

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**“MODIFICACIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO EN  
MEDIO ACUOSO CON POLIELECTROLITOS Y SURFACTANTES  
PARA LA OBTENCIÓN DE DISPERSIONES ESTABLES Y  
NANOCOMPOSITOS POLIMÉRICOS”**

**PRESENTA:**

**M.C. ANDRÉS CASTRO BELTRÁN**

**TESIS**

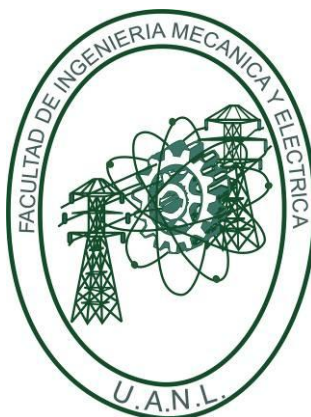
**Como requisito parcial para obtener el grado de  
DOCTOR EN INGENIERÍA DE MATERIALES**

Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, N.L., Agosto del 2013.

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**“MODIFICACIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO EN  
MEDIO ACUOSO CON POLIELECTROLITOS Y SURFACTANTES  
PARA LA OBTENCIÓN DE DISPERSIONES ESTABLES Y  
NANOCOMPOSITOS POLIMÉRICOS”**

**PRESENTA:**

**M.C. ANDRÉS CASTRO BELTRÁN**

**TESIS**

**Como requisito parcial para obtener el grado de  
DOCTOR EN INGENIERÍA DE MATERIALES**

Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, N.L., Agosto del 2013.

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**  
**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis “**MODIFICACIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO EN MEDIO ACUOSO CON POLIELECTROLITOS Y SURFACTANTES PARA LA OBTENCIÓN DE DISPERSIONES ESTABLES Y NANOCOMPOSITOS POLIMÉRICOS**” realizado por el alumno M.C. ANDRÉS CASTRO BELTRÁN, matrícula 1572369, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Doctor en Ingeniería de Materiales.

El comité de tesis



Dra. Selene Sepúlveda Guzmán

*Asesor*



Dr. Rodolfo Cruz Silva

*Asesor*



Dra. Sofía Vázquez Rodríguez

*Revisor*



Dr. Azael Martínez de la Cruz

*Revisor*

Dra. Oxana Kharissova

*Revisor Externo*

Dr. Wencel de la Cruz Hernández

*Revisor Externo*

Vo. Bo.

Dr. Moisés Hinojosa Rivera

*Subdirector de estudios de posgrado*

Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, N.L., Agosto del 2013.

# AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi agradecimiento primeramente a Dios y a mi familia por todo el apoyo que me dieron para poder realizar mis estudios de doctorado.

Al CONACYT por haberme otorgado una beca para realizar mis estudios de doctorado (becario 209826) y una beca mixta para realizar una estancia de investigación en la Universidad del Estado de Pensilvania (PSU) por diez meses.

A la FIME y la UANL por la formación académica que recibí en sus instalaciones durante el periodo de agosto del 2010 a agosto del 2012.

Al CIIDIT de la UANL por darme acceso a sus instalaciones e infraestructura para el desarrollo experimental de mi tesis. A la coordinación de Nanotecnología y Materiales Avanzados y al Laboratorio de Microscopia Electrónica.

A mis directores de tesis la Dra. Selene Sepúlveda Guzmán y al Dr. Rodolfo Cruz Silva por todo su apoyo y sobre todo por haber creído en mí.

A mis profesores del doctorado al Dr. Carlos Guerrero, Dr. Domingo García y Dra. Ana María Guzmán por sus invaluable enseñanzas y aportaciones durante mi estancia en FIME.

Al personal académico y administrativo de FIME y el CIIDIT quienes siempre me han atendido de una forma muy amable y respetuosa.

A los Doctores Mauricio Terrones y Humberto Terrones, como también al grupo de investigadores de la PSU los cuales son dirigidos por ellos, en especial a la Dra. Ana Laura Elías y al Dr. Néstor Perea, quienes me dirigieron durante mi estancia en la PSU.

A la Universidad de Shinshu en Japón por facilitar algunos de sus equipos para hacer posible parte de la investigación de este trabajo, en especial al Dr. Ferdinando Tristan por su apoyo con los TGA-MS.

Al CNyN, en especial al Dr. Wencel de la Cruz por su apoyo con los análisis de XPS y la conductividad eléctrica.

Agradezco de igual forma al grupo de trabajo formado por Adriana Huízar Félix, Luis Ernesto Jasso Ramos, Samuel Martínez Ortíz, José de Jesús Infante Rivera y Cynthia Guerrero Bermea, por todo su apoyo en actividades de laboratorio y por haber compartido parte de sus conocimientos conmigo.

Al comité de tesis: Dr. Wencel de la Cruz, Dra. Sofía Vázquez, Dr. Azael Martínez y a las Dra. Oxana Kharissova por dedicar parte de su tiempo en la revisión de este trabajo.

Finalmente a la Universidad Autónoma de Sinaloa por brindarme todo su apoyo durante mi doctorado, en especial al Dr. Jorge Luis Almaral Sánchez.

# DEDICATORIA

A mis padres

Evangelina Beltrán Sánchez y Juan Castro Villa, por apoyarme siempre en mis decisiones y por sus múltiples consejos que me han ayudado a ser una mejor persona.

A mi esposa e hija

Ana Fabiola y Ana Regina por haberme alentado siempre a seguir adelante y por haberme dado todo su amor y comprensión cuando más lo necesité.

A mis hermanos

Juan Manuel, Jesús Alfredo y Luis Alberto, por su apoyo y amor que es necesario para hacer propósitos grandes y porque siempre han estado conmigo en las buenas y en las malas.

A mis amigos y compañeros

Por siempre estar apoyándome y ayudándome para poder sacar adelante este trabajo.

# ÍNDICE

<b>RESUMEN.....</b>	<b>VI</b>
<b>CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. NANOMATERIALES .....</b>	<b>2</b>
1.1.1. Clasificación de los nanomateriales .....	3
1.1.2. Aplicaciones de la nanotecnología .....	4
1.2.2. Alótropos del carbono .....	5
<b>1.2. GRAFENO .....</b>	<b>9</b>
1.2.1. Propiedades y aplicaciones del grafeno .....	10
1.2.2. Métodos de obtención del grafeno. ....	12
<b>1.3. ÓXIDO DE GRAFENO .....</b>	<b>15</b>
1.3.2. Métodos de reducción del óxido de grafeno .....	17
1.3.2.1. Reducción térmica.....	17
1.3.2.2. Reducción química.....	18
1.3.2.3. Otros métodos de reducción del óxido de grafeno.....	20
<b>1.4. ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO .....</b>	<b>21</b>
1.4.1. Características visuales .....	22
1.4.2. Conductividad eléctrica .....	22
1.4.3. Relación atómica del carbono/oxígeno (C/O) .....	23
1.4.4. Otros criterios.....	24
1.4.5. Interacción $\pi$ - $\pi$ .....	24
<b>1.5. DISPERSIONES DEL RGO EN MEDIO ACUOSO Y ORGÁNICO.....</b>	<b>27</b>
1.5.1. Estabilización electrostática .....	28
1.5.2. Estabilización estérica.....	29
1.5.3. Estabilización electroestérica. ....	30
<b>1.6. MOLÉCULAS QUE SE PUEDEN UTILIZAR EN LA ESTABILIZACIÓN ESTÉRICA Y ELECTROESTÉRICA .....</b>	<b>31</b>
1.6.1. Surfactante.....	31
1.6.1.1. Dioctil sulfosuccinato de sodio.....	32
1.6.2. Polielectrolitos.....	32
1.6.2.1. Poli(estirén sulfonato) de sodio.....	33
1.6.2.2. Poli(estirén sulfonato ácido co-ácido maleico) de sodio.....	34
<b>1.7. DISPERSIÓN DEL GRAFENO EN LA MATRIZ DE UN POLÍMERO PARA FORMAR NANOCOMPOSITOS. ....</b>	<b>35</b>
1.7.1. Gelatina.....	36
1.7.2. Quitosán.....	37
1.7.3. Polipropileno. ....	38
<b>1.8. HIPÓTESIS.....</b>	<b>39</b>
<b>1.9. OBJETIVOS. ....</b>	<b>39</b>

1.9.1. Objetivo general .....	39
1.9.2. Objetivos específicos .....	40
<b>CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....</b>	<b>41</b>
<b>2.1. MATERIALES .....</b>	<b>42</b>
<b>2.2. OBTENCIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO .....</b>	<b>42</b>
<b>2.2. REDUCCIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO.....</b>	<b>44</b>
2.2.1. Reducción del óxido de grafeno en reflujo.....	44
2.2.2. Reducción química del óxido de grafeno.....	45
<b>2.3. MODIFICACIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO CON MOLÉCULAS ORGÁNICAS.....</b>	<b>45</b>
2.3.1. Reducción del óxido de grafeno. ....	45
2.3.2. Modificación del RGO con moléculas orgánicas.....	45
<b>2.4. PREPARACIÓN DE LOS NANOCOMPOSITOS RGO-MODIFICADO/POLÍMERO.....</b>	<b>46</b>
2.4.1. Preparación de películas del nanocomposito RGO-AOT/polipropileno. ....	46
2.4.2. Preparación de películas del nanocomposito RGO-PSSMA/quitosán. ....	47
2.4.3. Preparación de películas del nanocomposito RGO-PSSMA/gelatina. ....	47
<b>2.5. CARACTERIZACIÓN .....</b>	<b>47</b>
2.5.1. Microscopia electrónica de barrido (SEM) .....	47
2.5.2. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis) .....	48
2.5.3. Espectroscopía de infrarrojo (FTIR) .....	48
2.5.4. Análisis termogravimétrico (TGA).....	49
2.5.5. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) .....	49
2.5.6. Conductividad eléctrica. ....	49
<b>CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>50</b>
<b>3.1. REDUCCIÓN QUÍMICA DEL ÓXIDO DE GRAFENO.....</b>	<b>51</b>
3.1.1. Dispersión del óxido de grafeno reducido.....	51
3.1.2. Propiedades ópticas de las dispersiones de RGO.....	52
3.1.3. Estudio del efecto de los agentes reductores sobre la estructura del RGO.....	53
3.1.4. Estudio del efecto de los agentes reductores sobre la morfología del RGO. ....	60
3.1.5. Estudio del efecto de los agentes reductores sobre el comportamiento térmico del RGO. ....	61
3.1.6. Estudio del efecto del tipo de reductor sobre la conductividad eléctrica del RGO. ....	67
3.1.7. Mecanismos de reducción del GO utilizando diferentes agentes reductores. ....	68
3.1.7.1. Mecanismo de reacción para la reducción del GO en reflujo. ....	68
3.1.7.2. Mecanismo de reacción para la reducción del GO con borohidruro de sodio. ....	69
3.1.7.3. Mecanismo de reacción para la reducción del GO con ácido ascórbico. ....	70
3.1.7.4. Mecanismo de reacción para la reducción del GO con cisteína.....	72

3.1.7.5. Mecanismo de reacción para la reducción del GO con hidrazina.....	73
<b>3.2. MODIFICACIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO QUÍMICAMENTE CON DIFERENTES ESTABILIZADORES.....</b>	<b>74</b>
3.2.1. Modificación del RGO con diferentes estabilizadores.....	74
3.2.2. Análisis de las propiedades ópticas de las dispersiones de RGO modificado con estabilizadores. ....	75
3.2.3. Análisis de la estructura del RGO modificado con estabilizadores. ....	76
3.2.4. Análisis de la morfología del RGO modificado con estabilizadores. ....	80
3.2.5. Análisis térmico del RGO modificado con estabilizadores. ....	81
3.2.6. Análisis de la conductividad eléctrica del RGO modificado con estabilizadores. ....	83
3.2.7. Re-dispersión del RGO sin y con estabilizador en medio acuoso.....	84
3.2.8. Re-dispersión del RGO modificado con AOT en medio orgánico. ....	85
<b>3.3. FORMACIÓN DE NANOCOMPOSITOS POLIMÉRICOS CON HOJAS DE RGO MODIFICADAS. ....</b>	<b>86</b>
3.3.1. Dispersión del RGO modificado en una matriz polimérica. ....	86
3.3.2. Propiedades ópticas de los compositos polímero/RGO-estabilizador.....	88
3.3.3. Análisis estructural de los composito polímero/RGO-estabilizador. ....	91
<b>CAPÍTULO 4 CONCLUSIONES.....</b>	<b>96</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS.....</b>	<b>98</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS .....</b>	<b>101</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS .....</b>	<b>105</b>
<b>APENCICE A.....</b>	<b>106</b>
<b>APENCICE B.....</b>	<b>111</b>
<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>114</b>



# RESUMEN

El grafeno es un alótropo del carbono que cuenta con una estructura bidimensional, compuesta principalmente por átomos de carbono densamente empaquetados, los cuales están unidos mediante enlaces covalentes  $sp^2$  en un arreglo atómico hexagonal, que presenta una superficie casi plana, de un átomo de espesor. En la actualidad, varios métodos han sido desarrollados para la producción de grafeno, pero la síntesis del óxido de grafito hoy en día resulta muy prometedora con perspectivas de bajo costo económico y procesado a gran escala. El óxido de grafito se produce mediante un fuerte tratamiento de oxidación de hojuelas de grafito. Tras el proceso de oxidación y exfoliación se obtienen hojas de óxido de grafeno (GO), que se caracteriza por ser aislante eléctrico. Estas hojas de GO contienen numerosos grupos funcionales a base de oxígeno (hidroxilos, epoxi, carbonilos y carboxilos) por lo que forman dispersiones estables de color marrón en medio acuoso. A partir de estas dispersiones estables el GO puede ser reducido mediante agentes reductores químicos, al producto de esta reacción se le denomina óxido de grafeno reducido (RGO). Sin embargo el problema que presenta las hojas de GO después de la reducción, es que se produce una disminución de su carácter hidrofílico y presenta fuertes interacciones de Van der Waals, lo que finalmente conduce a su aglomeración y precipitación con el tiempo de forma irreversible. Para evitar la aglomeración de las hojas de RGO, la reducción del GO se puede llevar a cabo en presencia de estabilizadores (polielectrolitos o surfactantes), y así poder formar nanocompositos poliméricos con mejores propiedades.

En este trabajo, se obtuvo el GO por el método modificado de Hummers y su posterior exfoliación por agitación mecánica. Se estudiaron diferentes agentes reductores químicos (borohidruro de sodio, vitamina C, cisteína y la hidrazina) para la reducción de una dispersión acuosa de GO, la cual se llevó a cabo en un baño de aceite a 90 °C durante 24 horas. Después se llevó a cabo la modificación superficial del RGO mediante la incorporación de diferentes

agentes estabilizadores (AOT, PSS y el PSSMA) a la dispersión acuosa de GO durante la reducción con vitamina C, a 90 °C por 24 horas. Por último se obtuvieron nanocompositos poliméricos mediante la incorporación de la dispersión estable de RGO en una solución polimérica (polipropileno, quitosán y gelatina) y se obtuvieron películas de los nanocompositos por vaciado.

Se estudiaron las propiedades ópticas y estructurales del RGO y RGO modificado espectroscopía de ultravioleta/visible (UV-vis), espectroscopía de infrarrojo por transformadas de Fourier (FT-IR) y espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS). El comportamiento térmico del RGO y RGO modificado se estudió haciendo un análisis termogravimétrico, el cual tiene acoplado a un espectrómetro de masas (TG-MS). La morfología se estudió mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Por último la resistencia eléctrica de la hoja de todas las muestras se obtuvo por el método de cuatro puntas a temperatura ambiente.

La vitamina C (ácido ascórbico), resultó ser una buena alternativa para sustituir a la hidrazina en la reducción del GO, ya que presentó una buena desoxigenación de acuerdo a los resultados de XPS, FTIR, UV/vis y TGA-MS. El PSSMA resultó ser un buen agente estabilizador ya que logró dispersar las hojas del RGO en medio acuoso. Se logró re-dispersar en medio acuoso el RGO modificado con PSS y PSSMA, mientras que el RGO modificado con AOT se redispersó en medio orgánico (xileno y tolueno). Se lograron obtener nanocompositos de las hojas de RGO modificadas con una matriz polimérica.

# **Capítulo 1**

# **INTRODUCCIÓN**

---

## 1.1. NANOMATERIALES

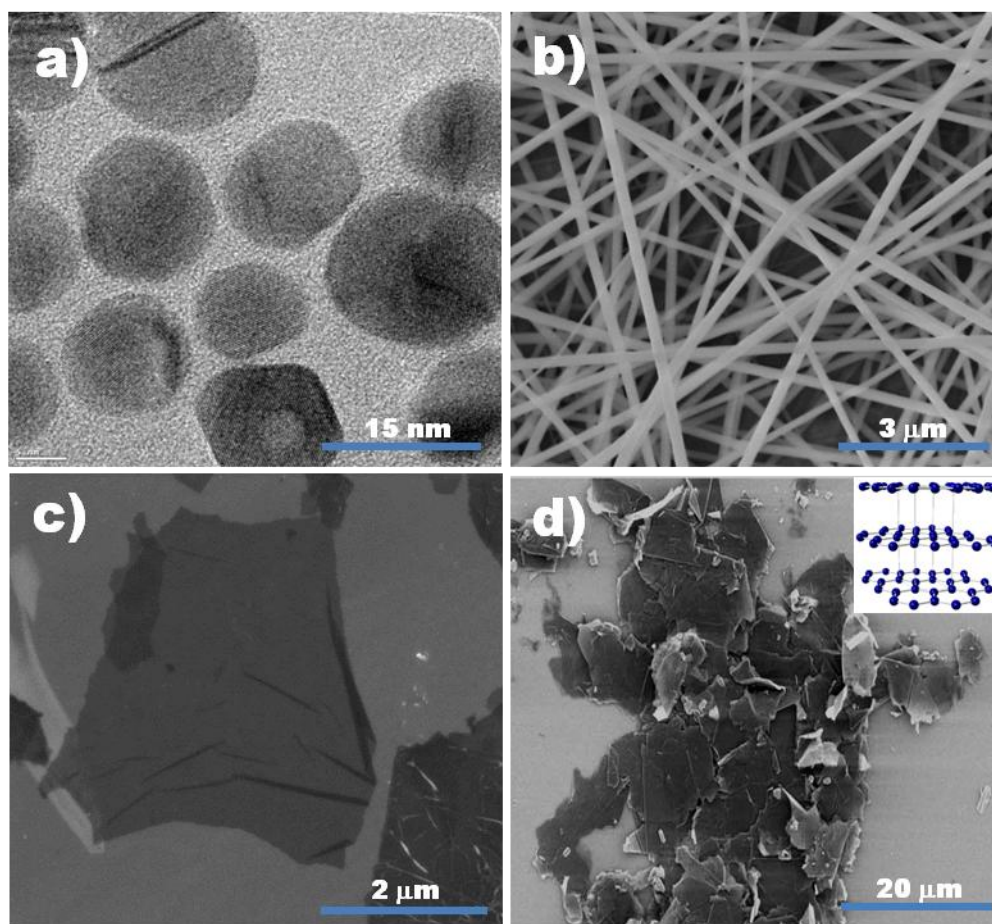
La palabra "**nanotecnología**" es usada extensivamente para definir las ciencias y técnicas que se aplican al nivel de la nanoescala, esto es, una escala de longitud extremadamente pequeña denominada "nanómetro" y que permiten trabajar y manipular las estructuras moleculares y sus átomos. Un nanómetro (nm) es  $10^{-9}$  metros, la longitud alrededor de 10 átomos de hidrógeno si los alineáramos. "Nano" es un prefijo griego que es empleado en física para designar una mil millonésima partes de una unidad. Un átomo es más pequeño que un nanómetro, pero una molécula puede ser mayor. El desarrollo de esta disciplina se produce debido a las propuestas de Richard Feynman premio Nóbel de Física en 1965, en una plática titulada "hay mucho espacio en el fondo" [1]. La **nanociencia** consiste en el estudio de las propiedades de sistemas cuyo tamaño es de unos pocos nanómetros (1-100 nm). La nanociencia trata de comprender qué pasa a estas escalas, y la nanotecnología busca conseguir manipular y controlar sistemas de estas dimensiones. Ambos campos de las ciencias aplicadas están dedicados al control y manipulación de la materia a una escala menor que un micrómetro, es decir, a nivel de átomos y moléculas [2,3].

Los **nanomateriales** son materiales con al menos una dimensión menor al micrómetro [4]. A pesar del hecho de que no hay consenso sobre el tamaño mínimo o máximo de un nanomaterial, algunos autores restringen su tamaño a menos de 100 nm. Una definición lógica situaría la nanoescala entre la microescala (1  $\mu\text{m}$ ) y la escala atómica/molecular (0.2 nm).

Uno de los aspectos más interesantes de los materiales a escala nanométrica es el cambio en las propiedades que esta puede presentar como consecuencia de su tamaño pequeño. Los nanomateriales tienen una mayor área superficial, esto hace que el material incremente su energía superficial y al final esto termina afectando a sus propiedades [5,6]. El incremento del área superficial puede producir cambios significativos en las propiedades, tales como su reactividad química, propiedades mecánicas y físicas.

### 1.1.1. Clasificación de los nanomateriales

Una de las clasificaciones propuestas más acertada para los nanomateriales puede ser aquella en base a sus dimensiones [7]. Se establecen así cuatro categorías: 0D (Nanopartículas metálicas) [8], 1D (Nanofibras poliméricas) [9], 2D (Películas delgadas) [10] y 3D (Grafito) [11]. La nomenclatura indica cuántas de las dimensiones de la nanoestructura superan la nanoescala (ver Figura 1). Así, y según la definición de nanomaterial dada con anterioridad, no se deberían incluir en la categoría de nanoestructuras los materiales llamados 3D, ya que todas sus dimensiones serán mayores a los 100 nm. Sin embargo, se consideran materiales nanoestructurados 3D a aquellos en los que se utilizan nanoestructuras (0D, 1D o 2D) como bloques de construcción, replicándose en las 3 direcciones del espacio de forma ordenada.



**Figura 1.** Imágenes de microscopía electrónica de diferentes materiales nanoestructurados. (a) Nanopartículas de plata (nanoestructura 0D), (b) Nanofibras de PVP (nanoestructura 1D), (c) Óxido de grafeno (nanoestructura 2D) y (d) Grafito (nanoestructura 3D).

Existe una gran variedad de técnicas capaces de crear nanoestructuras con diferentes grados de calidad, rapidez y costo. Todas ellas se pueden agrupar en dos grupos, de arriba hacia abajo (del inglés *top-down*) y de abajo hacia arriba (del inglés *bottom-up*).

La técnica ***top-down***, consiste en la fabricación de nanoestructuras a partir de materiales grandes, que reducen su tamaño hasta dimensiones en la escala nanométrica utilizando una fuente de alta energía (ablación laser, sputtering, etc.). Estos métodos ofrecen fiabilidad y complejidad en los dispositivos, aunque normalmente conllevan elevados costos energéticos, una mayor imperfección en la superficie de la estructura así como problemas de contaminación [12].

La técnica ***bottom-up***, consiste en la construcción de estructuras a partir del ensamble, átomo por átomo, o molécula por molécula. El grado de miniaturización por este método es superior al que se puede conseguir con el *top-down*. Un ejemplo es mediante el uso de microscopía de tunelamiento, en donde se dispone de una gran capacidad para situar átomos en un lugar determinado [13].

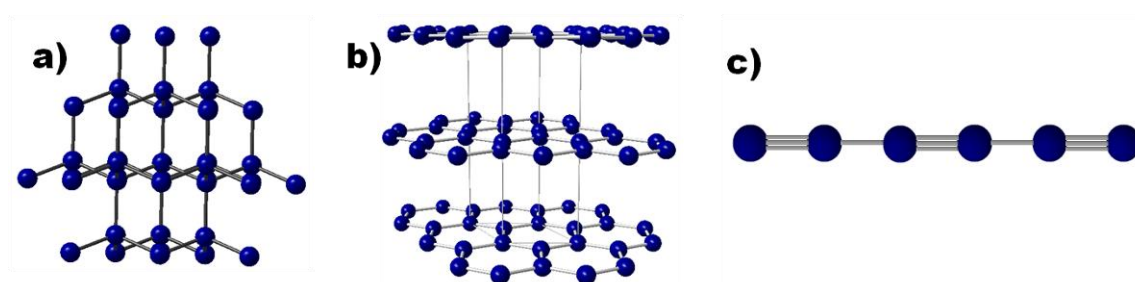
### 1.1.2. Aplicaciones de la nanotecnología

La nanotecnología tiene un carácter multidisciplinario, lo cual engloba a la física, química, ciencia de los materiales, biología, medicina e ingeniería. Según un informe de un grupo de investigadores de la Universidad de Toronto, Canadá, las catorce aplicaciones más prometedoras de la nanotecnología son las siguientes: almacenamiento, producción y conversión de energía, armamento y sistemas de defensa, producción agrícola, tratamiento y remediación de aguas, diagnóstico y tratamiento de enfermedades, monitorización biomédica, sistemas de administración de fármacos, detección y control de plagas, control de desnutrición en lugares pobres, procesamiento de alimentos, alimentos transgénicos, remediación de la contaminación atmosférica y construcción e informática.

### 1.2.2. Alótropos del carbono

El carbono es uno de los elementos que puede presentarse de diversas formas en la naturaleza, y no nos referimos precisamente a que se pueda encontrar en estado sólido, líquido o gaseoso, si no a las diferentes formas que adquiere el carbono en un mismo estado de agregación, ha este fenómeno se le conoce como alotropía. Donde la alotropía es la propiedad de algunos elementos químicos de poseer diferentes estructuras cristalinas.

Una de las principales característica del carbono es la capacidad de hibridación de los orbitales atómicos, generando carbonos de naturaleza  $sp^3$ ,  $sp^2$  y  $sp$  (ver apéndice A), lo cual le confiere una situación única para la construcción de una amplia variedad de formas alotrópicas [14,15]. Sin embargo, resulta sorprendente el hecho de que hasta hace tan solo 30 años, solo tres alótropos de carbono como el **diamante** (constituido por carbonos  $sp^3$ ) [16], el **grafito** (constituido por carbonos  $sp^2$ ) [17] y el **carbino** (constituido por carbonos  $sp$ ) [18,19,20], fuesen conocidos por la comunidad científica. Las primeras dos formas alotrópicas de carbono presentan una estructura reticular con los átomos de carbono extendiéndose infinitamente en las tres direcciones del espacio, mientras que la ultima forma alotrópica presenta una estructura lineal con los átomos de carbono (Figura 2).



**Figura 2.** Primeros alótropos del carbono: (a) Diamante (hibridación  $sp^3$ ), (b) Grafito (hibridación  $sp^2$ ) y (c) Carbino (hibridación  $sp$ ).

Aunque las propiedades del diamante y grafito se han investigado ampliamente, son otras formas alotrópicas de carbono como el **fullereno**, los **nanotubos de carbono** y el **grafeno** (ver Figura 3) las que tienen actualmente un mayor interés.

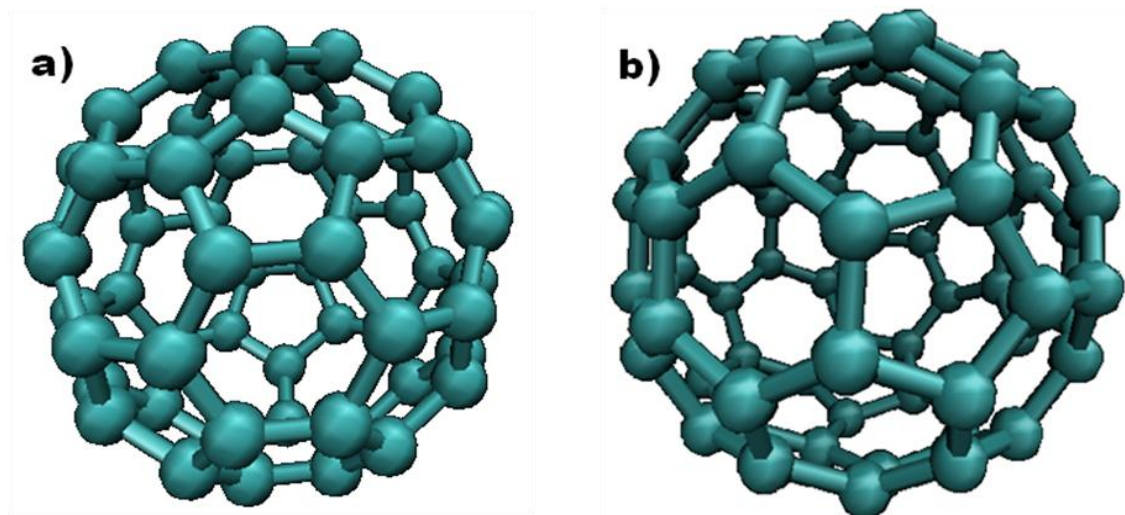




**Figura 3.** Nanomateriales a base de carbono más estudiados en la actualidad: (a) Fullerenos, (b) Nanotubo de carbono y (c) Grafeno.

Los fullerenos son moléculas tridimensionales estables y muy resistentes, los cuales están constituidos exclusivamente por un número definido de átomos de carbono, donde los más comunes son el  $C_{60}$  y  $C_{70}$  (ver Figura 4). Fue D.E.H. Jones, en 1966, el primero en considerar la posibilidad de sintetizar grandes estructuras huecas de carbono, ahora conocidas como fullerenos gigantes [21]. Posteriormente Osawa [22], en 1970, propuso una estructura de balón de fútbol para la molécula de  $C_{60}$ . Pero no fue hasta 1985 que se descubrió el fullereno, cuando Kroto, Curl y Smalley [23], observaron mediante espectroscopía de masas la presencia de un pico en 720, asignado al  $C_{60}$  y también detectaron la presencia de otro pico de masa en 840, pero este con menor intensidad, el cual fue asignado al  $C_{70}$ . Tan solo once años después de su descubrimiento, los tres científicos recibieron el Premio Nobel de Química en el año de 1996 por “el descubrimiento de los fullerenos” [24]. Desde su descubrimiento los fullerenos han sido objeto de una intensa investigación debido a que tienen interesantes propiedades físicas y químicas. En la actualidad se han publicado un gran número de artículos científicos y libros sobre sus propiedades y aplicaciones en materiales superconductores, dispositivos ópticos y en la biomedicina [25].

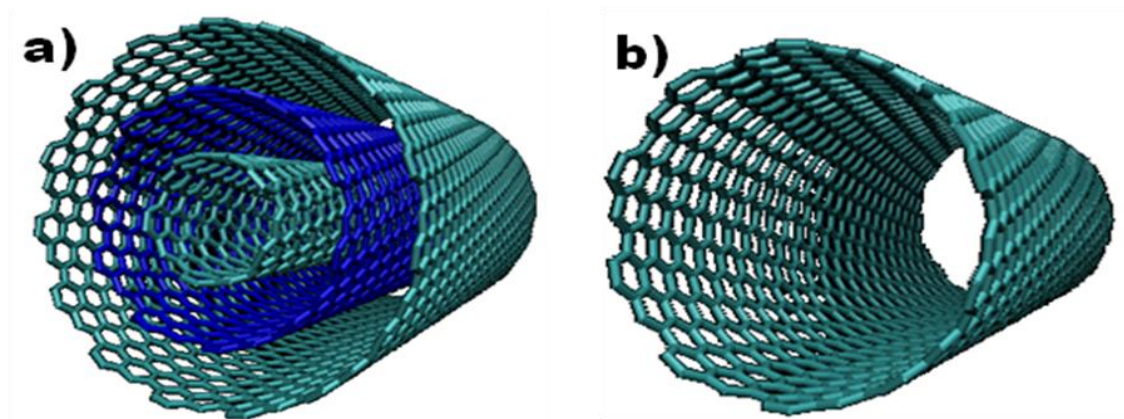




**Figura 4.** Fullerenos más comunes (a)  $C_{60}$  y (b)  $C_{70}$ .

Los nanotubos de carbono (de nominado en ingles CNTs) son estructuras tubulares que están constituidos por átomos de carbono formando una red hexagonal a lo largo de todo el cilindro y cuyo diámetro se encuentra en el orden de nanómetros (1-100 nm). Estas estructuras fueron observadas 30 años antes de que se les diera el nombre de nanotubos de carbono por Iijima. Bacón comenzó en 1956 a investigar las propiedades de fibras de carbono generadas en arcos de descarga, él estudiaba la descomposición de grafito bajo altas presiones y temperaturas. En su artículo [26], presentó la observación de lo que denominaba “whiskers” de carbono en imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM), debido a esos resultados él propuso una estructura con helicidad y una morfología tubular. Endo en 1976, observó los nanotubos por primera vez, utilizando microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) cuando exploraba la producción de fibras de carbono por pirólisis de benceno y ferroceno a 1000 °C [27]. Sin embargo en 1991, poco después del descubrimiento de los fullerenos, fue Sumio Iijima [28] quien demostró de forma oficial la existencia de CTNs, observando en un microscopio electrónico de transmisión la existencia de moléculas tubulares en el hollín. Gracias al trabajo de Iijima y al de Endo, en el 2010 cuando entregaron el premio nobel por el descubrimiento del grafeno [29], externaron en un documento que el descubrimiento de los CTNs era mérito de

ambos. El tipo de nanotubo originalmente observado por Iijima estaba formado por múltiples capas de hojas de grafeno enrolladas en forma cilíndrica denominado nanotubo de carbono de pared múltiple (**MWCNT**–Multiwall Carbon Nanotubes). Dos años después de su descubrimiento el propio Iijima [30] y de forma independiente Donald Bethune y colaboradores de IBM [31] descubrieron los nanotubos de carbono de pared simple (**SWCNT**–Single Wall Carbon Nanotubes) (ver Figura 5).



**Figura 5.** Tipos de nanotubos de carbono: (a) MWCNT y (b) SWCNT.

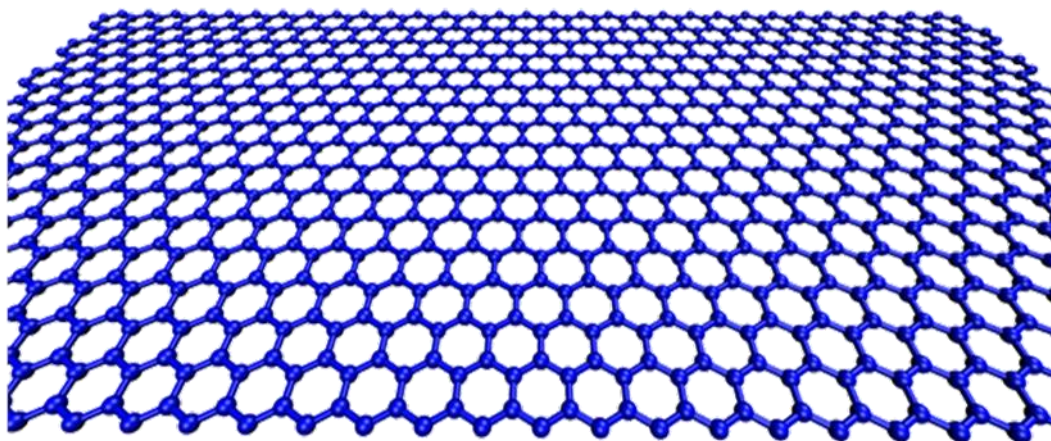
Se sabe que el carbono elemental forma una variedad de estructuras de distinta dimensionalidad desde las más estables como el diamante y el grafito (3D) descubiertas hace mucho tiempo hasta compuestos de baja dimensionalidad como los fullerenos (0D) y los nanotubos (1D). En esta secuencia de dimensionalidad faltaba la estructura 2D, no obstante, a nadie le había interesado probablemente, porque en los años treinta del siglo XX, Peierls [32] y Landau [33] habían propuesto teóricamente que este material era termodinámicamente inestable y no podía existir. Sin embargo, en el 2004, un grupo de científicos encabezados por A.K. Geim y K.S. Novoselov en la Universidad de Manchester, fueron capaces de obtener e identificar por primera vez láminas individuales de grafeno junto con otros cristales bidimensionales [34]. Partiendo de una pieza de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG), emplearon un procedimiento conocido como exfoliación micromecánica

(*micromechanical cleavage*). Por este método por primera vez lograron aislar una sola capa de átomos de carbono, poniendo fin a las predicciones de Pierls y Landau de que este material no podría aislarse sin que las vibraciones del material a temperatura ambiente lo destruyeran. Ahora es conocido que el material es estable, porque sus vibraciones se acomodan en ondulaciones con amplitudes de alrededor de 1 nm a lo largo de la red atómica [35]. Tan solo seis años después de su descubrimiento, los dos científicos recibieron el Premio Nobel de Física en el 2010 por sus “excepcionales experimentos relacionados con el material bidimensional llamado grafeno” [29].

Además del fullereno, nanotubos y el grafeno, también se conocen un número significativamente superior de “nanoformas” de carbono, tales como *nanolistones de carbono*, *fullerenos endoédricos*, *nanocuernos de carbono*, *nanocebollas de carbono*, *nanotorus* (nanotubos de carbono formando un anillo), *nanovasos* (a modo de una serie de vasos apilados) o incluso los *nanocapullos* (formados por un fullereno que emerge de un nanotubo a modo de un capullo sobre un tallo), configurando así una gama de nuevas formas de carbono [36, 37].

## 1.2. GRAFENO

El grafeno es una estructura nanométrica bidimensional ligeramente plana, de un átomo de espesor, compuesta principalmente por átomos de carbono unidos mediante enlaces covalentes  $sp^2$ , densamente empaquetados en un arreglo hexagonal (ver Figura 6) [38]. Con excepción del diamante, el grafeno puede visualizarse como el bloque constructor a partir del cual se forman todos los demás alótropos.



**Figura 6.** Representación de la estructura bidimensional del grafeno.

El grafeno puede ser clasificado en tres tipos: monocapa, bicapa y pocas capas, este último de 3 a 10 capas de espesor [39]. Las estructuras consistentes de más de 10 capas son consideradas hojas de grafeno espesas y son más parecidas química y físicamente al grafito. La estabilidad en su estructura láminar, el arreglo hexagonal casi libre de defectos o impurezas y las interacciones de los electrones desplazándose a través de este plano se han visto reflejadas en un conjunto de propiedades, sobre todo electrónicas, que hacen del grafeno un material único.

### **1.2.1. Propiedades y aplicaciones del grafeno**

Debido a las propiedades físicas del grafeno, se considera como un material excepcional tanto desde el punto de vista de la investigación en física fundamental, como desde el punto de vista de sus aplicaciones prácticas. En cuanto a su estructura electrónica, el grafeno es un caso especial y se le considera como semimetal: debido a que posee una banda prohibida (gap) de cero como los metales, con la peculiaridad de que la densidad de estados en el nivel de Fermi es nula, como ocurre en los semiconductores [40]. Es por esto por lo que también se le puede considerar como un semiconductor de gap nulo. Los portadores de carga del grafeno poseen una gran movilidad intrínseca (puede llegar hasta los  $2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$  a temperatura ambiente [41]) y se encuentran en una concentración muy elevada ( $10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ). Esto implica que la

resistividad intrínseca a temperatura ambiente es de tan solo  $10^{-8} \Omega.m$ , valor que es incluso menor que el de la plata, siendo este un material conocido por su baja resistividad. La movilidad tan elevada que presentan los portadores de carga del grafeno, superando la de los actuales transistores de Silicio, asegura el transporte balístico a distancias sub micrométricas incluso a temperatura ambiente. Debido a estas propiedades electrónicas, se está trabajando en la implementación del grafeno en transistores de efecto de campo (FET) con una velocidad de conmutación muy elevada (algunos prototipos ya han alcanzado los 100 GHz [42]), así como de transistores en los que el flujo de electrones es muy pequeño y está totalmente controlado (*single electron transistor*, SET) [43]. Sin embargo, el hecho de que posee un gap nulo impide su aplicación de manera directa en la fabricación de circuitos integrados. Una alternativa es trabajar con nanocintas de grafeno (*graphene nanoribbons*, GNR), debido a que, con la geometría adecuada presentan un gap que es lo suficientemente grande (0.5 eV) como para permitir su aplicación en transistores que trabajen a temperatura ambiente [44].

Se sabe que la adsorción de moléculas sobre la superficie del grafeno da lugar a un dopaje del mismo, ya sea con electrones o huecos en función de la naturaleza del material adsorbido. Esto, unido a su elevada área superficial específica ( $>2600 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ), convierte al grafeno en un potencial candidato para la elaboración de sensores de gases [45] y biomoléculas [46]. La conductividad térmica del grafeno en el plano a temperatura ambiente, es mayor que la de cualquier material conocido (ca.  $5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  [47]), lo que lo convierte en un candidato ideal para la fabricación de disipadores térmicos y de materiales compuestos de alta conductividad térmica. Dentro de las propiedades ópticas del grafeno se encuentra una transmitancia óptica (T) de ca. 97.7%, en todo el rango visible [48]. Debido a estas características ópticas y a su buena conductividad eléctrica, el grafeno es un excelente candidato para la fabricación de electrodos conductores transparentes en pantallas táctiles [49] y de cristal líquido [50], celdas fotovoltaicas orgánicas [51] y LEDs orgánicos [52]. El grafeno supera en términos de estabilidad química, flexibilidad y transparencia a



los óxidos metálicos como el ITO, que se emplean en la actualidad. Algunas de estas aplicaciones se encuentran ya en vías de implementación, lo que podría ser uno de los primeros usos a nivel industrial de este material. Por otro lado, el grafeno presenta altas propiedades mecánicas, como una resistencia a la tracción de 130 GPa y un elevado módulo de Young (ca. 1.0 TPa [53]). Aprovechando estas propiedades, el grafeno se ha utilizado para la obtención de materiales compuestos con gran resistencia mecánica y además de ser un buen conductor de la electricidad [54].

### 1.2.2. Métodos de obtención del grafeno.

Los factores que se toman en cuenta en la obtención del grafeno son: la pureza del material definida por la falta de defectos intrínsecos, así como el tamaño de las hojas obtenidas. Otro aspecto es la cantidad de grafeno que se puede producir simultáneamente y la complejidad del proceso, que es la necesidad de equipos especialmente diseñados. Por último, el control del método, con el fin de obtener resultados reproducibles.

