



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA
AVANZADA**

**CARACTERIZACIÓN QUÍMICO-ESTRUCTURAL Y
ELÉCTRICA DE PAPELES BASADOS EN MATERIALES
GRAFÉNICOS**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

LICENCIADO EN TECNOLOGÍA

P R E S E N T A

NARCISO ROBERTO MARTÍNEZ LÉVARO

DIRECTOR DE TESIS

**DR. EDGAR JIMÉNEZ CERVANTES
AMIEVA**



QUERÉTARO, MÉXICO

2018



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

*Lo importante es que emociones viví
-Roberto Carlos-*

DEDICATORIA

Este trabajo de tesis va dedicado a cada una de las personas que confiaron y me apoyaron no solamente durante este trabajo sino durante los malos y buenos momentos. En especial, quisiera dedicar este esfuerzo a mis padres Narciso Martínez Cervantes y Alma Delia Lévaro Serafín y mis hermanos Alejandro, Alma, Rubi y Abraham por todo el amor que me han dado y me han enseñado a dar a lo largo de este viaje.

AGRADECIMIENTOS PERSONALES

De manera muy especial me gustaría reconocer y dedicar el inicio de esta sección a dos personas que han sido muy importantes para mí no solo de forma académica, sino de manera personal.

Primero quisiera agradecer a Eric Rivera, ya que él me ha mostrado su apoyo incondicional desde que inicie la licenciatura en Tecnología. Él me ha apoyado en los tiempos más difíciles, aquellos tiempos donde me encontraba desorientado y desilusionado. Siempre con una gran sonrisa me brindaba un saludo, una charla amena, un consejo y una luz de esperanza.

De esa misma forma especial agradezco a Edgar Jiménez, porque no sólo me aceptó como su estudiante aún cuando yo no sabía que es lo que quería (aún no lo sé) sino que aceptó todos los problemas que venían adjuntos. Él me ha mostrado todo apoyo durante este último año en un trabajo donde ambos sufrimos, yo como tesista y él como director.

En ellos encontré que la diferencia de edades no son un limitante para llamarlos amigos.

No menos importante, quisiera agradecer a los tutores que he tenido a lo largo de la licenciatura, empezando por Luz María, Pedro Salas, Miguel Ocampo, Beatriz Millán, Carmen Peza, Blanca Millán, y Ravioli, puesto que a lo largo de estos 6 años y en diferentes tiempos en ellos no solo he encontrado genios académicos sino grandes personas siempre dispuestos a apoyar y orientar.

También agradezco a todas las personas que a lo largo de este camino los considero mis amigos, nombrarlos me llevaría otra tesis. Pero en síntesis me gustaría nombrar a: Ángel Tinoco, Pablo Gómez, Víctor Maya, Gabriel Clausen, German Cortés, Eduardo Herrera, Ángel Chávez, José

CARACTERIZACIÓN QUÍMICO-ESTRUCTURAL Y ELÉCTRICA DE PAPELES BASADOS
EN MATERIALES GRAFÉNICOS

Granados, Jordán Parra. Iván de Santiago, Luis Carbajo, Jesús Ramírez, Alejandro Fierro, Rodrigo Villanueva, Enrique Jiménez y Ana Tapia. Sin ellos mi vida no estaría en balance.

Finalmente, y no menos importante quisiera agradecer a todos los compañeros de laboratorio, gracias por hacer el trabajo diario más ameno y enriquecedor.

¡Muchas gracias por todo y esto sólo es el inicio!

AGRADECIMIENTOS TÉCNICOS

Este trabajo recibió financiamiento del programa PAPIIT, DGAPA, UNAM, a través del proyecto IT203518.

Se agradece por el apoyo técnico para la realización de este trabajo de tesis a los siguientes:

- Al laboratorio de Catálisis y de Nanobiótica del CFATA-UNAM por el uso de las instalaciones, equipos, material y reactivos utilizados durante la fase de experimentación, así como los responsables de dichos espacios por su apoyo técnico durante este proyecto.
- Al laboratorio de Radiometría del CFATA-UNAM por el uso de equipo para realizar las pruebas de ultrasonido.
- Al Instituto Tecnológico de Querétaro por el uso de instalaciones y equipo para realizar las pruebas de ultrasonido.
- A la Dra. Genoveva Hernández Padrón por su apoyo en la realización de las espectroscopías Raman y FT-IR.
- Al Cinvestav Querétaro, específicamente a la Auxiliar de Investigación, la M.C. Luz Ma. Reyna Avilés Arellano por su apoyo en las técnicas de DLS, potencial zeta y ángulo de contacto.
- Al Centro de Geociencias, particularmente al Dr. Arturo Gómez Tuena y Manuel Albarrán Murillo por la ayuda en la molienda del grafito y a la Dra. Marina Vega por su apoyo en la realización de análisis mediante SEM.
- A la Universidad de Guanajuato, especialmente a la Catedrática por parte del Conacyt, la Dra. María del Rosario Galindo González por su apoyo en la realización de las pruebas de voltamperometría cíclica.
- Al de Instrumentación del CFATA-UNAM y especialmente al Dr. Domingo Rangel Miranda por su apoyo técnico durante las mediciones eléctricas y dieléctricas.

ÍNDICE

DEDICATORIA.....	1
AGRADECIMIENTOS PERSONALES	1
AGRADECIMIENTOS TÉCNICOS	3
INTRODUCCIÓN	10
CAPÍTULO I.....	12
1. MARCO TEÓRICO	12
1.1. Generalidades	12
1.2. Clasificación del grafeno.....	14
1.3. Importancia del grafeno a nivel global.....	15
1.4. Limitantes y una alternativa prometedora.....	16
1.5. Óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido.....	17
1.6. Caracterizaciones de materiales basados en grafeno.....	19
1.6.1. Evaluación de la estabilidad de la exfoliación	20
1.6.2. Caracterización por dispersión de luz dinámica y potencial zeta.....	20
1.6.3. Caracterización por espectroscopía Raman.....	20
1.6.4. Caracterización por espectroscopía de infrarrojo (FT-IR)	21
1.6.5. Caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM)	22
1.6.6. Caracterización por ángulo de contacto	22
1.6.7. Caracterización por voltamperometría cíclica.....	23
1.6.8. Caracterización por pruebas eléctricas y dieléctricas.....	23
1.7. Aplicaciones del óxido de grafeno	23
1.8. Papeles autosostenibles de GO.....	26
CAPÍTULO II	27
2. Justificación del trabajo.....	27
2.1. Antecedentes	27
2.2. Hipótesis.....	29
2.3. Objetivos	29
2.3.1. General	29
2.3.2. Particulares	29
CAPÍTULO III.....	31
3. Metodología	31
3.1. Materiales y Equipos	31
3.2. Metodología General.....	33
3.3. Elaboración de papeles de GO y rGO	35
3.3.1. Oxidación del grafito.....	35
3.3.2. Exfoliación del óxido de grafeno	37
3.3.3. Centrifugación de las dispersiones coloidales de GO	40

CARACTERIZACIÓN QUÍMICO-ESTRUCTURAL Y ELÉCTRICA DE PAPELES BASADOS
EN MATERIALES GRAFÉNICOS

3.3.4. Elaboración de papel de óxido de grafeno	41
3.3.5. Elaboración de papel de óxido de grafeno reducido	43
3.3.6. Evaluación de la estabilidad de la exfoliación	44
3.4. Metilación de papel de óxido de grafeno	44
3.5. Cuantificación de -NH ₂	45

CAPÍTULO IV**46**

4.1. Esquema general de experimentación	46
4.2. Caracterización de la dispersión coloidal de GO	47
4.2.1. Evaluación de la estabilidad de la exfoliación	47
4.2.2. Dispersión de luz dinámica y potencial zeta	48
4.3. Caracterización de papeles de GO y rGO	53
4.3.1. Concentración de las dispersiones a partir de los pesos de los pGO.....	55
4.3.2. Espectroscopía Raman	57
4.3.3. Espectroscopía FT-IR.....	62
4.3.4. Microscopía electrónica de barrido	67
4.3.5. Ángulo de contacto.....	70
4.3.6. Cuantificación de grupos -NH ₂	72
4.3.7. Voltamperometría cíclica	73
4.3.8. Pruebas eléctricas y dieléctricas.....	74

CAPÍTULO V.....**82**

5. Conclusiones	82
5.1. Conclusión general.....	82
5.2. Conclusiones particulares.....	82
5.3. Trabajo a futuro	83

REFERENCIAS.....**85**

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. (a) Diagrama del estado basal del orbital atómico del carbono; (b) orbitales híbridos tipo sp^3 , y (c) orbital híbrido tipo sp^2	13
Figura 2. Grafeno (2D), madre de todas las estructuras tipo sp^2	13
Figura 3. Modelos del óxido de grafeno propuestos por diferentes grupos de investigación alrededor del mundo. Modelos adaptados de la Ref. [20] con permiso de The Royal Society of Chemistry.....	18
Figura 4. Campos aplicación de los materiales grafénicos con base a sus propiedades físico-químicas.	24
Figura 5. Esquema de las etapas para la elaboración de papeles de óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido, así como las diversas variables empleadas.	34
Figura 6. Esquema de la caracterización de material grafénico: dispersiones coloidales de GO, y papeles de GO/rGO.....	35
Figura 7. Sistema para la exfoliación de óxido de grafito empleando una pistola de sonicado. ..	37
Figura 8. Esquema de sonicado en baño de ultrasonido AS10200B. a) 5 viales unidos en el centro del tanque; b) 5 viales distribuidos en las fuentes de onda.	38
Figura 9. Dispersiones acuosas de GO después de tres días de reposo. Los cinco viales fueron fijados a una posición determinada y sonicado por tres horas al mismo tiempo como se muestra en la Figura 9b.....	39
Figura 10 a) Sistema de exfoliación empleado para mantener el vial fijo; b) dispersión acuosa de GO después de una semana; c) dispersión de diferentes GO's empleando H_2O_2 al 30% después de una semana.	40
Figura 11. Esquema del proceso de centrifugación para la obtención de una dispersión estable de GO.....	40
Figura 12. Dispersiones obtenidas a partir de los cuatro óxidos de grafito. En donde, 1O2E y 1O3E, provienen de la exfoliación del material precipitado anterior, 1O1E y 1O2E respectivamente.....	41
Figura 13. a) Esquema del sistema de filtrado para la elaboración de papeles de GO; b) Esquema del apilamiento de las láminas de GO al filtrarse, donde existe una distribución de tamaños, un acomodo aleatorio y moléculas de agua dentro de la estructura.....	42
Figura 14. Remoción del pGO sobre la membrana. a) pGO/membrana anódica al finalizar la filtración (vista superior); pGO/membrana anódica (vista inferior), b) antes del proceso de filtrado a contraflujo, en donde la parte oscura en la zona inferior izquierda muestra regiones adheridas electrostáticamente, y c) después del proceso de filtración a contraflujo, sin zonas de adherencia; d) pGO removido de la membrana anódica.	43
Figura 15. Esquema del protocolo estandarizado para la elaboración y caracterización de papeles de óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido.....	46
Figura 16. Pruebas de estabilidad de exfoliación de GO en agua destilada y de peróxido de hidrógeno al 30% durante 5, 15 y 60 minutos, posteriormente se realizó una agitación y se dejó en reposo por 15 minutos, 24 y 168 horas.	47
Figura 17. Sobrenadante recolectado del proceso de centrifugación de la dispersión de GO después de un mes de almacenamiento.....	48
Figura 18. Distribución de tamaño de láminas de GO de la serie 1OnE; a) tamaño vs. intensidad b) tamaño vs. número.	50

Figura 19. Distribución de tamaño de láminas de la serie mO1E; a) tamaño vs. intensidad, b) tamaño vs. número.	50
Figura 20. Índice de polidispersidad de los diferentes lotes de GO producidos.	51
Figura 21. Potencial Z de las dispersiones de óxido de grafeno.	52
Figura 22. Resultados de la filtración de las dispersiones de GO sin proceso de centrifugación. a) y b) material grafénico enrollado; c) membrana de GO con una superficie heterogénea, en donde la parte más oscura presenta una forma granular; d) papel de GO fuertemente adherido a la membrana anódica; e) papel de GO con irregularidades en la superficie.	54
Figura 23. Resultados de la filtración de los sobrenadantes de GO. a) membrana de nitrocelulosa deformada durante el proceso de filtración; b) pGO con una superficie homogénea, c) pGO con una superficie heterogénea debido al relieve de la membrana anódica; pGO y prGO a contra luz, donde se observa d) una heterogeneidad en la densidad de la membrana, e) una densidad homogénea y menor transparencia óptica; f) pGO reducido con hidracina el cual presenta un lustre metálico en la superficie y una forma curveada.	55
Figura 24. Concentración de las dispersiones del lote 1OnE y mO1E.	56
Figura 25. Espectro Raman de la serie sin centrifugar correspondiente a los papeles: pGO, pGO-NaCl, pGO-CH ₃ y prGO-LAA.	58
Figura 26. a) Espectro Raman del lote 1 correspondiente a pGO-1, prGO-LAA-1 y prGO-H-1, b) espectro Raman del lote 2 correspondiente a pGO-2, prGO-LAA-2 y prGO-H-2.	61
Figura 27. Promedio y error estándar de la posición de las bandas a) D y b) G, de los papeles de GO y GO reducido (rGO) con ácido L-ascórbico (L-AA) e hidracina (H).	62
Figura 28. Promedio y error estándar del índice de intensidades (A_D/A_G) de los papeles provenientes del segundo lote.	62
Figura 29. Espectro FT-IR de papeles de materiales grafénicos provenientes del lote sin centrifugar.	63
Figura 30. Espectro FT-IR del lote 1 correspondiente a pGO-1, prGO-LAA-1 y prGO-H-1, b) lote 2 correspondiente a pGO-2, prGO-LAA-2 y prGO-H-2.	66
Figura 31. Micrografías SEM del papel de GO. Imágenes de la superficie, a) 1,000×, b) 2,500× y c) 10,000×. Imágenes del corte transversal d) 2,500×, e) 5,000× y f) 10,000×.	67
Figura 32. Micrografías SEM del papel de GO reducido con ácido L-ascórbico. Imágenes de la superficie, a) 1,000×, b) 2,500× y c) 10,000×. Imágenes del corte transversal d) 2,500×, e) 5,000× y f) 10,000×.	68
Figura 33. Micrografías SEM del papel de GO reducido con hidracina. Imágenes de la superficie, a) 1,000×, b) 2,500× y c) 10,000×. Imágenes del corte transversal d) 2,500×, e) 5,000× y f) 10,000×.	69
Figura 34. Valor promedio y desviación estándar del grosor de los papeles de GO y rGO.	69
Figura 35. Ángulo de contacto de los papeles de materiales grafénicos a)-b) pGO, c)-d) prGO-LAA y e)-f) prGO-H.	70
Figura 36. Promedio y error estándar del ángulo de contacto de los papeles pGO, prGO-LAA y prGO-H.	71
Figura 37. Trabajo de adhesión calculado a partir del ángulo de contacto para los diferentes tipos de papeles de material grafénico.	72
Figura 38. Voltamperometría cíclica de las muestras a) pGO-1, b) pGO-2, c) prGO-LAA-1, d) prGO-LAA-2, e) prGO-H-1 y f) prGO-H-2. El círculo verde señala donde ocurrió el desprendimiento de los papeles sobre el ITO/PET.	74
Figura 39. Valores calculados para la a) resistencia, b) reactancia de los papeles grafénicos.	76

Figura 40. Valores calculados para la constante dieléctrica de los papeles grafénicos.	77
Figura 41. Conductancia y regresión lineal de los valores obtenidos de las muestras: a) pGO-1, b) pGO-2, c) prGO-LAA-1, d) prGO-LAA-2, e) prGO-H-1 y f) prGO-H-2.	78
Figura 42. Resistencia calcula de los papeles grafénicos a partir de la regresión lineal.....	79
Figura 43. Esquema de la re-estructuración de la red grafénica a medida que se va reduciendo el óxido de grafeno; a) dominios sp^2 aislados, b) formación de enlaces conjugados y c) formación de enlaces conjugados y pequeños dominios sp^2 . Esquemas adaptados de la Ref. [54] con permiso de Wiley Materials.....	81
Figura 44. a) Esquema del sistema de medición eléctrica empleado para los papeles grafénicos; esquemas de la corriente eléctrica a través de los papeles b) oxidados y c) reducidos químicamente; d) propuesta para la medición de la corriente eléctrica de manera longitudinal.	81

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Resumen de las técnicas de detección de biosensores basados en GO. Tabla adaptada de [29] con permiso de Elsevier.	25
Tabla 2. Reactivos y materiales empleados	31
Tabla 3. Equipos empleados para la síntesis y caracterización de los materiales grafénicos con sus respectivas condiciones de operación.	32
Tabla 4. Modificación en las condiciones de oxidación de grafito.....	36
Tabla 5. Índices de intensidades en función del área. Papeles a partir de dispersiones sin centrifugación.	59
Tabla 6. Grupos funcionales presentes en pGO.....	64
<i>Tabla 7. Grupos funcionales presentes en pGO-1 y pGO-2.</i>	<i>65</i>
Tabla 8. Promedio y desviación estándar del módulo y ángulo de impedancia, capacitancia en paralelo, pérdida dieléctrica y factor de calidad de los papeles pGO, prGO-LAA y prGO-H.	75
Tabla 9. Resistividad y conductividad calculada a partir de la resistencia de los papeles grafénicos.....	80

INTRODUCCIÓN

El avance científico y tecnológico del siglo XX y XXI ha permitido al hombre conocer más sobre la naturaleza del tiempo, espacio y materia. En este último campo del conocimiento, diversos avances han sido importantes para el desarrollo de la ciencia e ingeniería de los materiales. Uno de estos grandes avances fue el aislamiento del grafeno en el 2004 [1, 2].

El grafeno es un material de la familia del carbono, así como lo es el grafito, el diamante, el fullereno y los nanotubos de carbono. La diferencia reside en que el grafeno es un material bi-dimensional (2D), es decir, es una mono-capa de átomos de carbono. Dichos átomos generan una red cristalina cuya estructura pertenece a un ordenamiento hexagonal tipo panal de abeja. El grafeno se considera la madre de todas las estructuras de carbono de tipo sp^2 debido a que a partir de él se pueden formar las estructuras anteriormente mencionadas [3].

Desde el descubrimiento del grafeno las investigaciones en relación a este material se enfocan desde el punto de vista científico y tecnológico. En el primer caso se busca entender la naturaleza química y física del grafeno a través del estudio de propiedades como la *cristalinidad*, *estabilidad termodinámica*, *propiedades térmicas*, *electromagnéticas*, *mecánicas*, *cuánticas*, entre otras. Por otra parte, en el sentido tecnológico se busca la creación de una nueva generación de tecnologías, principalmente con enfoques hacia los campos de la electrónica, robótica, recubrimientos, textiles, semiconductores, nanomáquinas, sensores, entre otros [4, 5].

Actualmente uno de los campos que ha estado creciendo rápidamente y depende cada vez más del uso de nuevos materiales es el área de la detección de variables físicas y químicas, denominada sensado. Debido a las propiedades únicas de los materiales grafénicos, como su elevada conductividad y facilidad para su modificación química superficial, dicho material tiene un alto potencial para el desarrollo de sensores con mayor capacidad de detección y mayor selectividad [4, 5].

Un área de oportunidad para el grafeno y los materiales basados en grafeno se da en el campo de sensores y reconocimiento de biomoléculas, como lo son proteínas, lípidos, ácidos nucleicos, entre otros. De igual forma, la detección de microorganismos como bacterias y virus es posible empleando materiales basados en grafeno [4-8]. Por lo tanto, la búsqueda y el desarrollo de

materiales y sistemas estructurados derivados de grafeno para la detección de biomoléculas y microorganismos representa un campo de interés para la innovación tecnológica.

Un derivado de la familia de los materiales grafénicos que se ha reportado para uso potencial como plataformas de sensado y biosensado son los papeles autosostenibles de óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido. Estos papeles no sólo presentan propiedades biológicas favorables, buena conductividad eléctrica o resistencia mecánica, sino que son papeles relativamente fáciles de elaborar, tienen una buena estabilidad y tiempo de vida útil. Por lo anterior, dichos materiales son potencialmente útiles para su aplicación práctica.

En el presente trabajo, primero se describirá de una forma breve y concisa el contexto del grafeno y los materiales grafénicos, el panorama a nivel mundial, las ventajas y desventajas, así como los materiales derivados, sus propiedades y finalmente los esfuerzos enfocados hacia algunas aplicaciones potenciales de estos materiales.

Posteriormente, en el segundo capítulo se hablará de la justificación del proyecto, los antecedentes, así como la hipótesis, los objetivos particulares y generales de esta tesis de licenciatura.

Consecuentemente, en el tercer capítulo se describirá paso a paso la metodología que se siguió, desde la síntesis del óxido de grafito hasta la elaboración de los papeles autosostenibles de óxido de grafeno, pasando por el proceso de exfoliación en diferentes medios. Dentro del mismo capítulo también se hablará sobre las técnicas de caracterización que se emplearon para evaluar las propiedades físico-químico estructurales y eléctricas del material obtenido.

En el cuarto capítulo se presentarán los resultados y discusión tanto de la síntesis como de las técnicas de caracterización realizadas para evaluar los papeles de óxido de grafeno y su forma reducida.

Finalmente, en el último capítulo de este trabajo se darán las conclusiones de la investigación y de igual forma, se planteará el trabajo futuro y recomendaciones para personas interesadas en el campo.

Por último, es importante señalar que este trabajo representa un aporte fundamental dentro de un proyecto de mayor plazo cuya finalidad radica en la evaluación de papeles basados en materiales grafénicos como potenciales plataformas para diagnóstico de enfermedades.

CAPÍTULO I

1. Marco teórico

El **grafeno** (GE) técnicamente es una monocapa de átomos de carbón, la cual se encuentra ordenada en una red bidimensional (2D). Este material ha sido y está siendo ampliamente investigado y su campo de estudio ha ido creciendo exponencialmente desde su síntesis en el 2004 para diferentes fines en la ciencia y tecnología [1, 2] .

Sin embargo, para comprender por qué es un material revolucionario (novedoso) se deben de entender sus propiedades químicas y físicas. En este capítulo se introducirá de manera concisa la estructura atómica del material, la clasificación del grafeno, diferentes rutas de síntesis, las propiedades físicas y químicas y finalmente se mencionarán algunas de las aplicaciones potenciales haciendo enfoque en el área de sensado de biomoléculas y la elaboración de papeles autosostenibles de materiales grafénicos.

1.1.Generalidades

El grafeno es un material que conforma parte de la familia de las estructuras de carbono (C) así como lo es el grafito, el diamante, el fullereno, los nanotubos de carbono, entre otras. La razón por la cual el carbono puede formar diferentes estructuras alotrópicas se debe a su configuración electrónica. El carbono tiene un número atómico de 6, dichos electrones ocupan los orbitales atómicos $1s^2$, $2s^2$, $2p^1_x$ y $2p^1_y$. Por otra parte, cuando un átomo de carbono forma enlace con otros átomos de carbono ocurre un fenómeno conocido como *hibridación de orbitales*¹ [9].

En el carbono existen diferentes tipos de hibridaciones. Antes del proceso de hibridación sucede la promoción de un electrón del orbital 2s al orbital vacío 2p_z. Una vez que la promoción se haya efectuado se generan principalmente dos tipos de hibridaciones. La primera es una conformación tipo sp³, donde los orbitales involucrados son los 2s, 2p_x, 2p_y y 2p_z, la cual es característica de la estructura del diamante; o bien, puede que únicamente los orbitales p_x y p_y tomen parte de la hibridación con el orbital 2s, formando una configuración sp², en donde los orbitales híbridos

¹ Hibridación de orbitales: referente a la interacción intra-atómica de los orbitales atómicos (s, p, d y f), las cuales forman nuevos orbitales denominados híbridos.

participarán en la formación de enlaces covalentes tipo σ y mientras que el orbital p_z formará enlaces tipo π debido a la formación de una nube electrónica. Véase *Figura 1*.

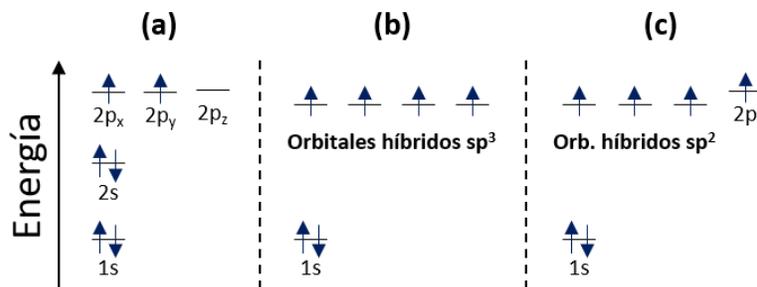


Figura 1. (a) Diagrama del estado basal del orbital atómico del carbono; (b) orbitales híbridos tipo sp^3 , y (c) orbitales híbridos tipo sp^2 .

Esta última conformación, tipo sp^2 , genera una red hexagonal de tipo panal de abeja, y el conjunto de muchas capas de este tipo constituye la estructura más común del carbón, la cual es el grafito. Ahora, si se tomara una capa de dicha estructura, es decir, una red bidimensional (2D), se obtiene una capa de grafeno. La importancia en esta monocapa reside en que es la unidad básica para generar diferentes materiales grafíticos. Por ejemplo, si el material se envuelve producirá fullerenos de dimensión 0 (0D), en cambio, si el material se enrolla en sí mismo, se obtendrán nanotubos de carbono (1D) y finalmente si las capas son apiladas una sobre la otra, se generará la estructura conocida como grafito (3D). Por lo anterior, el grafeno es considerado la madre de todas las estructuras de carbono tipo sp^2 [9]. Véase *Figura 2*.

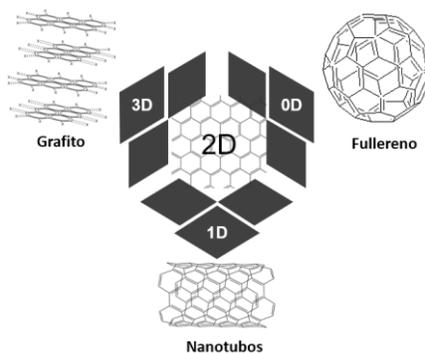


Figura 2. Grafeno (2D), madre de todas las estructuras tipo sp^2 .

Las anteriores estructuras mencionadas resultan ser las unidades más comunes y dentro de ellas puede haber diferentes clasificaciones estructurales, sin embargo, para el presente trabajo únicamente es de interés discriminar los diversos tipos de grafeno existentes, así como las rutas de síntesis.

Existe una gran cantidad de rutas químicas y físicas para la síntesis de grafeno, sin embargo, las de mayor importancia son los métodos de exfoliación micromecánica, deposición química de vapor (CVD, del inglés *Chemical Vapor Deposition*), exfoliación química y ruta oxidativa del grafeno. Sin embargo, las técnicas de exfoliación micromecánica y CVD tienen como limitante la cantidad de producción y la necesidad de un sustrato, mientras que las rutas químicas y de oxidación son escalables y se obtiene grafeno disperso en medio acuoso o líquido [10]. Esta última, la vía oxidativa cuenta con la ventaja de no requerir solventes y es la ruta más empleada para la producción a gran escala de materiales grafénicos.

1.2. Clasificación del grafeno

De acuerdo con la literatura, este material se puede clasificar de diferentes formas, a continuación, se presentan las clasificaciones más comunes junto con una breve definición.

Grafeno (GE): es una única capa de átomos de carbón con un arreglo tipo “panal de abeja”; esta monocapa se puede encontrar libremente suspendida o adherida a un sustrato. El grafeno de monocapa se considera la forma más pura de este material.

Las propiedades más sobresalientes como el módulo de Young de 1.0 TPa, transparencia óptica del 97.7%, área superficial de 2630 m² por gramo y su capacidad para la movilidad de electrones (200,000 cm² Vs⁻¹) únicamente se presenta en el grafeno prístino [5-7, 11].

Grafeno de pocas capas: es aquel material que se encuentra conformado con un límite de 2 a 10 capas de grafeno. El grafeno de pocas capas o grafeno de multicapas se puede encontrar de forma libre o adherido a un sustrato.

Óxido de grafeno (GO): es una monocapa de grafeno que se encuentra químicamente modificada mediante técnicas de oxidación. Esta monocapa contiene un alto contenido de oxígeno, con una relación atómica carbono - oxígeno alrededor de 2-3.

Óxido de grafeno reducido (rGO): es el óxido de grafeno al cual se le ha reducido la cantidad de oxígenos presentes mediante un proceso químico, térmico, foto-químico, foto-termal, por uso de microondas o por métodos microbianos. También conocido como grafeno químicamente convertido.

