



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE QUÍMICA

Programa de Posgrado en Ciencias de la Energía

Maestría en Ciencias de la Energía

“Desarrollo y caracterización de grafeno por el método de exfoliación y sonificación
mediante agentes biodegradables”

TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de: Maestro en Ciencias
de la Energía

Presenta: I. Q. Bruno Renato Flores Hernández

Codirigido por:

Dr. José Santos Cruz

Dr. Alejandro Manzano Ramírez

CU, Santiago de Querétaro, Qro. Septiembre, 2016



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Ciencias Químicas.
Maestría en Ciencias de la Energía

Aceptación de sinodales

Presenta:

I.Q. Bruno Renato Flores Hernández

Codirigido por:

Dr. José Santos Cruz

Dr. Alejandro Manzano Ramírez

Tema de tesis:

"Desarrollo y caracterización de grafeno por el método de exfoliación y sonificación mediante agentes biodegradables"

Dr. José Santos Cruz
Presidente

Dr. Alejandro Manzano Ramírez
Secretario

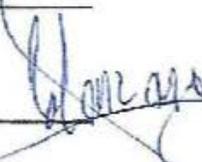
Dr. Francisco de Moure Flores
Vocal

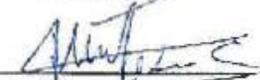
Dra. María Lucero Gómez Herrera
Suplente

Dr. Óscar Iván Arillo Flores
Suplente


M.S.P. Sergio Pacheco Hernández
Director de la Facultad

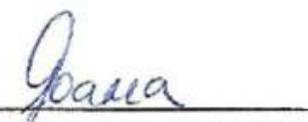

Firma


Firma


Firma


Firma


Firma


Dra. Ma. Guadalupe Flavia Loarca Piña
Directora de Investigación y Posgrado

Centro Universitario
Querétaro, Qro.
Septiembre, 2016

Resumen

En el presente trabajo de tesis se muestra un método para la elaboración y la caracterización de grafeno utilizando agentes surfactantes biodegradables en exfoliación líquida y sonificación. Se probaron seis tipos distintos de surfactantes biodegradables. La concentración utilizada para las pruebas fue variada, desde 0.01 g/mL hasta 0.1 g/mL, con un tiempo de prueba desde 30 minutos hasta 4 horas, concentración de grafito inicial (0.1 g/mL a 0.5 g/mL), revoluciones por minuto (500 a 1500 rpm), tiempo de centrifugado (15 minutos a 1 hora), revoluciones en la centrifuga (500 a 5000 rpm), se varió la velocidad utilizada en el reactor (nivel 1 y 2) y la potencia en el baño sónico (75 % y 100 %). La frecuencia utilizada en el baño sónico fue de 45 kHz. Para la caracterización de las muestras se utilizó UV-VIS, analizando en un intervalo de longitud de onda de 200-800 nm. Las muestras más promisorias se analizaron por espectroscopia Raman, microscopia electrónica de transmisión (TEM) y microscopia de alta resolución (HRTEM). Los resultados obtenidos fueron comparados con los reportados en la literatura, los reactivos 2, 3 y 5 fueron los mejores al hacer un análisis comparativo en casa una de las técnicas de evaluación antes mencionadas. Los valores obtenidos para los otros reactivos utilizados no cumplieron con alguna o todas las técnicas, por lo cual se desecharon.

Resume

In this thesis a method for the preparation and characterization of graphene using biodegradable surfactants in liquid exfoliation and sonification shown. Six different types of biodegradable surfactants were tested. The concentration used for this work was varied from 0.01 g / mL to 0.1 g / mL, with a testing time from 30 minutes to 4 hours, concentration of initial graphite (0.1 g / mL to 0.5 g / mL), revolutions per minute (500 to 1500 rpm), spin time (15 minutes to 1 hour), revolutions in the centrifuge (500 to 5000 rpm), the speed used in the reactor (level 1 and 2) and the power in the bath was varied sonic (75% and 100%). The frequency used in the sonic bath was 45 kHz. UV-VIS was used, analyzing a wavelength range 200-800 nm for the characterization of samples. The most promising samples were analyzed by Raman spectroscopy, transmission electron microscopy (TEM) and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM). The results were compared with those reported in the literature, reagents 2, 3 and 5 were the best to make a comparative analysis on each of the above assessment techniques. The values obtained for the other reagents used did not reach some or all expectatives, though, they were discarded.

ÍNDICE

Contenido

| | |
|--|----|
| ÍNDICE..... | 3 |
| Resumen..... | 3 |
| 1. Introducción | 13 |
| 1.2 Materiales de 2 dimensiones | 14 |
| 1.3 Grafeno..... | 14 |
| 1.4 Propiedades estructurales del grafeno | 15 |
| 1.5 Técnicas de producción..... | 16 |
| 1.6 Síntesis del grafeno | 18 |
| 1.7 Aplicaciones..... | 20 |
| 1.8 Riesgos para la salud | 20 |
| 1.9 Exfoliación por esfuerzo cortante | 20 |
| 1.10 Características y factores a considerar de la exfoliación por esfuerzo cortante | 22 |
| 1.11 Exfoliación líquida | 22 |
| 1.12 Sonoquímica..... | 22 |
| 1.13 Prospectiva de la sonoquímica..... | 24 |
| 1.14 Agentes tensoactivos | 25 |
| 1.15 Tensoactivos orgánicos | 26 |
| 1.16 Técnicas de caracterización Raman | 26 |
| 1.17 Microscopio óptico..... | 28 |
| 1.18 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)..... | 29 |
| 1.19 Espectroscopia UV-visible. | 30 |
| 2 Objetivos | 32 |
| General..... | 32 |
| Particulares..... | 32 |
| 3 Metodología | 33 |
| 3.1 Producción de grafeno | 33 |
| Reactivos | 33 |
| 4 Resultados | 38 |

| | |
|--|-----|
| 4.1 Ultravioleta-Visible..... | 38 |
| 4.1.1 Pruebas preliminares | 38 |
| 4.1.2 Exfoliación por baño sónico | 41 |
| 4.1.3 Exfoliación esfuerzo cortante..... | 48 |
| 4.1.4 Comparación de métodos | 57 |
| 4.1.5 Discusión de resultados..... | 57 |
| 4.2 Microscopía electrónica de transmisión | 59 |
| 4.2.1 Pruebas preliminares | 59 |
| 4.2.2 Exfoliación por baño sónico | 66 |
| 4.2.3 Exfoliación por esfuerzo cortante | 81 |
| 4.2.4 Discusión de resultados..... | 98 |
| 4.3 Espectroscopia Raman | 100 |
| 4.3.1 Pruebas preliminares | 100 |
| 4.3.2 Exfoliación por baño sónico | 102 |
| 4.3.3 Exfoliación por esfuerzo cortante | 104 |
| 5 Conclusiones..... | 108 |
| 6 Referencias | 110 |

Índice de tablas y figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1. Comparación de la calidad del grafeno en base al método de obtención. G es para calidad del grafeno, C es para el costo de producción (un valor bajo corresponde a un alto costo de producción), S indica que tan escalable es, P es para la pureza y la Y es para el rendimiento (Brownson <i>et al.</i> , 2011)..... | 19 |
| Figura 3. Desplazamiento de las láminas de carbón por exfoliación rotacional..... | 21 |
| Figura 4. Espectroscopia Raman del grafeno(Paton et al., 2014). | 28 |
| Figura 5. Imágenes del microscopio óptico del grafeno a) Grafeno exfoliado sobre sustrato d silicio, b) Grafeno observado a la longitud de onda de 560 nm y c) Grafeno sobre sustrato de silicio con luz blanca y de 200 nm (Cooper <i>et al.</i> , 2011). | 29 |
| Figura 6. Imagen HRTEM de una lámina de grafeno de espesor de un átomo (Cooper <i>et al.</i> , 2011). | 30 |
| Figura 7. Reducción de óxido de grafeno a grafeno mostrando el pico característico (Leffler, 2012). | 31 |
| Tabla 1. Resultados de las corridas iniciales de prueba..... | 38 |
| Figura 8. Mediciones realizadas en Uv-vis a muestras pertenecientes a la categoría de preliminares. Análisis que se realizaron previo a las corridas experimentales..... | 39 |
| Tabla 2. Concentración de cada detergente utilizado y su correspondiente tensión superficial. | 40 |
| Figura 9. Resultados de UV-Vis de todas las muestras de baño sónico | 42 |
| Figura 10. Resultados de UV-Vis de las muestras del surfactante 1 para baño sónico | 43 |
| Figura 11. Resultados de UV-Vis de las muestras del surfactante 2 para baño sónico | 44 |
| Figura 12. Resultados de UV-Vis de las muestras del surfactante 3 para baño sónico | 45 |
| Figura 13. Resultados de UV-Vis de las muestras del surfactante 4 para baño sónico | 46 |
| Figura 14. Resultados de UV-Vis de las muestras del surfactante 5 para baño sónico | 46 |
| Figura 15. Resultados de UV-Vis de las muestras del surfactante 6 para baño sónico | 47 |
| Figura 16. Resultados de UV-Vis de las muestras del surfactante 7 para baño sónico | 48 |
| Figura 17. Resultados de UV-Vis de todas las muestras de exfoliación por esfuerzo cortante | 49 |
| Figura 18. Resultados de UV-Vis de las muestras del surfactante 1 para exfoliación por esfuerzo cortante | 50 |
| Figura 19. Resultados de UV-Vis de las muestras del surfactante 2 para exfoliación por esfuerzo cortante | 51 |
| Figura 20. Resultados de UV-Vis de las muestras del surfactante 3 para exfoliación por esfuerzo cortante | 52 |

| | |
|---|----|
| Figura 21. Resultados de UV-Vis de las muestras del surfactante 4 para exfoliación por esfuerzo cortante | 53 |
| Figura 22. Resultados de UV-Vis de las muestras del surfactante 5 para exfoliación por esfuerzo cortante | 54 |
| Figura 23. Resultados de UV-Vis de las muestras del surfactante 6 para exfoliación por esfuerzo cortante | 55 |
| Figura 24. Resultados de UV-Vis de las muestras del surfactante 7 para exfoliación por esfuerzo cortante | 56 |
| Figura 25. Microscopía electrónica de transmisión de la muestra B1 | 60 |
| Figura 26. Microscopía electrónica de transmisión de la muestra B2 | 61 |
| Figura 27. Microscopía electrónica de transmisión de la muestra B3 | 62 |
| Figura 28. Microscopía electrónica de transmisión de la muestra B4 | 63 |
| Figura 29. Microscopía electrónica de transmisión de la muestra B5 | 64 |
| Figura 30. Microscopía electrónica de transmisión de la muestra B6 | 65 |
| Tabla 3. Muestras de exfoliación por baño sónico a las que se les realizó pruebas de microscopia electrónica de transmisión. | 66 |
| Figura 32. Patrón de difracción de la muestra 132 de exfoliación por baño sónico..... | 68 |
| Figura 33. Microscopía electrónica de transmisión de la muestra 231 de exfoliación por baño sónico. | 68 |
| Figura 34. Patrón de difracción de la muestra 231 de exfoliación por baño sónico..... | 69 |
| Figura 35. Microscopía electrónica de transmisión de la muestra 232 de exfoliación por baño sónico. | 70 |
| Figura 36. Patrón de difracción de la muestra 232 de exfoliación por baño sónico..... | 70 |
| Figura 37. Microscopía electrónica de transmisión de la muestra 331 de exfoliación por baño sónico. | 71 |
| Figura 38. Patrón de difracción de la muestra 331 de exfoliación por baño sónico..... | 72 |
| Figura 39. Microscopía electrónica de transmisión de la muestra 332 de exfoliación por baño sónico. | 72 |
| Figura 40. Patrón de difracción de la muestra 332 de exfoliación por baño sónico..... | 73 |
| Figura 41. Microscopía electrónica de transmisión de la muestra 432 de exfoliación por baño sónico. | 74 |
| Figura 42. Patrón de difracción de la muestra 432 de exfoliación por baño sónico..... | 74 |
| Figura 43. Microscopía electrónica de transmisión de la muestra 521 de exfoliación por baño sónico. | 75 |
| Figura 44. Patrón de difracción de la muestra 521 de exfoliación por baño sónico..... | 75 |

| | |
|--|----|
| Figura 45. Microscopía electrónica de transmisión de la muestra 531 de exfoliación por baño sónico. | 76 |
| Figura 47. Microscopía electrónica de transmisión de la muestra 631 de exfoliación por baño sónico. | 78 |
| Figura 48. Patrón de difracción de la muestra 631 de exfoliación por baño sónico..... | 78 |
| Figura 49. Microscopía electrónica de transmisión de la muestra 721 de exfoliación por baño sónico. | 79 |
| Figura 50. Patrón de difracción de la muestra 721 de exfoliación por baño sónico..... | 80 |
| Tabla 4. Muestras de exfoliación por esfuerzo cortante, ordenadas por tratamiento, a las que se les realizó pruebas de microscopía electrónica de transmisión..... | 81 |
| Figura 51. Microscopía electrónica de transmisión de la muestra 231 de exfoliación por esfuerzo cortante. | 82 |
| Figura 52. Patrón de difracción de la muestra 231 de exfoliación por esfuerzo cortante..... | 83 |
| Figura 53. Microscopía electrónica de transmisión de la muestra 232 de exfoliación por esfuerzo cortante. | 84 |
| Figura 54. Patrón de difracción de la muestra 232 de exfoliación por esfuerzo cortante..... | 85 |
| Figura 55. Microscopía electrónica de transmisión de la muestra 311 de exfoliación por esfuerzo cortante. | 86 |
| Figura 56. Microscopía electrónica de transmisión de la muestra 312 de exfoliación por esfuerzo cortante. | 87 |
| Figura 57. Microscopía electrónica de transmisión de la muestra 322 de exfoliación por esfuerzo cortante. | 88 |
| Figura 58. Microscopía electrónica de transmisión de la muestra 331 de exfoliación por esfuerzo cortante. | 89 |
| Figura 59. Patrón de difracción de la muestra 331 de exfoliación por esfuerzo cortante..... | 90 |
| Figura 60. Microscopía electrónica de transmisión de la muestra 332 de exfoliación por esfuerzo cortante. | 91 |
| Figura 61. Patrón de difracción de la muestra 332 de exfoliación por esfuerzo cortante..... | 92 |
| Figura 62. Microscopía electrónica de transmisión de la muestra 522 de exfoliación por esfuerzo cortante. | 93 |
| Figura 64. Microscopía electrónica de transmisión de la muestra 531 de exfoliación por esfuerzo cortante. | 95 |
| Figura 65. Patrón de difracción de la muestra 531 de exfoliación por esfuerzo cortante..... | 96 |
| Figura 66. Microscopía electrónica de transmisión de la muestra 532 de exfoliación por esfuerzo cortante. | 97 |

| | |
|---|-----|
| Figura 67. Patrón de difracción de la muestra 532 de exfoliación por esfuerzo cortante..... | 98 |
| Figura 68. Arreglo de láminas de grafeno de 3 capas..... | 99 |
| Figura 68. Resultados de los espectros Raman de las pruebas preliminares. | 101 |
| Figura 69. Resultados de los espectros Raman de las muestras elaboradas mediante exfoliación por baño sónico..... | 103 |
| Figura 70. Resultados de los espectros Raman de las muestras elaboradas mediante exfoliación por esfuerzo cortante..... | 105 |

Justificación

El grafeno es el material que generará una revolución en la tecnología electrónica como lo fue el silicio en su momento. Sus aplicaciones son tan variadas que se requiere industrializar el proceso de producción de manera urgente para satisfacer las demandas actuales de los seres humanos. Un método para la elaboración de grafeno involucra el uso de solventes tóxicos, los cuales dañan el medio ambiente y son difíciles en su manejo. Como alternativa, está la utilización de agentes surfactantes, es decir, compuestos químicos que disminuyan la tensión superficial del agua, para que pueda llevarse a cabo la exfoliación en espacios intersticiales del grafito y generar el grafeno. Los solventes reportados, para la técnica de exfoliación por esfuerzo cortante, utilizan para la elaboración del grafeno solventes cuyo manejo requiere equipo especial. Además, el desecho que se genera a partir de la producción de grafeno genera efectos perjudiciales al medio ambiente. Se ha comprobado, que se puede producir grafeno utilizando detergente líquido casero, no obstante, éste no es biodegradable, lo que ocasiona que sus residuos tengan que manejarse de una manera especial para no contaminar.