Básicamente hay dos métodos para la preparación de grafeno: *Bottom-up* y el *Top-down* (Figura 7).

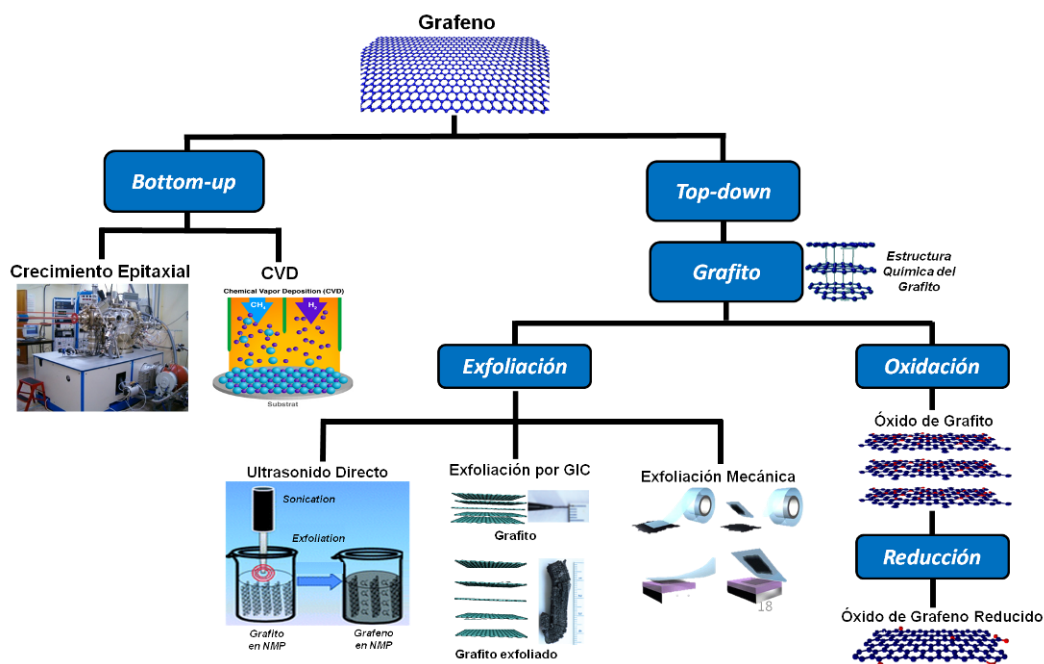


Figura 7. Esquema general de los métodos de obtención del grafeno.

En el *Bottom-up* se crece una monocapa de grafeno directamente sobre la superficie de un sustrato ya sea por el crecimiento epitaxial o mediante la deposición química en fase vapor.

- **Crecimiento epitaxial** en superficies eléctricamente aislantes, principalmente el carburo de silicio (SiC) [55]. Este método se basa en la sublimación térmica del silicio a temperaturas que pueden llegar a superar 1300 °C, a la vez que el carbón se reordena para formar una monocapa de grafeno. Se producen así láminas de una gran calidad estructural aunque la necesidad de trabajar en ultra alto vacío y la gran temperatura necesaria para producir la sublimación del silicio limitan enormemente su aplicación a gran escala.

- **Deposición químico de fase vapor (CVD)** de hidrocarburos sobre metales de transición, como el níquel o el cobre [56,57]. En este método se expone un sustrato metálico a hidrocarburos generalmente metano, bajo condiciones de pirólisis produciéndose una nucleación y crecimiento de una lámina de grafeno al descomponerse los hidrocarburos en la superficie metálica. Con este método se sintetizan monocapas de grafeno de gran calidad estructural, aunque el hecho de involucrar altas temperaturas y bajas presiones lo convierte en un método costoso e instrumentalmente complejo. La presencia del sustrato metálico imposibilita el empleo del grafeno como componentes electrónicos sin una transferencia previa de estos a un nuevo sustrato aislante o semiconductor [58]. Por otro lado, permite la posibilidad de dopar las láminas mediante la sustitución de átomos introduciendo diferentes gases durante el crecimiento [59].

En segundo el *Top-down* se pueden separar capas individuales de un cristal de grafito ya sea por exfoliación: micromecánica, tratamiento por ultrasonido en solventes orgánicos y por compuestos intercalados de grafito (GIC), o por oxidación-reducción química.

- **Exfoliación micromecánica** [60]. Este método consiste en pegar una cinta adhesiva sobre un trozo de grafito pirolítico altamente orientado y después se despega con mucho cuidado y se repite varias veces. De esta forma se llegan a obtener láminas de grafeno. Este método se ha ido simplificando desde sus inicios hasta la actualidad en la cual se produce la exfoliación frotando directamente el grafito contra una superficie (generalmente Si/SiO<sub>2</sub>) como si se escribiera sobre la misma [61]. Mediante este sencillo procedimiento resulta posible la obtención de monocapas de grafeno de gran tamaño (hasta 0.2 mm) y de una muy buena calidad tanto estructural como electrónica. El problema radica en que, por ser un proceso totalmente manual, la obtención del material es considerablemente laborioso y de un rendimiento extremadamente bajo.

- **Exfoliación del grafito en diferentes disolventes orgánicos** [62] o en surfactantes [63]. Este método consiste en dispersar el grafito en un medio líquido adecuado, luego se le da tratamientos en un baño ultrasónico durante varias horas y posteriormente la solución se centrifuga para separar el grafito no exfoliado de las monocapas de grafeno obtenidas. La ventaja de este método es lo simple. Sin embargo el inconveniente de este método es que la concentración de grafeno muy baja y las monocapas que se obtienen son minoritariamente de 10-30% y de pequeño tamaño (típicamente menos de 1  $\mu\text{m}^2$ ), siendo el resto láminas de unas cuantas capas.

- **Exfoliación de un compuesto intercalado de grafito** [64]. En este método una pieza de HOPG con dimensiones de 20x20x1 mm y un intercalador iónico se introducen en un reactor de vidrio y después se sella con una tapa de teflón. El reactor se sumerge en un baño de aceite con una temperatura controlada aproximadamente de 160 °C en medio ambiente durante 48 hrs. Durante la reacción, el intercalador queda en la fase líquida y el HOPG intercalado (GIC) flota sobre el líquido. Después el GIC se coloca inmediatamente en un tubo de cuarzo a 800 °C con atmosfera de argón para obtener grafito exfoliado.

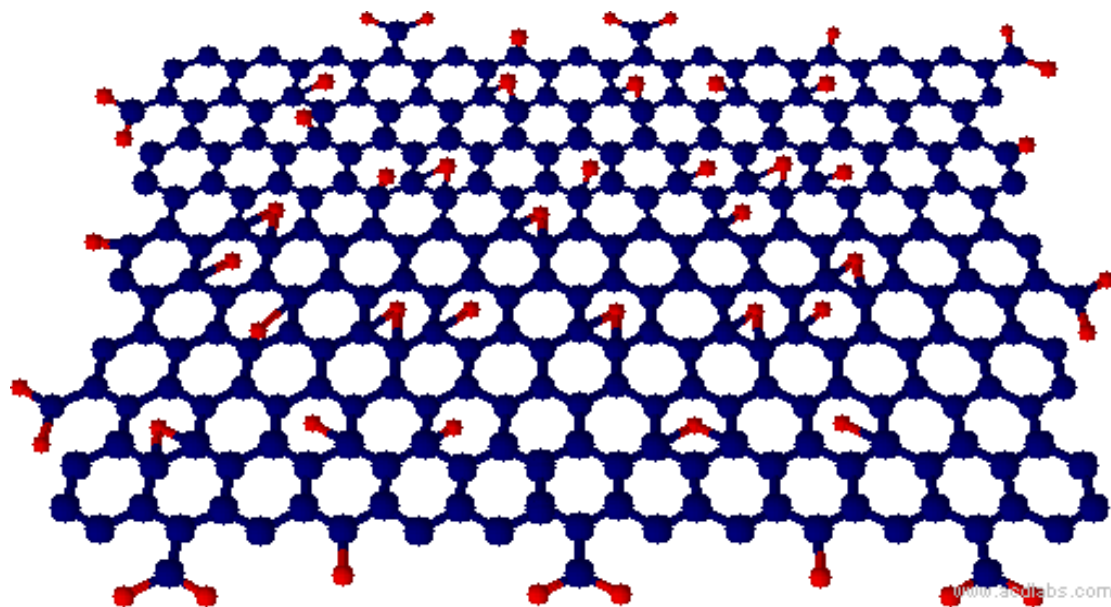


- **Oxidación-Reducción del grafito** [65]. En este método se lleva a cabo una oxidación y una posterior exfoliación del grafito en medio acuoso, obteniéndose láminas de óxido de grafeno, el cual puede ser reducida para obtener dispersiones de grafeno. La principal ventaja de este método es que se produce gran cantidad de material en medio acuoso, lo que facilita su procesado. El gran inconveniente es la baja calidad estructural de las láminas obtenidas.

### 1.3. ÓXIDO DE GRAFENO

El óxido de grafito fue preparado por primera vez hace aproximadamente 150 años por los químicos Schafhaeutl [66] y Brodie [67] mediante un método que fue perfeccionado un siglo más tarde por Hummers y Offeman [68], en donde se le da un tratamiento de oxidación al grafito con ácido sulfúrico concentrado, nitrato de sodio y permanganato de potasio para así obtener óxido de grafito. A pesar de algunas modificaciones que ha sufrido este método [69], la estrategia principal no ha cambiado. Como resultado por los cambios, a estos métodos se les nombra como métodos modificados de Hummers. Tras el proceso de oxidación se obtiene un material que posee una estructura laminar constituida por capas apiladas de óxido de grafeno, altamente hidrófilas. Los grupos funcionales oxigenados y las moléculas de agua adsorbidas incrementan la distancia entre láminas (6-12Å, dependiendo de la humedad), con lo que la energía de interacción entre capas disminuye y el óxido de grafito resulta fácilmente exfoliable en medio acuoso, aunque algunos disolventes orgánicos polares también han demostrado ser efectivos [70]. Se obtienen así suspensiones coloidales de monocapas de óxido de grafeno (GO, del inglés graphene oxide), estabilizadas gracias a la repulsión electrostática producida por la carga negativa que adquiere la dispersión debido a la ionización de los distintos grupos funcionales que presentan [71]. Para describir la estructura del GO se ha empleado hasta el día de hoy el modelo de Lerf-Klinowski [72], el cual está basado en estudios mediante resonancia magnética nuclear (NMR). En él

se describe al GO como un material no estequiométrico (ver Figura 8), formado por regiones aromáticas prístinas que están decoradas con diferentes grupos funcionales como los hidroxilos y epoxi, los cuales están fijados en gran proporción sobre los planos basales o capas de grafeno, junto con una pequeña cantidad de grupos carbonilo y carboxilo que se hallan presentes en los bordes de las hojas.



**Figura 8.** Representación esquemática de la estructura de la hoja del óxido de grafito del modelo de Lerf-Klinowski.

Tanto el óxido de grafito como el óxido de grafeno son materiales eléctricamente aislante, debido a que sus enlaces  $sp^2$  están interrumpidos en las redes. La conductividad eléctrica se puede recuperar mediante la restauración de la red- $\pi$ , lo cual se considera una reducción. El producto que se obtiene de esta reacción se le ha dado una variedad de nombres, entre las cuales se encuentra: el óxido de grafeno reducido (RGO) y grafeno químicamente modificado (GMC).

Químicamente, el óxido de grafeno es muy similar al óxido de grafito, pero estructuralmente es diferente. El óxido de grafeno en lugar de conservar una estructura de capas apiladas como el óxido de grafito, el material se exfolia en monocapas o se apila pocas capas. La funcionalidad de la superficie (en

particular en medio básico) debilita en gran medida las interacciones entre las capas, debido a su carácter hidrófilico y cargas aniónicas. Una gran variedad de métodos térmicos y mecánicos pueden ser utilizados para exfoliar el óxido de grafito a óxido de grafeno, aunque el ultrasonido o la agitación magnética son los más comunes. El tratamiento con ultrasonido en agua o en medios orgánicos polares, a pesar de ser mucho más rápido que cuando se usa la agitación mecánica, tiene una gran desventaja, debido a que causa un considerable daño a las hojas del GO. Después del tratamiento con ultrasonido, en lugar de tener una hoja con un tamaño medio del orden de varias micras por lado, las dimensiones se reducen a varios cientos de nanómetros por lado, por lo que la distribución de tamaños es más pequeña y el tamaño de hoja también. Sin tratamiento de ultrasonido se obtienen hojas desde 100 nm hasta 30-40 micras, mientras que después del ultrasonido solo se obtienen hojas entre 100nm y 500 nm [73]. El proceso de oxidación en sí también causa la rotura de la estructura de grafito en fragmentos más pequeños [74]. La máxima capacidad de dispersión del GO en solución, es muy importante para el procesamiento y la mezcla con otros materiales, los cuales depende tanto del disolvente como del grado de funcionalización de la superficie y el tamaño de hoja entre otros factores.

### **1.3.2. Métodos de reducción del óxido de grafeno**

El proceso de reducción se encuentra entre las reacciones más importantes del GO debido a las similitudes que existen entre el RGO y el grafeno prístino. La reducción del GO se puede lograr principalmente por vía térmica o química, además de otros métodos menos utilizados.

#### **1.3.2.1. Reducción térmica**

En las primeras etapas de investigación sobre el grafeno, se utilizaron calentamientos rápidos ( $> 2000$  °C/min) generalmente para exfoliar el óxido de grafito y así obtener grafeno [75]. El mecanismo de exfoliación es principalmente la expansión repentina de los gases de CO o CO<sub>2</sub> moviéndose

en los espacios entre las capas de grafeno durante el calentamiento rápido del óxido de grafito. El rápido aumento de temperatura hace que el oxígeno que contiene los grupos funcionales unidos en el plano del carbono se descompongan en gases creando una enorme presión entre las capas apiladas [76]. Las hojas exfoliadas pueden ser llamadas óxido de grafeno altamente reducido o grafeno químicamente modificado. Un efecto notable de la exfoliación térmica es el daño estructural de las hojas de grafeno causados por la liberación de monóxido y dióxido de carbono [77]. Aproximadamente el 30% al 50% de la masa del óxido de grafito se pierde durante el proceso de exfoliación, dejando en las hojas defectos en toda la red. Los defectos inevitablemente afectan las propiedades electrónicas del producto al disminuir la longitud de la trayectoria del transporte balístico. Como resultado de ello, la conductividad eléctrica de las hojas de grafeno químicamente modificado tiene un valor típico de 10-23 S/cm, que es mucho menor que la de grafeno perfecto, lo que indica un menor grado de reducción y de restauración de la estructura electrónica y orden cristalino 2D de las hojas de grafeno.

Wang *et al.* [78] calentaron películas delgadas de GO a diferentes temperaturas y mostraron que la conductividad eléctrica de la película del RGO a 500 °C fue de sólo 50 S/cm, mientras que para temperaturas de 700 °C y 1,100 °C se obtuvieron conductividades de 100 S/cm y 550 S/cm respectivamente. Además de la temperatura de calentamiento, también la atmósfera que se tiene durante el calentamiento es importante para la reducción del GO por tratamiento térmico. Wu *et al.* reportaron que el GO puede reducirse a 450 °C durante 2 h en una atmósfera de Ar/H<sub>2</sub> (1:1), obteniendo una relación atómica C/O de 14.9 y una conductividad eléctrica de ca. 1,000 S/cm. Basándose en los resultados anteriores, la reducción del GO por calentamiento a altas temperaturas es muy eficaz.

#### **1.3.2.2. Reducción química.**

La reducción del GO con agentes reductores químicos por lo general, puede realizarse a temperatura ambiente o con un calentamiento moderado.

Para este tipo de reducción, el requerimiento de equipos y sobre todo de energía, así como el ambiente de reacción no son tan críticos como en el caso del tratamiento térmico, lo que hace que sea más económica y fácilmente realizable, con potencial de aplicación en la producción de grafeno a gran escala.

El uso de hidrazina como reductor del óxido de grafeno se reportó por primera vez por Stankovich *et al.* [79]. Estos informes abren un camino fácil para la producción en masa de grafeno. Como resultado, la hidrazina ha sido aceptada como un buen reductor químico para reducir el GO [80]. La reducción por hidrazina y sus derivados, como el hidrato de hidrazina y dimetilhidrazina [81], se puede lograr mediante la adición del reactivo líquido a una dispersión acuosa de GO, lo que resulta en hojas de RGO agregados debido al aumento de su hidrofobicidad. Después que se seca, se obtiene un polvo negro conductor de la electricidad con una relación atómica C/O alrededor de 10.

El hidruro de sodio, borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) y el hidruro de litio y aluminio, se han aceptado como fuertes agentes reductores en la química orgánica. Sin embargo, estos reductores tienen muy alta reactividad con el agua, que es el disolvente principal para la exfoliación y dispersión del GO y pueden producir hidrogeno por calentamiento o almacenamiento en condiciones de humedad ambiental. La reducción del GO en agua con  $\text{NaBH}_4$ , al inicio suele ser rápida pero con el tiempo empieza a desprender cationes de  $\text{Na}^+$  lo cual va elevando su valor de pH y por consecuencia se hace lenta. Sin embargo las dispersiones de GO normalmente tienen suficiente fuerza ácida como para que su reducción sea rápida. El  $\text{NaBH}_4$  resultó ser tan eficaz como la hidrazina en la reducción del GO [82], siempre y cuando la reducción se lleve a cabo en medio ácido, mientras que si se lleva a cabo en medio alcalino la reducción no es tan buena. El  $\text{NaBH}_4$  es muy eficaz en la eliminación de especies de  $\text{C=O}$ , pero tiene baja/moderada eficacia para la eliminación de los grupos epoxi y de los ácidos carboxílicos [83], además los grupos de alcoholes permanecen después de la reducción.

El ácido ascórbico (Vitamina C: VC) es un reductor químico recientemente reportado para la reducción del GO, el cual es considerado como un sustituto ideal de la hidrazina. Fernández-Merino *et al.* [84], revelaron que el RGO obtenido presenta una relación atómica C/O alrededor de 12.5 y una conductividad eléctrica de 77 S/cm, que son comparables a los producidos por la hidrazina en un experimento paralelo. Además, la VC no es tóxico en contraste con la hidrazina y tiene una mayor estabilidad química con el agua que el  $\text{NaBH}_4$ .

Recientemente, Moon *et al.* [85] reportaron el uso del ácido yodhídrico (HI) como agente reductor químico del GO. Los resultados de este trabajo muestra una relación C/O alrededor de 15 y una conductividad eléctrica alrededor de 300 S/cm, estos resultados son mucho mejores que los obtenidos por otros reductores químicos. La reducción con HI se puede realizar utilizando GO en forma de coloide, polvo o película en un entorno de gas o en solución, incluso a temperatura ambiente.

Otros agentes reductores que se han utilizado en la reducción del GO son la hidroquinona [86], soluciones alcalinas fuertes (hidróxido de potasio KOH, y hidróxido de sodio NaOH) [87], hidroxilamina [88], y urea [89]. Sin embargo, estos reactivos tienden a ser reductores más débiles a los reductores fuertes, tales como la hidrazina,  $\text{NaBH}_4$ , VC y HI, esto basado en los resultados presentados anteriormente.

#### **1.3.2.3. Otros métodos de reducción del óxido de grafeno**

Algunos otros métodos se han utilizado para reducir el óxido de grafeno pero no en gran medida como la reducción térmica y química, los cuales ya fueron descritos anteriormente. En la Tabla I se presenta el método, una breve descripción de ellos y las personas que lo utilizaron.

**Tabla I.** Otros métodos de reducción del GO.

Otros Métodos de Reducción	Descripción	Ref.
Electroquímico	La reducción electroquímica del GO se lleva a cabo en el electrodo de trabajo de una celda convencional de tres electrodos utilizando una solución acuosa a temperatura ambiente. Se trata de un procedimiento rápido, limpio y controlable.	[90]
Solvotermal	La reducción solvotérmica se lleva a cabo en condiciones supercríticas. En este proceso hidrotérmico, el agua puede desempeñar el papel del agente reductor y ofrece una alternativa de química verde a los disolventes orgánicos.	[91]
Micro-ondas	La reducción por micro-ondas se da mediante una irradiación de micro-ondas a polvos de GO en un horno de microondas comercial, se pueden obtener óxido de grafeno reducido fácilmente en 1 minuto en condiciones ambientales.	[92]
Foto-irradiación	La reducción de las películas de GO por flash de xenón se puede hacer con un solo flash a corta distancia (<1 cm). La energía emitida por el flash en forma de luz intensa a una distancia corta puede proporcionar 9 veces la energía térmica necesaria para el calentamiento del GO por encima de los 100 °C, que debería ser suficiente para inducir la reacción de reducción. La irradiación del flash podría conducir a un grado mucho más alto de reducción del GO.	[93]

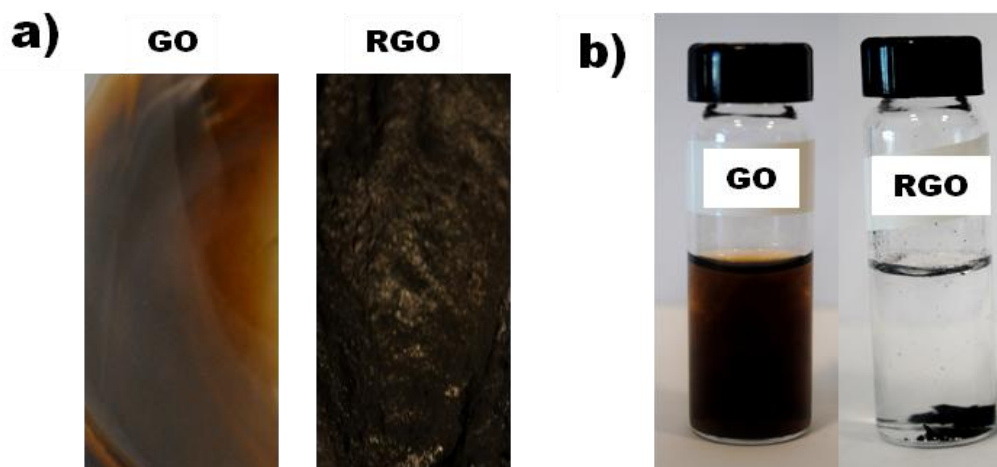
## 1.4. ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO

Después de la reducción del GO, las hojas tienden a formar agregados irreversibles debido a una fuerte interacción  $\pi$ - $\pi$  entre las mismas hojas, además sufre un cambio en su microestructura y en sus propiedades tanto físicas como químicas. Algunos cambios obvios pueden ser directamente observados para juzgar el efecto del reductor de los diferentes métodos de reducción. Para determinar que tan bueno es el método de reducción se usan

tres diferentes criterios para determinar el grado de reducción del GO los cuales son: las características visuales, la conductividad eléctrica y la relación atómica del carbono/oxígeno (C/O).

#### 1.4.1. Características visuales

La observación óptica es una forma directa de ver los cambios en el GO antes y después de la reducción. Dado que después del proceso de reducción puede mejorar drásticamente la conductividad eléctrica, la concentración de portadores de carga y la movilidad de la reflexión a la luz incidente, lo que hace que una película de RGO tenga un brillo metálico en comparación la película de GO, el cual tiene un color café y es semitransparente [94], tal como se muestra en la Figura 9a. La reducción química en estado coloidal con hidrazina resulta en un precipitado negro en comparación con la suspensión original la cual es de color amarillo-marrón [95]. Esto es una característica visible del efecto de la reducción, como se muestra en la Figura 9b.



**Figura 9.** Imágenes típicas de: (a) una película de GO y una película de RGO, (b) Una dispersión de GO y una dispersión de RGO.

#### 1.4.2. Conductividad eléctrica

El grafeno prístino tiene una alta conductividad eléctrica, mientras que el GO es un material aislante. Recientemente, Bae *et al.* [96] reportaron la producción de películas de grafeno prístino por CVD con una conductividad



eléctrica de ca.  $1.6 \times 10^5$  S/cm, que es mucho mayor que la obtenida para el óxido de indio dopado con estaño (ITO) o para películas de algún otro metal [97]. El propósito principal de la reducción es restaurar la estructura química del GO y así mejorar la conductividad eléctrica pero todo depende del grado de reducción, por lo cual la conductividad eléctrica puede ser un criterio directo para juzgar el efecto de los diferentes métodos de reducción. López *et al.* [98], reportaron una conductividad eléctrica alrededor de 350 S/cm, mientras que Su *et al.* [99], reportaron la conductividad más alta del RGO la cual fue alrededor de 1,314 S/cm, aproximadamente dos órdenes de magnitud más baja que la del grafeno prístino. Ambos valores de conductividad eléctrica se obtienen por tratamiento térmico a altas temperaturas del RGO. Por otra parte Zhao *et al.* [100], obtuvieron películas de RGO mediante una reducción química con ácido yodhídrico (HI) con una conductividad de 1,190 S/cm.

#### **1.4.3. Relación atómica del carbono/oxígeno (C/O)**

La composición química del GO puede variar cambiando la relación C/O de 4:1 a 2:1, las cuales son las que se producen típicamente [101,102]. Después de la reducción, la relación C/O puede ser de aproximadamente 12:1 en la gran mayoría de los casos [103], pero recientemente se han reportado relaciones de hasta 246:1 [104]. La relación C/O se obtiene normalmente a través de mediciones de análisis elemental por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS). Los espectros XPS dan información acerca de las estructuras químicas del GO y del RGO. Ya que los electrones- $\pi$  del carbono  $sp^2$  son los que determinan en gran medida las propiedades ópticas y eléctricas de los materiales a base de carbono [105], la fracción del enlace  $sp^2$  puede dar una idea de la relación entre su estructura y propiedades. En la Figura 10, el espectro XPS de C1s del GO indica claramente un considerable grado de oxidación con cuatro componentes que corresponden a átomos de carbono con diferentes grupos funcionales: el anillo del C no oxigenado (284.6 eV), el C enlazado con C-O (286.0 eV), el C enlazado al carbonilo (287.8 eV), y el carbono enlazado al carboxilato (O-C=O, 289.0 eV) [106]. Aunque el espectro

XPS de C1s del RGO también presenta estos grupos funcionales de oxígeno, sus intensidades de los picos son mucho más débiles que los de GO.

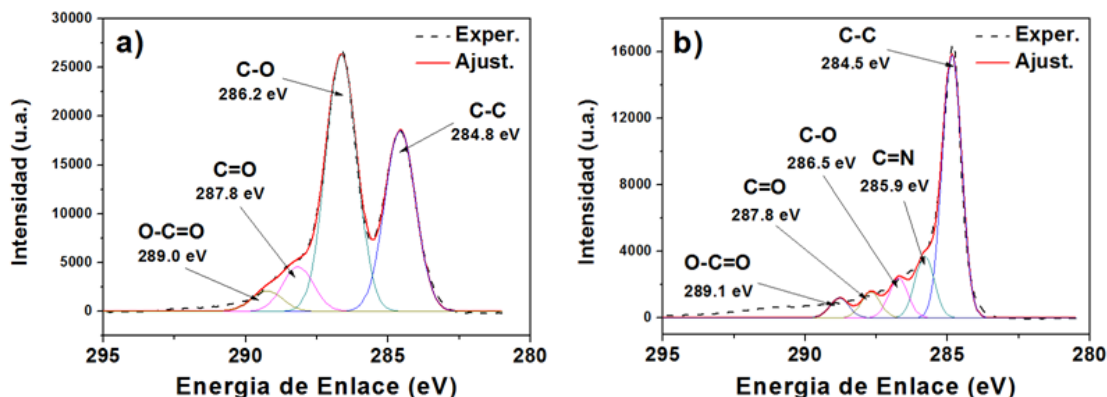


Figura 10. El espectro XPS del C1s del (a) GO y (b) RGO.

#### 1.4.4. Otros criterios

Además de los tres parámetros presentados anteriormente, algunas otras técnicas de análisis, tales como la espectroscopía de Raman, microscopía electrónica de transmisión (TEM), y microscopía de fuerza atómica (AFM), también se utilizan para mostrar la estructura y cambios de las propiedades del GO después de la reducción. Estos análisis pueden dar información más detallada sobre la estructura del GO y del RGO, y ser útil para entender los mecanismos de los procesos de reducción, pero en la gran mayoría de los casos, estos resultados no son tan claros en mostrar el efecto reductor como son los tres parámetros anteriormente mencionados.

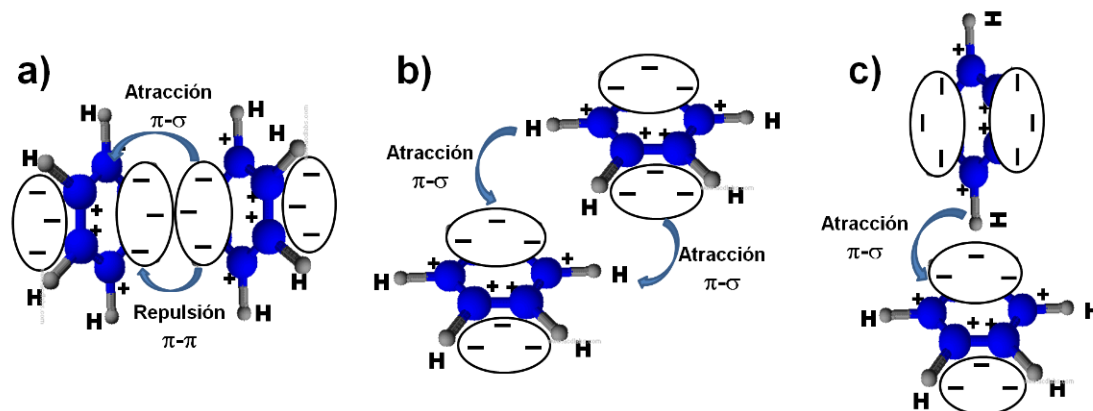
#### 1.4.5. Interacción $\pi$ - $\pi$

Las interacciones  $\pi$  son conocidas desde hace tiempo, las cuales controlan diversos fenómenos tales como la estabilización de la doble estructura helicoidal del ADN, el apilamiento de moléculas aromáticas en cristales y las preferencias estructurales en macromoléculas aromáticas, entre otras. Existen dos tipos de interacciones  $\pi$  que se presentan en los sistemas supramoleculares: la interacción catión- $\pi$  y la interacción  $\pi$ - $\pi$ . La interacción catión- $\pi$  es bien conocida en el campo de la química organometálica, en donde

grupos olefínicos se enlazan a metales de transición, aunque en este caso no es considerada como interacción no covalente. Las interacciones  $\pi$ - $\pi$  se producen por interacciones no covalentes entre anillos aromáticos. Las interacciones no covalente entre anillos aromáticos juegan un papel significativo en la determinación de las estructuras y propiedades en conjuntos moleculares, en biología, química y en la ciencia de los materiales. Hunter *et al.*, propusieron que las interacciones  $\pi$ - $\pi$  aromáticos consisten en fuerzas de van der Waals, hidrofóbicas y electrostáticas [107]. Sin embargo, los anillos aromáticos pueden interactuar en una o varias tipos de geometrías, dependiendo de la naturaleza de los anillos que participan. Las interacciones  $\pi$ - $\pi$  aromáticas son elementos de reconocimiento molecular intrigantes, ya que se espera que sean fuertes en el agua debido a la componente hidrofóbica, sin embargo, al mismo tiempo la interacción puede ser selectiva si el componente electrostático es significativo [108].

La interacción electrostática puede ser visualizada por la atracción entre dos cargas, una negativa originada por la nube electrónica (electrones  $\pi$ ) que rodea al sistema conjugado del anillo aromático y la otra carga positiva originada por el esqueleto del enlace  $\sigma$  producida por una molécula vecina (hidrogeno). Las interacciones  $\pi$ - $\pi$  de dos anillos aromáticos pueden interactuar entre sí a través de tres diferentes geometrías. La primera es la de cara a cara (tipo sándwich) entre dos anillos aromáticos, la cual es desfavorable debido a la interacción repulsiva de la distribución electrónica del benceno y la distancia entre el centro de los anillos es de 3.3-3.8 Å (Figura 11a). La segunda es el desplazamiento paralelo (offset), los dos anillos aromáticos se encuentran desplazadas uno del otro de tal manera que la interacción se da entre el centro de un anillo y la esquina del otro mediante una atracción de cargas, la distancia entre el centro de los anillos es de 3.4-3.6 Å (Figura 11b). La tercera es la de borde-cara (tipo T), de dos anillos aromáticos, en donde un átomo de hidrógeno de uno de los anillos interactúa en orientación perpendicular con respecto al centro del otro anillo mediante una atracción de cargas y la distancia entre el centro de los anillos es de 4.96-5.03 Å (Figura 11c). Cada una de las

geometrías se ve favorecida por una combinación diferente de fuerzas electrostáticas [109].



**Figura 11.** Las tres diferentes geometrías de la interacción  $\pi$ - $\pi$  entre anillos aromáticos, las cuales son: (a) cara-cara, (b) desplazamiento paralelo y (c) tipo T.

La interacción  $\pi$ - $\pi$  se ve afectada por sustituyentes (grupo funcional o heteroátomo que ocupa el lugar de un átomo de hidrogeno o hidrocarburo de un compuesto orgánico en general) en el anillo aromático, ya que esto puede polarizar el sistema aromático. Un sustituyente aceptor de electrones, extrae la densidad de electrones fuera del anillo y por consecuencia disminuye la repulsión  $\pi$ - $\pi$  entre dos anillos (geometría cara-cara). Por lo tanto los sustituyentes aceptores de electrones producen una mayor estabilidad en las interacciones  $\pi$ - $\pi$ . Los sustituyentes donadores de electrones aumentan la densidad electrónica asociada con el anillo aromático y por lo tanto tiene el efecto opuesto.

Hunter y Sanders [110] describieron una serie de reglas basadas en un modelo de distribución de carga en un sistema  $\pi$  donde separan el fragmento  $\sigma$  y los electrones- $\pi$ , donde se asume que las interacciones  $\sigma$ - $\pi$  son resultado de atracciones  $\pi$ - $\pi$  que se convierten en repulsiones. Dichas reglas permiten estudiar cualitativamente las interacciones  $\pi$ - $\pi$ .

En conclusión el apilamiento cara-cara se favorece cuando dos anillos aromáticos son pobres en electrones, mientras que los grupos dadores de electrones desfavorecen esta geometría.

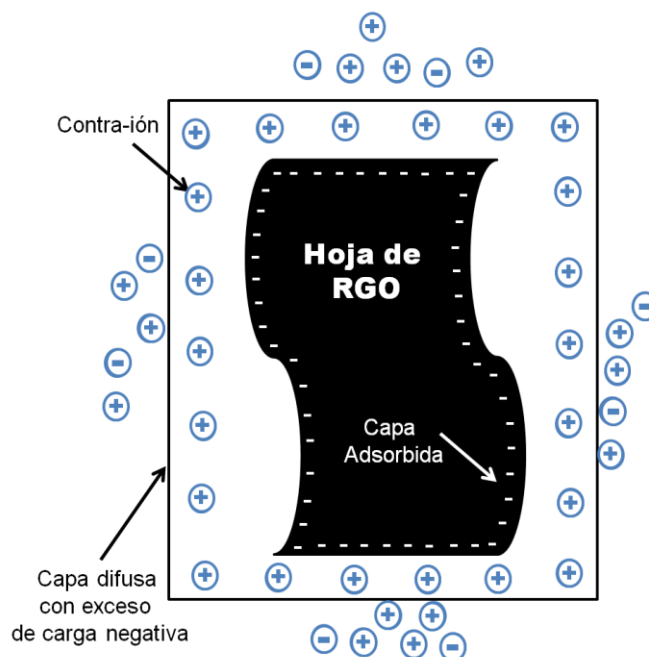
## 1.5. DISPERSIONES DEL RGO EN MEDIO ACUOSO Y ORGÁNICO.

La primera dispersión estable del RGO fue producido mediante la reducción de una dispersión acuosa de GO con hidrato de hidrazina en presencia de un polielectrolito anfifílico, el cual fue el poli(estireno sulfonato) de sodio (PSS) [111]. En este trabajo, el grafeno después de la reducción se estabilizó mediante la asociación de la cadena principal hidrófoba del PSS, mientras que los grupos laterales hidrófilos (grupos sulfonato) mantuvieron disperso todo el complejo RGO-PSS en el agua. La reducción en ausencia del PSS produjo agregados de RGO el cual precipitó rápidamente con el tiempo en medio acuoso. Una variedad de modificadores de superficie, incluyendo surfactantes con grupos isocianato [112], aminas cuaternarias [113] y líquidos iónicos [114], han sido empleados para estabilizar ya sea dispersiones acuosas u orgánicas de RGO. Sin embargo, "el RGO anfifílico" sólo se ha reportado recientemente, el cual se llevo a cabo mediante un injerto covalente de un copolímero anfifílico, poliestireno-poliacrilamida a la superficie del RGO durante la reducción del GO con hidrazina [115]. En comparación con el grafeno estabilizado con el PSS, donde sólo los grupos laterales hidrófilos (grupos sulfonato) se exponen al agua, en este caso tanto el poliestireno hidrófobo y la poliacrilamida hidrófila pueden interactuar con el disolvente, lo que permite una buena dispersión en agua o xileno. Otra forma de obtener dispersiones estables de RGO es mediante repulsiones electrostáticas, la cual se usa para contrarrestar las atracciones de Van der Waals entre las hojas y así prevenir aglomeración irreversible que se produce después de la reducción del GO. Park *et al.* [116] adicionó hidróxido de potasio (KOH) a la dispersión acuosa del GO antes de la reducción con hidrazina para producir iones  $K^+$ , los cuales sirven para modificar las hojas después de su reducción parcial y así superar la tan mencionada atracción de Van der Waals y producir una dispersión estable en agua. En general, para lograr dispersiones estables de RGO, es necesaria la disminución de la interacción entre las hojas, lo cual puede llevarse a cabo de

tres maneras: (i) estabilización electrostática, (ii) estabilización estérica y (iii) una combinación de estabilización electrostática y estérica denominada como electroestérica.

### 1.5.1. Estabilización electrostática

Se basa en la repulsión coulombica entre dos mismas hojas de grafeno, las cuales pueden ser causadas por la formación de una doble capa eléctrica por iones adsorbidos en la superficie de las hojas y sus correspondientes contraiones. Si el potencial asociado con la doble capa es suficiente alto, la repulsión electrostática es capaz de prevenir la aglomeración (Figura 12). Este tipo de estabilización es más efectiva en disolventes con una elevada constante dieléctrica (como el agua).



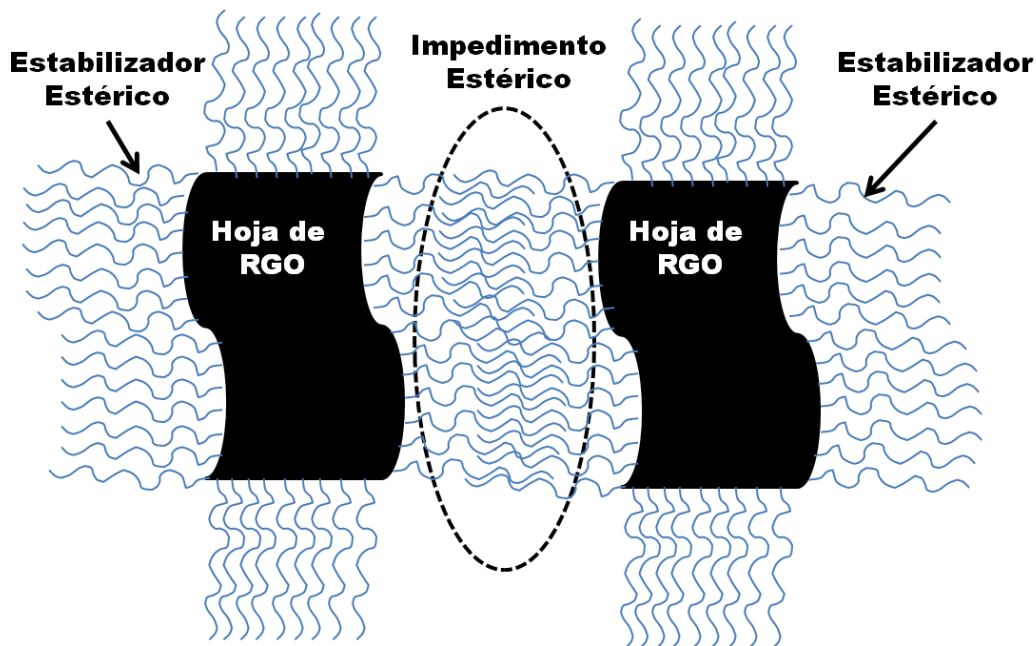
**Figura 12.** Representación de la estabilización electrostática en una hoja de grafeno.

La estabilización electrostática fue estudiada independientemente por los soviéticos Derjaguin y Landau y por los holandeses Verwey y Overbeek, por lo que la teoría resultante se conoce como teoría DLVO [117,118].

Las hojas de grafeno que están dispersas en medios polares generalmente presentan carga. Dado que la dispersión debe de permanecer neutra, iones con carga opuesta se acumulan alrededor de las hojas formando una doble capa difusa. Así, la doble capa provoca una repulsión cuando se aproxima una segunda hoja (con su correspondiente doble capa eléctrica), actuando de este modo como un escudo que evita la aglomeración.

### 1.5.2. Estabilización estérica.

La estabilización estérica también es conocida como estabilización polimérica, el cual es un proceso generado para aislar hojas individuales recubiertas con un aditivo y así evitar su aglomeración. Este proceso se efectúa por la adsorción de moléculas que cubren la superficie de las hojas formando una capa que induce la formación de una barrera estérica la cual evita que se dé un contacto entre las mismas hojas (Figura 13).