1.3.Importancia del grafeno a nivel global

Desde la primera publicación por Novoselov y col. en el 2004 [2] hasta la actualidad, se ha visto que el grafeno y sus materiales derivados tienen un potencial para la resolución de problemas en diferentes áreas, pues como se ha mencionado anteriormente, los materiales grafénicos pueden ser modificados o empleados en diferentes configuraciones para obtener propiedades tanto físicas como químicas deseadas. Tanto es el interés de estos materiales que en año 2016 se publicaron más de 11,326 artículos científicos y en el 2013 ya existían 8,416 patentes, en donde los países punta son EUA, China y Japón [12].

Debido a lo anterior, el sector público como lo es la Comisión Europea, así como los gobiernos de Reino Unido, Corea del Sur, EUA, China, Japón, entre otros; y el sector privado como IBM, Nokia, Samsung o Apple han invertido en la investigación, publicación y aplicaciones de tecnologías a base de grafeno. Asimismo, en los pasados 8 años nuevas empresas (44 en el 2014) que se dedican únicamente a materiales basados en grafeno han surgido y el pronóstico del mercado de materiales grafénicos para el año del 2013 se estimó en 12 millones de dólares (USD). Para el 2018 se espera que el mercado alcance un valor de 195 millones de dólares y para el 2023 un crecimiento a 1.3 mil millones de dólares. Actualmente las proyecciones de mercado en un plazo de 3 a 8 años para los materiales grafénicos presentan un incremento en la demanda del material crudo y por consiguiente el incremento en su producción, lo cual deriva a un decremento en los costos. También es importante señalar que el incremento a lo largo de los últimos años en las patentes de grafeno y materiales basados en grafeno han mostrado tener un mayor incremento en comparación al número de patentes de otros materiales competitivos como lo es el silicio, las fibras de carbono y los nanotubos de carbono. Además, para el año 2019 se estima que la producción de materiales grafénicos será de 1,200 toneladas [12-14].

1.4.Limitantes y una alternativa prometedora

Desafortunadamente, la elaboración de grafeno y grafeno de pocas capas resulta complicada y a veces es relativamente costosa a nivel laboratorio debido a la instrumentación y la capacitación necesaria para la síntesis del material. De la misma manera, su escalamiento a nivel industrial y finalmente su comercialización resulta más compleja por diversos parámetros críticos como el control de calidad, volumen de producción, almacenamiento y transporte, resistencia de las tecnologías actuales y el costo de producción.

Dentro de los puntos anteriormente mencionados un factor que resulta limitante, es la capacidad del grafeno de dispersarse en soluciones acuosas o medios polares lo que lo hace un material poco práctico para su uso en diferentes aplicaciones tanto a nivel laboratorio como a nivel industrial. La razón de su baja capacidad de dispersión se debe a que el grafeno es altamente hidrofóbico por su falta de grupos polares presentando únicamente interacciones de tipo Van der Waals como resultado de las nubes electrónicas tipo “ π ” lo que provoca que las láminas se agreguen fuertemente ($\sim 70\text{--}80 \text{ mJ/m}^2$), para generar una disolución se necesita agregar agentes químicos como surfactantes, polímeros, moléculas pequeñas o solventes que logren vencer esa fuerza de unión para lograr una dispersión óptima, sin embargo, esto crea el problema de tener un compuesto extra, el cual puede presentar problemas de alta toxicidad, difícil remoción, cambio en las propiedades físicas y químicas, entre otros [12-15].

Sin embargo, hay otras alternativas que tienen el mismo o mayor potencial que el grafeno y que además se encuentran dentro de la misma familia y es el óxido de grafeno y las nanoplacas (nanoplatelets) de grafeno (GNP). Ambos materiales pueden ser manipulados en soluciones acuosas lo cual amplía su uso en diferentes aplicaciones. Por otra parte, de acuerdo a estimaciones de mercado generadas por Graphenea², el tamaño del mercado del GO y GNP es 4 veces mayor que el generado por los films de grafeno³ [12-15].

² Graphenea: compañía líder a nivel mundial en la generación de materiales grafénicos para su venta.

³ Films de grafeno: son películas delgadas las cuales se encuentran adheridas en un sustrato en donde generalmente se emplean obleas de Si, SiO₂ o Cu, los cuales predominan en el mercado.

1.5. Óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido

El **óxido de grafeno** (GO) es un derivado del grafeno el cual a diferencia de este último posee una combinación de hibridaciones tipo sp^2 y sp^3 debido a los enlaces covalentes (C-O) referentes a los grupos hidroxilo, epoxi, carboxilo, carbonilo, lactonas, fenoles y quinonas. Estos grupos oxidativos generan deformaciones y distorsiones en la red.

La relación atómica de C-O tiene un rango de 2.0 a 2.9, lo que puede producir un espaciamiento interlaminar de 0.6 a 1.1 nm respectivamente, a diferencia del grafeno que va de 0.142 a 0.335 nm. Esta distancia entre capa y capa de GO y la estructura química va a depender del agente oxidante y el ácido que se emplea para la reacción de oxidación del grafito y, por ende, no se tiene un modelo estructural definido [9, 10, 16]. Véase *Figura 3*.

Otra alteración que generan los grupos oxigenados se refleja en la hidrofilia del material. Dicha hidrofilia es originada por las interacciones aportadas, provocando así dispersiones en soluciones acuosas y en otros solventes polares [9, 17]. La capacidad del GO para ser procesado y su estabilidad a largo plazo en dispersiones acuosas permite la generación de papeles autosostenibles. Otras ventajas de poder procesar el óxido de grafeno en dispersión son las siguientes: mejora la capacidad y eficiencia de producir GO a una mayor escala, la manejabilidad del material, uso de solventes amigables con el medio ambiente, la capacidad de generar recubrimientos y composites. De igual forma favorece en la transportación y almacenamiento para su distribución debido a que muchos fabricantes de nanomateriales prohíben polvos por cuestiones de seguridad e higiene [12, 16, 18, 19].

El método para la obtención de óxido de grafeno se conoce como la ruta oxidativa y es un proceso ampliamente usado debido a su bajo costo y alta eficiencia de reacción.

El proceso se basa en la oxidación del grafito mediante la técnica oxidativa de Hummers, no obstante, se puede realizar la oxidación mediante el método de Brodie o el método de Staudenmaier, sin embargo, estas últimas, se consideran técnicas inseguras por la posibilidad de una explosión durante la reacción por la alta concentración del clorato de potasio [10].

Durante la reacción de oxidación del grafito, la red estructurada tipo sp^2 es parcialmente interrumpida mediante la inserción de grupos oxigenados como hidroxilos (-OH), carboxilos (-

COOH), carbonilos (-C=O) y epóxidos (-COC-), lo cual provoca que el espacio interplanar se duplique o triplique.

Después de haber realizado la oxidación del grafito, se realiza una dispersión, generalmente acuosa, debido a la alta hidrofiliya provocada por la presencia de grupos oxigenados en la superficie del material. Con la dispersión preparada, se prosigue a la exfoliación del óxido de grafito para obtener las láminas de grafeno. La exfoliación se realiza empleando un baño de ultrasonido. Obteniendo así óxido de grafeno [10].

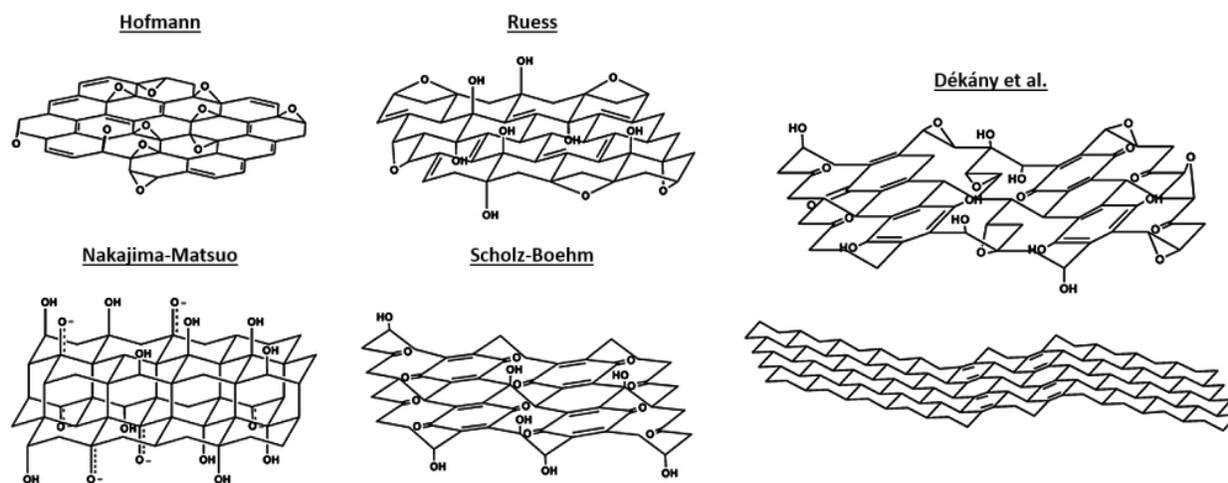


Figura 3. Modelos del óxido de grafeno propuestos por diferentes grupos de investigación alrededor del mundo. Modelos adaptados de la Ref. [20] con permiso de The Royal Society of Chemistry.

Aunado a lo anterior, el óxido de grafeno puede reducirse químicamente, generando así **óxido de grafeno reducido**, el cual presenta diferentes propiedades debido a la pérdida de los grupos oxidativos. La reducción puede llevarse a cabo por diversos métodos como la exposición a radiación electromagnética, tratamientos térmicos o bien mediante una reducción química, en la cual se emplea generalmente hidracina, un reactivo tóxico y altamente inflamable. Es importante señalar que la reducción del material siempre será parcial⁴, es decir, nunca se podrá obtener grafeno puro a partir de GO, debido a la formación de enlaces altamente estables, usualmente carbonilos o grupo éter [9, 10, 16, 20].

Más a detalle, la reducción química de las láminas de GO genera defectos en la red cristalina provocando vacancias debido a la pérdida de carbono al generar moléculas de CO y CO₂ durante

⁴ Debido a la reducción parcial se denomina óxido de grafeno reducido o rGO por sus siglas en inglés.

el proceso de la reacción redox. Sin embargo, la restauración estructural de la red graffítica mejora la conductividad eléctrica del rGO, es decir, existe un mayor movimiento de electrones al ser reducido, debido a que incrementa la cantidad de carbonos tipo sp^2 y generando a su vez mas electrones deslocalizados provenientes del orbital $2p_z$ [9, 10, 16].

También es importante señalar que la pérdida de las cargas aportadas por los grupos oxigenados generan la agregación de las láminas, debido a que se vuelve más inestable por la falta de fuerzas de repulsión interlaminar provocando la precipitación del material y, por ende, un material más hidrofóbico [9, 21], esto limita por ejemplo su capacidad para formar papeles autosostenibles sin requerir del empleo surfactantes o modificadores de pH.

En ciertas aplicaciones, como en el área de la nanobiotecnología, estas imperfecciones hacen que el óxido de grafeno y el óxido de grafeno reducido sean de mayor interés que el grafeno prístino, puesto que la estructura química puede ser sintetizada o modificada según las necesidades. Por esta misma razón, el GO y rGO son capaces de combinarse en forma de sustrato, aditivo, matriz u otras formas en sistemas orgánicos como en biomateriales poliméricos y cerámicos, biomoléculas como proteínas y azúcares, y en sistemas inorgánicos como catalizadores, polímeros de especialidad⁵, compositos para semiconductores, entre otros [4, 5, 16, 22, 23].

1.6. Caracterizaciones de materiales basados en grafeno.

A pesar de los esfuerzos de los múltiples equipos de trabajo alrededor del mundo, no es posible generalizar las propiedades de los materiales grafénicos, puesto que como se ha mencionado anteriormente, las características de los materiales dependen totalmente de la ruta de síntesis, es decir, de los precursores, el sistema empleado, cantidad de defectos e impurezas en el material, etcétera.

Para el óxido de grafeno, óxido de grafeno reducido y materiales derivados se han reportado una gran cantidad de caracterizaciones para conocer: el tamaño, forma y número de capas, la relación relativa entre dominios tipo sp^2 y sp^3 , así como la distribución de tamaño de partícula, la estructura atómica y molecular, calidad estructural, cristalinidad, propiedades mecánicas, térmicas, electromagnéticas, ópticas, morfología, estabilidad en diferentes solventes, entre otras.

⁵ Son aquellos materiales poliméricos con un alto valor agregado debido a que poseen propiedades muy específicas.

Las siguientes son algunas de las técnicas pertinentes para el presente trabajo de investigación.

1.6.1. Evaluación de la estabilidad de la exfoliación

Una de las primeras técnicas que se debe de emplear para la síntesis de GO es la inspección visual del material dentro de la dispersión después del baño de ultrasonido. Esta técnica cualitativa sirve para observar si se tienen láminas de grafeno exfoliadas o si la exfoliación no ocurrió de manera eficiente. [24].

Esta técnica consiste en la observación del comportamiento de la dispersión de óxido de grafeno. En donde se evalúa la presencia de precipitados después de diferentes intervalos de tiempo y posteriormente se realiza una agitación mecánica y se vuelve a observar la formación de material grafénico precipitado [24].

1.6.2. Caracterización por dispersión de luz dinámica y potencial zeta

La prueba de dispersión de luz dinámica o DLS por sus siglas en inglés (Dynamic Light Scattering), es una técnica cuantitativa no destructiva, la cual se realiza para hacer medición de la distribución de tamaño a partir del radio hidrodinámico de una dispersión coloidal.

Ésta es una de las técnicas ampliamente utilizadas por su alta sensibilidad para detectar partículas subvisibles que van del orden de 1 nm a 4 μ m. Aunque esta técnica está basada en la medición de partículas esféricas se ha empleado para el análisis de dispersiones de materiales de carbono como lo son los nanotubos de carbono, grafeno, óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido [14, 25].

Así mismo, comúnmente se realiza la medición del potencial zeta junto a esta técnica. El potencial zeta presenta la carga de la doble capa eléctrica de las láminas en medio acuoso, con un rango típico de medición de ± 100 mV. La toma de esta medida es importante pues indica el estado de la superficie y además de acuerdo a la norma ASTM D 4187-82 puede predecirse la estabilidad de una dispersión coloidal, puesto que indica los intervalos de potencial eléctrico para muestras con poca, moderada y alta estabilidad [14].

1.6.3. Caracterización por espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica cualitativa no destructiva ideal para el estudio de alótropos de carbono. Esta espectroscopía resulta útil para conocer las propiedades químicas y estructurales

de materiales grafénicos ya que permite entender el grado de desorden o defectos presentes en la red cristalina de las láminas, ya que caracteriza los modos vibracionales correspondientes a las hibridaciones sp^2 del carbono tipo C=C, las sp^3 correspondientes generalmente a las uniones tipo C-O y también se pueden determinar contaminaciones o dopajes como los grupos nitrogenados, ya que distorsionan la red provocando cambios en las vibraciones, lo que resulta en corrimientos de las bandas espectrales. Los modos vibracionales principales en los materiales grafénicos son los tipos G y D [24].

El modo G corresponde a las vibraciones de estiramiento de todos los pares de átomos con hibridación sp^2 que se encuentran tanto en los grupos funcionales injertados, así como en los anillos aromáticos de la red. Este modo generalmente reside alrededor de los 1580 cm^{-1} en el grafeno y presenta un corrimiento hacia el azul en el GO y rGO [24].

El modo vibracional D, corresponde a transiciones prohibidas⁶ que se dan gracias a la presencia del desorden, defectos y distorsiones en los anillos aromáticos. Este modo aparece alrededor de 1350 cm^{-1} . El modo D suele tener mayor intensidad que el modo G [16, 24].

Finalmente, cabe señalar que los modos vibracionales pueden cambiar su posición, e intensidad relativa dependiendo del número de capas de grafeno, por distorsiones en la red cristalina y el empleo de diferentes longitudes de onda para la excitación del material. De igual forma, mediante esta técnica se puede conocer la interacción de los materiales grafénicos con otros materiales como sustratos, matrices, entre otros [24].

1.6.4. Caracterización por espectroscopía de infrarrojo (FT-IR)

Al igual que la espectroscopía Raman, la espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier o FT-IR por sus siglas en inglés (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), es una técnica cualitativa no destructiva que se emplea de forma complementaria a Raman, ya que analiza otro tipo de modos vibracionales presentes en el grafeno, óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido.

La espectroscopía FT-IR resulta útil para determinar los tipos de grupos funcionales oxigenados presentes como son: O-H de los hidroxilos, C=O de las cetonas y cetonas cíclicas, H-O-H del agua

⁶ Transición prohibida: referente a las transiciones energéticas que normalmente no son permitidas, sin embargo, ocurren de forma espontánea.

presente fisisorbida, C=C de los grupos aromáticos, -OH de los alcoholes y carboxilos, -CH₂CO-O- de los esteres cíclicos, -COOH de los carboxilos, R-COO de los carbonilos, C-O de los lactonas, C-O-C de los éteres o epoxi, entre otros más.

1.6.5. Caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM)

La técnica de microscopía electrónica de barrido o SEM por sus siglas en inglés (Scanning Electron Microscopy) es una de las técnicas cualitativas más empleadas para la caracterización morfológica en el área de la ciencia e ingeniería de materiales, ya que se puede alcanzar altas magnificaciones y es un método relativamente sencillo de realizar.

La microscopía electrónica de barrido provee información topográfica de la superficie de las láminas de GE, GO y rGO. Con esta técnica se puede obtener el tamaño de partícula, es decir, el tamaño y morfología de las láminas, así como el grosor de un conjunto de láminas, densidad de láminas de grafeno, impurezas como puntos cuánticos, nanotubos, nanolistones, metales, entre otros [24].

1.6.6. Caracterización por ángulo de contacto

El análisis de ángulo de contacto, es una técnica cuantitativa que se emplea para conocer la adherencia o mojabilidad de una fase líquida sobre una fase sólida existente. El ángulo de contacto va a depender de las interacciones existentes entre las tensiones superficiales de las distintas fases presentes (interfase líquido-sólido e interfase líquido-vapor). La prueba de ángulo de contacto resulta importante para medir la hidrofobicidad de una superficie y usa como dato principal el ángulo interno de la fase líquida sobre la sólida. Cuando la medición se realiza con agua como solvente, si en la muestra se obtiene un ángulo de contacto mayor a 90° corresponde a una superficie hidrofóbica, en cambio, si es menor a este valor, indica que la superficie del material es mojable (hidrofílica). Ángulos mayores a 150° corresponden a superficies súper-hidrofóbicas, por otra parte, si el ángulo es menor a 5 grados se considera súper-hidrofílica [26].

Esta técnica analítica es de gran interés a nivel investigación e industrial, puesto que el estudio de la superficie da pauta a potenciales aplicaciones para lubricantes, recubrimientos, aerosoles, entre otros. Finalmente, para fines biotecnológicos, conocer la hidrofobicidad y la mojabilidad resulta importante para la adherencia de células y proliferación celular [26].

1.6.7. Caracterización por voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica o CV por sus siglas en inglés, es una de las técnicas mayormente empleadas en la electroquímica, debido a que provee información de los mecanismos de oxidación-reducción de los materiales. Esta técnica ayuda a determinar mecanismos y cinética de reacción, reacciones químicas acopladas, parámetros termodinámicos, aparición de especies intermedias y la cantidad de especies que se oxidan o reducen [27].

En esta técnica se aplica un barrido directo de voltaje y posteriormente un barrido inverso, teniendo una señal aplicada con forma triangular, este ciclo de excitación puede ser repetido las veces que se requiera. Esta técnica electroliza la muestra produciendo oxidaciones o reducciones controladas por la difusión de uno o varios analitos [24].

La voltamperometría cíclica puede ser utilizada de forma cualitativa, semi-cuantitativa y cuantitativa dependiendo del sistema a estudiar [24].

1.6.8. Caracterización por pruebas eléctricas y dieléctricas

La caracterización eléctrica y dieléctrica del material, es una prueba cuantitativa no destructiva, en la cual se hace circular una corriente eléctrica a la muestra a estudiar. La prueba puede ser empleando corriente directa (DC) o corriente alterna (AC); en esta prueba se pueden cambiar diferentes variables como la corriente eléctrica, la diferencia de potencial eléctrico, la frecuencia y amplitud de la señal.

Con esta técnica se determina la resistencia eléctrica (R), impedancia (Z), capacitancia (C), pérdida dieléctrica (D), corriente eléctrica (A), constante dieléctrica (ϵ_r), entre otros del material en cuestión.

Las pruebas dieléctricas generalmente se realizan usando corriente alterna, debido a la capacidad de polarizabilidad de los materiales para responder a campos eléctricos que cambian de dirección dependiendo de la frecuencia aplicada.

1.7. Aplicaciones del óxido de grafeno

Las áreas de mayor interés para la aplicación del óxido de grafeno tanto en el ámbito científico como en el industrial se pueden clasificar de acuerdo a sus propiedades. Por ejemplo, para las

propiedades ópticas se busca generar recubrimientos anti-reflejantes o superficies con índice de refracción ajustable. Por sus propiedades magnéticas se intenta generar nanopartículas para mejorar las imágenes de resonancia magnética nuclear. Debido a sus propiedades térmicas se busca aplicar en sustancias refrigerantes, en cambio, por sus características mecánicas se quiere emplear para recubrimientos anticorrosión y nuevos nanocompuestos. En el campo de la electrónica se desea implementar para la elaboración de componentes más pequeños y de mejor rendimiento. En el área de energía se está haciendo un esfuerzo para el desarrollo de una nueva generación de baterías, capacitores, celdas fotovoltaicas y catalizadores para procesos de combustión. Asimismo, se busca emplear GO para fines ambientales como lo es el tratamiento de agua, emisiones industriales y limpieza de suelos, Por último, en el área biomédica no sólo se busca un material para la liberación controlada de fármacos sino se está impulsando el desarrollo de nuevos tipos de sensores [5-8, 11, 14, 28]. Véase Figura 4.

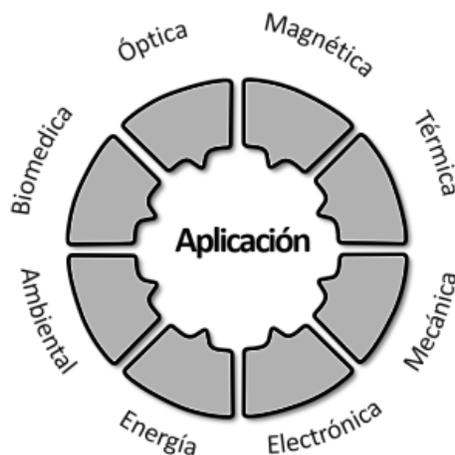


Figura 4. Campos de aplicación de los materiales grafénicos con base a sus propiedades físico-químicas.

La aplicación de GO para la generación específicamente de sensores muestra una gran ventaja en comparación de las plataformas tradicionales empleadas para la detección de analitos. Estas ventajas se encuentran relacionadas con las propiedades intrínsecas del material y a su capacidad de funcionalización tanto por nanomateriales inorgánicos y orgánicos, así como de biomoléculas.

Para el caso de los biosensores⁷ a base de GO y rGO existe un estudio extensivo que comprende diferentes configuraciones y fenómenos debido su alta estabilidad en dispersiones acuosas y biocompatibilidad. Se han reportado en la literatura diversas técnicas de detección, sin embargo, los de mayor interés en el área biomédica se clasifican en cuatro grupos: basados en transferencia de energía por resonancia de fluorescencia (FRET), espectroscopía Raman amplificada por superficie (SERS), electroquímicos y desorción/ionización de láser acoplado a un espectrómetro de masas (LDI-MS) [29]. En la Tabla 1 que se detallan las características útiles del GO y la aplicación que se ha buscado explotar en biomedicina.

Tabla 1. Resumen de las técnicas de detección de biosensores basados en GO. Tabla adaptada de [29] con permiso de Elsevier.

Técnica de detección	Características del GO	Propósito
Transferencia de energía por resonancia de fluorescencia (FRET)	<ul style="list-style-type: none"> - Fuerte unión con biomoléculas por apilamiento π-π o interacciones de puentes de hidrógeno. - Capacidad de hacer quenching-fluorescente con un colorante fluorescente cercano debido al proceso de transferencia de energía/carga del GO. 	<ul style="list-style-type: none"> - Detección de biomoléculas. - Amplificación de señal. - Ensayo de enzimas. - Imagen celular/tisular - Proyección de alto rendimiento.
Espectroscopía Raman amplificada por superficie (SERS)	<ul style="list-style-type: none"> - Apaga señales fluorescentes de fondo. - Mejora química en el fenómeno SERS inducido por transferencia de electrones. 	<ul style="list-style-type: none"> - Detección de biomoléculas. - Imagen celular/tisular.
Electroquímica	<ul style="list-style-type: none"> - Propiedades electrocatalíticas sobresalientes. - Baja resistencia de transferencia de carga. 	<ul style="list-style-type: none"> - Detección de biomoléculas. - Amplificación de señal. - Ensayo de enzimas.
Desorción/ionización de láser acoplado a un espectrómetro de masas (LDI-SM)	<ul style="list-style-type: none"> - Fuerte absorbancia en el rango en la longitud de onda del láser excitador (337 – 355 nm). - Alta afinidad con varias biomoléculas anfipáticas debido a interacciones electrostáticas, hidrofóbicas y apilamiento π-π. - Fácil protonación de analitos por los grupos funcionales del GO. 	<ul style="list-style-type: none"> - Detección de biomoléculas. - Ensayo de enzimas. - Imagen celular/tisular - Proyección de alto rendimiento.

⁷ Biosensor: son aquellos sensores capaces de detectar biomoléculas como los azúcares, lípidos, proteínas, ácidos nucleicos o bien microorganismos.

1.8. Papeles autosostenibles de GO

Los papeles autosostenibles de óxido de grafeno fueron reportados por primera vez en el 2007. Estos papeles son materiales nanoestructurados a partir de láminas de óxido de grafeno generalmente dispersas en medio acuoso. También se pueden encontrar dispersiones empleando surfactantes, solventes o modificadores de pH como el amoníaco [19, 30].

Para elaboración de este tipo de papeles se puede seguir diferentes metodologías como filtración lenta a vacío, evaporación de solvente, capa por capa, crecimiento *in-situ*, deposición electroforética, entre otros. Sin embargo, la técnica mayormente empleada por su relativa facilidad, control de grosor y bajo consumo de tiempo es la filtración lenta a vacío [31].

En esta técnica se usa como precursor una dispersión acuosa de GO la cual es filtrada al vacío empleando una membrana porosa generalmente de alúmina anodizada. En esta membrana las láminas de GO se depositan en la dirección del flujo de vacío. Las láminas se apilan debido a las interacciones de tipo π - π y por fuerzas electrostáticas y de Van der Waals. El grosor de los papeles es directamente proporcional al volumen de filtrado [31].

La conformación de GO en materiales macroscópicos tipo papel ha sido reconocida como una unidad de construcción prometedora puesto que se han explorado sus aplicaciones potenciales como la generación de súper-capacitores, composites resistentes a la fatiga, actuadores electroquímicos, en la electrónica y optoelectrónica, así como en el área de sensores avanzados [31].

CAPÍTULO II

2. Justificación del trabajo

En la actualidad existen varios materiales y sistemas empleados para la detección de analitos, sin embargo existe una serie de retos en el campo de la biodetección puesto que los materiales que se emplean presentan problemas de inestabilidad química, dificultades al funcionalizar los soportes, elevada citotoxicidad, baja detección espectral, baja sensibilidad y selectividad de detección, corto tiempo de vida, baja adsorción física entre analitos y soportes, bajo tiempo de respuesta y el uso de materiales de alto costo [32-34]. Por ende, es importante el desarrollo de materiales no convencionales o no tradicionales que nos permitan seguir creando nuevas generaciones de tecnología para el sensado de analitos.

Por otra parte, el óxido de grafeno y su versión reducida han mostrado propiedades de biocompatibilidad, elevada capacidad de dispersión, baja citotoxicidad, capacidad para proteger biomoléculas de reacciones enzimáticas y un amplio espectro de detección al ser funcionalizado, lo cual brinda un material de alta eficiencia a un costo bajo [5-7, 11]. De igual forma, las dispersiones acuosas de estos materiales grafénicos permiten la conformación de los papeles autosostenibles.

Los papeles de óxido de grafeno y óxido grafeno reducido no sólo presentan propiedades biológicas favorables, buena conductividad eléctrica o resistencia mecánica, sino que son materiales relativamente fáciles de elaborar mediante diferentes métodos, poseen una buena estabilidad ante distintos solventes y tienen un buen tiempo de vida útil. Además, son altamente flexibles, portables y usables. Teniendo así materiales realmente útiles para la aplicación en diferentes ámbitos [31].

Por ello es importante buscar, establecer y mejorar procesos o protocolos para la elaboración de este tipo de papeles.