1. Introducción

1.1 Materiales

A través de la historia el hombre ha tenido la necesidad de resolver sus problemas, una era significativa fue la edad de piedra, donde se empezaron a desarrollar instrumentos rudimentarios debido a que el uso de las manos ya no era suficiente para cazar, recolectar, entre otras cosas. Dentro de sus aportaciones tenemos la rueda, herramientas para la construcción y herramientas para cazar, por ejemplo las puntas de flecha. De ahí pasamos a la edad de cobre, donde el ser humano descubre que puede dar forma a sus herramientas utilizando metales, el primero de ellos es el cobre el cual presentaba un gran avance para mejorar las propiedades mecánicas de las herramientas, haciéndolas más sencillas. Se empieza a utilizar el desarrollo de la orfebrería para el diseño de piezas de joyería. Las armas de combate mejoraron considerablemente haciendo la producción más rápida. No obstante al querer hacer herramientas o armas duraderas tenían inconvenientes, presentaban fragilidad o se oxidaban muy fácilmente.

En la edad de bronce se descubre que al combinar materiales se pueden mejorar sus propiedades mecánicas. Es así que al mezclar dos materiales como el cobre y el estaño podían mejorar considerablemente su dureza y la resistencia a la corrosión, tiempo después les permitía mejorar en cuanto a armamento y herramientas, el descubrimiento del hierro un nuevo material dio un giro total a la manipulación de materiales. El hierro es un material con mayor dureza que el bronce y que además se encuentra en la naturaleza, además de ser muy abundante. Esto redujo costos lo que generó la edad de hierro. En cuanto a materiales, el hierro es el que ha tenido su apogeo hasta nuestros días. Fue gracias al hierro y a su capacidad de ser mezclado con carbón lo que permitió la creación de acero. Material que otorgó a la construcción de grandes puentes y edificios lo que generó el desarrollo de la revolución industrial, ya que ésta no se hubiera podido concebir sin el entendimiento y manipulación del acero.

Lo anterior nos ha llevado al desarrollo de la ciencia de los materiales, como se ha estado aplicando y como ha mejorado nuestras vidas. El acero es un excelente material, pero sus propiedades no nos permitirían llegar a la era espacial. Se requieren materiales con mejores propiedades. La ingeniería de materiales se encarga del desarrollo de aleaciones que nos permitieran cumplir con esas demandas. Es así como llegamos a la generación de supermateriales. La aleación de aluminio con otros elementos nos permitió desarrollar la industria aérea. Por si solo el aluminio es un material más frágil que el acero, pero mucho más liviano. El mejorar su dureza nos permitió aplicarlo en la industria aeroespacial

Actualmente existe una vasta cantidad de recursos que se pueden usar, tenemos a los grandes grupos de materiales: los cerámicos, los metales y los polímeros. Todos han dado su aportación a distintas ramas de la ciencia. Lo que nos ha permitido mejorar nuestras condiciones de vida.

Sin embargo, a inicios del siglo veintiuno la era de los materiales se ha renovado con el descubrimiento de la nanotecnología, la cual ha demostrado que las propiedades estructurales de las moléculas cambian. Podemos diseñar materiales dominando sus propiedades moleculares.

1.2 Materiales de 2 dimensiones

Se le llama materiales de dos dimensiones a aquellos que cuentan con dimensiones en longitud y área transversal pero no una profundidad, es decir, un material como una hoja de papel donde el espesor de la hoja sería de un átomo.

1.3 Grafeno

El grafeno es el primer material de dos dimensiones sintetizado, de ahí su importancia en la revolución de la nanotecnología de los materiales. El grafeno es una capa del ancho de un átomo compuesta por átomos de carbón dispuestos en forma de panal. Esta disposición atómica especial le da al grafeno sus propiedades únicas. Por ejemplo, los portadores de corriente eléctrica se mueven más rápido en el grafeno que en otro material conocido (Novoselov *et al.*, 2004). El calor también puede desplazarse muy

rápido en el grafeno y es el mejor conductor térmico que tenemos, aún mejor que los metales. Además, el grafeno es el material más delgado del mundo, el más resistente mejor que el acero y más ligero. Finalmente, como solo tiene un átomo de espesor, es perfectamente transparente y flexible.

1.4 Propiedades estructurales del grafeno

El grafeno es un material que puede autorrepararse cuando se expone a moléculas que contienen carbono, como los hidrocarburos. El enlace carbono-carbono en el grafeno tiene una longitud de 0.142 nm, mientras que la distancia interplanar es de 0.335 nm. El grafeno tiene una resistencia intrínseca a la tensión de 130 GPa y un módulo de Young de 1 Tpa (el acero cuenta con un módulo de Young de 200 GPa, 5 veces menor que el del grafeno)(Baddoo, 2008) . Una analogía para entender lo anterior sería imaginar una hamaca cuadrada de el espesor de un átomo, en la cual si ponemos un gato de 4kg, el peso de la hamaca equivaldría al peso de uno de los bigotes del gato(Novoselov et al., 2004). Debido a su enorme energía superficial, las láminas de grafeno se resisten a enrollarse, que es su estado de menor energía. En 2014, Rice y colaboradores demostraron que el grafeno cuenta con una mayor capacidad de distribuir la fuerza de impacto que cualquier otro material conocido, superior por una razón de 10 veces.

La transferencia de calor que provee el grafeno es una área activa de interés para la investigación. Las primeras mediciones de la conductividad térmica de este material informaron una conductividad de $5300 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Sin embargo, estudios posteriores han reportado valores de entre 1500 a $2500 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, esto es debido a los distintos métodos de producción y a la pureza del material. Se sabe que cuando se encuentra suspendido sobre un material amorfo su conductividad se ve disminuida hasta valores de $500 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, lo que explicaría él porque de los valores mencionados.

El grafeno teóricamente tiene una superficie específica de $2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Esto es superior a valores reportados para el grafito ($900 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) o para los nanotubos de carbono (100 a $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Además es el único alótropo de carbono en que cada átomo está disponible para realizar una reacción química por ambos lados,

además los átomos de las orillas poseen una reactividad química especial. Los defectos dentro de una lámina de carbono se ha demostrado que aumentan su reactividad. No obstante, es un material difícil de controlar ya que requiere condiciones muy específicas y cualquier modificación durante el proceso es muy sensible de ocasionar que la muestra no sea homogénea. Otro dato relevante es que el grafeno combustiona a una temperatura de 350°C.

El grafeno ha abierto una brecha para los semiconductores de ancho de banda cero, esto es debido a que su banda de valencia y de conductividad se une en los puntos de Dirac. Esto ayuda a los científicos a explicar las propiedades eléctricas del material. Las nubes de electrones en el grafeno se propagan en una sola dirección debido a que el material es plano. Y debido a la proximidad entre los átomos de carbono se desplazan más fácil. Los resultados experimentales han reportado movilidades electrónicas de $15000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ a temperatura ambiente. La movilidad presenta independencia de la temperatura en un rango de 10 a 100 K, con los datos antes mencionados se puede asumir que su conductividad es 10 veces superior a la del cobre. Además, la resistividad del grafeno sería de $10^{-6} \Omega\text{-cm}$, resistividad de un metal (cobre, plata y oro).

Las propiedades ópticas también son únicas (grafeno) producen una inesperadamente alta opacidad para una monocapa atómica en vacío, absorbiendo 2.3% de la luz roja. Esto es una consecuencia de la "estructura electrónica de baja energía" inusual de grafeno debido a la relación de los conos de Dirac. Con base en esto, se menciona que el ancho de banda es de 0 eV. Debido a la estabilidad de la estructura y que está hecha de carbono, se han realizado pruebas dónde se ha demostrado que no presenta actividad con organismos. Esto ha llevado a asumir a los científicos que se podría utilizar como alternativa a metales inertes para tratamientos en pacientes.

1.5 Técnicas de producción

El motivo por el cual las estructuras de dos dimensiones no son encontradas en la naturaleza es debido a que siguen el principio de mínima energía, el cual nos dice que todas las estructuras tienden a conformarse en la

forma más estable. Un ejemplo son las gotas de agua, el motivo por el cual las gotas son redondas es debido a que la esfera es la figura geométrica que ocupa el mayor volumen con menor área, haciéndola la más estable y cumpliendo con el principio de mínima energía. Aplicándolo a las moléculas, las estructuras de tres dimensiones son más estables que las de dos dimensiones, por lo cual la naturaleza no las produce. Se pensaba que eran termodinámicamente inestables por eso, sin embargo fueron sintetizadas y analizadas en el 2004. El primer material fue el grafeno y por eso su importancia. Sin embargo, analizando herramientas y armas de la antigüedad se encontraron partículas de este material presente en los filos de hachas y espadas. Actualmente se están desarrollando distintos métodos para la producción de grafeno. Lo que se busca es un método que sea escalable y rentable, esa será la llave para la industria del futuro en cuanto a materiales. A continuación se muestran distintas técnicas para la producción de grafeno.

El poder hacer capas individuales de grafeno requiere de varios pasos para la exfoliación. Geim y Novoselov, premios nobel de física 2004, utilizaron cinta adhesiva para sintetizar su grafeno. Después de la exfoliación la escamas se depositan sobre una oblea de silicio utilizando un método llamado “deposición seca”. Formaciones cristalinas más grandes que 1 mm y visibles se pueden obtener con la utilización de la técnica. Este método también es conocido como el método de litografía debido a su parecido con el hecho de hacer dibujos con carbón.

La reducción de óxido de grafeno podría considerarse como el primer proceso para la síntesis de grafeno. Para oxidar el grafito se utiliza el método Hummers modificado(Hoque et al., 2016), que consiste en utilizar un ácido para oxidar las hojuelas de grafito y luego reducirlas con otro agente. Una desventaja es que la calidad del producto es menor al de la técnica desarrollada por Geim y Novoselov(Novoselov et al., 2004). No obstante es un proceso muy prometedor ya que la cantidad de grafeno que se podría producir por una ruta química en gran escala es altamente competitivo.

Otro método prometedor para la producción de grafeno es la exfoliación por esfuerzo cortante (Yenny Hernandez et al., 2008; Coleman, 2009). Consiste en la utilización de un agente para reducir la tensión superficial o solvente con determinadas propiedades de energía en la superficie, que permita la separación de las capas de grafito en un medio líquido utilizando ondas mecánicas. Los dos principales tipos de esta tecnología son el baño sónico y esfuerzo rotacional. El primero consiste en la oscilación de las partículas en el medio, ocasionando que se separen. En el caso de la segunda se observa un perfil de esfuerzo, similar al que se observaría en el flujo laminar de un líquido.

La deposición química de vapor es una técnica utilizada principalmente en la industria de la electrónica, ya que el grafeno se deposita en un sustrato, ocasionando propiedades particulares al material. El método consiste en generar capas de grafeno sobre un sustrato, que puede ser cobre o silicio, con una atmósfera rica en carbón, por ejemplo usando metano. Dentro de las ventajas del método es el área de producción y la uniformidad del material. Aunque aún se deben resolver inconvenientes como el tiempo de deposición y la generación de capas.

El método del láser consiste en realizar la reducción a óxido de grafeno utilizando luz. Es un método que empieza a competir debido a que al ser un método físico y no químico, produce una menor cantidad de residuos. Funciona separando los enlaces de carbono con oxígeno o con otros radicales puestos sobre la superficie de óxido de grafeno, haciendo que se energicen y se liberen como radicales, dejando una lámina homogénea de grafeno.

1.6 Síntesis del grafeno

La figura 1 muestra un comparativo de los distintos métodos de producción de grafeno y la calidad de los mismos:

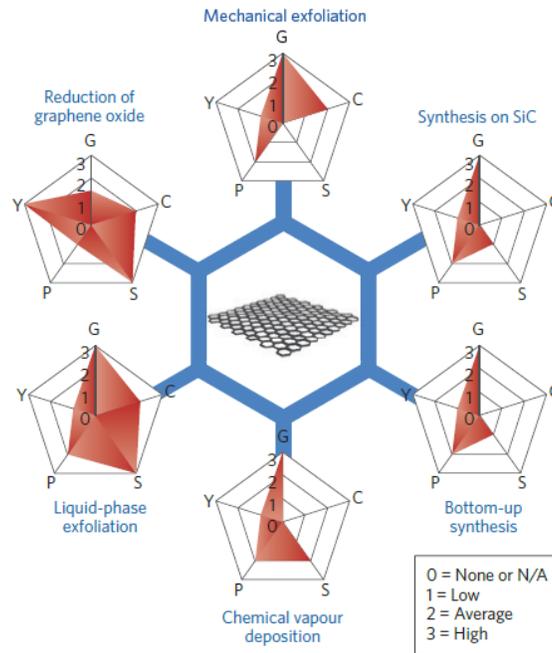


Figura 1. Comparación de la calidad del grafeno en base al método de obtención. G es para calidad del grafeno, C es para el costo de producción (un valor bajo corresponde a un alto costo de producción), S indica que tan escalable es, P es para la pureza y la Y es para el rendimiento (Brownson *et al.*, 2011).