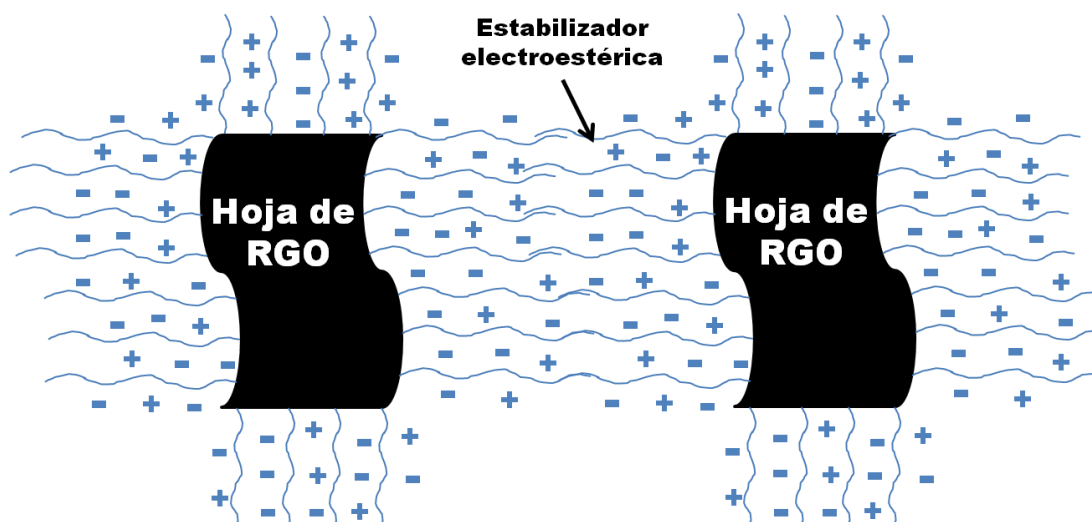
**Figura 13.** Representación de la estabilización estérica entre dos hojas de grafeno.

Las moléculas que pueden ser usadas en este proceso son polímeros y surfactantes. En este caso la interacción entre la molécula y la superficie sólida está limitada por la adsorción, la cual puede ser por enlaces químicos formados

entre iones superficiales o átomos en el sólido (chemisorción) o por adsorción física débil (fisorción). Este tipo de estabilización puede ser empleada en disolventes orgánicos o en agua. Sin embargo la longitud o la naturaleza de la molécula adsorbida influyen en el espesor de la capa protectora y puede modificar la estabilidad de las hojas [119]. La estabilización estérica ofrece varias ventajas sobre la estabilización electrostática; como el hecho de ser un método termodinámico en donde las hojas siempre se pueden re-dispersar, pueden generarse a muy alta concentración y es adecuado para sistemas multifase.

### 1.5.3. Estabilización electroestérica.

La estabilización estérica puede ser combinada con la estabilización electrostática, generando un nuevo tipo de estabilización conocida como electroestérica. Cuando un polímero con carga se adsorbe en la superficie de una hoja, se genera un potencial adyacente a la superficie del sólido. Cuando dos hojas de grafeno son aproximadas en estas condiciones, la repulsión electrostática y estérica evita la aglomeración [120]. Este tipo de estabilización puede generarse a partir de polielectrolitos tales como el poli(4-estirenesulfonado de sodio) (PSS) (Figura 14).



**Figura 14.** Representación de la estabilización electroestérica de una hoja de grafeno.



## 1.6.MOLÉCULAS QUE SE PUEDEN UTILIZAR EN LA ESTABILIZACIÓN ESTÉRICA Y ELECTROESTÉRICA

### 1.6.1. Surfactante

También llamados agentes tensoactivos, son moléculas que poseen una doble afinidad química debido a su estructura de tipo polar-no polar. Su representación clásica se indica en la Figura 15.

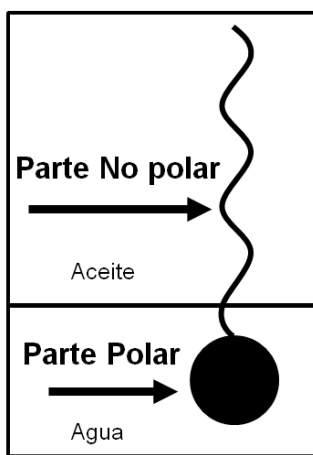
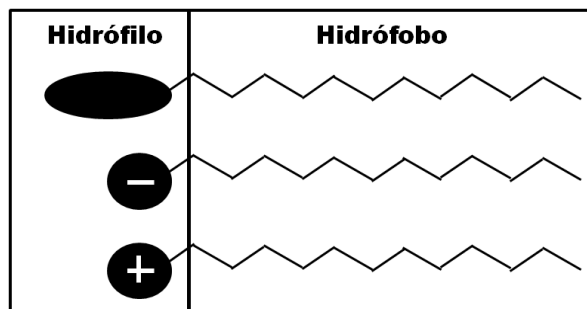


Figura 15. Esquema de una molécula de surfactante.

La parte polar o hidrofílica es un grupo funcional iónico o no iónico generalmente constituida por heteroátomos como oxígeno, azufre, nitrógeno y fósforo, que permiten un alto grado de solubilidad en solventes polares, principalmente en agua; la parte no-polar también llamada hidrófoba o lipofílica, generalmente es una cadena hidrocarbonada de tipo alquil o alquilbenceno, con presencia en ciertos casos de átomos de un halógeno u oxígeno, la cual es soluble en solventes orgánicos no polares, particularmente hidrocarburos, aceites y grasas. Debido a esta dualidad polar-no-polar, una molécula de surfactante migra a una interfase o una superficie con la finalidad de satisfacer sus dos tipos de afinidad. Sin embargo, no todas las sustancias anfifílicas poseen esta propiedad [121].

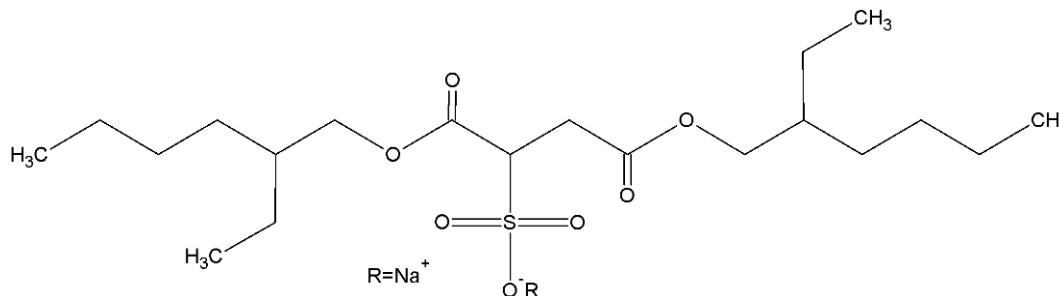
Los surfactantes son clasificados de acuerdo a la naturaleza del grupo hidrofílico o más exactamente según la forma como se disocian en el agua (ver Figura 16).



**Figura 16.** Clasificación del surfactante de acuerdo a la naturaleza del grupo hidrofílico: No iónico, aniónico y catiónico.

#### 1.6.1.1. Dioctil sulfosuccinato de sodio.

El dioctil sulfosuccinato de sodio (AOT) Es un surfactante aniónico sólido ceroso de color blanco, soluble en muchos disolventes orgánicos y en agua. La fórmula química es  $C_{20}H_{37}NaO_7S$ , y su masa molecular es 445 g/mol. Se trata de un compuesto activo de superficie aniónica, que posee características de humectación. Gracias a sus propiedades, el AOT se puede utilizar como agente dispersante y en microemulsiones para la administración de fármacos [122]. La estructura del AOT se muestra en la Figura 17.

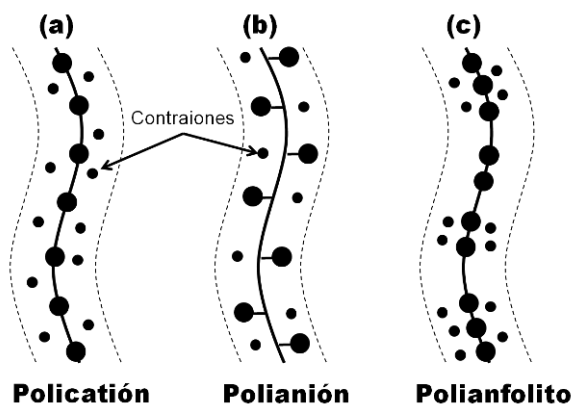


**Figura 17.** Estructura química del dioctil sulfosuccinato de sodio.

#### 1.6.2. Polielectrolitos.

Los polielectrolitos son polímeros que consisten en macromoléculas que portan grupos funcionales iónicos los cuales están unidos covalentemente en su estructura. Los grupos funcionales se encuentran localizados periódicamente a lo largo de la cadena y se pueden ser clasificados en **polianiones** los cuales poseen carga negativa, **policationes** los cuales poseen carga positiva y **polianfolitos** que posee ambas cargas y dependiendo de las condiciones del

pH se puede comportar como polianiones o policationes (Figura 18). Los grupos funcionales que contienen los polielectrolitos, cuando están en contacto por lo regular en disolventes polares tales como el agua, se pueden disociar, dejando las cargas en las cadenas del polímero y contraiones de cargas contrarias liberados en la solución para garantizar la electroneutralidad del sistema [123].



**Figura 18.** Clasificación de los polielectrolitos atendiendo su carga: (a) policación, (b) polianión y (c) polianfolitos.

Los polielectrolitos en la actualidad tienen grandes aplicaciones como: estabilizadores, agentes engrosadores, agentes gelificantes, súper absorbentes, floculantes, membranas de complejos polielectrolitos para procesos de separación o microencapsulamiento.

#### **1.6.2.1. Poli(estirén sulfonato) de sodio.**

El poli(estireno sulfonato) de sodio (PSS) es un polielectrolito basado en poliestireno con un anillo de benceno que contiene un grupo sulfonato ( $\text{SO}_3^-$ ) y iones de sodio ( $\text{Na}^+$ ). El PSS es un polvo de color blanco soluble en el agua e insoluble en alcoholes y su fórmula química es  $[\text{C}_8\text{H}_7\text{NaO}_3\text{S}]_n$ . Este polielectrolito aniónico es ampliamente utilizado en sistemas de administración de fármacos [124] y para la estabilización de diversas suspensiones [125]. La estructura del PSS se muestra en la Figura 19.

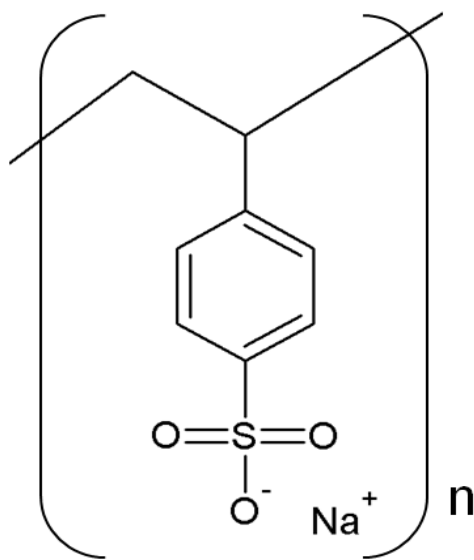
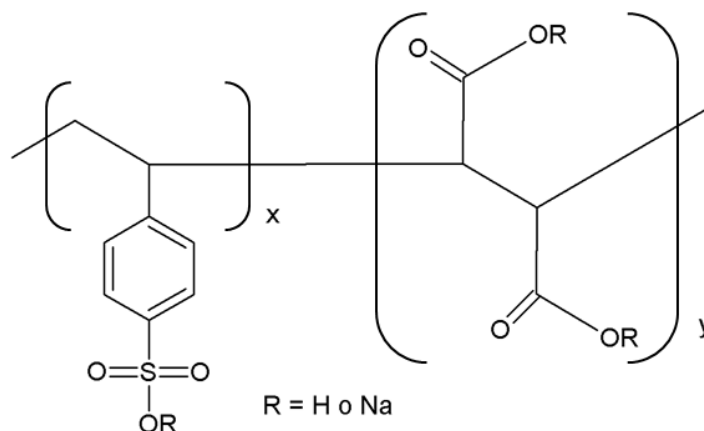


Figura 19. Estructura química del poli(estirén sulfonato) de sodio.

#### 1.6.2.2. Poli(estirén sulfonato ácido co-ácido maleico) de sodio.

El poli(estireno sulfonato ácido-co-ácido maleico) de sodio (PSSMA) es un copolímero que contiene dos grupos funcionales ionizados dentro de su estructura química, los cuales le permiten mezclarse con otra clase de materiales para producir diversos nanocompuestos. El estiren-sulfonato (SS) es uno de los grupos que contiene el PSSMA, el cual se encuentra **cargado fuertemente** y le permite formar interacciones electrostáticas con el medio y mejora la estabilidad del nanocompuesto, mientras que el ácido maleico (MA) es el otro grupo el cual está **cargado débilmente** y proporcionan un método para controlar la densidad de carga superficial de las nanoestructuras cambiando el valor del pH. Por lo tanto el PSSMA es uno de los polielectrolitos más importantes que cuenta con interesantes propiedades como alta solubilidad en agua y buena capacidad dispersante. Posee algunas potenciales aplicaciones tales como hidrogeles sensibles al pH [126], membranas de intercambio iónico para las celdas de combustible [127], las membranas de nanofiltración [128] y estabilizador de nanoestructuras. La estructura del PSSMA se muestra en la Figura 20.



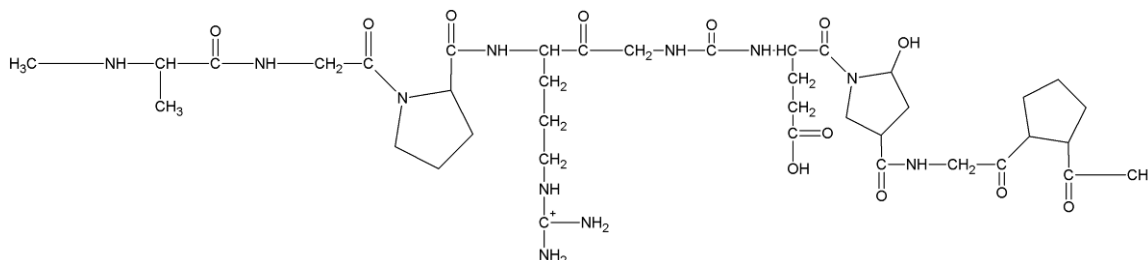
**Figura 20.** Estructura química del poli(estirén sulfonato ácido co-ácido maleico) de sodio.

## 1.7. DISPERSIÓN DEL GRAFENO EN LA MATRIZ DE UN POLÍMERO PARA FORMAR NANOCOMPOSITOS.

Una de las principales aplicaciones del RGO es como reforzante en matrices poliméricas, sin embargo las propiedades mecánicas dependen en gran medida de lo bien que se dispersan la nanocarga dentro de la matriz. La aglomeración de las hojas se pueden prevenir mediante la preparación de nanocompositos en solución a partir de la mezcla de dispersiones estables de RGO y soluciones poliméricas [129,130]. El desarrollo de una dispersión estable de hojas de grafeno para dispersarlo dentro de una matriz polimérica y así formar un nanocomposito ha abierto una nueva e interesante área de ciencia de los materiales en los últimos años. Estos materiales muestran una considerable mejora en las propiedades, las cuales normalmente no se pueden lograr utilizando compositos convencionales o polímeros vírgenes. El aspecto más importante de estos nanocompositos es que todas estas mejoras en sus propiedades se obtienen utilizando cantidades muy bajas de grafeno dentro de la matriz polimérica [131]. Hay muchos estudios sobre compuestos basados en óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido sobre una amplia gama de polímeros, en los cuales se incluye el polimetilmetacrilato [132], polipropileno [133], polietileno de alta densidad [134], poliestireno [135], nilón [136], polianilina [137] y el PEDOT [138].

### 1.7.1. Gelatina.

La gelatina es una proteína animal compleja, es decir, un polímero compuesto principalmente por aminoácidos unidos por enlaces peptídicos (es un enlace entre un grupo amino ( $-\text{NH}_2$ ) de un aminoácido y un carboxilo ( $-\text{COOH}$ ) de otro aminoácido) (Figura 21), generalmente se obtiene mediante la hidrólisis parcial del colágeno que es extraído de la piel, huesos, pezuñas, órganos y vísceras del ganado vacuno y porcino [139]. La gelatina tiene una estructura triple helicoidal y ofrece distintas ventajas, tales como una buena capacidad para la formación de membranas, una excelente biocompatibilidad y sobre todo que no es tóxica. Debido a esas ventajas ha sido ampliamente utilizado en la industria alimentaria y farmacéutica [140]. Por otra parte, la gelatina es conocido por ser un agente dispersante eficaz para muchos coloides y también para obtener dispersiones estables de nanotubos de carbono en agua [141,142], esto se debe principalmente a que la gelatina puede formar una barrera estérica en la superficie de los nanotubos. La gelatina dentro de su estructura química cuenta con abundantes grupos aminos, los que podrían ser oxidado a nitrito, y por lo tanto, se podría emplear, como un agente reductor debido a su capacidad reductora para la síntesis de nanomateriales [143]. Además, la cadena de aminoácidos no polares de la gelatina, se podría inmovilizar en la superficie de grafeno a través de interacciones hidrofóbicas-hidrofóbicas, lo que puede conducir a la formación de una dispersión estable de grafeno, por lo que la combinación de la gelatina y el RGO pudiera producir nuevos bionanocompositos con un alto rendimiento.



**Figura 21.** Segmento típico de la estructura de la gelatina, la cual está constituida principalmente por diversos aminoácidos.

### 1.7.2. Quitosán.

El quitosán, también es llamado quitosano, es de los biopolímeros naturales más abundantes en la tierra. La materia prima de donde se obtiene el quitosán es la quitina, sustancia de origen natural que se encuentra ampliamente en los esqueletos de los crustáceos [144]. La obtención del quitosán a partir de la quitina, es a través de un proceso de desacetilación parcial formando cadenas distribuidas aleatoriamente de  $\beta$ -(1,4)-2-amino-2-desoxi-D-glucosa (Figura 22). Debido a su alto peso molecular y a su estructura lineal no ramificada, el quitosán es un potente agente viscoso en medio ácido y se comporta como un material pseudoplástico. La viscosidad de las soluciones de quitosán aumenta al incrementar la concentración de éste, mientras que disminuye al elevar la temperatura y el grado de desacetilación del producto. Es insoluble a pH alcalino y neutro, siendo soluble sólo en pH ácidos, sobre todo en ácidos orgánicos [145], presentando solubilidad limitada en ácidos inorgánicos. El quitosán ha sido ampliamente investigado por varias décadas debido a su biocompatibilidad, biodegradabilidad, solubilidad en medio acuoso y su no-toxicidad entre otros [146]. Debido a esas características el quitosano ha encontrado una amplia gama de aplicaciones tales como la separación molecular, piel artificial, sustitutos óseos, tratamiento de aguas, sensores electroquímicos y en biosensores [147]. También este biopolímero se ha utilizado para modificar nanoestructuras de carbono, esto con el fin de mejorar la estabilidad de la dispersión en solución acuosa y su biocompatibilidad [148]. Sin embargo, a pesar de numerosas ventajas y propiedades únicas de quitosán, sus propiedades mecánicas no son lo suficientemente buenas para satisfacer una amplia gama de aplicaciones. La formación de híbridos orgánicos-inorgánicos a través de la incorporación de materiales de relleno es un enfoque eficaz para mejorar las propiedades físicas y mecánicas del quitosán.



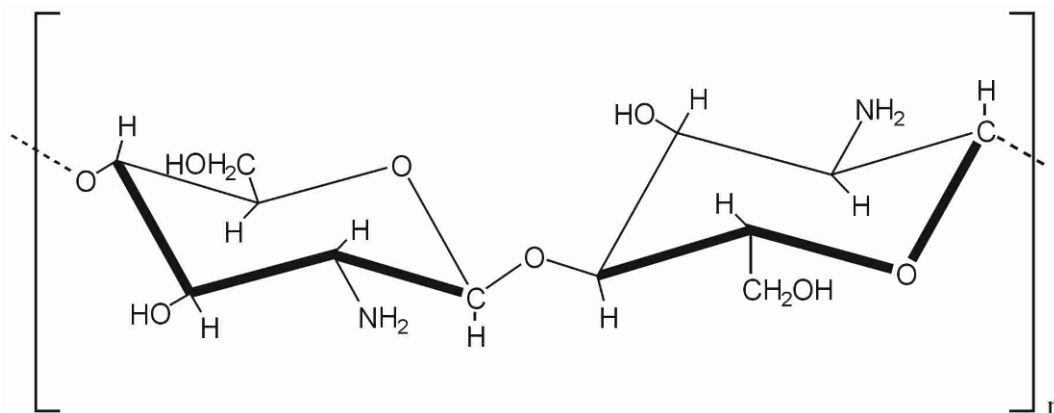
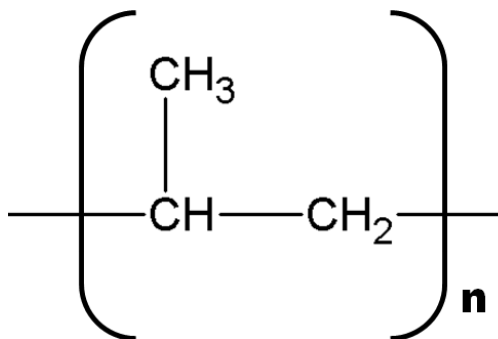


Figura 22. Estructura química del quitosan 100% desacetilado.

### 1.7.3. Polipropileno.

El polipropileno isotáctico (PP) es un termoplástico ligero y tenaz obtenido comúnmente por la polimerización del gas de propileno altamente puro en presencia de un catalizador organometálico a temperaturas y presiones relativamente bajas (Figura 23). El PP tiene la ventaja de poseer una temperatura de reblandecimiento alta (160–165 °C) y de baja densidad (0.95 g/cm<sup>3</sup>). Debido a todas estas características el PP se utiliza ampliamente en muchas aplicaciones, tales como la elaboración de ventiladores, jeringas, conectores y en la fabricación de recipientes para alimentos entre otras [149]. Sin embargo, a pesar de tener todas estas características, hay un inconveniente en una de sus aplicaciones. Se sabe que su resistencia a la iniciación de grietas es muy alta, sin embargo la resistencia a la propagación de grietas es muy baja, por lo tanto, cuando existe una grieta o falla mecánica, la matriz puede romperse muy fácilmente. Este problema se observa comúnmente a bajas temperaturas. Por lo tanto, se ha hecho un gran esfuerzo para resolver este problema, mezclando una carga inorgánica con la matriz del PP. Las investigaciones de los nanocompuestos de PP fabricados con nanotubos de carbono han sido reportadas por muchos investigadores [150]. Sin embargo, es bien sabido que las propiedades de los nanocompuestos basados en polímeros son fuertemente dependientes de la dispersión de la nanocarga.



**Figura 23.** Estructura química del polipropileno.

## 1.8. HIPÓTESIS.

Es posible obtener dispersiones estables de óxido de grafeno reducido en medio orgánico y acuoso en todo el intervalo del pH, utilizando un polielectrolito aniónico y un surfactante aniónico como estabilizador. Además mediante la estabilización electroestérica del RGO es posible obtener nanocompositos poliméricos mejorando la dispersión del RGO en la matriz polimérica.

## 1.9. OBJETIVOS.

### 1.9.1. Objetivo general

Obtener y estudiar las características estructurales, químicas y físicas del óxido de grafeno reducido modificado con el dioctil sulfosuccinato de sodio y el poli(estiren-sulfonato ácido co-ácido maleico) de sodio y estudiar el comportamiento de las dispersiones en solución y cuando se incorporan en una matriz polimérica.

### **1.9.2. Objetivos específicos**

- Obtener el óxido de grafeno reducido (RGO) mediante la reducción química del GO.
- Estudiar el efecto de la naturaleza del agente reductor en las características estructurales, químicas y físicas del RGO.
- Modificar la superficie del RGO con el poli(estirén-sulfonato) de sodio, poli(estirén-sulfonato ácido co-ácido maleico) de sodio y el dioctil sulfosuccinato de sodio como estabilizadores para obtener dispersiones estables del RGO.
- Estudiar las características estructurales, químicas y físicas del RGO modificado con los diferentes estabilizadores.
- Obtener nanocompositos poliméricos con el RGO modificado y estudiar el grado de dispersión dentro de la matriz polimérica.

# **Capítulo 2**

## **METODOLOGÍA**

## **EXPERIMENTAL**

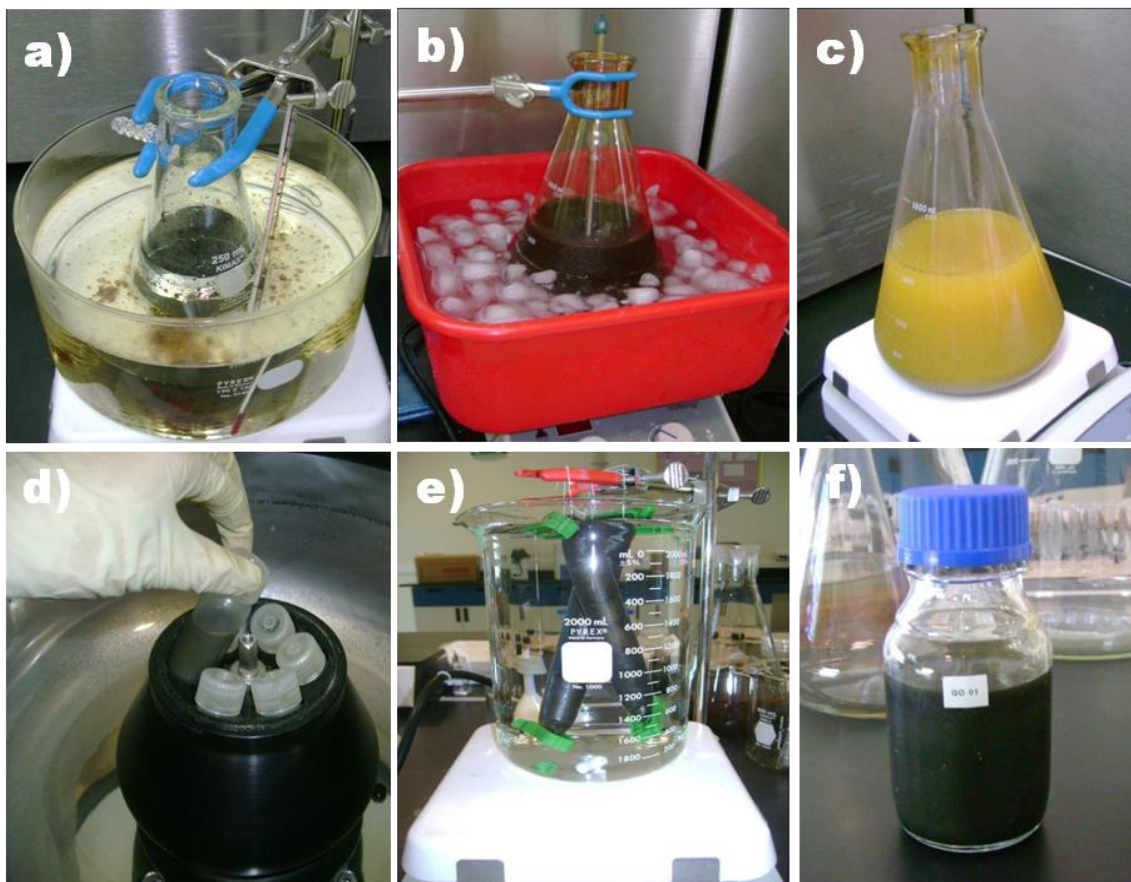
## 2.1. MATERIALES

El grafito natural (grado SP-1), persulfato de potasio 99% grado reactivo ACS, permanganato de potasio 99% grado reactivo ACS, fueron productos adquiridos en Sigma-Aldrich. El ácido sulfúrico 96.6% puro, se adquirió de CTR Scientific, el ácido clorhídrico al 37% en Fermont y el peróxido de hidrógeno al 30% en peso en solución acuosa en Fluka. Todos estos reactivos se utilizaron para sintetizar el óxido de grafito. El borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$  98.5% de pureza) y la cisteína ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$  97% de pureza) fueron adquiridos de Sigma-Aldrich, el ácido ascórbico (vitamina C,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  99% de pureza) en Fermont y la monohidrato de hidrazina ( $\text{N}_2\text{H}_4$  98% de pureza) en Alfa Aesar. Estos reactivos se utilizaron para la reducción química del óxido de grafeno. El poli(estiren-sulfonato) de sodio ( $\text{C}_8\text{H}_7\text{NaO}_3\text{S}$ ,  $M_w$  70,000), poli(estiren sulfonato ácido co-ácido maleico) de sodio  $(\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{R}))_x[\text{CH}(\text{CO}_2\text{R})\text{CH}(\text{CO}_2\text{R})]_y$ ,  $\text{R}=\text{H}$  o  $\text{Na}$ ,  $M_w$  20,000) y el dioctil sulfosuccinato de sodio (96%) fueron adquiridos de Sigma-Aldrich, estos reactivos fueron utilizados como agentes dispersantes. El polipropileno fue adquirido de Valtec, el quitosán (peso molecular medio) fue de Sigma Aldrich y la gelatina (Bloom 300) de origen comercial, estos polímeros son los que se utilizaron como matriz polimérica para la formación de compositos. Además se utilizó agua desionizada con una resistencia de 18 M $\Omega$ . Todos los reactivos utilizaron tal como se recibieron por parte del proveedor sin ningún tratamiento adicional.

## 2.2. OBTENCIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO

El óxido de grafito se obtiene a partir del polvo de grafito (SP-1, grado malla 325, Bahía de carbono Inc.) utilizando el método modificado de Hummers de acuerdo con la literatura reportada por S. Gilje, *et al.* [151]. El grafito se somete a un tratamiento de oxidación en medio ácido. En el experimento 50 ml de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) concentrado se adicionan en un matraz Erlenmeyer de 300 ml y se calienta a 90 °C. Posteriormente se le adicionan 10 g de persulfato de potasio ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) y 10 g de pentóxido de fósforo ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) con

agitación hasta que todos los reactivos se disuelven por completo. La mezcla se enfría a 80 °C. Se pesa 12 g de grafito y se agregan a la solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . La mezcla se mantiene a 80 °C durante 4.5 horas, después el calentamiento se detiene y la mezcla se diluye con 2 L de agua desionizada (DI) y se deja toda la noche reposar. Al día siguiente la mezcla se filtra y se lava para eliminar todos los rastros de ácido. El sólido se transfiere a un plato de secado y se dejan secar al aire durante la noche. Posteriormente 460 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se adicionan a un matraz Erlenmeyer de 2 L y se enfría a una temperatura de 0 °C utilizando un baño de hielo. Se añade el grafito pre-tratado al ácido y se agita. Lentamente se añade 60 g de permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ ) bajo agitación, mientras que la temperatura se sigue de cerca para no permitir que se eleve por encima de los 10 °C. Una vez adicionado todo el  $\text{KMnO}_4$ , el matraz se lleva a un baño de agua destilada a una temperatura de 35 °C durante 2 horas y se vigila para que la temperatura permanezca constante. Transcurrido el tiempo, el matraz se pone en hielo y lentamente se adicionan alícuotas de 20 ml hasta que la reacción se vuelve menos reactiva. Esta etapa se lleva a cabo cuidando que la temperatura no suba por encima de 50 °C. Después de agregar 920 ml de agua DI, la mezcla se agita durante 2 horas y se añaden 2.8 L de agua DI. Finalmente 50 ml de peróxido de hidrogeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) al 30% se agrega a la mezcla que resulta en un color amarillo brillante con burbujas. La mezcla se deja reposar por un día y se decanta el sobrenadante. El resto de la mezcla se centrifuga y se lava con 5 L de una solución de HCl al 10%, seguido de 5 L de agua desionizada para eliminar el ácido. El sólido resultante se seca y se diluye en agua y se somete a diálisis durante 2 semanas para eliminar cualquier resto de sales. El procedimiento es mostrado en la Figura 24, donde se ilustran los pasos más representativos de la reacción de oxidación.



**Figura 24.** Resumen en imágenes del proceso de oxidación y exfoliación del grafito. (a) Mezcla de  $K_2S_2O_8$ ,  $P_2O_5$ ,  $H_2SO_4$  y grafito. (b) Incorporación del  $KMnO_4$  en baño de hielo. (c) Incorporación del  $H_2O_2$  (30%). (d) Aislamiento y lavado del GO. (e) Diálisis del GO para eliminar restos de ácido. (f) Dispersión final del óxido de grafito en medio acuoso.

## 2.2. REDUCCIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO.

### 2.2.1. Reducción del óxido de grafeno en reflujo.

20 mL de una dispersión acuosa de GO a una concentración de  $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  se agitó mecánicamente durante 1 hora para obtener una solución homogénea. El vial que contiene la solución se colocó en un baño de aceite a  $90^\circ\text{C}$  por 24 hrs. El producto resultante se congeló y posteriormente se liofilizó.



### 2.2.2. Reducción química del óxido de grafeno.

A 20 mL de una dispersión acuosa de GO ( $1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) se adicionó el agente reductor en las proporciones mostradas en la Tabla II y se agitó en un vortex por 2 minutos. El vial que contiene la solución se colocó en un baño de aceite a  $90^{\circ}\text{C}$  por 24 hrs. El producto resultante se lavó y posteriormente se liofilizó.

**Tabla II.** Reductores químicos utilizados en la reducción del óxido de grafeno.

Agente Reductor	Molaridad (mM)	Cantidad (mg)	Clave
Borohidruro de sodio	10	7.6	BRGO
Acido ascórbico (vitamina C)	2	7.1	VRGO
Cisteína	20	48.5	CRGO
Monohidrato de Hidrazina	20	12.8	HRGO

## 2.3. MODIFICACIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO CON MOLÉCULAS ORGÁNICAS.

### 2.3.1. Reducción del óxido de grafeno.

A 20 mL de una dispersión acuosa de GO ( $1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) se adicionaron 2 mM de ácido ascórbico (7.1 mg) y se agitó en un vortex por 2 minutos. El vial que contiene la solución se colocó en un baño de aceite a  $90^{\circ}\text{C}$  por 24 hrs. El producto resultante se lavó y se centrifugó, después se congeló y se secó liofilizó

### 2.3.2. Modificación del RGO con moléculas orgánicas

A 20 mL de una dispersión acuosa de GO ( $1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) se adicionó el modificador superficial manteniendo una concentración de  $10 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  a una relación 10:1 en peso del modificador/óxido de grafeno. Se llevaron a cabo

varios experimentos utilizando distintos modificadores descritos en la Tabla III. La mezcla se agitó mecánicamente durante 2 horas y se le añadió 2mM de ácido ascórbico (7.1 mg) finalmente la dispersión se calentó en un baño de aceite a 90 °C durante 24 horas. Este producto se lavó con abundante agua mediante ciclos de centrifugación/re-dispersión, después se congeló y se liofilizó.

**Tabla III.** Agentes dispersantes utilizados para estabilizar el óxido de grafeno reducido.

<b>Agente Dispersante</b>	<b>Cantidad (mg)</b>	<b>Clave</b>
Poli(estireno sulfunato co-ácido maleico) de sodio	200	RGO-PSSMA
Poli(estireno sulfunato) de sodio	200	RGO-PSS
Diocil sulfosuccinato de sodio	200	RGO-AOT

## 2.4. PREPARACIÓN DE LOS NANOCOMPOSITOS RGO-MODIFICADO/POLÍMERO.

### 2.4.1. Preparación de películas del nanocomposito RGO-AOT/polipropileno.

Se adicionaron 0.5 g de polipropileno (PP) y 20 mL de xileno en un matraz bola de fondo plano de 250 mL, el cual fue acoplado a un condensador para mantener el sistema en reflujo, después se agitó durante 1 hora a 130 °C. Una vez disuelto el PP se adicionó 3 mg de RGO-AOT y se agitó una hora más para obtener una dispersión homogénea. La película del nanocomposito RGO-AOT/PP se obtuvo vaciando la solución en una caja petri de 127 mL, la cual fue previamente calentada en una estufa a 130 °C, y posteriormente se evaporó el solvente volviendo a introducir la caja Petri dentro del horno a 130 °C durante 1 hora. Después que se evaporó el solvente la películas se despegó de la caja Petri y se caracterizó.

### **2.4.2. Preparación de películas del nanocomposito RGO-PSSMA/quitosán.**

A 20 mL de una solución acuosa de ácido acético (pH=2) al 1% se le adicionó 211 mg de quitosán (QTN), el cual se disolvió después de 1 hora de agitación constante. Posteriormente se prepararon varios nanocompositos adicionando 1 mg de óxido de grafeno reducido obtenido a distintas condiciones (RGO, RGO-PSS y RGO-PSSMA), la dispersión se agito por 1 hora. Una vez obtenida una dispersión del nanocomposito, se obtuvo una película vaciando la dispersión en una caja Petri y después el solvente se evaporó a condiciones ambientales en una campana de extracción por tres días.

### **2.4.3. Preparación de películas del nanocomposito RGO-PSSMA/gelatina.**

A un vaso de precipitado se le agregó 20 mL de agua desionizada y se calentó a 100 °C hasta que alcanzo el punto de ebullición, posteriormente se le adicionó 1 g de gelatina (GTN) y se agitó mecánicamente por 20 minutos hasta que se disolvió completamente. Se prepararon dos nanocompositos, uno adicionando 1 mg de RGO y otro con 1 mg de RGO-PSSMA. Cada una de las mezclas se dejó agitando durante 30 minutos para que la solución estuviera homogénea. Una vez que termino el mezclado, la dispersión se vació en una caja Petri y se mantuvo 1 hora a temperatura ambiente para que se formara la película. La película se congeló y se liofilizó.

## **2.5. CARACTERIZACIÓN**

### **2.5.1. Microscopia electrónica de barrido (SEM)**

La morfología de las muestras fue analizada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) utilizando un microscopio marca FEI modelo Nova NanoSEM 200. El voltaje de aceleración del haz de electrones fue de 5 kV y se

observaron a una distancia de trabajo de 5 mm. Las muestras fueron preparadas de la siguiente manera:

- Las dispersiones de RGO y RGO-modificado fueron diluidas, para después colocar una gota de la dispersión sobre un sustrato de silicio.
- Las películas de los nanocompositos fueron fracturadas en nitrógeno líquido y se observó la sección transversal de cada muestra.

Debido a la conductividad que tiene el RGO ninguna muestra fue recubierta con material conductor para su observación. Las películas poliméricas fueron observadas utilizando el detector HELIX de electrones secundarios el cual opera a bajo vacío para evitar el efecto de carga y mejorar la calidad de la imagen.

### **2.5.2. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis)**

Se analizaron las propiedades ópticas de las muestras mediante espectroscopía de UV-vis. Las muestras de RGO y RGO-modificado fueron analizadas en transmisión utilizando dispersiones diluidas, mientras que para los nanocompositos se analizaron en reflectancia difusa utilizando una esfera de integración. Los espectros fueron adquiridos en absorbancia utilizando un espectrofotómetro UV-Vis Lambda 35 Perkin Elmer. Para la adquisición de los espectros se utilizó un intervalo de longitud de onda de 200 nm a 900 nm con un ancho de colección de 2 nm y una velocidad de barrido de 480 nm/min.

### **2.5.3. Espectroscopía de infrarrojo (FTIR)**

Los espectros de infrarrojo de las muestras fueron adquiridos en un espectrofotómetro FTIR Nicolet 6700. Para las muestras que estaban dispersas en agua se utilizó el modo de transmisión utilizando pastillas de KBr. Estas muestras se prepararon en viales de plástico de 2 mL mezclando 30 mg de KBr, y 1 mL de la dispersión a caracterizar. Después se agitaron perfectamente y se colocaron en un horno a una temperatura de 50°C durante 24 h. El material seco se molió para formar una mezcla homogénea y preparar una pastilla en una prensa manual. Los espectros fueron adquiridos tomando como promedio

32 barridos con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$  en un intervalo de 400 a  $4000\text{ cm}^{-1}$ . Para las películas se utilizó el modo de ATR con un cristal de Ge como elemento de reflectancia interna y los espectros fueron obtenidos en un intervalo de 600 a  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

#### **2.5.4. Análisis termogravimétrico (TGA)**

Los análisis termogravimétricos acoplado con espectroscopía de masas fueron realizados en un equipo TermoMass Rigaku TGA-DTA-MS en una atmosfera de Helio/Oxígeno (80/20), con una velocidad de calentamiento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , en un rango de temperatura de  $25\text{-}800\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Se pesaron de 1-2 mg de muestra de cada material a analizar y se usó un crisol de platino como porta muestras.

#### **2.5.5. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)**

El análisis por espectroscopía de fotoelectrones de Rayos X (XPS), se llevo a cabo utilizando una fuente de excitación de la Aluminio de la línea  $K\alpha$  en un equipo Axis-Ultra, Kratos, UK. La presión de la cámara de análisis se mantuvo en el orden de  $10^{-9}$  Torr. Las muestras fueron conectadas a tierra y un cañón de electrones se utilizó para evitar la carga durante las mediciones. Las muestras se montaron en una cinta de carbono y las energías de enlace fueron corregidas usando como referencia el pico principal del carbono (C1s) a una energía de enlace de  $284.5\text{ eV}$ .

#### **2.5.6. Conductividad eléctrica.**

La conductividad eléctrica fue evaluada mediante el método de las 4 puntas. Se prepararon pastillas del material mediante prensado mecánico, después se cortaron para dejarlas con dimensiones de  $1\times 1\text{ cm}$ , posteriormente se marcaron 4 puntos de plata, uno en cada esquina para mejorar el contacto y evitar problemas al momento de analizarlas.