2.1. Antecedentes

En 2007, Ruoff y su grupo de investigación reportaron por primera vez la síntesis de un papel autosostenible de óxido de grafeno [19]. El resultado desencadenó posteriormente una serie de

trabajos relacionados tanto con la síntesis, estudio de propiedades y aplicaciones potenciales de estos papeles.

Yeh *et al.* (2015) y Tang *et al.* (2016) reportaron la estabilidad de los papeles grafénicos en diferentes medios, empleando diferentes membranas de filtrado, así como la simetría, propiedades mecánicas y morfología [18, 35]. Fernández-Merino *et al.* (2010) realizaron por primera vez un papel de óxido de grafeno reducido a partir de la reducción química de una dispersión coloidal de GO empleando ácido ascórbico e hidracina, en donde se observó que la vitamina C es una alternativa para el reemplazo de la hidracina como agente reductor [30].

Se han explorado diferentes rutas verdes como la reducción química de GO con extracto de plantas, proteínas; la reducción física empleando métodos térmicos, electroquímicos y procesos de radiación y métodos combinados [36- 38]. De igual forma, se ha reportado la reducción química de papeles de GO mediante técnicas de inmersión en soluciones reductoras como en HI e hidracina [35].

Asimismo, se han elaborado papeles a partir de diferentes fuentes de carbono como nanotubos, puntos cuánticos, láminas, y sus combinaciones con láminas de óxido de grafeno de tamaño micrométrico [15, 39, 40].

Por otra parte, se han planteado diferentes formas hacer dispersiones de GO empleando agentes oxidantes como ozono y peróxido de hidrógeno, así como ácidos fuertes para romper la red grafénica con el fin de obtener láminas más pequeñas y reducidas. Estas dispersiones se han filtrado para elaborar papeles, obteniendo hojas con lustre metálico y buenas propiedades eléctricas y electroquímicas [15, 40-42].

Aunado a lo anterior, se ha reportado la elaboración de papeles híbridos y funcionalizados de GO y su forma reducida mediante el empleo de distintos grupos funcionales, polímeros, colorantes fluorescentes, nanopartículas metálicas y poliméricas, pequeñas moléculas orgánicas, fármacos, ADN de una sola hebra y biomoléculas como lípidos, nucleótidos y proteínas [5-7]. Esto es posible gracias a los distintos tipos de interacciones tipo electrostáticas, de Van der Waals, y enlaces tipo π - π .

A pesar de las caracterizaciones detalladas y reportadas por distintos grupos, no es posible generalizar las características de los materiales debido a las diferencias en las rutas de síntesis.

Finalmente, en el Laboratorio de Nanobio-Óptica del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, Amieva y colaboradores han trabajado con la síntesis y caracterización de materiales derivados de óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido [43], sin embargo, es la primera vez dentro del laboratorio en la que se trabaja con un papeles autosostenibles basados en óxido de grafeno y la reducción de los mismos, con enfoque en aplicaciones posteriores en el área diagnóstico.

2.2.Hipótesis

La reducción química *in situ* con ácido L-ascórbico e hidracina de papeles de óxido de grafeno permitirá una reestructuración gráfica (sp^2) incrementando las propiedades eléctricas de dichos papeles.

2.3.Objetivos

2.3.1. General

Sintetizar papeles de óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido obtenidos mediante la técnica de filtrado lento y caracterizar sus propiedades químico-estructurales, morfológicas y eléctricas.

2.3.2. Particulares

- Sintetizar óxido de grafeno mediante la técnica modificada de Hummers.
- Exfoliar óxido de grafeno en diferentes medios empleando el proceso de exfoliación en baño de ultrasonido.
- Obtener papel de óxido de grafeno mediante la técnica de filtrado lento sobre membranas anódicas y de nitrocelulosa.
- Sintetizar papel de óxido de grafeno reducido por medio de un reductor químico mediante filtración.

CARACTERIZACIÓN QUÍMICO-ESTRUCTURAL Y ELÉCTRICA DE PAPELES BASADOS EN MATERIALES GRAFÉNICOS

- Caracterizar los papeles obtenidos mediante diversas técnicas espectroscópicas, microscopía electrónica de barrido, para determinar sus propiedades químico-estructurales y morfológicas.
- Evaluar las propiedades eléctricas y dieléctricas de los papeles grafénicos.

CAPÍTULO III

3. Metodología

3.1. Materiales y Equipos

En la Tabla 2 se muestran los reactivos y materiales empleados para la síntesis de GO y la elaboración de papeles de GO y rGO.

Tabla 2. Reactivos y materiales empleados

Reactivos y materiales	Descripción
Barras de grafito	Grafito grado espectroscópico (contenido de cenizas ≤ 2 ppm) marca Electron Microscopy Sciences. Molido a un tamaño de malla de 300.
KMnO_4	Grado reactivo marca Merck.
H_2SO_4 , HCl,	Grado reactivo marca J.T. Baker al 98% y 37% respectivamente.
H_2O_2	Grado reactivo marca Sigma-Aldrich al 30% (w/w)
Ácido L-ascórbico (L-AA)	Grado reactivo con una pureza del 99% marca Macron.
Hidracina monohidratada	Grado reactivo con una pureza del 64% marca Sigma-Aldrich
Membranas anódicas	Membranas anódicas de alúmina marca Whatman con un tamaño de poro de $0.20 \mu\text{m}$ y diámetro de 4.7 cm.
Membranas de nitrocelulosa	Membranas de nitrocelulosa Millipore con tamaño de poro de $1.2 \mu\text{m}$, $0.22 \mu\text{m}$ y $0.025 \mu\text{m}$.
Unidad de filtración	Soportes de filtro de vacío de vidrio de 47 mm Millipore con cama sinterizada de alúmina.
Material de laboratorio	Vasos de precipitados de volúmenes variados, matraces Erlenmeyer, pinzas de apertura negativa, tubos para centrifugación de 50 mL, viales de vidrio de 20 y 40 mL, termómetro electrónico, matraz de bola de tres bocas de 500 mL, condensador, cristizador de 500 mL, frascos Schott™ de 500 y 1000 mL, viales Eppendorf de 200 μL y 1.5 mL, soporte universal y pinzas de tres dedos. Mortero de agata, agitador vórtex Genie 2 (Scientific Industries).

Los equipos empleados tanto para la síntesis de los materiales, así como su respectiva caracterización se mencionan en la *Tabla 3*.

CARACTERIZACIÓN QUÍMICO-ESTRUCTURAL Y ELÉCTRICA DE PAPELES BASADOS
EN MATERIALES GRAFÉNICOS

Tabla 3. Equipos empleados para la síntesis y caracterización de los materiales grafénicos con sus respectivas condiciones de operación.

Equipo/técnica	Descripción/Condiciones
Síntesis: Exfoliación	Pistola de sonicación UP200Ht marca Hielscher Ultrasound Technology bajo las siguientes condiciones: potencia de uso de 20 W, energía de 6 Ws, frecuencia 26 kHz, tiempo de empleo variado.
Síntesis: Exfoliación	Equipo de sonicado AS10200B marca Auto Science bajo las siguientes condiciones: frecuencia 60 kHz, tiempo de empleo 3 horas continuas.
Síntesis: Exfoliación	Equipo de sonicado 1510 marca Branson, bajo las siguientes condiciones: frecuencia 40 kHz, tiempo de empleo 3 horas continuas.
Síntesis: Centrifugación	Equipo de centrifugado TX-150 de Thermo-Scientific, con rotor de ángulo variable empleada a diferentes velocidades y tiempos. (max 4500 rpm ó 3260×g, 14.4 cm de radio para tubos de 50 mL.)
Dispersión de luz dinámica/Potencial zeta	Zetasizer Nano ZS de Malvern Panalytical con láser de 632 nm y rango de detección de 0.3 nm-10 μm, empleando celdas capilares desechables modelos DTS 1070.
Espectroscopía Raman	Espectroscopio micro Raman Senterra II marca Bruker, empleando un láser de una longitud de onda de 785 nm con un intervalo de medición de 80-3300 cm ⁻¹ y resolución de 9-15 cm ⁻¹ . Se realizó una deconvolución de las bandas empleando una función de distribución Lorentziana para la banda D y BWF para la banda G, obteniendo una R ² de al menos 0.98, esto por medio del software OriginPro 9.1. Los datos fueron normalizados de 0 a 1 en función de la banda D.
Espectroscopía FT-IR	Espectrómetro Bruker Vector 33, empleando un dispositivo de ATR con cristal de diamante empleando un láser de una longitud de onda de 1064 nm con una resolución de 1 cm ⁻¹ y un intervalo de medición de 400-4000 cm ⁻¹ .
Caracterización: Ángulo de contacto	Equipo Oca50 marca Dataphysics, empleando la técnica de gota pendiente, usando una gota de 8 μL a una velocidad de dispensado de 5 μl/s. Se analizaron los datos usando el software de análisis Sca20. Se tomó la medición en un tiempo menor a 30 segundos y se utilizó un soporte de polidimetilsiloxano (PDMS).
Caracterización: SEM	Microscopio electrónico de barrido TM1000 marca Hitachi a un voltaje de aceleración de 15 kV. Imágenes obtenidas empleando electrones retrodispersados. Varias magnificaciones. Análisis de imagen usando ImageJ.
Caracterización: CV	Potenciostato SP-150 marca BioLogic Science Instruments. Se realizó un barrido de -2 V a +2 V. Se utilizó un electrodo de referencia de plata y una solución salina de fosfatos concentración molar (PBS 1x). Se realizaron piezas de 0.5 x 0.5 cm cortadas con una navaja de acero inoxidable. El material fue adherido a una película de PET/ITO empleando grafito coloidal.

Caracterización: pruebas
eléctricas y dieléctricas

Corriente Alterna: Medidor LCR de precisión E4980A marca Agilent bajo las siguientes condiciones: 1 kHz de frecuencia, 1 V de amplitud.

Corriente Directa: Equipo Sourcemeter 2400 marca Keithley bajo las siguientes condiciones de operación: voltaje de barrido ± 1 V y medición cada 100 pasos. Para el análisis se empleó el software LabTracer 2.0.

Para ambas configuraciones se emplearon dos electrodos de cobre con un diámetro $\frac{1}{4}$ de pulgada cada uno. Los electrodos fueron montados en un microposicionador manteniendo un espesor fijo de 3 μm .

Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente ~ 23 °C y humedad relativa del 58%.

3.2. Metodología General

A continuación, se muestran dos esquemas de la metodología general. La Figura 5, es el esquema correspondiente a la elaboración de los papeles autosostenibleslibres de óxido de grafeno (pGO) y óxido de grafeno reducido (prGO). En la Figura 6 se muestra el esquema general para la caracterización de los materiales grafénicos obtenidos.

Durante este trabajo de tesis se realizaron cambios en las condiciones experimentales en cada uno de las principales etapas para la elaboración de papeles de óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido.

En los siguientes párrafos, se describe en detalle y de manera precisa las condiciones evaluadas a lo largo de esta investigación.

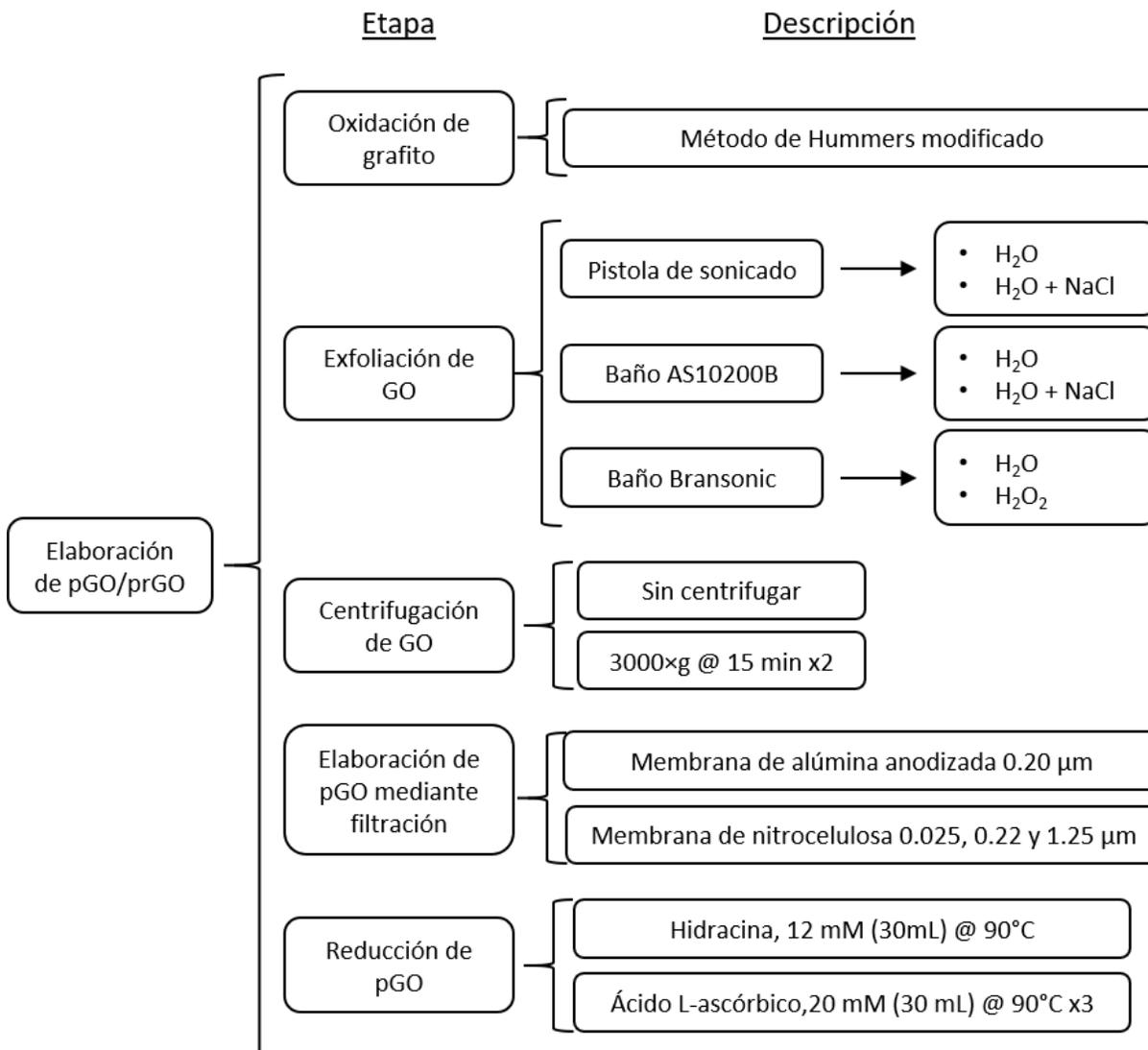


Figura 5. Esquema de las etapas para la elaboración de papeles de óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido, así como las diversas variables empleadas.

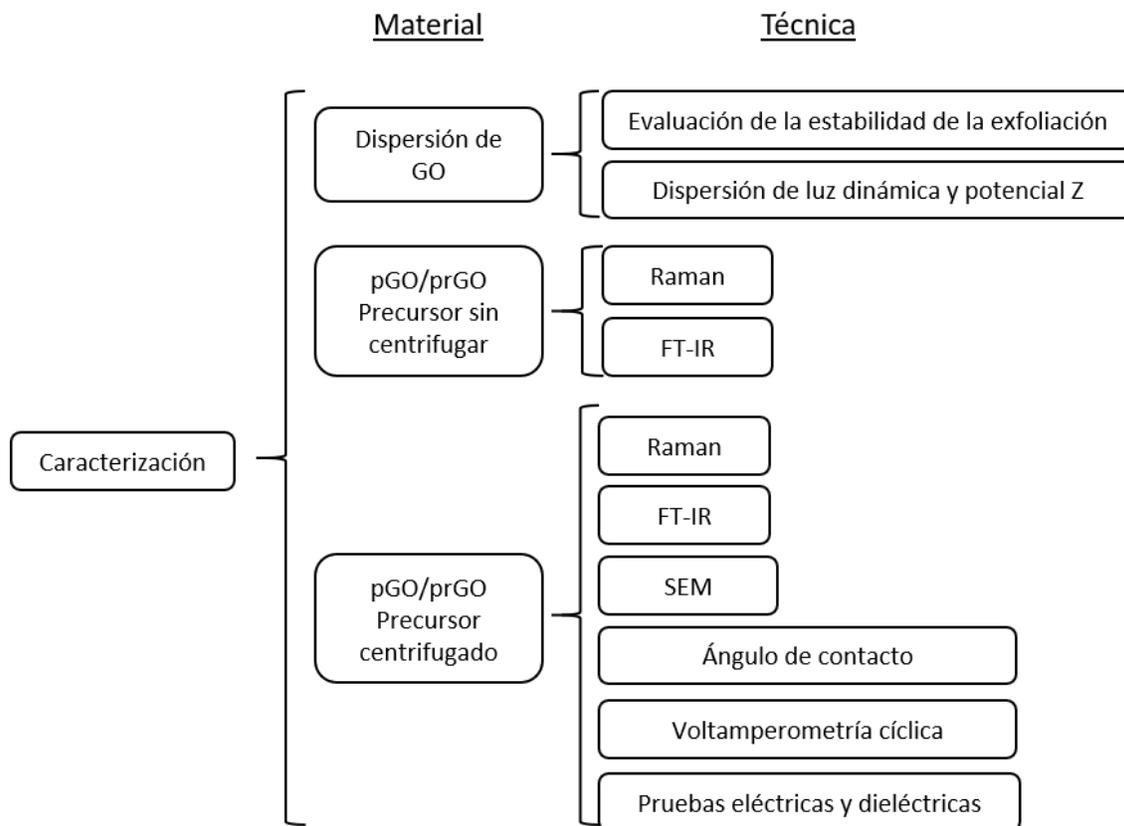


Figura 6. Esquema de la caracterización de material grafénico: dispersiones coloidales de GO, y papeles de GO/rGO.

3.3.Elaboración de papeles de GO y rGO

3.3.1. Oxidación del grafito

Para la síntesis de óxido de grafito, se empleó la modificación del método de oxidación de Hummers [44, 45].

Primero se pesaron 2 gramos de grafito previamente pulverizado a un tamaño de malla de 300; se midieron 6 gramos de permanganato de potasio (KMnO₄) y se tomaron 46 mL de ácido sulfúrico (H₂SO₄) en un vaso de precipitados, dicho volumen se colocó en refrigeración (4 °C).

Se agregaron los 2 gramos de grafito a un matraz de bola con tres bocas, posteriormente se añadieron los 46 mL de H₂SO₄ y se dispersó empleando agitación continua. Después, se añadió el KMnO₄ lentamente a la dispersión manteniendo una temperatura menor a 20 °C. Una vez añadido el agente oxidante, se elevó la temperatura del sistema hasta que alcanzó los 35 ±3 °C, empleando

un baño de aceite mineral. La reacción se mantuvo a esta temperatura durante 2 horas. Al finalizar las dos horas se añadió lentamente un volumen de 92 mL de agua destilada y se dejó reaccionar durante 15 minutos. Paralelamente se preparó una solución de 270 mL de agua destilada y 10 mL de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) al 30% en un vaso de precipitados.

Posteriormente se transfirió el sistema en la solución de peróxido para detener la reacción mediante la reducción del permanganato de potasio residual. La dispersión resultante se centrifugó a 3000 rpm y se desechó el sobrenadante. Después se lavó el material empleando una solución de HCl/ H_2O 10 mL/400 mL, esto para remover los iones metálicos y sulfatos. Posteriormente se removió la solución ácida y se lavó el óxido de grafito con agua destilada mediante centrifugación a 3000 rpm hasta alcanzar un pH cercano a 7. Al terminar de lavar, se secó el material a 65 °C ($\pm 2^\circ C$) durante 12 horas. Finalmente, se prosiguió a moler el material empleando un mortero de ágata.

El incremento en masa después de la oxidación fue del 70%, es decir, a partir de 2 gramos de grafito se obtuvieron 3.4 ± 0.2 gramos de óxido de grafito, esto debido al aumento de peso por la introducción de oxígenos.

Se realizaron un total de cuatro lotes de óxido de grafito (nO) a partir de 3 procesos distintos de oxidación, modificando algunas condiciones como se describe en la Tabla 4, esto para observar las diferencias en las dispersiones de GO obtenidas a partir de los mismos.

Tabla 4. Modificación en las condiciones de oxidación de grafito

Óxido de Grafito	Cambios en el proceso de oxidación
1O/4O	Oxidación de acuerdo al método de Hummers modificado anteriormente descrito.
2O	Lavado simultáneo con solución ácida y solución de peróxido (HCl/ H_2O_2 / H_2O)
3O	Baja agitación magnética durante el proceso de reacción.

3.3.2. Exfoliación del óxido de grafeno

Para la obtención del óxido de grafeno se empleó el método de exfoliación por sonicado empleando dispersiones acuosas y de H₂O₂ al 30%, en distintos volúmenes a una concentración constante de óxido de grafito de 10 mg/mL. Para el proceso de sonicado se emplearon 3 equipos diferentes.

3.3.2.1. Exfoliación con pistola de sonicado

Se empleó una pistola de sonicado bajo las siguientes condiciones:

- Potencia: 20 W.
- Tiempo de sonicado: 30 minutos.
- Medio de dispersión: H₂O, NaCl 1 mM.
- Volumen de sonicado: 20 mL.
- Óxido de grafito empleado: 10.
- Concentración: 10 mg/mL.

Para el sonicado con este instrumento se utilizó un baño de hielo para evitar el calentamiento excesivo de la dispersión coloidal. Véase *Figura 7*. El material que se obtuvo mostró una baja estabilidad en dispersión acuosa, precipitándose en un periodo menor a 1 día. Aunado a lo anterior, la punta de la pistola de sonicado presentó un desgaste.



Figura 7. Sistema para la exfoliación de óxido de grafito empleando una pistola de sonicado.

3.3.2.2. Exfoliación con baño de ultrasonido AS10200B

Se empleó un baño de ultrasonido AS10200B marca Auto Science. Se inició colocando 5 dispersiones acuosas de óxido de grafito al mismo tiempo con una concentración de 10 mg/mL. Se realizaron dos distintos métodos de sonicado. Véase Figura 8.

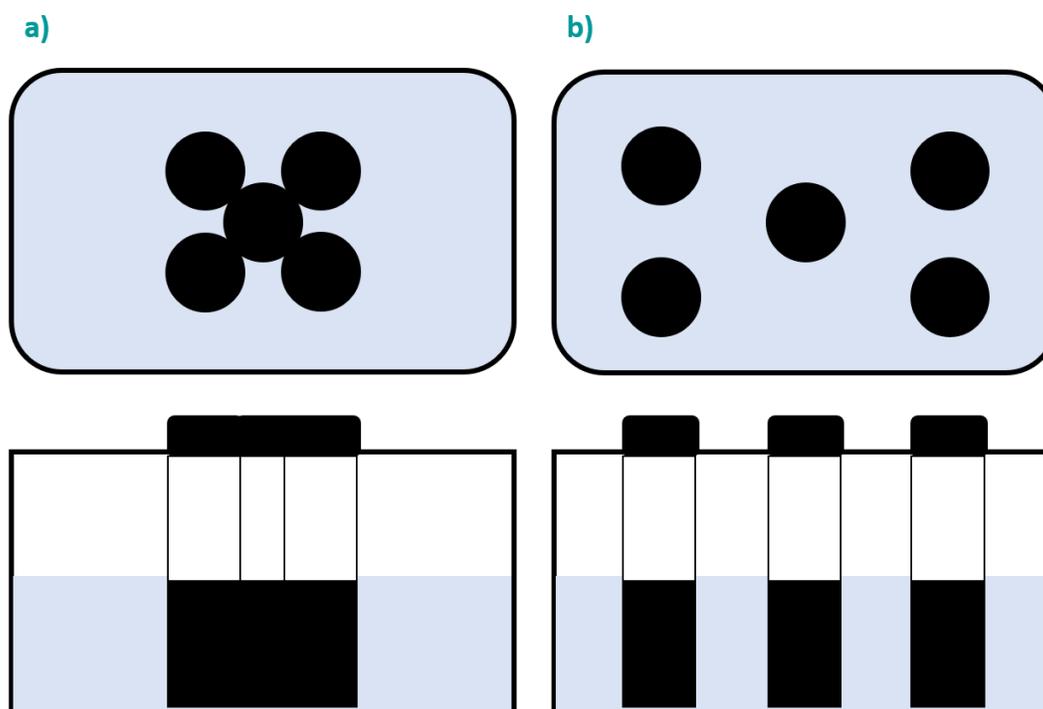


Figura 8. Esquema de sonicado en baño de ultrasonido AS10200B. a) 5 viales unidos en el centro del tanque; b) 5 viales distribuidos en las fuentes de onda.

En el primer método, los viales no se mantuvieron fijos durante el sonicado. Los viales se colocaron en el centro del equipo, todos sujetos con una banda elástica y en la parte superior se usó un bloque de acero para mantenerlos tocando el fondo del equipo. Véase Figura 8a. En cambio, en el segundo método los viales se mantuvieron fijos empleando una base de poliestireno. Los viales se fijaron en las 5 diferentes fuentes de ultrasonido que el baño tiene, con el fin de que cada vial obtuviera la misma energía proveniente de cada fuente. Véase Figura 8b.

El proceso de sonicado tuvo una duración de 3 horas continuas [43] y se empleó el óxido de grafito etiquetado como 1O. Se sonicó empleando medio de dispersión acuoso y un medio con NaCl 1mM.

Ninguna de las metodologías descritas produjo lotes reproducibles. Las dispersiones mostraron precipitados en un período menor a 3 días de reposo.



Figura 9. Dispersiones acuosas de GO después de tres días de reposo. Los cinco viales fueron fijados a una posición determinada y sonicado por tres horas al mismo tiempo como se muestra en la Figura 9b.

3.3.2.3. Exfoliación con baño de ultrasonido Bransonic

Se empleó un baño de ultrasonido 1510 de Bransonic, con el cual se realizaron dispersiones de óxido de grafeno a una concentración de 10 mg/mL en un volumen de 20 mL. Para el proceso de exfoliación se mantuvo fijo el vial en el baño de ultrasonido durante 3 horas continuas, para que la dispersión de GO recibiera la misma energía en todo el proceso de exfoliación. Véase *Figura 10a*. Se realizaron dos pruebas diferentes, la primera consistió en sónicar el óxido de grafeno en un medio acuoso y la segunda fue sónicar en un medio con peróxido de hidrógeno al 30% con el fin de obtener óxido de grafeno con menor tamaño de partícula derivado del proceso de corte oxidativo [41, 42]. Mediante ambas pruebas se lograron obtener dispersiones de GO altamente reproducibles. Si bien, este proceso de fijar el vial permite una excelente exfoliación y reproducibilidad, cuenta con la limitante de poder procesar sólo un lote de GO a la vez.

En base a los resultados reportados, se decidió trabajar únicamente con las dispersiones sonicadas con peróxido.

Las Figuras 10b y 10c presentan dispersiones coloidales de GO provenientes de los distintos lotes de óxido de grafeno.

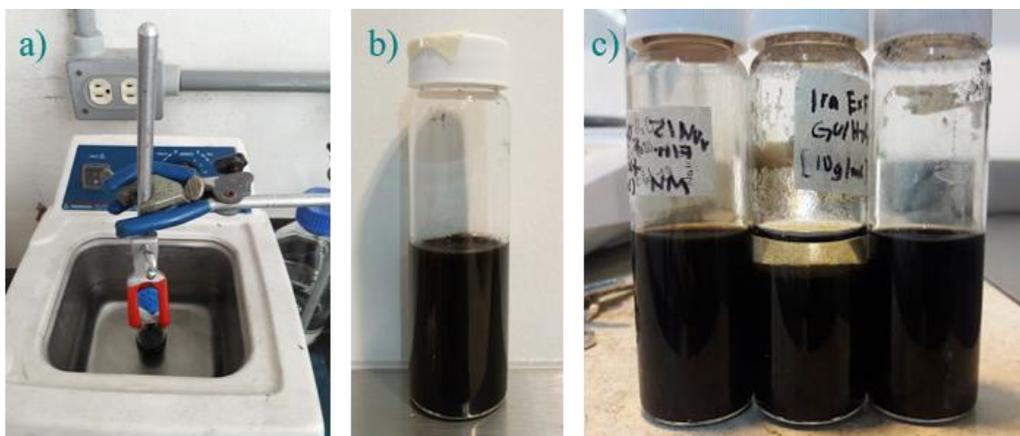


Figura 10 a) Sistema de exfoliación empleado para mantener el vial fijo; b) dispersión acuosa de GO después de una semana; c) dispersión de diferentes GO's empleando H_2O_2 al 30% después de una semana.

