

Fibras de Óxido de Grafeno Químicamente Reducido

Cindy Julieth Romero Jaimes

Trabajo de Grado para Optar el Título de Química

Director

Enrique Mejía Ospino

Doctor en Ciencias Químicas

Codirector

Wilmar Antonio Contreras Toloza

Químico

Universidad Industrial de Santander.

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Bucaramanga

2018

DEDICATORIA

A mi madre por su amor, apoyo y comprensión.

A Mery Vega, Milena Hernández, mi Padre y mis hermanos por su amor, constante apoyo y por siempre desear lo mejor para mí.

AGRADECIMIENTOS

A los profesores Enrique Mejía Ospino y Rafael Cabanzo por su infinita paciencia, colaboración y asesoría brindada durante este trabajo.

A Wilmar Contreras por su colaboración, paciencia y su gran aporte intelectual.

A Nelson Gutiérrez Niño por sus grandes aportes y sugerencias.

A todos mis compañeros del laboratorio de Espectroscopía Atómica y Molecular y a todos aquellos que con su ayuda hicieron posible la culminación de este trabajo.

Al laboratorio de microscopia, que por medio del profesional Carlos Chacón permitieron realizar las mediciones de SEM.

Al Laboratorio de Rayos X en cabeza del Dr. José Henao por su colaboración en la toma de los difractogramas.

Al laboratorio de Espectroscopia y su analista Ximena Calderon por su colaboración en la disposición de equipos y materiales necesarios.

Al Dr Diego Fernando Villegas y su auxiliar Ferney Gutierrez Torres por permitirme realizar las medidas de tensión.

A mis amigas Sheylla, Iovana y Fernanda por sus consejos, paciencia y tantas anécdotas inolvidables.

A Bryan Arenas por su gran cariño y apoyo brindado.

Contenido

Introducción	16
1. Marco teórico	18
1.1 Grafito	18
1.2 Grafeno	19
1.3 Conductividad eléctrica del grafeno	20
1.4 Métodos de síntesis del Grafeno	21
1.5 Grafito intercalado y Grafito Expandido	22
1.6 Grafito Pre-oxidado	22
1.7 Óxido de grafito y óxido de grafeno	22
1.8 Cristales líquidos de óxido de grafeno	24
1.9 Método de hilado en húmedo (wet-spinning)	25
1.10 Técnicas de caracterización	26
1.10.1 Espectroscopía ultravioleta visible (UV-vis).	26
1.10.2 Espectroscopía Infrarroja (IR).	27
1.10.3 Espectroscopía RAMAN.	28
1.10.4 Medidas de tensión-deformación.	29
1.10.5 Difracción de Rayos X.	30
1.10.6 Microscopia electrónica de barrido.	31
2. Materiales y Métodos	32
2.1 Reactivos.	32
2.2 Síntesis de óxido de grafeno.	32
2.2.1 Grafito Intercalado (GIC).	33

2.2.2 Grafito Expandido (GE).	34
2.2.3 Exfoliación de grafito.	34
2.2.4 Oxidación del grafito Pre- oxidado.	34
2.2.5 Lavado del óxido de grafeno.	35
2.3 Hilado de óxido de grafeno	35
2.3.1 Secado de los hilos de óxido de grafeno.	37
2.4 Reducción y secado de los Hilos de óxido de grafeno	38
2.5 Microscopia electrónica de Barrido (SEM)	39
2.6 Difracción de rayos X	40
2.7. Espectroscopia ultravioleta-visible (Uv- vis).	40
2.8 Espectroscopia Infrarrojo con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR).	41
2.9 Espectroscopia RAMAN.	41
2.10 Cálculo de la conductividad.	41
2.11 Medidas de Tensión	42
3. Análisis de resultados	43
3.1 Condiciones de Hilado.	43
3.1.1 Cristales líquidos en las soluciones de óxido de grafeno.	44
3.1.2 Efecto de la concentración del óxido de grafeno en la formación del hilo.	44
3.1.3 Efecto del baño coagulante sobre el hilo de óxido de grafeno.	45
3.1.4 Efecto de los agentes reductores sobre el hilo de óxido de grafeno.	46
3.2 Caracterización de precursores de óxido de grafeno.	48
3.2.1 Espectroscopia RAMAN.	48
3.2.2 Difracción de rayos X.	50

3.3 Caracterización de óxido de grafeno	52
3.3.1 Espectroscopia de infrarrojo.	52
3.3.2 Espectroscopía UV-VIS.	53
3.3.3 Espectroscopía RAMAN.	54
3.3.4 Difracción de rayos X.	55
3.4 Caracterización de hilos de óxido de grafeno químicamente reducido	57
3.4.1 Medidas de conductividad.	57
3.4.2 Microscopia electrónica de Barrido.	58
3.4.3 Medidas de Tensión.	62
3.4.4 Ensayos adicionales.	64
4.Conclusiones	70
5. Recomendaciones	71
Referencias bibliográficas	73

Lista de Tablas

Tabla 1. Tipos de secado para la fabricación de hilos de óxido de grafeno.	38
Tabla 2. Ángulo, distancia e intensidad obtenidos del difractograma de la figura 18.	51
Tabla 3. Ángulo, distancia interlaminar e intensidad de los difractogramas de las muestras MHJ y MHX	56
Tabla 4. Hilos de óxido de grafeno realizados por la ruta MHJ con diferentes condiciones de reducción.	57
Tabla 5. Hilos de óxido de grafeno realizados por la ruta MHX con diferentes condiciones de reducción.	57
Tabla 6. Resultados de EDX en porcentaje peso y porcentaje atómico para la muestra HrGO3 (Ruta MHJ), la relación C/O es de 9,5.	62
Tabla 7. Resultados de EDX en porcentaje peso y porcentaje atómico para la muestra HrGOB (ruta MHX), La relación C/O =9,8.	62
Tabla 8. Propiedades mecánicas de hilos de óxido de grafeno reducido producidos en este trabajo y en estudios anteriores.	63
Tabla 9. Condiciones de reacción de los ensayos del diseño experimental.	65
Tabla 10. Conductividad eléctrica para cada ensayo del diseño experimental.	65
Tabla 11. Resumen de todas las rutas de síntesis de los ensayos realizados para este trabajo.	68
Tabla 12. Resultados de las propiedades mecánicas y de conductividad para los ensayos HrGO2, Ensayo 1, Ensayo 2 y MHJ.	69

Lista de Figuras

Figura 1. Estructuras cristalinas del grafito. a) Celda unidad hexagonal, b) estructura romboédrica del grafito. Adaptado de Chung, D. D. L. (2002). Review graphite. *J. Mater. Sci.*, 37(8), 1475–1489 from <https://doi.org/10.1023/A:1014915307738>. 18

Figura 2. El grafeno, material 2D base para materiales de carbono de todas las demás dimensiones. Puede ser envuelto en fullerenos 0D, laminados en nanotubos 1D, o apilados en grafito 3D. Adaptado de Mathur, R. B., Singh, B. P., & Pande, S. (2017). Graphene and Graphene Oxide †. In Taylor & Francis Group (Ed.), *Carbon Nanomaterials Synthesis, Structure, Properties and Applications* (pp. 149–182). <https://doi.org/10.1039/c3nr01988h>. 20

Figura 3. Tipos de estructuras de bandas de los materiales. Adaptado de Gonzáles Carmona, J., Hernández Vozmediano, M. A., & Guinea, F. (2010). El grafeno, una lámina de carbono cuyo espesor puede ser de un solo átomo, muestra propiedades electrónicas exóticas. 21

Figura 4. Versión simplificada del modelo estructural de óxido de grafeno propuesto por Lerf-Klinowski. Adaptado de Dimiev, A., & Eigler, S. (2017). Graphene Oxide-Fundamentals and Applications. <https://doi.org/10.1002/9781119069447>. 23

Figura 5. Esquema del montaje de hilado en húmedo: Se compone de un recipiente que contiene la solución a hilar, la boquilla por la que sale el material, unos rodillos dentro del baño coagulante para realizar el estiramiento del hilo en estado gel y otros dos rodillos, el primer rodillo es para sacar al hilo del baño coagulante y el segundo es para recoger el hilo y secarlo. Este último rodillo gira a velocidad constante. Adaptado de Xu, Z., & Gao, C. (2015). Graphene fiber : a new trend in carbon fibers. 25

Figura 6. Esquema del empaquetamiento de los cristales líquidos de óxido de grafeno en un material con forma tubular. Adaptado de Xu, Z., & Gao, C. (2015). Graphene fiber : a new trend in carbon fibers. 26

Figura 7. Ilustración del proceso Raman, dispersión de Rayleigh, dispersión raman Stokes y anti-stokes. Adaptado de Dimiev, A., & Eigler, S. (2017). Graphene Oxide-Fundamentals and Applications. <https://doi.org/10.1002/9781119069447>. 29

Figura 8. Rutas de síntesis para la obtención de óxido de grafeno. Los Recuadros en gris son los productos de cada etapa de la ruta de síntesis, los recuadros en color azul son las condiciones reacción, el recuadro en verde es el precursor y los recuadros en naranja son los productos finales. 33

Figura 9. Montajes de hilados para producir hilos de óxido de grafeno. a. Montaje de hilado 1, b Montaje de hilado 2. c. Hilos de óxido de grafeno producidos por el montaje 1. d. Hilos de óxido de grafeno producidos por el montaje 2. 36

- Figura 10.* Montaje de hilado final diseñado por Qco.Nelson Gutierrez. a. bomba de acuario, b. filtro de residuos, c. rodillo para recolectar Hilos GO, d. plataforma para elevar o bajar el montaje y bandeja para formar los hilos, e. bomba peristáltica, f. baño para lavado, g. Rodillo para secado del hilo, h. Hilo de óxido de grafeno, i. Vista superior del montaje. La flecha roja en la imagen indica la dirección del flujo. 36
- Figura 11.* Proceso de reducción y lavado de los hilos de óxido de grafeno. a. Hilo de óxido de grafeno en solución de ácido yodhídrico al 30%, b. Hilo de óxido de grafeno químicamente reducido en solución de etanol al 25%. 39
- Figura 12.* Montaje utilizado para obtener la conductividad del hilo de óxido de grafeno químicamente reducido. 42
- Figura 13.* Fabricación de hilos a partir de suspensiones que presentan cristales líquidos en solución de óxido de grafeno 44
- Figura 14.* Hilos de óxido de grafeno obtenidos por el montaje 1 en diferentes baños coagulantes. a. Baño de coagulación de KOH, b. Baño de coagulación de cloruro de calcio al 2.5%. 45
- Figura 15.* Efecto de agentes reductores sobre óxido de grafeno. a). de izquierda a derecha: óxido de grafeno, óxido de grafeno con ácido ascórbico, óxido de grafeno con borohidruro de sodio y óxido de grafeno con ácido yodhídrico. b) al transcurrir 1 día. 48
- Figura 16.* Espectro Raman del grafito 49
- Figura 17.* Espectro Raman de los precursores de óxido de grafeno: Grafito pre-oxidado, grafito expandido y grafito intercalado. 50
- Figura 18.* Difractograma de grafito intercalado (GIC), grafito expandido (EG) y grafito expandido: P₂O₅ (1:2). 51
- Figura 19.* Espectro Infrarrojo de óxido de grafeno por las rutas MHJ y MHX. 53
- Figura 20.* Espectro de absorción UV-vis para el óxido de grafeno realizado por las rutas MHJ y MHX. 54
- Figura 21.* Espectros RAMAN para el óxido de grafeno por MHJ y MHX. 55
- Figura 22.* Difractogramas de óxidos de grafeno por MHJ y MHX. 56
- Figura 23.* Hilos de óxido de grafeno químicamente reducidos por la ruta MHX. a. Muestra HrGOa, b. Muestra HrGO b (ver tabla 5). 59
- Figura 24.* Hilos de óxido de grafeno químicamente reducidos por la ruta MHJ. a. Muestra HrGO3, b. Muestra HrGO1 (ver tabla 4). 59

<i>Figura 25.</i> Muestra HrGOB en la que se realiza EDX para los granos que se observan sobre el hilo	60
<i>Figura 26.</i> EDX sobre sitios no homogéneos del hilo de la muestra HrGO3	61
<i>Figura 27.</i> Grafica Deformación-tensión para HrGOB	63
<i>Figura 28.</i> Diagrama de Pareto de efectos estandarizados.	67
<i>Figura 29.</i> Efectos principales para cada factor propuesto en el diseño experimental.	67

Lista de Apéndices

Apéndice A. Condiciones de registro de datos en el Difractómetro de polvo marca BRUKER	77
Apéndice B. Equipo para la medición de la tensión.	78
Apéndice C. Diámetros en dos y tres puntos del hilo empleados para los cálculos de la resistencia, resistividad y conductividad de los hilos de óxido de grafeno químicamente reducido del ensayo 1.	80
Apéndice D. Condiciones del diseño Experimental.	84
Apéndice E. Grafica de tensión deformación para el Ensayo 1 y Ensayo 2.	86

Resumen

Título: Fibras de óxido de grafeno químicamente reducido*.

Autor: Cindy Julieth Romero Jaimes**.

Palabras clave: Óxido de grafeno, reducción química, caracterización, hilos de óxido de grafeno, wet-spinning.

Descripción:

Se desarrollaron dos metodologías de síntesis para la obtención de hilos de óxido de grafeno químicamente reducido. La investigación consta de 5 etapas: (1) Síntesis de óxido de grafeno por el método de Hummers modificado reportado por Jingjing jia y el método reportado por Zhen Xu, (2) Caracterización del óxido de grafeno obtenido de cada ruta por las técnicas de espectroscopia infrarrojo, UV-VIS, espectroscopia Raman y DRX, (3) Hilado del óxido de grafeno por el método wet-spinning en un baño de coagulación con CaCl_2 , (4) Reducción química del hilo de óxido de grafeno y (5) Caracterización de los hilos de óxido de grafeno químicamente reducido (HrGO) por las técnicas de espectroscopia Raman, SEM, medidas de resistencia mecánica y conductividad eléctrica.

Para el proceso de hilado se evaluaron condiciones de concentración del óxido de grafeno, baños de coagulación de CaCl_2 y KOH , y tres variaciones al método convencional de wet-spinning.

A partir de los resultados obtenidos por las técnicas de caracterización, se logró contrastar las dos metodologías realizadas para la síntesis de los hilos. Se encontró que el método de Hummers reportado por Zhen Xu arroja mejores resultados, pues los HrGO obtenidos poseen menores defectos estructurales y mayor uniformidad. Por lo tanto, para este método se realizó un diseño experimental para evaluar las condiciones de temperatura y tiempo de oxidación, cantidad y adición del oxidante y relación molar de precursores del óxido de grafeno, analizando su efecto sobre las características eléctricas del hilo. El valor de la conductividad eléctrica de los hilos obtenidos se encuentra alrededor de 10 órdenes de magnitud por encima del Silicio y el Germanio, y un módulo de Young dentro del rango reportado en la literatura.

*Trabajo de grado.

**Facultad de Ciencias. Escuela de Química Director: Enrique Mejía Ospino. Codirector: Wilmar Antonio Contreras Toloza. Laboratorio de espectroscopia atómica y molecular.

Abstract

Title: Chemically reduced graphene oxide fibers.*

Author: Cindy Julieth Romero Jaimes.**

Keywords: Graphene oxide, chemical reduction, spectroscopy characterization, graphene oxide threads, wet-spinning.

Description:

Two synthesis methodologies were developed to obtain chemically reduced graphene oxide threads. The investigation consists of 5 stages: (1) Synthesis of graphene oxide by the modified Hummers method reported by Jingjing jia and the method reported by Zhen Xu, (2) The characterization of graphene oxide obtained by spectroscopy techniques: infrared, UV-VIS, Raman spectroscopy and XRD, (3) The production of graphene oxide threads by the wet-spinning method in a coagulation bath with CaCl_2 , (4) Chemical reduction of graphene oxide threads and (5) Characterization of chemically reduced graphene oxide threads (TrGO) by Raman spectroscopy, SEM, mechanical resistance and electrical conductivity.

For the spinning process, we evaluated the concentration of graphene oxide, CaCl_2 and KOH coagulation baths, and three variations to the conventional wet-spinning method.

From the results obtained by the characterization techniques, it was possible to contrast the two methodologies carried out for the synthesis of the threads. It was found that the Hummers method reported by Zhen Xu yields better results, since the obtained TrGOs have smaller structural defects and greater uniformity. Therefore, for this method an experimental design was carried out to evaluate the temperature conditions, oxidation time, reduction time, oxidant addition and graphene oxide precursor molar ratio, analyzing its effect on the electrical characteristics. The value of the electrical conductivity of the obtained threads is around 10 orders of magnitude above the Silicon and the Germanium, and a Young's module within the range reported in the literature.

*Bachelor Thesis

**Facultad de Ciencias. Escuela de Química Director: Enrique Mejía Ospino. Codirector: Wilmar Antonio Contreras Toloza. Laboratorio de espectroscopia atómica y molecular.

Introducción

El progreso de la civilización viene asociado con el crecimiento de nuevas técnicas y herramientas que permitan el desarrollo de materiales cada vez más fuertes, resistentes, flexibles y económicos, lo que facilita su uso en diversas aplicaciones como materiales ignífugos, revestimientos protectores, aplicaciones biomédicas y automotrices, textiles y baterías, etc. Uno de los materiales que más se han venido desarrollando en muchas aplicaciones son las fibras y, por tal razón, abarcan un amplio rango de materiales y marcas comerciales.

En el siglo XXI, las investigaciones en materiales se han dirigido hacia el desarrollo de textiles inteligentes y electrónicos empleando fibras con ciertas propiedades eléctricas, térmicas e impermeables. Entre estas, se destacan las fibras de grafeno (FG)(Xu & Gao, 2015), utilizadas en el campo textil para brindar una flexibilidad mecánica similar a las fibras convencionales de carbono y también mantienen las ventajas únicas como bajo costo, peso ligero y fácil ensamblaje de una manera in situ o post-sintética para diversas aplicaciones (Chen et al., 2013).

El grafeno posee un módulo de Young superior a 1100 GPa, resistencia a la fractura alrededor de 125 GPa, conductividad térmica de aproximadamente $5.000 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ y movilidad de los portadores de carga alrededor de los $200.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, por estas y otras características ha sido tan llamativo el uso de este material en muchas áreas de nanotecnología, ciencias biomédicas y electrónica(Ji, Xu, Zhang, Cui, & Liu, 2016).

El uso del grafeno ha estado limitado debido a que las técnicas de síntesis a gran escala aún son objeto de estudio, sin embargo, como una opción para poder sacar provecho de dichas propiedades, se ha venido produciendo un derivado del grafeno conocido como óxido de grafeno reducido; este material es usualmente obtenido utilizando agentes oxidantes fuertes sobre el grafito dando origen a un material intermedio conocido como oxido de grafeno, sin embargo, el óxido de grafeno no

posee las propiedades características del grafeno, por lo que es necesario aplicar una reducción química o térmica al óxido para restaurar las propiedades semejantes a las del grafeno. La gran ventaja de este método es que es soluble en agua y solventes orgánicos y posee fácil modificación química para alterar sus propiedades y forma fases de cristales líquidos en solución, lo cual facilita el ensamblaje y organización de las láminas de grafeno en una estructura en forma de hilo (Xu & Gao, 2015).

En el Laboratorio de Espectroscopía Atómica y Molecular (LEAM), se ha enfocado en la síntesis y caracterización de grafeno químicamente reducido a partir de grafito (Gómez, 2012); entre estas investigaciones, destacan la síntesis de espumas de óxido de grafeno químicamente reducido como material adsorbente de crudo en agua (Castro Palma & Lesmes Alfonso, 2016), obtención de membranas a partir de óxido de grafeno para la desalinización de agua de producción (Arenas, Cabanzo, & Gutiérrez, 2017) y obtención de espumas esféricas de óxido de grafeno para la adsorción de azul de metileno en el agua (Robles, Cabanzo, & Gomez, 2017). La presente investigación es la continuación de esta línea de trabajo, en la que se desea contribuir en el estudio de materiales basados en óxido de grafeno químicamente reducido, analizando las modificaciones del método de Hummers para la obtención de óxido de grafeno, que permitan obtener hilos de óxido de grafeno, cuyas láminas posean pocos defectos en su estructura y que formen cristales líquidos.