De la figura 1 se deduce que ningún método es perfecto. La reducción de óxido de grafeno cuenta con la ventaja de ser escalable y de un gran rendimiento, sin embargo, para aplicaciones donde se requiera una gran calidad, es deficiente. La exfoliación mecánica tiene la ventaja de que tanto la calidad como la pureza del grafeno es amplia, sin embargo, no es un método escalable. La síntesis de grafeno sobre carburo de silicio, la deposición química de vapor y la síntesis bottom-up se distinguen por contar con una pureza y una calidad de grafeno mejor que otros métodos, pero de ellas se distingue la deposición química de vapor, ya que cuenta con una mayor escalabilidad. Actualmente se emplea en la fabricación de algunos dispositivos electrónicos. Su principal desventaja es el costo que tienen, son métodos caros comparados con los otros. Finalmente la exfoliación líquida, de todos los métodos es el único que posee la cualidad de ser escalable, es una tecnología desarrollada, además de la calidad del mismo material. Presenta mayor pureza que su principal competidor en escalabilidad (reducción de óxido de grafeno), aunque un menor rendimiento. Cabe destacar que algunos métodos son mejores que otros dependiendo la aplicación (Brownson *et al.*, 2011).

1.7 Aplicaciones

A partir de 2015, el grafeno no se utiliza en aplicaciones comerciales. Sin embargo, se han propuesto muchos usos para el grafeno algunos están en proceso de desarrollo, en áreas como la electrónica, la ingeniería biológica, la energía fotovoltaica y de almacenamiento de energía. El grafeno se produce a menudo en forma de polvo y en forma de dispersión en una matriz de polímero. Esta dispersión es adecuada para compuestos avanzados, pinturas, recubrimientos, lubricantes, aceites, fluidos funcionales, condensadores, baterías, aplicaciones de gestión térmica, materiales de presentación, embalaje, tintas, materiales de 3D-impresores, barreras y películas delgadas.

1.8 Riesgos para la salud

La investigación en la universidad de Brown encontró que una membrana de 10 micras de grafeno compuestas por algunas capas son capaces de atravesar las membranas celulares en solución. Ellos encontraron que esto le permite entrar inicialmente a través de puntos afilados y dentados. Los efectos fisiológicos de este siguen siendo inciertos, y esto sigue siendo un campo poco explorado(Li et al., 2013).

1.9 Exfoliación por esfuerzo cortante

El proceso de exfoliación líquida en esfuerzo cortante se realiza de la siguiente manera:

La energía de superficie debe ser similar a la de unión debido a que si es muy grande se lleva más hojuelas de las requeridas, y si es menor no se lleva a cabo el proceso.

En las siguientes figuras se ilustra los procesos de exfoliación, en la figura 2 se muestra al baño sónico y en la 3 a la exfoliación por esfuerzo cortante.

La exfoliación por baño sónico ocurre cuando se hacen incidir sobre el medio, en este caso líquido, ondas mecánicas que provocan una oscilación y por

ende se va separando el material. Entre mayor sea el tiempo, la cantidad de capas de grafeno se irá disolviendo en el medio.

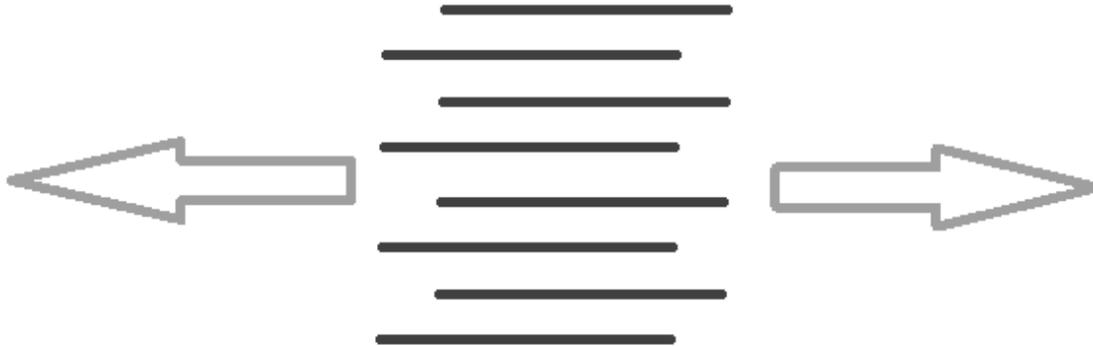


Figura 2. Desplazamiento de las láminas de carbón por movimiento oscilatorio.

El funcionamiento de la exfoliación por sonicación sucede debido a las vibraciones, provocando una oscilación de las láminas que componen al grafito. Generando grafeno. En el caso de la exfoliación por esfuerzo cortante, la separación de las láminas se da debido al desplazamiento laminar, similar a lo que sucede en un perfil de esfuerzos de un flujo similar pero rotacional



Figura 3. Desplazamiento de las láminas de carbón por exfoliación rotacional.

1.10 Características y factores a considerar de la exfoliación por esfuerzo cortante

En la exfoliación de cizalla existen varios parámetros a tomar en cuenta. Los parámetros tales como la viscosidad y la densidad de la mezcla dependen directamente de la temperatura. Dentro de los factores importantes encontramos el diámetro del rotor, la concentración del grafito, el tiempo de residencia, las revoluciones por minuto y el volumen del recipiente (Yue et al., 2012; Hassan et al., 2013; Paton et al., 2014)

1.11 Exfoliación líquida

La exfoliación líquida consiste en la mezcla de láminas de grafito con un solvente fuertemente polar y un reductor de la tensión superficial en un medio acuoso. A la mezcla se le homogeniza mediante un proceso de agitación continua, que puede ser por medio de espas o de sonoquímica. En el caso del grafito se puede transformar dentro de un solvente por mezcla de cizalla en una capa de grafeno (Yenny Hernandez et al., 2008; Eswaraiah et al., 2014; Paton et al., 2014). El investigador Zhigan (2014) y su equipo han demostrado la técnica de cizalla usando una licuadora común. Este proceso es un acercamiento al escalamiento industrial gracias a esta tecnología.

En la exfoliación de cizalla existen varios parámetros a tomar en cuenta. Los parámetros tales como la viscosidad y la densidad de la mezcla dependen directamente de la temperatura. Dentro de los factores importantes encontramos el diámetro del rotor, la concentración del grafito, el tiempo de residencia, las revoluciones por minuto y el volumen del recipiente (Yue et al., 2012; Hassan et al., 2013; Paton et al., 2014)

1.12 Sonoquímica

Existen numerosos métodos para la fabricación de compuestos nanoparticulados. Sin embargo, la mayoría de estos consisten en procedimientos

largos, complicados y en algunas ocasiones tecnológicamente demandantes. Con la finalidad de superar estas limitantes, numerosas investigaciones se han enfocado en la búsqueda de métodos de síntesis rápidos, ambientalmente sustentables y económicos, siendo el método sonoquímico uno de los más destacados (Gonzalez, 2009; Chia et al., 2014).

El método de síntesis de sonoquímica para la preparación de nanopartículas fue inicialmente aplicado por Suslick en 1991 (Viinikanoja et al., 2014). Suslick preparó nanopartículas de hierro por sonificación utilizando $\text{Fe}(\text{CO})_3$ en una solución de ácido, obteniéndose Fe amorfo con tamaño de partícula de 10-20 nm . El método de descomposición sonoquímica ha sido usado por Suslick para producir nanopartículas de Fe, Mo_2C , Ni, Pd y Ag. Este método ha sido de gran importancia en el área de ciencia de materiales, iniciando con la preparación de productos amorfos, incorporación de nanomateriales en materiales mesoporosos y el depósito de nanopartículas en cerámicos y superficies poliméricas.

El principio de la sonoquímica consiste en el rompimiento de los enlaces químicos con la aplicación de ondas ultrasónicas de alta energía usualmente entre 20 kHz y 10 MHz. El fenómeno físico responsable de los procesos sonoquímicos es la cavitación acústica (Gonzalez, 2009). El evento fundamental que ocurre durante la síntesis es la creación, crecimiento y colapso de las burbujas en el líquido (Chia et al., 2014). Estas burbujas son de tamaño nanométrico. Los vapores del soluto se difunden en la burbuja del solvente y cuando la burbuja alcanza un cierto tamaño, el colapso de está tiene lugar. Durante el colapso se generan temperaturas extremas de intervalos entre 5,000 a 25,000 K (Cavitación), lo que es suficiente para que se dé el rompimiento de los enlaces químicos en el soluto (Štengl et al., 2015). El colapso de la burbuja tiene lugar en menos de un nanosegundo .También se presenta una velocidad muy alta de enfriamiento que obstruye a la organización y cristalización de los productos. Debido al rompimiento de los enlaces que ocurre en el precursor en la fase gaseosa, se obtienen partículas amorfas. Sin embargo, también es posible obtener mediante este

método de síntesis materiales nanoestructurados, cuya formación no ha sido aún bien entendida (Chia et al., 2014).

Dentro de las principales ventajas de la sonoquímica encontramos al aumento de la velocidad y producción de reacción, se hace un uso de la energía más eficiente, realiza un aumento de la reactividad de los reactivos o catalizadores, además de que mejora el rendimiento de los catalizadores de transferencia de fase, provoca la anulación de los catalizadores de transferencia de fase, activación de metales y sólidos uso de reactivos de calidad habitual o técnica, y mejora la síntesis de partículas (Sekwao and Leburton, 2015)

1.13 Prospectiva de la sonoquímica

Los usos futuros del ultrasonido para conducir reacciones químicas serán diversos. Se está convirtiendo en una herramienta común en casi todos los casos en los que un líquido y un sólido deben reaccionar. En la síntesis de productos farmacéuticos, por ejemplo, el ultrasonido puede permitir mejor rendimiento y facilitar las reacciones que se realizan en mayor escala. La ecografía, una variante de la sonoquímica, tiene aplicaciones potenciales en el desarrollo y uso de catalizadores debido a su capacidad para crear superficies altamente reactivas y con ello aumentar su actividad catalítica.

El ultrasonido puede producir materiales con propiedades inusuales como consecuencia de la alta temperatura y presiones extraordinarias que se pueden alcanzar durante el colapso cavitacional, que combinados con tasas excepcionalmente altas de refrigeración, pueden permitir a los investigadores sintetizar nuevas fases sólidas difíciles de preparar en otras formas. Estas modificaciones podrían encontrar aplicación industrial importante en los próximos años (Chia et al., 2014).

1.14 Agentes tensoactivos

Los tensoactivos o tensioactivos son sustancias que influyen por medio de la tensión superficial en la superficie de contacto entre dos fases (p.ej., dos líquidos insolubles uno en otro). Cuando se utilizan en la tecnología doméstica se denominan como emulgentes o emulsionantes; esto es, sustancias que permiten conseguir o mantener una emulsión por un tiempo prolongado de acción (Saner *et al.*, 2010; Quintana *et al.*, 2013).

Entre los tensoactivos se encuentran las sustancias sintéticas que se utilizan regularmente en el lavado, entre las que se incluyen productos como detergentes para lavar la ropa, lavavajillas, productos para eliminar el polvo de superficies, y champús. Fueron desarrollados en la primera mitad del siglo XX, y han suplantado ampliamente al jabón tradicional (Yumin *et al.*, 2011; Risley, 2013).

Las propiedades las obtienen a través de su estructura atómica. Los tensoactivos se componen de una parte hidrófoba o hidrófuga y un resto hidrófilo, o soluble en agua. Se dice que son Moléculas anfifílicas. Al contacto con el agua las moléculas individuales se orientan de tal modo que la parte hidrófuga sobresale del nivel del agua encarándose al aire o bien se juntan con las partes hidrófugas de otras moléculas formando burbujas en que las partes hidrófugas quedan en el centro, y los restos solubles en agua quedan entonces en la periferia disueltos en el agua. Estas estructuras se denominan micelas (Ma *et al.*, 2014). Se obtienen por medio de otras sustancias como el agua salada. La clasificación se fundamenta en el poder de disociación del tensoactivo en presencia de un electrolito y de sus propiedades fisicoquímicas, éstas pueden ser: iónicos o no-iónicos; y dentro de los iónicos según la carga que posea la parte que presenta la actividad de superficie serán: aniónicos, catiónicos y anfóteros (Yu *et al.*, 2013). Los iónicos, con fuerte afinidad por el agua, motivada por su atracción electrostática hacia los dipolos del agua puede arrastrar consigo a las soluciones

de cadenas de hidrocarburos, por ejemplo el ácido palmítico, prácticamente no ionizable es insoluble, mientras que el palmitato sódico es soluble completamente ionizado (Green and Hersam, 2009; Smith *et al.*, 2010).

1.15 Tensoactivos orgánicos

En la actualidad una alternativa económicamente sustentable es la implementación de jabones biodegradables para no agredir más al ambiente. El sulfonato alquil benceno de cadena simple ha demostrado cumplir con dichas características y es por eso que se utiliza convencionalmente en la elaboración de detergentes biodegradables (Montenegro-López, 2005; Barrios Vargas, 2012; Russell and Delgado-Blas, 2012).

1.16 Técnicas de caracterización Raman

La espectroscopia Raman es una técnica espectroscópica usada en química y física de la materia condensada para estudiar modos de baja frecuencia como los vibratorios, rotatorios, entre otros. Se basa en los fenómenos de dispersión inelástica, o dispersión Raman, de la luz monocromática, generalmente de un láser en el rango de luz visible, el infrarrojo cercano, o el rango ultravioleta cercano (Ni *et al.*, 2008). La luz láser interactúa con los fotones u otras excitaciones en el sistema, provocando que la energía de los fotones del láser experimenten un desplazamiento hacia arriba o hacia abajo (Pimenta *et al.*, 2007; Jorio *et al.*, 2011). El desplazamiento en energía da información sobre los modos del fonón en el sistema. La espectroscopia infrarroja proporciona una información similar, pero complementaria (Pimenta *et al.*, 2007; Paton *et al.*, 2014).

Típicamente, una muestra es iluminada con un rayo láser. La luz del punto iluminado es recolectada con un lente y es enviada a un monocromador. Debido a la dispersión elástica de Rayleigh, las longitudes de onda cercanas a la línea del láser son filtradas, mientras que el resto de la luz, es dispersada sobre un detector (Votano *et al.*, 2004; Pretti *et al.*, 2014).

La dispersión Raman espontánea es típicamente muy débil, y como resultado la principal dificultad de la espectroscopia Raman está en separar la débil inelásticamente luz dispersada, de la intensa luz láser dispersada de Rayleigh. Históricamente, los espectrómetros de Raman usaban rejillas difractoras holográficas y múltiples etapas de dispersión para alcanzar un alto grado de rechazo del láser (Lotya *et al.*, 2010; Varrla *et al.*, 2015). En el pasado, los fotomultiplicadores eran los detectores elegidos para las configuraciones de dispersores Raman, lo que resultaba en largos tiempos de adquisición. Sin embargo, la instrumentación moderna casi universalmente emplea filtros notch o de detección de borde para el rechazo del láser y los espectrógrafos (como Czerny-Turner, echelle o basados en FT) y los detectores de CCD (Pimenta *et al.*, 2007).