# **Capítulo 3**

## **RESULTADOS Y**

## **DISCUSIÓN**

### 3.1. REDUCCIÓN QUÍMICA DEL ÓXIDO DE GRAFENO.

#### 3.1.1. Dispersión del óxido de grafeno reducido.

Una importante característica del GO es su fácil exfoliación en medios acuosos, la cual es provocada por la naturaleza hidrofílica de las hojas de grafeno oxigenadas, ya que cuenta con un importante número de grupos funcionales de oxígeno en la superficie de las hojas. La exfoliación de las hojas de GO se llevó a cabo mediante una agitación mecánica la cual ayudó a formar suspensiones coloidales claras, homogéneas y estables en el agua (Figura 25). Cuando al GO se le da un tratamiento en baño de aceite a 90 °C sin ningún agente reductor (RRGO), se observa una buena dispersión la cual es muy parecida a la del GO, pero la única diferencia entre ambas dispersiones es que cambia de un color marrón (GO) a un color oscuro (RRGO), esto puede indicar que si se llevó a cabo una reducción parcial ya que no se aglomeraron las hojas. Pero cuando se utilizaron agentes reductores como el borohidruro de sodio (BRGO), la vitamina C (VRGO), la cisteína (CRGO) o la hidrazina (HRGO) para la reducción del GO, la dispersión de color marrón se vuelve de color negro y con el tiempo de reacción se aglomeran hasta que finalmente se forma un precipitado. Algunas dispersiones presentan una mayor proporción de material precipitado (Figura 25) y al parecer depende del agente reductor, esto debido a que algunos favorecen mas la eliminación de los grupos funcionales base de oxígeno y por consecuencia se produce una fuerte interacción  $\pi$ - $\pi$  entre hojas del RGO para obtener un agregado irreversible.



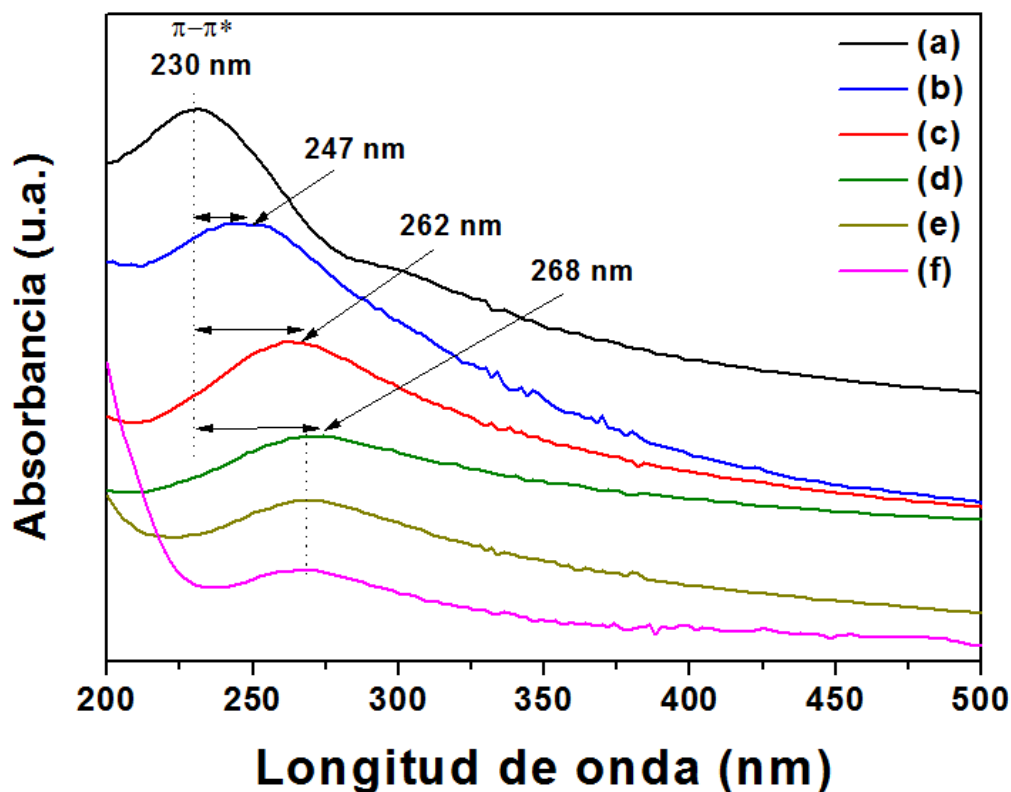


**Figura 25.** Dispersión en medio acuoso del óxido de grafeno antes y después de la reacción de reducción, utilizando diferentes agentes reductores químicos.

### 3.1.2. Propiedades ópticas de las dispersiones de RGO.

En la Figura 26 se presentan los espectros de absorción de las dispersiones de RGO obtenidas después de la reducción química con los diferentes agentes reductores. Para la dispersión del GO (Figura 26a) se observa una banda de absorción a 231 nm, el cual es atribuido a la transición  $\pi-\pi^*$  del enlace C-C del anillo aromático y además se observa una pequeña absorción a 300 nm el cual es atribuido a la transición  $n-\pi^*$  de los grupos carbonilos para una dispersión no reducida [152]. Después de la reducción se observa un desplazamiento hacia el rojo de la banda de absorción en la región visible para todas las muestras, lo que sugiere que la conjugación electrónica dentro de la hoja de grafeno se va restaurando después de la reducción [71]. La eficiencia de un reductor se puede inferir a partir del máximo desplazamiento del pico de absorción hacia el rojo, por ejemplo, cuando se utiliza la hidrazina (HRGO) el desplazamiento máximo que alcanza el pico de absorción es de 268 nm (Figura 26e). Los espectros de absorción de las dispersiones de RGO obtenidos presentan la banda de absorción de la transición  $\pi-\pi^*$  a 248 nm para aquel que se obtuvo sin agente reductor (RRGO) (Figura 26b), en 262 nm, para el GO reducido con borohidruro de sodio (BRGO) (Figura 26c) y en 268 nm

para los reducidos con vitamina C y cisteína (VRGO y CRGO) (Figura 26d y 26f). Lo que sugiere que estos dos reductores son tan buenos como la hidrazina, ya que se ha reportado como el mejor reductor químico del GO [84].

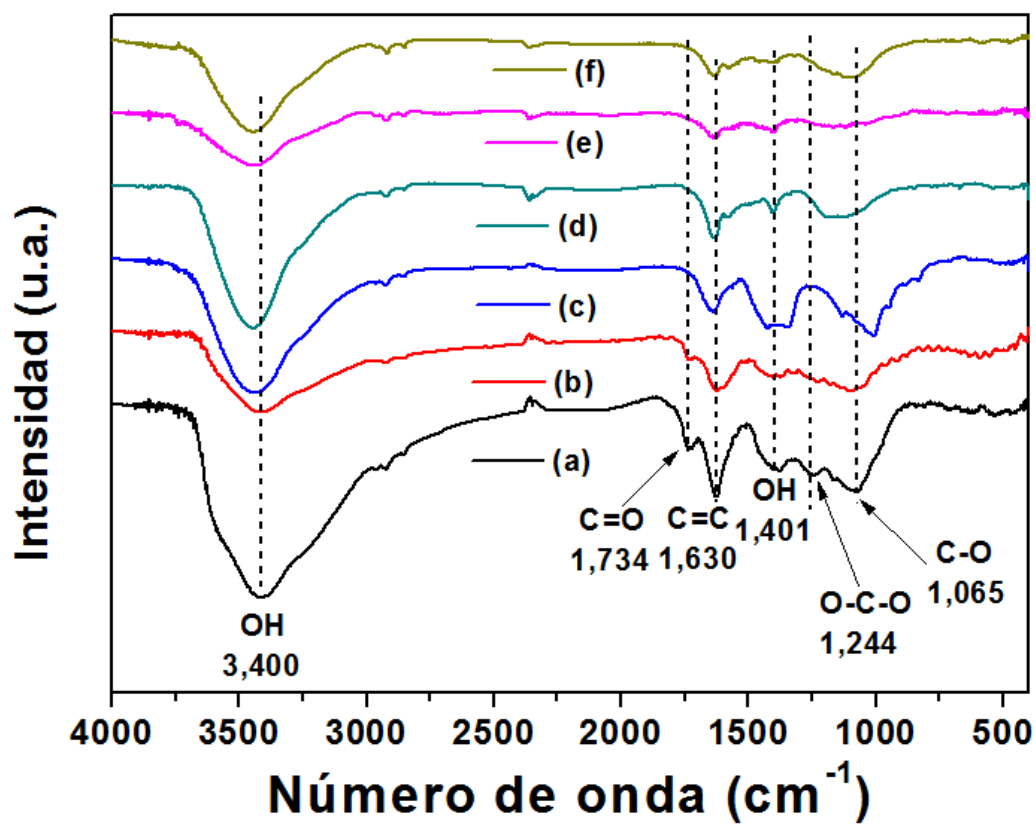


**Figura 26.** Espectros UV-vis de la dispersión acuosa del (a) GO antes y después de la reducción. Sin reductor: (b) RRGO. Con reductor: (c) BRGO, (d) VRGO, (e) HRGO y (f) CRGO.

### 3.1.3. Estudio del efecto de los agentes reductores sobre la estructura del RGO.

Para estudiar los cambios estructurales las muestras fueron analizadas por FTIR. En la Figura 27 se muestran los espectros del GO y del RGO preparado mediante la reducción química con diferentes agentes reductores. Para el GO (Figura 27a) se presentan las bandas características de su estructura; una banda a  $1,633\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la vibración de estiramiento del enlace C=C, debido a la estructura conjugada del óxido de grafeno [112], otra banda a  $1,734\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la vibración característica de los grupos carbonilo y carboxilo (C=O), además de las bandas

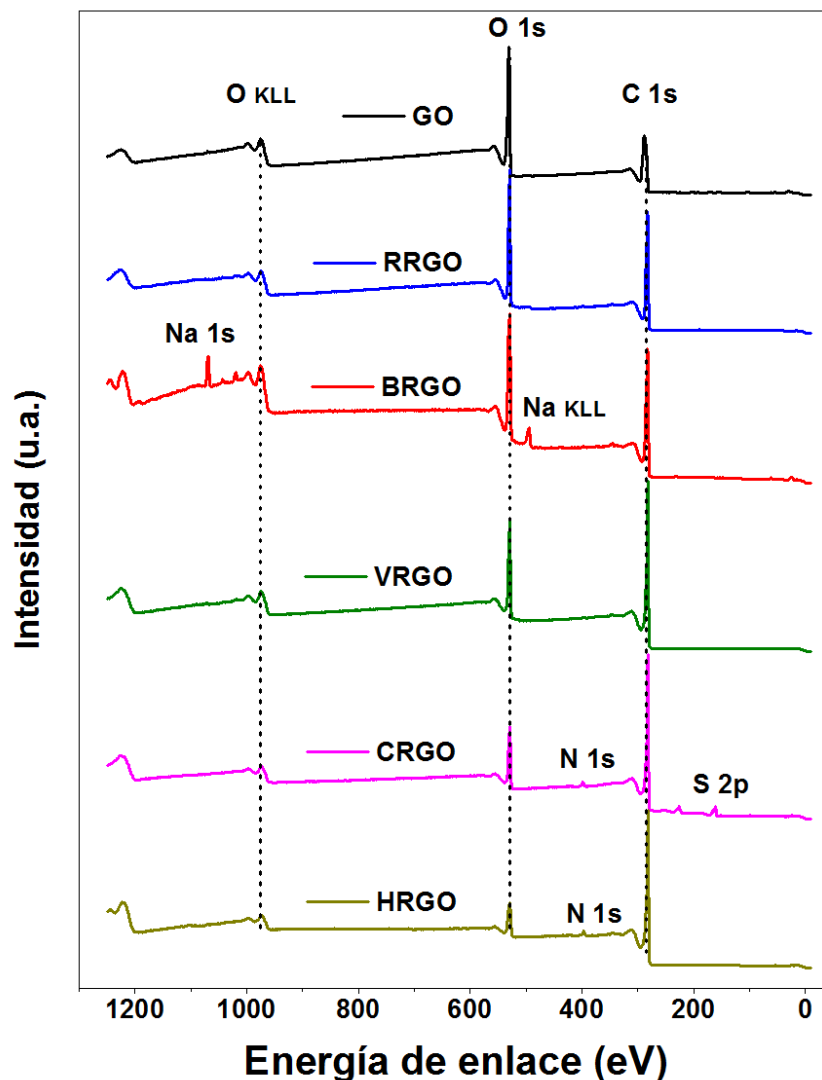
asociadas a la vibración del estiramiento y de flexión del enlace O-H a  $3,400\text{ cm}^{-1}$  y a  $1,401\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. También se observan dos bandas a  $1,244\text{ cm}^{-1}$  y  $1,065\text{ cm}^{-1}$  los cuales puede ser atribuidos a las vibraciones de los grupos epoxi (O-C-O) y alcoxi (C-O) [153]. Estos resultados muestran que el GO tiene una estructura con abundantes grupos funcionales base de oxígeno, lo cual es consistente con capacidad de dispersión en medio acuosa y de exfoliación. Para todas las muestras reducidas (Figura 27b-f), se observa una fuerte disminución en las intensidades de las bandas asociadas a los grupos funcionales base de oxígeno en comparación con las bandas del GO. Sin embargo, la disminución es más evidente cuando la reducción se lleva a cabo en las muestras CRGO (cisteína) y VRGO (vitamina C) y es relativamente limitada para la muestra RRGO (sin ningún agente reductor). En particular, para la muestra BRGO (Figura 27c) se observa que la intensidad de las bandas asignadas a grupos hidroxilos y alcoxi (ca.  $3,400$  y  $1,065\text{ cm}^{-1}$ ) no es muy diferente a la observada para el GO (Figura 27a). Por el contrario, la disminución parece ser mucho más importante para las bandas relacionadas con los grupos epoxi ( $1,244\text{ cm}^{-1}$ ) y carbonilo ( $1,734\text{ cm}^{-1}$ ), lo que sugiere que la reducción con este tipo de reductor elimina preferentemente grupos epoxi y carbonilos sobre los hidroxilos. En el caso para la CRGO y VRGO (Figura 27d y 27e), se observa una disminución de la intensidad de la banda asociada a los grupos hidroxilos y epoxi de ambos espectros FTIR. Sin embargo, la eliminación de estas bandas no es completa, como se hace evidente cuando se comparan los espectros con la muestra de HRGO (Figura 27f). Estos resultados muestran una reducción parcial del GO en todos los casos.



**Figura 27.** Espectros FTIR de las hojas del (a) GO antes y después de la reducción. Sin reductor: (b) RRGO. Con reductor: (c) BRGO, (d) VRGO, (e) CRGO y (f) HRGO.

Para complementar los resultados obtenidos por FTIR, y contar con un análisis cuantitativo, las muestras fueron analizadas por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS). En la Figura 28 se muestran los espectros de baja resolución (energía de paso de 200 eV) de XPS de las hojas de GO y del RGO obtenido mediante reducción química. En los espectros XPS del GO, RRGO y VRGO, se observó la presencia de dos picos únicamente, los cuales fueron: el pico principal del oxígeno (O 1s) a 531 eV y el pico principal del carbono (C 1s) a 284.8 eV, los cuales se atribuyen a las hojas del GO antes y después de la reducción. Para la muestra BRGO, se observan los picos antes mencionados y además el pico principal del sodio (Na 1s) a 1,069 eV, lo que sugiere que durante la reducción con borohidruro de sodio, el Na se absorbe en la superficie de las hojas. Para el espectro de CRGO se observan el pico principal del nitrógeno (N 1s) a 401.9 eV y el pico principal del azufre (S 2p) a

164.9 eV, característico de la estructura de la cisteína, lo cual puede ser debido a que en el momento que se lleva a cabo la desoxigenación del GO con este agente reductor se esté funcionalizando la superficie de las hojas. Mientras que para el HRGO se observa el pico principal del nitrógeno (N 1s) a 399.9 eV. Esto debido a que después de la reducción del GO con hidrazina el nitrógeno queda dentro de la estructura del RGO [106].

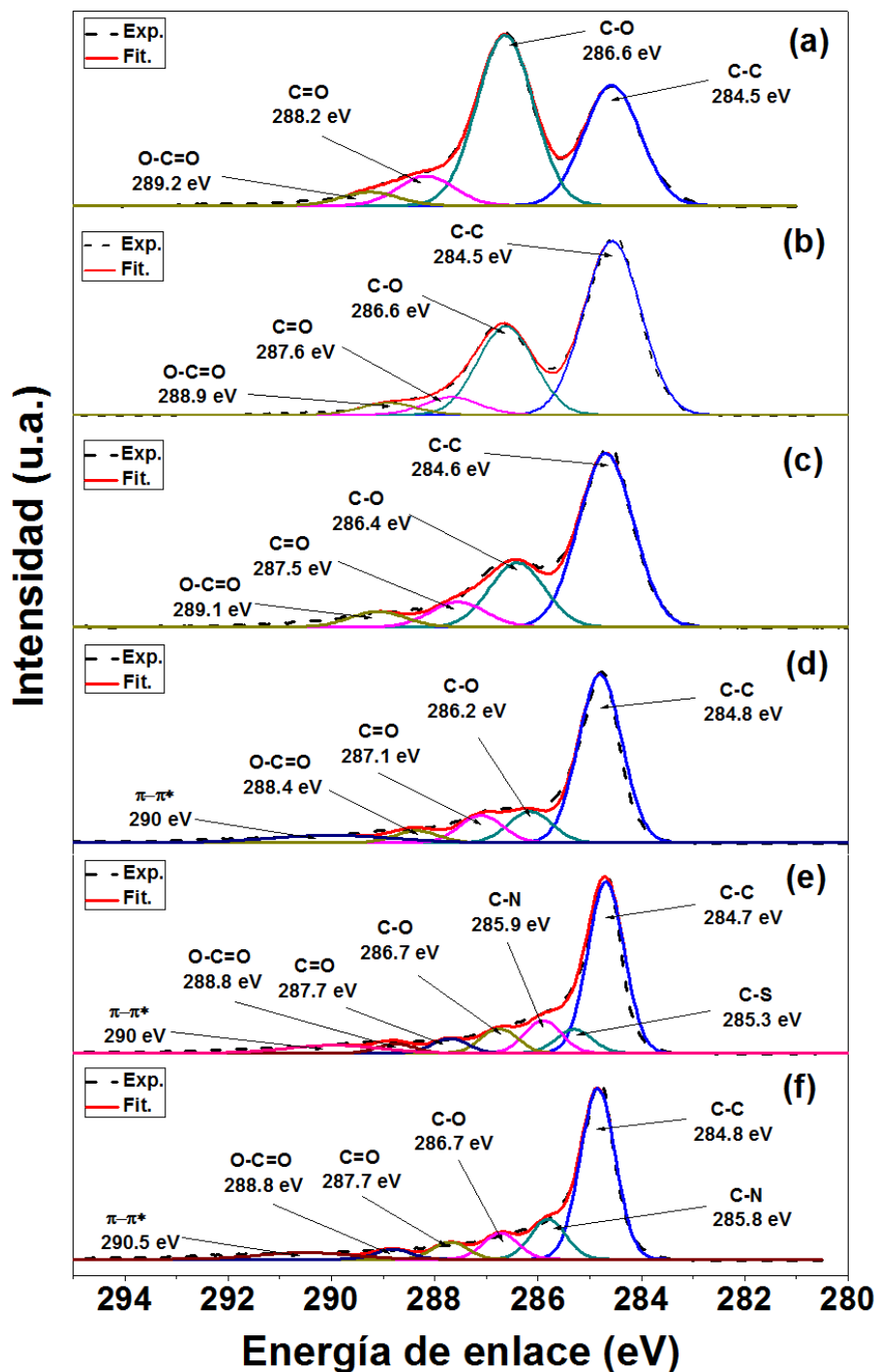


**Figura 28.** Espectros generales XPS del GO, RRGO, BRGO, VRGO, CRGO y HRGO.

Se obtuvieron espectros de alta resolución (energía de paso 20 eV) del pico del carbono (C 1s) y después se llevó a cabo la deconvolución para las muestras de GO y RGO obtenido con los agentes reductores químicos (Figura

29). En el espectro XPS del C 1s del GO deconvolucionado (Figura 29a), se observa un elevado grado de oxidación con cuatro componentes, los cuales corresponden a átomos de carbono enlazados a diferentes grupos funcionales de oxígeno. La primera componente se encuentra a 284.5 eV y se le asigna a átomos de carbono  $sp^2$  del grafeno (C-C), mientras que la segunda componente se encuentra a 286.6 eV un pico que se puede atribuir a átomos de carbono unidos a grupos hidroxilos o epoxi (C-OH, C-O). La tercera componente que está a 288.2 eV se le asigna al grupo carbonilo (C=O) y finalmente para la ultima componente se encuentra a 289.2 eV se atribuye a la presencia del grupo funcional carboxilato (O-C=O) [154]. Después de realizar las reducciones de todas las muestras con los diferentes agentes reductores, el cambio más significativo que se observó en la reducción fue la disminución de todas las componentes que contienen oxígeno (C-O, C=O y O-C=O), mientras que el contenido de C-C aumento considerablemente después de la reducción, lo que nos indica que hay una proporción más pequeña de átomos de carbono unidos a átomos de oxígenos en la superficie de cada muestra. Además aparece una componente alrededor de 290 eV atribuido a un pico satélite del grafeno debido a la transición  $\pi-\pi^*$  lo cual demuestra un sistema aromático conjugado [155,156]. La intensidad de los picos de fotoemisión indican que la disminución de los componentes que contienen oxígeno es mucho mayor para la muestra HRGO, que para la reducida con hidrazina (Figura 29f), seguida de las muestras que fueron reducidas con vitamina C y cisteína (Figura 29d y 29e, respectivamente). Las muestras que no presentan cambios significativos son las reducidas con borohidruro de sodio y en reflujo (Figura 29c y 29b). Para la dispersión reducida con hidrazina (Figura 29f), además que aparecen los componentes antes mencionados también aparece un componente a 285.8 eV que corresponde al nitrógeno que está enlazado al carbono (C=N) [157], esto es debido a que la hidrazina cuenta con nitrógenos dentro de su estructura química que se injertan/enlazan covalentemente en el grafeno durante su reducción. Otro de los reductores que presenta este mismo fenómeno es la cisteína (Figura 29e), además de presentar el enlace del C-N (285.9 eV)

también muestra un componente a 285.3 eV el cual corresponde al azufre que está unido al carbono (C-S), y esto puede ser debido a que dentro de la estructura química de la cisteína contiene azufre y nitrógeno.



**Figura 29.** Deconvolución de los espectros XPS del C 1s del (a) GO, (b) RRGO, (c) BRGO, (d) VRGO, (e) CRGO y del (e) HRGO.



RESULTADOS Y DISCUSIÓN

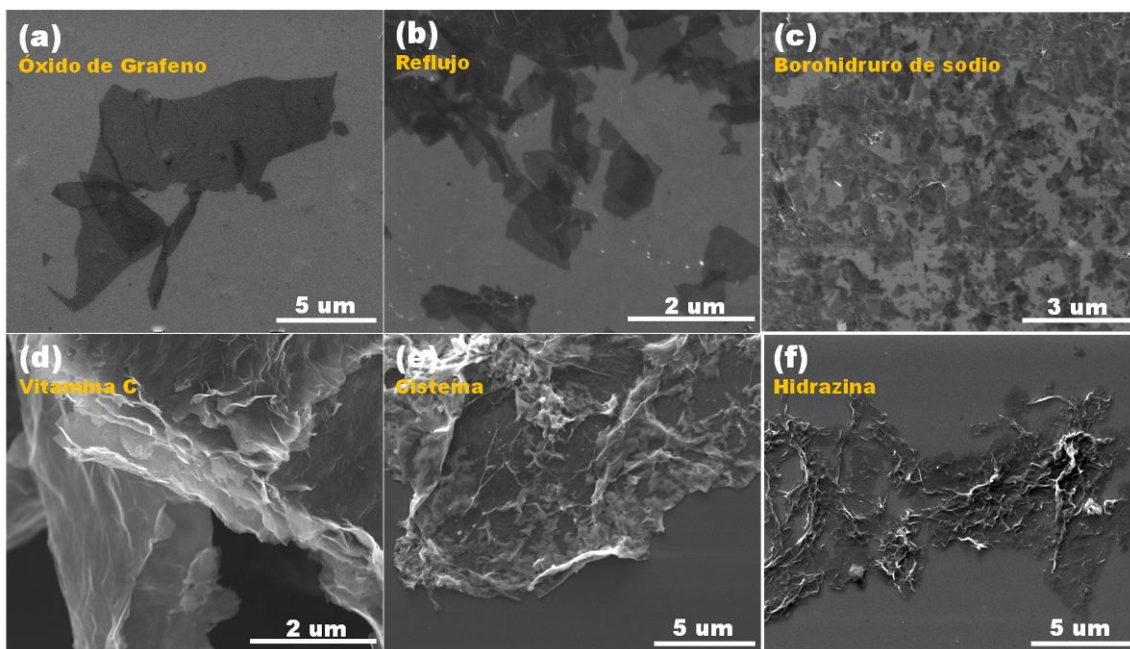
El análisis de los resultados de XPS permite obtener una cuantificación del oxígeno en las muestras a partir de las relaciones atómicas del C/O (Tabla IV). El GO mostró una relación C/O de 2.4, que es típica para materiales de grafito que han sido sometida a fuertes tratamientos de oxidación [158]. El tratamiento a reflujo en ausencia de un agente reductor químico, se produjo un material con una desoxigenación parcial, el cual tiene una relación atómica C/O de 3.4. Resultados similares se observan cuando se utiliza el borohidruro de sodio como reductor con una relación de 3.5 [82]. Para muestras reducidas con vitamina C y cisteína, la relación atómica C/O es de 5.3 y 6.8 respectivamente, mientras que para la hidrazina su relación es de 9.1 [79], siendo esta última la más alta de todas las muestras. Sin embargo, como puede observarse comparando los espectros XPS del C 1s de todas las muestras (Figura 29), las muestra HRGO aún contienen una cierta cantidad de grupos funcionalidades de oxígeno, lo que nos indica que aun el mejor agente reductor químico la hidrazina, no puede eliminar por completo los grupos funcionales de oxígeno. Estos resultados son consistentes con los obtenidos por FTIR.

**Tabla IV.** Cuantificación en porcentaje atómico de todas las muestras por XPS y su relación C/O.

Muestra	C (%)	O (%)	N (%)	S (%)	Relación C/O
GO	70.16	29.83	--	--	2.35
RGO	77.58	22.42	--	--	3.46
BRGO	77.88	22.12	--	--	3.52
VRGO	84.26	15.74	--	--	5.35
CRGO	81.72	12.04	1.60	4.64	6.79
HRGO	88.28	9.76	1.96	--	9.04

### **3.1.4. Estudio del efecto de los agentes reductores sobre la morfología del RGO.**

La morfología del GO, antes y después de la reducción química se analizó por microscopia electrónica de barrido (SEM). En la Figura 30 se muestran las micrografías de las muestras de GO, RRGGO, BRGO, VRGO, CRGO y HRGO. En la micrografía del GO (Figura 30a) se puede observar hojas individuales con una superficie relativamente grande, con un tamaño lateral de micrómetros, además se observa que las hojas pueden extenderse durante el secado. Esto indica que se obtuvo una buena exfoliación del grafito durante el proceso de oxidación [159]. Para la muestra de RRGGO se puede observar (Figura 30b) que las hojas siguen la misma tendencia que la del GO, debido a que su reducción parcial con una relación atómica C/O de 3.46. En el BRGO (Figura 30c) se observa que las hojas se encuentran dispersas de manera muy similar a la muestra RRGGO, pero en algunos lugares se observa la presencia de agregados. En las muestra de VRGO, CRGO y HRGO (Figura 30d-f), se presenta una mayor cantidad de agregados y es muy difícil observar hojas dispersas de manera aislada. Estos resultados muestran un cambio en el ensamble de las hojas después de la desoxigenación. La formación de agregados de las hojas de RGO se da por la eliminación de los grupos funcionales base de oxígeno, la cual produce una fuerte interacción  $\pi$ - $\pi$ . El GO pasa de ser hidrófilo (antes de la reducción) a hidrófobo (después de la reducción) que es característico del grafeno reducido. Los resultados del análisis por SEM (Figura 30) es consistente con lo observado en la fotografía de las dispersiones antes y después de su reducción (Figura 25), además es soportado por los resultados del cambio en la estructura química que incrementa la interacción  $\pi$ - $\pi$  entre las hojas del RGO.



**Figura 30.** Imágenes de SEM del (a) GO y las muestras reducidas. Sin agente reductor: (b) RRGO, con agentes reductores: (c) BRGO, (d) VRGO, (e) CRGO y (f) HRGO.

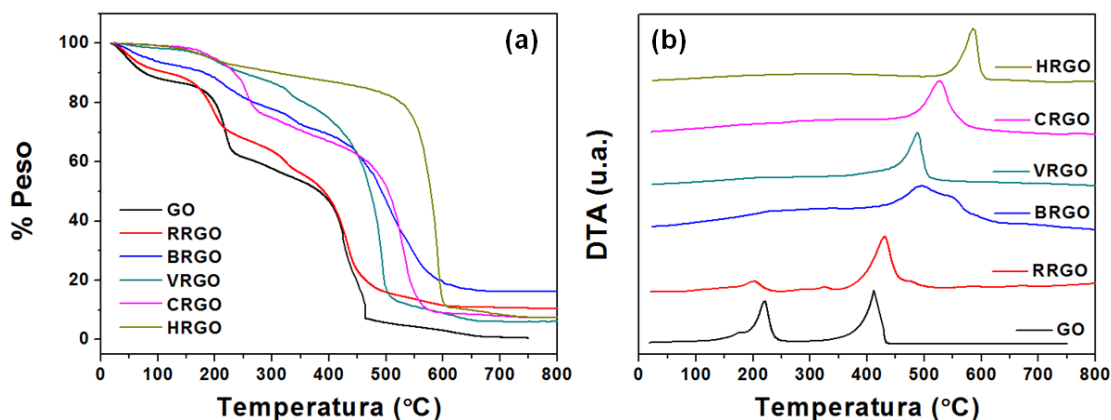
### 3.1.5. Estudio del efecto de los agentes reductores sobre el comportamiento térmico del RGO.

El comportamiento térmico del RGO obtenido mediante la reducción química del GO utilizando diferentes agentes reductores se estudio mediante el análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial (TGA-DTA). En la Figura 31a se muestran los análisis por TGA del GO antes y después de la reducción química. Para el GO se observa una pérdida de masa a una temperatura por debajo de los 100 °C (ca. 15%), puede atribuirse a la pérdida de agua absorbida entre las hojas. Después, la principal pérdida de masa (ca. 25%) se produce a una temperatura alrededor de 220 °C, y se le atribuye a la descomposición de los grupos funcionales a base de oxígeno más inestables que se encuentran presentes en el material. Otra pérdida de masa que se observa está por encima de los 300 °C (ca. 10%) y puede ser atribuido a la liberación de los grupos funcionales base de oxígeno más estables. La pérdida excesiva de masa ocurre a 411 °C (ca. 50%), la cual es debido a la descomposición de los átomos de carbono de las hojas del RGO [160]. Para la muestra RRGO se observan las mismas pérdidas de peso que para el GO, la

única diferencia es que el porcentaje de pérdida es menor. Las pérdidas de peso se encuentran a una temperatura de 100 °C (ca. 10%), 202 °C (ca. 20%), 300 °C (ca. 10%), y la última en el intervalo de 400 a 500 °C (ca. 60%). Para la muestra BRGO se observan cuatro pérdidas de peso las cuales disminuyen en relación al GO y se encuentran a una temperatura de 63 °C (ca. 15%), 235 °C (ca. 5%), 335 °C (ca. 10%) y una última a 500 °C (ca. 70%) la cual aumenta en comparación de las otras muestras. En la muestra CRGO se observan tres pérdida de peso las cuales están a una temperatura de 265 °C (ca. 25%), 400 °C (ca. 10%) y una última a 532 °C (ca. 65%). Sin embargo para las muestras VRGO y HRGO se observan dos pérdidas de peso las cuales se encuentra a una temperatura de 200 °C (ca. 5%) y la última a 420 °C (ca. 70%) para la vitamina C y a 560 °C (ca. 80%) para la hidrazina.

En la Figura 31b se muestran los análisis de DTA para el GO antes y después de la reducción. En la muestra del GO se observan dos picos exotérmicos, uno a 220 °C y el otro a 400 °C, estos picos se atribuyen a la eliminación de los grupos que contienen oxígeno en el primero y a la descomposición de los átomos de carbono de las hojas del RGO en el segundo. Mientras que para la muestra RRGO, también aparecen estos dos picos pero a diferentes temperaturas. El primero aparece a una temperatura de 201 °C y el segundo pico se encuentra a una temperatura de 430 °C, lo cual nos indica que aunque no contiene agente reductor tuvo una reducción mínima, ya que se observo una disminución del primer pico el cual es característico de la eliminación de los grupos funcionales que contienen oxígeno. En la muestra BRGO, también aparecen estos dos picos. El primer pico no se observa tan definido a una temperatura de 230 °C y el segundo pico se encuentra a una temperatura de 490 °C, lo que nos indica que el borohidruro de sodio realiza una mejor reducción ya que elimina el primer pico casi por completo y también resulta en un material más estable térmicamente que los otras dos muestras ya que el material se descompone a una mayor temperatura. Para las muestras VRGO, CRGO y HRGO el primer pico se elimina por completo lo que nos indica que tanto la vitamina C como la cisteína y la hidrazina son mejores agentes

reductores que el borohidruro o el simple reflujo en agua. El desplazamiento del segundo pico en estos materiales (488 °C, 525 °C y 585 °C) depende del agente reductor e indica que es mejor la reducción por lo que es más estable el material.



**Figura 31.** Análisis de TGA (a) y DTA (b) de las hojas del GO antes y después de la reducción.

Para entender mejor el proceso de reducción de las hojas del GO, se llevó a cabo un estudio de espectroscopía de masas durante la termogravimetría. Se estudiaron 3 fragmentos moleculares, el  $\text{H}_2\text{O}$  ( $m/z$  18),  $\text{CO}_2$  ( $m/z$  44) y  $\text{SO}_3$  ( $m/z$  80), las cuales fueron liberadas durante el tratamiento térmico y se detectaron mediante el TGA-MS (Figura 32). En el GO (Figura 32a) se observan dos liberaciones para el segmento molecular del  $\text{H}_2\text{O}$ , la primera centrada en 63 °C, que se le atribuye a la liberación de agua que se encuentra adsorbida en la superficie de las hojas del GO (debido a la alta higroscopicidad de este material) y la segunda a 230 °C que se atribuye a la formación de agua a partir de la descomposición de los grupos hidroxilos. La liberación del  $\text{CO}_2$  ocurre también en dos etapas, la primera en una pequeña proporción a 230 °C debido a la descomposición de los grupos carbonilos y carboxilos, mientras que la segunda liberación ocurre a 450 °C, la cual es debido a la descomposición térmica del GO. [161,162].

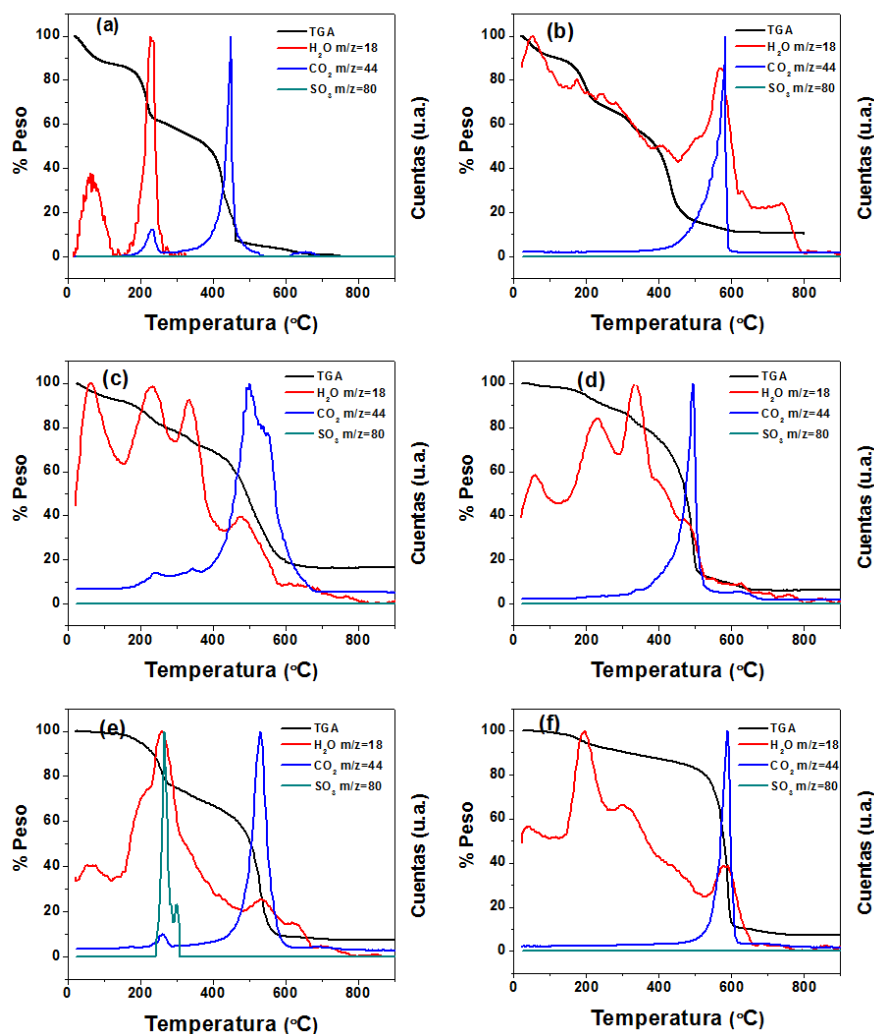
Para la muestra BRGO (Figura 32c) se observan cuatro emisiones del segmento molecular del  $\text{H}_2\text{O}$ . La primera a una temperatura de 63 °C, atribuida

al agua absorbida después de la reducción, la segunda liberación del  $\text{H}_2\text{O}$  y está acompañada por una liberación del  $\text{CO}_2$  y se observan a 235 °C, se le atribuye a la reducción térmica de los grupos hidroxilos y carboxilos ya que se ha reportado que durante la reducción del GO con borohidruro de sodio, estos grupos funcionales quedan remanentes [82]. Otra liberación de  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$  ocurre a 335°C y se le atribuye a la descomposición de los grupos hidroxilos y carboxilos que se formaron durante la reducción del GO. La liberación más intensa de esta muestra es de  $\text{CO}_2$  y ocurre a 500 °C debido a la descomposición térmica del BRGO.

Para la muestra VRGO (Figura 32d) se observa 3 segmentos de liberación de  $\text{H}_2\text{O}$  a 63 °C, 230 °C y 335 °C. La primera atribuida a agua adsorbida, la segunda atribuida a la formación de agua a partir de la reducción térmica de los grupos remanentes que quedaron después de la reducción y la tercera atribuida a la descomposición de los grupos hidroxilos de la vitamina C que estaba en la superficie de las hojas del RGO después de la reducción. La liberación de  $\text{CO}_2$  se da a 492 °C atribuida a la descomposición del VRGO.

Para la muestra CRGO (Figura 32e) se observa la liberación de  $\text{H}_2\text{O}$  a 61 °C, atribuida al agua adsorbida. Mientras que la liberación de  $\text{H}_2\text{O}$  con mayor intensidad se observa a una temperatura de 265 °C, la cual está acompañada de otras dos liberaciones la de  $\text{CO}_2$  y  $\text{SO}_3$ . Estas liberaciones se deben posiblemente a la descomposición del grupo hidroxilo, carboxilo y tiol de la cisteína, ya que la molécula contiene dentro de su estructura química todos esos grupos funcionales. Posteriormente se observa una última liberación de  $\text{CO}_2$  atribuida a la descomposición del CRGO.

Para la muestra HRGO (Figura 32f) presenta una principal liberación de agua a 195 °C (ca. 5%), atribuido a la descomposición de los grupos hidroxilos que se mantuvieron después de la reducción de los grupos carboxilos. La liberación de  $\text{CO}_2$  ocurre hasta una temperatura de 590 °C debida a la descomposición térmica del HRGO.



**Figura 32.** Análisis de TGA-MS de las hojas del (a) GO, (b) RRGO, (c) BRGO, (d) VRGO, (e) CRGO y (f) HRGO.

En la Tabla V se muestra un resumen de los resultados del análisis térmico del GO y del RGO preparado mediante la reducción química con diferentes agentes reductores. En la muestra RRGO los resultados indican que aunque no se utilice ningún reductor químico en la desoxigenación, se observa una reducción mínima del material, ya que sus pérdidas de peso son menores en comparación al GO. En la muestra BRGO, los resultados muestran que el borohidruro de sodio no es tan eficiente para eliminar los grupos hidroxilos, ya que mostro cuatro segmentos moleculares del  $H_2O$  a diferentes temperaturas, mientras que los resultados de la muestra VRGO muestran que la vitamina C se



RESULTADOS Y DISCUSIÓN

comporta como un buen agente reductor ya que las pérdidas de peso son muy pequeñas. Pero para la muestra CRGO se comprueba lo que ya se había visto por XPS, que la superficie de las hojas del RGO está funcionalizado con cisteína, ya que se observa una excesiva pérdida de peso a 265 °C y también la liberación del SO<sub>3</sub> la cual se forma por la descomposición del grupo SH y el COO<sup>-</sup> que contiene la cisteína. También sugiere que es un buen agente reductor ya que las pérdidas de peso son muy pequeñas y la liberación de segmentos moleculares son mínimas. Los resultados que se obtuvieron para la muestra HRGO sugieren que la hidrazina es el mejor agente reductor ya que tuvo la menor pérdida de peso que los otros agentes reductores.

**Tabla V.** Resumen del análisis térmico del GO y del RGO preparado mediante la reducción química con diferentes agentes reductores.

