. vol. 3, no. 10, pp. 626.

SKÁKALOVÁ, Viera y KAISER, Alan B. Graphene: properties, preparation, characterisation and devices [en línea]. S.l.: Elsevier, 2014. [Consulta: 24 Enero 2020]. Disponible en: <https://books.google.es/books?hl=es&lr=&id=rf6iAgAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=SK%C3%81KALOV%C3%81,+Viera+y+KAISER,+Alan+B.,+2014.+Graphene:+properties,+preparation,+characterisation+and+devices+%5Ben+l%C3%ADnea%5D.+S.l.:+Elsevier.+ISBN+0857099337.+&ots=7vNli5QaeK&sig=FpVzKePsh7qHSc9Gt5XtZyZ19sc#v=onepage&q&f=false>

STANKOVICH, Sasha. DIKIN, Dmitriy A. PINER, Richard D. KOHLHAAS, Kevin A. KLEINHAMMES, Alfred. JIA, Yuanyuan. WU, Yue. NGUYEN, Son Binh T. y RUOFF, Rodney S. "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide". *Carbon*, 2007. vol. 45, no. 7, pp. 1558-1565.

STAUDENMAIER, L. "Proceso para la preparación de ácido grafitico". *Informes de la Sociedad Química Alemana*, 1898, vol. 31, no 2, pp. 1481-1487.

TOVAR, Eduardo. Síntesis y Caracterización de Óxido de Grafeno reducido y dopado con N mediante un Proceso Solvotérmico (Trabajo de Titulación) (Maestría). Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica. San Luis Potosí- México. 2017. pp. 35-45

THAKUR, Suman; KARAK, Niranjana. "Green reduction of graphene oxide by aqueous phytoextracts". *Carbon*, 2012, vol. 50, no 14, pp. 5331-5339.

TUINSTRÁ, F. y KOENIG, FTaJL. "Raman spectrum of graphite". *the Journal of Chemical Physics*, 1970, vol. 53, no 3, pp. 5.

VARGAS ASTUDILLO, Daniela Rocío. "Síntesis de óxido de grafeno reducido y aminado químicamente y su influencia en las propiedades eléctricas y mecánicas de nanocompuestos a base de caucho natural. vol 1. 2017, pp. 72.

WAN, Sijie. PENG, Jingsong. JIANG, Lei y CHENG, Qunfeng. "Bioinspired graphene-based nanocomposites and their application in flexible energy devices". *Advanced Materials*, 2016. vol. 28, no. 36, pp. 7862-7898.

YANG, Yingkui. HAN, Cuiping. JIANG, Beibei. IOCOZZIA, James. HE, Chengen. SHI, Dean. JIANG, Tao y LIN, Zhiqun. "Graphene-based materials with tailored nanostructures for energy conversion and storage". *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2016. vol. 102, pp. 1-72.

ZHANG, Baomei. WANG, Yang y ZHAI, Guangxi. "Biomedical applications of the graphene-based materials". *Materials Science and Engineering: C* , 2016. vol. 61, pp. 953-964.

ANEXOS

ANEXO A: Imágenes SEM de GO.

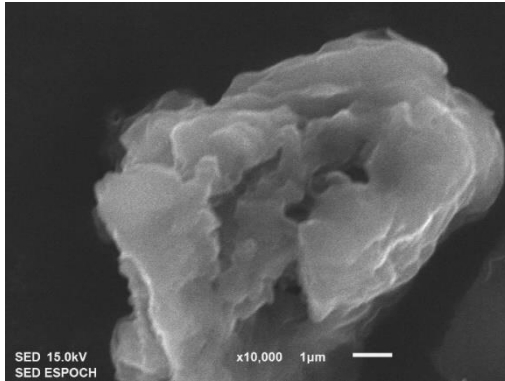


Figura 1A. Espectro SEM de GO a 1um.

Realizado por: Lunavictoria, Miguel, 2020.

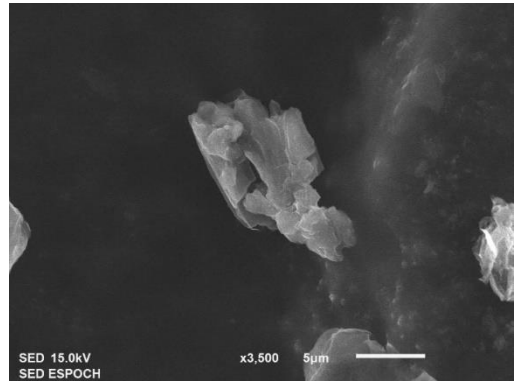


Figura 2A. Espectro SEM de GO a 5um.