La espectroscopia Raman es una herramienta usada para caracterizar el grafeno en base al espectro de luz. La espectroscopia Raman del grafeno puede ser usada para determinar el número capas acumuladas, así como la densidad de los defectos e impurezas. Los tres picos más importantes en el espectro Raman del grafeno y de los materiales de grafito son la banda G a 1580 cm^{-1} , la banda 2D está localizada a 2680 cm^{-1} y la banda D a 1350 cm^{-1} (Yang *et al.*, 2013; Cooper *et al.*, 2014; Paton *et al.*, 2014).

La banda G resulta de la vibración del plano sp^2 de los carbonos atómicos, es la función más prominente en muchos de los materiales de grafito. En la banda 2D surge como resultado de la resonancia de dos procesos, que involucran fotones cercana al punto K, y que es muy prominente en el grafeno a diferencia del grafito (Ni *et al.*, 2008; Cooper *et al.*, 2014)

La banda D es inducida por defectos en la superficie del grafeno, y no es visible en capas de grafeno ordenado. La intensidad en las banda G y D puede ser usada para caracterizar el número de defectos en una muestra de grafeno (Pimenta *et al.*, 2007; Cooper *et al.*, 2014).

En la siguiente imagen (**Figura 4**) se muestra un ejemplo del gráfico Raman y de sus líneas características para cada espesor del grafeno.

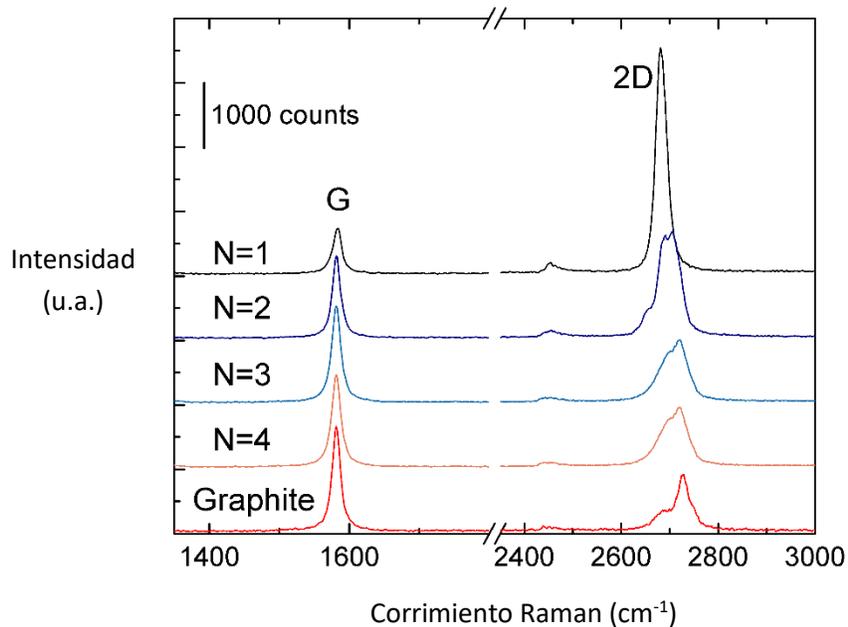


Figura 4. Espectroscopia Raman del grafeno(Paton et al., 2014).

1.17 Microscopio óptico

El grafeno se presenta en capas de espesor de un átomo, es visible cuando usamos al SiO₂ como sustrato y lo observamos con un microscopio. El contraste depende del espesor de SiO₂, del tipo de luz que se use y del ángulo de incidencia de la luz (Graphene Supermarket; Cooper *et al.*, 2014)

Este rasgo del grafeno es importante para detectar láminas de grafeno de espesor de algunas o de una capa, y eso es muy importante para la exfoliación mecánica. En la imagen (**Figura 5**) se muestra el contraste óptico entre una, dos y tres capas de grafeno exfoliado bajo diferentes longitudes de onda y diferentes grosores del sustrato SiO₂(Galeano *et al.*, 2013; Guo *et al.*, 2015).

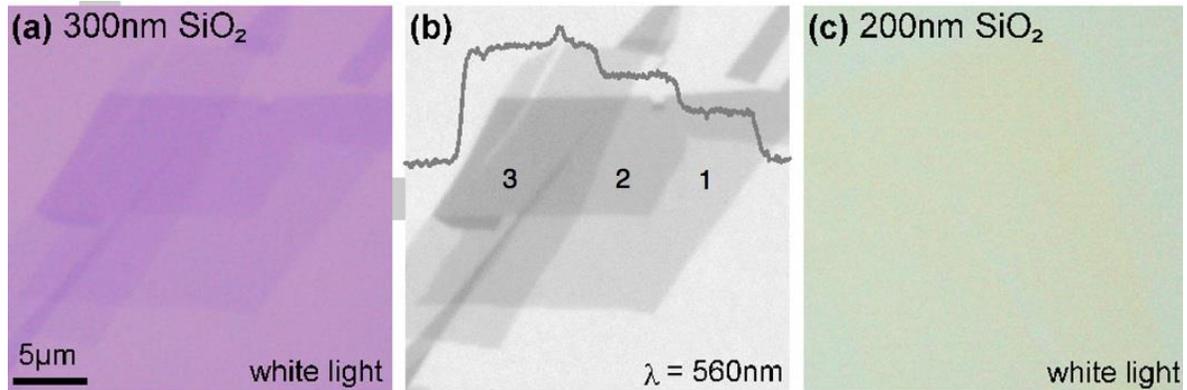


Figura 5. Imágenes del microscopio óptico del grafeno a) Grafeno exfoliado sobre sustrato de silicio, b) Grafeno observado a la longitud de onda de 560 nm y c) Grafeno sobre sustrato de silicio con luz blanca y de 200 nm (Cooper *et al.*, 2011).

1.18 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

La microscopia electrónica de transmisión ha sido usada para mostrar imágenes de grafeno de una capa de grosor suspendidas. Fue encontrado que la estructura mostraba un orden cristalino resistente a pesar de la falta de sustrato de soporte (Rodríguez González, 2012). En el grafeno suspendido fue encontrada una considerable resistencia a la rugosidad y a la deformación por arriba de un nanómetro (Cooper *et al.*, 2014).

Dentro de la información que se puede extraer de la técnica TEM, se utiliza la difracción de electrones para estimar el número de capas de grafeno presente en una muestra. Ha sido reportado que una relación de intensidades entre las bandas interiores y las exteriores superior a 1 es sello de grafeno del espesor de un átomo (Y. Hernandez *et al.*, 2008; Yang *et al.*, 2013).

A continuación se presenta una imagen (**Figura 6**) donde se muestra el arreglo hexagonal de la capa de grafeno.

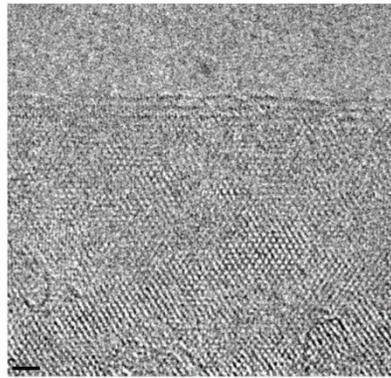


Figura 6. Imagen HRTEM de una lámina de grafeno de espesor de un átomo (Cooper *et al.*, 2011).

1.19 Espectroscopia UV-visible.

La espectroscopía UV-Vis se sitúa en el espectro electromagnético en la longitud de onda de 200-800 nm, observando las transiciones electrónicas, la figura 7 muestra algunas transiciones electrónicas típicas. Es difícil llegar a una longitud de onda inferior a 200 nm como el oxígeno comienza a absorber la luz por debajo de ésta longitud de onda.

Los espectrofotómetros se utilizan principalmente para medir la transmisión o absorción en líquidos y sólidos transparentes u opacos. Lo hace mediante el envío de un haz de luz a través de la muestra y luego el control de la luz restante en un detector (Pellegrini, 2010; Cheng *et al.*, 2012). Cuando la luz pasa a través de la muestra algunas de las moléculas de la muestra absorberá las luces en diferentes longitudes de onda de este espectro, dependiendo de sus bonos y estructura química (Guillaume Sauthier, 2012; Leffler, 2012).

Como regla promoción de electrones energéticamente favorecida será desde el orbital molecular (HOMO) ocupado más alto al más bajo molecular desocupado (LUMO), y la especie resultante se llama un estado excitado. Cuando las moléculas de la muestra se exponen a la luz que tiene una energía que coincide con una posible transición electrónica dentro de la molécula, parte de la energía de la luz será absorbida como el electrón es promovido a una energía superior orbital (Chabot *et al.*, 2013).

Un espectrofotómetro registra las longitudes de onda en las que se produce la absorción, junto con el grado de absorción a cada longitud de onda. El espectro resultante se presenta como un gráfico de absorbancia frente a la longitud de onda, como se muestra en la figura 7.

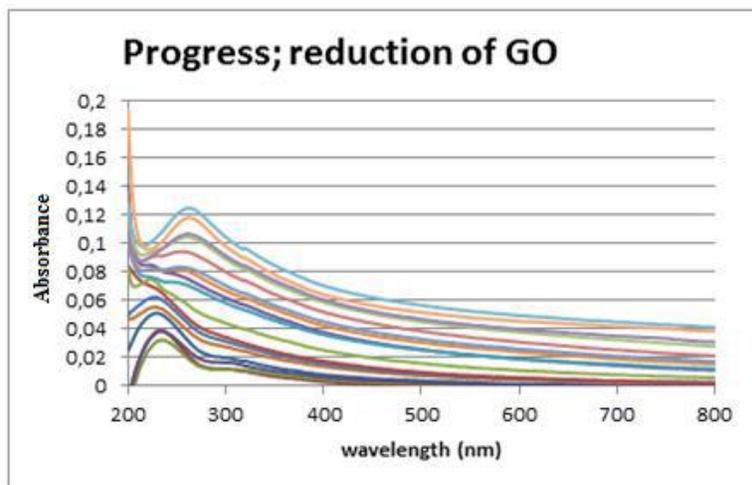


Figura 7. Reducción de óxido de grafeno a grafeno mostrando el pico característico (Leffler, 2012).

La Figura 7 muestra un cambio en el pico de absorbancia con el tiempo de una forma oxidada de 230 nanómetros a una reducida de 267 nanómetros que es particular para el óxido de grafeno reducido o simplemente grafeno (Leffler, 2012).

2 Objetivos

General

- ▶ Sintetizar grafeno mediante agentes surfactantes biodegradables por dos metodologías: exfoliación líquida y sonoquímica, detrmnando su calidad, comparándolos con el tradicional agente surfactante base colato de sodio.

Particulares

- ▶ Caracterizar las propiedades ópticas y morfológicas del material obtenido por la técnica de exfoliación por esfuerzo cortante, utilizando agentes surfactantes biodegradables comerciales, comparados con el colato de sodio.
- ▶ Caracterizar las propiedades ópticas y morfológicas del material obtenido por la técnica de exfoliación por baño sónico, utilizando agentes surfactantes biodegradables comerciales, comparados con el colato de sodio.
- ▶ Comparar el métodos de baño sónico con el de exfoliación mecánica y determinar cuál tiene el mayor rendimiento de grafeno.

3 Metodología

3.1 Producción de grafeno

Reactivos

Se probaron siete tipos diferentes de agentes surfactantes biodegradables, además del colato de sodio para la comparación del rendimiento obtenido.

Hojuela de grafito. Material obtenido de Sigma Aldrich ® con una pureza del 99%.

Colato de sodio, de Sigma Aldrich ® con una pureza del 99%.

Fairy Liquid ®

5 diferentes detergentes biodegradables seleccionados según criterios de la Procuraduría federal del consumidor (PROFECO).

Es necesario que el material del contenedor y el de las propelas, tenga la menor interacción con los reactivos. Se seleccionó para el contenedor un recipiente de vidrio de 600 mililitros, el volumen de líquido que se utilizó fue de 150 mililitros. Las propelas son de acero inoxidable, ya que éste material presenta propiedades resistentes a la corrosión. El equipo cuenta con velocidad controlada y sin variación. Se utilizó una centrífuga con velocidad variable para garantizar las revoluciones y controlar el tiempo de acción del mismo.

Espectroscopia Raman. Se usó un microscopio Labran Dilor, de alta sensibilidad que pueda detectar hojuelas individuales de grafeno. Se utilizaron dos equipos para comparar producción de grafeno, el primero fue un baño sónico Elma® modelo TI-H y el segundo fue un reactor con aspas de velocidad graduable y apagado automático.

Pruebas preliminares

Las pruebas fueron realizadas en un equipo de baño sónico, en el cual, se varió tiempo (tomando muestras cada hora) como la concentración inicial de grafito y de surfactante (desde 0.1 g/mL hasta 1g/mL para el surfactante, así como 1 g/mL hasta 10 g/mL para el grafito), esto con el objetivo de determinar la mejor relación entre ambos productos y la producción de grafeno. Se probó con 7 diferentes surfactantes: colato de sodio, fairy liquid y uno comercial biodegradable.

Las pruebas se llevaron en un lapso de 26 horas donde se tomaron alícuotas cada hora. Posteriormente al proceso de exfoliación líquida se procedió a centrifugar las muestras a 3000 rpm por 30 minutos para sedimentar el grafito suspendido. Para realizar el análisis en Uv-vis (modelo Genesys 10S) se tomaron 5 mL de muestra y se depositaron en celdas de cuarzo para ser analizadas en el dispositivo. Para el caso de las muestras a ser medidas en el microscopio electrónico de transmisión se utilizaron rejillas de cobre de 400 mallas, recubiertas de Formvar/carbón para TEM y HRTEM. Las características del microscopio electrónico de transmisión son las siguientes: modelo ARM200F, resolución de hasta 0.1 nanómetros para alta resolución. Finalmente las muestras más prometedoras se analizaron con Raman (Marca Dilor Labram II con un láser de 514.5 nm, intervalo de longitud de onda de 100 a 4000 cm^{-1}). Para esto se tomaba una alícuota de la muestra de 1 mL que se colocó sobre un sustrato de cobre. Se incidía el láser a través de la muestra y adquirieron los datos del espectro Raman.

Exfoliación por baño sónico y esfuerzo cortante.

La metodología que se utilizó para el procedimiento de las muestras en baño sónico junto con las de exfoliación por esfuerzo cortante fueron las siguientes:

Se pesaban la cantidad de surfactante para cada una de las corridas y se mezclaba primero con el agua desionizada por un periodo de 5 minutos, para que la concentración fuera homogénea en la muestra. Posteriormente se agregaban las hojuelas de grafito. El procedimiento fue el mismo para el reactor y para el

baño sónico, con la variación de que para el reactor el volumen utilizado fueron 500 mL.

Para el procedimiento correspondiente al baño sónico, se dejó por un periodo de 82 minutos. Se hizo por lotes de 4 muestras, las cuales estaban equidistantes del centro. En el caso del reactor, la metodología consiste en pruebas de un minuto en el reactor encendido, por otro en un balde de hielo, debido a que el calor de las aspas se transfiere a la mezcla de grafito con agua y puede llegar a causar evaporación de la mezcla y esto provocaría cambio en la concentración. La temperatura juega un papel en la tensión superficial, por lo cual, entre menor sea la variación de temperatura, mejor el control de las propiedades de la mezcla, entonces se controla la tensión superficial para que sea constante (Eswaraiah et al., 2014).