Muestra	Temperatura (°C)	Especies Liberadas			Pérdida de peso aproximada (%)
GO	65	H <sub>2</sub> O	---	---	15
	230	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	---	35
	448	---	CO <sub>2</sub>	---	50
RRGO	65	H <sub>2</sub> O	---	---	10
	230	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	---	30
	455	---	CO <sub>2</sub>	---	60
BRGO	61	H <sub>2</sub> O	---	---	15
	233	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	---	5
	335	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	---	10
	498	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	---	70
VRGO	57	H <sub>2</sub> O	---	---	2
	226	H <sub>2</sub> O	---	---	8
	335	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	---	10
	492	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	---	80
CRGO	62	H <sub>2</sub> O	---	---	1
	265	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	24
	530	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	---	75
HRGO	42	H <sub>2</sub> O	---	---	1
	195	H <sub>2</sub> O	---	---	9
	590	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	---	90



### 3.1.6. Estudio del efecto del tipo de reductor sobre la conductividad eléctrica del RGO.

La conductividad eléctrica se considera un indicador sensible a cambios en la conjugación electrónica del óxido de grafeno reducido. Se obtuvieron los valores de conductividad eléctrica para el GO y RGO obtenido utilizando distintos agentes reductores químicos (Tabla VI). En consistencia con los resultados de TGA y UV/vis, cuando se usa la hidrazina, vitamina C, y la cisteína como reductores se obtienen los valores de conductividad más altos los cuales son de 72, 3.2 y 5 S/cm respectivamente. Para el RGO obtenido con borohidruro de sodio y aquel obtenido solo mediante calentamiento a reflujo se observaron los valores de conductividad más bajos ( $4.9 \times 10^{-4}$  S/cm y  $2.6 \times 10^{-5}$  S/cm respectivamente). Hasta ahora, sólo la reducción con hidrazina da lugar a RGO con valores de conductividad d 100 S/cm, preparando películas de RGO con hidrazina a demás de incluir un tratamiento térmico adicional en las películas [163]. Los presentes resultados muestran que a diferencia de otros agentes reductores, la vitamina C y la cisteína pueden reducir el GO para obtener RGO con características similares al obtenido con hidrazina.

**Tabla VI.** Conductividad eléctrica de todas las muestras.

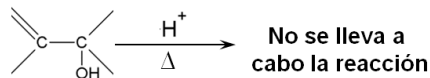
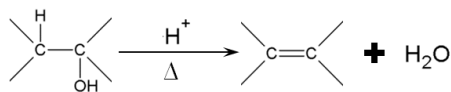
<b>Muestra</b>	<b>Conductividad eléctrica (S/cm)</b>
GO	$2.3 \times 10^{-6}$
RGO	$2.6 \times 10^{-5}$
BRGO	$4.9 \times 10^{-4}$
VRGO	3.2
CRGO	5
HRGO	72

### **3.1.7. Mecanismos de reducción del GO utilizando diferentes agentes reductores.**

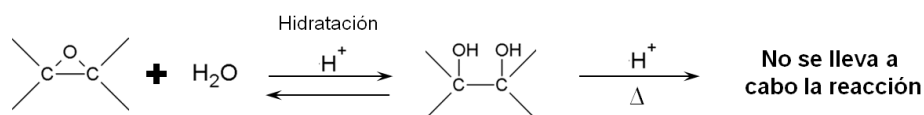
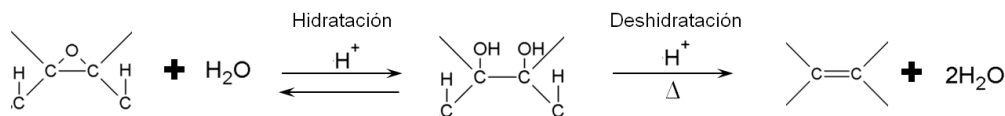
#### **3.1.7.1. Mecanismo de reacción para la reducción del GO en reflujo.**

El mecanismo de reducción de los grupos base de oxígeno en el GO cuando es sometido a reflujo, pueden ser explicado a través de una reacción de deshidratación del GO en agua desionizada [164]. Si los átomos de hidrógeno están unidos a dos átomos de carbono vecinos al grupo hidroxilo, en un ambiente ácido, estos se pueden combinar a través de la reacción de deshidratación, lo que resulta en  $H_2O$  y RGO con átomos de carbono con enlace  $sp^2$ . Para los grupos epoxi, la reducción es un proceso de dos pasos. Si un grupo epoxi está unido a átomos de carbono del RGO con dos átomos de hidrógeno unidos a los átomos de carbono vecinos, en un ambiente ácido, el sistema primero se hidratará, transformando el grupo epoxi (-O-) a dos grupos hidroxilo (-OH), el cual posteriormente se reduce a  $H_2O$  y RGO con átomos de carbono con enlaces  $sp^2$ . Los diagramas esquemáticos para ambas reacciones se presentan en la Figura 33. Dado que se necesita la presencia de átomos de hidrógeno que estén próximos a los grupos hidroxilos para que se lleve cabo la reducción de los grupos hidroxilos y epoxi, por lo que la reducción del GO está limitada por esa norma y eso puede explicar la presencia de numerosos grupos funcionales que contienen oxígeno en el RGO. Este mecanismo se apoya con los resultados obtenidos en el FTIR, XPS y TGA, donde se observa que después de la reducción en reflujo queda muchos grupos funcionales base de oxígeno debido a que no se llevo en medio ácido y eso hizo que fuera limitada su reducción.

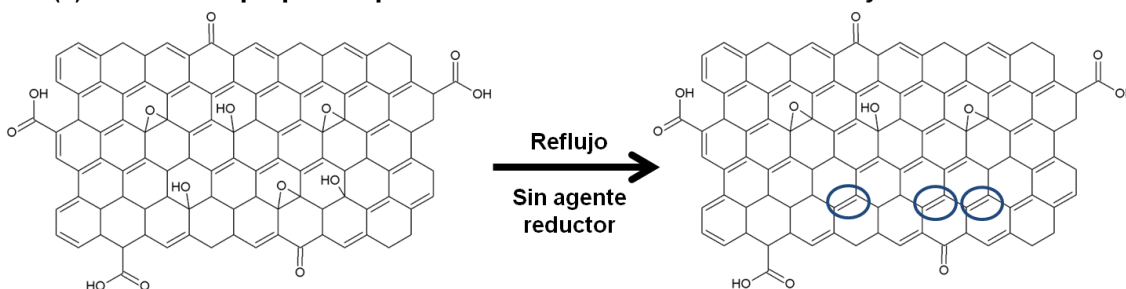
**(a) Reducción de los grupos hidroxilos**



**(b) Reducción de los grupos epóxidos**



**(c) Mecanismo propuesto para la reducción de GO a RGO en reflujo**



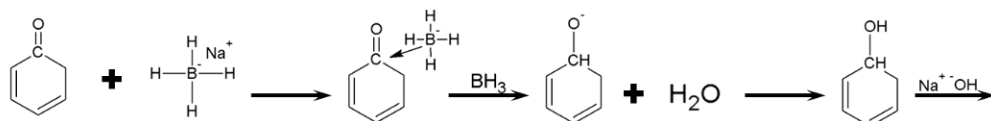
**Figura 33.** Diagramas esquemáticos para la reducción del GO de los (a) grupos hidroxilos y (b) epóxidos, (c) para la obtención de RGO en reflujo.

**3.1.7.2. Mecanismo de reacción para la reducción del GO con borohidruro de sodio.**

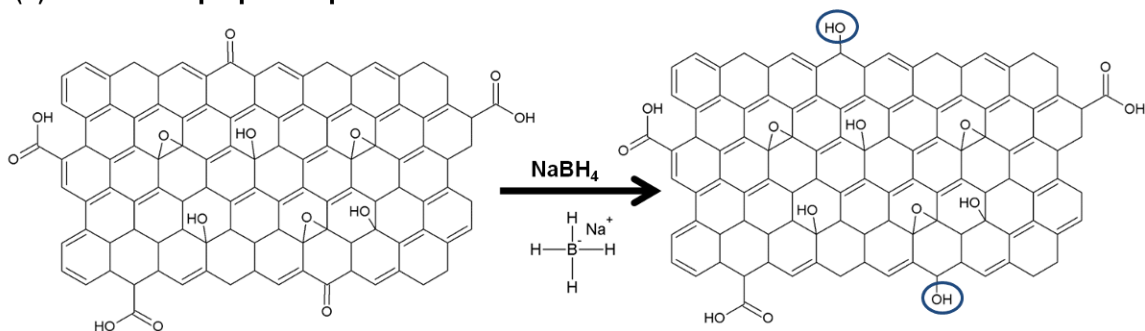
Se sabe que el borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) es muy eficaz en la eliminación de especies de  $\text{C}=\text{O}$ , pero tiene una baja a moderada eficacia para la eliminación de los grupos epoxi y ácidos carboxílicos, mientras que los grupos de hidroxilos permanecen después de la reducción. A continuación se propone un mecanismo de reacción para la reducción del GO utilizando borohidruro de sodio como agente reductor como se muestra en la Figura 34. La eliminación de los grupos carbonilos procede en dos pasos. En el primer paso, un átomo de H se separa del  $\text{BH}_4^-$  y se añade al carbono del carbonilo. Esto forma el enlace  $\text{C}-\text{H}$ , y rompe el enlace  $\text{C}=\text{O}$ , lo que resulta que el oxígeno este cargado negativamente (estos oxígenos cargados negativamente son

llamados *alcóxidos*). En el segundo paso, se añade un protón del agua al alcóxido para formar un OH [83]. Este mecanismo se apoya con los resultados obtenidos en el FTIR, XPS y TGA, donde se muestra que después de la reducción con borohidruro se observa como los grupos hidroxilos y alcoxi predominan en la hoja del RGO los cuales no se pueden eliminar.

**(a) Reducción de los grupos carbonilos**



**(b) Mecanismo propuesto para la reducción de GO a RGO con borohidruro de sodio**

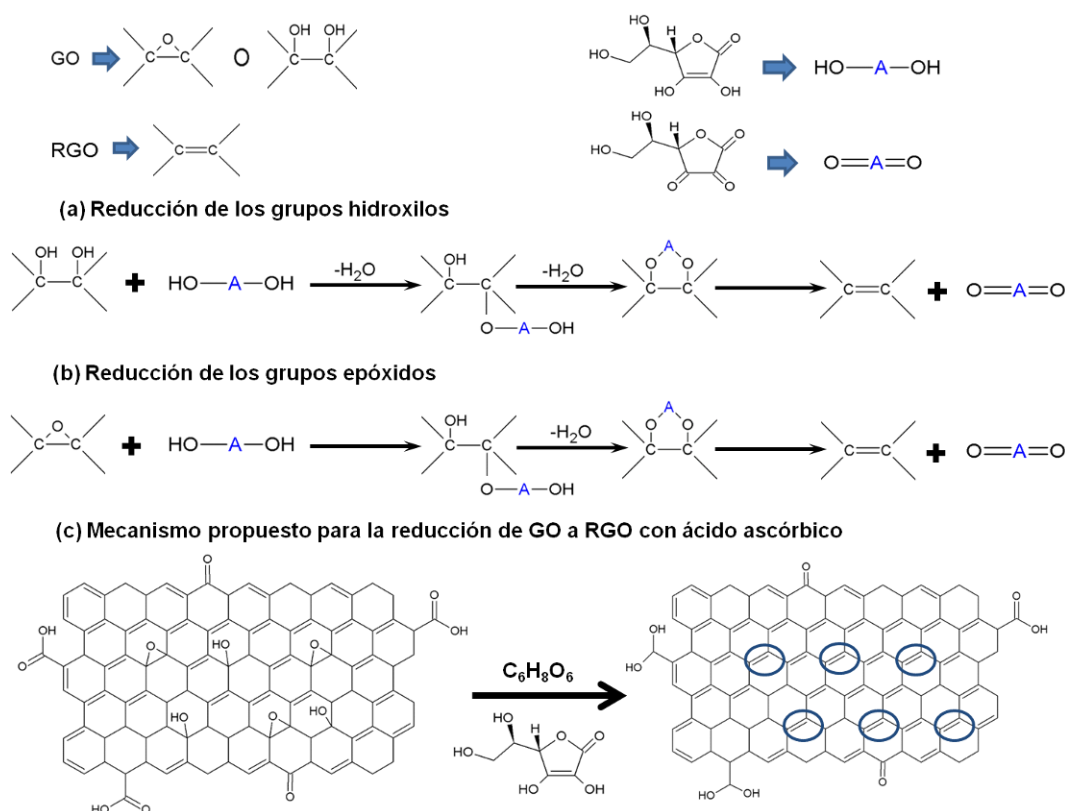


**Figura 34.** Diagramas esquemáticos para la reducción del GO de los (a) grupos carbonilos, (b) para la obtención de RGO con borohidruro de sodio.

**3.1.7.3. Mecanismo de reacción para la reducción del GO con ácido ascórbico.**

Para el mecanismo reacción para la reducción del óxido de grafeno utilizando ácido ascórbico se propone la sustitución nucleófila de dos pasos  $S_N2$ , el cual es un tipo de reacción de sustitución en la que un nucleófilo (rico en electrones) reemplaza en una posición electrófila (pobre en electrones) expulsando una molécula o un átomo, al cual se le denomina grupo saliente, seguido por un paso de eliminación térmica (Figura 35). El anillo de 5 miembros electroaceptores del ácido L-ascórbico hace los grupos hidroxilos más ácidos, por lo que el ácido L-ascórbico queda listo para disociar dos protones, funcionando como un nucleófilo. El óxido de grafeno contiene principalmente dos tipos de especies reactivas, incluyendo los grupos epóxidos e hidroxilos. En el caso de los epóxidos, se pueden abrir por el anión oxígeno del ácido L-

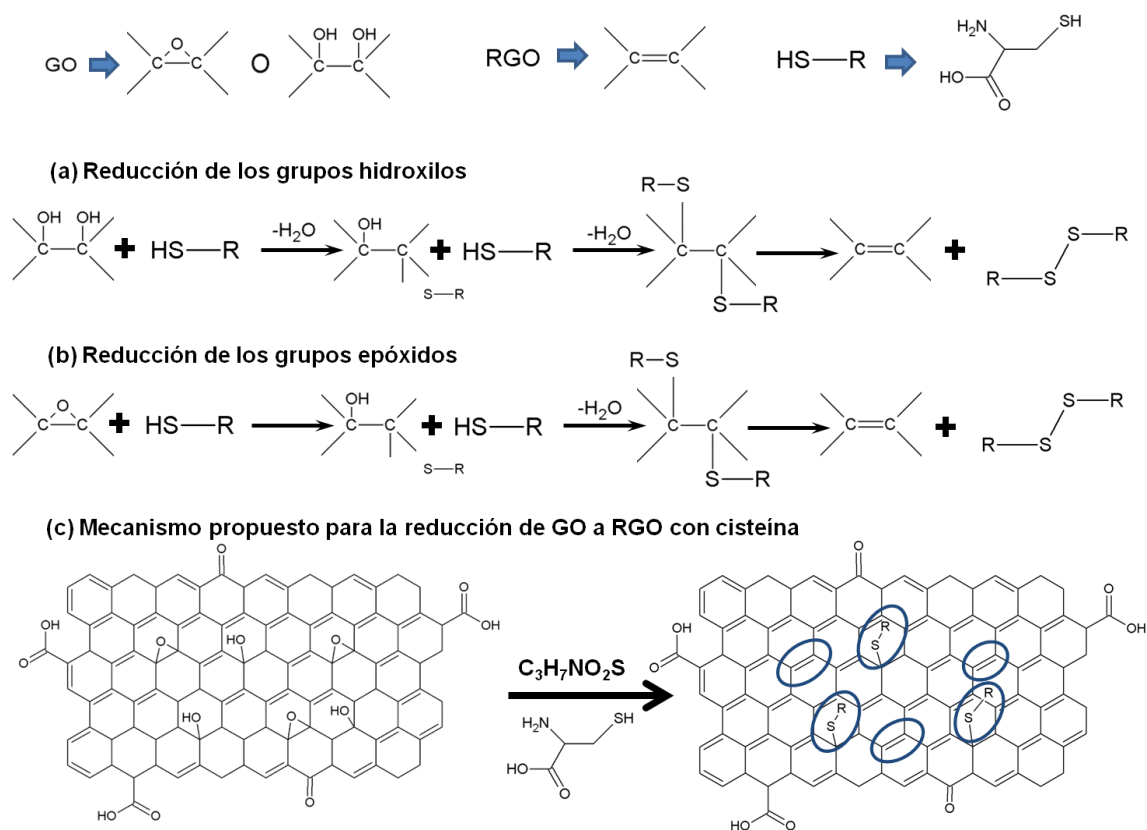
ascórbico ( $\text{HOAO}^-$ ) con un ataque nucleofílico  $\text{S}_{\text{N}}2$ . La reducción puede seguir por el lado posterior del ataque nucleófilo  $\text{S}_{\text{N}}2$  produciendo una molécula de  $\text{H}_2\text{O}$ , lo que resulta en la formación de un intermediario. Por último, el intermediario puede sufrir una eliminación térmica, dando lugar a la formación de RGO. El ácido ascórbico se oxida y produce ácido dehidroascórbico. La reducción de los grupos hidroxilos es similar al caso de los epóxidos. Los hidroxilos podrían ser desplazados por los aniones del oxígeno del ácido L-ascórbico ( $-\text{OAO}-$ ) con la parte posterior del ataque nucleofílico  $\text{S}_{\text{N}}2$ , produciendo una molécula de  $\text{H}_2\text{O}$ , lo que resulta en la formación de un intermediario. Por último, el intermediario puede sufrir una eliminación térmica, dando lugar a la formación de RGO [165]. Pero en los resultados obtenidos por FTIR, XPS y TGA se muestra que probablemente la molécula de la vitamina C en algunos casos no se esté eliminando por la temperatura y esta se quede funcionalizado en la superficie de las hojas del RGO, debido a que se observa los grupos hidroxilos pero en pequeñas cantidades.



**Figura 35.** Diagramas esquemáticos para la reducción del GO de los (a) grupos hidroxilos y (b) epóxidos, (c) para la obtención de RGO con ácido ascórbico.

### 3.1.7.4. Mecanismo de reacción para la reducción del GO con cisteína.

Un posible mecanismo de reacción para la reducción química del GO utilizando la L-cisteína como agente reductor se muestra en la Figura 36. Se propone que debe ser una reacción nucleófila de dos etapas  $S_N2$ , porque la L-cisteína es un aminoácido que contiene un grupo tiol en uno de sus costados el cual es susceptible a la oxidación y se encuentra listo para liberar un protón, que funciona como un nucleófilo. El protón tiene comúnmente alta afinidad de enlazarse a los grupos que contienen oxígeno, tales como los grupos hidroxilos y epóxidos en el GO para formar moléculas de  $H_2O$  como grupo saliente [166]. Por último, la L-cisteína se enlaza a las hojas del RGO, lo cual es confirmado por el análisis espectroscopía de XPS y por el análisis de TG-MS. Pero algunas otras moléculas de cisteína se oxidan y forman la cistina, lo que lleva a la restauración de la estructura del RGO.

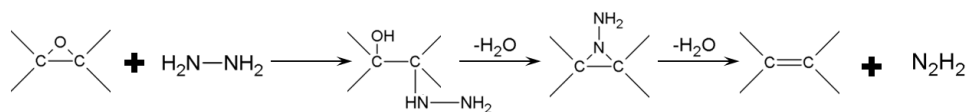


**Figura 36.** Diagramas esquemáticos para la reducción del GO de los (a) grupos hidroxilos y (b) epóxidos, (c) para la obtención de RGO con cisteína.

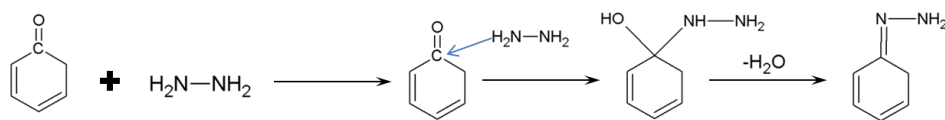
**3.1.7.5. Mecanismo de reacción para la reducción del GO con hidrazina.**

El mecanismo de reacción que se propone para la eliminación de los grupos epóxidos y carbonilo con hidrato de hidrazina se muestran en la Figura 37. La eliminación del epóxido se produce en dos etapas: En primer lugar, la hidrazina ( $N_2H_4$ ) ataca al carbono  $sp^2$  que se encuentra más cerca al grupo epóxido en la parte frontal del anillo del epóxido, posteriormente un átomo de hidrogeno (H) se transfiere del  $N_2H_4$  al epóxido, produciendo el alcohol de hidrazino (INT). En segundo lugar, otro átomo de H del INT se transporta del grupo hidrazino ( $-HN-NH_2$ ) hacia el grupo hidroxilo ( $-OH$ ), esto para producir una molécula de agua ( $H_2O$ ), también una de diazeno ( $N_2H_2$ ) y el productor desoxigenado [167]. La eliminación del grupo carbonilo para la formación de hidrazona implica tres pasos. En primer lugar, un grupo amino del  $N_2H_4$  actúa como un nucleófilo, ataca al carbono del grupo carbonilo, el cual rompe el doble enlace. En segundo lugar el nitrógeno se desprotona, y un hidrogeno pasa al oxígeno para formar un OH, mientras que el  $HN-NH_2$  queda unido al carbono. En tercer lugar el otro hidrogeno se transfiere al OH para producir  $H_2O$  y un grupo hidrazona queda enlazado al carbono, este mecanismo esta reforzado por el análisis de espectroscopía de XPS donde se observa la hidrazona enlazado al carbono.

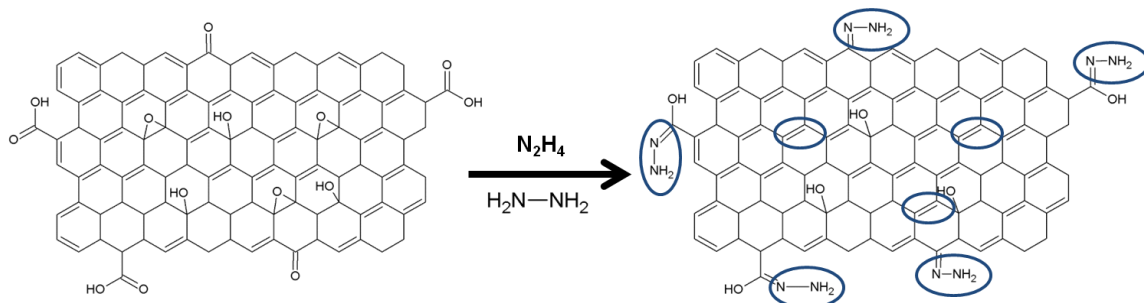
(a) Reducción de los grupos epóxidos



(b) Reducción de los grupos carbonilos



(c) Mecanismo propuesto para la reducción de GO a RGO con hidrazina



**Figura 37.** Diagramas esquemáticos para la reducción del GO de los (a) grupos epóxidos y (b) carbonilos, (c) para la obtención de RGO con hidrazina.

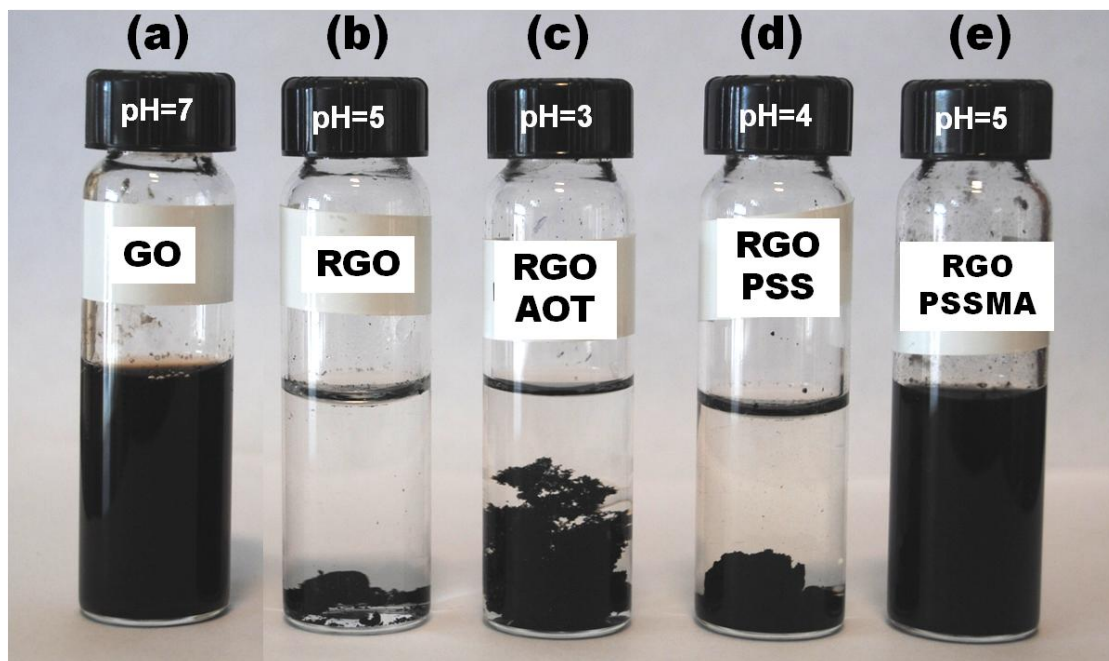
## 3.2. MODIFICACIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO QUÍMICAMENTE CON DIFERENTES ESTABILIZADORES.

### 3.2.1. Modificación del RGO con diferentes estabilizadores

En la Figura 38 se muestra una fotografía de las dispersiones acuosas del GO y del RGO en presencia de los diferentes estabilizadores; AOT, PSS y PSSMA. El GO cuenta con la presencia de numerosos grupos funcionales base de oxígeno (carboxilo, carbonilo, hidroxilos, epoxi, etc) que le da la característica de ser hidrofílico y por consecuencia se obtiene una buena dispersión en medio acuoso (Figura 38a). Para el RGO las hojas se aglomeran después de la reacción, debido a que se eliminaron los grupos funcionales base de oxígeno mediante la reducción química (Figura 38b). Las dispersiones del RGO-AOT y RGO-PSS (Figura 38c y d, respectivamente) después de la



reducción se agregaron y aunque se ha reportado el PSS como buen estabilizador del RGO [111], hicimos un estudio comparativo para explicar esta diferencia con la literatura. Mientras que para la dispersión del RGO-PSSMA (Figura 38e) después de la reducción se obtuvo una dispersión estable, lo cual nos indica que el PSSMA es buen estabilizador para obtener dispersiones estables de RGO.

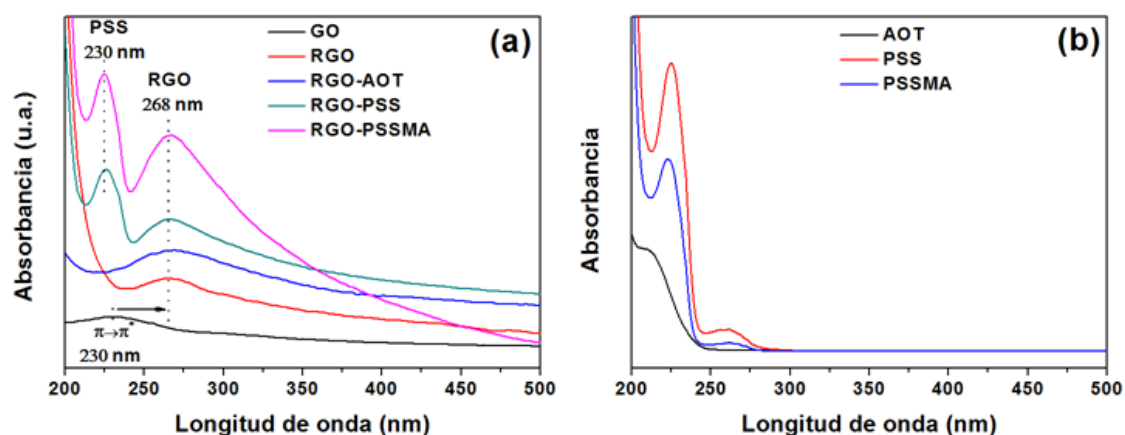


**Figura 38.** Dispersión acuosa del (a) GO, (b) RGO, (c) RGO-AOT, (d) RGO-PSS y (e) RGO-PSSMA, después de la reducción del GO recubierta con los diferentes estabilizadores.

### 3.2.2. Análisis de las propiedades ópticas de las dispersiones de RGO modificado con estabilizadores.

En la Figura 39a se muestran los espectros UV-vis del GO, RGO y además de las dispersiones de RGO modificados con los polielectrolitos PSS y PSSMA, o con el surfactante AOT, además de los espectros UV-vis del AOT, PSS y PSSMA. En el espectro UV-VIS del GO se muestra una banda máxima de absorción a 230 nm, después de la reducción la banda de absorción del RGO se desplaza hacia el rojo a 268 nm. El desplazamiento hacia el rojo de la banda de absorción se utiliza para monitorear la reducción del GO. La dispersión del RGO-PSS y RGO-PSSMA se observan dos bandas de absorción características en los espectros de UV/vis [168]. La absorción a 230 nm se le

atribuye al grupo del estireno-sulfónico, el cual es característico de los dos polielectrolitos aniónicos utilizados en este trabajo (Figura 39b). Mientras que el otro pico de absorción se encuentra a 268 nm, el cual es característico de las hojas reducidas del GO. Estos resultados indican que las hojas del RGO están modificadas por las moléculas del PSS y el PSSMA, y aunque las hojas del RGO estén modificadas por estos polielectrolitos si se reducen químicamente con vitamina C. En el espectro UV-vis del RGO-AOT se observa sólo la banda característica del RGO a 268 nm, debido a que el AOT no presenta banda de absorción en la región analizada (Figura 39b). Para esta muestra también se observa una buena reducción, ya que el corrimiento hacia el rojo de su banda de absorción es igual que para la muestra RGO.

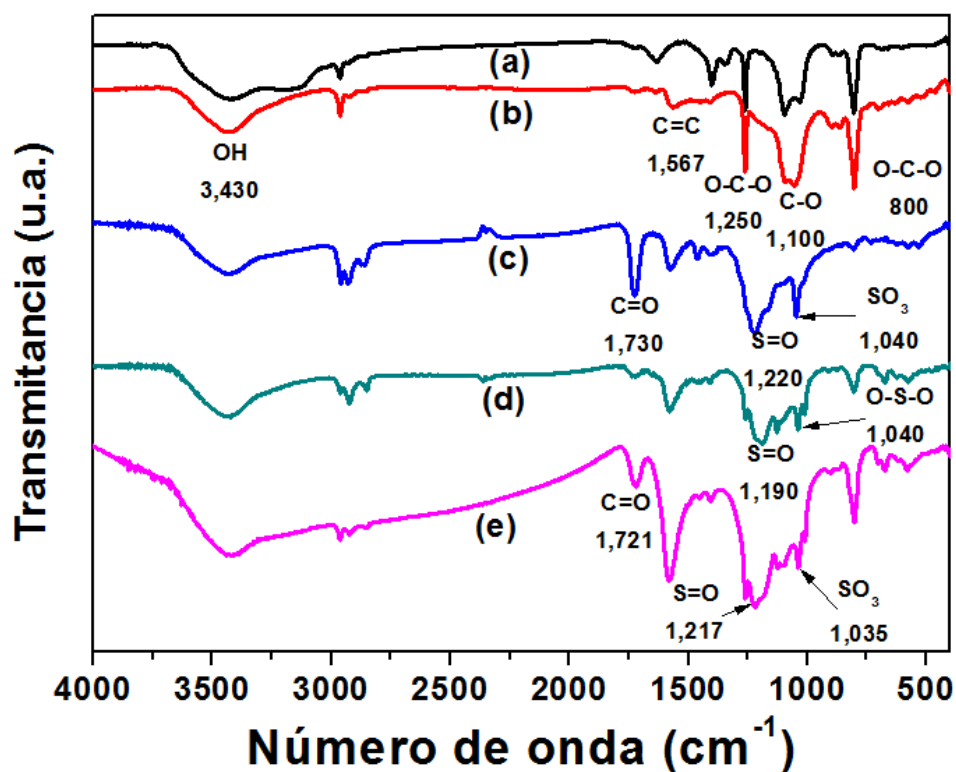


**Figura 39.** Espectros UV/vis de dispersiones de (a) RGO modificados: GO, RGO, RGO-AOT, RGO-PSS y el RGO-PSSMA, (b) estabilizadores: AOT, PSS y PSSMA.

### 3.2.3. Análisis de la estructura del RGO modificado con estabilizadores.

Para estudiar los cambios estructurales, las muestras fueron analizadas por espectroscopía de FTIR y espectroscopía de fotoelectrones de rayos X. En la Figura 40 se muestra el espectro FTIR del GO, RGO y además de las hojas de RGO modificados con los polielectrolitos PSS y PSSMA, o con el surfactante AOT. Para el espectro FTIR del GO y RGO las bandas características que se observan dentro de su estructura se mencionan en el apartado 3.1.3. En el espectro FTIR de la muestra RGO-AOT (Figura 40c) además de las bandas

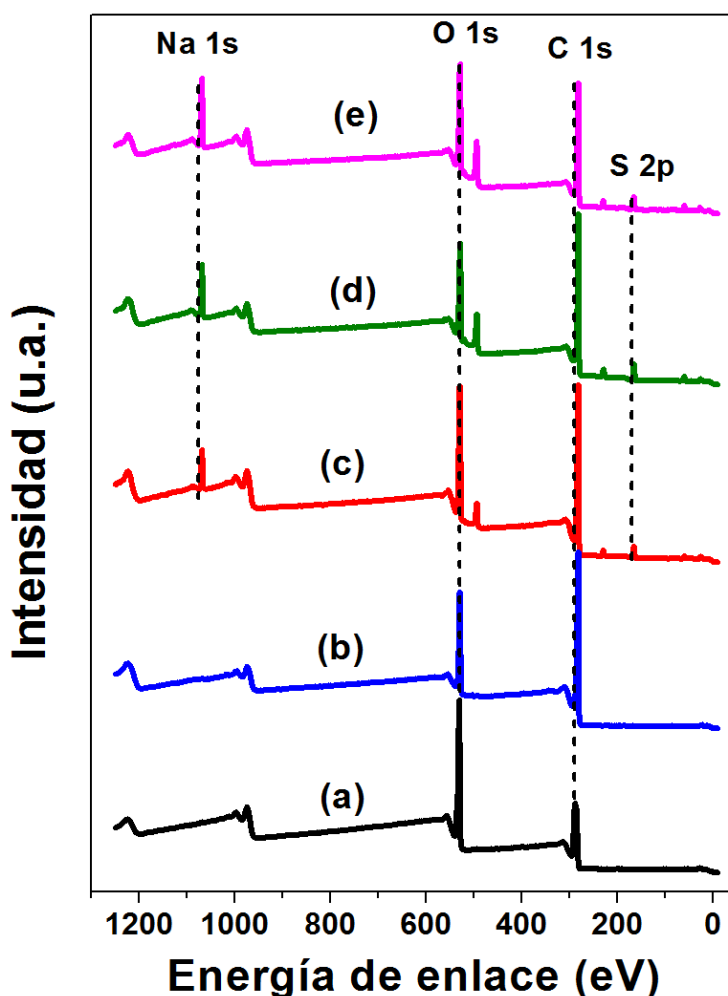
características del RGO aparecen nuevas bandas a  $1,220$  y  $1,040\text{ cm}^{-1}$  atribuido a las vibraciones simétricas y asimétricas del estiramiento del grupo  $\text{SO}_3$ , el cual es característico del AOT [169,170]. En el espectro FTIR del RGO-PSS (Figura 40d) se muestran la banda a  $1,190\text{ cm}^{-1}$  debido al estiramiento simétrico del  $\text{S}=\text{O}$  y otra banda a  $1,040\text{ cm}^{-1}$  que se atribuye al estiramiento simétrico del  $\text{O}-\text{S}-\text{O}$ , los cuales son característico del PSS [171]. Por último para el espectro FTIR del RGO-PSSMA (Figura 40e) se observan las bandas a  $1,217$  y  $1,035\text{ cm}^{-1}$  las cuales se le atribuye a las vibraciones simétricas y asimétricas del estiramiento del grupo sulfonato del PSSMA [172]. Estos resultados, muestran que a pesar del proceso de purificación de las muestras reducidas las moléculas del AOT, PSS y PSSMA se encuentran adsorbidas sobre la superficie de las hojas del RGO.



**Figura 40.** Espectros FTIR de las muestras de (a) GO, (b) RGO, (c) RGO-AOT, (d) RGO-PSS y (e) el RGO-PSSMA.

En la Figura 41 se muestran los espectros XPS de baja resolución del GO, RGO y además de las hojas de RGO modificados con los polielectrolitos

PSS y PSSMA, o con el surfactante AOT. En los espectros XPS de todas las muestras analizadas se observó la presencia del pico principal del oxígeno (O 1s) a 531 eV y el pico principal del carbono (C 1s) a 284.8 eV, los cuales se atribuyen a las hojas del RGO. Mientras que para las muestras RGO-AOT, RGO-PSS y RGO-PSSMA se observa la incorporación de dos nuevos picos, uno a 168.7 eV, el cual corresponde al pico principal del azufre (S 2p) y el otro a 1071.7 eV correspondiente al pico principal del sodio (Na 1s), lo cual es coherente con trabajos previamente reportados para el PSS [173]. La presencia del azufre y el sodio en las hojas modificadas con estabilizador nos indica que efectivamente el AOT, PSS y PSSMA están presentes en la superficie de las hojas de RGO.



**Figura 41.** Espectros generales XPS del (a) GO, (b) RGO, (c) RGO-AOT, (d) RGO-PSS y (e) el RGO-PSSMA.

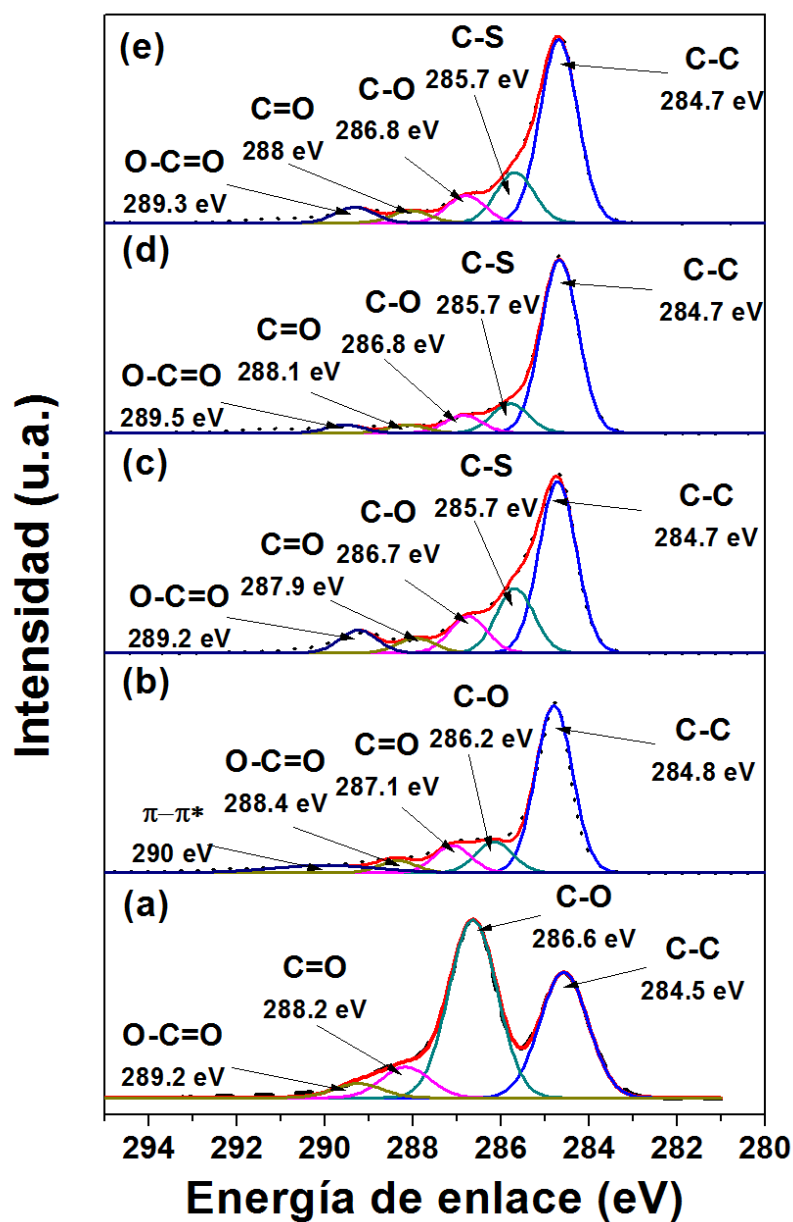
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla VII se observa algo interesante en las relaciones atómicas del C/O para todas las muestras. El GO mostró una relación atómica C/O de 2.4 [158]. Para el RGO sin ningún estabilizador la relación atómica del C/O aumenta a 5.4, evidenciando una reducción. Mientras que para el RGO-AOT, RGO-PSS y RGO-PSSMA la relación atómica del C/O que se obtuvo fue de 4.1, 4.4 y 3.7 respectivamente, lo que sugiere que aun con la presencia del estabilizador se lleva a cabo una buena reducción. El análisis XPS de la relación C/O coincide con el estudio de espectroscopía de UV-vis que mostró que aunque el RGO este modificado con un estabilizador puede ser químicamente reducido.

**Tabla VII.** Análisis elemental por XPS del GO, RGO, RGO-AOT, RGO-PSS y el RGO-PSSMA.

<b>Materials</b>	<b>C (%)</b>	<b>O (%)</b>	<b>S (%)</b>	<b>C/O</b>	<b>S/C</b>
<b>GO</b>	70.2	29.8	-----	2.4	----
<b>RGO</b>	84.3	15.7	-----	5.4	----
<b>RGO-AOT</b>	77.9	19.3	2.8	4.1	0.04
<b>RGO-PSS</b>	76.9	17.6	5.5	4.4	0.07
<b>RGO-PSSMA</b>	74.7	20.4	4.9	3.7	0.06

En la Figura 42 se muestran los espectros de alta resolución del C 1s y su deconvolución para las muestras del GO, RGO y además del RGO modificado con los polielectrolitos PSS y PSSMA, o con el surfactante AOT. Los espectros de XPS del C1s del GO (Figura 42a) y RGO (Figura 42b) se describen en el apartado 3.1.3. Mientras que en los espectros de XPS del RGO-AOT, RGO-PSS y RGO-PSSMA (Figura 42c-42e) se observa también la disminución de todas las componentes que contienen oxígeno debido a la reducción, pero además se observa la incorporación de una componente adicional alrededor de 285.7 eV (C-S), el cual es atribuido a los estabilizadores utilizados (AOT, PSS y PSSMA) ya que los tres contienen el grupo sulfónico dentro de su estructura química. Esto nos indica que los tres diferentes estabilizadores se encuentran en la superficie del RGO.