3.3.3. Centrifugación de las dispersiones coloidales de GO

Debido a que la presencia de láminas grandes o con baja estabilidad, cuáles forman precipitados afectando la adecuada conformación de los papeles de GO, las dispersiones coloidales de GO se centrifugaron a $3000 \times g$ durante 15 minutos, con el fin de separar las láminas de óxido de grafeno estables con respecto a láminas de mayor tamaño, óxido de grafito sin exfoliar y grafito sin oxidar. Se emplearon ocho tubos Falcon de 50 mL y en cada uno de ellos se colocaron 2.5 mL de la dispersión de GO y 42.5 mL de agua destilada. El sobrenadante se recuperó. El precipitado se concentró en dos tubos y se redispersó en 45 mL mediante sonicado durante 5 minutos. Se realizó una segunda centrifugación bajo las mismas condiciones. El sobrenadante se recuperó y combinó con el de la primera centrifugación. Véase Figura 11. Este proceso se realizó con cada lote de óxido de grafito, obteniéndose las siguientes dispersiones: 1O1E, 2O1E, 3O1E, 4O1E.

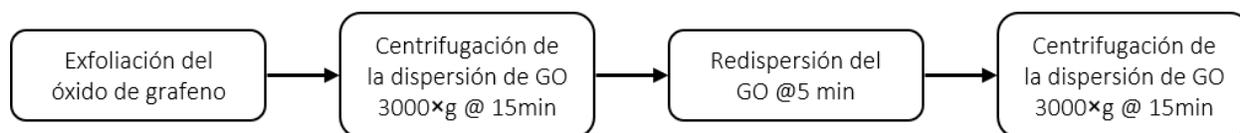


Figura 11. Esquema del proceso de centrifugación para la obtención de una dispersión estable de GO.

Este proceso diluyó el peróxido hasta una concentración final de 1%.

3.3.3.1. Exfoliación subsecuente de precipitados en H₂O₂

El precipitado en la etapa de centrifugación correspondiente al lote 1O se sometió a un segundo y tercer proceso de exfoliación en H₂O₂ al 30% con una etapa de centrifugación en cada caso con el fin de aprovechar el material grafénico precipitado. Dichos materiales mostraron buena estabilidad al no mostrar precipitados en un tiempo de almacenamiento mayor a 3 meses. Las suspensiones coloidales tuvieron un color café oscuro y una dispersión homogénea. Véase *Figura 12*.

Las dispersiones 1O2E y 1O3E, provienen de un segundo proceso de exfoliación en el baño de ultrasonido Branson. El baño de ultrasonido se realizó en un período de 90 minutos manteniendo una posición fija. Posterior a la exfoliación se prosiguió con el proceso de centrifugación de la *Figura 11*.

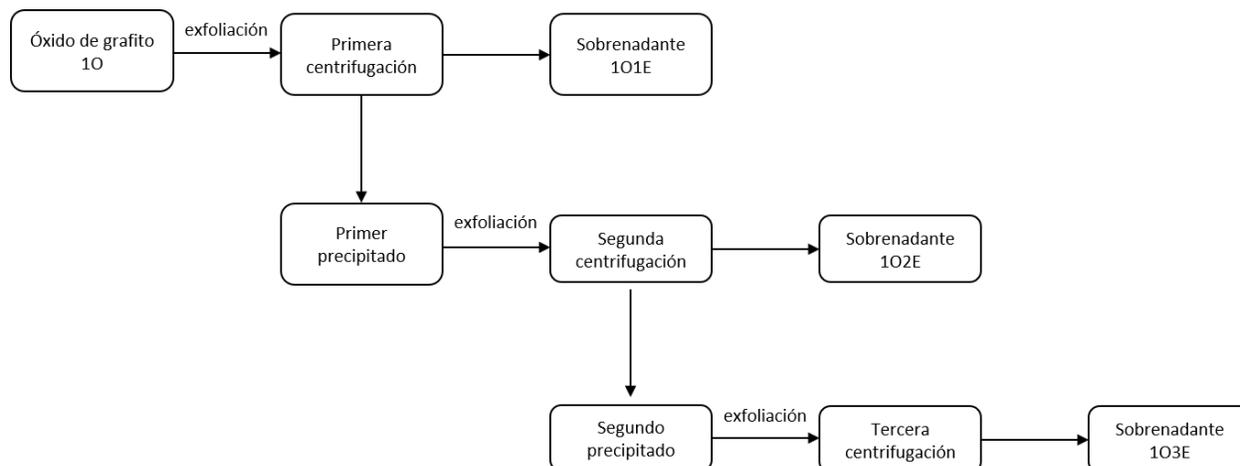


Figura 12. Dispersiones obtenidas a partir de los cuatro óxidos de grafeno. En donde, 1O2E y 1O3E, provienen de la exfoliación del material precipitado anterior, 1O1E y 1O2E respectivamente.

3.3.4. Elaboración de papel de óxido de grafeno

Para la elaboración de papeles de óxido de grafeno se empleó la metodología descrita por Dikin y col., 2009, la cual consiste en la filtración lenta al vacío del GO disperso en un medio acuoso, empleando una membrana de alúmina anodizada con un tamaño de poro de 0.2 μm . El grosor y el peso del papel del óxido de grafeno dependieron de manera proporcional al volumen de la alícuota que se filtró [19]. También se emplearon membranas de nitrocelulosa con tamaño de poro de 0.22, 1.25 y 0.025 μm , sin embargo, no se obtuvo ningún resultado.

Los papeles se elaboraron a partir de dos rutas:

1. A partir de la dispersión de GO sin centrifugar (10 mg/mL), se tomó una alícuota de 3 mL previamente sonicada (5 min) y se diluyó en 27 mL agua, y se dispersó en baño de ultrasonido por 5 min. Concentración final de GO: 1 mg/mL.
2. A partir de las dispersiones de GO centrifugadas (sobrenadantes), se tomaron volúmenes de 50, 100 y 200 mL.

Se empleó una línea de aire a presión junto con una tobera aspiradora de vacío para el proceso de filtrado lento (3-6 días). La velocidad inicial de filtrado se controló a partir del número de gotas por minuto, de 2 a 3 gotas, lo cual corresponde a un volumen aproximado de 100 - 150 μL por minuto (1 gota \sim 50 μL).

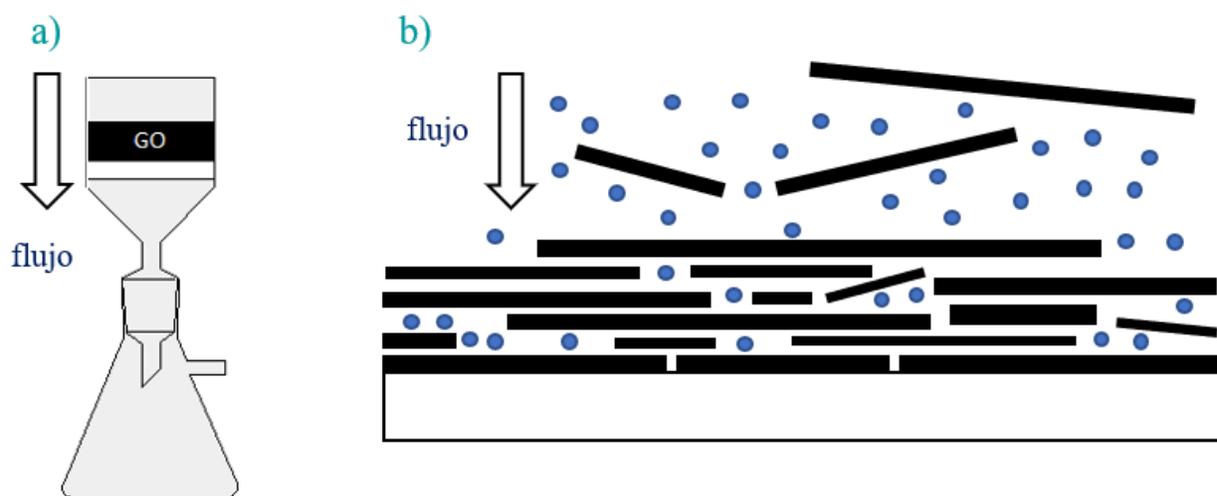


Figura 13. a) Esquema del sistema de filtrado para la elaboración de papeles de GO; b) Esquema del apilamiento de las láminas de GO al filtrarse, donde existe una distribución de tamaños, un acomodo aleatorio y moléculas de agua dentro de la estructura.

El filtrado lento de la dispersión de óxido de grafeno permite la conformación de los papeles autosostenibles. Experimentalmente se observó que un filtrado rápido promueve que las láminas se enrollen y no logren formar el papel. Una vez filtrado todo el volumen de la dispersión, la superficie aún presenta un aspecto húmedo con un tono oleoso. En esta etapa se elevó la presión de vacío para acelerar el proceso de secado y la eliminación de agua remanente entre las láminas de GO, hasta donde este proceso permita. Véase *Figura 13*.

Una vez seco, el papel se removió mediante la filtración del conjunto papel/membrana anódica en contracorriente sobre una membrana de nitrocelulosa para evitar contaminación. Véase Figura 14.



Figura 14. Remoción del pGO sobre la membrana. a) pGO/membrana anódica al finalizar la filtración (vista superior); pGO/membrana anódica (vista inferior), b) antes del proceso de filtrado a contraflujo, en donde la parte oscura en la zona inferior izquierda muestra regiones adheridas electrostáticamente, y c) después del proceso de filtración a contraflujo, sin zonas de adherencia; d) pGO removido de la membrana anódica.

El tiempo para obtener un papel de GO dependió del tipo de dispersión (centrifugada y sin centrifugar), volumen, concentración y velocidad de filtrado.

3.3.5. Elaboración de papel de óxido de grafeno reducido

Para la elaboración de papeles de rGO, se realizó el mismo procedimiento empleado para la elaboración de los papeles de GO sin llegar hasta el punto de secado. Una vez que las láminas dispersas han formado una película todavía húmeda de aspecto oleoso (oscuro brillante), se filtró una solución reductora empleando la presión máxima de la línea de aire.

Se utilizaron ácido L-ascórbico e hidracina monohidratada como agentes reductores.

3.3.5.1. Reducción con ácido L-ascórbico

Se disolvieron 100 mg de L-AA en 30 mL de agua destilada (20 mM) previamente calentada a 90 °C. La solución reductora se vertió sobre las paredes internas de la unidad y se filtró a la máxima presión de vacío. Este proceso se realizó tres veces en total. En cada caso, las soluciones reductoras se agregaron cuando la dispersión se hubiera filtrado por completo y mientras el material presentara una superficie húmeda y brillante. Este proceso duró 72 horas, 24 horas por cada volumen de reducción.

3.3.5.2. Reducción con hidracina monohidratada

La reducción con hidracina se realizó dentro de una campana de extracción por la toxicidad de los vapores producidos. Primero se calentaron 30 mL de agua destilada hasta 90 °C. Una vez alcanzada la temperatura se añadieron 30 µL de hidracina monohidratada (12 mM). La solución se vertió sobre las paredes internas de la unidad y se filtró a la máxima presión de vacío. Este proceso se realizó una sola vez por cada papel, teniendo una duración de 24 horas.

3.3.6. Evaluación de la estabilidad de la exfoliación

La evaluación consistió en la observación del comportamiento de las dispersiones de óxido de grafeno directamente después del proceso de exfoliación. La evaluación se realizó en 5, 15 y 60 minutos después del baño de ultrasonido. Pasando una hora se agitaron las dispersiones empleando un equipo vórtex durante un minuto y se foto-documentó a lo largo de 15 minutos, 24 horas y 168 horas.

Los sobrenadantes de GO provenientes del proceso de centrifugación mostraron una elevada estabilidad de manera reproducible en los distintos lotes, observada durante tiempos de almacenamiento de 1 día, 1 semana y 1 mes, por lo que no fue necesario realizar la foto-documentación.

3.4. Metilación de papel de óxido de grafeno

Se metilaron papeles de GO con dimensiones de 0.5×0.5 cm, a partir de una reacción de esterificación entre los grupos carboxilo (-COOH) presentes en el papel y diazometano disuelto en éter frío. Se empleó diazometano/éter en exceso asegurándose de cubrir por completo los papeles.

El diazometano se preparó de la siguiente manera. Se prepararon 3 mL de una solución acuosa de KOH al 40% y se agregaron 15 mL de éter etílico. El recipiente se enfrió en hielo durante 15 min. Posteriormente se agregó 1 g de nitrosometilurea a la fase acuosa. Esto produce la formación de diazometano gaseoso el cual se solubiliza en el éter frío. La solución de diazometano en éter se empleó como reactivo con los papeles de GO [46].

Los papeles metilados, pGO-CH₃, se elaboraron únicamente a partir de dispersiones coloidales de GO sin centrifugar.

3.5. Cuantificación de -NH₂

Para la cuantificación de los grupos amina (-NH₂) se preparó el reactivo de ninhidrina de la siguiente manera:

- Solución 1: Buffer de acetatos 0.2 M a pH 5.0 almacenada a 4 °C.
- Solución 2: Solución 7 mM de SnCl₂·2H₂O diluido en la solución 1.
- Solución 3: Solución 4% p/v de ninhidrina cristalina en 2-metoxietanol.

Las soluciones 2 y 3 se mezclaron por partes iguales, se purgó con nitrógeno y se almacenó a 4°C.

Se preparó una curva de glicina en un rango de concentraciones de 0.0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08 y 0.1 mg/ml en viales Eppendorf de 1.5 ml. Se usaron muestras con dimensiones de 0.5 cm x 0.5 cm de los papeles de grafeno pGO-1 y prGO-H-1 con un peso de 0.3 mg y se colocaron dentro de viales Eppendorf en un volumen de 500 µl de agua. Posteriormente, se agregó el mismo volumen de la solución de ninhidrina tanto a la curva como a las muestras de papeles. Los viales se agitaron moderadamente en un equipo vórtex y se incubaron a 90 °C en baño María durante 5 minutos. Una vez desarrollada la reacción colorimétrica, se trasvasaron 100 µl de solución de cada Eppendorf por triplicado en una placa de 96 pozos. La absorbancia se leyó a una longitud de onda de 575 nm.

CAPÍTULO IV

4. Resultados y discusión

4.1. Esquema general de experimentación

A lo largo de 12 meses de experimentación se realizaron 47 filtraciones a partir de dispersiones de GO; 21 pruebas fueron realizadas con dispersiones sin el proceso de centrifugar, de estos ensayos sólo 5 fueron exitosos, obteniendo un 23% de éxito. En las 26 filtraciones restantes se utilizó el sobrenadante de las centrifugaciones, con lo que se obtuvo un 96% de éxito. Finalmente, se obtuvo un protocolo reproducible para elaborar papeles de óxido de grafeno y óxido grafeno reducido. De la misma manera, se establecieron las pruebas de caracterización durante las distintas etapas del proceso. Véase Figura 15.

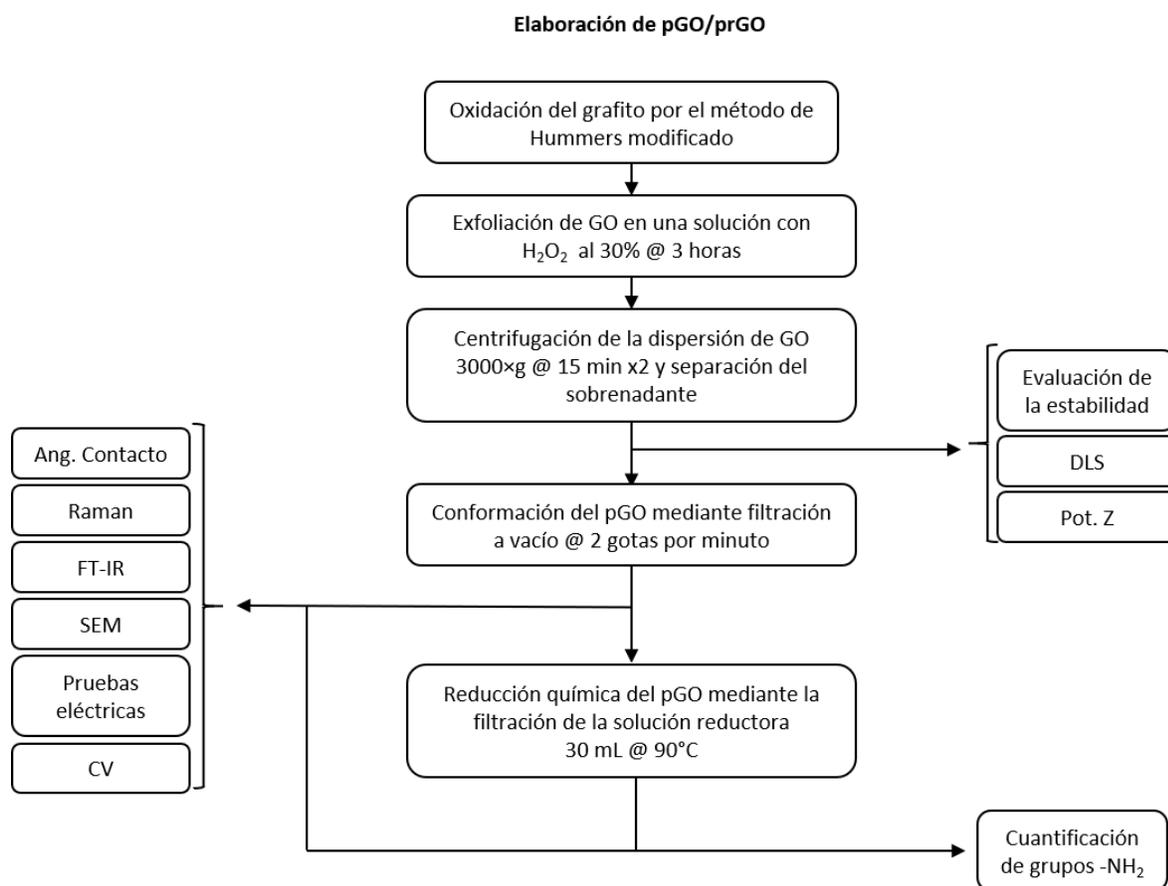


Figura 15. Esquema del protocolo estandarizado para la elaboración y caracterización de papeles de óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido.

4.2. Caracterización de la dispersión coloidal de GO

4.2.1. Evaluación de la estabilidad de la exfoliación

Las pruebas de estabilidad de la exfoliación, presentadas en la Figura 16, muestran que a diferentes intervalos de tiempo y aún después de una agitación mecánica no se observa una precipitación del material. La única diferencia visible es el material adherido a la superficie interior del vial, en donde el GO dispersado en peróxido de hidrógeno se adhiere formando una capa en el vidrio.

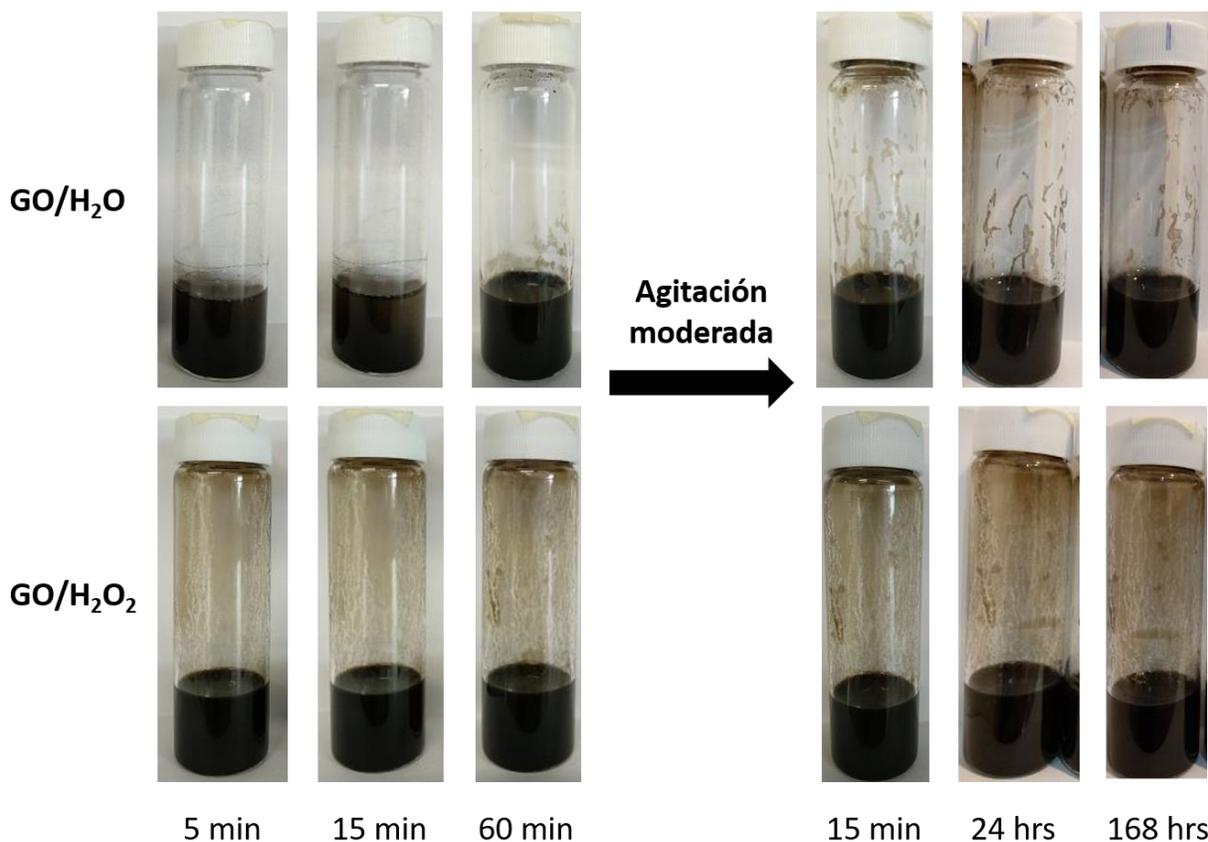


Figura 16. Pruebas de estabilidad de exfoliación de GO en agua destilada y de peróxido de hidrógeno al 30% durante 5, 15 y 60 minutos. Posteriormente se realizó una agitación y se dejó en reposo por 15 minutos, 24 y 168 horas.

Es probable que la exfoliación empleando H₂O₂ promueva una oxidación mayor en las láminas de óxido de grafeno [41, 42] creando una mayor carga negativa y por lo tanto, el GO se adhiera mediante interacciones electrostáticas al vidrio.

El sobrenadante de GO recolectado del proceso de centrifugación no presentó precipitados durante los tiempos de medición anteriores. Véase *Figura 17*. Todos los sobrenadantes presentaron estabilidad durante un tiempo mayor a 1 mes de almacenamiento.

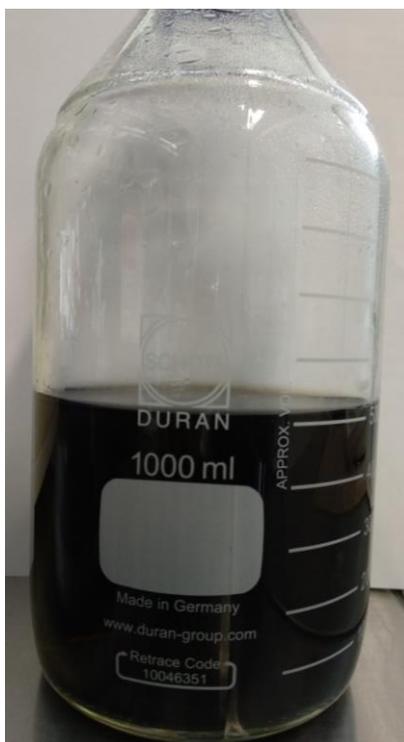


Figura 17. Sobrenadante recolectado del proceso de centrifugación de la dispersión de GO después de un mes de almacenamiento.

4.2.2. Dispersión de luz dinámica y potencial zeta

La prueba de dispersión de luz dinámica, se empleó para evaluar el tamaño de partícula de las diferentes dispersiones de material grafénico. En dicha técnica se obtiene una relación de intensidad de luz dispersada contra tamaño de partícula, por medio de la ecuación de Stokes-Einstein, y a su vez, el software permite obtener indirectamente la distribución de tamaño contra un porcentaje de número⁸. La diferencia de las poblaciones en las curvas se debe a que las láminas más grandes de GO, dispersan más la luz, aunque su población sea menor a las láminas más pequeñas.

⁸ Teniendo en consideración las recomendaciones del Expert Advice del programa Zetasizer Software v.7.12 de Malvern-Panalytical.

En este trabajo sólo se analizaron los sobrenadantes de las dispersiones centrifugadas ya que las dispersiones sin centrifugar no cumplieron los criterios de calidad requeridos por el equipo debido a la baja estabilidad y formación de aglomerados.

La distribución de tamaño de las láminas de óxido de grafeno de las distintas exfoliaciones de lote 1 de óxido de grafito (lote 1OnE, n=1,2,3) se presenta en la Figura 18. De la gráfica de intensidad (Figura 18a), se observa que a medida que el material grafénico pasa por procesos sucesivos de exfoliación en H₂O₂, el sobrenadante contiene láminas de mayor tamaños, puesto que las curvas de distribución presentan desplazamientos hacia valores entre 300-500 nm, así como un incremento en el área correspondiente a la región de ~1 a 5 μ m (límite instrumental de detección). Sin embargo, en la gráfica de % en número (Figura 18b) se observa que las tres dispersiones tienen una población predominante alrededor de los 50, 70, 100-200 nm para 1O1E, 1O2E y 1O3E respectivamente. El aumento de los tamaños se atribuyó a la diferencia de tiempo de exfoliación, puesto que el primer tratamiento consta de 3 horas de baño de ultrasonido, en los procesos subsecuentes se emplea la mitad, además se parte del precipitado, el cual contiene el material grafénico menos estable y de mayor tamaño.

También se realizó el análisis de la dispersión de tamaños para los sobrenadantes de los distintos lotes de óxidos de grafito (mO1E, m=2,3,4). Véase *Figura 19*. En las tres muestras se observa una distribución trimodal en los siguientes tamaños: ~100 nm, ~300 nm y ~5 μ m (Figura 19a). Sin embargo, en las gráficas de porcentaje en número (Figura 19b) la población mayoritaria en el lote tiene un rango de valores desde ~30, ~50 y ~70 nanómetros, además de un pequeño hombro en ~280 nm. En principio, no se distingue una tendencia en la distribución de tamaños en función de las variaciones del proceso de oxidación.

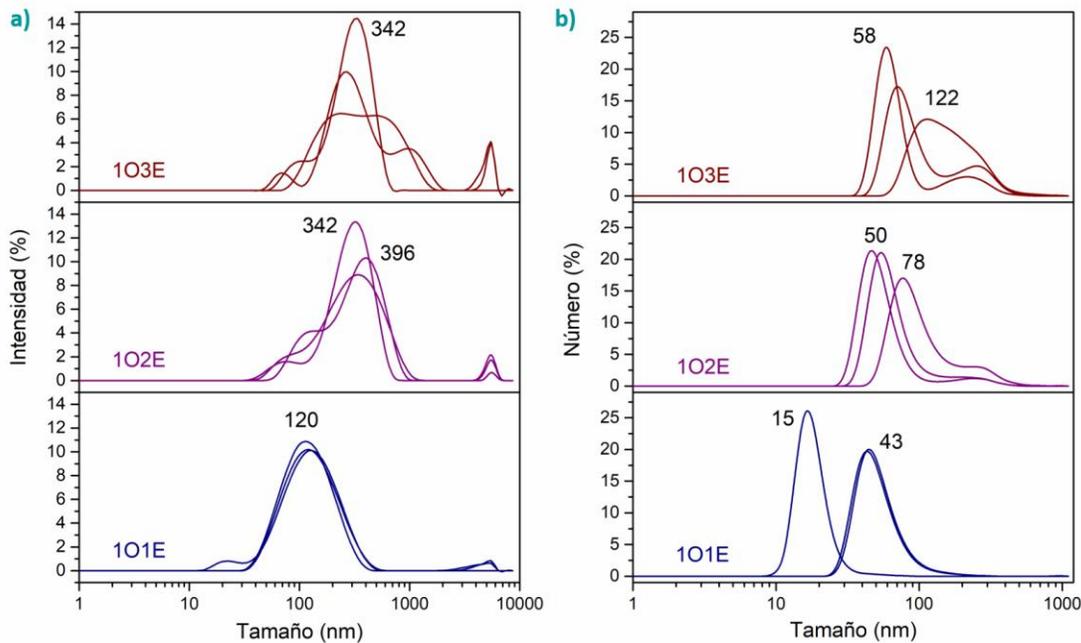


Figura 18. Distribución de tamaño obtenida por DLS de las láminas de GO del lote 10nE; a) tamaño vs. intensidad b) tamaño vs. número.