Mediante experimentos previos se evaluó la tensión superficial a temperatura ambiente, además se realizaron pruebas variando la temperatura. Se observó que no existió variación significativa, la variación fue de ± 5 °C.

Para hacer un comparativo energético entre los dos procedimientos, se utilizó la relación directa que existe entre el proceso del equipo de exfoliación líquida con baño sónico. La cantidad de energía que se usa en cada proceso, para el caso del equipo de exfoliación líquida son 2 caballos equivalentes a 1400 watts. Teniendo la cantidad de energía para el proceso en el reactor, tenemos que en un periodo de 30 minutos se utilizaron 2.5 MJ, en el caso del baño sónico la cantidad de energía consumida por el equipo es de 550 W, entonces para cumplir con la misma cantidad de joules suministrados, tendríamos que tener el equipo en funcionamiento continuo por un periodo de 82 minutos, para que fuera suministrada la misma cantidad de energía.

Una de las ventajas del proceso de baño sónico fue que se dio en continuo, es decir, una vez iniciado el proceso en el baño sónico no requería de supervisión. El proceso sufrió un calentamiento la mezcla no mayor a 48°C, se hicieron mediciones en las muestras y esa fue la temperatura máxima reportada para el proceso. En cambio, el proceso del reactor tiene que ser intermitente ya que sufre

un calentamiento en el motor que puede llegar al punto de ebullición del agua, ocasionando problemas en la mezcla, por eso se hizo un minuto prendido por un minuto en baño con hielo. En ambos procesos se ha observado que la temperatura promedio a lo largo del proceso permaneció alrededor de los 35°C.

Preparación de las muestras para Ultravioleta-Visible.

Se realizaron mediciones de 190 – 850 nm, para encontrar el pico característico del grafeno, reportado en 270 nm (Yang et al., 2013). Otra longitud de onda medida fue la de 660 nm, reportada para medir concentración (Y. Hernandez et al., 2008). Entre más estrecho y más alto es el pico presente a 270 nm, las características y propiedades del material son mejores. Se utilizó la absorbancia del equipo Uv-vis en el laboratorio como primer parámetro, debido a que es un equipo de análisis relativamente rápido. El análisis en el espectrofotómetro UV-Vis. Se realizó en celdas de cuarzo con paso óptico de 1 cm y volumen de 3.5 mL, se colocaron 3 mL de la solución en suspensión y como blanco, se utilizó la misma concentración del compuesto biodegradable con agua desionizada sin hojuelas de grafito ni grafeno. Se realizó el barrido y se analizaron los espectros. La absorbancia del grafeno se da en un pico de 270 nanómetros. El pico característico para el óxido de grafeno en UV-Vis está en 230 nm (Dreyer et al., 2010), al pasar de 230 a 270 nm, se debe a la pérdida de oxígeno que está sufriendo el material. Antes de realizar el análisis, se hizo un lavado del material con agua desionizada, únicamente nos interesó el sobrenadante, una vez filtrado se utilizó un embudo büchner de 600 mL para quitar el exceso de surfactante, se retiró el mismo y el polvo es el que se utilizó para los análisis. Posteriormente, para la caracterización se complementó con los equipos de espectroscopía Raman y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). Para le espectroscopía Raman se utilizaron placas de cobre como sustrato para contener 1 mL de la solución y así ser analizada por el equipo, y para microscopía electrónica de transmisión se utilizaron rejillas de cobre de 400 mallas, recubiertas de Formvar/carbón para TEM y HRTEM, la muestra fue previamente centrifugada a 4000 rpm durante 45 minutos. (Ferrari et al., 2014).

4 Resultados

4.1 Ultravioleta-Visible

4.1.1 Pruebas preliminares

A continuación se presentan los resultados obtenidos de las mediciones preliminares. La prueba se hizo con la intención de determinar la cantidad de surfactante idónea para el proceso. La concentración de un surfactante está relacionada con la tensión superficial de un líquido. Se buscó la concentración de colato de sodio que nos permitiera la mayor cantidad de grafeno exfoliado. Primeramente se utilizaron distintas concentraciones, las cuales fueron realizadas en orden aleatorio y se presentaron de la siguiente manera:

Tabla 1. Resultados de las corridas iniciales de prueba.

| Muestra | Concentración (mg/mL) |
|---------|-----------------------|
| B1 | 0.05 |
| B2 | 0.001 |
| B3 | 0.2 |
| B4 | 0.01 |
| B5 | 0.1 |
| B6 | 0.1 |

Las corridas fueron llevadas a cabo en un periodo de 2 horas, salvo la muestra B6 que se llevó 10 horas.

En la figura 8 la concentración que presentó mejores resultados fue la B5, seguida por la B3, B1, B4 y B2. Se puede apreciar la influencia de la concentración, en el valor de 0.1 mg/mL se apreció un decaimiento ligero. El valor de B6 fue realizado después, tomando en cuenta el mejor tratamiento propuesto. El tiempo a diferencia de las otras muestras fue de 10 horas. Se puede apreciar que el pico aparece en una longitud de onda para todas las muestras en 270 nm.

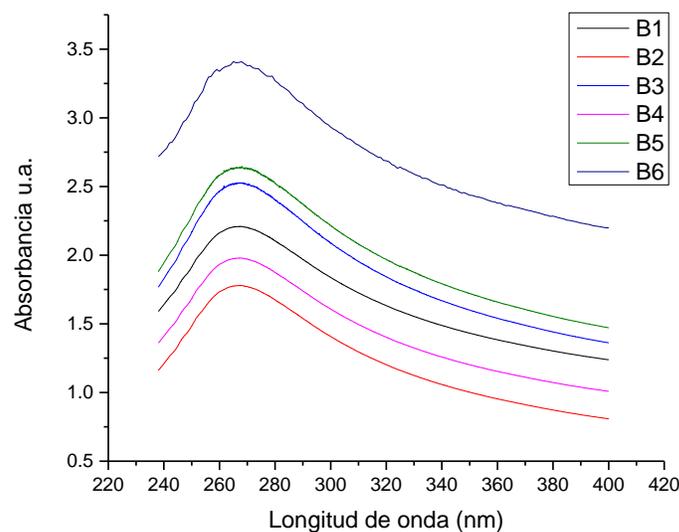


Figura 8. Mediciones realizadas en Uv-vis a muestras pertenecientes a la categoría de preliminares. Análisis que se realizaron previo a las corridas experimentales

Se hizo la prueba de B6 para demostrar que a mayor tiempo de exfoliación, para las mismas condiciones, se obtiene mayor concentración de grafeno. El reactivo utilizado fue el colato de sodio, que es el patrón de comparación reportado en la literatura para la técnica de exfoliación por esfuerzo cortante (Paton et al., 2014).

Posterior a las pruebas preliminares se realizó una estimación de los valores de concentración crítica para los demás surfactantes. El valor de concentración crítica micelar nos indica la concentración máxima de surfactante antes de que se formen conglomerados o grumos del material. La tensión superficial en ese punto ya no puede disminuir más y de nada serviría un surfactante que genere una tensión superficial mayor a la que buscamos. Para demostrar una relación de la concentración de grafeno con la tensión superficial, se realizó el método de anillo de du nouy. Consiste en sumergir un anillo en el líquido a evaluar y medir la fuerza necesaria para retirarlo. Los surfactantes utilizados fueron seleccionados de la lista de la Procuraduría Federal del Consumidor (PROFECO), en la cual se establecieron los mejores detergentes biodegradables. Los únicos dos productos que no pertenecen a la lista emitida por la procuraduría son el Fairy Liquid® y el colato de sodio. La tabla que se presenta a continuación muestra el tipo de

detergente utilizado, el valor de las tres repeticiones que se obtuvieron en la rotación del disco (el método del anillo de dunoy funciona haciendo girar un disco, el disco se encuentra graduado, entre mayor sea el valor de la torsión de la rueda mayor es la tensión superficial), el promedio de las mediciones, la fuerza que le corresponde en mN/m y su correspondiente tensión superficial.

Tabla 2. Concentración de cada detergente utilizado y su correspondiente tensión superficial.

| DETERGENTE | DATO1 | DATO2 | DATO3 | PROMEDIO | FUERZA | TENSIÓN SUPERFICIAL |
|------------|-------|-------|-------|----------|------------|---------------------|
| 64 | 17 | 17 | 17.5 | 17.2 | 0.00405225 | 44.95 |
| 63 | 17 | 16.5 | 16.5 | 16.7 | 0.00393422 | 43.65 |
| 62 | 17.5 | 17.5 | 17.3 | 17.4 | 0.00411519 | 45.65 |
| 61 | 18.5 | 19 | 18 | 18.5 | 0.00436698 | 48.45 |
| 31 | 18 | 19 | 18.5 | 18.5 | 0.00436698 | 48.45 |
| 32 | 20 | 21 | 20 | 20.3 | 0.00479975 | 53.25 |
| 33 | 16 | 16.5 | 17 | 16.5 | 0.00389488 | 43.21 |
| 11 | 18.5 | 18.5 | 18.5 | 18.5 | 0.00436698 | 48.45 |
| 12 | 16 | 15.9 | 16.2 | 16 | 0.00378472 | 41.99 |
| 13 | 18.1 | 18.7 | 17.5 | 18.1 | 0.00427256 | 47.4 |
| 14 | 18.1 | 18.5 | 18.1 | 18.2 | 0.00430404 | 47.75 |
| 51 | 18.5 | 18.5 | 18.5 | 18.5 | 0.00436698 | 48.45 |
| 52 | 18 | 18.5 | 18.9 | 18.5 | 0.00435911 | 48.36 |
| 53 | 19 | 19.3 | 19.5 | 19.3 | 0.00454796 | 50.45 |
| 54 | 20.5 | 21 | 21.5 | 21 | 0.00495712 | 54.99 |
| 21 | 18.5 | 18.5 | 18 | 18.3 | 0.00432764 | 48.01 |
| 22 | 18.5 | 18 | 17.9 | 18.1 | 0.00428043 | 47.49 |
| 23 | 18 | 18 | 18 | 17.25 | 0.00425056 | 47.06 |
| 24 | 17.5 | 18 | 17.8 | 17.8 | 0.00420961 | 46.7 |
| 71 | 17.5 | 17.7 | 18 | 17.7 | 0.00418601 | 46.44 |
| 72 | 17.5 | 18.5 | 17.5 | 17.8 | 0.00420961 | 46.7 |
| 73 | 18.5 | 17.5 | 18 | 18 | 0.00424896 | 47.14 |
| 74 | 17.5 | 17.5 | 17.5 | 17.5 | 0.00413093 | 45.83 |
| H2O | 28 | 27 | 29 | 28 | 0.00660949 | 73.32 |

El valor que nos interesa para la tensión superficial es de 46.7 o el más cercano(Wang et al., 2009). Está reportado que está directamente relacionado con

la capacidad de exfoliación al grafeno de un compuesto. El motivo de la prueba fue determinar si se alcanzaba la tensión superficial requerida antes de llegar a la concentración micelar crítica, debido a que si se alcanza la tensión ya no puede seguir disminuyendo, puesto que partimos de agua, cuya tensión también se encuentra en la tabla.

Tomando en cuenta los valores de la tensión superficial ahora se procedió a hacer las pruebas de producción de grafeno por dos métodos: baño sónico y exfoliación por esfuerzo cortante. El valor de la tensión superficial es importante, pero para evaluar las características físicas y químicas del material producido queríamos saber cuál era el mejor surfactante y si existía relación de la calidad del material con la cantidad de energía aplicada al mismo.

4.1.2 Exfoliación por baño sónico

La exfoliación en el baño sónico se llevó a cabo conforme a lo especificado en la metodología. En general para identificar cada una de las muestras se le asignó un número al nivel de cada factor, el primer número indica el surfactante que se utilizó, numerado del 1 al 7. El segundo número indica la concentración que se utilizó, referido a la tabla 2, y va del número 1 al 3, donde 1 es la concentración menor de surfactante y 3 la mayor. El último número indica el nivel en el que se operó la muestra, para el baño sónico el nivel 1 indica 75% de la potencia del equipo y el 2 el 100% de potencia. Para el reactor el nivel 1 está referido a la velocidad 2 del equipo y el nivel 2 a la velocidad 3.

En la figura 9 se ilustra un comparativo de todas las mediciones realizadas a los distintos surfactantes. Como se puede observar todas tienen la longitud de onda característica para el grafeno, alrededor de 260 nm (Y. Hernandez et al., 2008).

Como se puede apreciar, a pesar de que la intensidad del pico a 260 nm es alto no representa la mayor concentración, lo anterior se puede observar al comparar los primeros dos valores en la gráfica de arriba hacia abajo. Los valores que presentan la absorbancia más alta en 660 nm pertenecen a los surfactantes 2, 3 y 5 en el nivel de concentración 3 pero con el nivel de energía 1.