1. Marco teórico

1.1 Grafito

El carbono es uno de los elementos más interesantes de la tabla periódica y parte de su amplio estudio es debido a la diversidad de alótopos que presenta: grafito, diamante, fullerenos, nanotubos de carbono, entre otros. La forma más estable termodinámicamente es el grafito y presenta dos modificaciones estructurales: la forma α y β . En la forma α los planos están ordenados en secuencia hexagonal ABAB y en la β los planos están en secuencia romboédrica ABCABC (Figura 1). La transición de la forma β a la α solo ocurre por encima de los 1928 K (Housecroft & Sharpe, 2006).

El grafito natural se divide generalmente en tres clases según los entornos geológicos en los que se producen; amorfo, plumbago, y grafito en hojuelas (Zondlo, 2012).

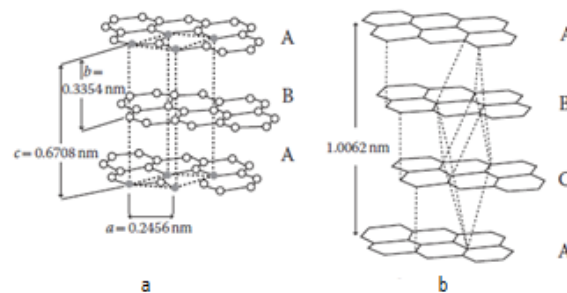


Figura 1. Estructuras cristalinas del grafito. a) Celda unidad hexagonal, b) estructura romboédrica del grafito. Adaptado de Chung, D. D. L. (2002). Review graphite. J. Mater. Sci., 37(8), 1475–1489 from <https://doi.org/10.1023/A:1014915307738>.

La estructura del grafito consiste en láminas de átomos de carbono con hibridación sp^2 unidas mediante débiles fuerzas de Van der Waals, cuyos átomos de carbono de cada lámina se encuentran enlazados covalentemente, formando una estructura de anillos hexagonales (Figura 1). A cada lámina con estas características se suele llamar grafeno. La distancia entre las láminas de grafeno

es aproximadamente 3,35 Å y las interacciones de van der Waals son producidas por la deslocalización de orbitales π . La longitud del enlace σ carbono-carbono en la estructura de anillos hexagonales es de 1,42 Å. Además de esto, las diferencias en las fuerzas paralelas y perpendiculares en los planos del grafito son las causantes de su anisotropía, la cual es la causante de que propiedades como la conductividad térmica, dureza, porosidad, conductividad eléctrica y reactividad química varíe dependiendo de la dirección en donde se analice (Chung, 2002).

1.2 Grafeno

Una lámina de grafeno posee un espesor del tamaño atómico del carbono, es transparente, elástico, liviano y excepcionalmente fuerte, presenta configuración hexagonal e hibridación sp^2 , todas sus longitudes de enlace entre los átomos de carbono son de 1,42 Å. En la estructura del grafeno cada átomo de carbono con hibridación sp^2 está fuertemente unido a otros tres átomos de carbono vecinos por enlaces σ y el cuarto electrón en el orbital p_z está involucrado en la formación de un sistema π deslocalizado con los átomos de carbono adyacentes. El grafeno es el componente básico de otras formas alotrópicas del carbono como los fullerenos, los nanotubos de carbono y el grafito (Figura 2) (Mathur, Singh, & Pande, 2017).

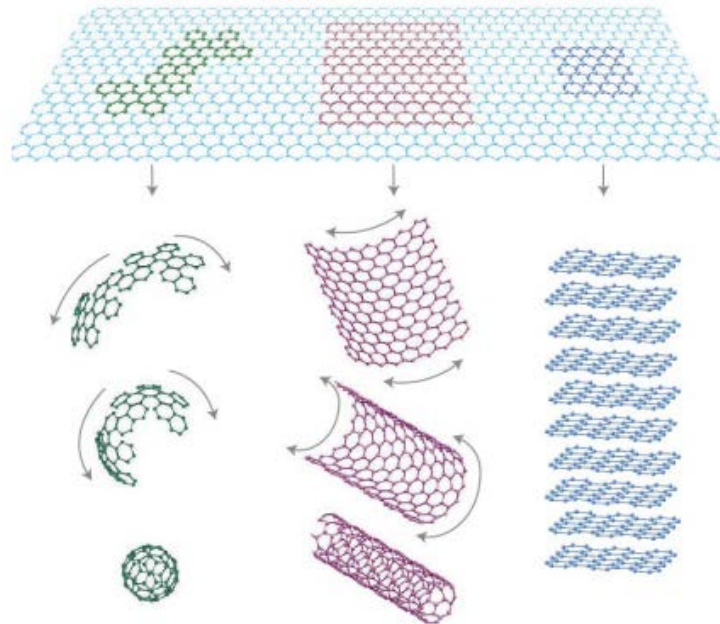


Figura 2. El grafeno, material 2D base para materiales de carbono de todas las demás dimensiones. Puede ser envuelto en fullerenos 0D, laminados en nanotubos 1D, o apilados en grafito 3D. Adaptado de Mathur, R. B., Singh, B. P., & Pande, S. (2017). Graphene and Graphene Oxide †. In Taylor & Francis Group (Ed.), Carbon Nanomaterials Synthesis, Structure, Properties and Applications (pp. 149–182). <https://doi.org/10.1039/c3nr01988h>.

1.3 Conductividad eléctrica del grafeno

En el grafeno, la conductividad eléctrica se encuentra alrededor de los 10^7 S/m, el cual es el valor más alto conocido hasta la fecha. Este comportamiento se explica mediante la teoría de bandas, la cual clasifica al grafeno como un material entre semiconductor y metal (Serway Chris Vuille, n.d.). La siguiente figura ilustra un esquema de las distintas estructuras de bandas conocidas:

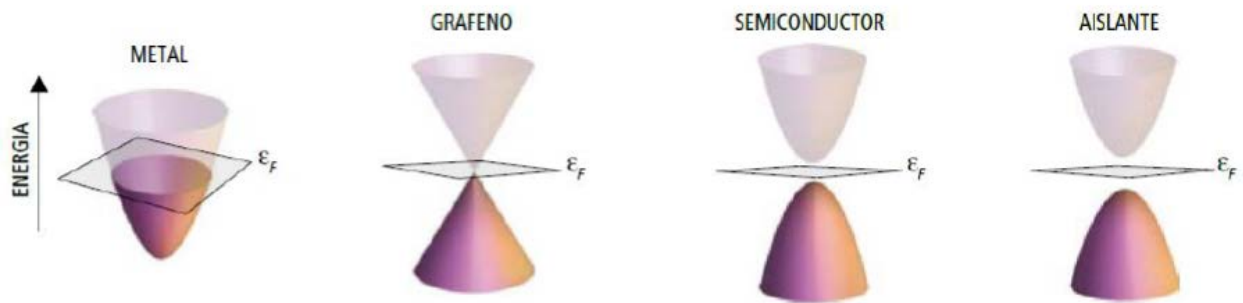


Figura 3. Tipos de estructuras de bandas de los materiales. Adaptado de Gonzáles Carmona, J., Hernández Vozmediano, M. A., & Guinea, F. (2010). El grafeno, una lámina de carbono cuyo espesor puede ser de un solo átomo, muestra propiedades electrónicas exóticas.

La banda de valencia y de conducción tienen forma cónica y se tocan en puntos llamados puntos de Dirac, los cuales coinciden con el nivel de la energía de Fermi. Además de esto, la velocidad de Fermi de los portadores de carga en el grafeno es de apenas 300 veces menor que la velocidad de la luz en el vacío, lo que lo convierte en un excelente material para muchas aplicaciones que involucre transporte de carga (Gonzáles Carmona, Hernández Vozmediano, & Guinea, 2010). Sin embargo, la conductividad eléctrica de los materiales es afectada por factores como la temperatura y los defectos estructurales de cualquier tipo.

1.4 Métodos de síntesis del Grafeno

Debido a su carácter bidimensional el grafeno se logra obtener como un material soportado en cinta adhesiva mediante exfoliación mecánica, por crecimiento epitaxial usando como precursor carburo de silicio (SiC) o por deposición química de vapor (CVD) en la superficie de un metal catalíticamente activo (Mathur et al., 2017).

Debido a que estos métodos son muy poco eficientes para su producción a gran escala, en el año 1957 se desarrolló el método de Hummers (Hummers & Offeman, 1957), el cual está basado en procesos químicos para obtener óxido de grafeno. Las etapas previas a la obtención de óxido

de grafeno son procesos de intercalación, exfoliación y pre-oxidación del grafito; estas etapas se describen con más detalle a continuación.

1.5 Grafito intercalado y Grafito Expandido

Los compuestos de grafito intercalado son formados cuando especies inorgánicas se incorporan entre las láminas de grafeno de la estructura gráfitica. Estas especies intercaladas se ubican en los sitios intersticiales entre las láminas, mientras la estructura de la red de grafito permanece en gran parte intacta. Los compuestos de grafito intercalado al someterse a ciertas temperaturas (dependiendo de la sustancia intercalante) presentan alta expansión en su volumen debido a la vaporización de la especie intercalante en la estructura del grafito. Este proceso se conoce como exfoliación y generalmente es un proceso irreversible. Estos tipos de compuestos son usados para la producción de óxido de grafeno(Chung, 2002).

1.6 Grafito Pre-oxidado

Debido a que la producción de óxido de grafeno se realiza a partir de grafito, teniendo en cuenta la etapa previamente mencionada, el grafito consta de capas individuales de grafeno que están estrechamente alineadas y apiladas, por lo que el agente oxidante tendrá que aplicar mayor esfuerzo para poder entrar entre las capas de grafeno y oxidar el mayor número de puntos reactivos. Pero si antes se realizan exfoliaciones y pre-oxidaciones al grafito, estos procesos abrirán un poco las capas del grafito y así el agente oxidante ingresa con mayor facilidad entre las láminas de grafeno y reemplaza las moléculas intercaladas existentes o se inserta entre ellas.

1.7 Óxido de grafito y óxido de grafeno

Desde su primera preparación en el siglo XIX, el óxido de grafito, ha sido producido principalmente por los métodos Brodie(Brodie, 1859), Staudenmaier(Salze et al., 1898) y Hummers(Hummers & Offeman, 1957). Los tres métodos implican la oxidación del grafito en presencia de ácidos fuertes y oxidantes. El nivel de la oxidación se puede variar sobre la base del método, las condiciones de reacción y el grafito precursor.

El óxido de grafito presenta varios grupos funcionales oxigenados en sus planos basales y periferias. Según el modelo de Lerf-Klinowski, los ácidos carboxílicos están presentes en los bordes, mientras que los grupos hidroxilo y epóxido se encuentran en los planos basales de las láminas del óxido de grafito (Figura 4)(Dimiev & Eigler, 2017). La mayor separación debida a las especies intercaladas y el carácter aniónico y polar de los grupos de oxígeno imparte un comportamiento fuertemente hidrófilo al óxido de grafito, lo que permite que las moléculas de agua penetren entre las capas y de este modo aumenten aún más la distancia entre estas; así el óxido de grafito se vuelve soluble en agua. En particular, el óxido de grafito puede exfoliarse completamente para producir suspensiones coloidales acuosas de láminas de óxido de grafeno. Las láminas de óxido de grafeno (GO) son un material de partida prometedora en la generación de suspensiones coloidales de otros compuestos de grafeno químicamente reducido (rGO)(Mathur et al., 2017).

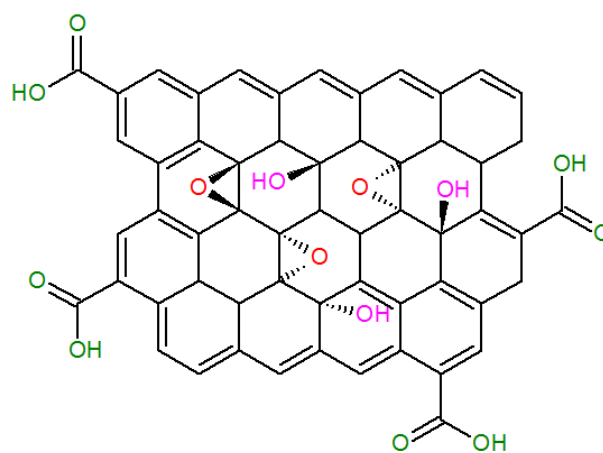


Figura 4. Versión simplificada del modelo estructural de óxido de grafeno propuesto por Lerf-Klinowski. Adaptado de Dimiev, A., & Eigler, S. (2017). Graphene Oxide-Fundamentals and Applications. <https://doi.org/10.1002/9781119069447>.

1.8 Cristales líquidos de óxido de grafeno

Los cristales líquidos de óxido de grafeno se introducen como una nueva clase versátil de cristales líquidos basados en el carbono. En las fases de cristales líquidos, las moléculas se organizan en un grado intermedio de orden entre el desorden molecular de un líquido y la estructura regular de un cristal. Estas fases intermedias también se llaman mesofases. La propiedad más importante de las fases de cristales líquidos es que las moléculas tienen un orden orientacional de largo alcance. Y para que esto sea posible las moléculas deben poseer simetría anisotrópica. Los principales tipos de mesógenos son aquellos que son parecidos a una varilla (rod-like) o calamíticos y aquellos que son en forma de disco o discóticos (Hamley, 2001).

Los cristales líquidos pueden clasificarse en dos categorías: termotrópicos y liótropos. En los cristales líquidos termotrópicos, la transición entre diferentes mesofases (para una presión dada, generalmente la presión atmosférica) se determina por cambios de temperatura. Para fases de cristales líquidos liotrópicos los cambios entre mesofases se controlan por la concentración de la solución.

Las soluciones de óxido de grafeno pueden formar cristales líquidos nemáticos en solución acuosa y estos presentan una alta relación de aspecto (ancho/altura) que hace que tiendan a alinearse perpendicularmente a los planos de óxido de grafeno con un vector de orientación. La alineación que promueve las fases de cristales líquidos permite la producción de materiales con un gran orden estructural y pueden actuar como bloques de construcción para la formación de estructuras macroscópicas. Por ende, es una posible ruta para la fabricación de fibras de óxido de grafeno (Dan et al., 2011).

1.9 Método de hilado en húmedo (wet-spinning)

El método de hilado en húmedo es ampliamente usado en la fabricación a gran escala de fibras de carbono, acrílico, rayon, aramida y spandex, debido a su sencilla implementación. A continuación se presenta un esquema de las partes que componen el wet-spinning:

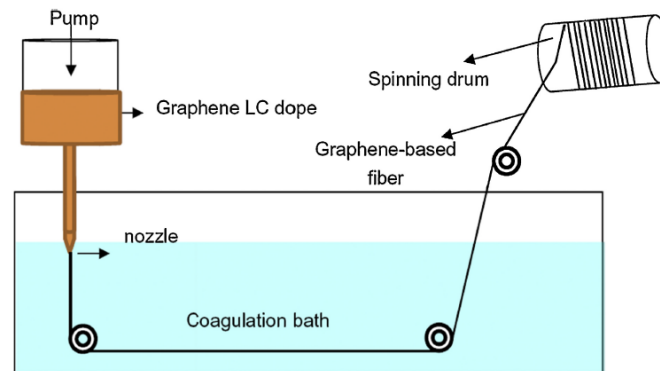


Figura 5. Esquema del montaje de hilado en húmedo: Se compone de un recipiente que contiene la solución a hilar, la boquilla por la que sale el material, unos rodillos dentro del baño coagulante para realizar el estiramiento del hilo en estado gel y otros dos rodillos, el primer rodillo es para sacar al hilo del baño coagulante y el segundo es para recoger el hilo y secarlo. Este último rodillo gira a velocidad constante. Adaptado de Xu, Z., & Gao, C. (2015). Graphene fiber : a new trend in carbon fibers.

El método wet-spinning lleva este nombre porque los hilos son extruidos directamente dentro de un baño de coagulación.

Cuando las soluciones de óxido de grafeno presentan cristales líquidos siguen el procedimiento que se ilustra en la figura 6 y los pasos que ocurren en este proceso se describen a continuación:

1. La solución de GO se adiciona a la jeringa o boquilla de salida, y los dominios cristalinos dispersos se organizan en una dirección uniforme inducida por el flujo.
2. Cambio de fase de líquido a gel por la interacción con el baño coagulante.
3. Secado de las fibras, en el cual ocurre la transición de gel a sólido a medida que se evaporan los solventes (la tensión ejercida en la etapa de secado es crítica para obtener fibras sólidas).

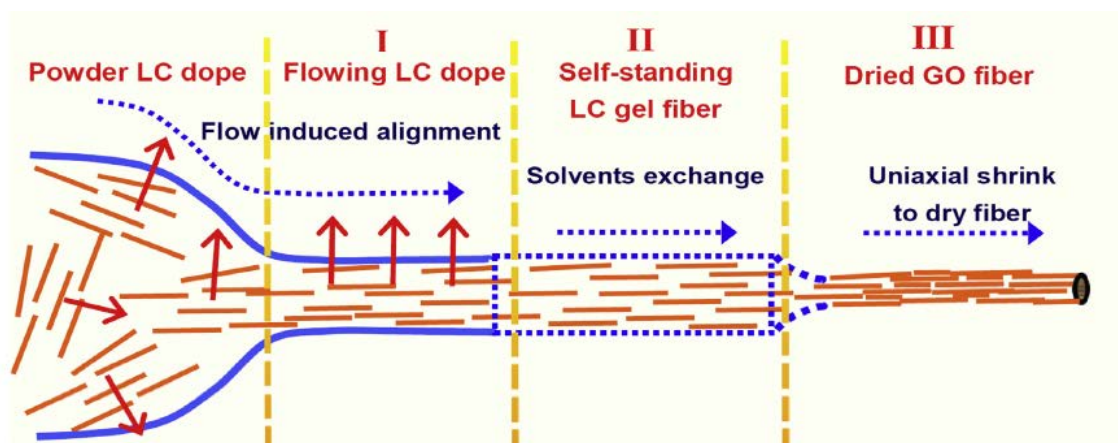


Figura 6. Esquema del empaquetamiento de los cristales líquidos de óxido de grafeno en un material con forma tubular. Adaptado de Xu, Z., & Gao, C. (2015). Graphene fiber : a new trend in carbon fibers.

1.10 Técnicas de caracterización

1.10.1 Espectroscopía ultravioleta visible (UV-vis). La espectroscopía UV-VIS mide un espectro de absorción en función de la disminución de la intensidad de la luz que se produce cuando la muestra absorbe la luz monocromática que incide sobre la muestra, la ecuación que describe este proceso es la siguiente:

$$A = -\log I/I_0 \quad (1)$$

Donde A es la absorción de la muestra, I_0 es la Intensidad de la luz entrante que pasa por una celda de referencia e I es la intensidad de la luz luego de que esta atraviesa la muestra en estudio. La técnica puede ser utilizada tanto cualitativamente como cuantitativamente. (Douglas A. Skoog & F. James Holler & Timothy A. Nieman, 2001). La absorción de la radiación de UV-VIS está asociada con la excitación de los electrones de valencia y ocurre en la región del espectro electromagnético comprendida entre 200-850 nm.

1.10.2 Espectroscopía Infrarroja (IR). Esta técnica se fundamenta en la absorción de la radiación infrarroja para generar pequeñas diferencias de energía entre los estados vibracionales y rotacionales de una molécula. Para absorber radiación en el infrarrojo la molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento vibracional o rotacional y la interacción de la radiación infrarroja con la molécula en estudio solo es posible si el vector del campo eléctrico oscila a la misma frecuencia del momento dipolar de la molécula, ocasionando cambios en la amplitud de sus modos vibracionales (Douglas A. Skoog & F. James Holler & Timothy A. Nieman, 2001).

La técnica de espectroscopia infrarrojo es una herramienta importante para el estudio de diferentes tipos de grupos funcionales. El rango espectral se encuentra entre 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} .