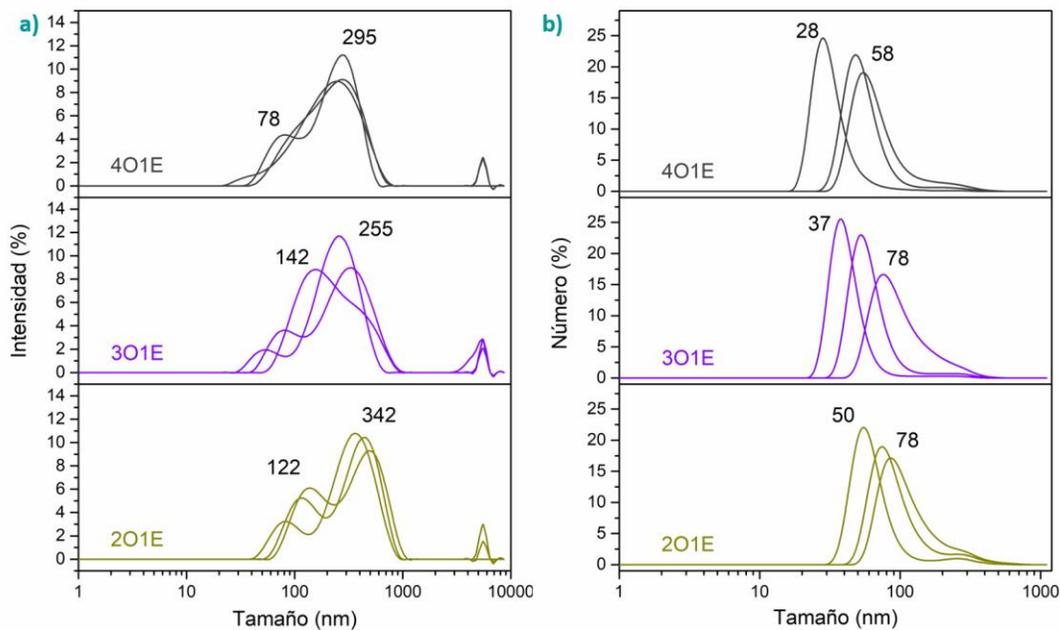


Figura 19. Distribución de tamaño obtenida por DLS de las láminas del lote m01E; a) tamaño vs. intensidad, b) tamaño vs. número.

Además de la distribución de los tamaños de los materiales grafénicos, se obtuvo el índice de polidispersidad o dispersidad (PDI), el cual es una medida que representa la homogeneidad en el rango de tamaños presentes en la muestra. De acuerdo al fabricante [47], el índice de polidispersidad para DLS se calcula empleando la siguiente ecuación.

$$PDI = \left(\frac{\text{Desviación estándar}}{\text{Promedio}} \right)^2$$

Aunado a lo anterior, la dispersidad se clasifica en dos tipos, monodispersa y polidispersa. Estos a su vez se dividen de acuerdo al valor del índice.

Se considera *monodispersa uniforme* si el PDI es igual a 0.0, *monodispersa estrecha* en un rango de 0.0 – 0.1, *polidispersa moderada* si va de 0.1 – 0.4 y *polidispersa ancha* si es mayor a 0.4. Los valores de polidispersidad de las dispersiones de óxido de grafeno se muestran en la Figura 20.

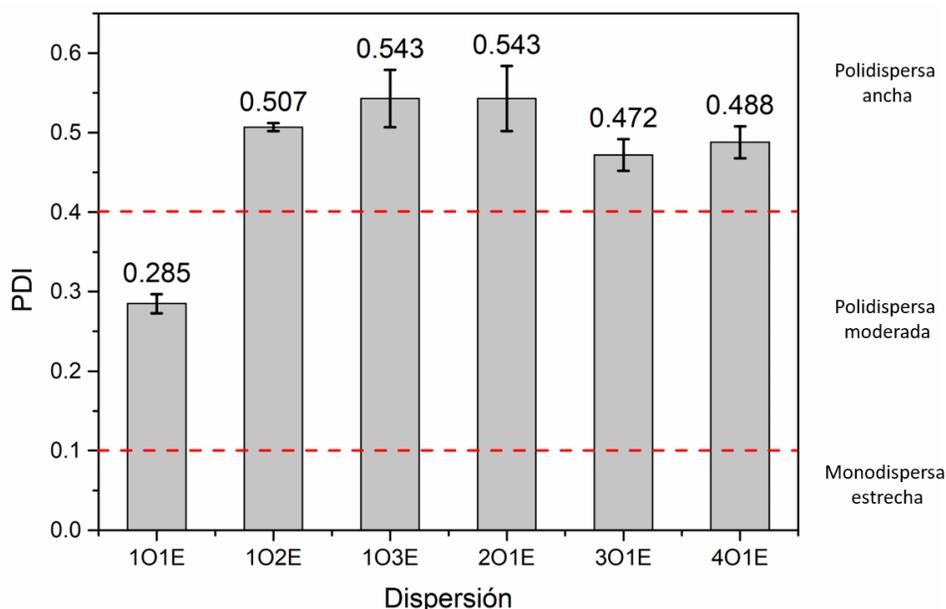


Figura 20. Índice de polidispersidad de los diferentes lotes de GO producidos.

Las seis muestras presentaron un PDI correspondiente a una distribución polidispersa. Sin embargo, únicamente 101E fue polidispersa moderada, mientras que las demás se consideran polidispersas anchas. Indicando que existe una heterogeneidad de tamaños de óxido de grafeno. Se observa un patrón de aumento en el PDI con respecto al número de exfoliaciones a las que fue expuesto el precipitado del lote 1 de óxido de grafito (10nE). En cambio, los lotes

correspondientes a una única exfoliación se mantienen en valores cercanos. Es probable que el menor valor de PDI en la muestra 1O1E se deba a la diferencia en el tiempo de almacenamiento (mayor a un mes antes de la prueba), ya que está reportado que el GO es cuasi-estable en un periodo aproximado de un mes [48].

A la par con la caracterización de distribución de tamaño y su polidispersidad, se realizó la medición de los valores del potencial zeta. El potencial zeta permite determinar la estabilidad de las dispersiones acuosas de óxido de grafeno. Véase Figura 21. De acuerdo con la norma ASTM D 4187-82, se considera que una dispersión coloidal es *moderadamente estable* si se encuentra en un intervalo de ± 30 a ± 40 mV. Por encima de estos valores, la dispersión se considera *altamente estable*, por debajo de estos valores se dice que tiene *baja estabilidad*. De acuerdo con los resultados, se observa un potencial zeta negativo fundamentalmente debido a las cargas producidas por los grupos oxigenados presentes en el material, principalmente los grupos -COOH, los cuales se disocian en COO^- y H^+ [49].

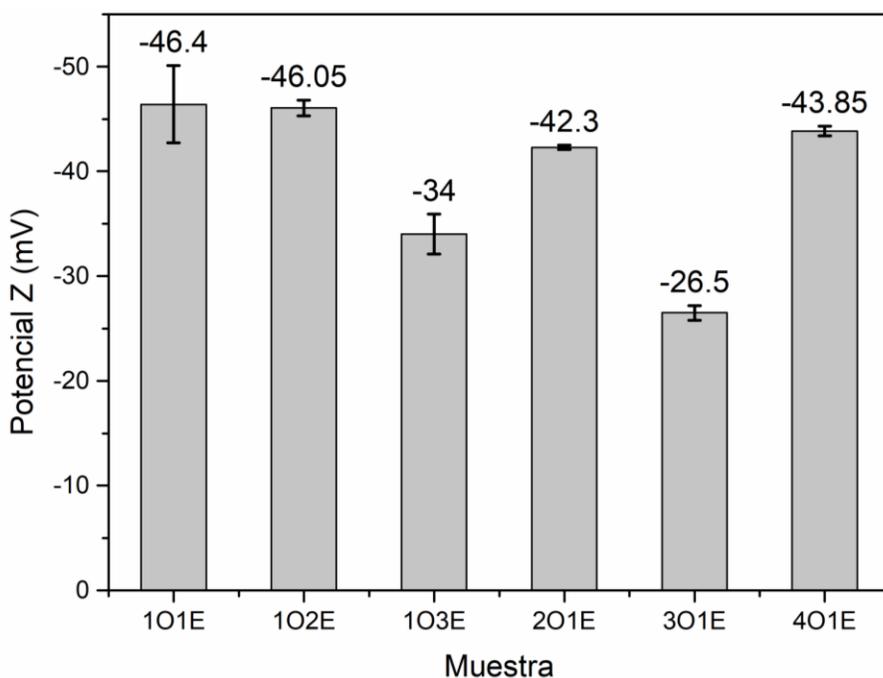


Figura 21. Potencial zeta de las dispersiones de óxido de grafeno.

El valor del potencial zeta de la tercera exfoliación correspondiente al lote 1O, presenta una disminución en comparación con los potenciales de las primeras dos exfoliaciones, pasando de un material altamente estable a un material con estabilidad moderada (~ -46 mV \rightarrow ~ -34 mV). La

explicación a este comportamiento se atribuye a que después de cada exfoliación y centrifugación, el material precipitado se compone de láminas menos estables ya sea por su tamaño mayor o probablemente por una menor presencia de cargas aportadas por grupos oxigenados.

Los lotes de óxidos de grafeno 2O1E y 4O1E, muestran valores de potencial zeta > 40 mV, correspondientes a una alta estabilidad de dispersión. Únicamente la muestra 3O1E tuvo valores inferiores alrededor de ~ -26 mV. Esto además de indicar una baja estabilidad está relacionado con una menor presencia de grupos funcionales en las láminas de grafeno, es decir, un menor grado de oxidación del material, debido a una agitación insuficiente durante la síntesis [49]. Sin embargo, su distribución de tamaños (Figura 19) sugiere que aquellas láminas cuya oxidación fue adecuada en dicho lote, presenten poblaciones de tamaños similares a las dispersiones 2O1E y 4O1E.

4.3. Caracterización de papeles de GO y rGO

La primera evaluación se realizó a partir de observación de los papeles autosostenibles elaborados por la técnica de filtración. Como se mencionó con anterioridad, el porcentaje de éxito que se obtuvo con las dispersiones de GO sin centrifugar fue relativamente bajo (23%). El bajo índice en la conformación de los papeles se debió a distintos factores. El primer factor reside en que el material grafénico se enrolla durante el proceso de filtración, probablemente al eliminar el agua durante la filtración las láminas de GO se desestabilizan, lo cual provoca que busquen una conformación más estable y por lo tanto terminan enrollándose sobre si mismas. Véase *Figura 22a,b*. El segundo problema fue que no todo el material grafénico se conformó en forma de papel, produciendo así superficies granulares como se muestra en la *Figura 22c*. El tercer problema fue la fuerte adherencia con el sustrato (membrana anódica), lo cual hace que difícilmente se pueda remover por la técnica de filtración a contraflujo, se intentó remover el papel empleando una espátula de aluminio y pinzas de laboratorio, sin embargo, esto lastimaba el material produciendo fracturas y superficies irregulares en la superficie, *Figura 22d,e*. Asimismo, la otra cara superficial de estos papeles mostraban un tono más oscuro y granular. Los puntos anteriormente mencionados hacían que este proceso no sólo tuviera una baja reproducibilidad, sino que el material resultante fuese de mala calidad.

El peso de los papeles obtenidos por las dispersiones sin centrifugar fue en promedio de 29 mg.

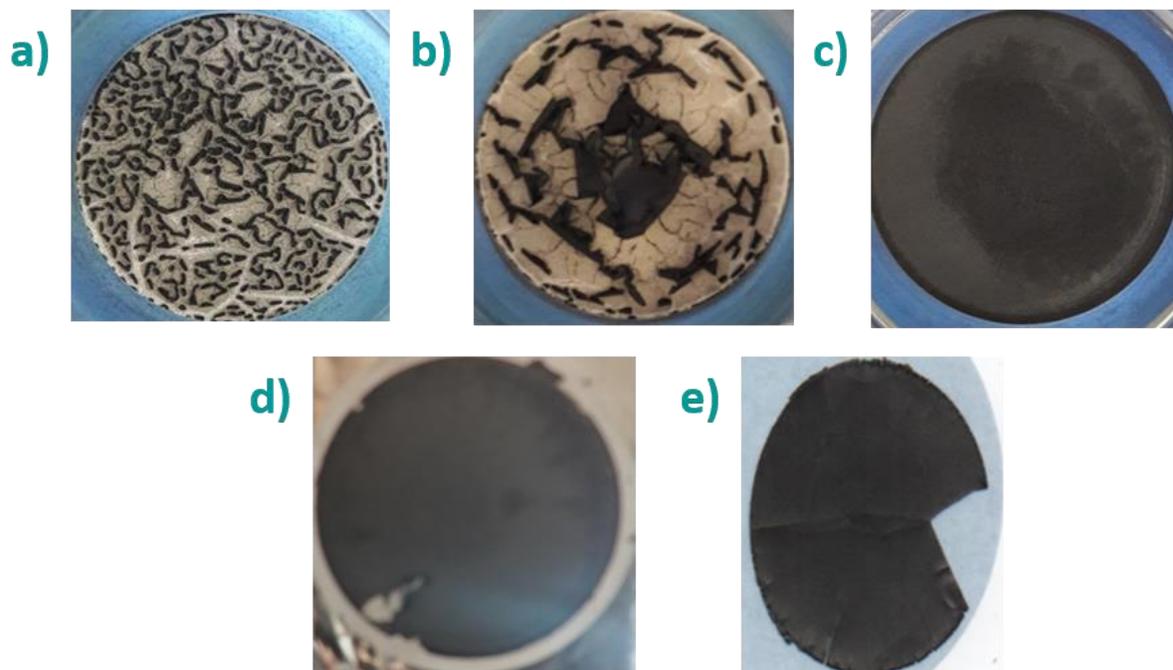


Figura 22. Resultados de la filtración de las dispersiones de GO sin proceso de centrifugación. a) y b) material grafénico enrollado; c) papel de GO con una superficie heterogénea, en donde la parte más oscura presenta una forma granular; d) papel de GO fuertemente adherido a la membrana anódica; e) papel de GO con irregularidades en la superficie.

En cambio, el proceso de elaboración de papeles de GO/rGO producidos con los sobrenadantes de las dispersiones de GO presentó un alto índice de éxito (96%). Sólo una filtración no produjo un papel de GO, en el cual se empleó una membrana de nitrocelulosa (tamaño de poro de $0.2\ \mu\text{m}$), ya que se observó que la membrana de nitrocelulosa se arrugaba al entrar en contacto con la dispersión, produciendo así una superficie irregular en el sustrato, lo cual evitó la conformación del papel. Véase *Figura 23a*. Por otra parte, los papeles grafénicos producidos sobre alúmina anodizada presentaron una fácil remoción mediante la técnica de filtración a contraflujo e incluso sin la necesidad de esta. Véase *Figura 23b*. También se observó que la superficie del material dependió del relieve de la membrana de alúmina, ya que las irregularidades funcionaron como molde como se muestra en la parte inferior del papel de la *Figura 23c*. De igual manera, la cama de alúmina sinterizada de la unidad de filtrado afecta a los papeles elaborados, en la *Figura 23d*, se observa un papel de GO a contraluz, se notó que hay zonas con menor densidad de material, lo cual se puede deber a un flujo de filtrado heterogéneo. En la *Figura 23e*, se tiene un papel de GO reducido con LAA, el cual a contraluz muestra un tono más oscuro y menos transparente a comparación del pGO. Por otra parte, en la *Figura 23f*, se presenta un papel reducido con hidracina,

el cual mostró una superficie con lustre metálico característica de los papeles de rGO reportados en la literatura [35, 39, 40] y una curvatura, la cual se atribuye a la reestructuración de la red gráfica posterior al proceso de reducción química del material [50].

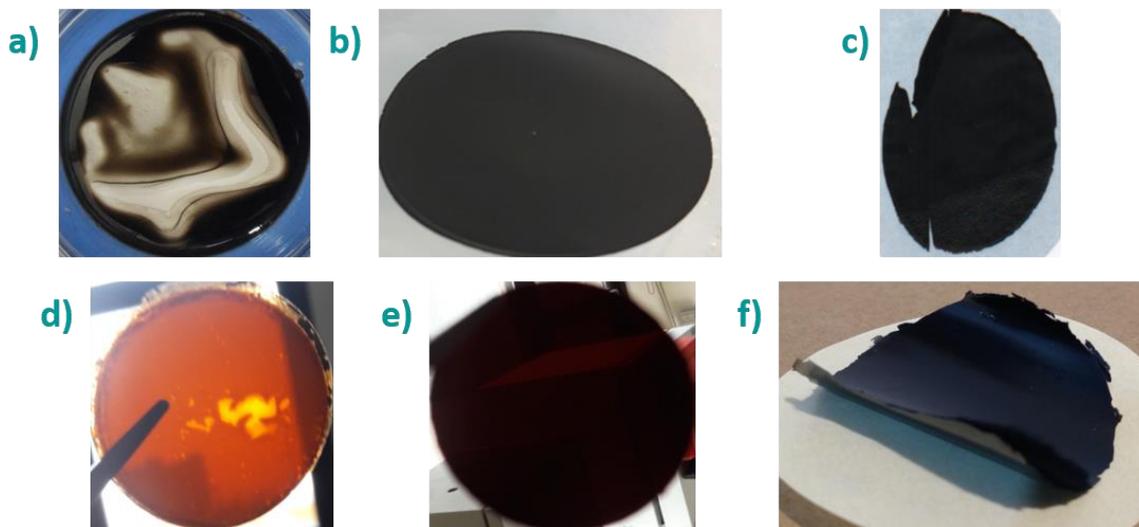


Figura 23. Resultados de la filtración de los sobrenadantes de GO. a) membrana de nitrocelulosa deformada durante el proceso de filtración; b) pGO con una superficie homogénea, c) pGO con una superficie heterogénea debido al relieve de la membrana anódica; pGO y prGO a contra luz, donde se observa d) una heterogeneidad en la densidad del papel de GO, e) una densidad homogénea y menor transparencia óptica; f) pGO reducido con hidracina el cual presenta un lustre metálico en la superficie y una forma curvada.

4.3.1. Concentración de las dispersiones a partir de los pesos de los pGO

La concentración de los sobrenadantes de las dispersiones del lote 1OnE fue obtenida mediante la razón de los pesos de los papeles de GO y el volumen de filtración. Las concentraciones se muestran en la Figura 24.

Se aprecia que la concentración del sobrenadante va en decremento con respecto los procesos de exfoliación subsecuentes, teniendo un decremento en la concentración del 45% en el sobrenadante proveniente de la segunda exfoliación (1O2E) y del 20% en la dispersión obtenida de la tercera exfoliación (1O3E) con respecto a la anterior. El patrón de rendimiento de cada exfoliación se debe al material y al proceso de exfoliación, ya que cada vez que se centrifuga el precipitado se va

formando de láminas de GO más grandes e inestables, por otro lado, el tiempo de las exfoliaciones subsecuentes es 50% menor al de la primera exfoliación.

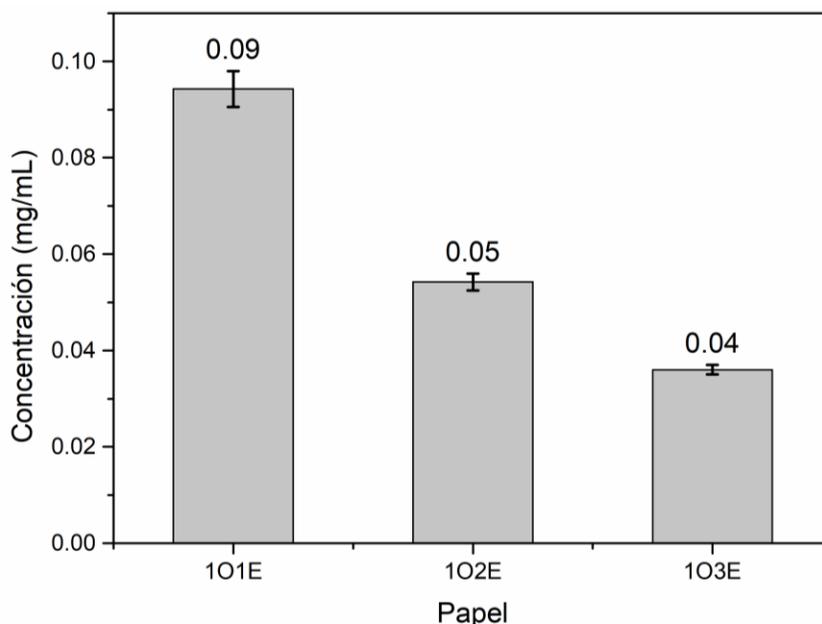


Figura 24. Concentración de las dispersiones del lote 10nE y m01E.

La concentración de los sobrenadantes del lote m01E tuvo un promedio de 0.17 ± 2 mg/mL. La diferencia con respecto a la concentración de la dispersión 101E se debe sencillamente a que este lote se encontraba diluido en 820 mL de agua destilada. Haciendo una conversión empleando la siguiente ecuación.

$$c_1v_1 = c_2v_2$$

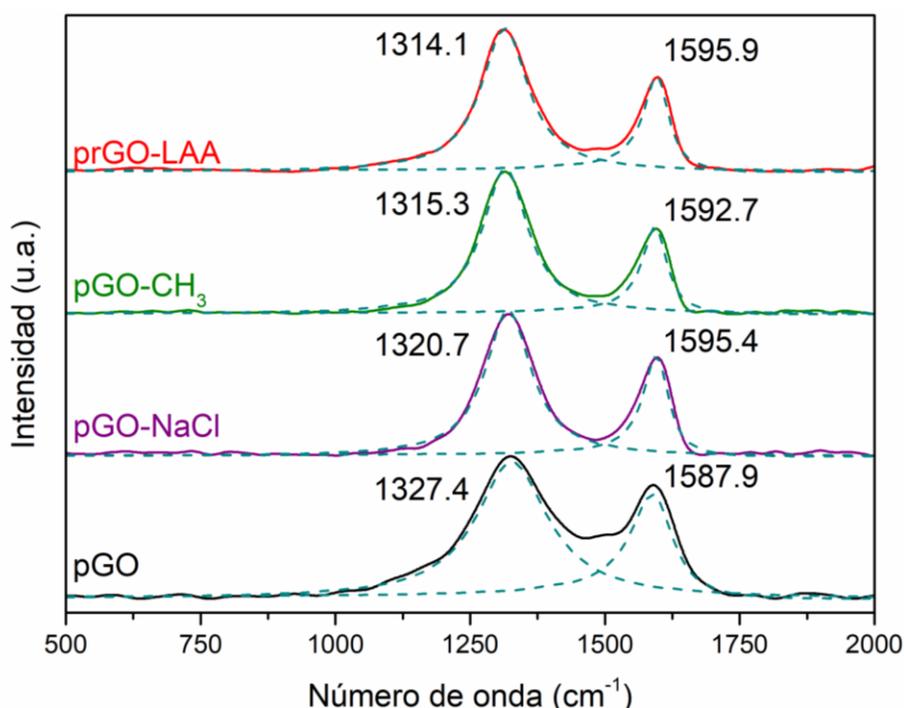
Se obtiene que la concentración en un volumen de 450 mL para 101E es de 0.164 mg/mL. Dicho valor se encuentra dentro del rango obtenido de las concentraciones del lote m01E. Finalmente, es importante señalar que se empezó con una dispersión de GO sin centrifugar con una concentración de 10 mg/ml en 30 mL, calculando el valor para un volumen de 450 mL se obtuvo una concentración de 0.66 mg/mL, comparando con el valor promedio de la concentración de los sobrenadantes de la primera exfoliación se calculó una cantidad de recuperación del 25% de GO

estable en el sobrenadante en la primera exfoliación. Por otra parte, la cantidad total recuperada sumando los procesos de subsecuentes exfoliaciones fue del 49%.

4.3.2. Espectroscopía Raman

En este trabajo la espectroscopía Raman fue utilizada para caracterizar la estructura química de los diferentes papeles basados en materiales grafénicos. Se analizaron las dos bandas principales presentes en los papeles de GO, las bandas D ($\sim 1350\text{ cm}^{-1}$) y G ($\sim 1580\text{ cm}^{-1}$), las cuales refieren a los dominios de carbonos tipo sp^3 y sp^2 respectivamente.

La Figura 25 muestra el espectro Raman de papeles elaborados con una dispersión de óxido de grafeno, sin pasar por un proceso de centrifugación. Posteriormente, se analizó el lote de papeles que fueron elaborados con material grafénico centrifugados. Véase Figura 26. En ambos lotes también se analizó el comportamiento del índice de intensidades con respecto al área, A_D/A_G , los cuales generalizan la relación del desorden en los dominios que conforman la red grafénica, sp^3/sp^2 , en los papeles nanoestructurados [51].



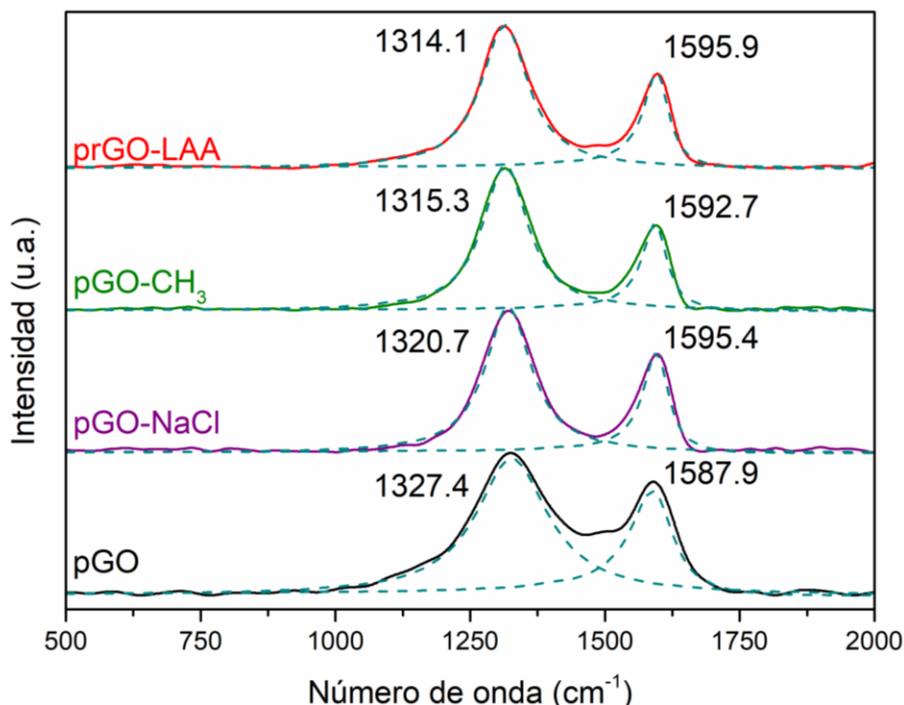


Figura 25. Espectro Raman del lote sin centrifugar correspondiente a los papeles: pGO, pGO-NaCl, pGO-CH₃ y prGO-LAA.

Los papeles que pasaron por un proceso ya sea de metilación o reducción con L-AA, muestran un corrimiento hacia números de onda menores (corrimiento hacia el rojo), lo cual indica que en papel tratado con L-AA presenta una restauración de dominios tipo sp^2 [30]. En cambio, el papel metilado, aunque no pasó por un proceso de reducción, su espectro se comporta igual que el del papel de rGO, esto se puede deber a la formación de un éster de metilo, provocando una vibración similar al material reducido. Una posible explicación es que los grupos carboxilos libres de los bordes pueden ser responsables de la dispersión inelástica de la luz observada en la vibración de la banda D y por tanto, una modificación de estos grupos indican una aparente reducción química.

En cambio, la banda G presenta un corrimiento hacia mayores números de onda (corrimiento hacia el azul), en prGO-LAA y pGO-CH₃. No es posible determinar la razón del desplazamiento puesto que la banda G depende de diversos factores como el número de capas, microfuerzos en la red, dominios sp^2 aislados, láser de excitación, entre otros [24].

El cálculo de los índices de intensidades (A_D/A_G) se presentan en la Tabla 5. Se logra apreciar que el índice de áreas A_D/A_G en las muestras del lote sin centrifugar presentan un incremento con

respecto al papel de óxido de grafeno. El incremento del índice en el material exfoliado en presencia de una solución con NaCl así como en el papel metilado, puede deberse a la formación de una sal orgánica debido a la interacción electrostática entre el -COO^- y el Na^+ o la formación de un grupo éster -COOCH_3 respectivamente. El efecto sobre el grupo carboxilo se refleja en una contribución intensificada sobre el área de la banda de defectos (D). Con respecto a lo reportado en la literatura, se esperaba que el índice del prGO-LAA incrementara [21, 24, 30, 36, 38], lo cual se cumplió. Este aumento es causado principalmente por la generación dominios sp^2 aislados.

Tabla 5. Índices de intensidades en función del área. Papeles a partir de dispersiones sin centrifugación.

Papel	A_D/A_G
pGO	1.883
pGO-NaCl	2.270
pGO-CH ₃	2.630
prGO-LAA	2.264

Los papeles de materiales grafénicos obtenidos a partir de dispersiones coloidales centrifugadas, fueron analizados por duplicado. Todos los papeles, tanto de GO como reducidos, provinieron del mismo lote de GO (401E).