Realizado por: Lunavictoria, Miguel, 2020.

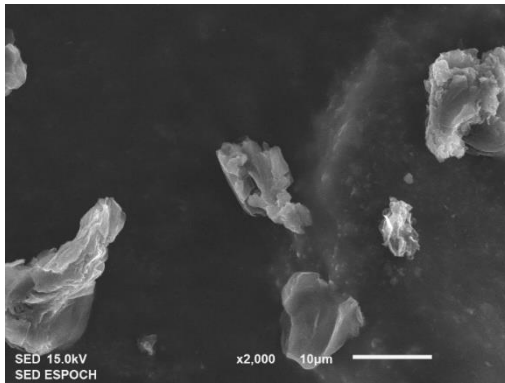


Figura 3A. Espectro SEM de GO a 10um.

Realizado por: Lunavictoria, Miguel, 2020.

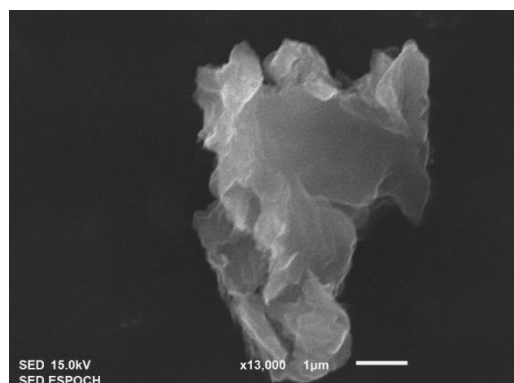


Figura 4A. Espectro SEM de GO a 1um.

Realizado por: Lunavictoria, Miguel, 2020.

ANEXO B: Imágenes SEM de rGO.

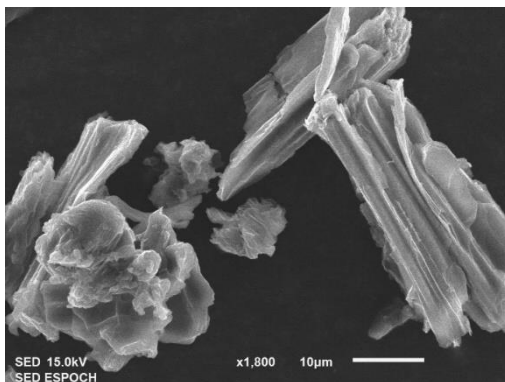


Figura 1B. Espectro SEM de rGO a 10um.

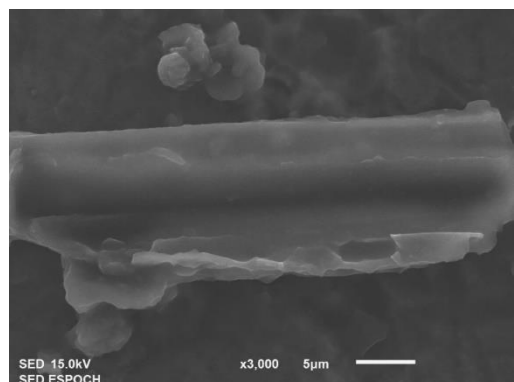


Figura 2B. Espectro SEM de rGO a 5um.

Realizado por: Lunavictoria, Miguel, 2020.

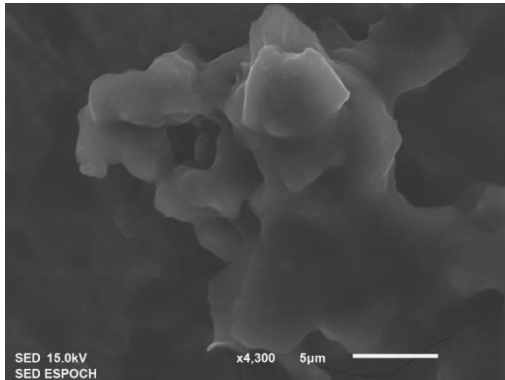


Figura 3B. Espectro SEM de rGO a 5µm.

Realizado por: Lunavictoria, Miguel, 2020.

Realizado por: Lunavictoria, Miguel, 2020.