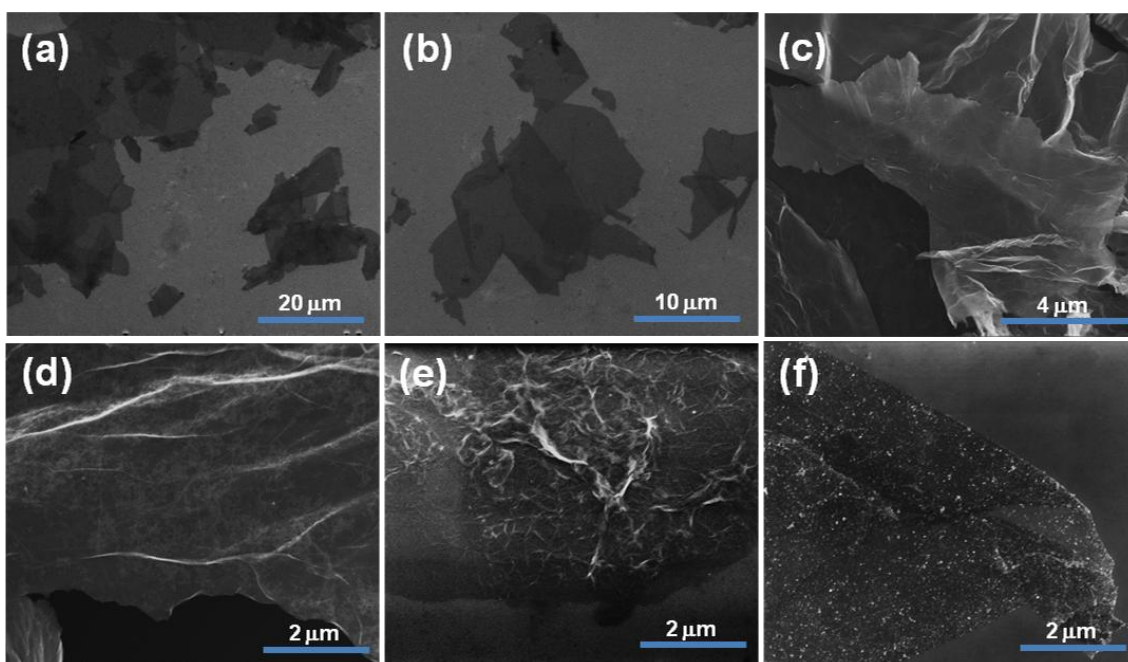


**Figura 42.** Deconvolución de los espectros XPS del C 1s del (a) GO, (b) RGO, (c) RGO-AOT, (d) RGO-PSS y (e) el RGO-PSSMA.

### 3.2.4. Análisis de la morfología del RGO modificado con estabilizadores.

Las micrografías del GO (Figura 43a y 43b) y el RGO (Figura 43c) se describen en el apartado 3.1.5. En la micrografía del RGO-AOT (Figura 43d) se observan algunas regiones con diferente tonalidad sobre la superficie de las hojas, lo cual puede estar asociado a la presencia del AOT adsorbido en la

superficie del RGO. Mientras que para la micrografía del RGO-PSS (Figura 43e) se muestra como la superficie de la hoja esta contraída entre sí, esto se puede deber a la influencia del PSS en la superficie del RGO o por la misma desoxigenación. Para la micrografía del RGO-PSSMA (Figura 43f) se observa un cambio considerable en la superficie de la hoja, lo que indica que la hoja está modificada por el PSSMA en todas las direcciones. Estos resultados son consistentes con los resultados obtenidos del análisis estructural de las muestras por FTIR y XPS.



**Figura 43.** Imágenes de SEM del (a y b) GO, (c) RGO, (d) RGO-AOT, (e) RGO-PSS y (f) RGO-PSSMA.

### 3.2.5. Análisis térmico del RGO modificado con estabilizadores.

En la Figura 44a se muestran las curvas TGA del GO, RGO y además del RGO modificado con los polielectrolitos PSS y PSSMA, o con el surfactante AOT. El análisis térmico del GO se discute en el apartado 3.1.6. En el RGO se observa únicamente una pérdida de masa de ca. 10% a una temperatura alrededor de 327 °C, lo que indica que el material no se reduce térmicamente, si no que la reducción ocurre por vía química y el material se descompone



lentamente conforme se incrementa la temperatura. Sin embargo la muestra RGO-AOT presenta dos pérdidas de masa importante. La primera fue de ca. 55% a una temperatura alrededor de 300 °C la cual se le atribuye las moléculas de AOT [174] que están adsorbidas en la superficie de las hojas de RGO y la segunda perdida se da por la descomposición de los átomos de carbono que se encuentran en la hojas del RGO. Esta rápida pérdida de masa del material se debe a que la descomposición de la molécula favorece la descomposición del RGO. Para el RGO-PSSMA se observa una pérdida de masa de ca. 25% a una temperatura de 400°C, lo que nos dice que está presente el PSSMA sobre las superficies de las hojas, mientras que para el RGO-PSS sus pérdidas de masa ya ha sido reportada anteriormente [175].

En la Figura 44b se muestran los análisis de DTA. En la muestra RGO nada más se observa el segundo pico exotérmico en relación al GO (ver apartado 3.1.6.), esto nos indica que se tiene una buena reducción ya que desaparece el pico característico de los grupos funcionales que contiene oxígeno. Para las muestra RGO-PSS y RGO-PSSMA se observa algo similar que para la muestra RGO lo que nos indica que también tuvieron una buena reducción. Mientras que para la muestra RGO-AOT se observan dos picos, el primero (ca. 300 °C) se lo atribuimos a la descomposición de las moléculas de AOT que están adsorbidas y el segundo a la descomposición de los átomos de carbono de las hojas. Las muestras más estables térmicamente fueron las modificadas con polieletrolitos, ya que tanto el PSS como el PSSMA tienen pesos moleculares muy elevados y eso contribuye a la estabilidad térmica de las hojas del RGO, mientras que la muestra modificada con el surfactante es la menos estable debido a que el AOT es una molécula orgánica pequeñas y suele reacción a temperaturas bajas como se muestra en la Figura 44a.



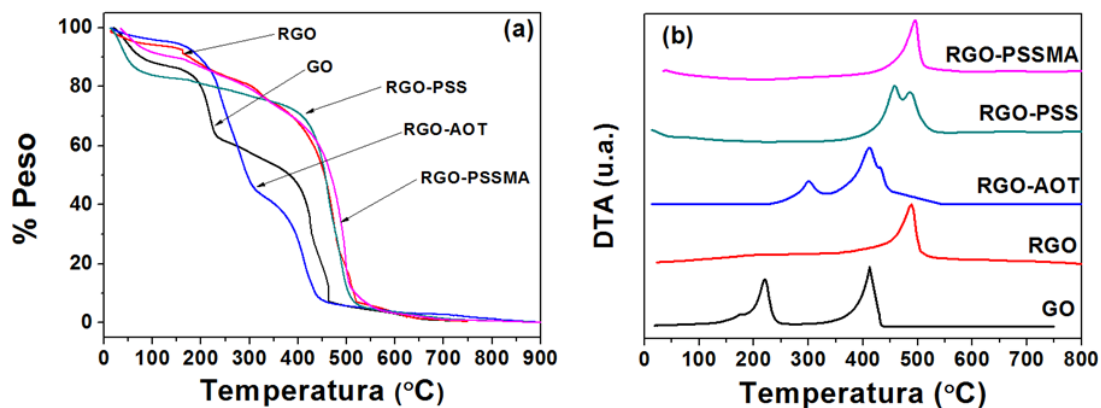


Figura 44. Análisis de TGA (a) y DTA (b) del GO, RGO, RGO-AOT, RGO-PSS y el RGO-PSSMA.

### 3.2.6. Análisis de la conductividad eléctrica del RGO modificado con estabilizadores.

En la Tabla VIII se presentan los valores de la conductividad eléctrica de las muestras del GO, RGO y además del RGO modificado con los polielectrolitos PSS y PSSMA, o con el surfactante AOT. La conductividad eléctrica del GO se discute en el apartado 3.1.7. La conductividad eléctrica del RGO es de  $3.2 \times 10^1$  S/cm, alrededor de 7 órdenes de magnitud mayor que la del GO. Lo cual indica que hubo una restauración de la estructura conjugada del RGO por la eliminación de los grupos funcionales base de oxígeno. Sin embargo, se puede observar que para el RGO-AOT, RGO-PSS y RGO-PSSMA a pesar de que las muestras fueron reducidas utilizando el mismo agente reductor que para la muestra de RGO y que los resultados obtenidos por UV-vis, TGA y XPS se observa que tiene una buena desoxigenación su conductividad no fue similar. Los valores bajos de conductividad eléctrica se deben posiblemente a que las hojas están modificadas por los estabilizadores (AOT, PSS y PSSMA) y estos aumentan la resistencia eléctrica al disminuir el contacto entre las hojas de grafeno. Finalmente estos resultados son una evidencia de que las hojas de RGO están modificadas por los estabilizadores.

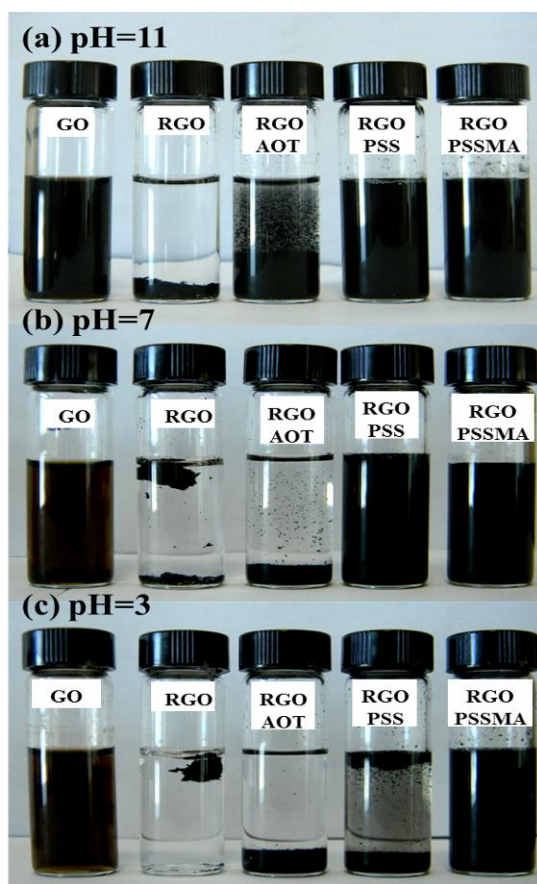
**Tabla VIII.** Conductividad eléctrica del GO, RGO, RGO-AOT, RGO-PSS y RGO-PSSMA.

<b>Muestra</b>	<b>Conductividad eléctrica (S/cm)</b>
GO	$2.3 \times 10^{-6}$
RGO	$3.2 \times 10^{-1}$
RGO-AOT	$2.4 \times 10^{-2}$
RGO-PSS	$1.4 \times 10^{-2}$
RGO-PSSMA	$3.6 \times 10^{-2}$

### 3.2.7. Re-dispersión del RGO sin y con estabilizador en medio acuoso.

Para estudiar el comportamiento del RGO modificado con los estabilizadores en medio acuoso en la Figura 45 se muestra la re-dispersión del GO, RGO, RGO-AOT, RGO-PSS y RGO-PSSMA a tres diferentes valores de pH (básico, neutro y ácido). Cuando los materiales se re-dispersaron en pH básico y neutro se observa cómo tanto el RGO-PSS y RGO-PSSMA tienen una dispersión muy estable, similar a la que se observa para el GO (Figura 45a y 45b). Este comportamiento se atribuye a que el PSSMA y PSS poseen grupos sulfónico ( $\text{SO}_3^-$ ) los cuales en medio básico se ionizan completamente favoreciendo la solubilidad del polielectrolito que se encuentra en la superficie del RGO haciéndolo dispersable en el medio. Sin embargo aunque el AOT cuenta con ese grupo, su comportamiento no es el mismo (Figura 45) debido a que es un surfactante. Este comportamiento se observó en los tres medios en los que se evaluó la dispersión. En la Figura 45c se muestra las dispersiones en medio ácido y se observa que la mayoría de los materiales son poco dispersables, sin embargo para la muestra RGO-PSSMA se observa una buena dispersión. Esto debido a que la molécula del PSSMA cuenta con un grupo ácido carboxílico el cual se ioniza en medio ácido (con un  $\text{pK}_a$  alrededor de 3 a 5), favoreciendo su interacción con el medio acuoso ácido. Sin embargo, para la muestras RGO-PSS no tiene el mismo resultado que para la muestra RGO-PSSMA debido que no cuenta con un grupo ácido carboxílico dentro de su estructura química y el grupo  $\text{SO}_3^-$  se ioniza con un protón ( $\text{H}^+$ ) por estar en

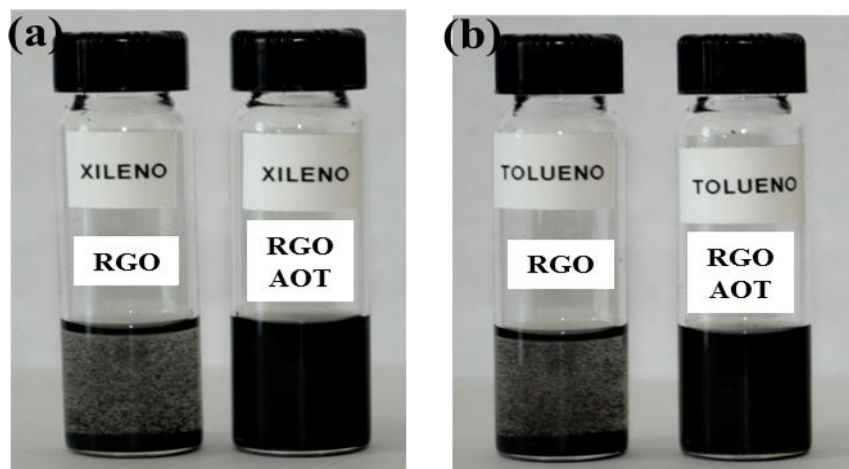
medio ácido y forma un fuerte enlace iónico lo que hace imposible que interactué libremente con el medio.



**Figura 45.** Re-dispersión del GO, RGO, RGO-AOT, RGO-PSS y RGO-PSSMA en medio acuoso en los tres diferentes pH (a) básico, (b) neutro y (c) ácido.

### 3.2.8. Re-dispersión del RGO modificado con AOT en medio orgánico.

Debido a que la muestra RGO-AOT no pudo ser dispersado en medio acuoso sin importar el valor del pH, se llevó a cabo un estudio de la dispersión de la muestra en medio orgánico. En la Figura 46 se muestra la re-dispersión de la muestra RGO y RGO-AOT en xileno y tolueno, lo cual se puede observar que no es posible dispersar el RGO en tolueno ni en xileno, mientras que para el RGO-AOT se observan unas dispersiones muy estables, ya que la molécula del AOT es afín a estos dos medios orgánicos. Este tipo de materiales se pueden utilizar como acarreador para cambiar el medio de trabajo de acuoso a orgánico.

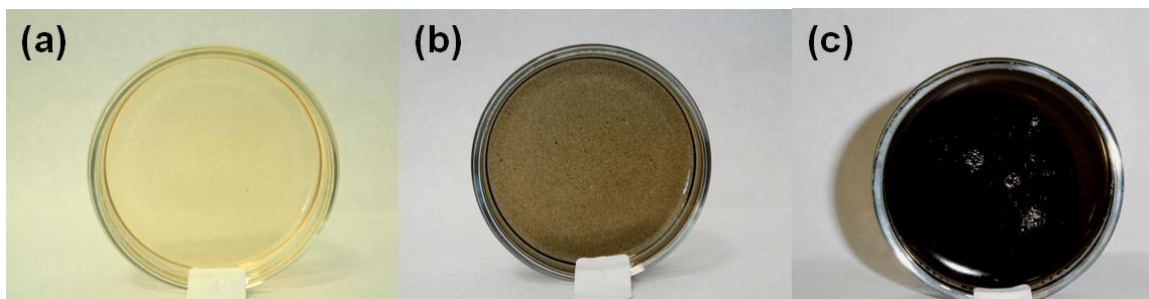


**Figura 46.** Re-dispersión del RGO y RGO-AOT en (a) xileno y (b) tolueno. Se puede observar la buena dispersión del RGO estabilizado con AOT en xileno y tolueno.

### 3.3. FORMACIÓN DE NANOCOMPOSITOS POLIMÉRICOS CON HOJAS DE RGO MODIFICADAS.

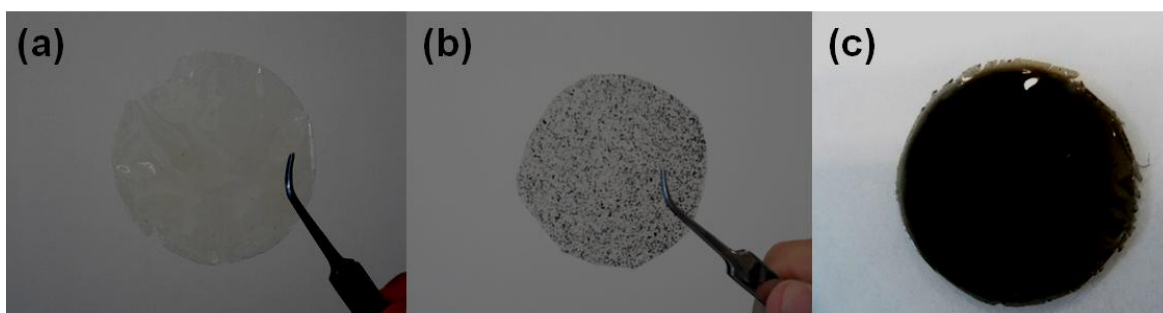
#### 3.3.1. Dispersión del RGO modificado en una matriz polimérica.

La Figura 47 muestra las fotografías de las películas de gelatina/RGO-PSSMA preparadas en solución utilizando como solvente agua desionizada. La Figura 47a muestra la película de gelatina pura, la cual se puede observar que es totalmente transparente y es además muy rígida. La Figura 47b muestra la película de GTN/RGO, donde se observan agregados muy pequeños de RGO dentro en la matriz. Este comportamiento se debe a que el RGO no es muy dispersable en medio acuoso y aunque se mantuvo bajo agitación magnética con la solución de gelatina no se logró la dispersión. La Figura 47c por otro lado, muestra la película de GTN/RGO-PSSMA y se observa un color oscuro uniforme en toda la película. Esto se debe principalmente al incremento en la dispersión del RGO-PSSMA en medio acuoso, lo que resulta finalmente en un material homogéneo en el que no se observan agregados en la matriz de la gelatina.



**Figura 47.** Fotografías de las películas de (a) Gelatina, (b) GTN mezclada con RGO sin estabilizar y (c) GTN mezclada con RGO estabilizada con PSSMA.

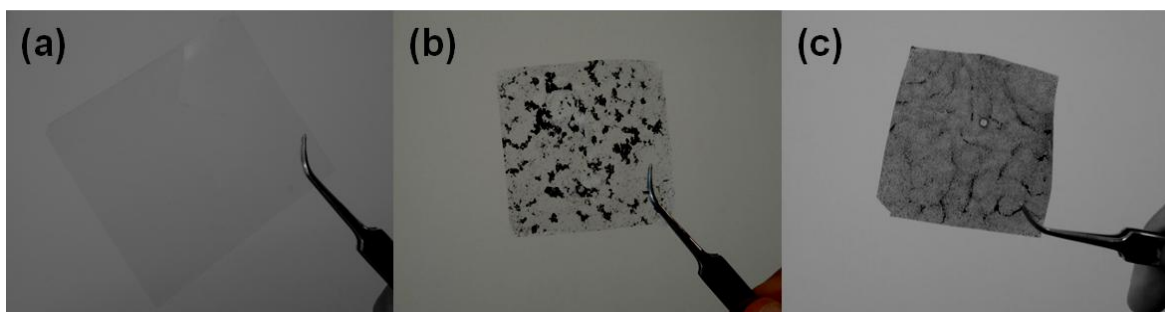
La Figura 48 muestra las fotografías de las películas preparadas de quitosán/RGO-PSSMA. La Figura 48a muestra la película de quitosán puro (QTN), se puede observar que es totalmente transparente y muy flexible. La Figura 48b muestra la película de QTN/RGO, donde se observan agregados de las hojas del RGO, esto se debe que la síntesis del compuesto se lleva a cabo en medio acuoso al igual que la gelatina pero en medio ácido. Mientras que para la película de QTN/RGO-PSSMA (Figura 48c), se observa como las hojas del RGO-PSSMA no presentan agregados, si no que el RGO-PSSMA está dispersado en la matriz del quitosán. Las películas de quitosán son, flexibles y a mayor concentración de RGO-PSSMA se vuelven más rígidas y oscuras.



**Figura 48.** Fotografías de las películas de (a) Quitosán, (b) QTN mezclada con RGO sin estabilizar y (c) QTN mezclada con RGO estabilizado con PSSMA.

La Figura 49 muestra las fotografías de las películas preparadas de polipropileno/RGO-AOT. La película de polipropileno puro (PP) (Figura 49a), es totalmente transparente y flexible. La Figura 49b muestra la película de PP/RGO, donde se observan agregados de las hojas del RGO. Esto se debe a que las hojas del RGO no son fácilmente dispersables en xileno como se observa en la Figura 49a. Sin embargo, para la muestra PP/RGO-AOT (Figura

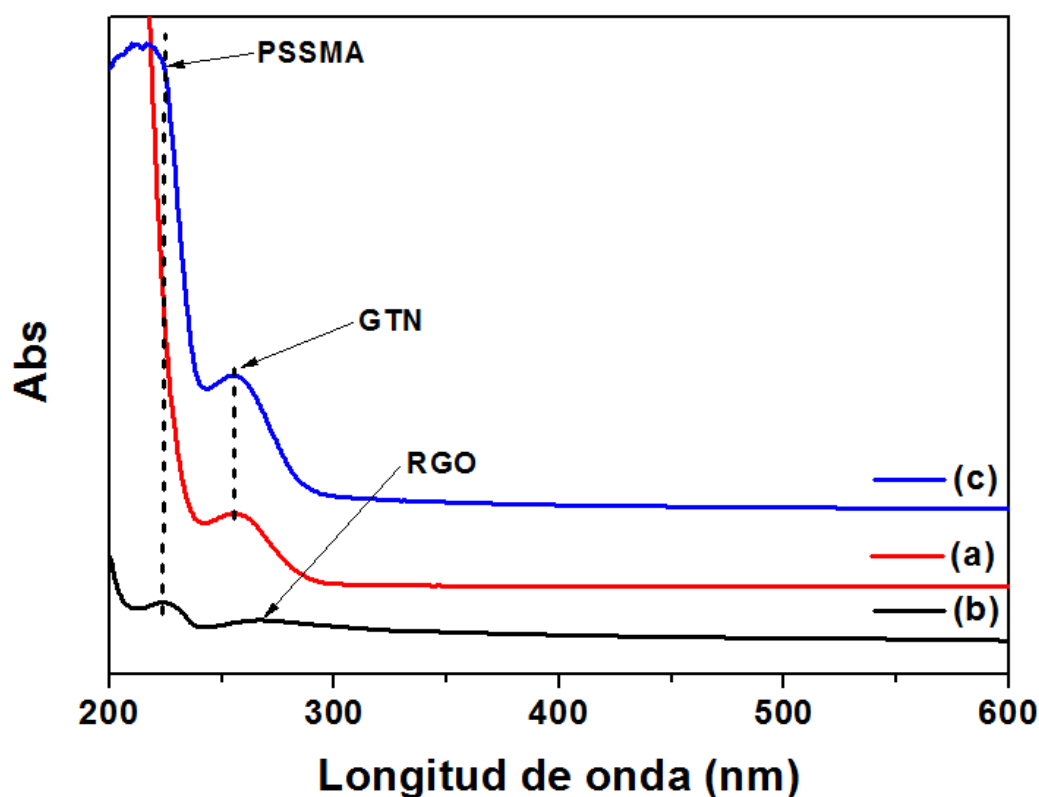
49c), la película obtenida presenta una coloración gris y aunque es evidente la formación de agregados la dispersión es considerablemente mayor en la matriz polimérica. Estos resultados son consistentes con lo observado en la Figura 43b en donde la muestra RGO-AOT se dispersó en medio orgánico debido a la presencia del estabilizador (AOT) en la superficie.



**Figura 49.** Fotografías de las películas de (a) Polipropileno, (b) PP mezclado con RGO sin estabilizar y (c) PP mezclado con RGO estabilizado con AOT.

### 3.3.2. Propiedades ópticas de los composites polímero/RGO-estabilizador.

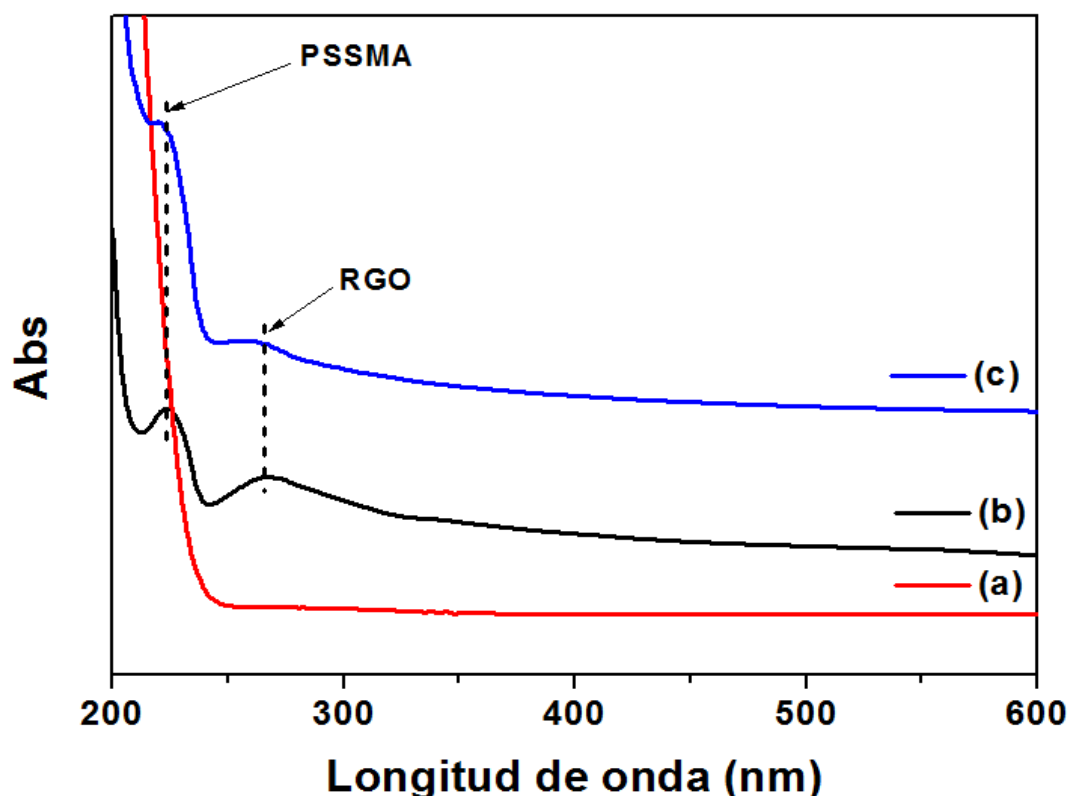
Los espectros UV-vis de la película de la GTN, la solución acuosa del RGO-PSSMA y la película del composite GTN/RGO-PSSMA se presentan en la Figura 50. Se utilizó agua desionizada como la solución de referencia en la toma de los espectros de UV-vis. Como se puede observar en el espectro UV-vis de la GTN (Figura 50a) se observa un pico de absorción a 256 nm el cual es característica de este material [176]. Para el espectro UV-vis del RGO-PSSMA (Figura 50b) se observan 2 bandas de adsorción, una a 224 nm la cual se atribuye a la absorción característica del PSSMA y otra en 267 nm, la cual es característica del RGO [168]. El espectro del composite de GTN/RGO-PSSMA presenta también dos bandas de absorción (Figura 50c), la primera a ca. 256 nm el cual es característico de la GTN y el otro a 220 nm que es característico del PSSMA, lo cual nos indica que las hojas del RGO-PSSMA se encuentran dentro de la matriz polimérica del GTN. An *et al.* [177], ellos obtuvieron resultados similares a los de este trabajo, pero la principal diferencia fue la preparación del composite.



**Figura 50.** Espectros de absorción de UV-vis de la (a) gelatina, (b) compuesto de RGO estabilizado con PSSMA y (c) nanocompuesto de gelatina con RGO estabilizado con PSSMA.

Los espectros UV-vis de la película de QTN, la solución acuosa del RGO-PSSMA y la película del compuesto QTN/RGO-PSSMA se presentan en la Figura 51. El espectro UV-vis del QTN (Figura 51a) no presenta banda de absorción en toda la región de luz estudiada (200 nm y 600 nm) [178]. El espectro UV-vis del RGO-PSSMA (Figura 51b) presenta dos bandas de absorción, una a 224 nm la cual se atribuye a la absorción característica del PSSMA y la otra a 267 nm, la cual es característica del RGO [168]. El espectro de la muestra QTN/RGO-PSSMA se presenta dos bandas de absorción (Figura 51c), una a ca. 262 nm y la otra a 221 nm, las cuales están relacionadas a la presencia de RGO-PSSMA en la matriz polimérica del QTN. Han *et al.* [179], obtuvieron resultados similares a los de este trabajo usando RGO con quitosán, pero la principal diferencia fue la preparación del compuesto.

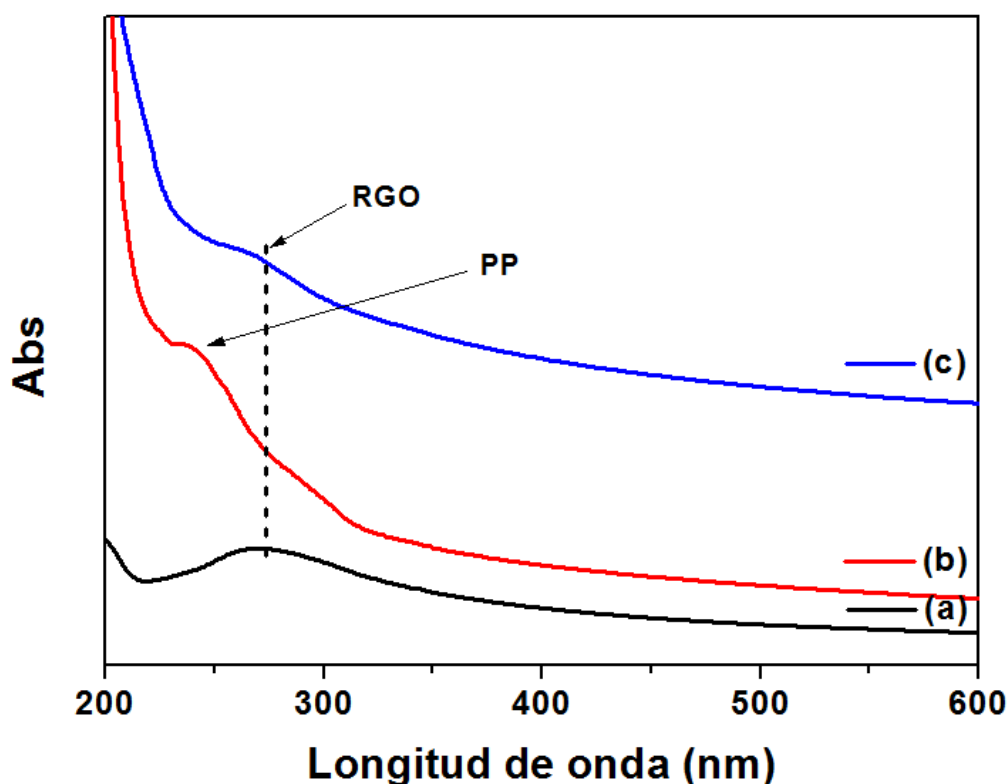




**Figura 51.** Espectros de absorción de UV-vis del (a) quitosán, (b) compuesto de RGO estabilizado con PSSMA y (c) nanocompuesto del quitosán con RGO estabilizado con PSSMA.

Los espectros UV-vis de la película de PP, la solución acuosa del RGO-AOT y la película del compuesto PP/RGO-AOT se presentan en la Figura 52. El espectro UV-vis del PP (Figura 52b) presenta una banda de absorción a 246 nm característica de este polímero [180]. El espectro UV-vis del RGO-AOT (Figura 52a) presenta una banda de absorción a 270 nm, característica del RGO [181], la molécula de AOT no presenta absorción en la región del espectro analizada. El espectro UV-vis del compuesto de PP/RGO-AOT (Figura 52c), muestra la banda característica del RGO-AOT a 270 nm, lo cual nos indica que las hojas del RGO-AOT se encuentran dentro de la matriz polimérica del PP.



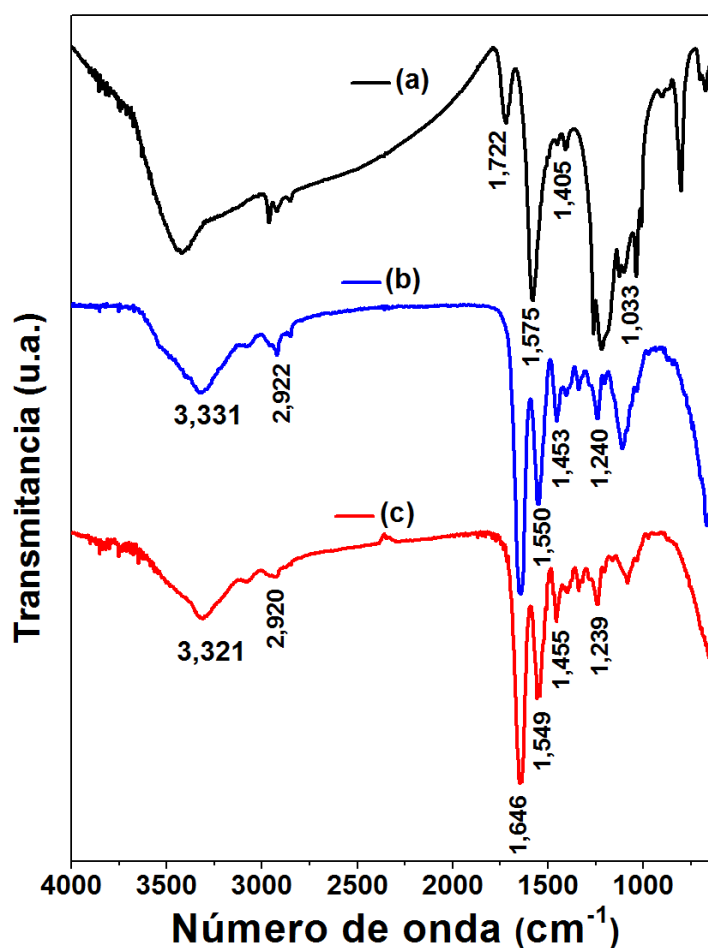


**Figura 52.** Espectros de absorción de UV-vis del (a) polipropileno, (b) compuesto de RGO estabilizado con AOT y (c) nanocomposito de polipropileno con RGO estabilizado con AOT.

### 3.3.3. Análisis estructural de los composito polímero/RGO-estabilizador.

En la Figura 53 se muestran los espectros ATR-FTIR del RGO-PSSMA, GTN y la del composito GTN/RGO-PSSMA. Para el espectro del RGO-PSSMA (Figura 53a) sus bandas características se discuten en el apartado 3.2.3. Para el espectro FTIR de la GTN (Figura 53b) se muestran las bandas características tales como la vibración del estiramiento del C=O a  $1,645\text{ cm}^{-1}$  para la amida I, la vibraciones de flexión del N-H a  $1,550\text{ cm}^{-1}$  para la amida II, la vibración del estiramiento de C-N a  $1,240\text{ cm}^{-1}$  para la amida III, la vibración del estiramiento simétrico del  $\text{COO}^-$  a  $1,453\text{ cm}^{-1}$ , para la amida A (surge de las vibraciones del estiramiento del grupo NH) y la amida B (surge de la interacción del grupo  $-\text{NH}_3$  entre las cadenas peptídicas) sus picos están en  $3,331$  y  $2,922\text{ cm}^{-1}$  respectivamente [182]. Mientras que en el espectro FTIR del GTN/RGO-PSSMA

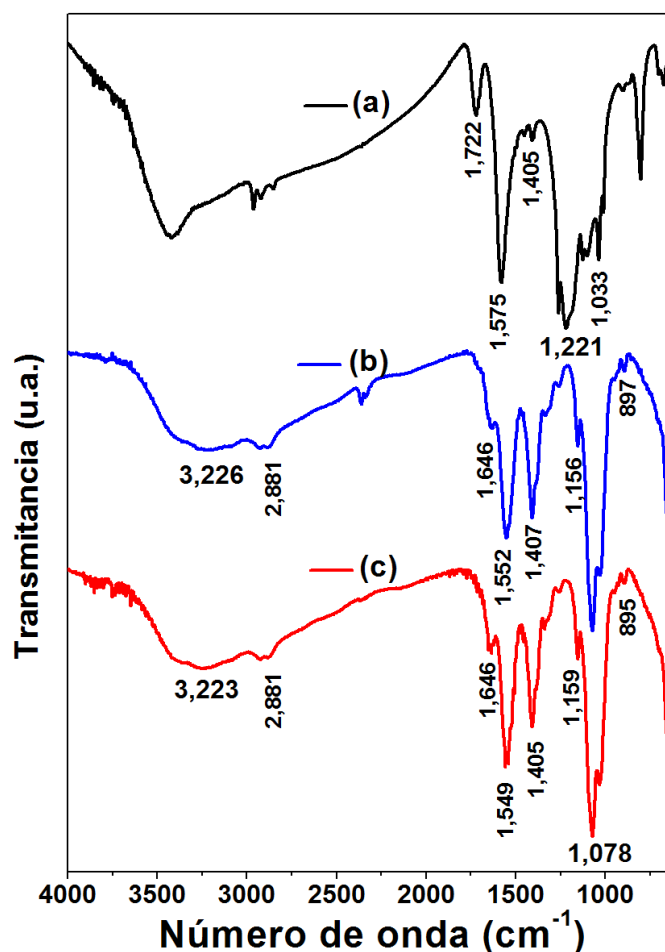
(Figura 53c) se muestran los mismos picos que para el espectro GTN, lo que significa que no hubo modificación química de la gelatina con las hojas de grafeno modificadas con PSSMA y que tal vez tengan interacciones débiles o de tipo Van Der Waals que no son fácilmente detectadas por el FTIR. Resultados de este tipo ya han sido reportados por Kunping *et al* [183].



**Figura 53.** Espectros de infrarrojo de los composites de (a) RGO estabilizado con PSSMA, (b) gelatina y (c) nanocomposito de gelatina con RGO estabilizado con PSSMA.

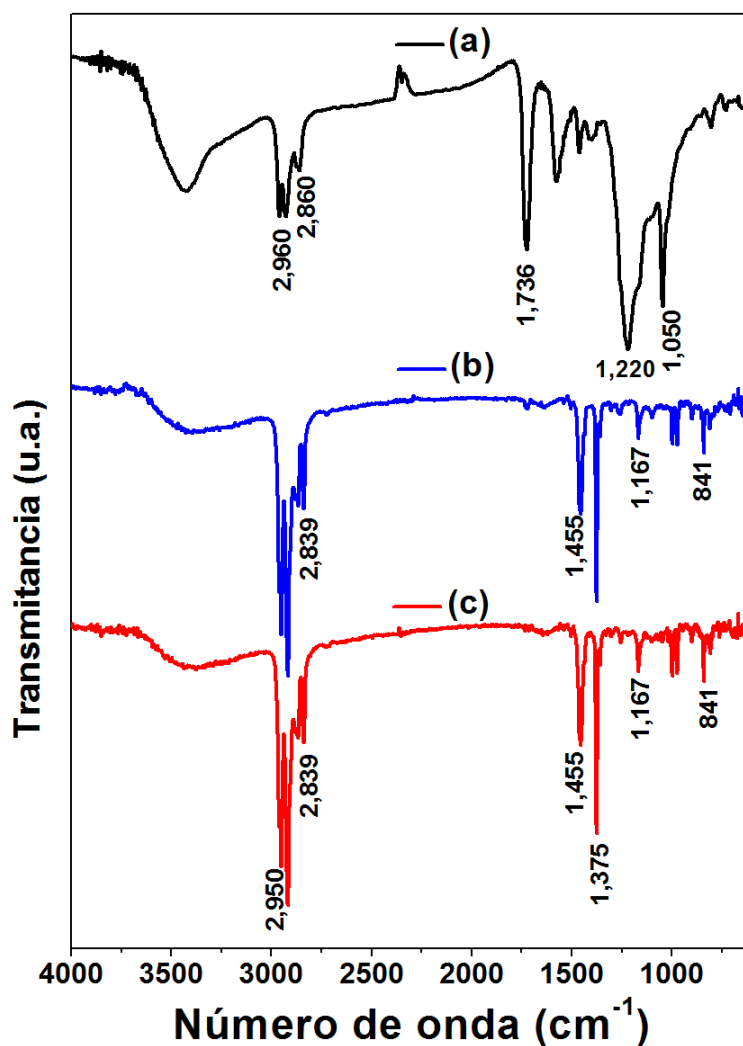
En la Figura 54 se muestran los espectros ATR-FTIR del RGO-PSSMA, QTN y la del composito QTN/RGO-PSSMA. Para el espectro del RGO-PSSMA (Figura 54a) sus bandas características se discuten en el apartado 3.2.3. El espectro del QTN (Figura 54b) muestra todas las bandas características a 3,226, y 2,881  $\text{cm}^{-1}$ , las cuales son atribuidas a los grupos -OH y -CH<sub>3</sub>. Además, se identificaron bandas a 1,552 y 1,407  $\text{cm}^{-1}$  típica de la vibración de flexión del

grupo N-H y las vibraciones del grupo -OH de los grupos alcohólicos primarios, respectivamente. Las bandas a  $1,334$  y  $1,071$   $\text{cm}^{-1}$  corresponden al estiramiento de los grupos C-O-N y C-O. Las bandas a  $1,156$  y  $897$   $\text{cm}^{-1}$  se atribuyen a los enlaces glicosídicos. El hombro a  $1,646$   $\text{cm}^{-1}$  representa el estiramiento del C=O [184]. La banda correspondiente al ácido acético ( $1,706$   $\text{cm}^{-1}$ ) no fue observada. Mientras que para el espectro del QTN/RGO-PSSMA (Figura 54c) se muestran los mismos picos que para el espectro QTN, lo que indica que el QTN no sufrió cambios en su estructura química con el tratamiento para la incorporación de las hojas de grafeno modificadas con PSSMA. Además no fue posible detectar la formación de enlaces entre la matriz polimérica y el RGO-PSSMA que tal vez tengan interacciones tipo Van der Waals o interacciones electrostáticas. Resultados de este tipo ya han sido reportados por Han *et al* [174].