La banda D en los papeles reducidos presentan en general un corrimiento hacia el rojo. Esto demuestra una restauración en la estructura sp^2 de la red grafénica. Véase *Figura 26* y *Figura 27*. Sin embargo, aunque los cambios estructurales relacionados a defectos son claramente visibles en la banda D, la banda G no mostró una tendencia clara, lo cual puede depender de la homogeneidad de la reacción en el material y los mecanismos involucrados. A partir de los promedios se observa una tendencia de corrimiento hacia el rojo, mayor en la reducción mediante ácido L-ascórbico que con hidracina [24, 30, 38].

El índice A_D/A_G se presenta en la *Figura 28*. Se calcularon los siguientes valores: pGO (2.035 ± 0.20), prGO-LAA (2.175 ± 0.21) y prGO-H (2.152 ± 0.22). Los materiales reducidos presentaron sólo un pequeño incremento en su índice en comparación con pGO, ~ 0.13 unidades. Esto se debe principalmente a la disminución en la presencia de láminas grandes, es decir, con dimensiones laterales por encima de los 100 nm y hasta el rango de micras, como resultado del proceso de

sonicado en H₂O₂ (exfoliación/fragmentación) y la subsecuente centrifugación. La presencia de láminas pequeñas (dimensiones laterales <100 nm) se relaciona con un mayor número de bordes, los cuales actúan como defectos, contribuyendo considerablemente al incremento en el área de la banda D en ambos materiales [50, 52]. El aumento de ~0.13 unidades se origina por tanto por los dominios cristalinos sp² que llegan a formarse como resultado de la restauración gráfica de la red.

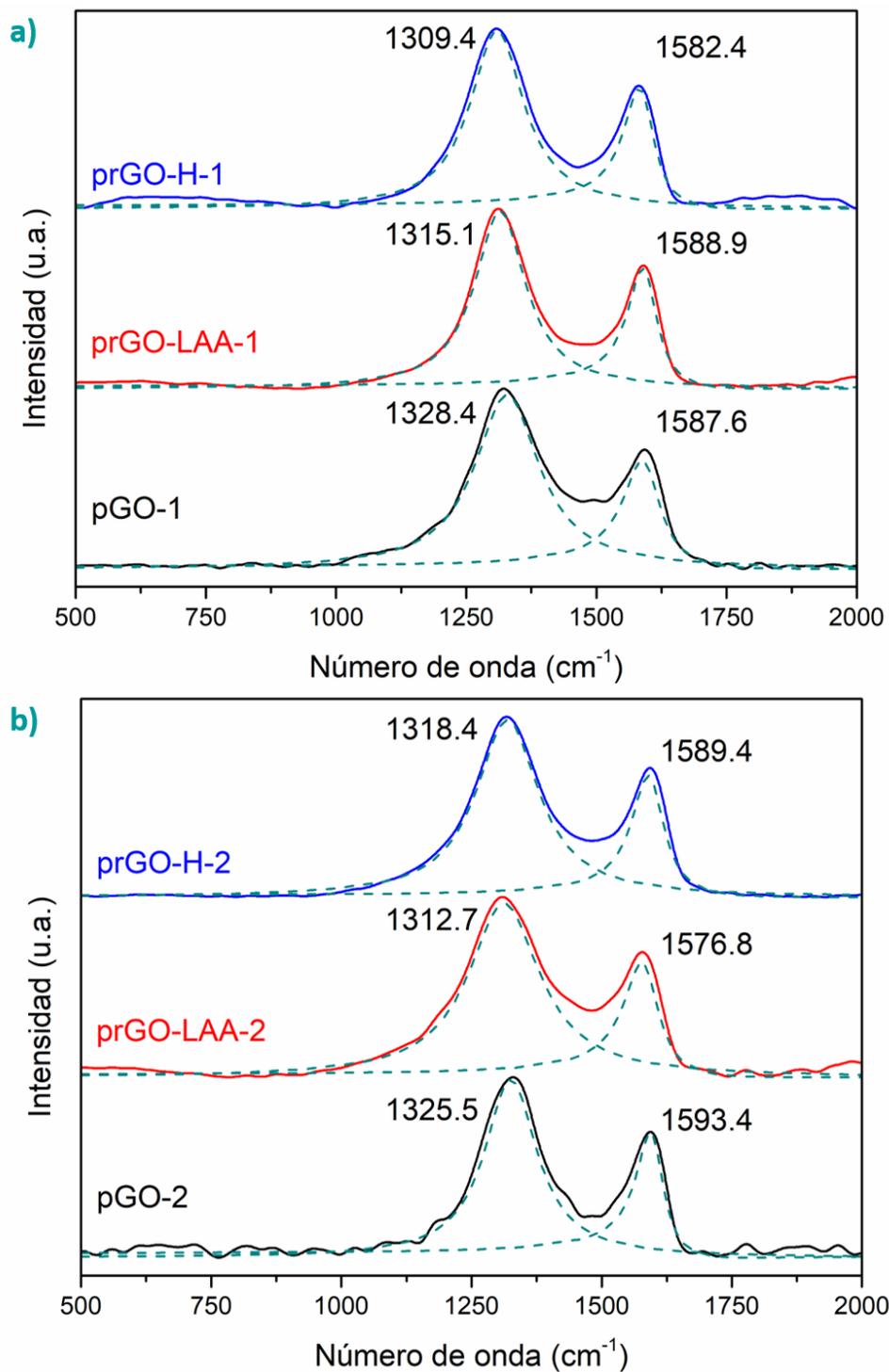


Figura 26. a) Espectro Raman del lote 1 correspondiente a pGO-1, prGO-LAA-1 y prGO-H-1, b) espectro Raman del lote 2 correspondiente a pGO-2, prGO-LAA-2 y prGO-H-2.

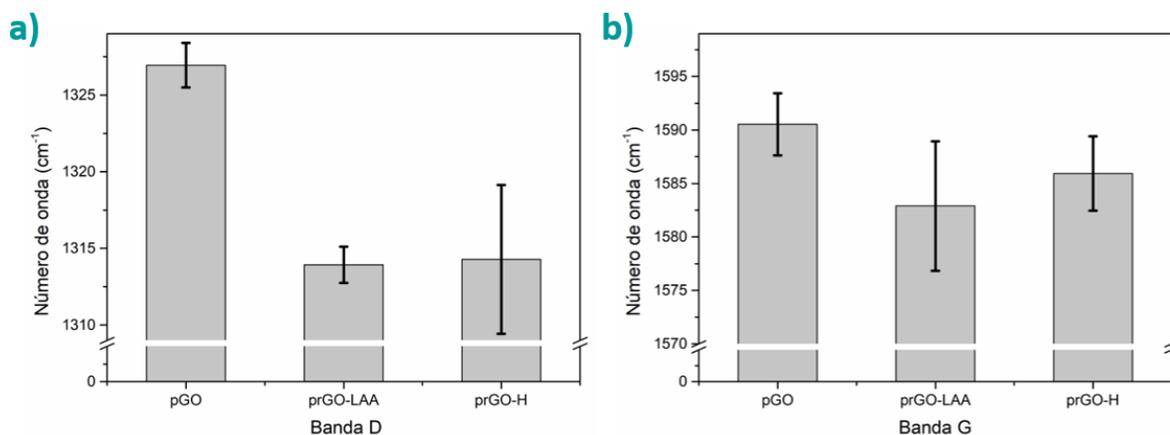


Figura 27. Promedio y error estándar de la posición de las bandas a) D y b) G, de los papeles de GO y GO reducido (rGO) con ácido L-ascórbico (L-AA) e hidracina (H).

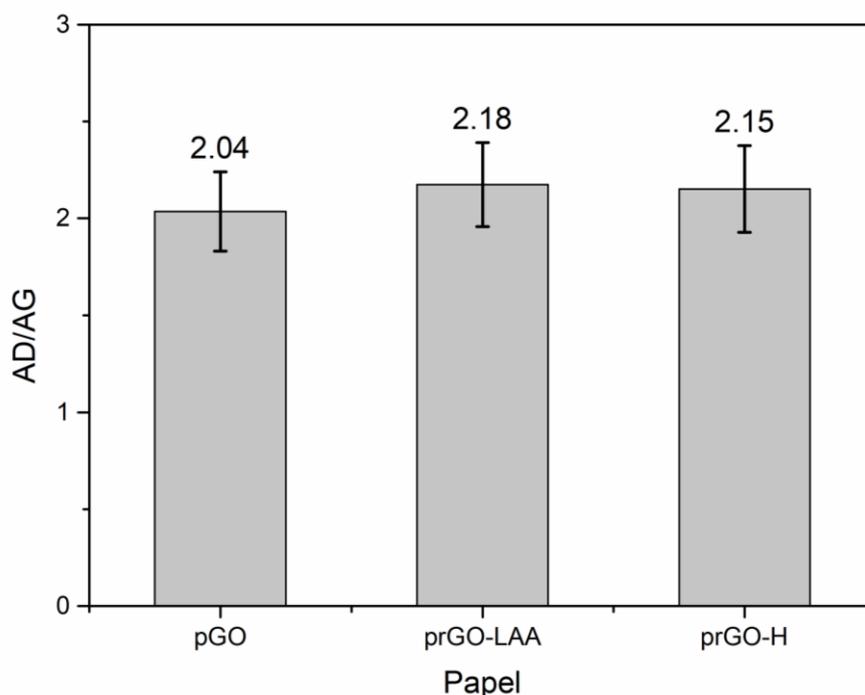


Figura 28. Promedio y error estándar del índice de intensidades (A_D/A_G) de los papeles provenientes del segundo lote.

4.3.3. Espectroscopía FT-IR

Complementando la caracterización químico-estructural se empleó la técnica de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier. El análisis de los datos se realizó mediante la comparación de las diversas bandas obtenidas con respecto a los espectros de materiales grafénicos reportados en la literatura [14, 30, 35, 38, 42, 48, 49].

Del lote de papeles a partir de dispersiones sin centrifugar, se tomó como referencia el espectro del papel de óxido de grafeno. A partir de éste, se identificaron las bandas características de los diferentes grupos funcionales presentes en el material. Véase *Figura 29* y *Tabla 6*. Una vez identificadas, se realizó la comparación con los otros tres papeles con el fin de observar los cambios químico-estructurales.

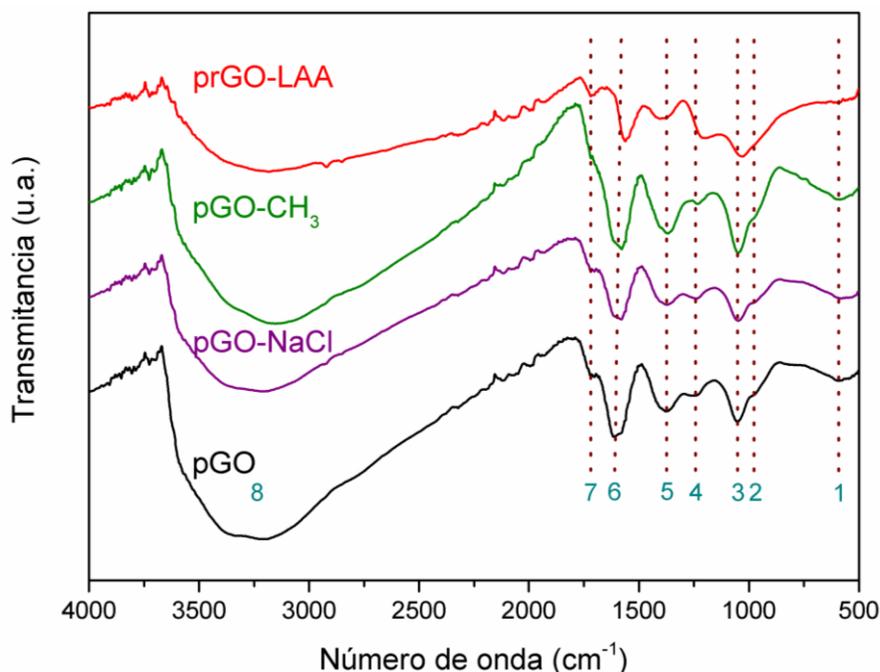


Figura 29. Espectro FT-IR de papeles de materiales grafénicos provenientes del lote sin centrifugar.

Las bandas más representativas en los materiales se deben a la presencia de grupos epoxi (1051 cm⁻¹) así como dominios grafíticos sp² aislados (1610 cm⁻¹) [53], esto sin considerar la contribución del agua y grupos -OH en 3000-3500 cm⁻¹, la cual puede depender en parte a la humedad presente en la muestra al momento de la medición. El papel pGO-NaCl no presentó cambios en las intensidades relativas de sus bandas representativas, con respecto a pGO, por lo que el proceso de exfoliación en presencia de sal no afectó la estructura química del material. Esto era de esperarse, ya que el propósito del NaCl en el medio tenía únicamente el objetivo de favorecer el proceso de separación de las láminas.

Tabla 6. Grupos funcionales presentes en pGO.

Indicador	Número de onda (cm ⁻¹)	Grupos funcionales
1	592	Vibraciones de grupos aromáticos y C-H
2	978	Epoxi, éter y/o peróxidos
3	1051	C-O-C (epoxi)
4	1243	C-O (grupos epoxi y éter)
5	1375	C-OH (hidróxidos)
6	1610	C=C (grupos aromáticos)
7	1719	C=O (ésteres, carbonilos y carboxilos)
8	3000-3500	O-H (hidróxidos)

Por otro lado, la muestra metilada (pGO-CH₃), presenta un pequeño incremento en la banda de epoxi en relación a la banda de carbonos de la red gráfica. Este incremento puede deberse a la restricción en la vibración de los grupos carboxilo en los bordes de las láminas, afectando a su vez la vibración de los dominios aromáticos. Igualmente, hay un pequeño incremento en la banda de enlace C-H, comprobando así la metilación del material.

Por último, se confirma la reducción química parcial del papel de GO, a partir de una primera aproximación empleando ácido L-ascórbico. Se observó la disminución en la intensidad de todas las bandas presentes, mostrando ahora una mayor intensidad las bandas correspondientes a los grupos presentes en el plano basal (epoxi y alcoholes), los cuales difícilmente son removidos por completo mediante estrategias químicas. Probablemente la permanencia de los grupos se deba a una reducción química parcial.

Aunque la discusión de la espectroscopía Raman sugiere que esta muestra (prGO-LAA) fue efectivamente reducida, el resultado en FT-IR muestra que el papel aun cuenta con una considerable presencia de grupos oxigenados. Dado que Raman es una técnica superficial, podría esperarse que la reducción química haya ocurrido únicamente en las láminas externas del papel, mientras que las internas mantienen una estructura oxidada.

El análisis del lote en donde se centrifugó el material se realizó de manera análoga a la anterior. Se obtuvieron dos comparaciones del papel oxidado con los reducidos químicamente. En ambos casos se aprecian 8 bandas en cada espectro. Véase *Figura 30* y *Tabla 7*.

Tanto en la reducción con L-AA como hidracina, se observa la disminución de la banda correspondiente a las vibraciones tipo C=C ($\sim 1613\text{ cm}^{-1}$), éter y/o peróxidos en $\sim 979\text{ cm}^{-1}$. La disminución en la presencia de estos grupos fue mayor al emplear hidracina como agente reductor. Así mismo, la banda referente al enlace C=O sólo se presenta como un pequeño hombro alrededor de 1719 cm^{-1} . También, se observa una disminución de grupos C-H ($\sim 547\text{ cm}^{-1}$).

Finalmente, en el segundo lote se apreció una disminución general en todas las señales de los grupos oxigenados. Esto puede deberse a la falta de homogeneidad en el proceso de reducción.

Tabla 7. Grupos funcionales presentes en pGO-1 y pGO-2.

Indicador	Número de onda (cm^{-1})		Grupos funcionales
	pGO-1	pGO-2	
1	562	533	Vibraciones de grupos aromáticos y C-H
2	977	981	Epoxi, éter y/o peróxidos
3	1053	1055	C-O-C (epoxi)
4	1229	1230	C-O (grupos epoxi y éter)
5	1368	1370	C-OH (hidróxidos)
6	1614	1612	C=C (grupos aromáticos)
7	1719	1717	C=O (ésteres, carbonilos y carboxilos)
8	3000-3500	3000-3500	O-H (hidróxidos)

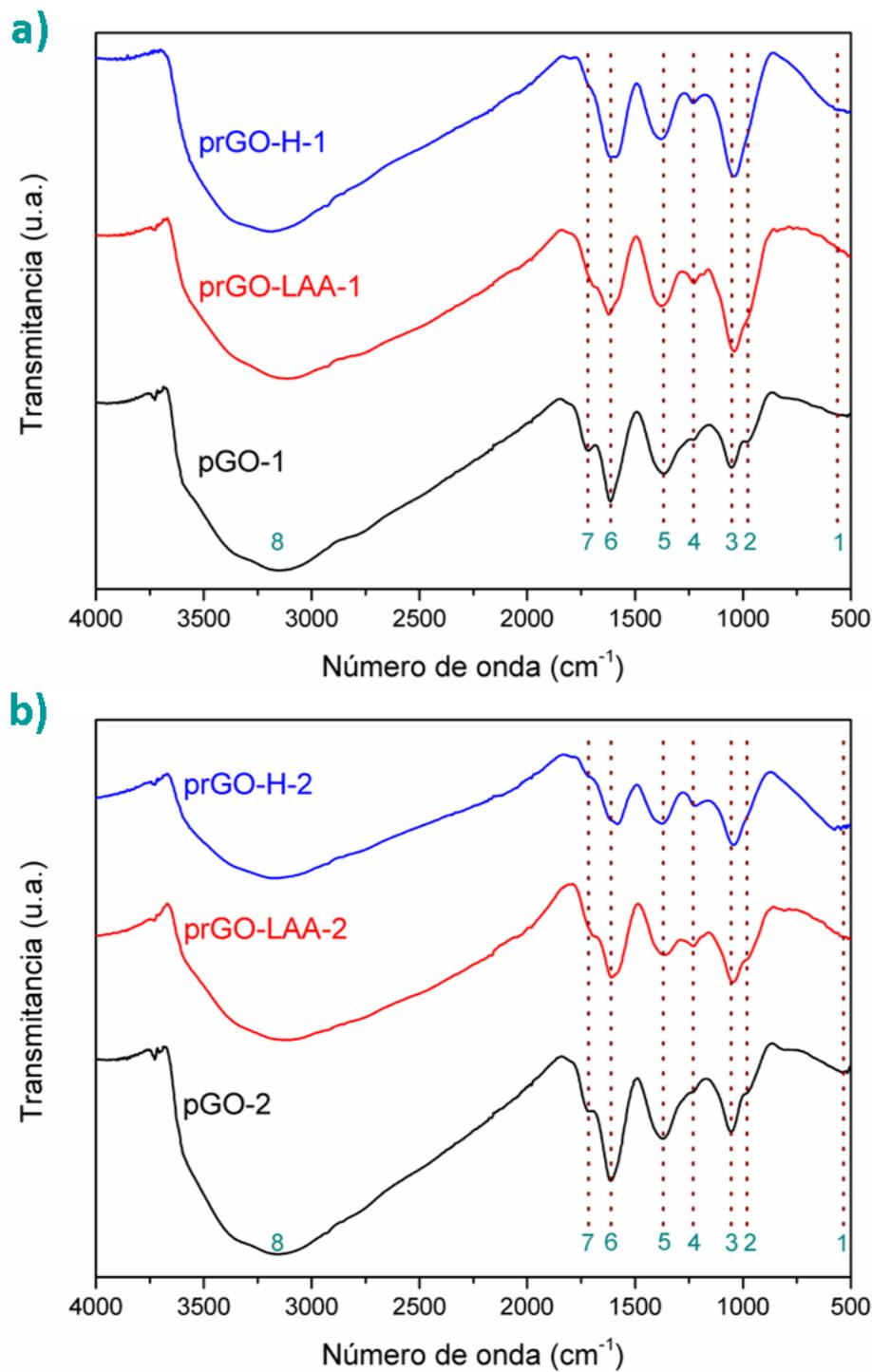


Figura 30. Espectro FT-IR del a) lote 1 correspondiente a pGO-1, prGO-LAA-1 y prGO-H-1, b) lote 2 correspondiente a pGO-2, prGO-LAA-2 y prGO-H-2.

4.3.4. Microscopía electrónica de barrido

Se obtuvieron imágenes de microscopía electrónica de barrido empleando electrones retrodispersados acelerados a un voltaje de 15 kV a diferentes magnificaciones. Se capturaron imágenes únicamente de los papeles de GO y rGO obtenidos a partir de la dispersión coloidal centrifugada (4O1E), es decir, pGO-1, prGO-LAA-1 y prGO-H-1. Se realizó el estudio tanto de la morfología superficial, así como del corte transversal, con el fin de observar el apilamiento de las láminas del material grafénico y determinar el grosor de los papeles. Todos los papeles fueron elaborados con 50 mL de dispersión de GO, obteniéndose papeles con un peso aproximado de 10 mg. Véase *Figura 31*, *Figura 32* y *Figura 33*.

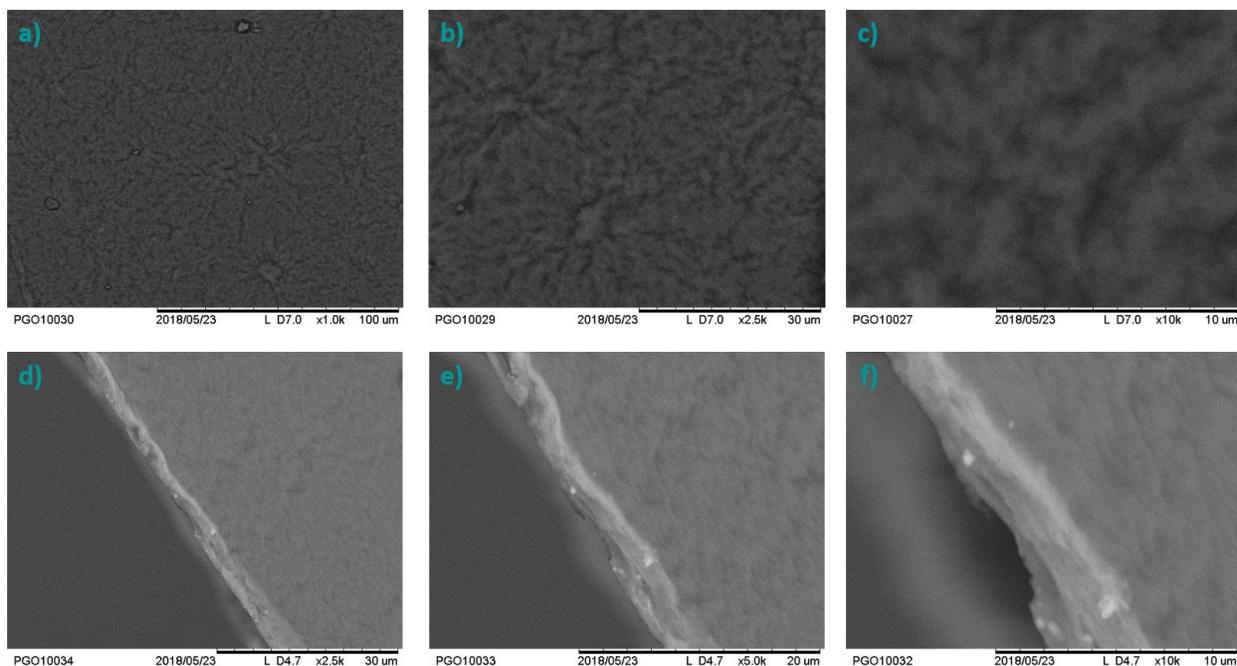


Figura 31. Micrografías SEM del papel de GO. Imágenes de la superficie, a) 1,000 \times , b) 2,500 \times y c) 10,000 \times . Imágenes del corte transversal d) 2,500 \times , e) 5,000 \times y f) 10,000 \times

La morfología superficial de los tres tipos de papeles grafénicos es homogénea en cada caso. Se observó una superficie prácticamente sin irregularidades, sin la presencia de elevaciones o valles en el relieve superficial. Sin embargo, para medir la rugosidad, es necesario realizar un estudio mediante microscopía de fuerza atómica.

Por otra parte, las micrografías correspondientes al corte transversal de los tres papeles mostraron un apilamiento laminar. De la misma manera se observó que el grosor de los papeles no es

homogéneo variando de una zona de corte a otra. Esto puede deberse principalmente a dos factores. El primer factor es la presencia de canales de flujo a través de la cama de alúmina sinterizada de la unidad de filtración, esto provoca una heterogeneidad en la conformación del papel de óxido de grafeno, provocando zonas con menor densidad de material. El segundo factor yace al momento de cortar el material con la navaja, presionando la hoja, deformándolo y dejando además trazas de contaminación.

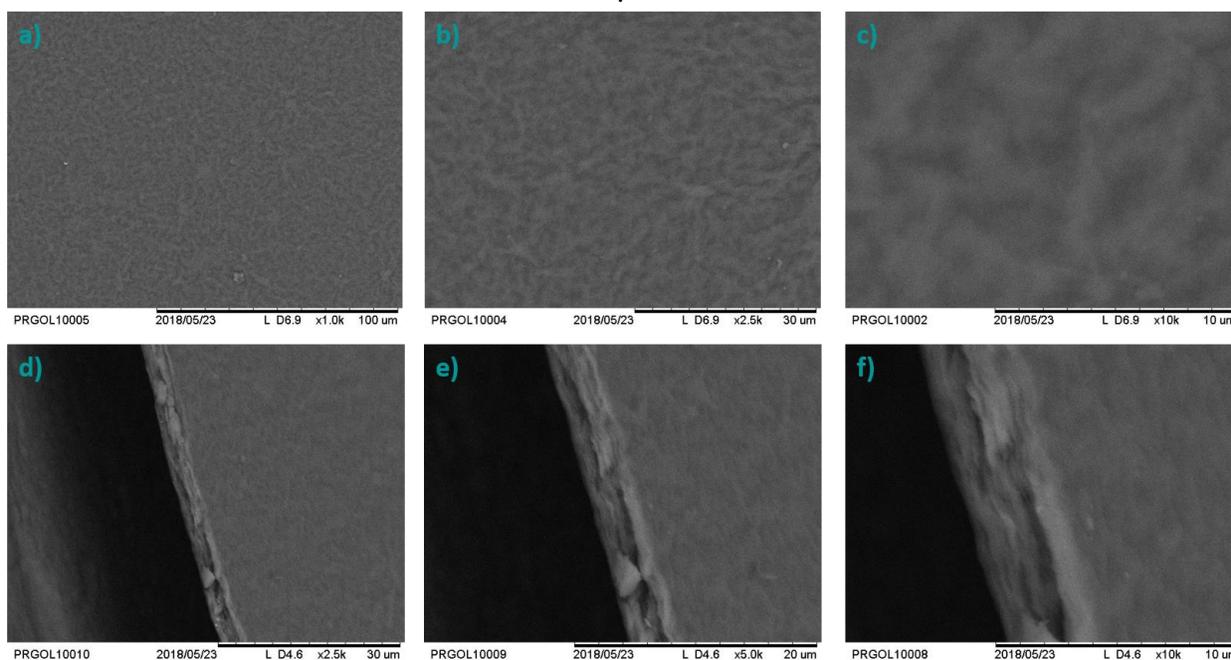


Figura 32. Micrografías SEM del papel de GO reducido con ácido L-ascórbico. Imágenes de la superficie, a) 1,000×, b) 2,500× y c) 10,000×. Imágenes del corte transversal d) 2,500×, e) 5,000× y f) 10,000×.

El grosor fue determinado empleando el programa ImageJ. Se tomaron 15 mediciones a lo largo del corte en la micrografía, y se obtuvo un valor promedio con su desviación estándar. Véase Figura 34.