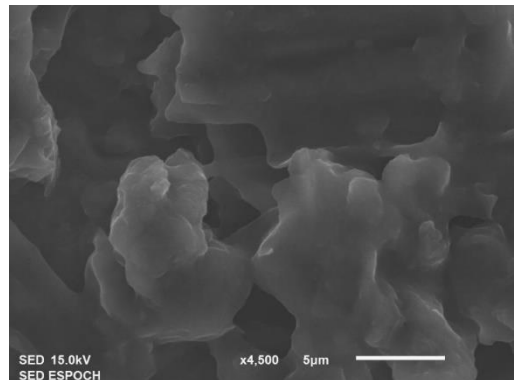


Figura 4B. Espectro SEM de rGO a 5µm.

Realizado por: Lunavictoria, Miguel, 2020.

ANEXO C: Equipos usados para la síntesis de GO y rGO.



Figura 1C. Mufla de convección forzada.

Realizado por: Lunavictoria, Miguel, 2020.



Figura 2C. Embudo Büchner y papel filtro

Realizado por: Lunavictoria, Miguel, 2020.



Figura 3C. Proceso de filtración

Realizado por: Lunavictoria, Miguel, 2020.



Figura 4C. Proceso de enfriamiento bajo hielo.

Realizado por: Lunavictoria, Miguel, 2020.



Figura 5C. Matraz erlenmeyer.

Realizado por: Lunavictoria, Miguel, 2020.



Figura 6C. Campana de extracción de gases.

Realizado por: Lunavictoria, Miguel, 2020.



Figura 7C. Balanza digital.

Realizado por: Lunavictoria, Miguel, 2020.



Figura 8C. Papel filtro con aglomeración de GO.

Realizado por: Lunavictoria, Miguel, 2020.



Figura 9C. Sonicador.

Realizado por: Lunavictoria, Miguel, 2020.



Figura 10C. Varilla de agitación
Realizado por: Lunavictoria, Miguel, 2020



Figura 11C. Agitador magnético, proceso de reducción.
Realizado por: Lunavictoria, Miguel, 2020.



Figura 12C. Máquina centrífuga.
Realizado por: Lunavictoria, Miguel, 2020.



Figura 13C. Mufla

Realizado por: Lunavictoria, Miguel, 2020.

ANEXO D: Equipos usados para la caracterización de GO y rGO.



Figura 1D. Espectrómetro Ftir.

Realizado por: Lunavictoria, Miguel, 2020.



Figura 2D. SEM

Realizado por: Lunavictoria, Miguel, 2020.



Figura 3D. Espectrómetro UV.

Realizado por: Lunavictoria, Miguel, 2020.



Figura 4D. Staff para preparación de la muestra.

Realizado por: Lunavictoria, Miguel, 2020.



Figura 5D. Polvo de grafito.

Realizado por: Lunavictoria, Miguel, 2020.

ANEXO E: Muestras de Óxido de grafeno en suspensión.



Figura 1E. Óxido de grafeno en suspensión.

Realizado por: Lunavictoria, Miguel, 2020.

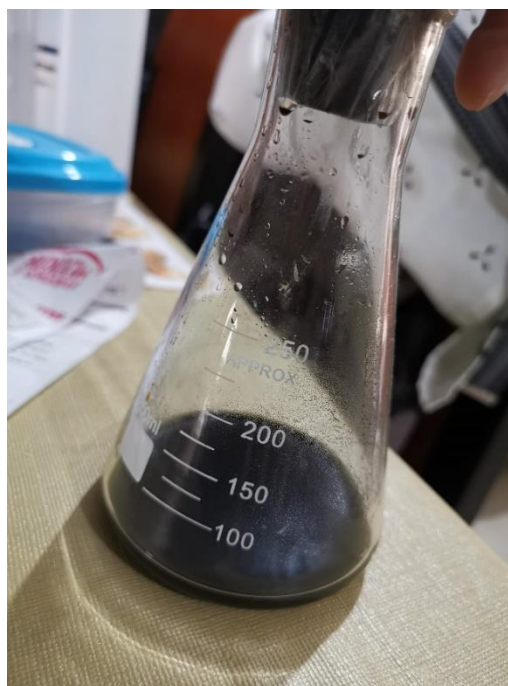


Figura 2E. Óxido de grafeno centrifugado.

Realizado por: Lunavictoria, Miguel, 2020.



Figura 3E. Muestras de GO.

Realizado por: Lunavictoria, Miguel, 2020.

ANEXO F: Muestras de Óxido de grafeno reducido en suspensión y después del shock térmico.



Figura 1F. rGO después del shock térmico.

Realizado por: Lunavictoria, Miguel, 2020.



Figura 1A. Muestra rGO en suspensión.

Realizado por: Lunavictoria, Miguel, 2020.