Entre las técnicas de muestreo más utilizadas en la espectroscopía infrarrojo, se encuentra la reflexión total atenuada (ATR), la cual se produce cuando la radiación infrarroja interactúa con un cristal transmisor y de alto índice de refracción, el cual está diseñado para permitir una reflexión

interna total que crea una onda evanescente sobre la superficie del cristal. Esta onda se extiende a la muestra que se mantiene en contacto continuo con el cristal, registrándose el espectro infrarrojo del analito (Douglas A. Skoog & F. James Holler & Timothy A. Nieman, 2001).

1.10.3 Espectroscopía RAMAN. Esta técnica se basa en el análisis de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromática. De la luz que incide sobre el material, solo una porción de esta es dispersada inelásticamente y la mayor parte continua con la misma frecuencia de la luz incidente. La luz que mantiene la frecuencia de la onda inicial se conoce como dispersión de Rayleigh y no aporta información relevante sobre la composición de la muestra. Sin embargo, la porción de luz dispersada inelásticamente, conocida como dispersión Raman, presenta frecuencias distintas a la radiación incidente de las que se puede obtener información estructural de la muestra irradiada. En la técnica Raman la excitación puede ser resonante o no resonante. Para que la excitación sea resonante se requiere una apropiada longitud de onda de excitación que alcance un estado real excitado (Figura 7), por el contrario, si la excitación es no resonante se alcanza un estado virtual de energía. La energía emitida (flecha azul Figura 7) cuando tiene energía más baja que la energía del fotón incidente se conoce como dispersión Anti-stokes, pero si la energía emitida es mayor que la energía incidente se conoce como dispersión Stokes, la dispersión Stokes es la más estudiada por presentar mayor intensidad que la anti-stokes (Dimiev & Eigler, 2017).

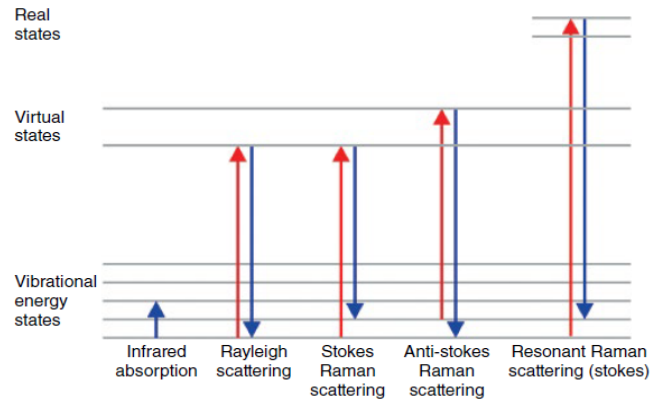


Figura 7. Ilustración del proceso Raman, dispersión de Rayleigh, dispersión raman Stokes y anti-stokes. Adaptado de Dimiev, A., & Eigler, S. (2017). Graphene Oxide-Fundamentals and Applications. <https://doi.org/10.1002/9781119069447>.

1.10.4 Medidas de tensión-deformación. El ensayo de tensión mide la resistencia de un material a una fuerza estática o gradualmente aplicada, que se conoce como carga, la cual actúa sobre el eje axial de las muestras, perpendicular a la sección transversal de los hilos. La curva esfuerzo-deformación se utiliza para registrar los resultados del ensayo de tensión, al convertir la fuerza en esfuerzo mediante la ecuación 2 y el alargamiento causado por la aplicación de la fuerza en deformación mediante ecuación 3.

El esfuerzo se define como una fuerza que actúa sobre el área unitaria en la que se aplica y suele expresarse en Pascales (Pa) o Psi. La deformación se define como el cambio de dimensión por unidad de longitud y no tiene unidades

$$\text{Esfuerzo (tensión)} = T = \frac{F}{A_0} \quad (2)$$

$$\text{Deformación} = \varepsilon = \frac{l-l_0}{l_0} \quad (3)$$

Donde A_0 es el área de la sección transversal del material, l_0 es la distancia inicial entre las marcas calibradas y l es la longitud después de haberse realizado el ensayo.

El módulo de elasticidad o módulo de Young, E , es la pendiente de la curva esfuerzo-deformación en su región elástica:

$$\text{Módulo de Young}(E) = \frac{\text{esfuerzo } T [Pa]}{\text{deformación } \varepsilon} \quad (4)$$

El módulo de Young es una medida de la rigidez del material. Un material rígido, con un alto módulo de elasticidad conserva su tamaño y su forma incluso al ser sometido a una carga en una región elástica (Askeland & Phulé, 2004).

1.10.5 Difracción de Rayos X. En este proceso, la interacción de los rayos X con los electrones de la materia que atraviesa el haz da lugar a una dispersión. En el caso especial de que los rayos X sean dispersados por electrones de un cristal, se producen interferencias tanto constructivas o destructivas entre los rayos dispersados, fenómeno conocido como difracción, y puede darse como consecuencia de dos fenómenos: dispersión por cada átomo individual e interferencia de las ondas dispersadas (Variankaval, 2005).

Una interferencia constructiva se produce cuando la diferencia de camino entre la onda incidente y dispersada es un múltiplo entero de la longitud de onda de los rayos X, lo que se expresa matemáticamente a través de la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (5)$$

Donde n representa el orden de reflexión de un plano particular, d es la distancia interplanar del cristal, la cual está determinada por el tamaño de la celda unidad en el cristal y θ es el ángulo entre el haz dispersado y el plano del cristal.

1.10.6 Microscopia electrónica de barrido. El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un dispositivo electrónico óptico diseñado para observar y analizar las superficies de muestras materiales de toda naturaleza. Se trata de un haz de electrones, enfocado por lentes electromagnéticas que escanea la superficie de la muestra. La interacción de los “electrones primarios” de ese haz de electrones y los átomos de la superficie de la muestra produce electrones secundarios, electrones retrodispersados, así como fotones de rayos X característicos. Todas estas señales se pueden utilizar para la obtención de imágenes en alta resolución (Jalanti, 2010), por ejemplo, los electrones secundarios, emitidos por ionización de los átomos de la muestra, producen contraste topográfico, es decir, información sobre la estructura geométrica de la muestra. Los electrones retrodispersados, proporcionan información sobre el número atómico de los átomos encontrados, dando así un contraste químico básico. Finalmente, los fotones de rayos X, emitidos por los átomos ionizados, llevan información precisa sobre su naturaleza química.

Imágenes de alta calidad pueden ser obtenidas variando las ampliaciones desde 500 a 100.000x. Esta técnica puede proporcionar información de la distribución de las láminas del GO, el número de láminas de carbono y su morfología (Dimiev & Eigler, 2017).

2. Materiales y Métodos

2.1 Reactivos.

Ácido sulfúrico (H_2SO_4 de J.T Baker), ácido nítrico (HNO_3 65% de J.T Baker), óxido de fósforo (V) (P_2O_5 98% de Alfa Aesar), grafito en polvo (Entre 38 a 50 μm , Merck Art. 4206), cloruro de calcio dihidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de Duksan), permanganato de potasio (KMnO_4 de Merk), alcohol etílico absoluto ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ de J.T Baker), ácido yodhídrico (HI al 57% de Merk), ácido clorhídrico fumante (HCl al 37% de Merck). Todas las soluciones se prepararon con agua desionizada proporcionada por el grupo de investigación en Bioquímica y Microbiología.

2.2 Síntesis de óxido de grafeno.

La síntesis de óxido de grafeno se realizó por dos rutas de síntesis con modificaciones al método de Hummers, la primera se toma del trabajo reportado por Jingjing jia (Jia, Kan, Lin, Shen, & Kim, 2014) y la segunda se toma como referencia el método descrito por Zhen Xu (Xu, Sun, Zhao, & Gao, 2013), a lo largo del libro estas rutas se van a denotar con el nombre MHJ y MHX respectivamente. Se escogen estas rutas porque en solución presentan fases de cristales líquidos. A continuación, se muestra un breve esquema de los pasos de las dos rutas.

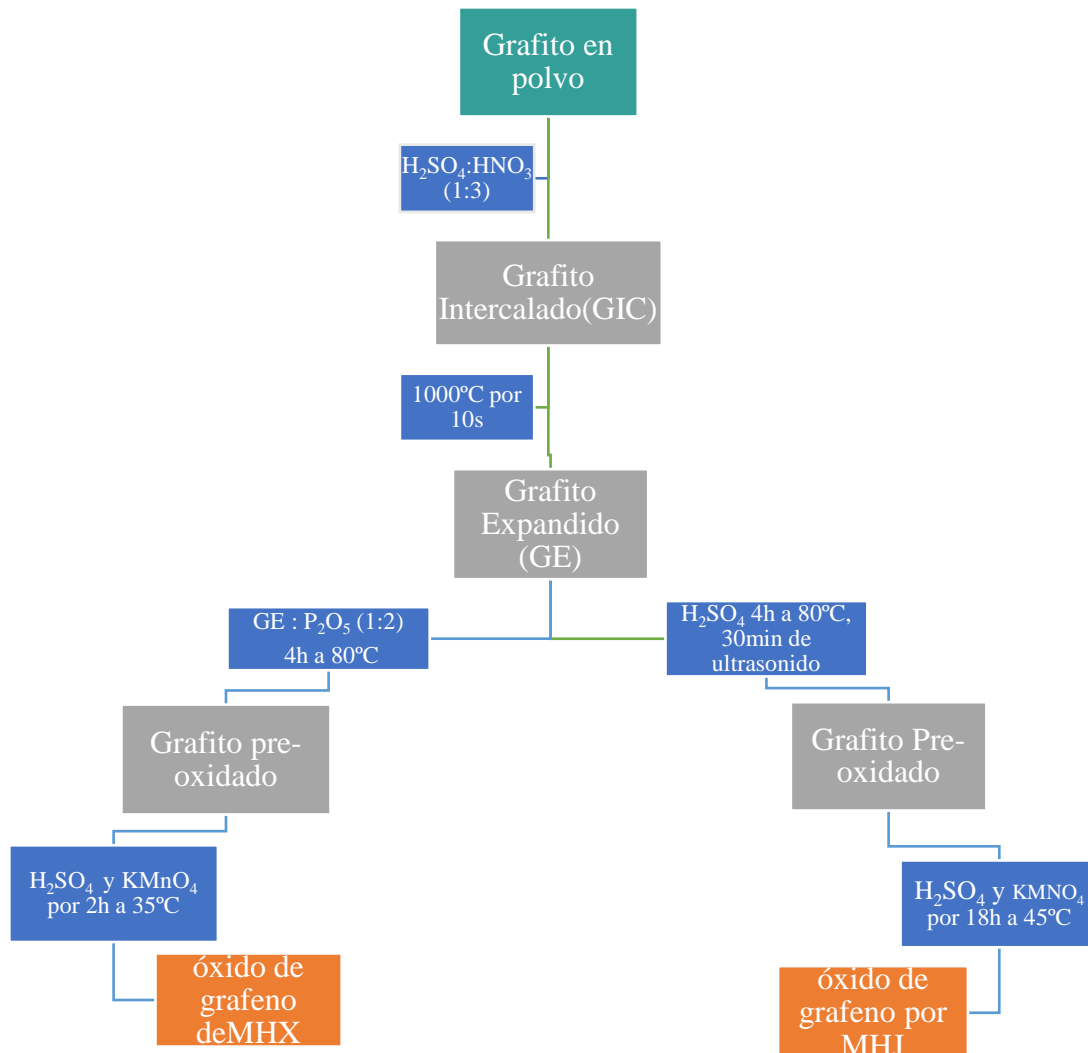


Figura 8. Rutas de síntesis para la obtención de óxido de grafeno. Los Recuadros en gris son los productos de cada etapa de la ruta de síntesis, los recuadros en color azul son las condiciones reacción, el recuadro en verde es el precursor y los recuadros en naranja son los productos finales.

A continuación se describe cada etapa de la figura 8, el grafito o derivados del grafito y el ácido sulfúrico siempre estuvieron en relación de 1g a 150mL del ácido, el grafito pre-oxidado y el permanganato de potasio están en relación 1:3.

2.2.1 Grafito Intercalado (GIC). Se tomó 0,5 g de grafito en polvo y 150 mL de ácido sulfúrico y se adicionaron en un vaso de precipitado de 250mL, se mezclaron durante 30 minutos hasta

homogenizar, luego se adicionaron 50 mL ácido nítrico. La solución se dejó en agitación continua por 24 horas a temperatura ambiente. El sólido obtenido se dejó precipitar por 2 días. El sobrenadante se desechó y el precipitado se lavó 3 veces con agua desionizada mediante centrifuga a 6000 rpm por 20 minutos. El sólido obtenido se secó a 60°C en estufa por 8 horas.

2.2.2 Grafito Expandido (GE). Se tomaron 0,5 g del grafito intercalado y se sometió a 1000°C por 10 segundos.

2.2.3 Exfoliación de grafito. A continuación se presentan los dos tipos de exfoliaciones realizados

2.2.3.1 Exfoliación por MHX. Se mezcló 1,6g de P₂O₅ junto con 120 mL de ácido sulfúrico, se dejó homogenizar por 30 minutos y luego se adicionó lentamente 0,8g de grafito expandido en agitación continua. Después, la mezcla se dejó por 4.5 horas a 80°C. El grafito pre-oxidado se lavó tres veces con agua desionizada por filtración al vacío. El sólido obtenido se secó en estufa a 50°C por 12 horas.

2.2.3.2 Exfoliación por MHJ. Se mezcló 0,5 g de grafito expandido con 32 mL de ácido sulfúrico y se dejó reaccionar durante 4 horas a 80°C, luego la mezcla obtenida se diluyó con agua desionizada hasta un volumen de 200mL y se sometió en ultrasonido por 30 minutos. Se dejó sedimentar la solución, se desechó el sobrenadante y el sólido obtenido se lavó 5 veces con agua desionizada y se secó en estufa a 60°C por 8 horas.

2.2.4 Oxidación del grafito Pre- oxidado. A continuación los dos tipos de oxidaciones realizados.

2.2.4.1 Oxidación por MHX. El grafito pre-oxidado se adicionó al ácido sulfúrico en un baño frío en agitación continua. Luego se adicionaron 3,5 g de KMnO_4 lentamente, finalizada la adición, la mezcla se dejó reaccionar por 2 horas a 35°C con agitación continua. Para finalizar la oxidación se adicionaron 10mL de peróxido de hidrógeno y 250mL de agua desionizada y se dejó sedimentar por 24 horas.

2.2.4.2 Oxidación por MHJ. El grafito pre-oxidado obtenido por la ruta MHJ se mezcló con H_2SO_4 en agitación continua; se adicionó lentamente el KMnO_4 a temperatura ambiente y luego la mezcla se dejó reaccionando durante 18 horas a 45°C . Para finalizar la oxidación, se adicionaron 10mL de peróxido de hidrógeno y 250mL de agua desionizada y se dejó sedimentar por 24 horas.

2.2.5 Lavado del óxido de grafeno. Con el fin de eliminar los residuos de ácidos y permanganato de potasio, el material producido se lavó sucesivamente con HCl y luego con agua desionizada hasta obtener un pH de 5. Este proceso se realizó mediante centrifuga a 6000 rpm durante 20 minutos y el último lavado se realizó a 10000 rpm por 20 minutos.

2.3 Hilado de óxido de grafeno

Se realizaron dos baños coagulantes: el primero fue una solución al 2.5% de CaCl_2 en relación 1:3 etanol/ agua y el segundo fue una solución al 2,5 % de KOH en etanol/ agua en relación 1:3 v/v. El lavado de los hilos obtenidos se realizó con agua desionizada. Para la producción hilos de óxido de grafeno se propusieron los siguientes montajes:

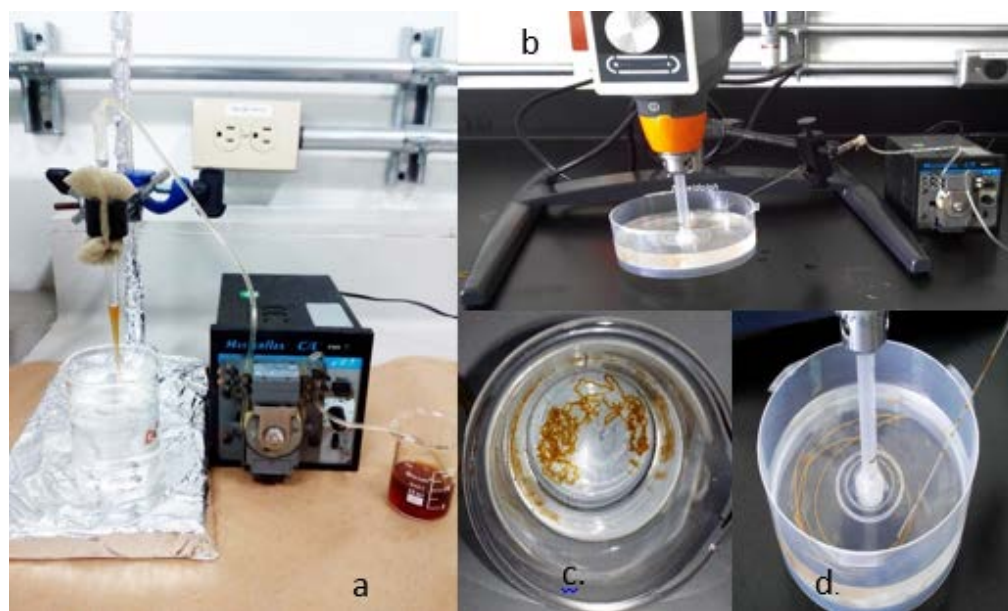


Figura 9. Montajes de hilados para producir hilos de óxido de grafeno. a. Montaje de hilado 1, b Montaje de hilado 2. c. Hilos de óxido de grafeno producidos por el montaje 1. d. Hilos de óxido de grafeno producidos por el montaje 2.

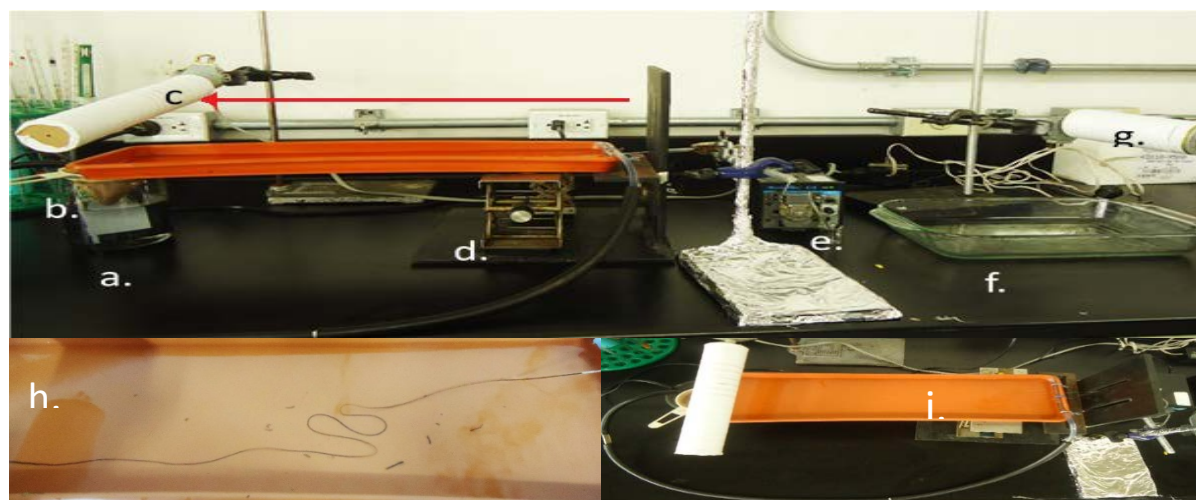


Figura 10. Montaje de hilado final diseñado por Qco.Nelson Gutierrez. a. bomba de acuario, b. filtro de residuos, c. rodillo para recolectar Hilos GO, d. plataforma para elevar o bajar el montaje y bandeja para formar los hilos, e. bomba peristáltica, f. baño para lavado, g. Rodillo para secado del hilo, h. Hilo de óxido de grafeno, i. Vista superior del montaje. La flecha roja en la imagen indica la dirección del flujo.

En el montaje de la Figura 9a el baño se gira manualmente para que no se acumule el óxido de grafeno y la bomba peristáltica se opera entre 15 a 50 rpm.