CARACTERIZACIÓN QUÍMICO-ESTRUCTURAL Y ELÉCTRICA DE PAPELES BASADOS EN MATERIALES GRAFÉNICOS

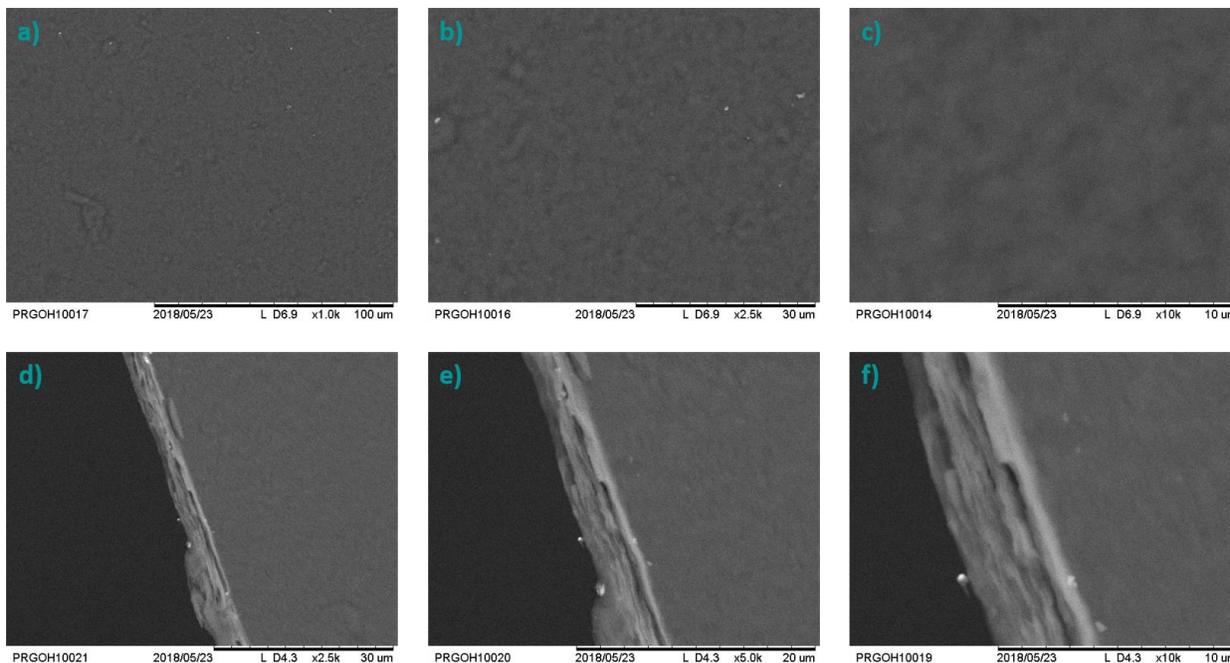


Figura 33. Micrografías SEM del papel de GO reducido con hidracina. Imágenes de la superficie, a) 1,000 \times , b) 2,500 \times y c) 10,000 \times . Imágenes del corte transversal d) 2,500 \times , e) 5,000 \times y f) 10,000 \times .

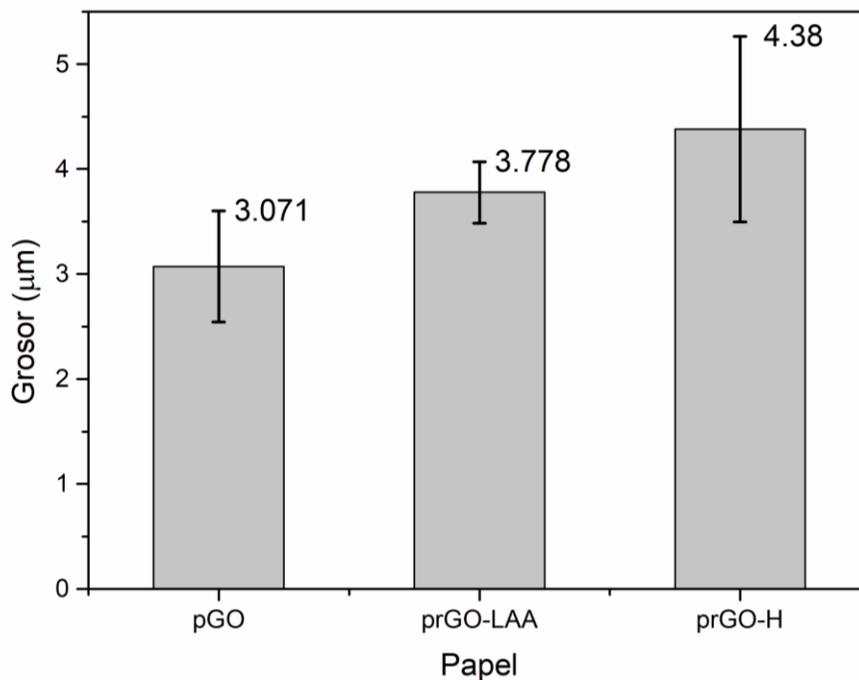


Figura 34. Valor promedio y desviación estándar del grosor de los papeles de GO y rGO.

Se observa un patrón inesperado de crecimiento en el grosor de los papeles reducidos con ácido L-ascórbico e hidracina respectivamente. Es posible que al momento de detener el proceso de

filtración para agregar la solución reductora, los papeles pueden presentar una expansión de volumen por falta de presión de vacío. Dado que la reducción con L-AA se realiza 3 veces en cada papel, esto podría ayudar a recuperar en parte un menor espesor en comparación con la reducción con hidracina, la cual se realiza una sola vez por papel. También es probable que se analizará una zona del papel en donde el flujo de vacío haya sido mayor que en otras zonas, teniendo así mayor densidad del material.

4.3.5. Ángulo de contacto

Se realizaron pruebas por duplicado de ángulo de contacto por el método de gota pendiente empleando como solvente agua destilada. Se colocaron muestras de 0.5 x 0.5 cm de los papeles pGO, prGO-LAA y prGO-H, de ambos lotes 1 y 2. Se usó un soporte polimérico transparente únicamente para adherir electrostáticamente los papeles. Véase *Figura 35* y *Figura 36*.

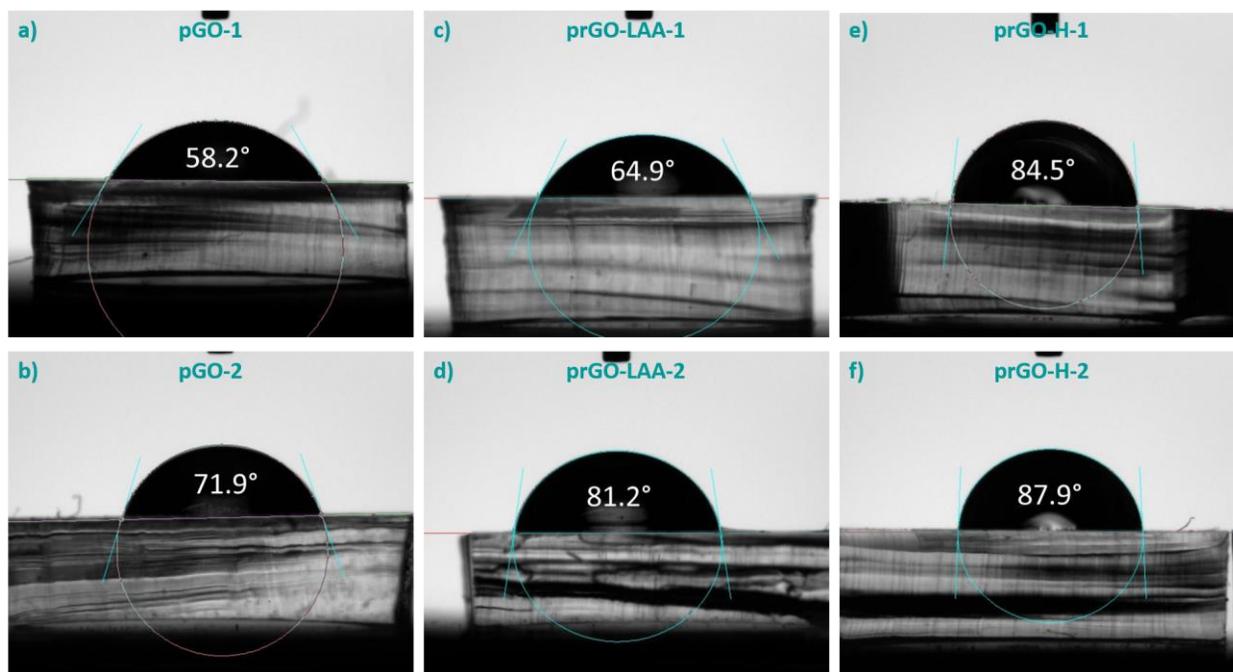


Figura 35. Ángulo de contacto de los papeles de materiales grafénicos a)-b) pGO, c)-d) prGO-LAA y e)-f) prGO-H.

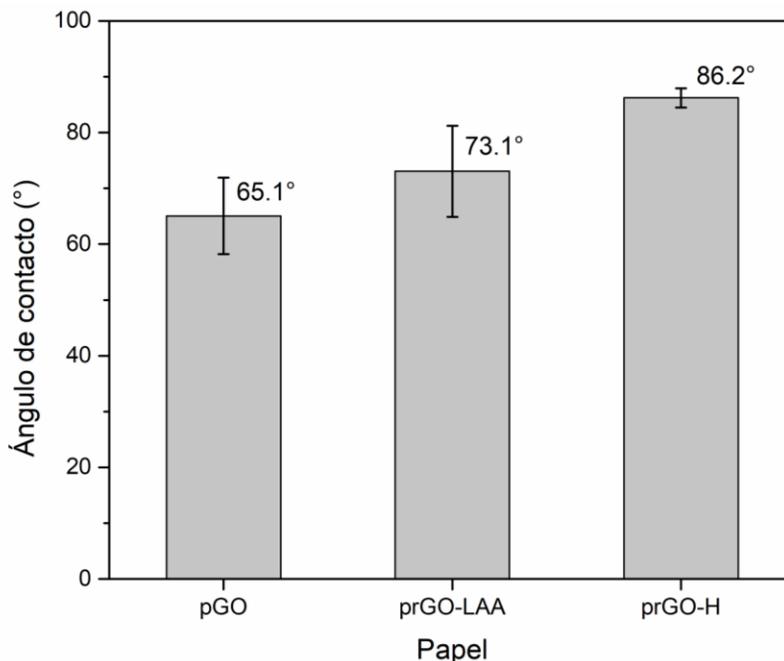


Figura 36. Promedio y error estándar del ángulo de contacto de los papeles pGO, prGO-LAA y prGO-H.

En la Figura 36 se observa que las superficies correspondientes a los papeles reducidos químicamente tienden a mostrar mayores valores ángulo de contacto en comparación con pGO. La superficie correspondiente a la muestra prGO-H tiende a ser menos hidrofílica que prGO-LAA, y ésta a su vez el papel oxidado. Aunque el ángulo de contacto en la muestra reducida con hidracina sea mayor, su valor no llega al ángulo mínimo para ser considerado hidrofóbico ($> 90^\circ$) [26].

El ángulo de contacto de la muestra pGO corresponde a lo reportado en la literatura [54]. Las muestras reducidas con hidracina presentaron valores de ángulo de contacto por encima de algunos reportes en la literatura, como la reducción de pGO's por medio de HI (71°). Sin embargo, es difícil mediante la reducción por vía química, alcanzar valores tan elevados como los obtenidos en películas de grafeno-monocapa crecidas sobre sustratos de silicio (127°) [35, 54]. En el caso del papel reducido con ácido L-ascórbico presentó un valor similar al reportado para el papel reducido con HI.

De acuerdo a los anteriores resultados y los valores de ángulo de contacto, se demuestra que la hidracina es un agente reductor más eficiente que el ácido L-ascórbico en papeles grafénicos bajo las condiciones empleadas. Esto difiere a lo discutido por Fernández-Merino y col., los cuales mencionan que el ácido ascórbico tiene la misma capacidad reductora que la hidracina, aunque el

estudio se desarrolló en dispersiones de GO antes de la conformación de los papeles grafénicos [30].

Se calculó el trabajo de adhesión de la fase acuosa y la superficie de los papeles de GO, rGO-LAA y rGO-H, mediante la siguiente ecuación [54].

$$W_{ad} = \gamma_l(1 + \cos\theta)$$

En donde, γ_l , es el valor de la tensión superficial libre del agua, reportada en 72.8 mJ/m^2 y θ , es el ángulo de contacto. Los valores del trabajo de adhesión se presentan en la Figura 37.

Se observa un patrón de disminución en el trabajo de adhesión. Esta reducción indica que se requiere menos fuerza sobre una unidad de área para separar las fases presentes. El decremento se debe a la reducción química del material, ya que se eliminan los grupos oxígeno que interaccionan con las moléculas de agua. Comparando el trabajo de adhesión de la muestra pGO y prGO-H se tiene una diferencia del 25%.

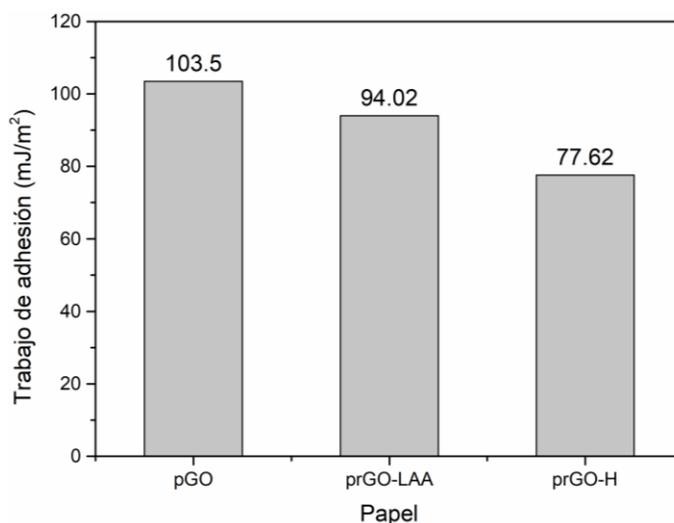


Figura 37. Trabajo de adhesión calculado a partir del ángulo de contacto para los diferentes tipos de papeles de material grafénico.

4.3.6. Cuantificación de grupos $-\text{NH}_2$

Se cuantificó la cantidad de grupos amina presentes en un papel de óxido de grafeno reducido con hidracina. Se utilizó como control un papel de óxido de grafeno. Las dimensiones de las muestras fueron de $0.5 \times 0.5 \text{ cm}$ con un espesor aproximado de $3 \mu\text{m}$. El peso de cada muestra fue de 0.3

mg. Se utilizó como referencia una curva de calibración ($R^2 = 0.97$) empleando glicina. La medición se realizó por triplicado. Se obtuvo el promedio y la desviación estándar de los datos obtenidos y se calculó la cantidad de grupos amina remanentes de la reducción química con hidracina presentes en los prGO-H.

Se restó la contribución de la absorción intrínseca por parte de los papeles de GO, obteniendo una cantidad 30.457 μg de aminas por cada miligramo de óxido de grafeno reducido con hidracina.

Reiterando, el papel de GO se redujo empleando una solución 12 mM (19.2 mg) de hidracina monohidratada. Se calculó la cantidad de grupos amina en todo el papel (8.5 mg). Se obtuvo que después de la reducción química y la filtración del material, hay una funcionalización de grupos $-\text{NH}_2$ del 1.34% (0.258 mg) en el papel de óxido de grafeno reducido.

4.3.7. Voltamperometría cíclica

Se realizaron las pruebas de voltamperometría cíclica por duplicado con 4 repeticiones de los papeles pGO, prGO-LAA y prGO-H. Sin embargo, al momento de hacer el barrido de voltaje (+2 V a -2 V), todos los papeles de óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido adheridos con tintura de grafito coloidal se despegaron de la superficie del ITO/PET al momento de hacer el barrido a voltajes negativos, es decir, en la zona reducción. Por lo que no se logró concluir nada de las pruebas. Véase *Figura 38*.

También se reporta que durante la prueba electroquímica los papeles de GO y rGO-LAA mostraron rugosidad debido a la absorción de agua en la superficie, inclusive, después de la prueba, los papeles de GO se fracturaron al removerlos del medio. Asimismo, los papeles reducidos con hidracina no mostraron las características anteriores, después de desprenderse flotaron a la superficie o se quedaron adheridos a las paredes del reactor debido a mayor hidrofobicidad corroborada por el ángulo de contacto.

-Se debe buscar otra estrategia para realizar la voltamperometría cíclica, ya que es una de las técnicas mayormente utilizadas para conocer las propiedades eléctricas y redox de los materiales.

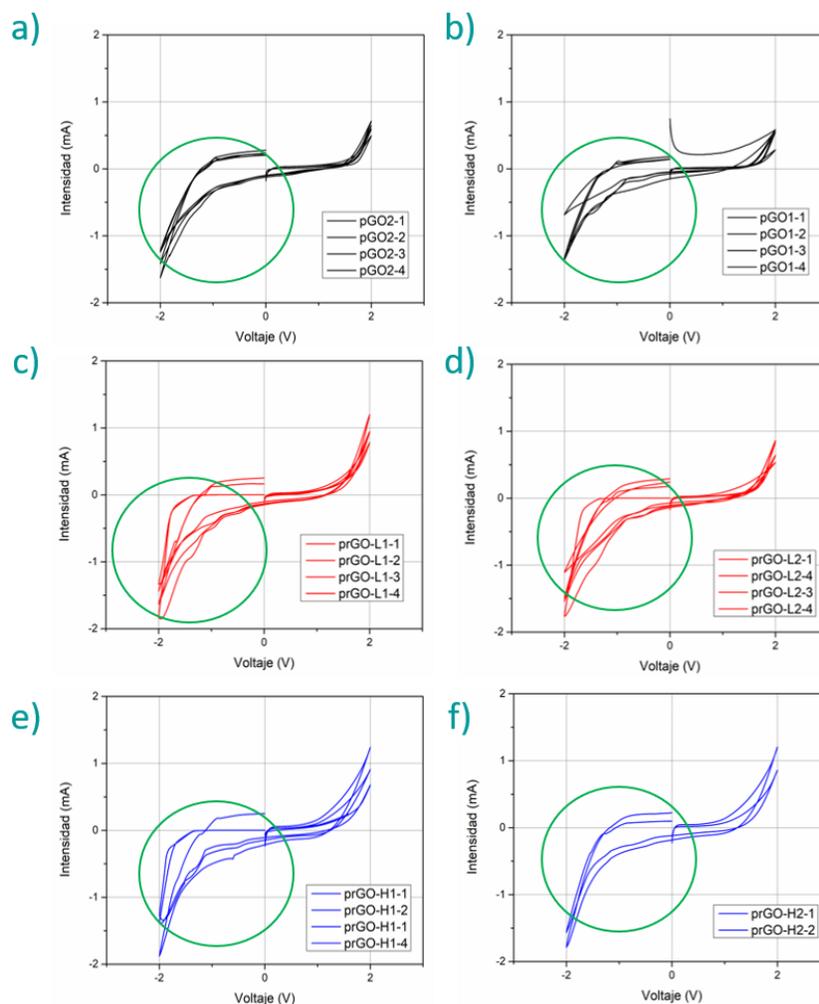


Figura 38. Voltamperometría cíclica de las muestras a) pGO-1, b) pGO-2, c) prGO-LAA-1, d) prGO-LAA-2, e) prGO-H-1 y f) prGO-H-2. El círculo verde señala donde ocurrió el desprendimiento de los papeles sobre el ITO/PET.

4.3.8. Pruebas eléctricas y dieléctricas

Se realizaron pruebas alternativas para conocer las propiedades eléctricas y dieléctricas de los papeles de óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido. Se emplearon muestras de 0.5 cm x 0.5 cm con un espesor aproximado de 3 μm . Las pruebas se realizaron empleando corriente directa y corriente alterna. Las mediciones se hicieron usando dos electrodos de cobre con un diámetro de $\frac{1}{4}$ de pulgada acoplados a un microposicionador. Se mantuvo una separación constante de 3 μm con base a los datos obtenidos por las imágenes SEM.

4.3.8.1. Corriente alterna

Empleando una señal de 1 kHz de frecuencia con una amplitud de ± 1 V, se obtuvieron los valores correspondientes al módulo de la impedancia (Z) y ángulo de fase (θ), capacitancia en paralelo (C_p) y pérdida dieléctrica (D). Véase Tabla 8. Las mediciones se realizaron por triplicado.

Tabla 8. Promedio y desviación estándar del módulo y ángulo de impedancia, capacitancia en paralelo, pérdida dieléctrica y factor de calidad de los papeles pGO, prGO-LAA y prGO-H.

Papel	Z ($M\Omega$)	θ	C_p (μF)	D
pGO-1	9.04	-78.87	17.37	0.21
	(± 0.40)	(± 0.41)	(± 0.73)	(± 0.02)
pGO-2	10.30	-75.97	14.90	0.24
	(± 0.65)	(± 5.15)	(± 0.55)	(± 0.09)
prGO-LAA-1	1.59	-32.97	55.23	1.61
	(± 0.45)	(± 11.69)	(± 2.55)	(± 0.78)
prGO-LAA-2	9.24	-68.23	16.43	0.3
	(± 0.48)	(± 8.87)	(± 0.60)	(± 0.01)
prGO-H-1	0.97	-26.04	62.05	4.19
	(± 0.66)	(± 23.62)	(± 11.23)	(± 3.76)
prGO-H-2	3.06	-49.10	38.97	0.89
	(± 0.24)	(± 4.31)	(± 3.40)	(± 0.12)

En general, los papeles de óxido de grafeno presentan un módulo de impedancia mayor que sus versiones reducidas, es decir, presentan una mayor resistencia eléctrica que sus contrapartes. El papel reducido con ácido L-ascórbico, prGO-LAA-1, presenta un decremento de $\sim 8 M\Omega$, en cambio, en prGO-LAA-2 no se observan cambios con respecto al oxidado, lo cual indica una falta de reproducibilidad en el proceso de reducción empleando dicho agente químico. Los papeles reducidos con hidracina muestran menor impedancia, teniendo que prGO-H-1 tiene un decremento hasta de un orden de magnitud y prGO-H-2 un decremento similar a prGO-LAA-1. Aunque no existe una reproducibilidad en la reducción, los valores obtenidos indican que ambos papeles

muestran una reducción química parcial. De manera complementaria se realizó el cálculo de la parte resistiva y reactiva de los papeles grafénicos. Véase Figura 39.

$$\text{Resistencia} \quad R = Z \cos(\theta)$$

$$\text{Reactancia} \quad Xc = Z \text{sen}(\theta)$$

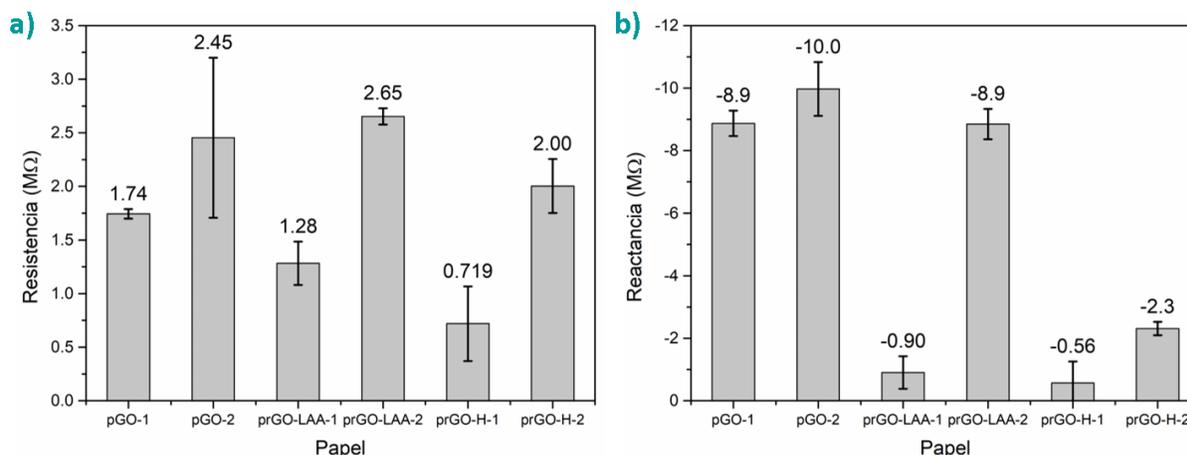


Figura 39. Valores calculados para la a) resistencia y b) reactancia de los papeles grafénicos.

El ángulo de fase, nos indica el desfaseamiento temporal entre la corriente eléctrica y el voltaje en los papeles grafénicos. Si el ángulo de desfaseamiento tiende a cero el material es más resistivo y si tiende a 90° es más capacitivo y adecuado para almacenar carga eléctrica. Se observa que en los papeles reducidos químicamente ya sea con hidracina o ácido L-ascórbico, el ángulo decremента, indicando que a medida que se va reduciendo el GO, los papeles reducidos se van comportando más como una resistencia que como un capacitor, lo cual significa que, la corriente eléctrica fluye mejor dentro del material en lugar de mantener la carga.

Se observó que los materiales reducidos químicamente presentan un incremento en la capacitancia en paralelo y en el factor de disipación, sin embargo, este aumento no es considerable principalmente por estar dentro de la mínima resolución del equipo, así como una falta de diferencia con respecto a los órdenes de magnitud. De manera secundaria, estos valores dependen de la geometría de la muestra, por lo tanto, las variaciones se pueden derivar de la diferencia de tamaños del grosor obtenidas por SEM y por las irregularidades en los cortes cuadrículares.

Aunado a lo anterior, se calculó la constante dieléctrica. Véase Figura 40.

Donde, “Co” es la capacitancia al vacío entre los electrodos a una distancia de 3 μm (2.41 pF).

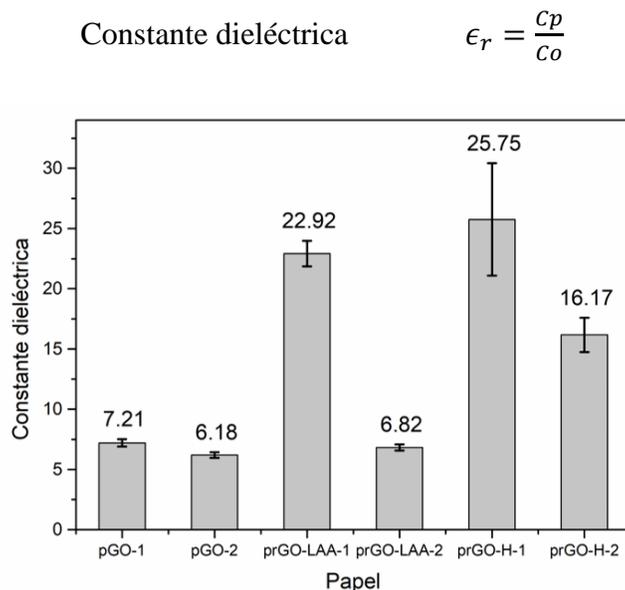


Figura 40. Valores calculados para la constante dieléctrica de los papeles grafénicos.

La constante dieléctrica o permitividad relativa de los papeles grafénicos también aumenta con respecto al grado de reducción y es inversamente proporcional al módulo de impedancia, lo cual era de esperar, puesto que este valor indica que los papeles reducidos permiten un mejor flujo del campo eléctrico que la versión oxidada la cual se considera y ha sido reportada como un aislante.

4.3.8.2. Corriente directa

Las mediciones empleando corriente directa se realizaron usando el mismo sistema acoplado al microposicionador. Se realizó un barrido de voltaje de -1 V a $+1$ V para medir el comportamiento de la corriente eléctrica del material. Después se realizó una correlación lineal de las curvas obtenidas para observar el comportamiento resistivo de los papeles grafénicos, por cuestiones de cálculo se graficó la conductancia. La pendiente de la correlación lineal fue la conductancia, y, por ende, el inverso es la resistencia.