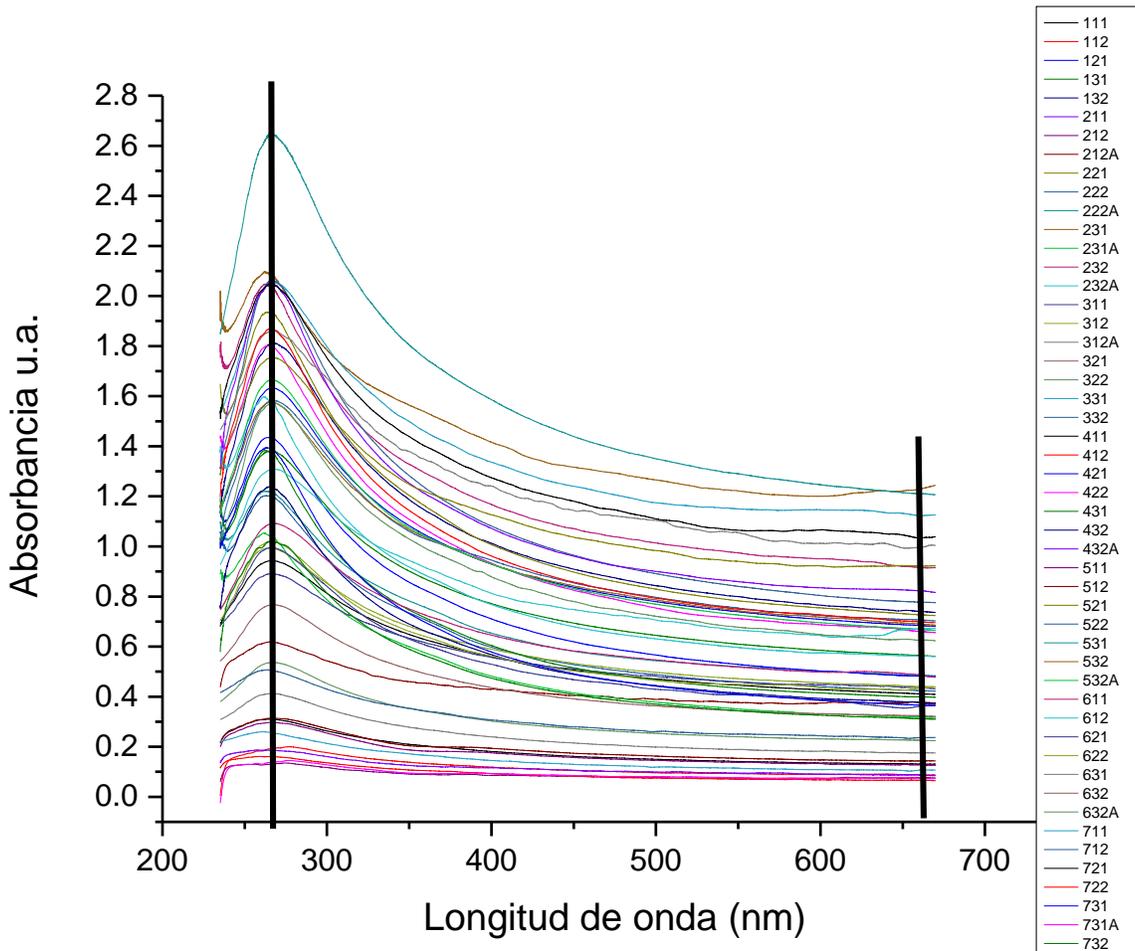


Figura 9. Resultados de UV-Vis de todas las muestras de baño sónico

La primera barra negra nos indica que la mayoría están en la longitud de onda de 260 nm, correspondiente al grafeno. La segunda barra está indicando la longitud donde se llevó a cabo la medición de la concentración. Para evaluar la concentración de surfactante se utiliza la longitud de onda de 660 nm (Y. Hernandez et al., 2008; Eswaraiah et al., 2014) y se despeja de la siguiente ecuación:

$$\frac{A}{l} = \alpha C$$

Donde “A” es la absorbancia, “l” la longitud de la celda, alfa el coeficiente de absorción a 660 nm y “C” la concentración.

A continuación se presentan los resultados por cada surfactante.

En la figura 10 se puede apreciar que el nivel 1 supera en todos los casos donde la concentración es la misma. Al comparar la concentración se puede apreciar que el nivel 3 es el mejor. La muestra 112 no muestra rastros de exfoliación. Se nota mucho la diferencia al compararla con su homónimo de concentración.

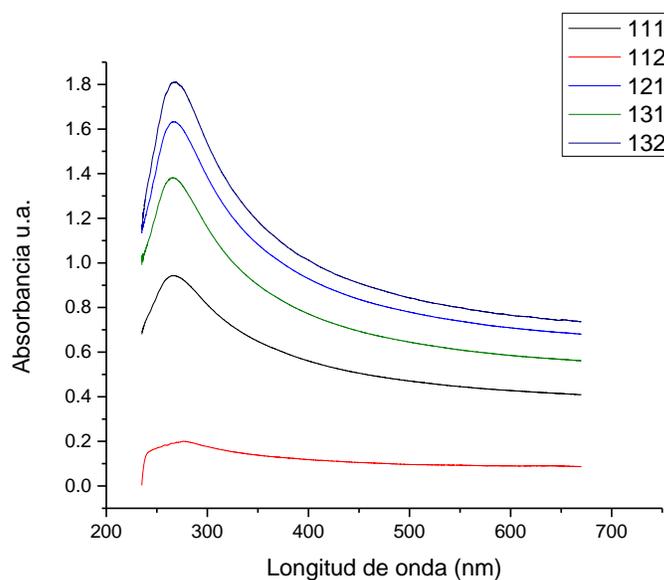


Figura 10. Resultados de UV-Vis de las muestras del surfactante 1 para baño sónico

La muestra 132 mostró la mayor intensidad en la longitud de onda de 660 nm, lo que indicaría una concentración más elevada que las demás.

En la figura 11 se ve que para el caso de las muestras del surfactante 2, la mejor muestra fue la 231 seguida de la 231A. Se observa un comportamiento general de los reactivos utilizados, es decir, el nivel 3 de concentración como el de mayor producción de grafeno y el nivel 1 de energía. El nivel de concentración 1 no muestra señales de exfoliación en comparación con los demás, ya que no se manifiesta claramente la longitud de onda del grafeno.

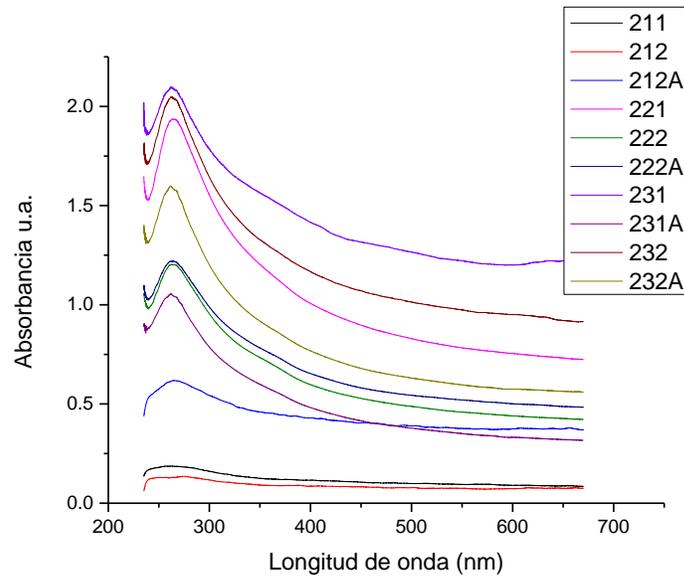


Figura 11. Resultados de UV-Vis de las muestras del surfactante 2 para baño sónico

En la figura 12, la mejor muestra es la 331 debido a que presenta el mayor valor de absorbancia a 660 nm, sin embargo comparte la misma intensidad en 260 nm que la muestra 332. Lo cual nos indica que tienen la presencia del mismo compuesto pero no en la misma cantidad. Algo que resaltar del compuesto 3 es que el valor de concentración 1 supero al 2 en cuanto a producción de grafeno. La muestra 3 corresponde al colato de sodio y fue usado como patrón de comparación debido a que ha sido reportado en otros artículos como uno de los mejores surfactantes para el proceso (Lotya et al., 2010)

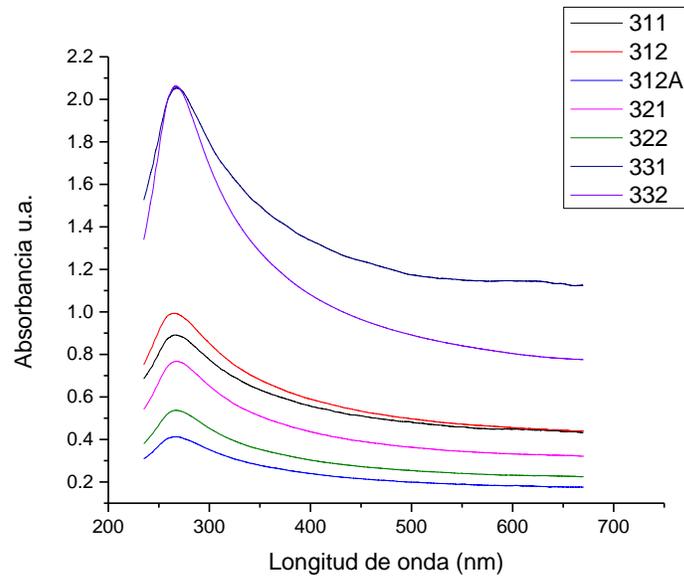


Figura 12. Resultados de UV-Vis de las muestras del surfactante 3 para baño sónico

En la figura 13 la mejor muestra para este detergente fue la 432A, sin embargo en general se muestra un efecto atípico. El nivel de concentración 2 fue mejor que el 3 en cuanto a concentración de grafeno. El nivel de energía también fue diferente a las demás al mostrar un valor de 2 mejor que el de 1. Sin embargo en general la producción de grafeno fue deficiente para este producto.

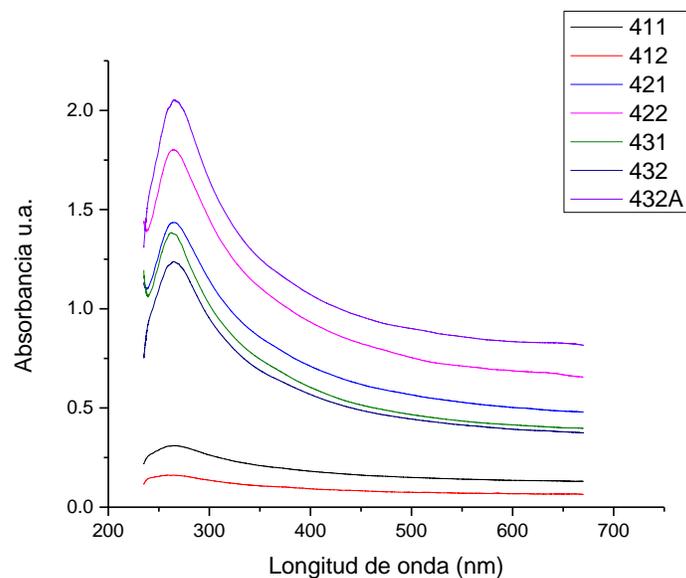


Figura 13. Resultados de UV-Vis de las muestras del surfactante 4 para baño sónico

La figura 14, corresponde al reactivo 5, presentó el mejor desempeño en cuanto a concentración de grafeno producido con la muestra 531. No presenta comportamientos atípicos, el nivel 1 de concentración fue el menor y el de energía en general para todas las muestras fue el 1.

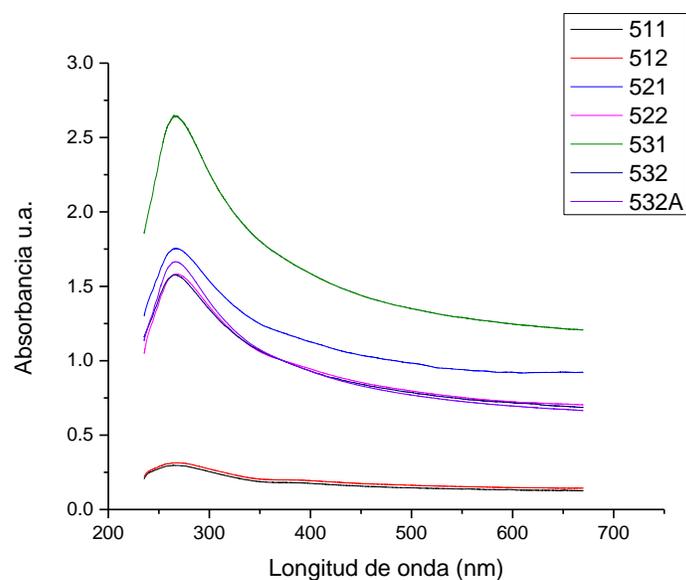


Figura 14. Resultados de UV-Vis de las muestras del surfactante 5 para baño sónico

La muestra 511 y 512 se ven superpuestas en la gráfica, debido a que la producción de las nanopartículas es insignificante en ambos caso.

La figura 15 muestra que corresponde al reactivo 6, la que presentó mayor concentración es la 631. Se presentó un comportamiento similar a la muestra 4, el nivel 1 de concentración superó al 2 en cuanto a producción de grafeno. El nivel de energía presenta el mismo comportamiento que en todas las demás, teniendo al valor 1 como superior al 2.

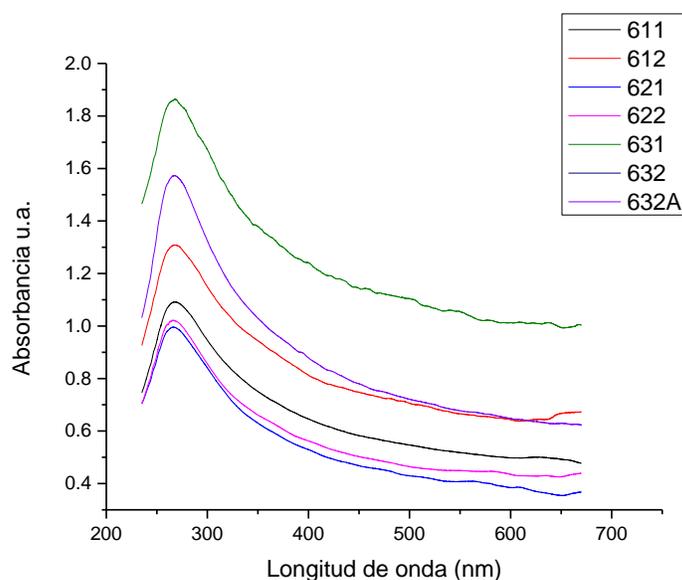


Figura 15. Resultados de UV-Vis de las muestras del surfactante 6 para baño sónico

La muestra 631 en la longitud de onda de 660 nm presenta un valor de 1.1 en absorbancia. Lo que representa casi el doble del valor de la siguiente muestra más cercana, la 612. El surfactante utilizado fue Fairy Liquid®.

Finalmente, en la figura 16 para el reactivo 7 la mejor muestra fue la 721, seguida por la 722, lo que nos indica que el nivel 2 de surfactante fue superior a los demás. Las que presentaron el nivel más bajo fueron las de nivel 1 de concentración. Aunque en general la producción de grafeno fue deficiente para el material.

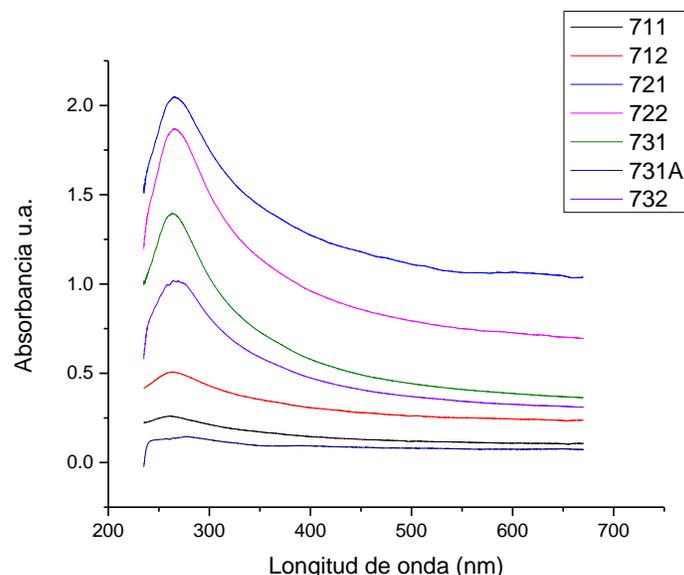


Figura 16. Resultados de UV-Vis de las muestras del surfactante 7 para baño sónico

Una constante que se mostró en los resultados es que el nivel 1 de energía resultaba en una mayor concentración, cuando se esperaba lo contrario. Para el caso del nivel de concentración todas concordaron en el nivel 3. Sin embargo, al comparar la absorbancia de los surfactantes se puede concluir que los que manejan un mejor rendimiento son el 2, 3 y 5.