El segundo montaje es el que se muestra en la Figura 9 b. consiste en un baño de coagulación soportado sobre una base rotatoria a 10rpm sobre la cual se deposita el óxido de grafeno que sale de la boquilla de la pipeta Pasteur. Para este montaje la bomba peristáltica se opera a 15 rpm.

El tercer montaje (Figura 10) está compuesto de una plataforma de 2,5cm de alto y 50cm de largo, que al final tiene 2 orificios de salida que depositan el líquido en un vaso de precipitado; la solución del baño coagulante fluye por una manguera con la ayuda de una bomba de acuario y sale de nuevo en el extremo derecho de la bandeja por una manguera más delgada que tiene en su superficie varios orificios, el flujo que se genera es de 12.5 mL/s. El óxido de grafeno se inyecta al baño coagulante con la ayuda de la bomba peristáltica que empuja el óxido de grafeno a través de una pipeta Pasteur que se encuentra en dirección del flujo del baño. Los hilos se forman con la ayuda del flujo (Figura 10 h). Después de obtenidos se colocan en los extremos de la bandeja dónde hay menos flujo para que no se dirijan al filtro de residuos (figura 10b), se dejan en el baño por 10 minutos para aumentar el tiempo de interacción coagulante-hilo de óxido de grafeno. Los hilos se recolectan en el rodillo que se observa la figura 10c, el rodillo gira a 6 rpm y se mantiene así hasta que el hilo se seca. Luego, el hilo se lava en el recipiente que se muestra en la figura 10f, que contiene agua desionizada, el lavado se realiza por 1 hora, luego se recolecta con el rodillo que se muestra en la figura 10g.

2.3.1 Secado de los hilos de óxido de grafeno. Para el secado de los hilos de óxido de grafeno se tuvieron en cuenta las condiciones que se encuentran la siguiente tabla:

Tabla 1.
Tipos de secado para la fabricación de hilos de óxido de grafeno.

Tipos de secado	Forma del hilo obtenido	Tiempo de secado
Dejar girar los hilos en el rodillo hasta que sequen a temperatura ambiente.	Forma tubular poco uniforme, posee secciones planas y secciones tubulares	2 días
Colocar una plancha de calentamiento a 100 °C debajo del rodillo con los hilos para que aumente la velocidad de secado.	Forma tubular poco uniforme, más secciones planas que tubulares	2 horas
Liofilizar el hilo	Forma tubular, altamente poroso, son muy débiles.	3 días
Sujetar solo la punta del hilo en el rodillo y que el hilo se seque por las corrientes de aire	Forma tubular homogénea	2 horas

2.4 Reducción y secado de los Hilos de óxido de grafeno

Los hilos de óxido de grafeno se redujeron por 2 horas en una solución de HI al 30% a temperatura ambiente, luego se lavó en solución de etanol al 25% y agua desionizada. El secado se realizó a 80°C por 12 horas.

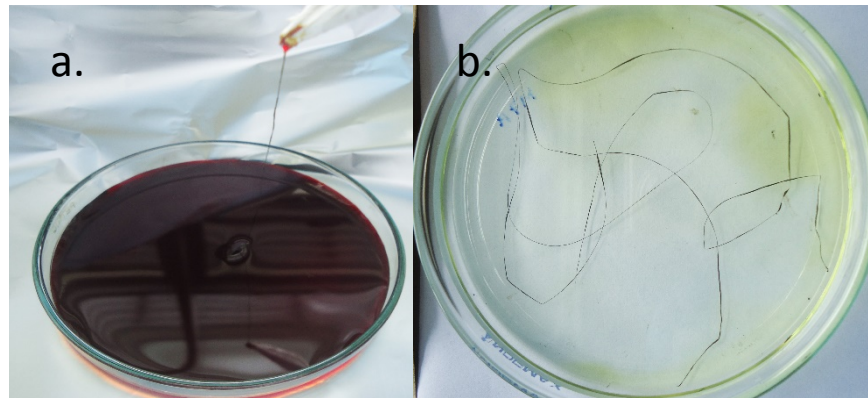


Figura 11. Proceso de reducción y lavado de los hilos de óxido de grafeno. a. Hilo de óxido de grafeno en solución de ácido yodhídrico al 30%, b. Hilo de óxido de grafeno químicamente reducido en solución de etanol al 25%.

2.5 Microscopia electrónica de Barrido (SEM)

La microscopia electrónica de barrido se utilizó para analizar la morfología y composición de los hilos de óxido de grafeno reducido obtenidos. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido QUANTA FEG 600 (Field Emission Gun), las muestras se colocaron sobre stubs metálicos. Las medidas se realizaron a alto vacío, voltaje de aceleración de 25Kv y bajo aumentos de 500X y 2000X para verificar características morfológicas generales en las fibras y tomar las medidas de diámetro de cada fibra (Apéndice D). Se usó un detector de electrones secundarios (SE): everhart thornley detector ETD y un detector para electrones retrodispersados (BSE): back scattered electron detector (BSED) tipo SSD.

Para realizar análisis de EDS (Energy-Dispersive Spectroscopy) se usó un detector EDAX APOLO X resolución de 126.1 eV (en. Mn K α) y software EDX Genesis el cual reporta información semi-cuantitativa de los elementos químicos presentes en la muestra.

2.6 Difracción de rayos X

A través de DRX se analiza la distancia interlaminar del grafito intercalado, grafito expandido y el óxido de grafeno realizado por los métodos MHX y MHJ. Las muestras de grafito intercalado, grafito pre-oxidado y grafito expandido fueron montadas en porta muestras de polimetilmetacrilato (PMMA) con centro de silicio “Low Background” mediante la técnica ZeroBackground. Las muestras de óxido de grafeno por el método de MHX y MHJ fueron montadas sobre cubreobjetos de vidrio en una porta muestras de PMMA mediante la técnica de llenado frontal.

El registro de datos se realizó en un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con geometría DaVinci. Las condiciones de registro se muestran en el Apéndice A.

2.7. Espectroscopia ultravioleta-visible (Uv- vis).

La espectroscopia Uv-vis fue utilizada para verificar la presencia de los cromóforos C=O y C=C característicos del óxido de grafeno.

En una celda de cuarzo se depositó 2,5mL de óxido de grafeno con concentración de 0,05mg/mL. El análisis fue realizado en un espectrofotómetro ultravioleta-visible, marca SHIMADZU modelo UV2600, la corrección de línea base se realizó tomando agua desionizada como blanco.

2.8 Espectroscopia Infrarrojo con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR).

La espectroscopia infrarroja se usó para caracterizar los grupos funcionales presentes en el óxido de grafeno sintetizados por las dos rutas usando un espectrofotómetro FT-IR (Bruker, Tensor 27) en modo ATR.

2.9 Espectroscopia RAMAN.

La espectroscopia Raman se usó para caracterizar al grafito intercalado, grafito expandido, grafito pre-oxidado y óxido de grafeno, analizando la variación en la intensidad de las bandas D y G, que se relacionan con los defectos estructurales presentes en las muestras. Se utilizó un espectrómetro Horiba Scientific LabRAM HR Evolution Raman Espectrometer, la longitud de excitación del láser fue de 532 nm.

2.10 Cálculo de la conductividad.

La conductividad de los hilos se encontró con la ayuda del circuito en serie mostrado en la figura 12, que está compuesto por un osciloscopio portable (fluke -199B), una fuente (M10-TP3005L) y un reóstato. Se tomaron medidas de la corriente que fluía por el hilo y el voltaje cuando se cambiaba el valor de la resistencia. Estas medidas se realizaron a diferentes longitudes del hilo. El límite de operación de la fuente es de 60 V, pero para mantener la linealidad y que se cumpla la ley de Ohm, se utilizó a 30 V para prevenir el calentamiento por efecto Joule y así evitar variaciones en la conductividad del hilo.

El voltaje se graficó en función de la corriente y aplicando la ley de Ohm se obtuvo la resistencia del hilo para cada longitud. Después se graficó longitud/área vs resistencia para obtener la conductividad del material.

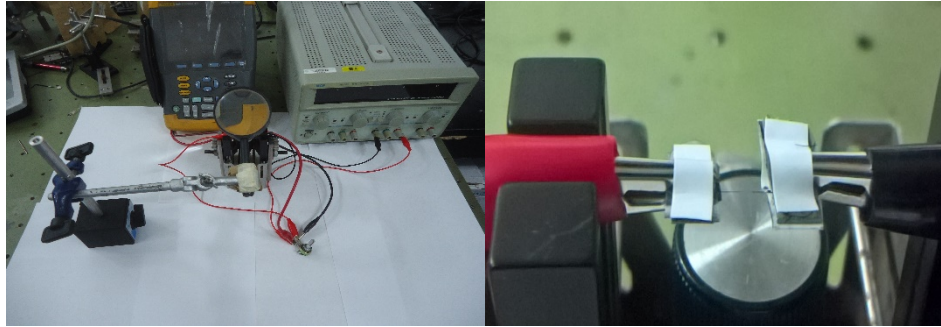


Figura 12. Montaje utilizado para obtener la conductividad del hilo de óxido de grafeno químicamente reducido.

La siguiente expresión relaciona las cantidades físicas medidas con la conductividad:

$$R = \frac{1}{\sigma} \frac{L}{A} \quad (6)$$

Donde L es la longitud del material, R es la resistencia eléctrica, A es el área de su sección transversal y σ es la conductividad. Como cálculo ejemplo en apéndice C se encuentran las curvas obtenidas para un ensayo.

2.11 Medidas de Tensión

Las medidas de tensión se realizaron en el equipo MTS Bionix servohydraulic test system modelo 370.02, la fuerza axial sobre los hilos se aplicó a una velocidad de 0,1mm/min y la longitud inicial fue de 2cm y 3cm. Para las pruebas se eligieron las fibras más uniformes. Se tomaron tres

mediciones del diámetro de cada fibra y se calculó el área promedio de la sección transversal. El montaje de las fibras en las mordazas se encuentra en el apéndice B.

Para el montaje de los hilos se realizó una probeta fabricada en cartulina, los hilos fueron pegados con adhesivo instantáneo a los bordes de la cartulina. Mediante estas pruebas se calculó la tensión nominal máxima, la deformación y el módulo de Young.

3. Análisis de resultados

3.1 Condiciones de Hilado.

Los hilos que se obtienen mediante el primer montaje (figura 9 c) presentan muchas curvaturas y son difíciles de sacar del baño coagulante.

Los hilos obtenidos por el montaje 2 son más largos y con una estructura más homogénea (figura 9d). Sin embargo, cuando el baño coagulante supera volúmenes de 200 mL la rotación a 10rpm no es homogénea, genera vibraciones pulsadas al mismo tiempo en que gira, lo que dificulta la formación del hilo.

El montaje 3 es con el que mejor se manipulan los hilos, debido a que la dirección de eyección del óxido de grafeno que sale de la boquilla Pasteur es paralelo a la dirección del flujo del baño de coagulación, minimizando considerablemente los posibles quiebres y fracturas en la salida de la boquilla. Además, los rodillos incorporados en el montaje facilitan la recolección y secado de los hilos obtenidos.

Por lo tanto, se escoge el montaje 3 (figura 10) para el hilado del óxido de grafeno sintetizado por las dos rutas establecidas anteriormente.

El secado se realiza colgando uno de los extremos del hilo de óxido de grafeno a temperatura ambiente. Mediante este proceso el hilo toma una estructura tubular homogénea y el tiempo de secado es bastante corto comparado con las otras metodologías de secado (tabla 1).

3.1.1 Cristales líquidos en las soluciones de óxido de grafeno. Sólo las soluciones de óxido de grafeno que presentaban cristales líquidos condujeron a la formación de hilos de óxido de grafeno que podían sacarse del baño coagulante (figura 13). Los cristales líquidos se observaron mediante un microscopio de luz polarizada.

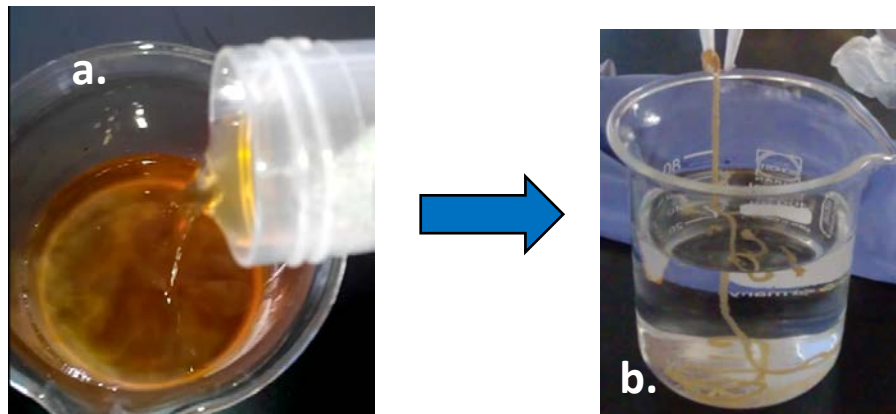


Figura 13. Fabricación de hilos a partir de suspensiones que presentan cristales líquidos en solución de óxido de grafeno

3.1.2 Efecto de la concentración del óxido de grafeno en la formación del hilo. La concentración del óxido de grafeno es un factor importante para el hilado del óxido de grafeno. Concentraciones menores a 5mg/mL no lograban formar hilos de gran longitud, ya que se rompían

fácilmente debido a la rotación del baño en el montaje 2 (figura 9) o por el flujo del montaje 3 (figura 10), además las soluciones de óxido de grafeno a estas concentraciones producían hilos más delgados. Por otro lado, concentraciones altas de óxido de grafeno (entre 15 a 20 mg/mL), producían hilos que tendían a obstruir la salida de la boquilla en la pipeta Pasteur. En consecuencia, se escoge un intermedio entre estas concentraciones: 8mg/mL.

3.1.3 Efecto del baño coagulante sobre el hilo de óxido de grafeno. Se evaluaron los baños de coagulación de solución al 2,5 % de CaCl_2 en etanol/ agua en relación 1:3 v/v y 2,5 % de KOH en etanol/ agua en relación 1:3 v/v.

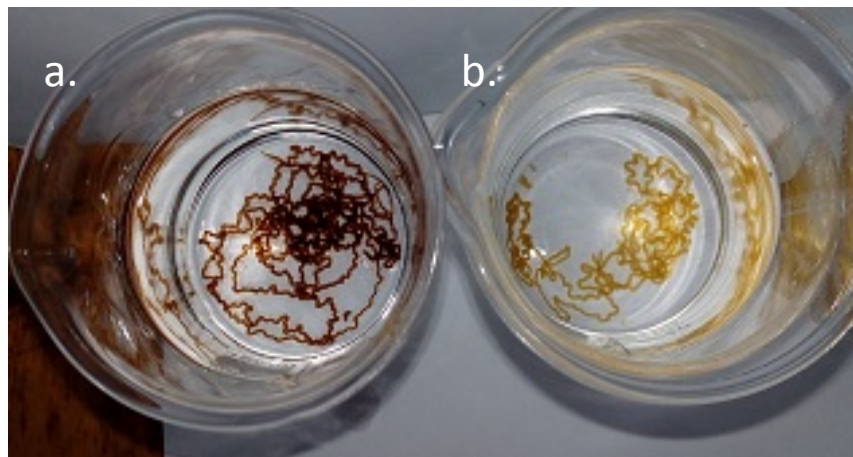


Figura 14. Hilos de óxido de grafeno obtenidos por el montaje 1 en diferentes baños coagulantes. a. Baño de coagulación de KOH, b. Baño de coagulación de cloruro de calcio al 2.5%.

Los hilos formados en los baños con KOH y CaCl_2 tienen apariencias similares (figura 14 a y b), su diferencia radica en el cambio de coloración que se observa para el hilo en el baño de KOH, la cual está asociado a una desoxigenación rápida e irreversible del óxido de grafeno en condiciones alcalinas (Jalili et al., 2013). Entre las distintas fuerzas de unión entre las láminas de

óxido de grafeno responsables de la estructura tubular, siempre se van a encontrar las fuerzas de Van der Waals y puentes de hidrógeno, independientemente de las condiciones del baño de coagulación (Xu & Gao, 2015). Sin embargo, cuando ocurre la desoxigenación disminuye la cantidad de puentes de hidrógeno producidos por los grupos funcionales oxigenados y las moléculas de agua que se encuentran entre las láminas del óxido de grafeno, generando poco entrecruzamiento en las láminas de óxido de grafeno, lo que hace que los hilos en baños coagulantes de KOH posean propiedades mecánicas inferiores en comparación al uso de otros coagulantes (Jalili et al., 2013). Para el baño coagulante de CaCl_2 varios autores reportan mejores propiedades mecánicas en los hilos de óxido de grafeno y proponen que la mejora en estas propiedades es debido a que los cationes Ca^{2+} reaccionan con grupos funcionales carboxilos localizados en los bordes de las láminas GO (según modelo de Lerf-Klinowski, Figura 4) y esto da como resultado una interacción entre las láminas de óxido grafeno vecinas que permite mejorar la rigidez mecánica y la resistencia de los hilos de óxido de grafeno (Sungjin Lee, Bozoklu, Cai, Nguyen, & Ruoff, 2014). Por lo tanto, para este trabajo se escoge el baño coagulante de CaCl_2 para la producción de hilos de óxido de grafeno químicamente reducido.

3.1.4 Efecto de los agentes reductores sobre el hilo de óxido de grafeno. Los hilos de óxido de grafeno químicamente reducido (que vamos a denotarlos como HrGO) deben tener características como flexibilidad, alta conductividad y soportar esfuerzos por tensión. La reducción no puede ser muy agresiva y rápida porque puede generar defectos, rigidez y quiebres en las láminas, que pueden producir disminución en la conductividad y en la resistencia mecánica (Mathur et al., 2017). Por lo tanto, se realizó un ensayo para estudiar el efecto de los reductores sobre el óxido grafeno. El ensayo consiste del blanco, óxido de grafeno con ácido ascórbico en relación 1:1 masa: masa, óxido de grafeno con borohidruro de sodio en relación 1:1 masa: masa,

y el óxido de grafeno con ácido yodhídrico al 50% en relación 1:1 masa: masa (Ver Figura 15). Todos los ensayos fueron realizados simultáneamente y en agitación continua, con la misma muestra de óxido de grafeno y la misma cantidad de óxido. Después de 24 horas de realizado el ensayo (figura 15b), se observó que la muestra de óxido de grafeno con ácido ascórbico formó una estructura plana circular en la que sólo en los bordes hay pequeños defectos y en las paredes del vidrio del recipiente se observa pequeños restos de óxido de grafeno; la muestra con el agente reductor de NaBH_4 fragmenta totalmente el óxido de grafeno. En el óxido de grafeno con ácido yodhídrico se observa que la solución es homogénea y mantiene su estructura, similar al blanco (figura 15b). Según los anteriores resultados el ácido yodhídrico y ácido ascórbico podrían ser opción para producir hilos de óxido de grafeno. Sin embargo, en la literatura se reportan mejores resultados de conductividad con el ácido yodhídrico, por lo tanto, se escoge este como agente reductor para los próximos ensayos.

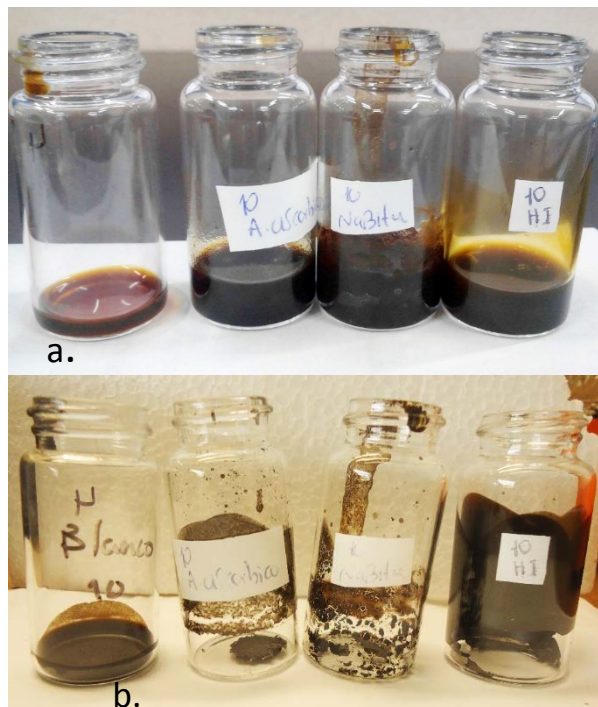


Figura 15. Efecto de agentes reductores sobre óxido de grafeno. a). de izquierda a derecha: óxido de grafeno, óxido de grafeno con ácido ascórbico, óxido de grafeno con borohidruro de sodio y óxido de grafeno con ácido yodhídrico. b) al transcurrir 1 día.