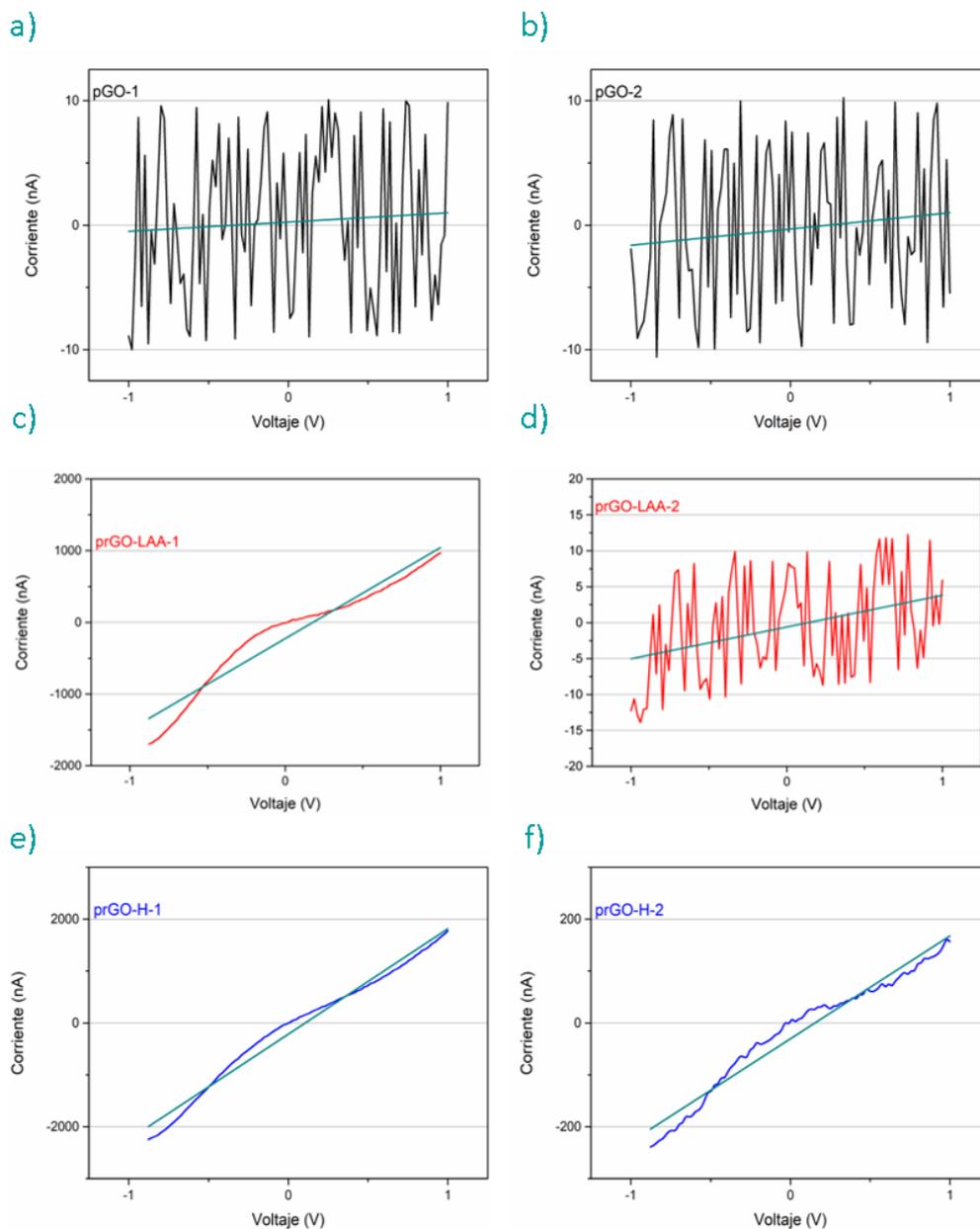


Figura 41. Conductancia y regresión lineal de los valores obtenidos de las muestras: a) pGO-1, b) pGO-2, c) prGO-LAA-1, d) prGO-LAA-2, e) prGO-H-1 y f) prGO-H-2.

Los valores obtenidos de las muestras pGO-1, pGO-2 y prGO-LAA-2 tuvieron una regresión lineal con una R^2 menor a 0.15, mientras que los materiales reducidos químicamente presentaron una R^2 mayor a 0.93, indicando así un comportamiento resistivo lineal. Véase Figura 41.

Las señales medidas correspondientes a los papeles oxidados presentan ruido instrumental, ya que los cambios en la corriente eléctrica de dichos materiales estuvieron dentro del límite de detección

del equipo. Esto indica, que los papeles oxidados presentan una alta resistencia eléctrica bajo esta configuración. Véase *Figura 42*.

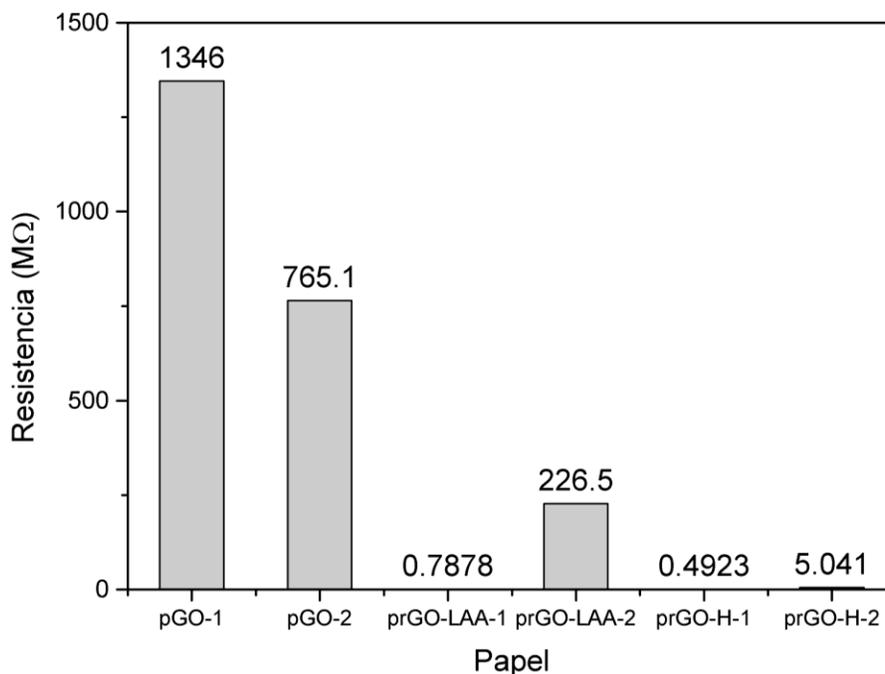


Figura 42. Resistencia calcula de los papeles grafénicos a partir de la regresión lineal.

La resistividad (ρ , $\Omega\cdot\text{m}$) y conductividad (σ , S) de cada papel fue calculada empleando un valor aproximado de 24.458 mm^2 correspondiente al área de medición y se consideró un grosor de $3 \mu\text{m}$. Tanto en la resistencia como en la resistividad y conductividad se observa que los papeles parcialmente reducidos presentan un cambio de al menos 2 órdenes de magnitud. Véase *Tabla 9*.

$$\rho = R \frac{A}{L}$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

Tanto en la resistencia como en la resistividad y conductividad se observa que los papeles parcialmente reducidos presentan un cambio de al menos 2 órdenes de magnitud.

Tabla 9. Resistividad y conductividad calculada a partir de la resistencia de los papeles grafénicos.

Papel	ρ ($M\Omega \cdot m$)	σ (nS)
pGO-1	10969.68	0.091
pGO-2	6237.22	0.160
prGO-LAA-1	6.42	155.699
prGO-LAA-2	1846.25	0.542
prGO-H-1	4.01	249.155
prGO-H-2	41.10	24.331

La diferencia obtenida en las propiedades eléctricas puede entenderse desde un punto de vista químico-estructural de las láminas de GO/rGO que conforman los papeles. Mientras que, en el grafeno puro, la red cristalina se encuentra conformada únicamente por carbonos con hibridación sp^2 , proveyendo electrones tipo π , éstos se encuentran deslocalizados formando una nube electrónica en los planos basales de la lámina, permitiendo así una alta conductividad eléctrica. Sin embargo, el proceso de oxidación de la red grafénica, afecta las propiedades eléctricas disminuyendo debido al cambio de hibridación de los carbonos ($sp^2 \rightarrow sp^3$) generados a partir de la formación de distintos grupos oxigenados. Este proceso da por resultado la disminución en la densidad de electrones π , así como una interrupción en la conjugación de enlaces, produciéndose así dominios sp^2 aislados y dominios sp^3 , lo que limita la movilidad electrónica, provocando así que el GO sea un material aislante. Cuando la red de GO sufre una reducción química, la eliminación incompleta de los grupos oxidativos provoca la restauración parcial de la red grafénica, incrementando el número de dominios tipo sp^2 . Al aumentar la densidad de electrones π , la restauración en la conjugación genera caminos de conducción entre los dominios sp^2 , lo cual incrementa las propiedades eléctricas del rGO [55].

La conducción entre dominios sp^2 puede originarse por distintos tipos de interacciones: tipo túnel (*tunneling*), de salto (*hopping*), y, a medida que la concentración de grupos oxigenados se reduce,

la conducción eléctrica se debe a efectos de percolación. Véase Figura 43. Sin embargo, dichas concentraciones sólo son alcanzables por métodos de reducción térmica a altas temperaturas [55].

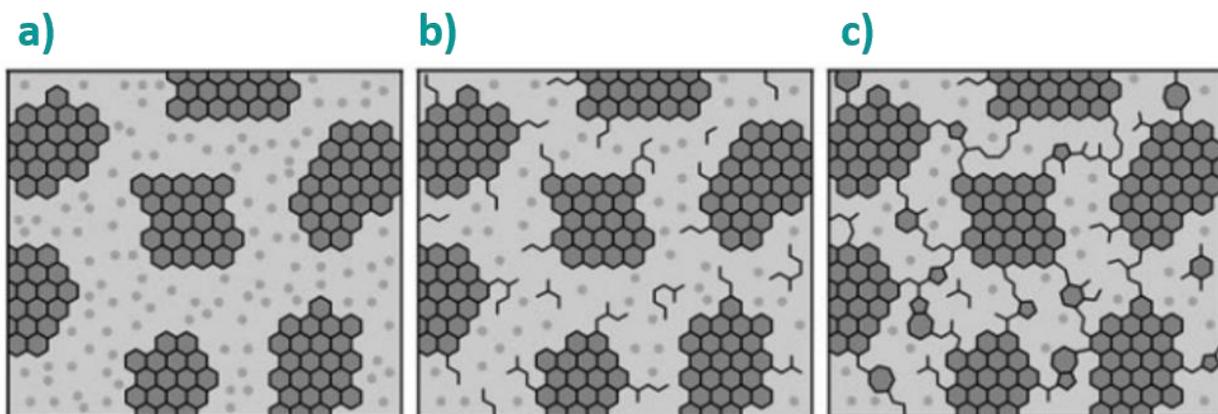


Figura 43. Esquema de la re-estructuración de la red grafénica a medida que se va reduciendo el óxido de grafeno; a) dominios sp^2 aislados, b) formación de enlaces conjugados y c) formación de enlaces conjugados y pequeños dominios sp^2 . Esquemas adaptados de la Ref. [55] con permiso de Wiley Materials.

A pesar de que los papeles reducidos presentan un incremento en sus propiedades eléctricas, los valores siguen bajos [55]. Esto puede deberse a la configuración del sistema de medición, ya que el flujo de electrones en el papel se mide de manera transversal, por lo que la corriente encuentra una resistencia debido a la conformación estructural laminar, aunado al hecho de que la reducción química, como se discutió en la caracterización espectroscópica, es prácticamente superficial, por lo que el interior y la parte inferior de los papeles aún presentan grupos oxidados. Una configuración más óptima sería la medición superficial o longitudinal de los papeles. Véase Figura 44.

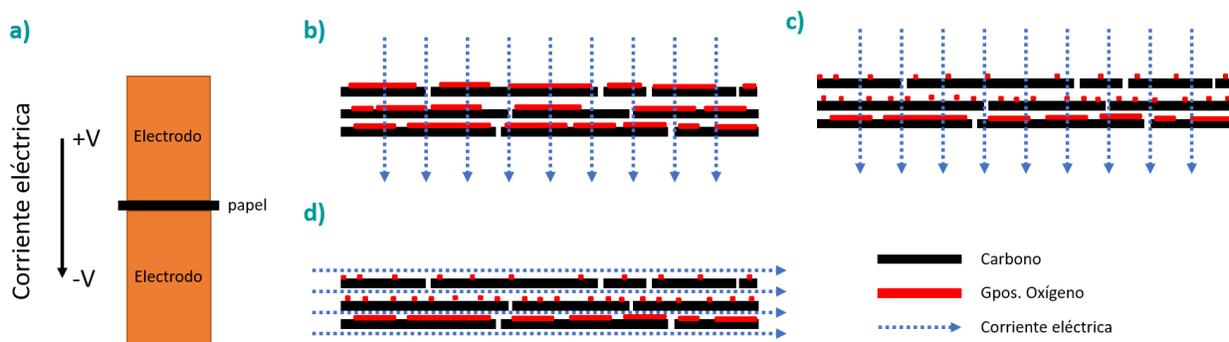


Figura 44. a) Esquema del sistema de medición eléctrica empleado para los papeles grafénicos; esquemas de la corriente eléctrica a través de los papeles b) oxidados y c) reducidos químicamente; d) propuesta para la medición de la corriente eléctrica de manera longitudinal.

CAPÍTULO V

5. Conclusiones

5.1. Conclusión general

En este trabajo de tesis se obtuvo un proceso altamente reproducible para la elaboración de papeles de óxido de grafeno. Durante la etapa experimental, se exploraron diferentes variables como el uso de distintos óxidos de grafito, equipos de ultrasonido, relaciones acuosas para la exfoliación, membranas de filtración, agentes reductores, así como procesos de centrifugación de las dispersiones. En base al estudio desarrollado se llegó a la siguiente conclusión.

Como resultado de una efectiva restauración gráfica debido a una mayor remoción de los grupos oxigenados en las capas superficiales de los papeles grafénicos, los papeles obtenidos mediante la reducción química con hidracina mostraron una alta estabilidad estructural y morfológica en un medio acuoso salino bajo la acción de un campo eléctrico, así como el incremento en un orden de magnitud en su conductividad eléctrica, en comparación con los materiales oxidados o reducidos con LAA. Por lo que tales papeles presentan un potencial para su uso como plataforma de biosensado.

5.2. Conclusiones particulares

Además del cumplimiento de la hipótesis del trabajo discutida en la conclusión general, las observaciones durante el proceso experimental y de caracterización permiten llegar a las siguientes conclusiones particulares.

- El proceso de elaboración de papeles desarrollado permite una alta reproducibilidad de dichos materiales incluso partiendo de distintos lotes de precursores.
- La velocidad de filtrado es crucial para la elaboración de los papeles, un flujo lento permite la conformación estructural, en cambio, un flujo rápido desestabiliza el material provocando que las láminas se enrollen sobre si mismas.
- La hidracina redujo mejor que el ácido L-ascórbico en el método descrito.
- La reducción parcial realizada no logró producir materiales hidrofóbicos conforme a los valores establecidos en la bibliografía ($> 90^\circ$).

- Aunque los materiales mostraron una superficie homogénea en las micrográficas SEM, otras técnicas de caracterización indican heterogeneidad química, obteniendo variaciones dentro de la misma muestra en las propiedades eléctricas y dieléctricas, así como en el ángulo de contacto.
- Las mediciones eléctricas y dieléctricas de los papeles reducidos con hidracina indican que la resistencia eléctrica baja al menos un orden de magnitud y muestra un comportamiento más lineal que a los papeles de GO sin reducir.
- Se reporta la presencia de grupos amina (-NH₂) en la superficie de los papeles reducidos con hidracina. Es importante considerar estos grupos para futuras o posibles funcionalizaciones, ya que pueden ser sitios activos para ciertas biomoléculas o por el contrario pueden llegar a bloquear grupos o reaccionar de forma negativa con moléculas o partículas con las que interaccione.
- Una de las muchas aplicaciones potenciales del protocolo establecido es explorar la hibridación de los papeles autosostenibles con otros materiales como lo son las nanopartículas metálicas y caracterizar sus propiedades.

5.3.Trabajo a futuro

A continuación, se plantea una serie de propuestas para el seguimiento de este trabajo de tesis ya sea para futuras estancias de investigación dentro de la Lic. en Tecnología o para estudiantes ajenos al programa, pero con intereses en el grafeno.

- i. Realizar la reducción química de las dispersiones con óxido de grafeno reducido con distintos agentes como hidracina y ácido L-ascórbico, previas a la elaboración de los papeles, manteniendo los esquemas de centrifugación y filtración descritos.
- ii. Realizar pruebas de estabilidad de los papeles frente a diferentes solventes polares y no polares, bajo agitación mecánica moderada en diferentes tiempos.
- iii. Realizar pruebas de ángulo de contacto con tres distintos solventes polares para calcular valores de tensión superficial.
- iv. Realizar mediciones de potencial de superficie para evaluar las cargas de los papeles autosostenibles.

- v. Modificar la estrategia de medición para las pruebas de voltamperometría cíclica. Explorar la tintura de plata coloidal para adherir los papeles grafénicos a las películas de ITO/PET. De igual forma, se recomienda tratar de adherir por presión mecánica los papeles a la superficie del ITO.
- vi. Evaluar la porosidad y topografía de los papeles grafénicos mediante microscopía de fuerza atómica.
- vii. Medir el espesor de los papeles autosostenibles mediante un perfilómetro.
- viii. Buscar y/o probar nuevos tipos de membranas de filtración para reducir los costos de elaboración de papeles de GO, por ejemplo, membranas de nitrocelulosa o poliméricas.
- ix. Se deben de explorar otras técnicas eléctricas y condiciones de medición.

REFERENCIAS

- [1] J. H. Warner, «Introduction,» de *Graphene : Fundamentals and emergent applications*, Elsevier, 2013, pp. 1-4.
- [2] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, L. V. Grigorieva and A. A. Firsov, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films," *Science*, vol. 306, pp. 666-669, 2004.
- [3] A. K. Geim y K. S. Novoselov, «The rise of graphene,» *Nature*, pp. 183-191, 2007.
- [4] A. W. Robertson y J. H. Warner, «Applications of Graphene,» de *Graphene: Fundamentals and emergent applications*, Elsevier, 2013, pp. 333-437.
- [5] H. Jiang, «Chemical Preparation of Graphene-Based Nanomaterials and Their Applications in Chemical and Biological Sensors,» *Wiley*, pp. 2413-2427, 2011.
- [6] Y. Wang, Z. Li, J. Wang, J. Li y Y. Lin, «Graphene and graphene oxide: biofunctionalization and applications in biotechnology,» *Trends in Biotechnology*, vol. 29, n° 5, pp. 205-212, 2011.
- [7] Y. Yu, P. Xue, Y. Kang y K. M. Hui, «Paper-Based Microfluidic Electrochemical Immunodevice Integrated with Nanobioprobes onto Graphene Film for Ultrasensitive Multiplexed Detection of Cancer Biomarkers,» *Analytical Chemistry*, vol. 85, pp. 8661-8668, 2013.
- [8] W. Hu, C. Peng, W. Luo, M. Lv, X. Li, Q. Huang and C. Fan, "Graphene-Based Antibacterial Paper," *American Chemical Society Nano*, pp. 4317-4323, 2010.
- [9] S. Franziska, «The Atomic Structure of Graphene and Its Few-layer Counterparts,» de *Graphene : Fundamentals and emergent applications*, Elsevier, 2013, pp. 5-59.
- [10] I. I. y M. H. R. , «Methods for Obtaining Graphene,» de *Graphene : Fundamentals and emergent applications*, Elsevier, 2013, pp. 129-229.
- [11] N. A. Abdel Ghany, S. A. Elsherif y H. T. Handal, «Revolution of graphene for different applications: state of the art,» *Surfaces and Interfaces*, n° 9, pp. 93-106, 2017.
- [12] Z. A. a. M. Claudio, «Challenges and opportunities in graphene commercialization,» *Nature Nanotechnology*, vol. 9, pp. 730-734, 2014.
- [13] Wealth Daily, «www.wealthdaily.com,» WealthDaily, 3 November 2016. [En línea]. Available: <http://www.wealthdaily.com/report/2017-graphene-investing-outlook/1523>. [Último acceso: 22 09 2017].

- [14] L. De Marchi, C. Pretti, B. Gabriel, P. A. Marques, R. Freitas y V. Neto, «An overview of graphene materials: Properties, applications and toxicity on aquatic environments,» *Science of the Total Environment*, vol. 631, pp. 1440 - 1456, 2018.
- [15] P. He, J. Sun, S. Tian, S. Yang, S. Ding, G. Ding, X. Xie y M. Jiang, «Processable Aqueous Dispersions of Graphene Stabilized by Graphene Quantum Dots,» *Chemistry of Materials*, n° 27, pp. 218-226, 2015.
- [16] J. H. Warner, F. Schäffel, A. Bachmatiuk y M. H. Rummeli, «Properties of Graphene,» de *Graphene, Fundamentals and Emergent Applications*, Elsevier, 2013, pp. 61-127.
- [17] D. Konios, M. M. Stylianakis, E. Stratakis y E. Kymakis, «Dispersion behaviour of graphene oxide and reduced graphene oxide,» *Journal of Colloid and Interface Science*, n° 430, pp. 108-112, 2014.
- [18] C.-N. Yeh, K. Raidongia, J. Shao, Q.-H. Yang y J. Huang, «On the origin of the stability of graphene oxide membranes in water,» *Nature: Chemistry*, vol. 7, pp. 166-170, 2015.
- [19] D. A. Dikin, S. Stankovich, E. J. Zimney, R. D. Piner, G. H. B. Dommett, G. Evmenenko, S. T. Nguyen y R. S. Ruoff, «Preparation and characterization of graphene oxide papers,» *Nature*, vol. 448, pp. 457-460, 2007.
- [20] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski y R. S. Ruoff, «The chemistry of graphene oxide,» *Chemical Society Reviews*, vol. 39, pp. 228-240, 2009.
- [21] C. K. Chua y M. Pumera, «Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint,» *Royal Society of Chemistry*, n° 43, pp. 291-312, 2014.
- [22] V. Georgakilas, Ed., *Functionalization of Graphene*, Weinheim: Wiley-VCH, 2014.
- [23] Y. Xu, H. Bai, G. Lu, C. Li y G. Shi, «Flexible Graphene Films via the Filtration of Water-Soluble Noncovalent Functionalized Graphene Sheets,» *Journal of the American Chemistry Society: Communications*, pp. 5856-5857, 2008.
- [24] J. H. Warner, F. Schäffel, A. Bachmatiuk y M. H. Rummeli, «Characterisation Techniques,» de *Graphene, Fundamentals and Emergent Applications*, Elsevier, 2013, pp. 229-332.
- [25] J. Ma, J. Liu, W. Zhu y W. Qin, «Solubility study on the surfactants functionalized reduced graphene oxide,» *Colloids and Surfaces A*, vol. 538, pp. 79-85, 2018.
- [26] Yuehua, Y. Yuan y T. R. Lee, «Contact Angle and Wetting Properties,» de *Surface Science Techniques*, Houston, TX, Springer Series, 2013, pp. 3-33.
- [27] A. Baeza Reyes y A. d. J. García Mendoza, «Principios de electroquímica analítica,» Facultad de Química - UNAM, México, 2011.

- [28] Y. Z. X.-g. L. X. Z. y Y.-n. Z. , «Review on the graphene based optical fiber chemical and biological,» *Sensors and Actuators*, vol. B, n° 231, pp. 324-340, 2016.
- [29] J. Lee, J. Kim, S. Kim y D.-H. Min, «Biosensors based on graphene oxide and its biomedical application,» *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 105, pp. 275-287, 2016.
- [30] M. J. Fernández-Merino, L. Guardia, J. Paredes, S. Villar-Rodil, P. Solís-Fernández, A. Martínez-Alonso y M. D. Tascón, «Vitamin C Is an Ideal Substitute for Hydrazine in the Reduction of Graphene Oxide Suspension,» *J. Phys. Chem.*, vol. C, n° 114, pp. 6426-6432, 2010.
- [31] Y. Yao y J. Ping, «Recent advances in graphene-based freestanding paper-like materials for sensing applications,» *Trends in Analytical Chemistry*, vol. 105, pp. 75-88, 2018.
- [32] A. Koyun, E. Ahlatcioglu y Y. K. Ipek, «A Roadmap of Biomedical Engineers and Milestones,» de *Biosensors and their applications*, Croacia, InTech, 2012, pp. 115-142.
- [33] S. K. Arya, A. Chaubey y B. D. Malhotra, «Fundamentals and Applications of Biosensors,» *Proc. Indian. Natn. Sci. Acad.*, vol. 72, n° 4, pp. 249-266, 2006.
- [34] G. S. Shruthi, C. V. Amitha y B. M. Blessy, «Biosensors: A Modern Day Achievement,» *Journal of Instrumentation Technology*, vol. 2, n° 1, pp. 26-39, 2014.
- [35] B. Tang, L. Zhang, R. Li, J. Wu, M. N. Hedhili and P. Wang, "Are vacuum-filtrated reduced graphene oxide membranes symmetric?," *Nanoscale*, p. 1108, 2016.
- [36] C. Li, Z. Zhuang, X. Jin y Z. Chen, «A facile and green preparation of reduced graphene oxide using Eucalyptus leaf extract,» *Applied Surface Science*, vol. 422, pp. 469-474, 2017.
- [37] S. Thakur y N. Karak, «Alternative methods and nature-based reagents for the reduction of graphene oxide: A review,» *Carbon*, vol. 94, pp. 224-242, 2015.
- [38] M. P. Lavin-Lopez, A. Paton-Carrero, L. Sanchez-Silva y A. Romero, «Influence of the reduction strategy in the synthesis of reduced graphene oxide,» *Advanced Powder Technology*, vol. 28, pp. 3195-3203, 2017.
- [39] O. C. Compton y S. T. Nguyen, «Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene: Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials,» *Small*, vol. 6, n° 6, pp. 711-723, 2010.
- [40] F. Yang, M. Zhao, B. Zheng, D. Xiao, L. Wu y Y. Guo, «Influence of pH on the fluorescence properties of graphene quantum dots using ozonation pre-oxide hydrothermal synthesis,» *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, p. 25471–25479, 2012.

- [41] G. Gonçalves, M. Vila, I. Bdkin, A. de Andrés, N. Emami, R. A. S. Ferreira, L. D. Carlos, J. Grácio y P. A. A. P. Marques, «Breakdown into nanoscale of graphene oxide: Confined hot spot atomic reduction and fragmentation,» *Scientific Reports*, vol. 4, p. 6735, 2014.
- [42] J. Wen, M. Li, J. Xiao, C. Liu, Z. Li, Y. Xie, P. Ning, H. Cao y Y. Zhang, «Novel oxidative cutting graphene oxide to graphene quantum dots for electrochemical sensing application,» *Materials Today Communcations*, vol. 8, pp. 127-133, 2016.
- [43] E. Jimenez-Cervantes Amieva, R. Fuentes-Ramirez, A. I. Martinez-Hernandez, B. Millan-Chiu, L. M. Lopez-Marin, V. M. Castaño y C. Velasco-Santos, «Graphene oxide and reduced graphene modification with polypeptide chains from chicken feather keratin,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 643, pp. S137-S143, 2015.
- [44] W. Hummers y R. E. Offeman, «Preparation of graphitic oxide,» *Journal of the American Chemical Society*, p. 1339, 1958.
- [45] C. Rodríguez-González, A. L. Martínez-Hernández, V. M. Castaño, O. V. Kharissova, R. S. Ruoff and C. Velasco-Santos, "Polysaccharide nanocomposites reinforced with graphene oxide and keratingrafted graphene oxide," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, pp. 3619-3629, 2012.
- [46] L. M. López-Marín, E. Segura, C. Hermida-Escobedo, A. Lemassu y M. C. Salinas-Carmona, «6,6P-Dimycoloyl trehalose from a rapidly growing Mycobacterium: an alternative antigen for tuberculosis serodiagnosis,» *FEMS Immunology and Medical Microbiology*, vol. 36, pp. 47-54, 2003.
- [47] U. Nobbmann, «Polydispersity – what does it mean for DLS and chromatography?,» Malvern-Panalytical, 23 Octubre 2014. [En línea]. Available: <http://www.materials-talks.com/blog/2014/10/23/polydispersity-what-does-it-mean-for-dls-and-chromatography/>. [Último acceso: 19 Mayo 2018].
- [48] G. Gonçalves, J. Borme, I. Bdkin, A. González-Mayorga, G. Irurueta, H. I. Nogueira, P. Alpuim y P. A. Marques, «Reductive nanometric patterning of graphene oxide paper using electron beam lithography,» *Carbon*, vol. 129, pp. 63-75, 2018.
- [49] K. Krishnamoorthy, M. Veerapandian, K. Yun y . S.-J. Kim, «The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation,» *Carbon*, vol. 53, pp. 38-49, 2013.
- [50] M. Cheng, R. Yang, L. Zhang, Z. Shi, W. Yang, D. Wang, G. Xie, D. Shi y G. Zhang, «Restoration of graphene from graphene oxide by defect repair,» *Carbon*, vol. 50, pp. 2581-2587, 2012.
- [51] P. Songfeng, «The reduction of graphene oxide,» *Carbon*, vol. 50, pp. 3210-3228, 2012.

- [52] M. M. Lucchese, F. Stavale, E. H. Martins Ferreira, C. Vilani, M. V. O. Moutinho, R. B. Capaz, C. A. Achete y A. Jorio, «Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation length in graphene,» *Carbon*, vol. 48, pp. 1592-1597, 2010.
- [53] E.-Y. Choi, T. H. Han, J. Hong, J. E. Kim, S. H. Lee, H. W. Kim y S. O. Kim, «Noncovalent functionalization of graphene with end-functional polymers,» *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, nº 10, pp. 1907-1912, 2010.
- [54] S. Wang, Y. Zhang, N. Abidi y L. Cabrales, «Wettability and Surface Free Energy of Graphene Films,» *Langmuir*, vol. 25, nº 18, pp. 11078 - 11081 , 2009.
- [55] C. Mattevi, G. Eda, S. Agnoli, S. Miller, K. A. Mkhoyan, O. Celik, D. Mastrogiovanni, G. Granozzi, E. Garfunkel y M. Chhowalla, «Evolution of Electrical, Chemical, and Structural Properties of Transparent and Conducting Chemically Derived Graphene Thin Films,» *Advanced Functional Materials*, vol. 19, pp. 2577-258, 2009.