4.1.3 Exfoliación esfuerzo cortante

En la figura 17, para diferenciar las muestras de las anteriores, a la nomenclatura de la muestra se le agregó el signo "+". Las tendencias en cuanto a los surfactantes se mantienen, es decir, los surfactantes 2, 3, 5 y 6 son los que presentan los mejores rendimientos. Por el contrario, la absorbancia que se presenta es menor en general para todos los reactivos. Tomando en cuenta que se hizo una prueba por el mismo método utilizando al reactivo 6 (Fairy liquid®), se comparó con esta. El reactivo 3 fue el que presentó la mayor concentración por este método, mientras que los reactivos 1, 4 y 7 fueron los que más bajos rendimientos presentaron.

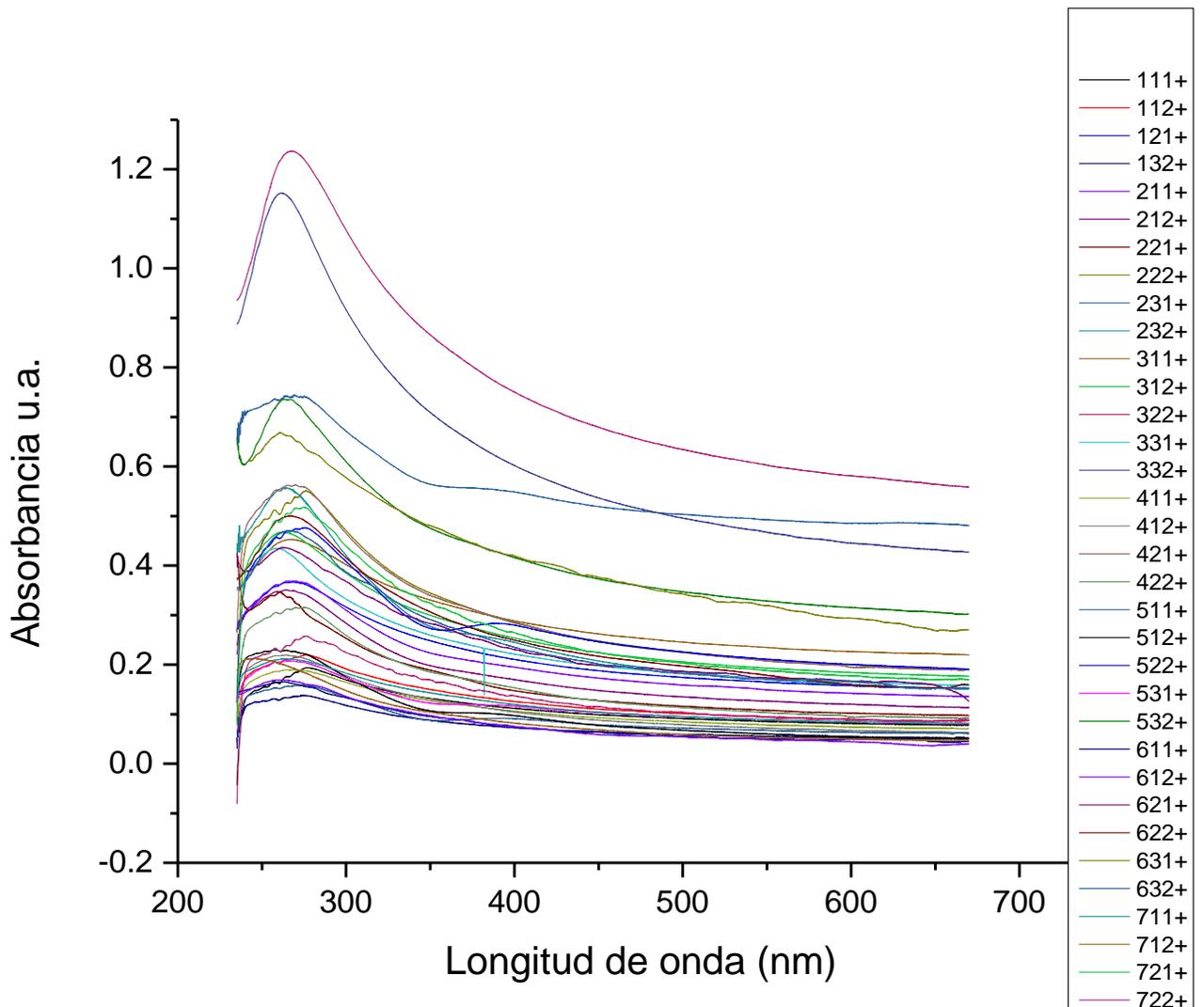


Figura 17. Resultados de UV-Vis de todas las muestras de exfoliación por esfuerzo cortante

Con base en la concentración, referida al cálculo realizado con la longitud de 660 nm, podemos agrupar en dos las corridas realizadas. En el nivel inferior tenemos muestras que no cambian significativamente conforme a sus propiedades, es decir, no se nota una diferencia en el tipo de surfactante. Sin embargo, en el nivel superior, a partir de 0.3 de absorbancia, se ve una clara diferencia entre el surfactante, destacando los reactivos antes mencionados.

En la figura 18 se aprecia que la mejor muestra es la 121, y la que presentó un menor rendimiento fue la 132. Los valores de concentración 1 permanecen a la mitad. Se puede observar la presencia de hombros al lado izquierdo de todas las

muestras menos de la 121. El valor de absorbancia en general para el reactivo 1 es muy bajo comparado a los demás.

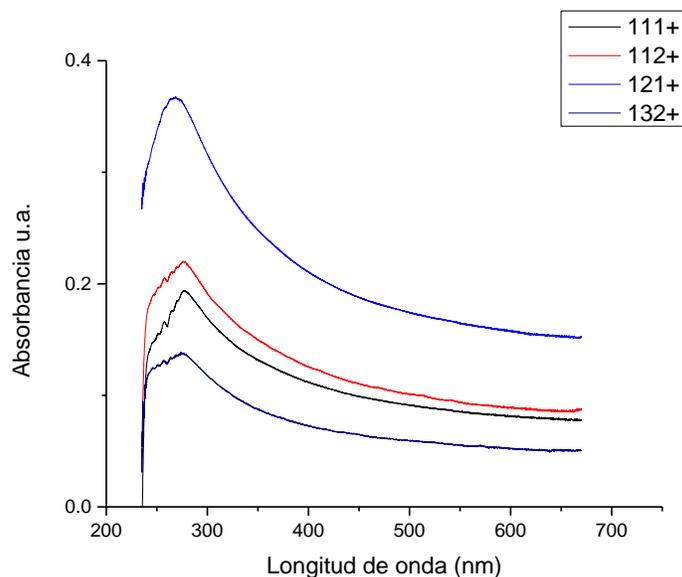


Figura 18. Resultados de UV-Vis de las muestras del surfactante 1 para exfoliación por esfuerzo cortante

En general, tanto para el baño sónico como para la exfoliación por esfuerzo cortante el surfactante 1 no presentó valores de absorbancia que representaran una concentración equiparable a la de los artículos reportados(Chabot et al., 2013).

En la figura 19 que corresponde al reactivo 2, se presenta comportamiento similar a la técnica de baño sónico, compartiendo la muestra con mejor comportamiento, es decir, la 331. Las que muestran el rendimiento más bajo son las que tienen el nivel de concentración 1.

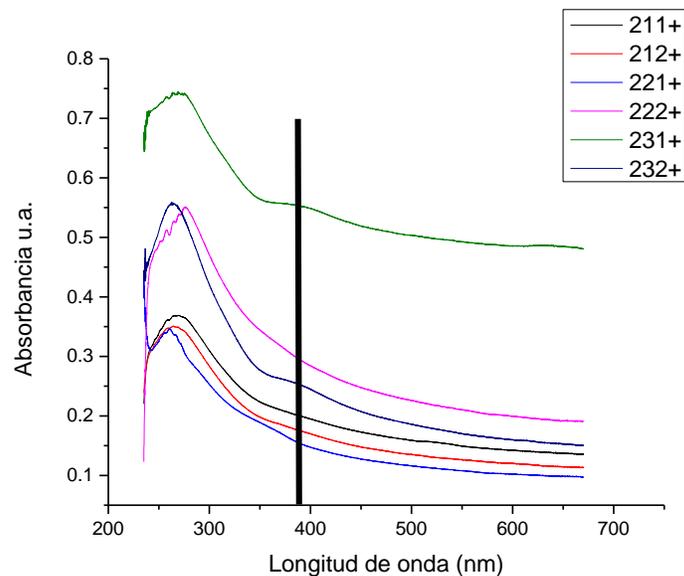


Figura 19. Resultados de UV-Vis de las muestras del surfactante 2 para exfoliación por esfuerzo cortante

Y en general todas presentan la longitud de onda característico para el grafeno (260 nm), aunque las muestras con el nivel de concentración 3 presentan una leve perturbación alrededor de los 400 nm.

En la figura 20, el reactivo 3 (colato de sodio), presenta como mejor muestra a la 322 seguida de la 332. Comportamiento que no se manifestaba en el método anterior. Claramente se puede ver que los niveles 1 de concentración provocaron una ligera exfoliación. Todas presentan la longitud de onda característica para el grafeno sin presencia de hombros o perturbaciones como en otros reactivos.

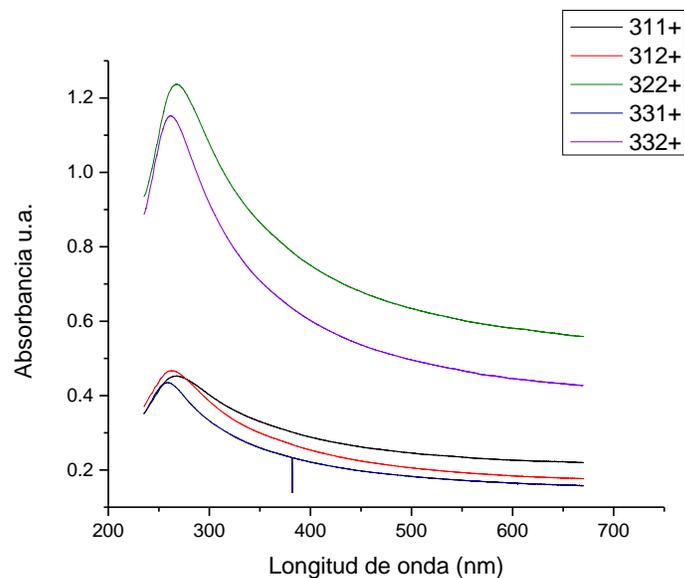


Figura 20. Resultados de UV-Vis de las muestras del surfactante 3 para exfoliación por esfuerzo cortante

Las dos muestras que presentaron un valor de absorbancia más elevado tienen el nivel 2 de potencia, lo que podría indicar mayor ingerencia por parte del nivel de energía que por la concentración, en este surfactante.

En la figura 21, el reactivo 4 presenta a la muestra 421 como la mejor, y una anomalía en la 432 que puede deberse a la presencia de otros agentes propios del detergente. Las muestras del nivel de concentración 1 son las que presentan el menor rendimiento. En general al comparar la absorbancia de las muestras con las de los demás reactivos, se puede apreciar una baja producción de material.

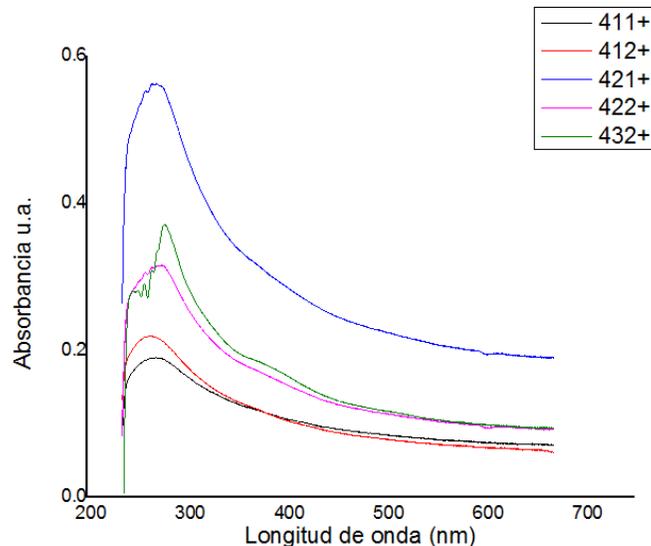


Figura 21. Resultados de UV-Vis de las muestras del surfactante 4 para exfoliación por esfuerzo cortante

Al igual que el surfactante 1, la intensidad de la absorbancia para la mejor muestra (421+) no supera el valor de 0.3, lo que indica que el surfactante no nos proporcionaría la cantidad de grafeno esperada, es decir con un valor similar al visto con el colato de sodio.

En la figura 22, para el reactivo 5 la muestra con el mejor desempeño corresponde a 532 seguida de 522. Las muestras con el peor rendimiento son la 511 y la 512. La muestra 522 presenta una perturbación alrededor de los 400 nm similar a las muestras del reactivo 2, puede deberse a la presencia de agente surfactante que no se ha podido remover.

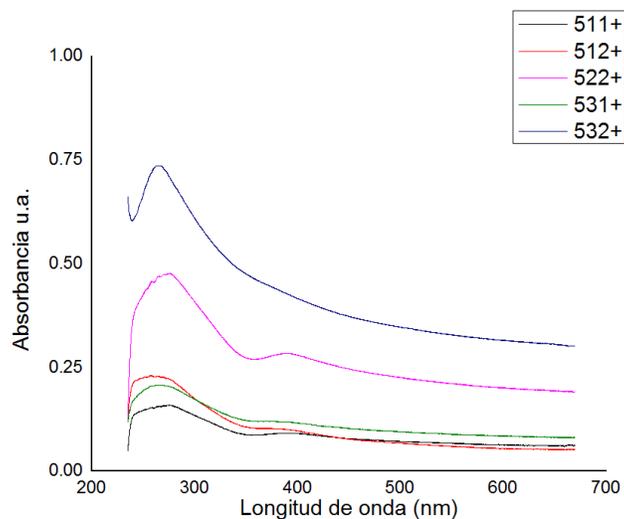


Figura 22. Resultados de UV-Vis de las muestras del surfactante 5 para exfoliación por esfuerzo cortante

El valor de la absorbancia para la muestra 532, es similar al encontrado en el reactivo 3 con la misma técnica. En el fondo se aprecia que aunque se aumentó la concentración de reactivo, para las otras corridas no generó diferencia significativa, no se notó un cambio en el valor de la absorbancia.

En la figura 23, en el caso del reactivo 6 es clara la presencia de la longitud de onda del grafeno. Siendo la muestra 631 la que presenta la mayor concentración de grafeno, similar a la que se presentó por el método de baño sónico. El reactivo 6 (Fairy Liquid®) ya ha reportado resultados similares (Eswaraiah et al., 2014).