3.2 Caracterización de precursores de óxido de grafeno.

3.2.1 Espectroscopia RAMAN. Se realizó un seguimiento a los cambios estructurales significativos que ocurren durante el procesamiento químico de grafito a óxido de grafeno mediante espectroscopia Raman.

El espectro del grafito presenta dos picos característicos alrededor de 1578 cm^{-1} y 2724 cm^{-1} , denotados como banda G y 2D (Figura 16). El pico G corresponde a la dispersión de primer orden del modo E_{2g} de átomos de carbono sp^2 y la banda 2D es debido a sobretonos y modos de combinación (Casiraghi, 2012).

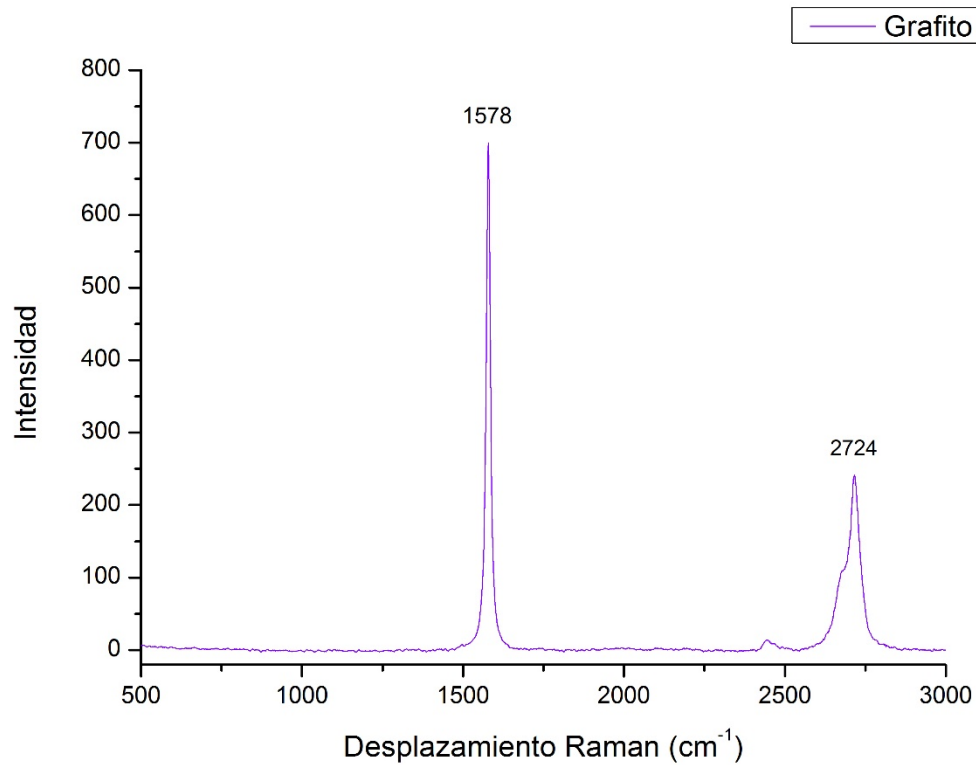


Figura 16. Espectro Raman del grafito

Los precursores del óxido de grafeno también presentan los dos picos característicos del grafito, banda G y 2D (Figura 17). Además se observa una señal alrededor de los 1355cm⁻¹, conocida como banda D, la cual se reporta cuando la estructura del grafito presenta defectos. En materiales con estructura gráfitica los defectos se refieren a cualquier perturbación que afecte la simetría del sistema, por ejemplo: límites de grano, vacantes, cambios de hibridación de los átomos de carbono (sp² a sp³), átomos y bordes generados en la estructura. Como los precursores del óxido de grafeno fueron sometidos a tratamientos químicos y térmicos para exfoliar el grafito y estos procesos pueden generar muchos de los defectos mencionados anteriormente, esto es lo que se ve reflejado en la banda D (Casiraghi, 2012).

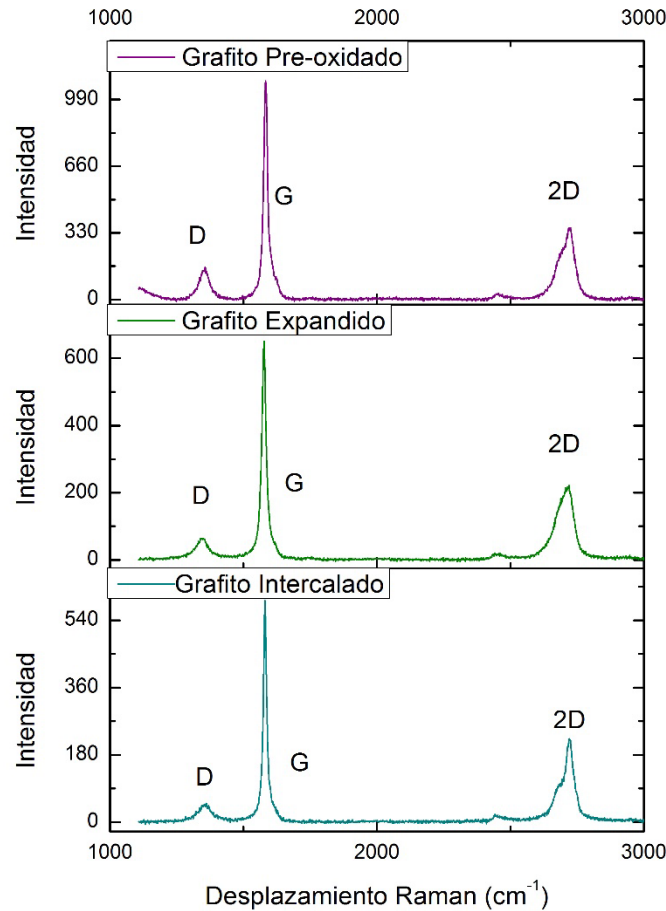


Figura 17. Espectro Raman de los precursores de óxido de grafeno: Grafito pre-oxidado, grafito expandido y grafito intercalado.

3.2.2 Difracción de rayos X. Los precursores del óxido de grafeno también se analizaron por la técnica de difracción de rayos x. Se encontró que estas muestras tienen un patrón de difracción parecido al del grafito, todas presentan el pico agudo característico del grafito que se encuentra alrededor de los 26,6°. Este pico corresponde a la difracción en el plano (002) y a una distancia interlaminar de 3,348 Å (ver tabla 2) (Hontoria, Lopez, López, & Cervantes, 1995). Esto indica que, a pesar de los procesos de exfoliación química y pre-oxidación, estos materiales aún presentan una alta cristalinidad y la exfoliación entre las láminas es bastante leve.

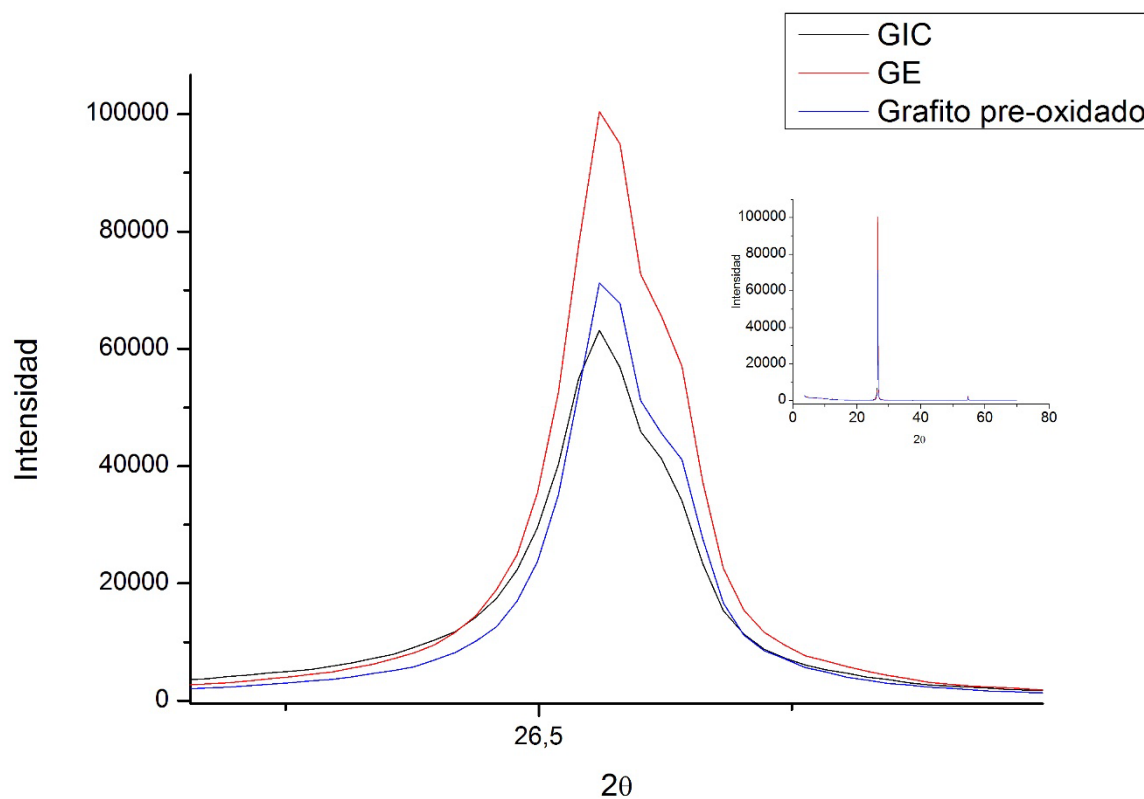


Figura 18. Difractograma de grafito intercalado (GIC), grafito expandido (EG) y grafito expandido: P_2O_5 (1:2).

Tabla2.
Ángulo, distancia e intensidad obtenidos del difractograma de la figura 18.

Compuesto	2θ (°)	$d(\text{Å})$	Intensidad (u.a)
Grafito intercalado(GIC)	26,561	3,35321	63082,3
Grafito expandido(GE)	26,562	3,35310	100325,3
Grafito pre-oxidado	26,563	3,35295	71113,7

3.3 Caracterización de óxido de grafeno

3.3.1 Espectroscopia de infrarrojo. En la Figura 19, se encuentran las bandas características del óxido de grafeno: la banda de absorción de $3600\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$ originada por los modos de estiramiento de los enlaces O-H, la banda del C=C alrededor de los 1600cm^{-1} y también se asocia a la absorción de H_2O por el óxido de grafeno, la banda del enlace carbonilo alrededor de los 1700cm^{-1} , las bandas características de enlaces de vibración de estiramiento del enlace C-OH a 1430cm^{-1} , las vibraciones del enlace del epóxido C-O-C alrededor de los 1250cm^{-1} , la tensión de los enlaces C-O en los alcoholes terciarios alrededor de los 1100 cm^{-1} y las señales de tensión de los enlaces C-H de los metilenos alrededor de los $2850\text{ a }2900\text{cm}^{-1}$ presentes en los bordes de los defectos generados por la oxidación (Zhao, Liu, & Li, 2014).

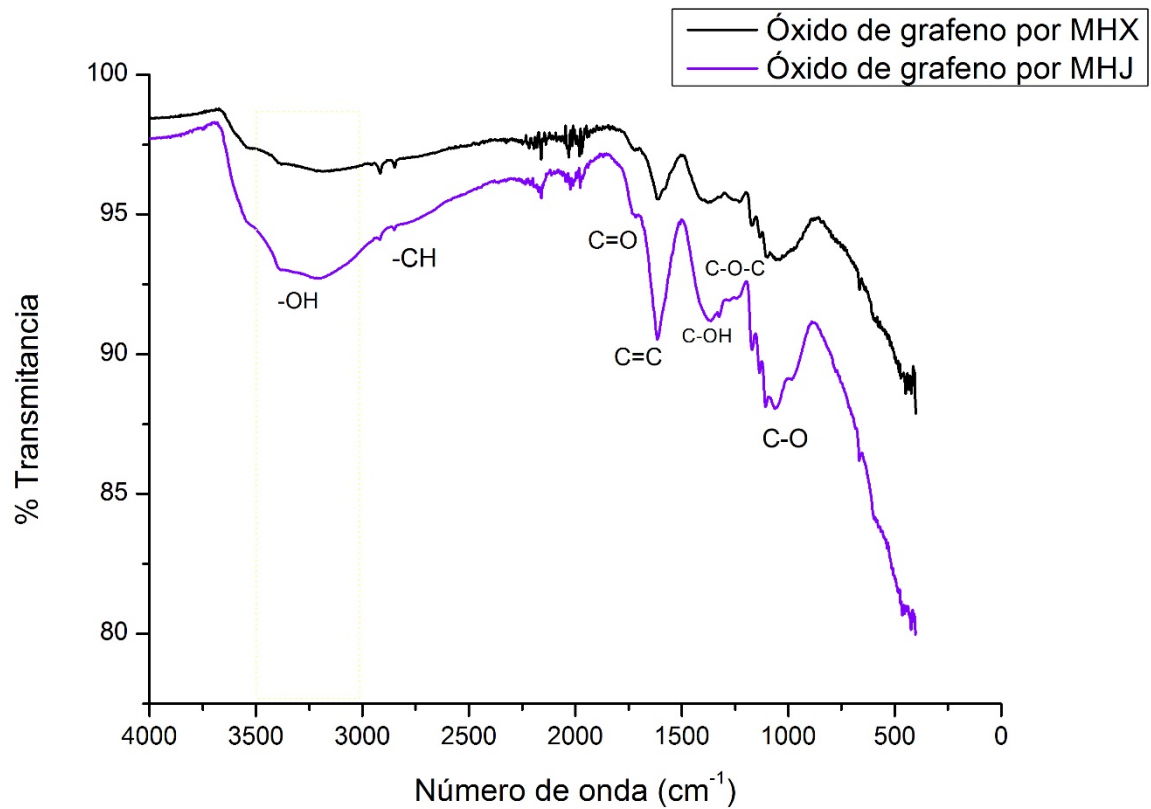


Figura 19. Espectro Infrarrojo de óxido de grafeno por las rutas MHJ y MHX.

3.3.2 Espectroscopía UV-VIS. En la figura 20, se puede observar que los espectros uv-vis para las dos metodologías se solapan. Y para estos dos se observa un máximo de absorbancia a 230 nm, esta señal se atribuye a transiciones electrónicas π - π^* de enlaces C=C conjugados en el óxido de grafeno, también se observa otro pico alrededor de los 300 nm que se debe a las transición electrónicas de tipo n- π , las cuales se asocian a los enlaces C=O presentes en el óxido de grafeno.

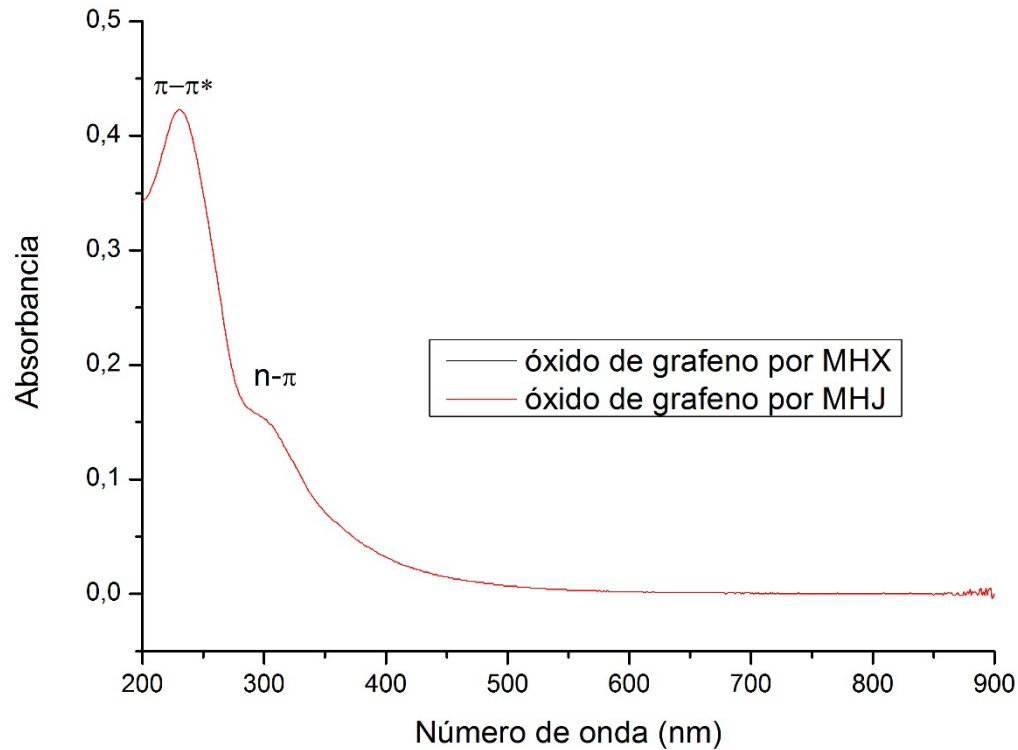


Figura 20. Espectro de absorción UV-vis para el óxido de grafeno realizado por las rutas MHJ y MHX.

3.3.3 Espectroscopía RAMAN. La caracterización del óxido de grafeno por la técnica RAMAN muestra que la banda G se amplía (figura 21) en comparación a los espectros Raman de grafito y sus precursores (figura16). También se observa que la banda D aumenta su intensidad hasta estar a mayor altura que la banda G, lo cual está de acuerdo con la teoría que reporta que el uso de oxidantes fuertes como el permanganato de potasio genera gran cantidad de defectos en la estructura del óxido de grafeno(Stankovich et al., 2007).

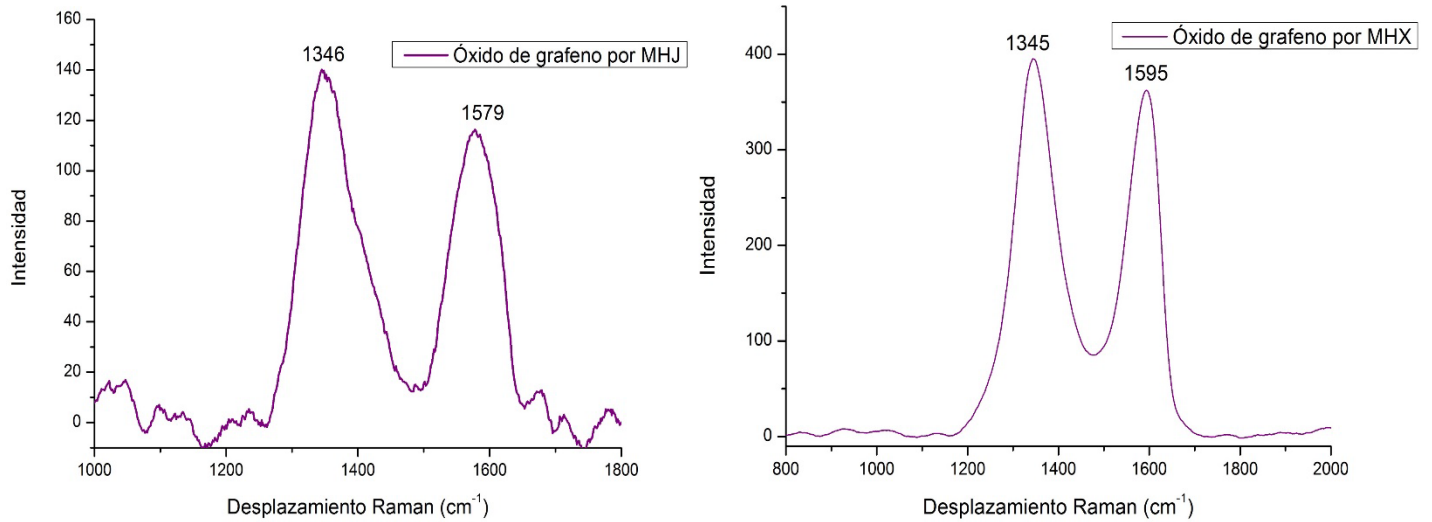


Figura 21. Espectros RAMAN para el óxido de grafeno por MHJ y MHX.