**Figura 54.** Espectros de infrarrojo de los composites de (a) RGO estabilizado con PSSMA, (b) quitosán y (c) nanocomposito de quitosán con RGO estabilizado con PSSMA.

Los espectros de ATR-FTIR de las películas de RGO-AOT, PP y la del composito PP/RGO-AOT se muestran en la Figura 55. Para el espectro del RGO-AOT (Figura 55a) sus bandas características se discuten en el apartado 3.2.3. El espectro de ATR-FTIR de la película de PP (Figura 55b) muestra cuatro bandas intensas en el rango de número de onda de  $3,000\text{--}2,800\text{ cm}^{-1}$ : los picos a  $2,950$  y  $2,878\text{ cm}^{-1}$  se pueden atribuir a las vibraciones de estiramiento asimétricas y simétricas del grupo  $\text{CH}_3$ , respectivamente, mientras que las bandas en  $2,918$  y  $2,839\text{ cm}^{-1}$  se deben a las vibraciones de estiramiento asimétricas y simétricas del grupo  $\text{CH}_2$ , respectivamente. En el espectro FTIR también se muestran dos picos muy intensos a  $1,455$  y  $1,375\text{ cm}^{-1}$ . El pico a  $1,455\text{ cm}^{-1}$  es causado por las vibraciones de deformación asimétrica del  $\text{CH}_3$  o a las vibraciones tipo tijera del  $\text{CH}_2$ , mientras que el pico a  $1,375\text{ cm}^{-1}$  se debe a las vibraciones de deformación simétrica del  $\text{CH}_3$ . En este mismo espectro FTIR se muestran numerosos picos pequeños en el rango de número de onda de  $1,200\text{--}750\text{ cm}^{-1}$ . El pico a  $1,167\text{ cm}^{-1}$  se puede atribuir al estiramiento asimétrico del C-C, y al balanceo asimétrico del  $\text{CH}_3$ , mientras que el pico a  $996\text{ cm}^{-1}$  se debe a las vibraciones oscilantes asimétricas del  $\text{CH}_3$ . El pico a  $971\text{ cm}^{-1}$  se puede atribuir al balanceo asimétrico del  $\text{CH}_3$  y a las vibraciones de estiramiento asimétrico del C-C, mientras que el pico a  $900\text{ cm}^{-1}$  se debe al balanceo asimétrico del  $\text{CH}_3$  y a las vibraciones de estiramiento asimétrico y simétrico del C-C. Los picos a  $841$  y  $809\text{ cm}^{-1}$  se deben a las vibraciones oscilantes del  $\text{CH}_2$  [185]. Para el espectro del composito PP/RGO-AOT (Figura 55c) se muestran las bandas características del PP, lo que indica que no hay cambio en la estructura del PP con las hojas de grafeno recubiertas con PSSMA y que tal vez tengan interacciones débiles entre ellos.



**Figura 55.** Espectros de infrarrojo de los composites de (a) RGO estabilizado con AOT, (b) polipropileno y (c) nanocomposito de polipropileno con RGO estabilizado con AOT.

En estos apartados se mostraron fotografías donde se observa una buena dispersión del RGO modificado sobre toda la matriz polimérica, ya sea de PP, QTN o GTN. Mientras que la espectroscopía de UV-vis mostró que el RGO modificado se encuentra dentro de la matriz polimérica, pero la espectroscopía de FTIR mostró que la estructura del polímero no sufrió ninguna modificación al momento de agregarle el RGO modificado.

# **Capítulo 4**

## **CONCLUSIONES**

---

CONCLUSIONES

- Se logró obtener con éxito el RGO mediante la reducción química con borohidruro de sodio, vitamina C, cisteína e hidrazina.
- Se modificó químicamente la superficial de las hojas del RGO después de la reducción con cisteína como se muestra en el análisis por XPS.
- La vitamina C (ácido ascórbico), resultó ser una buena alternativa para sustituir a la hidrazina en la reducción del GO, ya que presentó una reducción eficiente de acuerdo a los resultados de UV-vis, FTIR, XPS y TGA.
- Se logró dispersar en medio acuoso las hojas del RGO mediante el uso del PSSMA como agente estabilizador.
- Los análisis de FTIR y XPS mostraron que la superficie de las hojas del RGO están modificadas, debido a que se observa la presencia del PSS, PSSMA y AOT.
- Se logró re-dispersar en medio acuoso el RGO modificado con PSS y PSSMA, mientras que el RGO modificado con AOT se redispersó en medio orgánico (xileno y tolueno).
- Se logró obtener nanocompositos de las hojas de RGO modificadas con una matriz polimérica (gelatina, quitosan y polipropileno).

# LISTA DE ABREVIATURAS

ABREVIATURA	SIGNIFICADO
nm	Nanómetro
0D	Adimensional
1D	Unidimensional
2D	Bidimensional
3D	Tridimensional
STM	Microscopia de efecto túnel
AFM	Microscopia de fuerza atómica
C <sub>60</sub>	Carbono sesenta o Fullerenos
C <sub>70</sub>	Carbono setenta
CNT	Nanotubos de carbono
MWCNT	Nanotubos de carbono de pared múltiple
SWCNT	Nanotubos de carbono de pared sencilla
HOPG	Grafito pirolítico altamente orientado
Bandgap	Banda prohibida
FET	Transistores de efecto de campo
GNR	Nanocintas de grafeno
CVD	Deposición química en fase vapor
SiC	Carburo de silicio
GO	Óxido de grafeno
NMR	Resonancia magnética nuclear
RGO	Óxido de grafeno reducido
CRGO	Óxido de grafeno reducido químicamente
C/O	Relación carbono/oxígeno
TCF	Película transparente conductora
R <sub>s</sub>	Resistencia de hoja
ITO	Oxido de indio dopado con estaño
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
CO	Monóxido de carbono



<b>ABREVIATURA</b>	<b>SIGNIFICADO</b>
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
Ar/H <sub>2</sub>	Argón/hidrogeno
NaBH <sub>4</sub>	Borohidruro de sodio
VC	Vitamina C o ácido ascórbico
HI	Acido yodhídrico
KOH	Hidróxido de potasio
NaOH	Hidróxido de sodio
DLVO	Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek
AOT	Dioctil sulfosuccinato de sodio
PSS	Poli(estirén-sulfónato de sodio)
PSSMA	Poli(estirén-sulfónato ácido-co-ácido maleico) de sodio
SS	Estirén-sulfonato
MA	Ácido maleico
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido sulfúrico
K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Persulfato de potasio
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Pentóxido de fosforo
DI	Agua desionizada
KMnO <sub>4</sub>	Permanganato de potasio
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peróxido de hidrógeno
HCl	Ácido clorhídrico
RRGO	Óxido de grafeno reducido a reflujo
BRGO	Óxido de grafeno reducido con borohidruro de sodio
CRGO	Óxido de grafeno reducido con cisteína
VRGO	Óxido de grafeno reducido con vitamina C
HRGO	Óxido de grafeno reducido con hidrazina
RG0-AOT	Óxido de grafeno reducido modificado con dioctil sulfosuccinato de sodio
RG0-PSS	Óxido de grafeno reducido modificado con poli(4-estirénsulfonato de sodio)
RG0-PSSMA	Óxido de grafeno reducido modificado con poli(estirén sulfónato ácido-co-ácido maleico) de sodio

<b>ABREVIATURA</b>	<b>SIGNIFICADO</b>
PP	Polipropileno
PP/RGO-AOT	Composito de polipropileno con oxido de grafeno reducido modificado con dioctil sulfosuccinato de sodio
QTN	Quitósán
QTN/RGO-PSSMA	Composito de quitosán con óxido de grafeno modificado con poli(estirén-sulfónato ácido-co-ácido maleico) de sodio
GTN	Gelatina
GTN/RGO-PSSMA	Composito de gelatina con óxido de grafeno modificado con poli(estirén-sulfónato ácido-co-ácido maleico) de sodio
SEM	Microscopia electrónica de barrido
UV-vis	Espectroscopía de ultravioleta visible
FTIR	Espectroscopía de infrarrojo por transformadas de fourier
KBr	Bromuro de potasio
ATR	Reflectancia total atenuada
TGA-MS	Análisis termogravimétrico con un espectrómetro de masas
XPS	Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X
S <sub>N</sub> 2	Reacción nucleofila de dos etapas

# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Imágenes de microscopía electrónica de diferentes materiales nanoestructurados. (a) Nanopartículas de plata (nanoestructura 0D), (b) Nanofibras de PVP (nanoestructura 1D), (c) Óxido de grafeno (nanoestructura 2D) y (d) Grafito (nanoestructura 3D). .....	3
Figura 2. Primeros alótropos del carbono: (a) Diamante (hibridación $sp^3$ ), (b) Grafito (hibridación $sp^2$ ) y (c) Carbino (hibridación $sp$ ). .....	5
Figura 3. Nanomateriales a base de carbono más estudiados en la actualidad: (a) Fullerenos, (b) Nanotubo de carbono y (c) Grafeno. ....	6
Figura 4. Fullerenos más comunes (a) $C_{60}$ y (b) $C_{70}$ . ....	7
Figura 5. Tipos de nanotubos de carbono: (a) MWCNT y (b) SWCNT. ....	8
Figura 6. Representación de la estructura bidimensional del grafeno. ....	10
Figura 7. Esquema general de los métodos de obtención del grafeno. ....	12
Figura 8. Representación esquemática de la estructura de la hoja del óxido de grafito del modelo de Lerf–Klinowski. ....	16
Figura 9. Imágenes típicas de: (a) una película de GO y una película de RGO, (b) Una dispersión de GO y una dispersión de RGO. ....	22
Figura 10. El espectro XPS del C1s del (a) GO y (b) RGO. ....	24
Figura 11. Las tres diferentes geometrías de la interacción $\pi$ - $\pi$ entre anillos aromáticos, las cuales son: (a) cara-cara, (b) desplazamiento paralelo y (c) tipo T. ....	26
Figura 12. Representación de la estabilización electrostática en una hoja de grafeno. ....	28
Figura 13. Representación de la estabilización estérica entre dos hojas de grafeno. ....	29
Figura 14. Representación de la estabilización electroestérica de una hoja de grafeno. ....	30
Figura 15. Esquema de una molécula de surfactante. ....	31
Figura 16. Clasificación del surfactante de acuerdo a la naturaleza del grupo hidrofílico: No iónico, aniónico y catiónico. ....	32

Figura 17. Estructura química del dioctil sulfosuccinato de sodio.....	32
Figura 18. Clasificación de los polielectrolitos atendiendo su carga: (a) policación, (b) polianión y (c) polianfolitos. ....	33
Figura 19. Estructura química del poli(estirén sulfonato) de sodio.....	34
Figura 20. Estructura química del poli(estirén sulfonato ácido co-ácido maleico) de sodio. ....	35
Figura 21. Segmento típico de la estructura de la gelatina, la cual está constituida principalmente por diversos aminoácidos. ....	36
Figura 22. Estructura química del quitosan 100% desacetilado. ....	38
Figura 23. Estructura química del polipropileno.....	39
Figura 24. Resumen en imágenes del proceso de oxidación y exfoliación del grafito. (a) Mezcla de $K_2S_2O_8$ , $P_2O_5$ , $H_2SO_4$ y grafito. (b) Incorporación del $KMnO_4$ en baño de hielo. (c) Incorporación del $H_2O_2$ (30%). (d) Aislamiento y lavado del GO. (e) Diálisis del GO para eliminar restos de ácido. (f) Dispersión final del óxido de grafito en medio acuoso.....	44
Figura 25. Dispersión en medio acuoso del óxido de grafeno antes y después de la reacción de reducción, utilizando diferentes agentes reductores químicos. ....	52
Figura 26. Espectros UV-vis de la dispersión acuosa del (a) GO antes y después de la reducción. Sin reductor: (b) RRGGO. Con reductor: (c) BRGO, (d) VRGO, (e) HRGO y (f) CRGO. ....	53
Figura 27. Espectros FTIR de las hojas del (a) GO antes y después de la reducción. Sin reductor: (b) RRGGO. Con reductor: (c) BRGO, (d) VRGO, (e) CRGO y (f) HRGO. ....	55
Figura 28. Espectros generales XPS del GO, RRGGO, BRGO, VRGO, CRGO y HRGO.....	56
Figura 29. Deconvolución de los espectros XPS del C 1s del (a) GO, (b) RRGGO, (c) BRGO, (d) VRGO, (e) CRGO y del (f) HRGO.....	58
Figura 30. Imágenes de SEM del (a) GO y las muestras reducidas. Sin agente reductor: (b) RRGGO, con agentes reductores: (c) BRGO, (d) VRGO, (e) CRGO y (f) HRGO.....	61
Figura 31. Análisis de TGA (a) y DTA (b) de las hojas del GO antes y después de la reducción.....	63

Figura 32. Análisis de TGA-MS de las hojas del (a) GO, (b) RGO, (c) BRGO, (d) VRGO, (e) CRGO y (f) HRGO. ....	65
Figura 33. Diagramas esquemáticos para la reducción del GO de los (a) grupos hidroxilos y (b) epóxidos, (c) para la obtención de RGO en reflujo. ....	69
Figura 34. Diagramas esquemáticos para la reducción del GO de los (a) grupos carbonilos, (b) para la obtención de RGO con borohidruro de sodio. ....	70
Figura 35. Diagramas esquemáticos para la reducción del GO de los (a) grupos hidroxilos y (b) epóxidos, (c) para la obtención de RGO con ácido ascórbico. ....	71
Figura 36. Diagramas esquemáticos para la reducción del GO de los (a) grupos hidroxilos y (b) epóxidos, (c) para la obtención de RGO con cisteína.....	72
Figura 37. Diagramas esquemáticos para la reducción del GO de los (a) grupos epóxidos y (b) carbonilos, (c) para la obtención de RGO con hidrazina. ....	74
Figura 38. Dispersión acuosa del (a) GO, (b) RGO, (c) RGO-AOT, (d) RGO-PSS y (e) RGO-PSSMA, después de la reducción del GO recubierta con los diferentes estabilizadores. ....	75
Figura 39. Espectros UV/vis de dispersiones de (a) RGO modificados: GO, RGO, RGO-AOT, RGO-PSS y el RGO-PSSMA, (b) estabilizadores: AOT, PSS y PSSMA. ....	76
Figura 40. Espectros FTIR de las muestras de (a) GO, (b) RGO, (c) RGO-AOT, (d) RGO-PSS y (e) el RGO-PSSMA. ....	77
Figura 41. Espectros generales XPS del (a) GO, (b) RGO, (c) RGO-AOT, (d) RGO-PSS y (e) el RGO-PSSMA.....	78
Figura 42. Deconvolución de los espectros XPS del C 1s del (a) GO, (b) RGO, (c) RGO-AOT, (d) RGO-PSS y (e) el RGO-PSSMA. ....	80
Figura 43. Imágenes de SEM del (a y b) GO, (c) RGO, (d) RGO-AOT, (e) RGO-PSS y (f) RGO-PSSMA.....	81
Figura 44. Curvas TGA del GO, RGO, RGO-AOT, RGO-PSS y el RGO-PSSMA. ....	83
Figura 45. Re-dispersión del GO, RGO, RGO-AOT, RGO-PSS y RGOPSSMA en medio acuoso en los tres diferentes pH (a) básico, (b) neutro y (c) ácido. ..	85
Figura 46. Re-dispersión del RGO y RGO-AOT en (a) xileno y (b) tolueno. Se puede observar la buena dispersión del RGO estabilizado con AOT en xileno y tolueno. ....	86

Figura 47. Fotografías de las películas de (a) Gelatina, (b) GTN mezclada con RGO sin estabilizar y (c) GTN mezclada con RGO estabilizada con PSSMA. .	87
Figura 48. Fotografías de las películas de (a) Quitosán, (b) QTN mezclado con RGO sin estabilizar y (c) QTN mezclado con RGO estabilizado con PSSMA. .	87
Figura 49. Fotografías de las películas de (a) Polipropileno, (b) PP mezclado con RGO sin estabilizar y (c) PP mezclado con RGO estabilizado con AOT. ..	88
Figura 50. Espectros de absorción de UV-vis de la (a) gelatina, (b) compuesto de RGO estabilizado con PSSMA y (c) nanocomposito de gelatina con RGO estabilizado con PSSMA.....	89
Figura 51. Espectros de absorción de UV-vis del (a) quitosán, (b) compuesto de RGO estabilizado con PSSMA y (c) nanocomposito del quitosán con RGO estabilizado con PSSMA.....	90
Figura 52. Espectros de absorción de UV-vis del (a) polipropileno, (b) compuesto de RGO estabilizado con AOT y (c) nanocomposito de polipropileno con RGO estabilizado con AOT.....	91
Figura 53. Espectros de infrarrojo de los compositos de (a) RGO estabilizado con PSSMA, (b) gelatina y (c) nanocomposito de gelatina con RGO estabilizado con PSSMA.....	92
Figura 54. Espectros de infrarrojo de los compositos de (a) RGO estabilizado con PSSMA, (b) quitosán y (c) nanocomposito de quitosán con RGO estabilizado con PSSMA.....	93
Figura 55. Espectros de infrarrojo de los compositos de (a) RGO estabilizado con AOT, (b) polipropileno y (c) nanocomposito de polipropileno con RGO estabilizado con AOT.....	95
Figura 56. Espectros UV-vis de la remoción de las nanopartículas de plata en medio acuoso del GO, BRGO, VRGO, CRGO y HRGO. ....	111
Figura 57. Fotografías de la remoción de las nanopartículas de plata en medio acuoso para todas las muestras. Nanopartículas de plata (izquierda), Antes de la remoción de las nanopartículas de plata (centro), después de la remoción de las nanopartículas de plata (derecha).....	112
Figura 58. Esquema de la remoción de las nanopartículas de plata.....	112
Figura 59. Micrografías de TEM de la remoción de nanopartículas de placa con GO, BRGO, VRGO, CRGO y HRGO. ....	113

# ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I. Otros métodos de reducción del GO.....	21
Tabla II. Reductores químicos utilizados en la reducción del óxido de grafeno.	45
Tabla III. Agentes dispersantes utilizados para estabilizar el óxido de grafeno reducido. ....	46
Tabla IV. Cuantificación en porcentaje atómico de todas las muestras por XPS y su relación C/O. ....	59
Tabla V. Resumen del análisis térmico del GO y del RGO preparado mediante la reducción química con diferentes agentes reductores. ....	66
Tabla VI. Conductividad eléctrica de todas las muestras.....	67
Tabla VII. Análisis elemental por XPS del GO, RGO, RGO-AOT, RGO-PSS y el RGO-PSSMA. ....	79
Tabla VIII. Conductividad eléctrica del GO, RGO, RGO-AOT, RGO-PSS y RGO-PSSMA. ....	84

# APENCICE A

## Hibridación del carbono.

El carbono es quizá el elemento más importante e intrigante de la tabla periódica, donde su número atómico es el 6 y se encuentra representado por el símbolo C. Es un elemento que se encuentra en todas partes, desde el universo [186] hasta la estructura y función de los seres vivos [187]. Presenta propiedades únicas, entre ellas, la capacidad de formar estructuras de cadenas largas de átomos de carbono con enlaces covalentes (catenación), ya sea para la formación de dobles y triples enlaces consigo mismo o con otros elementos [188]. A partir de estas propiedades es posible construir una amplia variedad de compuestos, desde anillos aromáticos hasta complicadas redes, que en conjunto con los puentes de hidrógeno, constituyen la base de la vida, al menos en la forma que la conocemos.

A demás de poseer una química mucho más extensa que el resto de los elementos de la tabla periódica, el carbono tiene la capacidad de combinar sus átomos en diversos arreglos cristalinos o alótropos. Aunque esta propiedad no es exclusiva de este elemento, el carbono si representa una singularidad en cuanto al número y variedad de sus formas alotrópicas [189]. Para entender la formación de los alótropos del carbono y su disparidad en comportamiento y propiedades, es necesario considerar la configuración atómica de dicho elemento y la manera en la cual éste se enlaza a otros átomos de carbono. Dichos tópicos serán revisados a continuación.

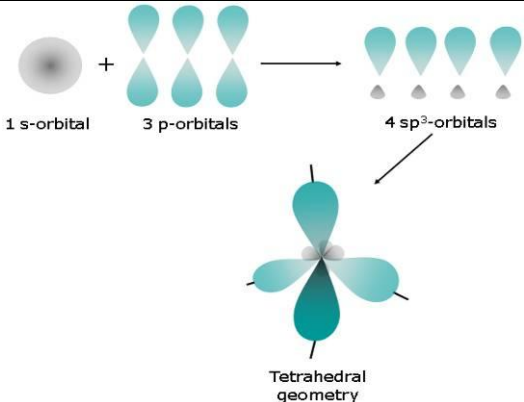
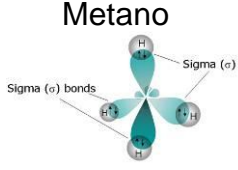
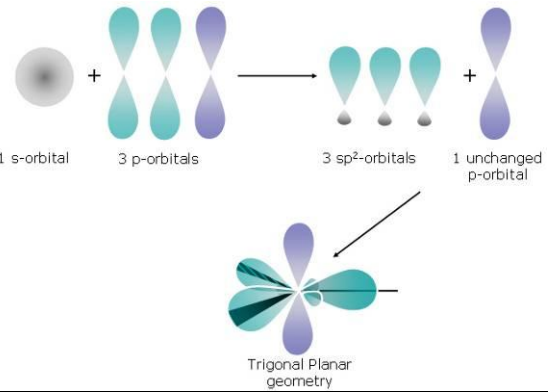
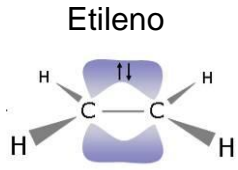
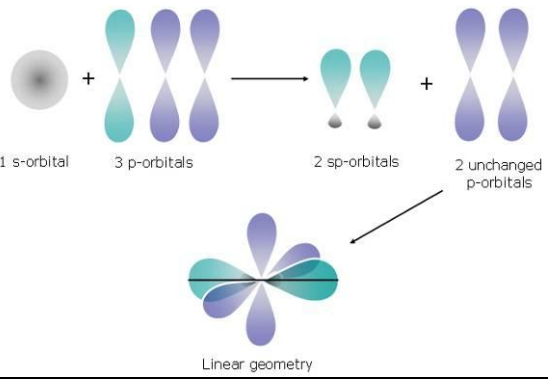
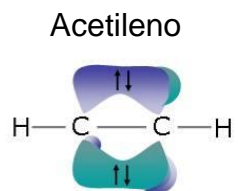
## La estructura del átomo de carbono

Una de las peculiaridades que distingue al carbono del resto de los elementos es su flexibilidad a la hora de formar enlaces químicos. El carbono es el primer elemento en la serie IVA de la tabla periódica el cual posee 6 electrones que se distribuyen en los orbitales atómicos de acuerdo a su configuración electrónica  $(1s)^2 (2s)^2 (2p_x)^1 (2p_y)^1 (2p_z)^0$ , esto cuando el átomo se



encuentra aislado y en su estado fundamental de mínima energía (Tabla I). En principio, solo los electrones de valencia, aquellos localizados en la capa externa del átomo, están disponibles para intervenir en la formación de enlaces. En este caso, los electrones de valencia son los dos electrones desapareados del orbital 2p y dan lugar al carbono divalente, en la forma de un intermediario altamente inestable. Sin embargo, la mayoría de los compuestos que están formados por carbono son tetravalentes, lo cual es explicado por la promoción de un electrón del orbital 2s al orbital vacío 2p<sub>z</sub> de modo que el átomo se encuentra en un estado excitado (Tabla I), generando así cuatro electrones desapareados disponibles para enlazarse. La promoción de un electrón del orbital 2s al orbital 2p aclara la tetravalencia del carbono y permite la mezcla de orbitales puros en estado excitado los cuales interactúan para formar nuevos orbitales dando origen al concepto de hibridación (la hibridación es cuando se mezclan varios orbitales atómicos en un átomo para generar nuevos orbitales híbridos). Dependiendo de la cantidad de orbitales que intervengan en el proceso de mezcla, hay tres posibles tipos de hibridación en el carbono, donde los orbitales híbridos resultantes poseen orientaciones espaciales muy bien definidas, dando lugar a fuertes enlaces covalentes denominados “ $\sigma$ ”.

**Tabla.** Hibridación de los orbitales del átomo de carbono.

Configuración electrónica	Proceso de hibridación	Ejemplo
<p>Estado Fundamental</p> $C \quad \begin{array}{ccccc} \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \\ 1s & 2s & 2p_x & 2p_y & 2p_z \end{array}$		
<p>Estado Excitado</p> $C^* \quad \begin{array}{ccccc} \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ 1s & 2s & 2p_x & 2p_y & 2p_z \end{array}$		
<p>Hibridación <math>sp^3</math></p> $C^* \quad \begin{array}{ccccc} \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ 1s & sp^3 & sp^3 & sp^3 & sp^3 \end{array}$	 <p>1 s-orbital + 3 p-orbitals → 4 <math>sp^3</math>-orbitals</p> <p>Tetrahedral geometry</p>	<p>Metano</p> 
<p>Hibridación <math>sp^2</math></p> $C^* \quad \begin{array}{ccccc} \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ 1s & sp^2 & sp^2 & sp^2 & p \end{array}$	 <p>1 s-orbital + 3 p-orbitals → 3 <math>sp^2</math>-orbitals + 1 unchanged p-orbital</p> <p>Trigonal Planar geometry</p>	<p>Etileno</p> 
<p>Hibridación <math>sp</math></p> $C^* \quad \begin{array}{ccccc} \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ 1s & sp & sp & p & p \end{array}$	 <p>1 s-orbital + 3 p-orbitals → 2 <math>sp</math>-orbitals + 2 unchanged p-orbitals</p> <p>Linear geometry</p>	<p>Acetileno</p> 

La **hibridación denominada  $sp^3$  o tetragonal** surge de la mezcla de un orbital  $s$  con tres orbitales  $p$  que originan cuatro orbitales híbridos equivalentes (*tabla I*). Estos orbitales híbridos se orientan tan alejados como es posible ubicándose en los vértices de un tetraedro regular con ángulos de enlace de  $109.5^\circ$ . Los cuatro enlaces formados son enlaces covalentes sigma ( $\sigma$ ) que tienen por función conferir estabilidad estructural a la molécula. Es importante observar que a pesar de que se requiere una energía elevada para llevar a cabo la hibridación, ésta se compensa con la energía liberada por la formación de enlaces extraordinariamente fuertes [190]. Esta hibridación es la base de la formación de compuestos alifáticos y de la estructura del diamante, siendo esta una de las formas alotrópicas del carbono.

En la **hibridación  $sp^2$  o trigonal**, se generan tres orbitales híbridos equivalentes provenientes de la mezcla de un orbital  $s$  con dos orbitales  $p$  (Tabla I). Estos tres orbitales híbridos  $\sigma$  se orientan en una geometría triangular plana con una separación angular de  $120^\circ$  entre sí, el cual es el origen de la estructura en forma de panal de abeja característica de los materiales gráfiticos. El electrón  $p$  deslocalizado que permanece sin hibridar ocupa un orbital perpendicular al plano formado por los orbitales hibridados, y se halla disponible para la formación de un enlace  $\pi$  con otros átomos. La hibridación  $sp^2$  da lugar a la estructura más estable del carbono a presión y temperatura ambiente, el grafito [191], siendo además la base de todas las estructuras gráficas y compuestos aromáticos.

En la **hibridación  $sp$  o lineal**, dos orbitales hibridados son generados por la combinación de un orbital  $s$  con un orbital  $p$  (Tabla I). Ambos orbitales híbridos forman entre sí un ángulo de  $180^\circ$  debido a la repulsión mutua y en consecuencia la geometría de las moléculas que se forman son lineales. En este proceso los orbitales  $2p_y$  y  $2p_z$  no participan en la hibridación y sus electrones se encuentran débilmente ligados y disponibles para la formación de enlaces  $\pi$ . Ejemplos de hibridación  $sp$  los encontramos en la molécula de acetileno y en los carbinos. Conviene resaltar que el proceso de hibridación no se produce en átomos aislados, sino que surge de la interacción del átomo de

carbono con otros átomos cercanos (bien de carbono o de otras especies, por ejemplo hidrógeno). Como puede ser observado, la forma en que se disponen los átomos de carbono en el espacio está íntimamente ligada con el tipo de hibridación que se haya producido en sus orbitales y, por ello, este átomo posee una amplia variedad de formas alotrópicas con características y propiedades muy variadas.

# APENCICE B

## APLICACIÓN DEL RGO EN LA REMOCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA EN MEDIO ACUOSO.

Monitoreo de la remoción de las nanopartículas de plata por espectroscopía de UV-vis.

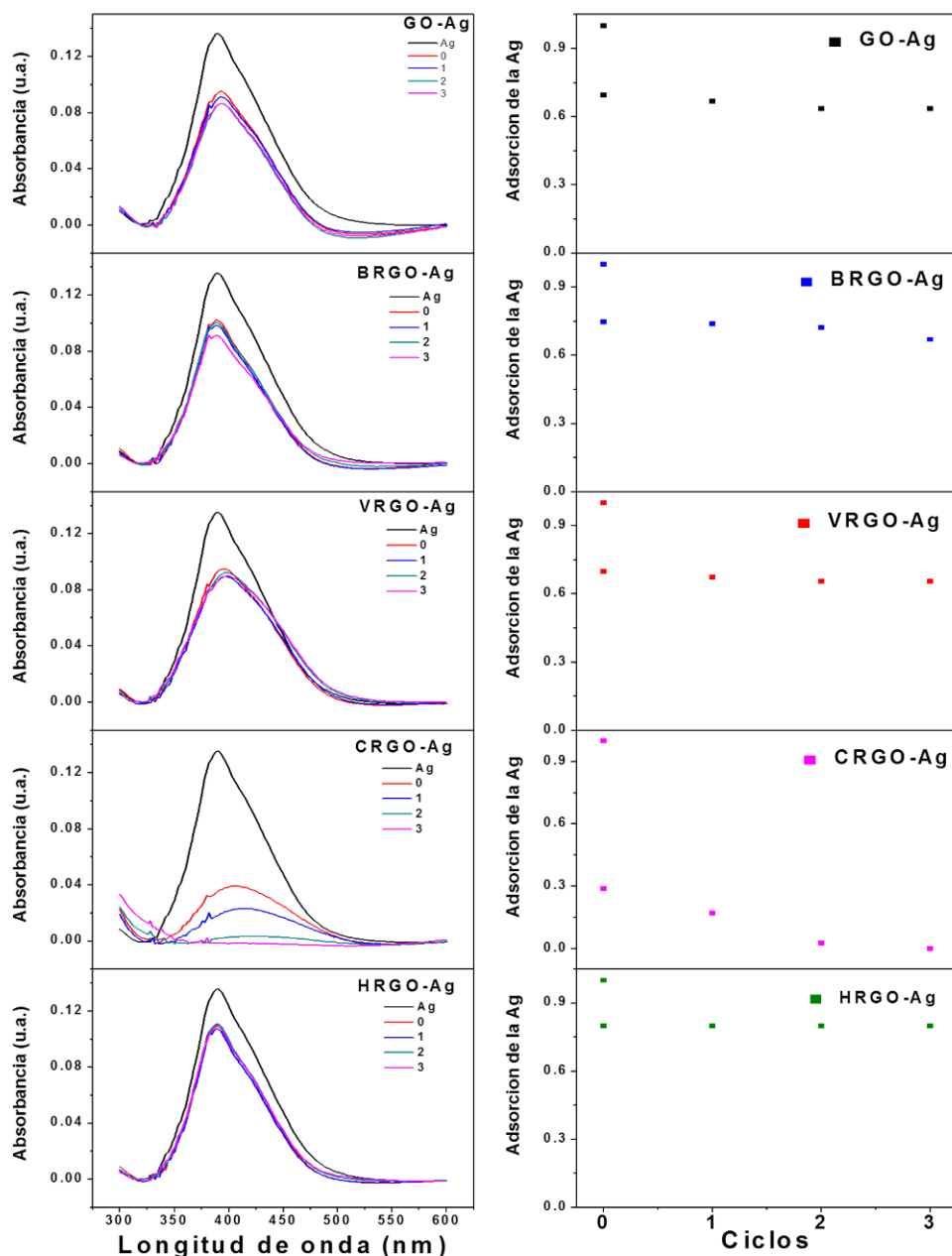
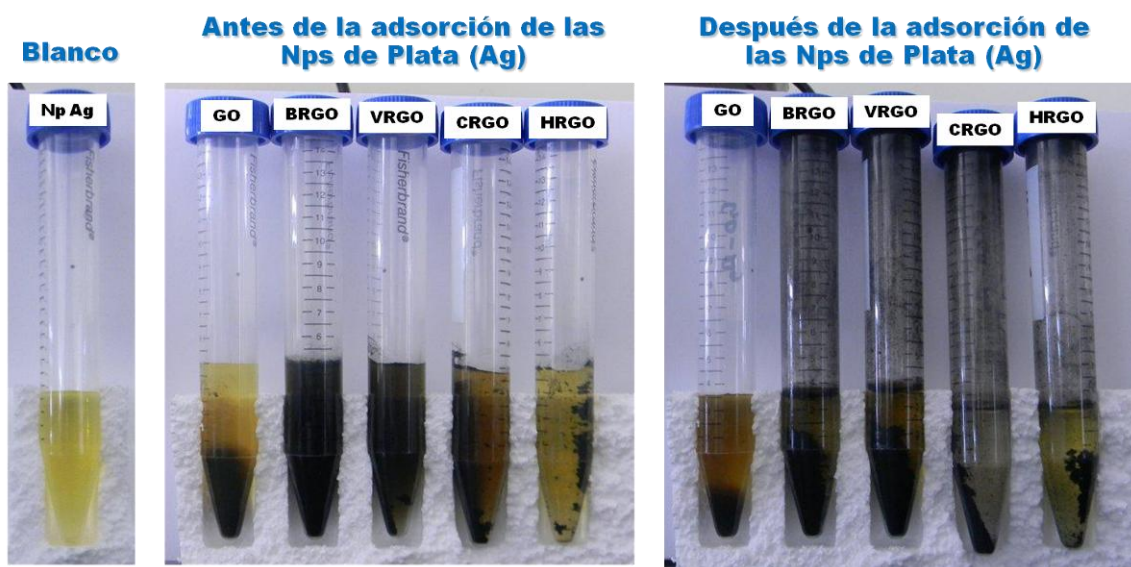


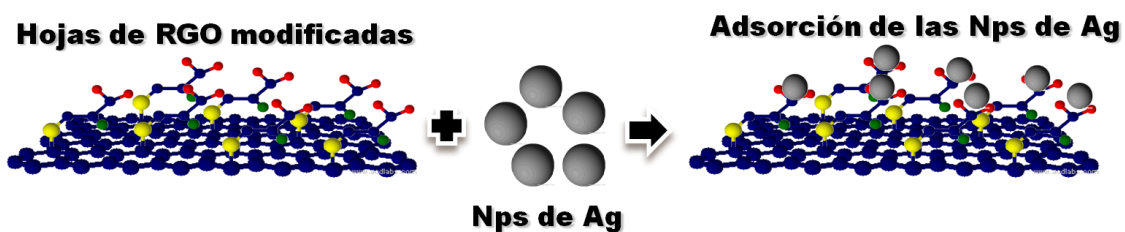
Figura 56. Espectros UV-vis de la remoción de las nanopartículas de plata en medio acuoso del GO, BRGO, VRGO, CRGO y HRGO.

**Fotografías de los viales antes y después de la remoción de las nanopartículas de plata.**



**Figura 57.** Fotografías de la remoción de las nanopartículas de plata en medio acuoso para todas las muestras. Nanopartículas de plata (izquierda), Antes de la remoción de las nanopartículas de plata (centro), después de la remoción de las nanopartículas de plata (derecha).

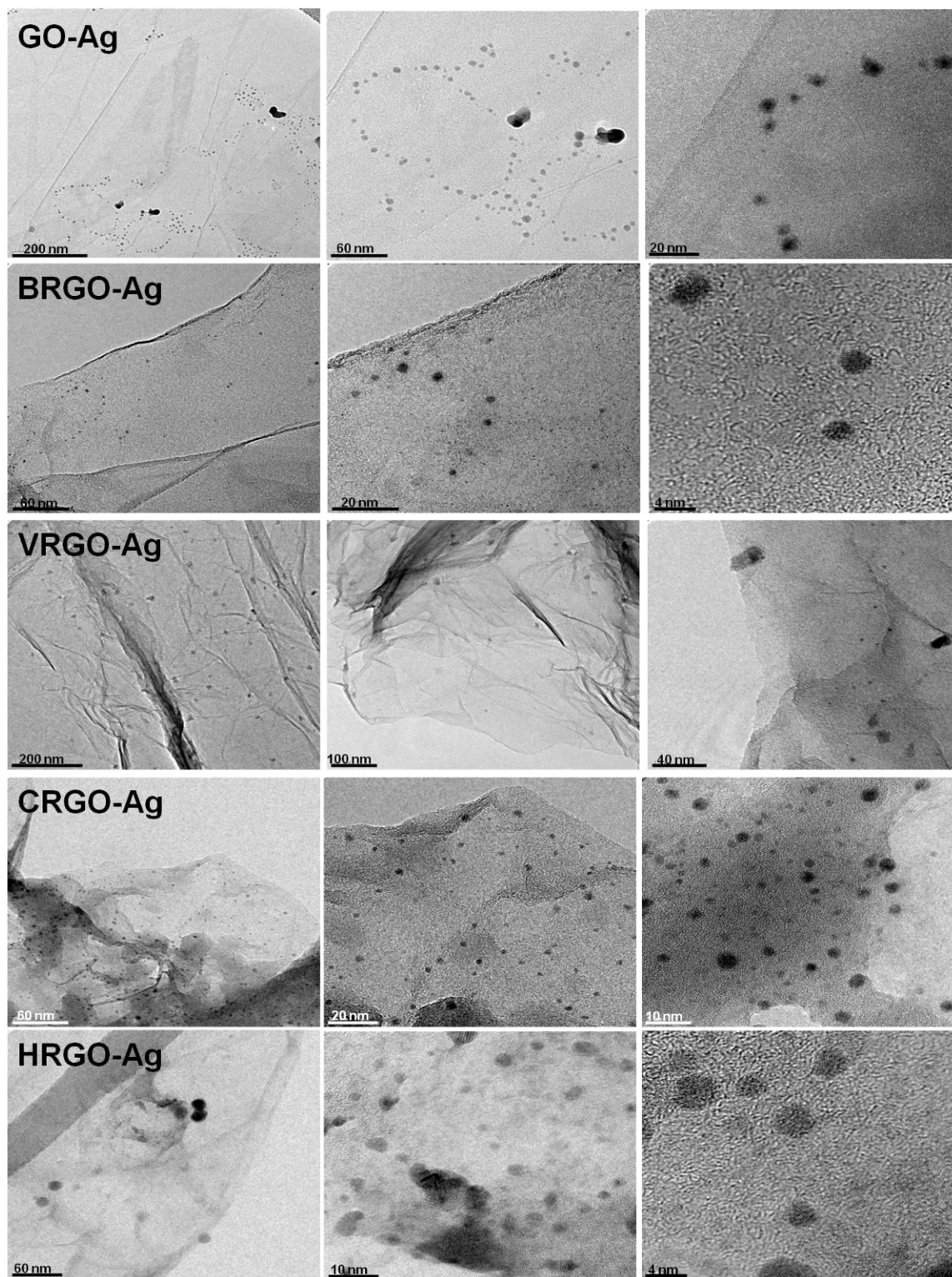
**Esquema de la remoción de las nanopartículas de plata sobre las hojas de RGO modificadas con cisteína.**



**Figura 58.** Esquema de la remoción de las nanopartículas de plata.



**Micrografías del TEM de las hojas de RGO con las nanopartículas de plata.**



**Figura 59.** Micrografías de TEM de la remoción de nanopartículas de placa con GO, BRGO, VRGO, CRGO y HRGO.

# REFERENCIAS

---

- [1] Richard Feynman, **There's Plenty of Room at the Bottom**, *Engineering and Science*, 23, (5), 1-13, (1960).
- [2] G. Cao, **Nanostructures and nanomaterials. Synthesis, properties and applications**, *Imperial College Press*, London, 448p, (2004).
- [3] C.B. Cao, F.L. Huang, C.T. Cao, J. Li, H. Zhu, **Synthesis of Carbon Nitride Nanotubes via Catalytic-Assembly Solvothermal Route**, *Chemistry of Materials*, 16, 5213-5215, (2004).
- [4] C. Buzea, I. Pacheco, and K. Robbie, **Nanomaterials and Nanoparticles: Sources and Toxicity**, *Biointerphases* 2, 17-172, (2007).
- [5] E. De la Rosa, S. Sepulveda-Guzman, B. Reeja-Jayan, A. Torres, P. Salas, N. Elizondo, and M.J. Yacaman. **Controlling the Growth and Luminescence Properties of Well-Faceted ZnO Nanorods**, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111, 8489-8495, (2007).
- [6] Y. Chen, Z. Liu, S. Ringer, Z. Tong, X. Cui, and Y. Chen, **Selective Oxidation Synthesis of MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel Nanowire from Commercial Stainless Steel Foil**, *Crystal Growth Design*, 7(11), 2279-2281, (2007).
- [7] V.V. Pokropivny and V.V. Skorokhod, **Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science**, *Materials Science and Engineering C*, 27 990–993, (2007).
- [8] V.V. Pinto, M.J. Ferreira, R. Silva, H.A. Santos, F. Silva, C.M. Pereira, **Long time effect on the stability of silver nanoparticles in aqueous medium: Effect of the synthesis and storage conditions**, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 364, 19–25, (2010).
- [9] Hai-Sheng Wang, Guo-Dong Fu, Xin-Song Li, **Functional Polymeric Nanofibers from Electrospinning**, *Recent Patents on Nanotechnology* 3, 21-31, (2009).
- [10] D. Cossement, F. Plumier, J. Delhalle, L. Hevesi, Z. Mekhalif, **Electrochemical deposition of polypyrrole films on organosilano-modified ITO substrates**, *Synthetic Metals*, 138, 529–536, (2003).
- [11] N. Kim, K. Kim, **Nanoporous silica thin films with cubic ordering synthesized by chemical bath deposition**, *Nanotechnology*, 17, 3054-3057, (2006).
- [12] Y.S. Jung, W. Jung, H.L. Tuller, and C.A. Ross, **Nanowire Conductive Polymer Gas Sensor Patterned Using Self-Assembled Block Copolymer Lithography**, *Nano Letters*, 8(11), 3776-3780, (2008).
- [13] D. Ferrer, D.A. Blom, L.F. Allard, S. Mejía, E. Pérez-Tijerina and M. José-Yacamán, **Atomic structure of three-layer Au/Pd nanoparticles revealed by aberration-corrected scanning transmission electron microscopy**, *Journal of Materials Chemistry*, 18, 2442–2446, (2008).