3.3.4 Difracción de rayos X. En la figura 22, se muestran los perfiles de difracción para las muestras de óxido de grafeno sintetizadas por las dos metodologías. Lo que se observa por la técnica de difracción de rayos X es que las dos rutas de síntesis son efectivas para producción de óxido de grafeno, puesto que presentan su patrón característico, en donde su pico más intenso se encuentra en el rango de 7 a 12° y se observa una disminución del pico característico del grafito ($26,6^\circ$) (Wang et al., 2008). También se observa que la oxidación por el método de MHX fue más efectiva puesto que produce una mayor distancia interlaminar ($9,36\text{\AA}$) en comparación con la ruta MHJ ($8,99\text{\AA}$) (ver tabla 3), puesto que en la literatura reporta que una mayor distancia interlaminar está directamente relacionada con un mayor grado de oxidación y nivel de hidratación (Marcano et al., 2010).

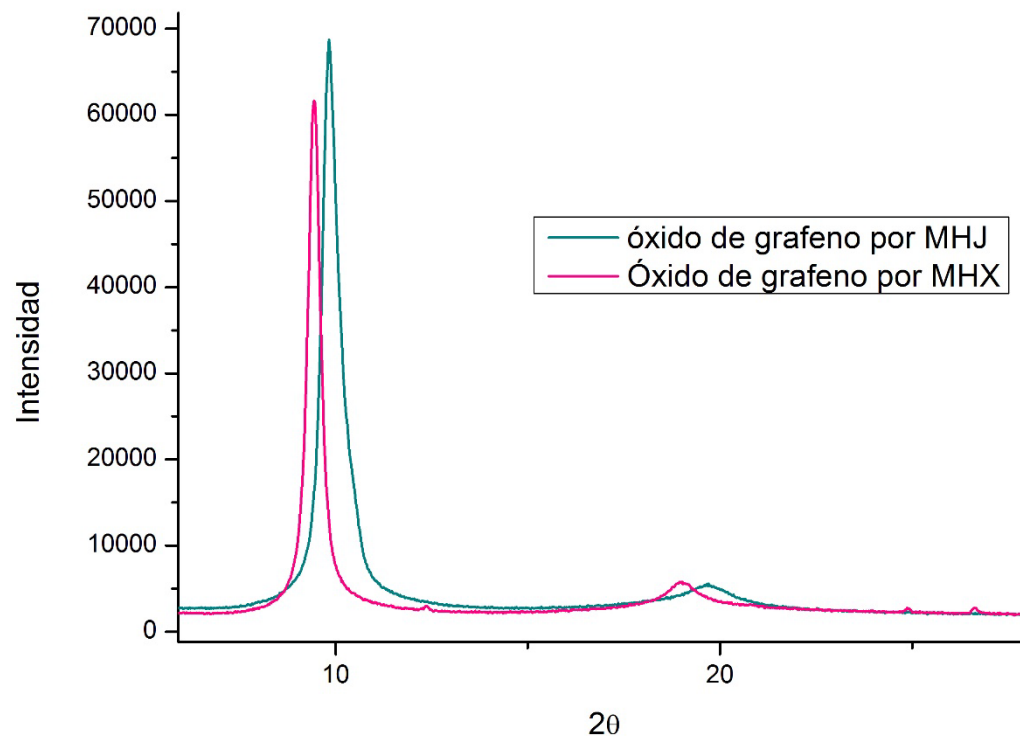


Figura 22. Difractogramas de óxidos de grafeno por MHJ y MHX.

Tabla 3.

Ángulo, distancia interlaminar e intensidad de los difractogramas de las muestras MHJ y MHX

Compuesto	2θ (°)	$d(\text{Å})$	Intensidad (u.a)
Óxido de grafeno MHJ	9,824	8,99584	68008,9
Óxido de grafeno por MHX	9,443	9,35790	61086,6

3.4 Caracterización de hilos de óxido de grafeno químicamente reducido

3.4.1 Medidas de conductividad. La reducción del óxido de grafeno se confirma por la variación en su conductividad eléctrica. Se analizó la conductividad de los hilos obtenidos por las rutas MHJ y MHX para tres tiempos de reducción distintos. Las condiciones de los ensayos se muestran en la tabla 4 y 5, la nomenclatura para los hilos de óxido de grafeno sin reducción es HGO y HrGO para el hilo de óxido de grafeno químicamente reducido, las condiciones de reducción por el método de MHJ se nombraran como 1, 2, 3 y 4, y para MHK se van a denotar con las letras a, b, c y d.

Tabla 4.
Hilos de óxido de grafeno realizados por la ruta MHJ con diferentes condiciones de reducción.

Nombre del ensayo	Condiciones de reducción	Conductividad(S/m)
HGO1	Ninguna	-----
HrGO1	30 minutos en HI al 30%	-----
HrGO2	2 horas	19609
HrGO3	14h a 70°C	17018

Tabla 5.
Hilos de óxido de grafeno realizados por la ruta MHX con diferentes condiciones de reducción.

Nombre del Ensayo	Condiciones de reducción	Conductividad (S/m)
HGO2	Ninguna	-----
HrGO a	30 minutos	22612
HrGO b	2 horas	37421
HrGO c	8h a 70°C	16828

Como se puede observar, los hilos de óxido de grafeno sin ningún proceso de reducción ya sea con la ruta MHJ o MHX no registran paso de corriente a voltajes menores o iguales a 30 V (HGO1 y HGO2), lo cual está de acuerdo a la teoría, puesto que el óxido de grafeno se considera un aislante

debido a que los grupos funcionales oxigenados que se encuentran en su estructura laminar no permiten el libre movimiento de los portadores de carga (Mathur et al., 2017).

Para las muestras realizadas por la ruta MHJ se observa que la reducción a 30 minutos (muestra HrGO1) no registran paso de corriente, se registra conductividad cuando el tiempo de reducción es de 2 horas. Además, cuando la reducción se realiza a temperatura y tiempos más prolongados la conductividad del material disminuye levemente (ver tabla 4).

Las muestras por el método de MHX registran conductividades desde que la reducción se realiza a 30 minutos hasta 8 horas a 70°C. En la tabla 5 se puede observar que para tiempos de reducción de 30 minutos y 2 horas MHX registra mayor conductividad que los HrGO por MHJ a las mismas condiciones. También por la ruta MHX se observa que la conductividad disminuye a tiempos y temperaturas de reducción prolongados, por lo tanto, puede suponerse que a temperaturas cercanas a 70°C y tiempos mayores a 8 horas estos procesos generan defectos en la estructura del hilo que afectan la conductividad del material.

3.4.2 Microscopia electrónica de Barrido. Las micrografías de los hilos sintetizados por las dos rutas, se encuentran en las figuras 23 y 24.

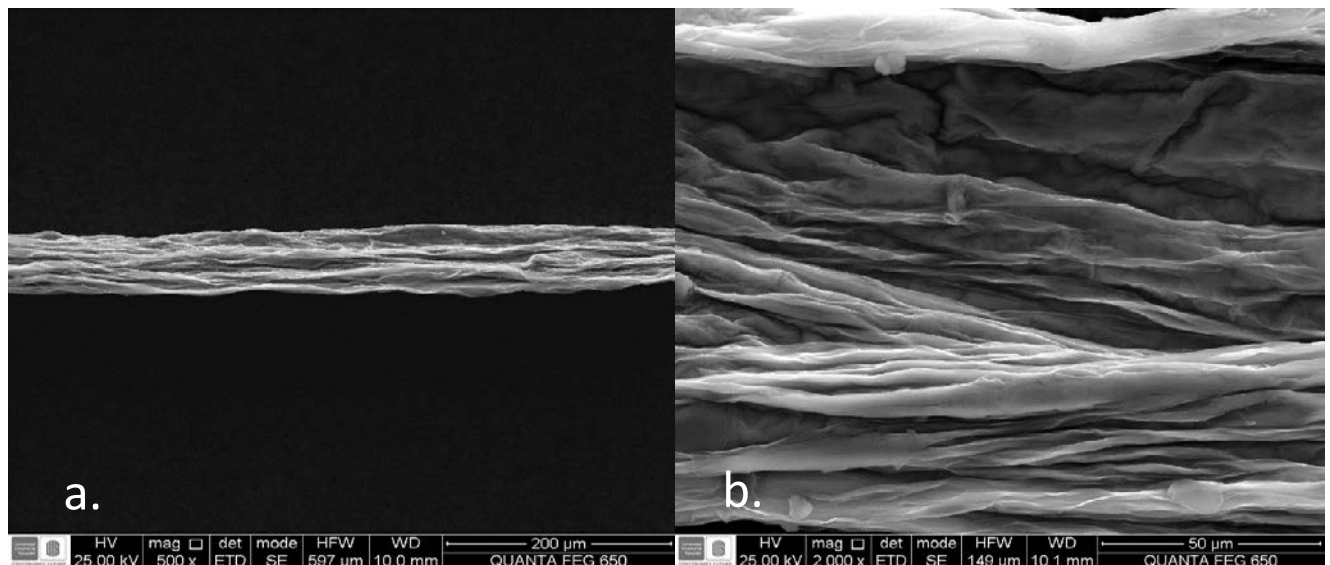


Figura 23. Hilos de óxido de grafeno químicamente reducidos por la ruta MHX. a. Muestra HrGOa, b. Muestra HrGOb (ver tabla 5).

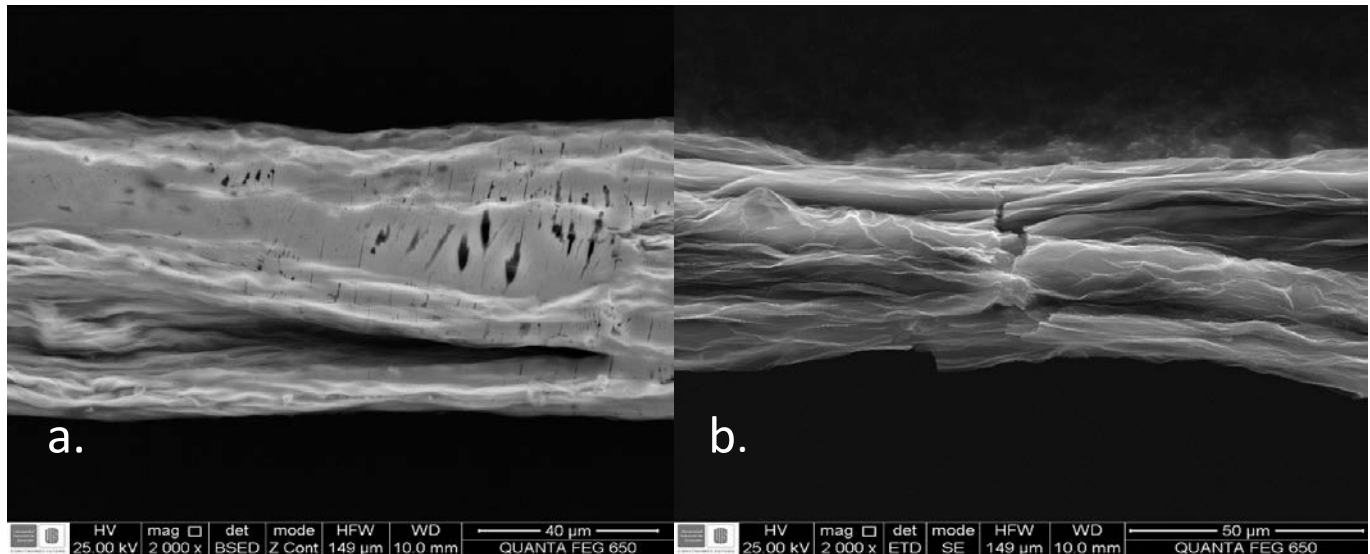


Figura 24. Hilos de óxido de grafeno químicamente reducidos por la ruta MHJ. a. Muestra HrGO3, b. Muestra HrGO1 (ver tabla 4).

Las imágenes SEM de la figura 23 muestran que los HrGO por MHX presentan una estructura bastante homogénea con pliegues a lo largo del hilo y se observa que las láminas en el hilo de óxido de grafeno se encuentran alineadas en la dirección del flujo del baño de coagulación del montaje 3. Esta figura ilustra las muestras HrGOa y HrGOb que fueron para las que se registró mayor conductividad. Además, mediante análisis de EDX se observó que los pequeños puntos en

algunas superficies de la muestra HrGOB corresponden a átomos de calcio provenientes del baño coagulante, esto puede observarse claramente en la siguiente imagen.

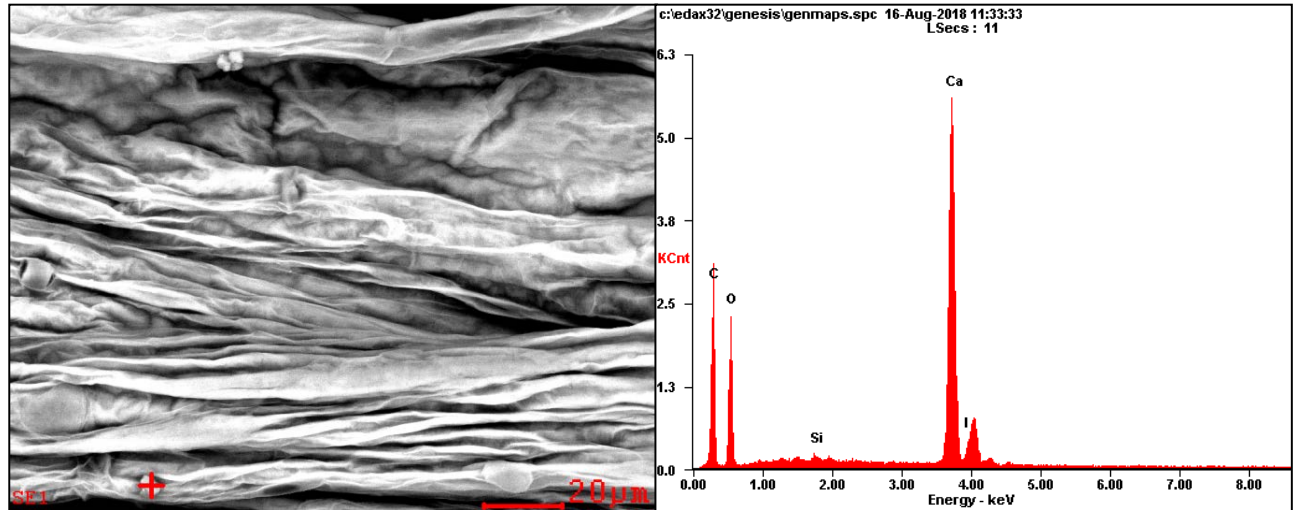


Figura 25. Muestra HrGOB en la que se realiza EDX para los granos que se observan sobre el hilo

Las imágenes SEM de la figura 23 corresponden a las muestras realizadas por la ruta MHJ, en estas imágenes se pueden observar pequeñas rasgaduras en la superficie del hilo y también se observan quiebres a lo ancho de la fibra. Estas imágenes corresponden a las muestras HrGO3 con la que se obtienen hilos con baja conductividad y la muestra HrGO1 que no logra registrar conductividad. Esto confirma lo mencionada anteriormente, la baja o nula conductividad puede deberse a defectos en la estructura del hilo.

La muestra HrGO3 también se examinó en sitios no homogéneos del hilo, en estos puntos se observa pequeños parches sobre la estructura del hilo (estos parches también se observan en la muestra HrGOc) y al examinar por EDX se encontró que correspondía a yodo en cantidades de alrededor del 10%. Estos pequeños parches no se observaron para las muestras en las que se realizó

reducción a tiempos cortos. Por lo que se sugiere que esta acumulación de yodo pueda ser otra de las causas de la baja conductividad de las muestras HrGO3 y HrGOc (ver tabla 4 y 5).

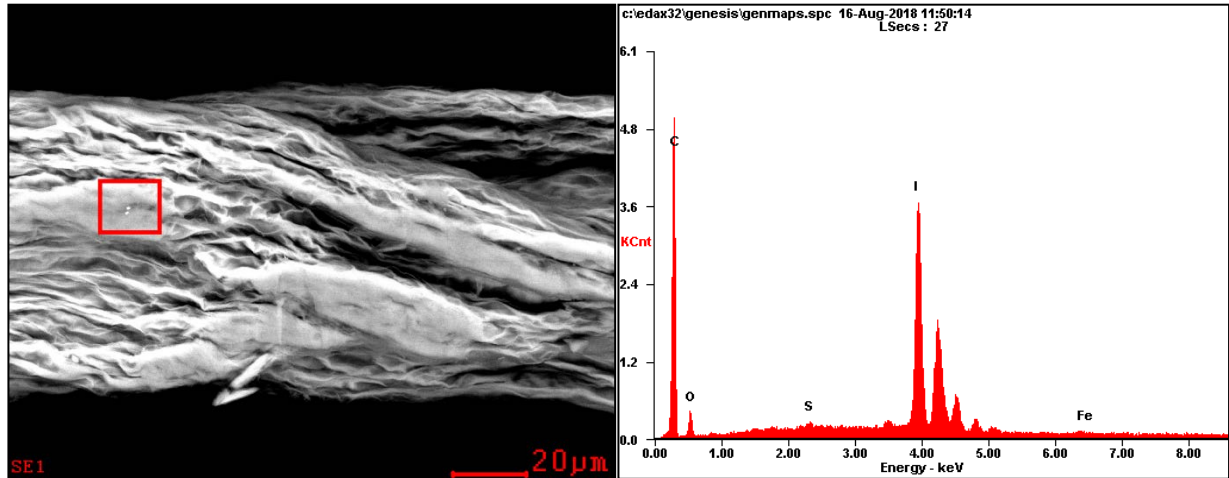


Figura 26. EDX sobre sitios no homogéneos del hilo de la muestra HrGO3

para muestras por la ruta de MHJ está alrededor 9,5 y la relación para los hilos por la ruta de MHX está alrededor de 9,8 esta relación está muy cerca del rango reportado para materiales reducidos por ácido yodhídrico 10-12,5, además se tienen reportes que dependiendo del tipo de reducción, el contenido neto de carbono en las fibras de grafeno están en el rango de 80-90% (Xu & Gao, 2015) lo cual está acorde con lo que se obtiene por EDX (ver tabla 6 y 7), también se puede observar que en los hilos de óxido de grafeno químicamente reducido queda yodo remanente con un porcentaje del 5%.

Tabla 6.

Resultados de EDX en porcentaje peso y porcentaje atómico para la muestra HrGO3 (Ruta MHJ), la relación C/O es de 9,5.

Element	Wt%	At%
CK	49.57	81.29
OK	06.94	08.55
SiK	00.43	00.30
SK	00.30	00.18
CIK	05.24	02.91
CaK	02.67	01.31
IL	34.60	05.37
FeK	00.25	00.09
Matrix	Correction	ZAF

Tabla 7.

Resultados de EDX en porcentaje peso y porcentaje atómico para la muestra HrGOB (ruta MHX), La relación C/O =9,8.

Element	Wt%	At%
CK	57.02	86.61
OK	07.08	08.08
SK	00.35	00.20
IL	35.54	05.11
Matrix	Correction	ZAF

3.4.3 Medidas de Tensión. A partir de los datos de fuerza y desplazamiento obtenidos, se procedió a graficar la relación Tensión vs Deformación para los hilos obtenidos por la ruta MHX.

Se tomaron los datos en donde ocurrió la primera ruptura, correspondiente al primer rango lineal dentro del régimen elástico del hilo, en el cual se cumple la Ley de Hooke (Askeland & Phulé, 2004). Al aplicar la regresión lineal sobre cada curva, se encuentra que la pendiente de la recta corresponde al módulo de Young del hilo. Los hilos por MHJ por ser más débiles no permitieron realizar el montaje para las medidas de tensión.