- 
- [14] F. A. Carey, **“Química Orgánica” (6ª Edición)**, McGraw Hill, España, 1422p. (2006).
- [15] E.H.L. Falcao, and F. Wudl, **Carbon Allotropes: beyond graphite and diamond**, *Journal Chemical Technology Biotechnology*, 82, 523–531, (2007).
- [16] M. Gabrysch, **“Electronic Properties of Diamond”**, Uppsala University, Suecia, 58p. (2008).
- [17] H.O. Pierson, **Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes**, Noyes Publications, Estados Unidos, 399p. (1993).
- [18] A. El Goresy and G. Donnay, **A new Allotropic Form of Carbon from the Ries Crater**, *Science*, 161, 363-364, (1968).
- [19] P.P.K. Smith and P.R. Buseck, **Carbyne Fors of Carbon: Evidence for Their Existence**, *Science*, 229, 486-487, (1985).
- [20] L. Ravagnan, F. Siviero, C. Lenardi, P. Piseri, E. Barborini, P. Milani, C.S. Casari, A. Li Bassi, C.E. Bottani, **Cluster-Beam Deposition and in situ Characterization of Carbyne-Rich Carbon Films**, *Physical Review Letters*, 89(28), 285506-1 - 285506-4, (2002).
- [21] D.E.H. Jones, *New Scientist*, 35, 245p, (1966).
- [22] E. Osawa, *Kagaku*, 25, 854-863, (1970).
- [23] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O’Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, **C60: Buckminsterfullerene**, *Nature*, 318, 162-163, (1985).
- [24] H.W. Kroto, **Symmetry, space, stars and C60**, *Novel lecture*, 44-79, (1996).
- [25] R. Partha and J.L. Conyers, **Biomedical applications of functionalized fullerene-based nanomaterials**, *International Journal of Nanomedicine*, 4, 261-275, (2009).
- [26] R. Bacon, **Growth, Structure and Properties of Graphite Whiskers**, *Journal of Applied Physics*. 31, 283-290, (1960).
- [27] A. Oberlin, M. Endo, T. Koyama, **High resolution electron microscope observations of graphitized carbon fibers**, *Carbon*. 14, 133-135, (1976).
- [28] S. Iijima, **Helical microtubules of graphitic carbon**, *Nature*, 354, 56-58, (1991).
- [29] A.K. Geim, and K.S. Novoselov, **for groundbreaking experiments regarding the two-dimensional material graphene**, *The Royal Swedish Academy of Sciences*, 1-10, (2010).
- [30] S. Iijima and T. Ichihashi, **Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter**, *Nature*, 363, 603-605, (1993).
- [31] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, **Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls**, *Nature*, 363, 605-607, (1993).
- [32] R.E. Peierls, **Quelques propriétés typiques des corps solides**, *Annales Institut Henri Poincaré*, 5, 177-222, (1935).
- [33] L.D. Landau, **Zur Theorie der Phasenumwandlungen II**, *Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion*, 11, 26-35, (1937).
-

- 
- [34] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, **Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films**, *Science*, 306, 666-669, (2004).
- [35] A.K. Geim, and K.S. Novoselov, **The rise of graphene**, *Nature Materials*, 6, 183-191, (2007).
- [36] J. L. Delgado, M. A. Herranz, N. Martín, **The nano-forms of carbon**, *Journal of Materials Chemistry*, 18, 1417-1426, (2008).
- [37] J.L. Delgado, M.A. Herranz and N. Martín, **Nanoestructuras de Carbono: un nuevo desafío científico**, *Anales de la RSEQ de Química*, 103(4), 5-13, (2007).
- [38] C. Rodríguez-González, O.V. Kharissova, **Propiedades y aplicaciones del grafeno**, *Ingenierías*, 11, 17-23, (2008).
- [39] Z.H. Ni, H.M. Wang, J. Kasim, H.M. Fan, T. Yu, Y.H. Wu, Y.P. Feng and Z.X. Shen, **Graphene Thickness Determination Using Reflection and Contrast Spectroscopy**, *Nano Letters*, 7 (9), 2758-2763, (2007).
- [40] A.H. Castro-Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov and A.K. Geim, **The electronic properties of graphene**, *Reviews Modern Physics*, 81, 109-162 (2009).
- [41] S.V. Morozov, K.S. Novoselov, M.I. Katsnelson, F. Schedin, D.C. Elias, J.A. Jaszczak and A.K Geim, **Giant Intrinsic Mobilities in Graphene and Its Bilayer**, *Physical Review Letters*, 100, 016602-1 – 016602-4, (2008).
- [42] Y.M. Lin, C. Dimitrakopoulos, K.A. Jenkins, D.B. Farmer, H.Y. Chiu, A. Grill and P. Avouris, **100 GHz Transistors from Wafer Scale Epitaxial Graphene**, *Science*, 327, 662-669, (2010).
- [43] C. Stampfer, E. Schurtenberger, F. Molitor, J. Guttinger, T. Ihn, and K. Ensslin, **Tunable Graphene Single Electron Transistor**, *Nano Letters*, 8 (8), 2378-2383, (2008).
- [44] M.Y. Han, B. Ozyilmaz, Y. Zhang and P. Kim, **Energy Band-Gap Engineering of Graphene Nanoribbons**, *Physical Review Letters*, 98, 206805-1 – 206805-4, (2007).
- [45] F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson and K. S. Novoselov, **Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene**, *Nature Materials*, 6, 652-655, (2007).
- [46] Z. Yanqin, F. Youjun, W. Shanshan, T. Yiliang, S. Xingcan and S. Zujin, **Facile Fabrication of a Graphene-based Electrochemical Biosensor for Glucose Detection**, *Chinese Journal of Chemistry*, 30, 1163-1167, (2012).
- [47] A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao and C.N. Lau, **Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene**, *Nano Letters*, 8 (3), 902-907 (2008).
- [48] R.R. Nair, P. Blake, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov, T.J. Booth, T. Stauber, N. M.R. Peres, A.K. Geim, **Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene**, *Science*, 320, 1308, (2008).
-

- 
- [49] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H.R. Kim, Y.I. Song, Y.J. Kim, K.S. Kim, B. Ozyilmaz, J.H. Ahn, B.H. Hong and S. Iijima, **Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes**, *Nature Nanotechnology*, 5, 574-578, (2010).
- [50] P. Blake, P.D. Brimicombe, R.R. Nair, T.J. Booth, D. Jiang, F. Schedin, L.A. Ponomarenko, S.V. Morozov, H.F. Gleeson, E.W. Hill, A.K. Geim, and K.S. Novoselov, **Graphene-Based Liquid Crystal device**, *Nano Letters*, 8 (6), 1704-1708, (2008).
- [51] X. Wang, L. Zhi, and K. Mullen, **Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells**, *Nano Letters*, 8 (1), 323-327, (2008).
- [52] P. Matyba, H. Yamaguchi, G. Eda, M. Chhowalla, L. Edman, and N.D. Robinson, **Graphene and Mobile Ions: The Key to All-Plastic, Solution-Processed Light-Emitting Devices**, *ACS Nano*, 4, 637- 642, (2010).
- [53] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar and J. Hone, **Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene**, *Science*, 321, 385-388, (2008).
- [54] T. Kuila, S. Bhadrab, D. Yao, N.H. Kim, S. Bose, J.H. Lee, **Recent advances in graphene based polymer composites**, *Progress in Polymer Science*, 35 (11), 1350–1375, (2010).
- [55] C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A.Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A.N. Marchenkov, E.H. Conrad, P.N. First, W.A. de Heer, **Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics**, *Journal of Physical Chemistry B*, 108, 19912–19916, (2004).
- [56] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J. H. Ahn, P. Kim, Y. Choi and B. H. Hong, **Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes**, *Nature Letters*, 457, 706-710, (2009).
- [57] A. Guermoune, T. Chari, F. Popescu, S. S. Sabri, J. Guillemette, H. S. Skulason, T. Szkopek and M. Siaj, **Chemical vapor deposition synthesis of graphene on copper with methanol, ethanol and propanol precursors**, *Carbon*, 49, 4204–4210, (2011).
- [58] Y. C. Lin, C. Jin, J. C. Lee, S. F. Jen, K. Suenaga, and P. W. Chiu, **Clean Transfer of Graphene for Isolation and Suspension**, *ACS Nano*, 5(3), 2362-2368, (2011).
- [59] R. Lu, Q. Li, A. R. Botello-Mendez, T. Hayashi, B. Wang, A. Berkdemir, Q. Hao, A. L. Elias, R. Cruz-Silva, H. R. Gutierrez1, Y. A. Kim, H. Muramatsu, J. Zhu, M. Endo, H. Terrones, J. C. Charlier, M. Pan and M. Terrones, **Nitrogen-doped graphene: beyond single substitution and enhanced molecular sensing**, *Scientific Reports*, 2, 586-594, (2012).
- [60] W. Choi, I. Lahiri, R. Seelaboyina and Y. S. Kang, **Synthesis of graphene and its applications: A Review**, *Critical Reviews in Solid State And Materials Science*, 35, 52-71, (2010).
- [61] A. K. Geim, **Graphene: Status and Prospects**, *Science*, 324, 1531-1534, (2009).
-

- 
- [62] A.B. Bourlinos, V. Georgakilas, R. Zboril, T.A. Steriotis, and A.K. Stubos, **Liquid-Phase Exfoliation of Graphite Towards Solubilized Graphenes**, *small*, 5(16), 1841–1845, (2009).
- [63] S. De, P. J. King, M. Lotya, A. O'Neill, E. M. Doherty, Y. Hernandez, G. S. Duesberg, and J. N. Coleman, **Flexible, Transparent, Conducting Films of Randomly Stacked Graphene from Surfactant-Stabilized, Oxide-Free Graphene Dispersions**, *small*, 6(3), 458–464, (2010).
- [64] C.J. Shih, A. Vijayaraghavan, R. Krishnan, R. Sharma, J.H. Han, M.H. Ham, Z. Jin, S. Lin, G.L.C. Paulus, N.F. Reuel, Q.H. Wang, D. Blankschtein, M.S. Strano, **Bi- and trilayer graphene solutions**, *Nature Nanotechnology*, 6, 439–445, (2011).
- [65] B. Shen, D. Lu, W. Zhai and W. Zheng, **Synthesis of graphene by low-temperature exfoliation and reduction of graphite oxide under ambient atmosphere**, *Journal Materials Chemistry C*, 1, 50–53, (2013).
- [66] C. Schafhaeutl, **On the combinations of carbon with silicon and iron, and other metals, forming the different species of cast iron, steel, and malleable iron**, *Philosophical Magazine Series 3*, 16 (104), 570–590, (1840).
- [67] B.C. Brodie, **On the Atomic Weight of Graphite**, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 149, 249–259, (1859).
- [68] W.S. Hummers and R.E. Offeman, **Preparation of Graphitic Oxide**, *Journal of American Chemical Society*, 8(6), 1339, (1958).
- [69] J. Zhao, S. Pei, W. Ren, L. Gao, H.M. Cheng, **Efficient Preparation of Large-Area Graphene Oxide Sheets for Transparent Conductive Films**, *ACS Nano*, 4(9), 5245–5252, (2010).
- [70] J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martinez-Alonso, and J. M. D. Tascon, **Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents**, *Langmuir*, 24, 10560–10564, (2008).
- [71] D. Li, M.B. Muller, S. Gilje, R.B. Kaner and G.G. Wallace, **Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets**, *Nature Nanotechnology*, 3, 101–105, (2008).
- [72] H. He, J. Klinowski, M. Forster, A. Lerf, **A new structural model for graphite oxide**, *Chemical Physics Letters*, 287, 53–56, (1998).
- [73] C. Gomez-Navarro, R. T. Weitz, A. M. Bittner, M. Scolari, A. Mews, M. Burghard and K. Kern, **Electronic Transport Properties of Individual Chemically Reduced Graphene Oxide Sheets**, *Nano Letters*, 7 (11), 3499–3503, (2007).
- [74] L. Zhang, J. Liang, Y. Huang, Y. Ma, Y. Wang and Y. Chen, **Size-controlled synthesis of graphene oxide sheets on a large scale using chemical exfoliation**, *Carbon*, 47, 3365–3380, (2009).
- [75] Z.S. Wu, W. Ren, L. Gao, J. Zhao, Z. Chen, B. Liu, D. Tang, B. Yu, C. Jiang, H.M. Cheng, **Synthesis of graphene sheets with high electrical conductivity and good thermal stability by hydrogen arc discharge exfoliation**, *ACS Nano*, 3(2), 411–417, (2009).
-

- 
- [76] M.J. McAllister, J.L. Li, D.H. Adamson, H.C. Schniepp, A.A. Abdala, J. Liu, M. Herrera-Alonso, D.L. Milius, R. Car, R.K. Prud'homme, I.A. Aksay, **Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite**, *Chemistry Materials*, 19(18), 4396–404, (2007).
- [77] K.N. Kudin, B. Ozbas, H.C. Schniepp, R.K. Prud'homme, I.A. Aksay, R. Car, **Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets**, *Nano Letters*, 8(1), 36–41, (2008).
- [78] X. Wang, L. Zhi, K. Mullen, **Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells**, *Nano Letters*, 8(1), 323–327, (2008).
- [79] S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, **Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide**, *Carbon*, 45(7), 1558–1565, (2007).
- [80] S. Park, J. An, J.R. Potts, A. Velamakanni, S. Murali, R.S. Ruoff, **Hydrazine-reduction of graphite- and graphene oxide**, *Carbon*, 49, 3019–3023, (2011).
- [81] S. Stankovich, D.A. Dikin, G.H.B. Dommett, K.M. Kohlhaas, E.J. Zimney, E.A. Stach, R.D. Piner, S.T. Nguyen and R.S. Ruoff, **Graphene-based composite materials**, *Nature*, 442, 282–286, (2006).
- [82] H.J. Shin, K.K. Kim, A. Benayad, S.M. Yoon, H.K. Park, I.S. Jung, M.H. Jin, H.K. Jeong, J.M. Kim, J.Y. Choi, Y.H. Lee, **Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance**, *Advanced Functional Materials*, 19(12), 1987–1992, (2009).
- [83] M. Periasamy, M. Thirumalaikumar, **Methods of enhancement of reactivity and selectivity of sodium borohydride for applications in organic synthesis**, *Journal of Organometallic Chemistry*, 609(1–2), 137–151, (2000).
- [84] M.J. Fernandez-Merino, L. Guardia, J.I. Paredes, S. Villar-Rodil, P. Solis-Fernandez, A. Martinez-Alonso, J.M.D. Tascón, **Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions**, *Journal of Physical Chemistry C*, 114(14), 6426–6432, (2010).
- [85] K. Moon, J. Lee, R.S. Ruoff, H. Lee, **Reduced graphene oxide by chemical graphitization**, *Nature Communications*, 1(1), 73–78, (2010).
- [86] G. Wang, J. Yang, J. Park, X. Gou, B. Wang, H. Liu, J. Yao, **Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets**, *Journal of Physical Chemistry C*, 112(22), 8192–8195, (2008).
- [87] X. Fan, W. Peng, Y. Li, X. Li, S. Wang, G. Zhang, F. Zhang, **Deoxygenation of exfoliated graphite oxide under alkaline conditions: a green route to graphene preparation**, *Advanced Materials*, 20(23), 4490–4493, (2008).
- [88] X. Zhou, J. Zhang, H. Wu, H. Yang, J. Zhang, S. Guo, **Reducing graphene oxide via hydroxylamine: a simple and efficient route to graphene**, *Journal of Physical Chemistry C*, 115(24), 11957–11961, (2011).
-

- 
- [89] Z. Lei, L. Lu, X.S. Zhao, **The electrocapacitive properties of graphene oxide reduced by urea**, *Energy Environmental Science*, 5, 6391-6399, (2012).
- [90] G.K. Ramesha, S. Sampath, **Electrochemical reduction of oriented graphene oxide films: an in situ raman spectroelectrochemical study**, *Journal of Physical Chemistry C*, 113(19), 7985–7989, (2009).
- [91] S. Dubin, S. Gilje, K. Wang, V.C. Tung, K. Cha, A.S. Hall, J. Farrar, R. Varshneya, Y. Yang, R.B. Kaner, **A one-step, solvothermal reduction method for producing reduced graphene oxide dispersions in organic solvents**, *ACS Nano*, 4(7), 3845–3852, (2010).
- [92] Y. Zhu, S. Murali, M.D. Stoller, A. Velamakanni, R.D. Piner, R.S. Ruoff, **Microwave assisted exfoliation and reduction of graphite oxide for ultracapacitors**, *Carbon*, 48(7), 2118–2122, (2010).
- [93] L.J. Cote, R. Cruz-Silva, J. Huang, **Flash reduction and patterning of graphite oxide and its polymer composite**, *Journal of the American Chemical Society*, 131(31), 11027–11032, (2009).
- [94] S. Pei, J. Zhao, J. Du, W. Ren, H.M. Cheng, **Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids**, *Carbon*, 48(15), 4466–4474, (2010).
- [95] Y. Zhou, Q. Bao, L.A.L. Tang, Y. Zhong, K.P. Loh, **Hydrothermal dehydration for the “green” reduction of exfoliated graphene oxide to graphene and demonstration of tunable optical limiting properties**, *Chemistry of Materials*, 21(13), 2950–2956, (2009).
- [96] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H.R. Kim, Y. Song, Y.J. Kim, K.S. Kim, B. Ozyilmaz, J.H. Ahn, B.H. Hong, S. Lijima, **Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes**, *Nature Nanotechnology*, 5(8), 574–578, (2010).
- [97] P.P. Edwards, A. Porch, M.O. Jones, D.V. Morgan, R.M. Perks, **Basic materials physics of transparent conducting oxides**, *Dalton Transactions*, 19, 2995–3002, (2004).
- [98] V. Lopez, R.S. Sundaram, C. Gomez-Navarro, D. Olea, M. Burghard, J. Gomez-Herrero, F. Zamora, K. Kern, **Chemical vapor deposition repair of graphene oxide: a route to highly-conductive graphene monolayers**, *Advanced Materials*, 21(46), 4683–4686, (2009).
- [99] Q. Su, S. Pang, V. Alijani, C. Li, X. Feng, K. Mullen, **Composites of graphene with large aromatic molecules**, *Advanced Materials*, 21(31), 3191–3195, (2009).
- [100] J. Zhao, S. Pei, W. Ren, L. Gao, H.M. Cheng, **Efficient preparation of large-area graphene oxide sheets for transparent conductive films**, *ACS Nano*, 4(9), 5245–5252, (2010).
-



- 
- [101] T. Szabó, O. Berkesi, P. Forgo, K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis, I. Dekany, **Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides**, *Chemistry of Materials*, 18(11), 2740–2749, (2006).
- [102] H.K. Jeong, Y.P. Lee, R.J.W.E. Lahaye, M.H. Park, K.H. An, I.J. Kim, C.W. Yang, C.Y. Park, R.S. Ruoff, Y.H. Lee, **Evidence of graphitic ab stacking order of graphite oxides**, *Journal of the American Chemical Society*, 130(4), 1362–1366, (2008).
- [103] C. Mattevi, G. Eda, S. Agnoli, S. Miller, K.A. Mkhoyan, O. Celik, D. Mastrogiovanni, G. Granozzi, E. Garfunkel, M. Chhowalla, **Evolution of electrical, chemical, and structural properties of transparent and conducting chemically derived graphene thin films**, *Advanced Functional Materials*, 19(16), 2577–2583, (2009).
- [104] W. Gao, L.B. Alemany, L. Ci, P.M. Ajayan. **New insights into the structure and reduction of graphite oxide**, *Nature Chemistry*, 1(5), 403–408, (2009).
- [105] J. Robertson, E.P. O'Reilly, **Electronic and atomic structure of amorphous carbon**, *Physical Review B*, 35(6), 2946–2957, (1987).
- [106] P.G. Ren, D.X. Yan, X. Ji, T. Chen, Z.M. Li, **Temperature dependence of graphene oxide reduced by hydrazine hydrate**, *Nanotechnology*, 22, 055705(1–8), (2011).
- [107] C.A. Hunter, K.R. Lawson, J. Perkins, C.J. Urch, **Aromatic interactions**, *Journal of the Chemical Society Perkin Transactions*, 2, 651–669, (2001).
- [108] M.L. Waters, **Aromatic interactions in model systems**, *Current Opinion in Chemical Biology*, 6(6), 736–741, (2002).
- [109] E.A. Meyer, R.K. Castellano, F. Diederich, **Interactions with Aromatic Rings in Chemical and Biological Recognition**, *Angewandte Chemie International Edition*, 42, 1210–1250, (2003).
- [110] C.A. Hunter, J.K.M. Sanders, **The nature  $\pi$ - $\pi$  interaction**, *Journal of the American Chemical Society*, 112, 5525–5534, (1990).
- [111] S. Stankovich, R.D. Piner, X.Q. Chen, N.Q. Wu, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, **Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate)**, *Journal of Materials Chemistry*, 16, 155–158, (2006).
- [112] S. Stankovich, R.D. Piner, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, **Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets**, *Carbon*, 44, 3342–3347, (2006).
- [113] Y.Y. Liang, D.Q. Wu, X.L. Feng, K. Mullen, **Dispersion of Graphene Sheets in Organic Solvent Supported by Ionic Interactions**, *Advanced Materials*, 21, 1679–1683, (2009).
-

- 
- [114] H.F. Yang, C.S. Shan, F.H. Li, D.X. Han, Q.X. Zhang, L. Niu, **Covalent functionalization of polydisperse chemically-converted graphene sheets with amine-terminated ionic liquid**, *Chemical Communications*, 3880–3882, (2009).
- [115] J. Shen, Y. Hu, C. Li, C. Qin, M. Ye, **Synthesis of Amphiphilic Graphene Nanoplatelets**, *Small*, 5, 82–85, (2009).
- [116] S. Park, J. An, R.D. Piner, I. Jung, D. Yang, A. Velamakanni, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, **Aqueous Suspension and Characterization of Chemically Modified Graphene Sheets**, *Chemistry of Materials*, 20, 6592–6594, (2008).
- [117] B. Derjauin, L. Landau, **Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solution of electrolytes**, *Acta Physicochim URSS*, 14, 633–662, (1941).
- [118] E.J.W. Verwey, J.Th.G. Overbeek, **Theory of the stability of lyophobic colloids**, *Amsterdam, Elsevier*, 205p (1948).
- [119] G.L. Hornyak, J. Dutta, H.F. Tibbals, A. Rao, **Introduction Nanocience**, *CRC press*, Florida, (2008).
- [120] A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, **Reduced Transition Metal Colloids: A novel Family of Reusable Catalysts**, *Chemical Reviews*, 102(10), 3757, (2002).
- [121] J.L. Salager, R. Anton, **Surfactantes**, *Cuaderno FIRP 300*, Universidad de Los Andes, Venezuela (1990).
- [122] M. Trotta, M.R. Gasco, S. Morel, **Release of drugs from oil-water, microemulsions**. *Journal of Controlled Release*, 10, 237–243, (1989).
- [123] J.L.J Barrat, **Theory of Polyelectrolytes Solutions**, *Advances in Chemical Physics*, 94, 66, (1996).
- [124] T.S. Rushing, R.D. Hester, **Semi-empirical model for polyelectrolyte intrinsic viscosity as a function of solution ionic strength and polymer molecular weight**, *Polymer*, 45, 6587–6594, (2004).
- [125] G. Schneider, G. Decher, **Functional Core/Shell Nanoparticles via Layer-by-Layer Assembly. Investigation of the Experimental Parameters for Controlling Particle Aggregation and for Enhancing Dispersion Stability**, *Langmuir*, 24, 1778–1789, (2008).
- [126] K. Hales, D.J. Pochan, **Using polyelectrolyte block copolymers to tune nanostructure assembly**, *Current Opinion in Colloid Interface Science*, 11, 330–336, (2006).
- [127] C.W. Lin, Y.F. Huang, A.M. Kannan, **Cross-linked poly(vinyl alcohol) and poly(styrene sulfonic acid-co-maleic anhydride)-based semi interpenetrating network as proton-conducting membranes for direct methanol fuel cells**, *Journal of Power Sources*, 171, 340–347, (2007).
- [128] H.Y. Deng, YY. Xu, B.K. Zhu, X.Z. Wei, F. Liu, Z.Y. Cui, **Polyelectrolyte membranes prepared by dynamic self-assembly of poly (4-styrenesulfonic acid-**
-



- 
- co-maleic acid*) sodium salt (PSSMA) for nanofiltration (I), *Journal of Membrane Science*, 323, 125–133, (2008).
- [129] G. Wang, X. Shen, B. Wang, J. Yao, J. Park, **Synthesis and characterisation of hydrophilic and organophilic graphene nanosheets**, *Carbon*, 47, 1359–1364, (2009).
- [130] T. Kuilla, S. Bhadra, D. Yao, N.H. Kim, S. Bose, J.H. Lee, **Recent advances in graphene based polymer composites**, *Progress in Polymer Science*, 35, 1350–1375, (2010).
- [131] Y. Xu, Y. Wang, L. Jiajie, Y. Huang, Y. Ma, X. Wan, Y. Chen, **A hybrid material of graphene and poly(3,4-ethyldioxythiophene) with high conductivity, flexibility, and transparency**, *Nano Research*, 2, 343–348, (2009).
- [132] V.H. Pham, T.T. Dang, S.H. Hur, E.J. Kim, J.S. Chung, **Highly Conductive Poly(methyl methacrylate) (PMMA)-Reduced Graphene Oxide Composite Prepared by Self-Assembly of PMMA Latex and Graphene Oxide through Electrostatic Interaction**, *Applied Materials Interfaces*, 4, 2630–2636, (2012).
- [133] M. Achaby, F.E. Arrakhiz, S. Vaudreuil, A.K. Qaiss, M. Bousmina, O. Fassi-Fehri, **Mechanical, Thermal, and Rheological Properties of Graphene-Based Polypropylene Nanocomposites Prepared by Melt Mixing**, *Polymer Composites*, 33(5), 733–744, (2012).
- [134] A.U. Chaudhry, V. Mittal, **High-Density Polyethylene Nanocomposites Using Masterbatches of Chlorinated Polyethylene/Graphene Oxide**, *Polymer Engineering & Science*, 53(1), 78–88, (2013).
- [135] V. H.Pham, T.V. Cuong, T.T. Dang, S.H. Hur, B.S. Kong, E.J. Kim, E.W. Shin, J.S. Chung, **Superior conductive polystyrene–chemically converted graphene Nanocomposite**, *Journal Materials Chemistry*, 21, 11312–11316, (2011).
- [136] S. Das, A.S. Wajid, J.L. Shelburne, Y.C. Liao, M.J. Green, **Localized in-situ polymerization on graphene surfaces for stabilized graphene dispersions**, *Applied Materials Interfaces*, 3(6), 1844–1851, (2011).
- [137] S. Sahoo, G. Karthikeyan, G. C. Nayak, C.K. Das, **Modified Graphene/Polyaniline Nanocomposites for Supercapacitor Application**, *Macromolecular Research*, 20(4), 415–421, (2012).
- [138] Y. Han, Y. Lu, **Easy fabrication and excellent electrical conductivity of graphite oxide/poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanocomposites**, *Synthetic Metals*, 158, 744–748, (2008).
- [139] N. Li, J.Z. Xu, H. Yao, J.J. Zhu, H.Y. Chen, **The direct electron transfer of myoglobin based on the electron tunneling in proteins**, *Journal of Physical Chemistry B*, 110(23), 11561–11565, (2006).
- [140] A.K. Bajpai, R. Saini, **Preparation and characterization of biocompatible spongy cryogels of poly(vinyl alcohol)–gelatin and study of water sorption behaviour**, *Polymer International*, 54, 1233–1242, (2005).
-

- 
- [141] T. Takahashi, K. Tsunoda, H. Yajima, T. Ishii, **Dispersion and Purification of Single-Wall Carbon Nanotubes Using Carboxymethylcellulose**, *Journal of Applied Physics*, 43, 3636–3639, (2004).
- [142] W. Zheng, Y.F. Zheng, **Gelatin-functionalized carbon nanotubes for the bioelectrochemistry of hemoglobin**, *Electrochemistry Communications*, 9, 1619–1623, (2007).
- [143] J.J. Zhang, M.M. Gu, T.T. Zheng, J.J. Zhu, **Synthesis of Gelatin-Stabilized Gold Nanoparticles and Assembly of Carboxylic Single-Walled Carbon Nanotubes/Au Composites for Cytosensing and Drug Uptake**, *Analytical Chemistry*, 81(16), 6641–6648, (2009).
- [144] H.S. Kas, **Chitosan: Properties, preparation and application to microparticulate systems**, *Journal of Microencapsulation*, 14, 689–711, (1997).
- [145] O. Skaugrud, **Chitosan–New biopolymer for cosmetics and drugs**, *Drug Cosmetic Industry*, 148, 24–29, (1991).
- [146] M. Fang, J. Long, W. Zhao, L. Wang, G. Chen, **pH-Responsive Chitosan-Mediated Graphene Dispersions**, *Langmuir*, 26(22), 16771–16774, (2010).
- [147] Z. Wu, W. Feng, Y. Feng, Q. Liu, X. Xu, T. Sekino, A. Fujii, M. Ozaki, **Preparation and characterization of chitosan-grafted multiwalled carbon nanotubes and their electrochemical properties**, *Carbon*, 45, 1212–1218, (2007).
- [148] J. Venkatesan, S. Kim, **Chitosan composites for bone tissue engineering—An overview**, *Marine Drugs*, 8, 2252–2266, (2010).
- [149] H.G. Karian, **Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites**, Ed.; CRC Press: New York, USA, 576p, (2003).
- [150] D. Bikiaris, **Microstructure and Properties of Polypropylene/Carbon Nanotube Nanocomposites**, *Materials*, 3, 2884–2946, (2010).
- [151] S. Gilje, S. Han, M. Wang, K.L. Wang, R.B. Kaner, **A Chemical Route to Graphene for Device Applications**, *Nano Letters*, 7(11), 3394–3398, (2007).
- [152] F.T. Thema, M.J. Moloto, E.D. Dikio, N.N. Nyangiwe, L. Kotsedi, M. Maaza, and M. Khenfouch, **Synthesis and characterization of graphene thin films by chemical reduction of exfoliated and intercalated graphite oxide**, *Journal of Chemistry*, 2013, 1–6, (2012).
- [153] W. Chen, L. Yan, P.R. Bangal, **Preparation of graphene by the rapid and mild thermal reduction of graphene oxide induced by microwaves**, *Carbon*, 48, 1146–1152, (2010).
- [154] C.K. Chua, A. Ambrosi, M. Pumera, **Graphene oxide reduction by standard industrial reducing agent: thiourea dioxide**, *Journal of Materials Chemistry*, 22, 11054–11061, (2012).
- [155] E. Moreau, F.J. Ferrer, D. Vignaud, S. Godey, X. Wallart, **Graphene growth by molecular beam epitaxy using a solid carbon source**, *Physical Status Solidi A*, 207(2), 300–303, (2010).
-

- 
- [156] K. Haubner, J. Morawski, P. Olk, L.M. Eng, C. Ziegler, B. Adolphi, E. Jaehne, **The route to functional graphene oxide**, *Chemical physics and physical chemistry*, 11(10), 2131-2139, (2010).
- [157] X. Dong, C.Y. Su, W. Zhang, J. Zhao, Q. Ling, W. Huang, P. Chen, L.J. Li, **Ultra-large single-layer graphene obtained from solution chemical reduction and its electrical properties**, *Chemical physics and physical chemistry*, 12, 2164–2169, (2010).
- [158] V.H. Pham, H.D. Pham, T.T. Dang, S.H. Hur, E.J. Kim, B.S. Kong, S. Kima, J.S. Chung, **Chemical reduction of an aqueous suspension of graphene oxide by nascent hydrogen**, *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22, 10530-10536, (2012).
- [159] G. Sobon, J. Sotor, J. Jagiello, R. Kozinski, M. Zdrojek, M. Holdynski, P. Paletko, J. Boguslawski, L. Lipinska, K.M. Abramski, **Graphene Oxide vs. Reduced Graphene Oxide as saturable absorbers for Er-doped passively mode-locked fiber laser**, *Optics Express*, 20(17), 19463-19473, (2012).
- [160] J.I. Paredes, S. Villar-Rodil, P. Solís-Fernández, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, **Atomic Force and Scanning Tunneling Microscopy Imaging of Graphene Nanosheets Derived from Graphite Oxide**, *Langmuir*, 25(10), 5957–5968, (2009).
- [161] C. Hontoria-Lucas, M.L. Rojas-Cervantes, R.M. Martin-Aranda, F. Carrasco-Marin, J. de D. Lopez-Gonzalez and A.J. Lopez-Peinado, **TG-MS study of several graphite oxides in helium and hydrogen**, *Póster. 22nd Biennial Conference on Carbon. San Diego*, 16-21, (1995).
- [162] S. Eigler, C. Dotzer, A. Hirsch, M. Enzelberger and P. Muller, **Formation and Decomposition of CO<sub>2</sub> Intercalated Graphene Oxide**, *Chemistry of Materials*, 24, 1276–1282, (2012).
- [163] H. Chen, M.B. Muller, K.J. Gilmore, G.G. Wallace, D. Li, **Mechanically Strong, Electrically Conductive, and Biocompatible Graphene Paper**, *Advanced Materials*, 20, 3557–3561, (2008).
- [164] K.H. Liao, A. Mittal, S. Bose, C. Leighton, K.A Mkhoyan, C.W. Macosko, **Aqueous Only Route toward Graphene from Graphite Oxide**, *ACS Nano*, 5(2), 1253-1258, (2012).
- [165] J. Gao, F. Liu, Y. Liu, N. Ma, Z. Wang, X. Zhang, **Environment-Friendly Method To Produce Graphene That Employs**, *Chemistry of Materials*, 22, 2213–2218, (2010).
- [166] D. Chen, L. Li, L. Guo, **An environment-friendly preparation of reduced graphene oxide nanosheets via amino acid**, *Nanotechnology*, 22, 325601 (7pp), (2011).
-

- 
- [167] X. Gao, J. Jang, S. Nagase, **Hydrazine and Thermal Reduction of Graphene Oxide: Reaction Mechanisms, Product, Structures, and Reaction Design**, *Journal of Physical Chemistry C*, 114, 832–842, (2010).
- [168] S. Lee, S. Lim, E. Lim, K.K. Lee, **Synthesis of aqueous dispersion of graphenes via reduction of graphite oxide in the solution of conductive polymer**, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71, 483–486, (2010).
- [169] Y. Guo, P. Wu, **FTIR spectroscopic study of the acrylamide states in AOT reversed micelles**, *Journal of Molecular Structure*, 884, 31–37, (2008).
- [170] I.L. Lehr, S.B. Saidman, **Corrosion protection of iron by polypyrrole coatings electrosynthesised from a surfactant solution**, *Corrosion Science*, 49, 2210–2225, (2007).
- [171] M.C. Silva, F.H. Cristovan, R. Ruggiero, W.O. Cruz, A. Marletta, **Near-Infrared Emission of Nd-PSS Films**, *Brazilian Journal of Physics*, 36(2A), 499–500, (2006).
- [172] L.J. Cai<sup>1</sup>, M. Wang, Y. Hu<sup>1</sup>, D.J. Qian, M. Chen, **Synthesis and mechanistic study of stable water-soluble noble metal nanostructures**, *Nanotechnology*, 22, 285601 (10pp), (2011).
- [173] S. Stankovich, R.D. Piner, X. Chen, N. Wu, S.T. Nguyen and R.S. Ruoff, **Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate)**, *Journal of Materials Chemistry*, 16, 155–158, (2006).
- [174] K. Sun, J. Qiu, J. Liu, Y. Miao, **Preparation and characterization of gold nanoparticles using ascorbic acid as reducing agent in reverse micelles**, *Journal of Materials Science*, 44(3), 754–758, (2009).
- [175] A. Rani, K.A. Oh, H. Koo, H.J. Lee and M. Park, **Multilayer films of cationic graphene-polyelectrolytes and anionic graphene-polyelectrolytes fabricated using layer-by-layer self-assembly**, *Applied Surface Science*, 257, 4982–4989, (2011).
- [176] L. Shi, Q. Yu, Y. Mao, H. Huang, H. Huang, Z. Ye, X. Peng, **High catalytic performance of gold nanoparticle–gelatin mesoporous composite thin films**, *Journal of Materials Chemistry*, 22, 21117–21124, (2012).
- [177] J. An, Y. Gou, C. Yang, F. Hu, C. Wang, **Synthesis of a biocompatible gelatin functionalized graphene nanosheets and its application for drug delivery**, *Materials Science and Engineering C*, 33, 2827–2837, (2013).
- [178] J.M. Wasikiewicz, S.G. Yeates, **“Green” molecular weight degradation of chitosan using microwave irradiation**, *Polymer Degradation and Stability*, 98, 863–867, (2013).
- [179] D. Han, T. Han, C. Shan, A. Ivaska, L. Niu, **Simultaneous Determination of Ascorbic Acid, Dopamine and Uric Acid with Chitosan-Graphene Modified Electrode**, *Electroanalysis*, 22(17-18), 2001–2008, (2010).
-

- 
- [180] A.A. Abiona, A. G. Osinkolu, **Gamma-irradiation induced property modification of polypropylene**, *International Journal of Physical Sciences*, 5(7), 960-967, (2010).
- [181] Q. Shou, J. Cheng, L. Zhang, B.J. Nelson, X. Zhang, **Synthesis and characterization of a nanocomposite of goethite nanorods and reduced graphene oxide for electrochemical capacitors**, *Journal of Solid State Chemistry*, 185, 191–197, (2012).
- [182] P. Fernandes de Almeida, S.C. da Silva Lannes, F. Araújo Calarge, T.M. de Brito Farias, J.C. Curvelo Santana, **FTIR Characterization of Gelatin from Chicken Feet**, *Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 6, 1029-1032, (2012).
- [183] L. Kunping, Z. Jing-Jing, C. Fang-Fang, Z. Ting-Ting, W. Chunming, Z. Jun-Jie, **Green and facile synthesis of highly biocompatible graphene nanosheets and its application for cellular imaging and drug delivery**, *Journal of Materials Chemistry*, 21, 12034-12040, (2011).
- [184] L.L. Fernandes, C.X. Resende, D.S. Tavares, G.A. Soares, **Cytocompatibility of Chitosan and Collagen-Chitosan Scaffolds for Tissue Engineering**, *Polímeros*, 21(1), 1-6, (2011).
- [185] R. Morent, N. De Geyter, C. Leys, L. Gengembre, E. Payen, **Comparison between XPS- and FTIR-analysis of plasma-treated polypropylene film surfaces**, *Surface and Interface Anal.*, 40, 597–600, (2008).
- [186] E. Anders and N. Grevesse, **Abundances of the elements: Meteoritic and solar**, *Geochimica Cosmochimica Acta*, 53, 197-214 (1989).
- [187] W.F. McDonough and S. Sun, **The composition of the Earth**, *Chemical Geology*, 120, 223-253 (1995).
- [188] G.R. Canham, **Química Inorganica descriptiva 2a ed**, *Pearson Prentice Hall*, Mexico, 258p, (2000).
- [189] H.O. Pierson, **Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes: Properties Processing and Applications**, *Noyes Publications*, Estados Unidos, 417p. (1993).
- [190] R. Chang, **Química General 7a ed**, *McGraw Hill*, México, 1001p, (2002).
- [191] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and P.C. Eklund, **Science of Fullerenes and Carbon nanotubes**, *Academic Press*, San Diego, 965p. (1996).
-