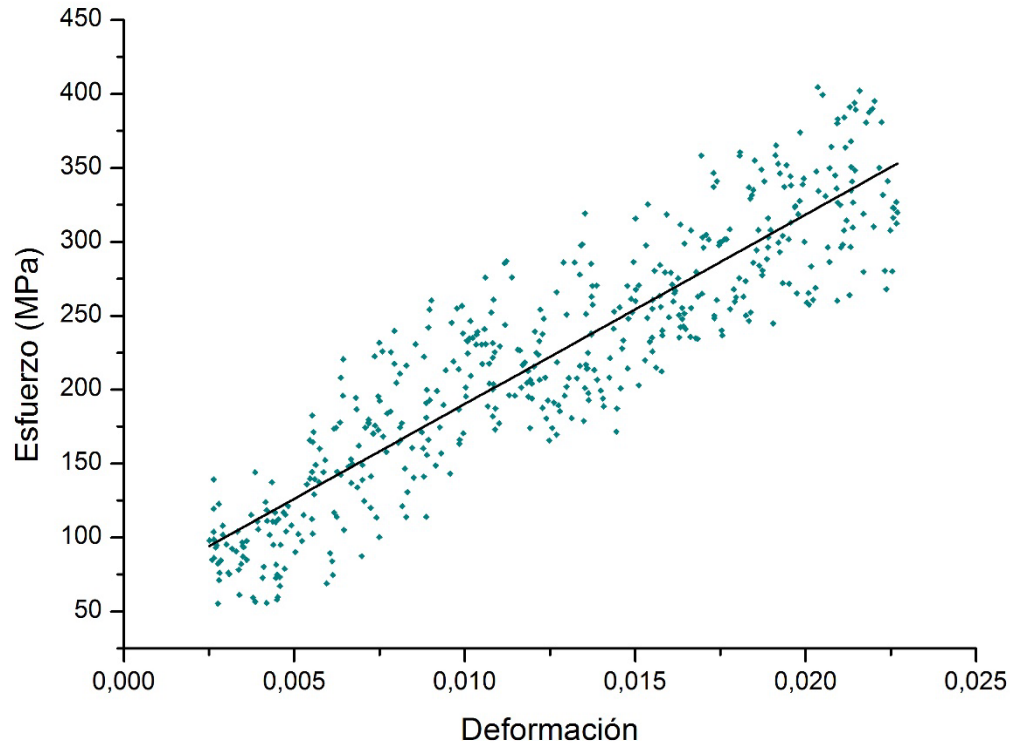


Figura 27. Grafica Deformación-tensión para HrGOB

Los resultados que se obtienen están en el rango de tensiones reportadas para hilos de óxido de grafeno químicamente reducido. En la siguiente tabla se compara el resultado obtenido (resaltado en amarillo) en este trabajo con algunos de la literatura.

Tabla 8.
Propiedades mecánicas de hilos de óxido de grafeno reducido producidos en este trabajo y en estudios anteriores.

Baño de coagulación	Máxima tensión (MPa)	Módulo de Young(GPa)	% Deformación
1% p/p CaCl ₂ (Xu et al., 2013)	132,8	2,2	9,4
5% p/p CaCl ₂ (Xu et al., 2013)	245,8	3,7	9,8
1 p/p.% CaCl ₂ (Jalili et al., 2013)	412	20,1	3,2
2,5% p/p CaCl₂	135	4,26	2,03

El método de MHX original implica el uso de un segundo oxidante aparte del P_2O_5 y utiliza precursores de grafito con tamaño de lámina superior o iguales a 300 μm , Zhen Xu et al reportan que esto mejora los resultados para tensión de los hilos, puesto que a mayor área tenga la lámina es mejor el ensamblaje de estas en el hilo (Xu et al., 2013). A pesar de estas limitantes, se han logrado obtener resultados que se encuentran en el orden de los hilos de óxido de grafeno químicamente reducido ya reportados.

3.4.4 Ensayos adicionales. Debido a que los resultados por SEM, DRX, medidas de conductividad y tensión muestran que la metodología de Hummers reportada por Zhen Xu (MHX) (Xu et al., 2013) es mejor para la síntesis de hilos, se planteó un diseño experimental de 8 ensayos con 5 factores con el fin de encontrar las condiciones de síntesis que afectan favorablemente la conductividad y tensión de los hilos de óxido de grafeno químicamente reducido. Las condiciones del diseño experimental se encuentran en el apéndice D y los 8 ensayos realizados se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 9.
Condiciones de reacción de los ensayos del diseño experimental.

Nombre	Relación GE: P₂O₅	Grafito pre- oxidado: KMNO₄	Adición del KMnO₄	Tiempo de oxidación (horas)	Temperatura de oxidación(°C)
Ensayo 1	1:2	1:3	Frio	18	45
Ensayo 2	1:4	1:3	Frio	2	35
Ensayo 3	1:2	1:7	Frio	2	45
Ensayo 4	1:4	1:7	Frio	18	35
Ensayo 5	1:2	1:3	Ambiente	18	35
Ensayo 6	1:4	1:3	Ambiente	2	45
Ensayo 7	1:2	1:7	Ambiente	18	35
Ensayo 8	1:4	1:7	Ambiente	18	45

Los resultados de la conductividad eléctrica (variable respuesta) para los ensayos del diseño experimental se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 10.
Conductividad eléctrica para cada ensayo del diseño experimental.

Nombre	Conductividad (S/m)
Ensayo 1	2,6*10 ⁴
Ensayo 2	6,4*10 ⁴
Ensayo 3	1,8*10 ⁴
Ensayo 4	2,0*10 ⁴
Ensayo 5	1,6*10 ⁴
Ensayo 6	2,7*10 ⁴
Ensayo 7	1,9*10 ⁴
Ensayo 8	1,1*10 ⁴

Para investigar cuales de los 5 factores son significativos para la variable respuesta se procede a plantear las siguientes hipótesis: efecto A (P_2O_5)=0, efecto B ($KMnO_4$)=0, efecto C (Temperatura de adición del oxidante)=0, efecto D (Tiempo de reacción de la oxidación)=0, efecto E (Temperatura de oxidación)=0 y cada una contra la alternativa de que el efecto en cuestión es diferente de cero. Estos efectos pueden graficarse en un diagrama de Pareto para así visualizar cuales tienen un mayor impacto sobre la variable respuesta. Una forma sencilla de analizar estas graficas es agregar una línea en el diagrama de Pareto estandarizado a la altura del valor crítico, como se muestra en la figura 23. De esta manera, los efectos cuyas barras superen tal línea serán significativos. Así, para nuestro caso ninguno de los factores es estadísticamente distinto de cero, todas las hipótesis realizadas anteriormente se aceptan y para este modelo ninguno de los factores propuestos influye de manera significativa en la conductividad eléctrica. Además, se observa que el R^2 (88,49%) y R^2 ajustado (59,71%) para el modelo son muy bajos, lo que indica que el efecto o variabilidad atribuible a los factores estudiados es pequeña en comparación con el resto de la variación observada en el experimento, además las bajas correlaciones pueden deberse a que los niveles de los factores estudiados son demasiado estrechos, por lo que el efecto sobre la variable de respuesta al cambiar de un nivel a otro es bajo.

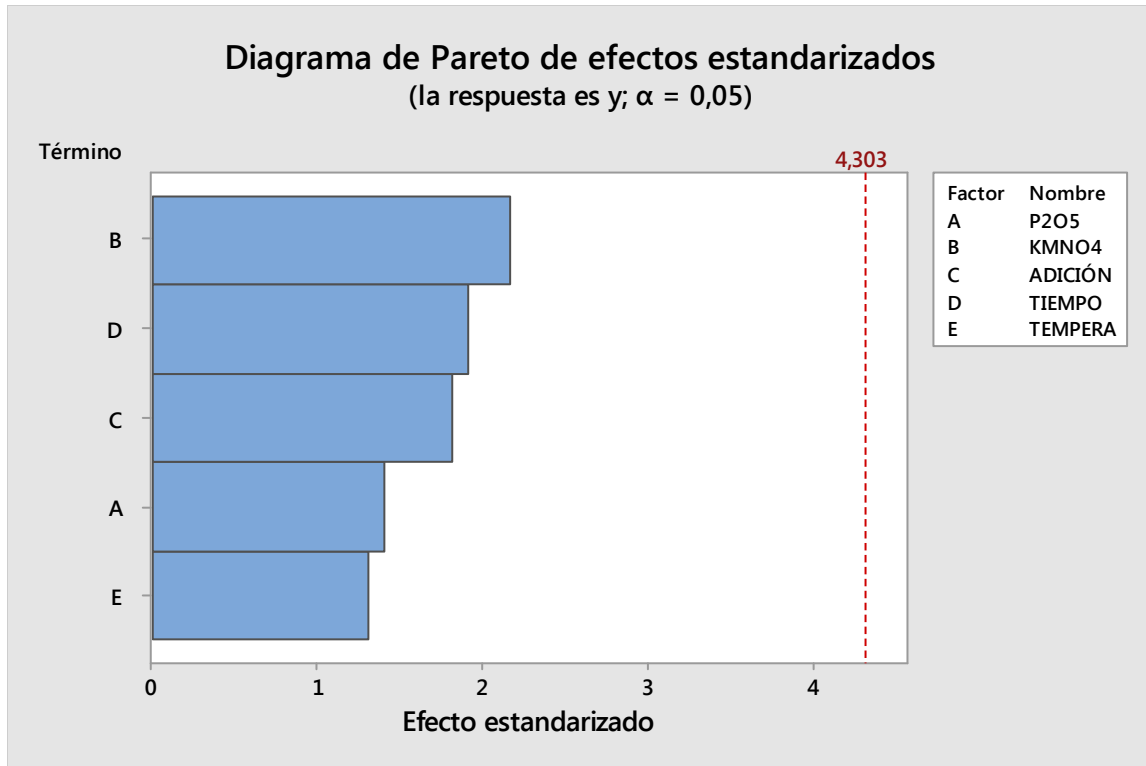


Figura 28. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados.

A continuación se muestra la gráfica de factoriales en la que se observa la media ajustada de los datos para examinar como influyen los factores en la respuesta.

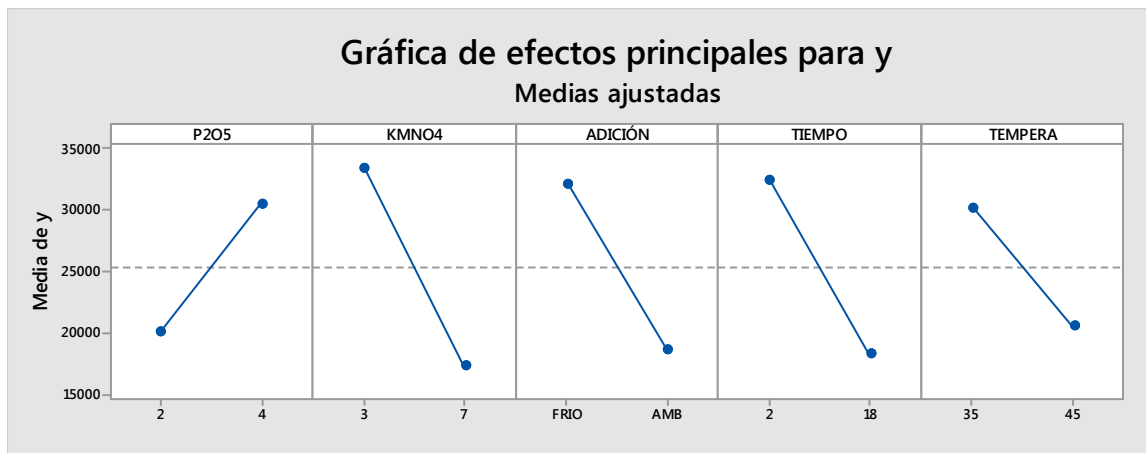


Figura 29. Efectos principales para cada factor propuesto en el diseño experimental.

Esta grafica muestra que la conductividad eléctrica es mayor cuando se usa una relación 1:3 de KMnO_4 , adición del oxidante en frío, tiempo de oxidación corto (2h), temperatura de oxidación en 35°C y relación de pre-oxidante (P_2O_5) de 1:4; estos resultados concuerdan con las condiciones del ensayo 2 que es el valor de conductividad más alto obtenido (Tabla 9 y10). Para este diseño experimental también se plantea, como variable respuesta, la tensión sobre cada muestra, pero debido a que únicamente las muestras del ensayo 1 y 2 permiten realizar tales mediciones, se han escogido dichos ensayos para realizar mediciones de conductividad eléctrica y módulo de Young. (Las gráficas de tensión vs deformación para el ensayo 1 y 2 se muestran en el Apéndice E). A continuación se realiza análisis de estas dos muestras en comparación con los resultados obtenidos anteriormente.

Tabla 11.
Resumen de todas las rutas de síntesis de los ensayos realizados para este trabajo.

Nombre	Relación GE: P_2O_5	Relación de Grafito preoxidado: KMnO_4	Adición del KMnO_4	Tiempo de oxidación (horas)	Temperatura de oxidación($^\circ\text{C}$)
MHX	1:2	1:3	Frio	2	35
Ensayo 2	1:4	1:3	Frio	2	35
MHJ	Ultrasonido	1:3	Ambiente	18	45
Ensayo 1	1:2	1:3	Frio	18	45

Como se puede observar en la tabla 11, el ensayo 2 posee las mismas condiciones de reacción que la metodología por la ruta MHX excepto la relación de grafito expandido con P_2O_5 . Para este ensayo, MiniTab propone la relación 1:4. El Ensayo 1 presenta las mismas condiciones de reacción que la ruta MHJ, salvo que la exfoliación se realiza con P_2O_5 en lugar de ultrasonido y la adición

de KMnO_4 se realiza a bajas temperaturas. La siguiente tabla presenta los resultados de conductividad y tensión para cada ensayo:

Tabla 12.
Resultados de las propiedades mecánicas y de conductividad para los ensayos HrGO2, Ensayo 1, Ensayo 2 y MHJ.

Ensayo	Conductividad (S/m)	Tensión máxima(MPa)	Módulo de Young (GPa)	% Deformación
MHX(HrGO_b)	37421	136	4,26	2,03
Ensayo 2	64177	176	5,64	2,45
MHJ(HrGO₂)	19609	-	-	-
Ensayo 1	26080	307	9,04	1,26

En la tabla 12 se puede observar que la mejor tensión se obtiene bajo las condiciones del ensayo 1, obteniendo valores, de tensión y módulo de Young, de aproximadamente el doble de los obtenidos por los otros dos ensayos, y más cercanos a los reportados, para hilos de óxido de grafeno químicamente reducido, realizados en baño coagulante de CaCl_2 (ver tabla 8). El ensayo 1 mejora su conductividad en referencia al HrGO₂ de la ruta MHJ pero presenta conductividades menores en comparación a la ruta MHX y el ensayo 2.

La mejor conductividad se obtiene bajo las condiciones del ensayo 2 propuesto en el diseño experimental ($6,4 \cdot 10^4$ S/m); este valor es superior al reportado en artículos de hilos de óxido de grafeno químicamente reducido ($4,1 \cdot 10^4$ s/m) (Xu & Gao, 2015; Xu et al., 2013). En este ensayo se puede observar que al aumentar la cantidad de preoxidante a una relación de 1:4 con respecto al grafito expandido la conductividad del material se duplica y la tensión y el módulo de Young aumentan levemente (ver tabla 12).

Para el caso de la ruta por MHJ al reemplazar la exfoliación de ultrasonido por una preoxidación con P_2O_5 y adición de $KMnO_4$ a temperaturas bajas (ver tabla 11), la resistencia mecánica aumenta permitiendo realizar las medidas de tensión.

4. Conclusiones

Se encontró que el montaje de wet-spinning es una parte crucial para la producción de hilos de óxido de grafeno, ya que si no se realiza correctamente, el hilo que se obtiene es poco homogéneo y presentará dificultades en su manipulación.

Se determinó que las mejores condiciones para obtener hilos de óxido de grafeno químicamente reducido constan de fijar una concentración del óxido de grafeno en 8mg/mL, ácido yodhídrico como agente reductor y solución de $CaCl_2$ como baño coagulante.

Mediante las técnicas de infrarrojo y UV-Vis, se pudieron caracterizar las muestras de óxido de grafeno sintetizado por las dos rutas propuestas, encontrándose similitudes en los espectros obtenidos.

Por la técnica de espectroscopia Raman se pudo realizar un seguimiento de la variación en la intensidad de las bandas características del óxido de grafeno para cada etapa de la síntesis de los hilos.

Las técnicas de caracterización de DRX, SEM, medidas de conductividad y tensión revelan que entre las rutas MHX y MHJ, el mejor procedimiento para obtener hilos de óxido de grafeno químicamente reducido es el reportado por Zhen Xu (MHX).

Mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido se observó que las láminas de óxido de grafeno se encuentran apiladas en dirección del flujo del baño de coagulación. También se identificaron posibles impurezas y defectos presentes en los hilos de óxido de grafeno químicamente reducido y se atribuye que estos afectan desfavorablemente la conductividad.

Se encontró que al aumentar la relación de pre-oxidante en relación al grafito expandido de 1:2 a 1:4 la conductividad aumenta de $3,7 \cdot 10^4$ a $6,4 \cdot 10^4$ S/m.

Se encontró que al reemplazar el ultrasonido por pre-oxidación con P_2O_5 y la adición del $KMnO_4$ a temperaturas bajas, la conductividad del material mejora y el hilo adquiere mayor rigidez, obteniéndose el mejor módulo de Young y la mejor tensión reportadas en esta investigación (9,04 GPa y 307MPa respectivamente).

5. Recomendaciones

Se recomienda realizar el secado de los hilos a temperatura ambiente, con el propósito de que conserven su estructura tubular.

El procedimiento realizado para la medición de la tensión presentó muchas dificultades técnicas debido a que el equipo utilizado no cuenta con un portamuestras para las dimensiones de los hilos sintetizados, por lo que se sugiere buscar una alternativa para medir la tensión de este tipo de material.

Es recomendable mejorar el alineamiento de las láminas de óxido de grafeno mediante un estiramiento durante el proceso de hilado, para garantizar mayor uniformidad y mejorar las propiedades mecánicas de los hilos.

Finalmente, se debe mejorar el proceso de lavado del hilo después de la reducción química con ácido yodhídrico, para así eliminar impurezas que pueden afectar las mediciones.

Referencias bibliográficas

- Arenas, B., Cabanzo, R., & Gutiérrez, N. (2017). *Obtención de Membranas a partir de óxido de grafeno para la desalinización*.
- Askeland, D. R., & Phulé, P. P. (2004). *Ciencia e ingeniería de los materiales*, 669–721.
- Brodie, B. C. (1859). On the Atomic Weight of Graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 149(0), 249–259. <https://doi.org/10.1098/rstl.1859.0013>
- Casiraghi, C. (2012). Raman spectroscopy of graphene. *Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds*, 43, 29–56. <https://doi.org/10.1039/9781849734899-00029>
- Castro Palma, O. J., & Lesmes Alfonso, S. A. (2016). *Síntesis de espumas de grafeno químicamente reducido y su aplicación como material adsorbente de crudo en agua*. Universidad Industrial de Santander.
- Chen, L., He, Y., Chai, S., Qiang, H., Chen, F., & Fu, Q. (2013). Toward high performance graphene fibers. *Nanoscale*, 5(13), 5809. <https://doi.org/10.1039/c3nr01083j>
- Chung, D. D. L. (2002). Review graphite. *J. Mater. Sci.*, 37(8), 1475–1489. <https://doi.org/10.1023/A:1014915307738>
- Dan, B., Behabtu, N., Martinez, A., Evans, J. S., Kosynkin, D. V., Tour, J. M., ... Smalyukh, I. I. (2011). Liquid crystals of aqueous, giant graphene oxide flakes. *Soft Matter*, 7(23), 11154. <https://doi.org/10.1039/c1sm06418e>
- Dimiev, A., & Eigler, S. (2017). *Graphene Oxide-Fundamentals and Applications*.

<https://doi.org/10.1002/9781119069447>

Douglas A. Skoog & F. James Holler & Timothy A. Nieman. (2001). Principios de análisis instrumental.

Gómez, I. D. (Universidad I. de S. (2012). *Síntesis y caracterización de grafeno químicamente reducido(CRG), empleando técnicas espectroscópicas y microscopías electrónica de barrido*. Universidad Industrial de Santander.

Hamley, I. W. (2001). Liquid crystals.

Hontoria, L., Lopez, P., López, G., & Cervantes, M. (1995). Study of Oxygen-Containing Groups in a Series of Graphite Oxides : Physical and Chemical, 33(11), 1585–1592.

Housecroft, C., & Sharpe, A. (2006). *Química Inorgánica* (segunda). México.

Hummers, W. S., & Offeman, R. E. (1957). Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 208(1937), 1937–1937.

Jalanti, T. (2010). Scanning Electron Microscopy : A Powerful Tool for Imaging Freeze-Dried Material. In *Freeze-Drying/Lyophilization of Pharmaceutical and Biological Products* (pp. 372–382).

Jalili, R., Aboutalebi, S. H., Esrafilzadeh, D., Shepherd, R. L., Chen, J., Aminorroaya-Yamini, S., ... Wallace, G. G. (2013). Scalable one-step wet-spinning of graphene fibers and yarns from liquid crystalline dispersions of graphene oxide: Towards multifunctional textiles. *Advanced Functional Materials*, 23(43), 5345–5354. <https://doi.org/10.1002/adfm.201300765>

- Ji, X., Xu, Y., Zhang, W., Cui, L., & Liu, J. (2016). Review of functionalization, structure and properties of graphene/polymer composite fibers. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 87, 29–45. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.04.011>
- Jia, J., Kan, C. M., Lin, X., Shen, X., & Kim, J. K. (2014). Effects of processing and material parameters on synthesis of monolayer ultralarge graphene oxide sheets. *Carbon*, 77, 244–254. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.05.027>
- Marcano, D. . C., Kosynkin, D. . V, Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z. Z., Slesarev, A., ... Tour, J. M. (2010). Improved Synthesis of Graphene Oxide. *Acs Nano*, 4(8), 4806–4814. <https://doi.org/10.1021/nn1006368>
- Mathur, R. B., Singh, B. P., & Pande, S. (2017). Graphene and Graphene Oxide †. In Taylor & Francis Group (Ed.), *Carbon Nanomaterials Synthesis, Structure, Properties and Applications* (pp. 149–182). <https://doi.org/10.1039/c3nr01988h>
- Robles, F., Cabanzo, R., & Gomez, I. (2017). *Obtención de espumas esféricas de óxido de grafeno para la adsorción de azul de metileno en agua.*
- Salze, D., Doppel-, D., Reaction, D., Staudenmaier, L., Substanz, D., & Zeit, I. (1898). Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 31, 1481–1487. <https://doi.org/10.1002/cber.18980310237>
- Stankovich, S., Dikin, D. A., Piner, R. D., Kohlhaas, K. A., Kleinhammes, A., Jia, Y., ... Ruoff, R. S. (2007). Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 45(7), 1558–1565. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.02.034>

Sungjin Lee, K., Bozoklu, G., Cai, W., Nguyen, K. S. T., & Ruoff, R. S. (2014). Graphene Oxide Papers Modified by Ions, Divalent Mechanical, Enhancing Cross-linking. *Properties Chemical Park*, 2(3).

Variankaval, N. (2005). X-Ray Methods.

Wang, G., Yang, J., Park, J., Gou, X., Wang, B., Liu, H., & Yao, J. (2008). Facile Synthesis and Characterization of Graphene Nanosheets. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(22), 8192–8195. <https://doi.org/10.1021/jp710931h>

Xu, Z., & Gao, C. (2015). Graphene fiber: A new trend in carbon fibers. *Materials Today*. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.06.009>

Xu, Z., Sun, H., Zhao, X., & Gao, C. (2013). Ultrastrong fibers assembled from giant graphene oxide sheets. *Advanced Materials*, 25(2), 188–193. <https://doi.org/10.1002/adma.201203448>

Zhao, J., Liu, L., & Li, F. (2014). *Graphene Oxide: Physics and Applications*. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-44829-8>

Zondlo, J. W. (2012). Graphite: Structure, Properties, and Applications. In *Graphite, Graphene, and Their Polymer Nanocomposites* (pp. 1–58).

Apéndices

Apéndice A. Condiciones de registro de datos en el Difractómetro de polvo marca BRUKER

Tabla A1. Parámetros de medición del equipo de difracción.

Parámetros	
Voltaje (kV)	40
Corriente (mA)	40
Rendija de divergencia (mm)	0,6
Rendijas Soller primario (°)	2,5
Rendijas Soller primario (°)	2,5
Tamaño de paso (° 2 theta)	0,02035
Tiempo por paso (s)	0,6
Rango de registro (° 2 theta)	3,5 a 70
Radiación	CuK α 1
Filtro	Niquel
Uso de Anti-dispersor de Aire	Si
Detector	Lineal LynxEye

Apéndice B. Equipo para la medición de la tensión.



Figura B1. Equipo MTS Bionix servohydraulic test system.

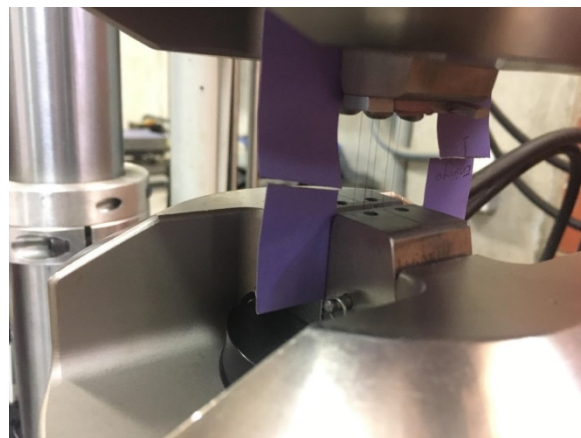


Figura B2. Montaje de hilos de óxido de grafeno para medidas de tensión

Apéndice C. Diámetros en dos y tres puntos del hilo empleados para los cálculos para la resistencia, resistividad y conductividad de los hilos de óxido de grafeno químicamente reducido del ensayo 1.

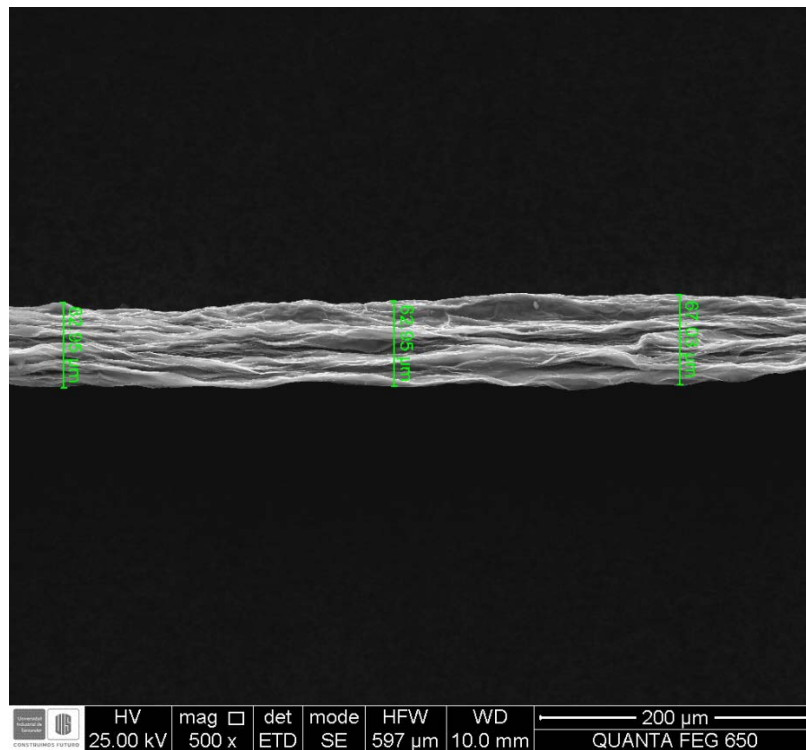


Figura C1. Mediciones del diámetro del hilo de óxido de grafeno químicamente reducido.

Tabla C1. Datos de diámetro de los hilos de óxido de grafeno químicamente reducido.

	Diámetro 1	Diámetro 2	Diámetro 3
Ensayo 1	75,92	64,5	65,61
Ensayo 2	69,88	75,92	78,73
R1	51,55	72,67	55,32
RGO2	59,99	42,18	-
HRGO2	90,78	70,92	-
R2	75,92	64,68	-
RGO1	55,41	77,79	-
HrGO1	101,2	63,74	-
Promedio		69,09	
Desviación		13,74	
Diámetro promedio (m)		$6,91 * 10^{-5}$	
Área(m²)		$3,75 * 10^{-9}$	

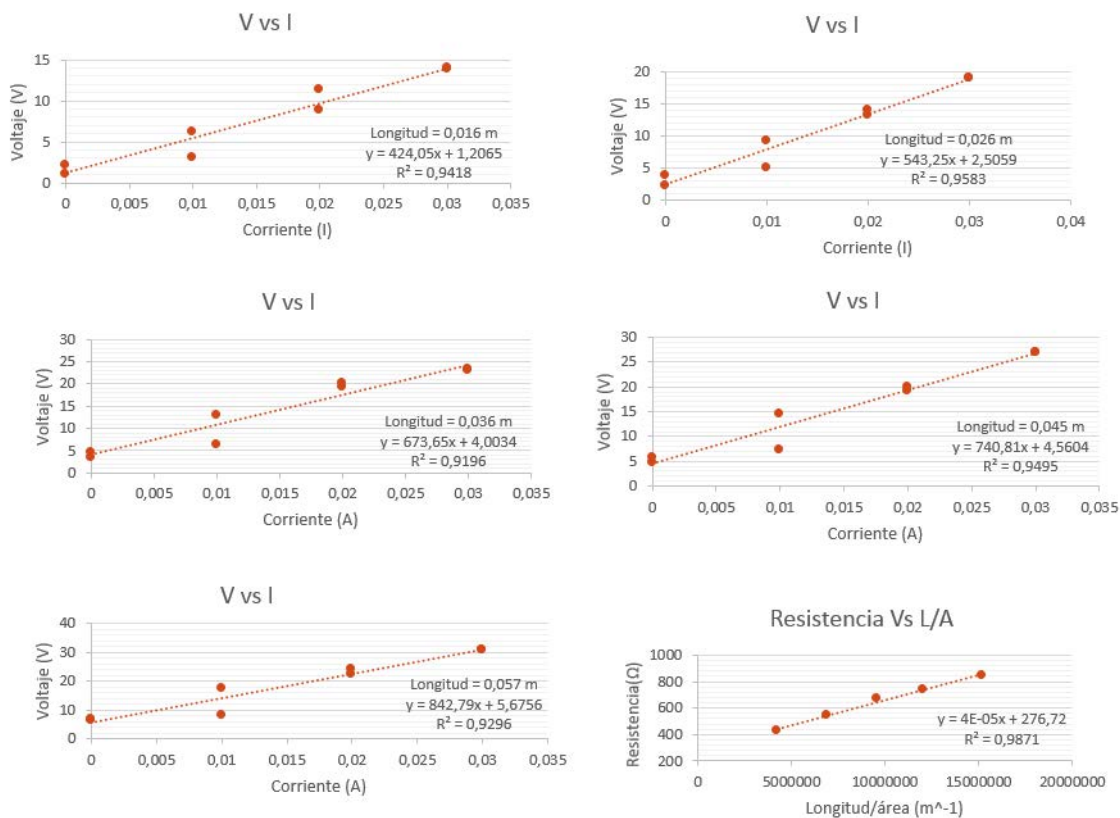


Figura C2. Curvas de voltaje vs Corriente para el ensayo 1.

Tabla C2. Longitudes y resistencias para el ensayo 1.

L (m)	L(A ⁻¹)	Resistencia (Ohm)
0,016	4267760,92	424,05
0,026	6935111,5	543,25
0,036	9602462,08	673,65
0,045	12003077,6	740,81
0,057	15203898,3	842,79

Tabla C3. Resistividad y conductividad para el ensayo 1.

Resistividad (ohm*m)	$3,8 * 10^{-5}$
Conductividad (S/m)	$2,6 * 10^4$

Apéndice D. Condiciones del diseño Experimental.

Se realizó un diseño experimental fraccionado de 8 ensayos. El orden en que se realizó los experimentos es: 6, 3, 8 ,1 ,5, 7, 2 y 4 (ver tabla D1) para las características de cada ensayo.

Tabla D1. Condiciones de reacción de los ensayos experimentales

Nombre	Relación GE: P ₂ O ₅	Grafito pre- oxidado: KMNO ₄	Adición del KMnO ₄	Tiempo de oxidación (horas)	Temperatura de oxidación(°C)
1	1:2	1:3	Frio	18	45
2	1:4	1:3	Frio	2	35
3	1:2	1:7	Frio	2	45
4	1:4	1:7	Frio	18	35
5	1:2	1:3	Ambiente	18	35
6	1:4	1:3	Ambiente	2	45
7	1:2	1:7	Ambiente	18	35
8	1:4	1:7	Ambiente	18	45



Figura D1. Soluciones de óxido de grafeno de los 8 ensayos del diseño experimental

El diseño experimental se planteó con 5 factores:

- La relación de grafito expandido: pre-oxidante, probando dos relaciones, 1:2 y 1:4.
- La relación de grafito pre-oxidado: oxidante (KMnO₄), probando dos relaciones 1:3, 1:7.
- La temperatura de la reacción al adicionar el oxidante, probando: 5°C y a temperatura ambiente.
- Tiempo de reacción: 2 y 18 horas.
- La temperatura de oxidación: 35°C y 45°C.

El primer factor que se analizó fue el aumento de la cantidad del pre-oxidante (P₂O₅) en relación al grafito expandido. La literatura reporta diferentes relaciones de permanganato con el grafito y entre ellas las que más se referencian son en relación 1:3 y 1:7, por esto se escoge estos dos niveles para probar su efecto sobre los hilos. La temperatura en la que se adiciona el oxidante es bastante importante a la hora de la oxidación. Como la reacción de oxidación es exotérmica, al realizarla a bajas temperatura (2-5°C) el proceso se vuelve más efectivo y requiere menor tiempo de oxidación. Por esto se prueban tiempos de 2 horas de reacción, pero también se prueba el efecto con tiempos de oxidación más prolongados (18 horas). Finalmente, algunos artículos reportan que al realizar la oxidación a temperaturas bajas entre 35-45°C se evita la sobreoxidación sobre las láminas de óxido de grafeno y así se produce menor número de fracturas en estas (Jia, Kan, Lin, Shen, & Kim, 2014).

Apéndice E. Grafica de tensión deformación para el Ensayo 1 y Ensayo 2.

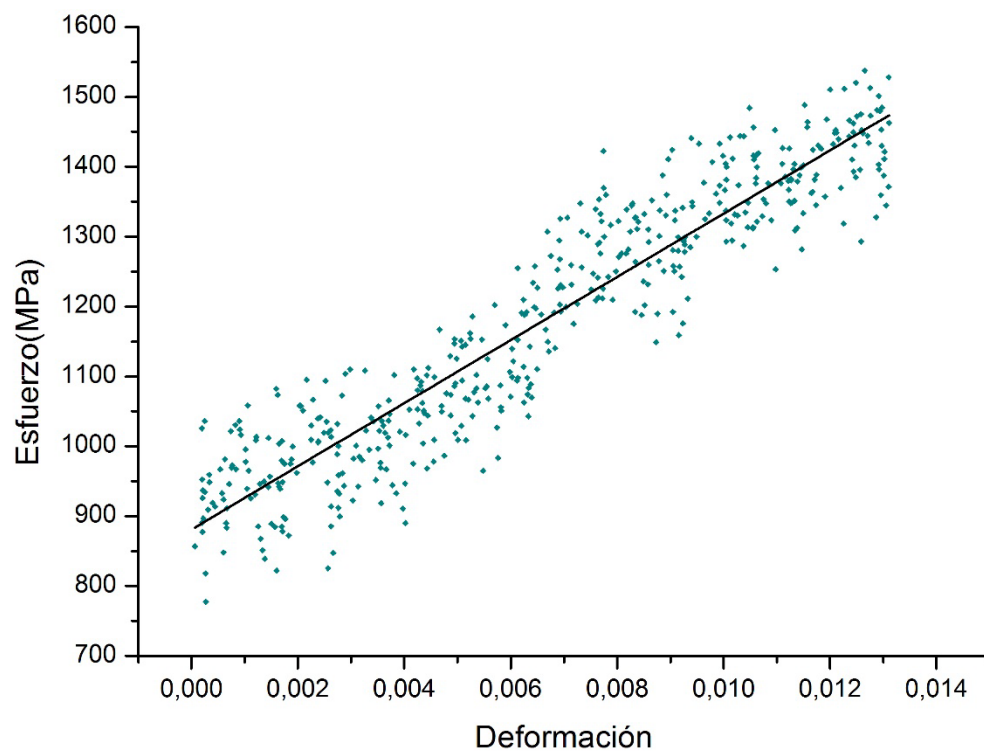


Figure E1. Relación de tensión y deformación para el ensayo 1.

Table E1. Módulo de Young y máxima tensión para el ensayo 1 (La tensión fue medida soportando 3 hilos).

% Deformación máxima	1,26
Módulo de Young (GPa)	9,04
Máxima tensión soportado (MPa)	307

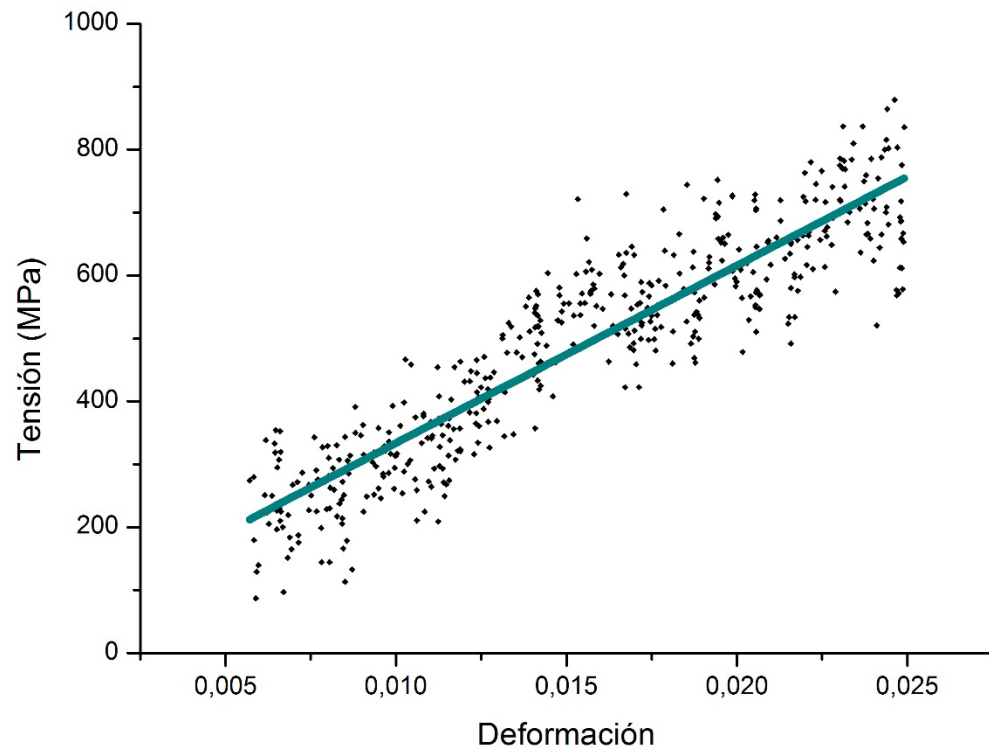


Figure E2. Relación de tensión y deformación para el ensayo 2.

Table E2. Módulo de Young y máxima tensión para el ensayo 2.

% Deformación máxima	2,46%
Módulo de Young (GPa)	5,64
Máxima tensión soportado (MPa)	176