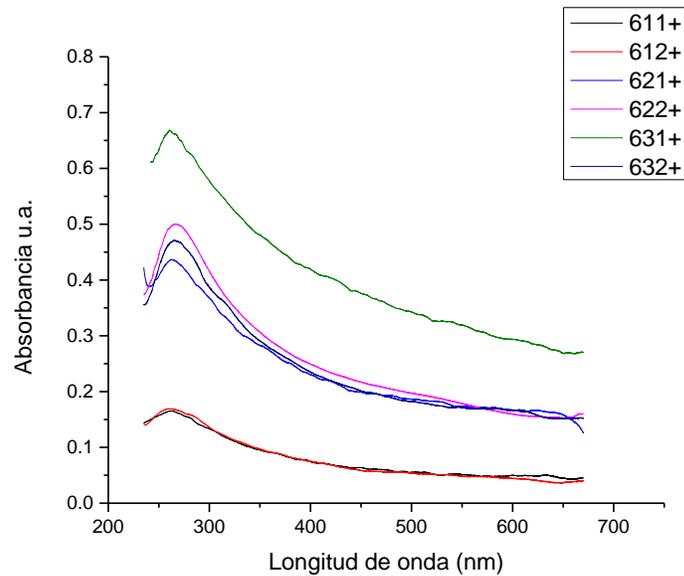


Figura 23. Resultados de UV-Vis de las muestras del surfactante 6 para exfoliación por esfuerzo cortante

El tiempo utilizado para las pruebas con un reactor de similares características es de una hora, sin embargo se reportaron tiempos superiores a 4 horas con el mismo procedimiento (Paton et al., 2014). Las muestras 611 y 612 son las que presentan la menor concentración, y poca presencia de exfoliación.

Finalmente, en la figura 24 para el reactivo 7, a pesar de que su muestra 721 es la que presenta la mejor exfoliación no se compara en cuanto a concentración a los demás reactivos. Como era de esperarse el nivel 1 de concentración presenta una muy pobre exfoliación y corrimiento en la longitud de onda hacia el ultra violeta. Los valores esperados de concentración en las muestras en general no superan el valor de absorbancia de 0.2 al igual que en reactivo 1.

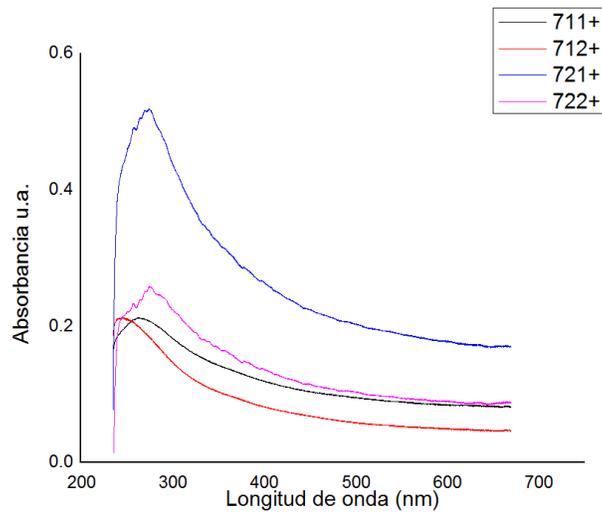


Figura 24. Resultados de UV-Vis de las muestras del surfactante 7 para exfoliación por esfuerzo cortante

El valor de la absorbancia para la mejor muestra presente en el reactivo 7 no es significativo, como se mostró en el comparativo general de todas las corridas. El reactivo 7, al igual que el 4 y el 1, fueron debajo de los esperados.

4.1.4 Comparación de métodos

Utilizando las figuras 9 y 17 como punto de comparación (la primera figura corresponde al baño sónico y tiene contenidas todas las corridas, la segunda pertenece al reactor y contiene todas las muestras realizadas para ese proceso)(no se utiliza la figura correspondiente a las pruebas preliminares, ya que esa fue una prueba exploratoria), haciendo un comparativo de la absorbancia promedio presentada en cada figura, la muestra con mayor absorbancia de la figura 9 (pertenecientes al baño sónico) supera casi el doble la absorbancia máxima presentada en el reactor (figura 17), sabemos que la ecuación de Lambert-Beer relaciona la absorbancia con la concentración de manera proporcional, por lo tanto, la concentración presente en el baño sónico es de casi el doble de la presente en el reactor. Sin embargo, se utilizaron diferentes volúmenes para cada equipo, se ha reportado que la eficiencia del baño sónico disminuye con el escalamiento del proceso(Paton et al., 2014), el volumen utilizado para el baño sónico es 10 veces menor que el del reactor. Por lo cual aunque la concentración de las muestras en el baño sónico es casi el doble, la cantidad presente de grafeno representaría una quinta parte con respecto a la que obtenida en el reactor.

Para hacer la comparación de los resultados obtenidos con los reportados en la literatura, se adquirieron dos productos, el colato de sodio y el Fairy Liquid®. Correspondientes al reactivo 3 y al 6 de los que se encuentran en la tesis. El colato de sodio fue utilizado como patrón de comparación para la técnica de baño sónico y el Fairy Liquid® para el reactor. Se incluyeron evaluaciones de ambos reactivos en los dos procedimientos para generar un comparativo entre ellos.

4.1.5 Discusión de resultados

Las muestras que presentaron mayor concentración acorde a la longitud de onda de 660nm fueron el detergente 2 y el 5. En el caso del baño sónico para el surfactante 2 la muestra con el mejor desempeño fue la correspondiente al nivel tres de concentración y nivel 1 en potencia, es decir, la muestra 231. Para el

reactivo 5 igualmente la de nivel tres en concentración y nivel 1 en potencia, la 531. Para el caso del reactor, existieron cambios en cuanto al comportamiento de los resultados, para el reactivo 5 la mejor muestra fue la 532, mientras que en el reactivo 2 permaneció el mismo comportamiento. En este punto me gustaría resaltar que un comportamiento que presentaron la mayoría de los reactivos (salvo el número 2) fue que el nivel de energía 1 generó mayor concentración (tomando en cuenta el mismo nivel de concentración) que el 2 para el baño sónico. En el caso del reactor fue el comportamiento contrario.

4.2 Microscopía electrónica de transmisión

4.2.1 Pruebas preliminares

Las siguientes imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) muestran las primeras pruebas de exfoliación de acuerdo a la metodología reportada en el artículo de Coleman y colaboradores del 2014, pero con modificaciones. Se modificó la concentración así como el tiempo para detectar la presencia de exfoliación. Se hizo así debido a que en el artículo no viene reportado tiempo mínimo para exfoliación. A continuación en la Figura 25 se muestran los resultados obtenidos de la muestra B.

En la Figura 25 se muestran hojuelas de grafeno exfoliada. Cuando se le hizo un acercamiento a la hojuela Figura 25 b) se puede apreciar superposición de láminas del material. En la Figura 25 c) se puede observar cómo se desgarró la muestra y se torció. En la última sección de la imagen se aprecia un apilamiento de las láminas.

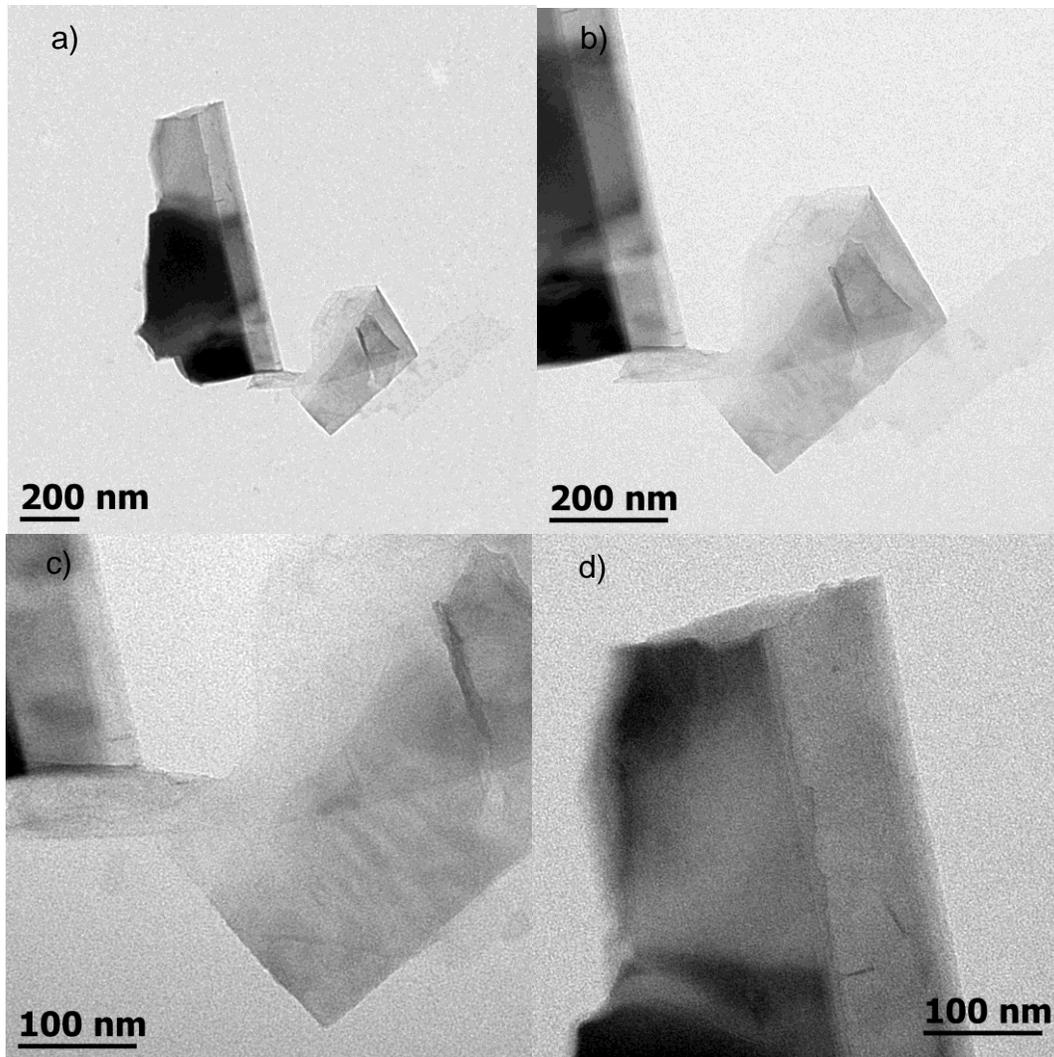


Figura 25. Microscopía electrónica de transmisión de la muestra B1

En las imágenes de la figura 26 a) y b) se aprecian conglomerados de grafito, lo que significa que el material no se ha exfoliado de manera adecuada, por lo cual se observan muchas capas de grafito.

En la figura 26 c) y d) existen láminas de grafeno de alrededor de 30 nm superpuestas entre sí. Puede deberse a una falta de dispersión en el solvente, sin embargo, para todos los procesos se siguieron las mismas acciones..

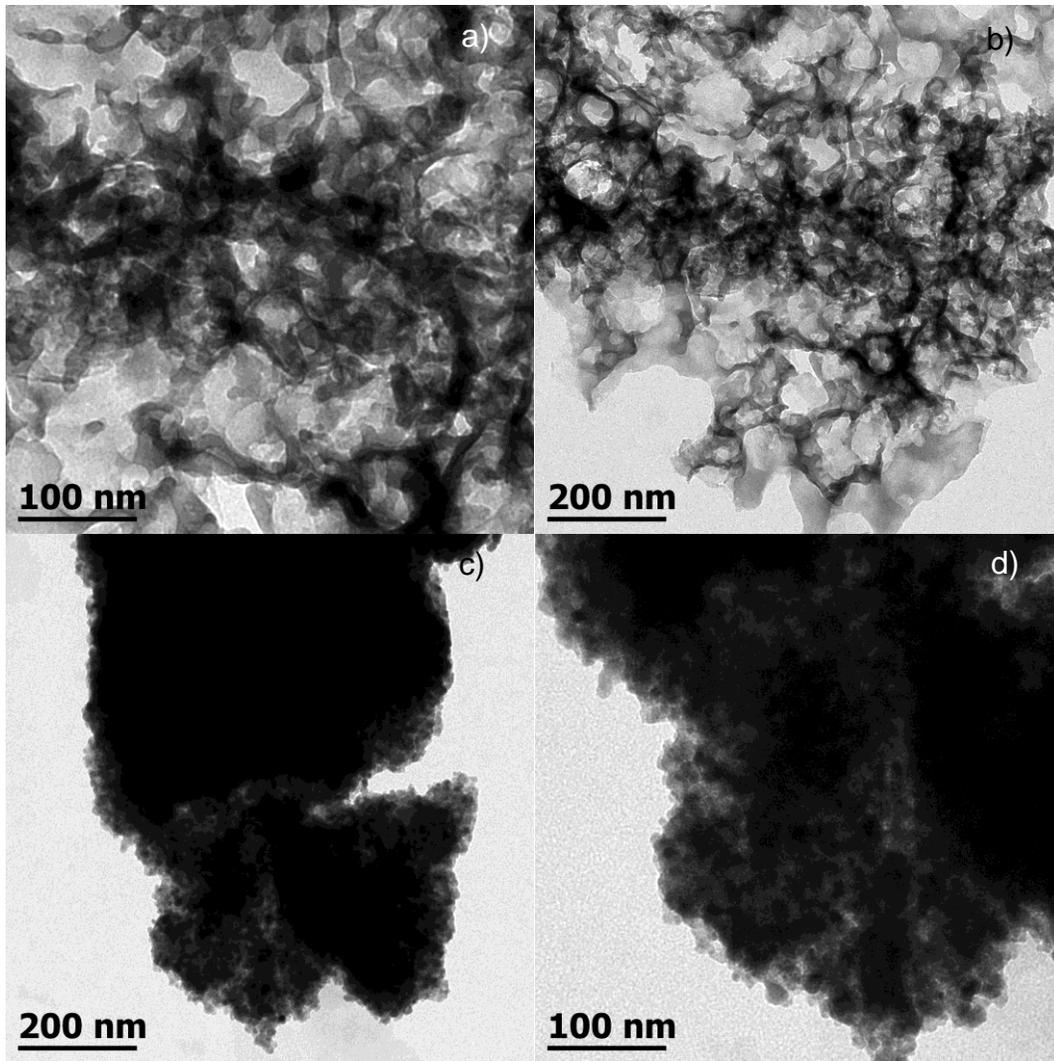


Figura 26. Microscopía electrónica de transmisión de la muestra B2

En las figuras 27 a) y b), pertenecientes a la muestra B3 se aprecia el apilamiento de láminas de grafeno, pero con la generación de algunos patrones hexagonales. En la figura 27 c) se observa exfoliación en la muestra, sin embargo, al hacer un acercamiento (figura 27 d) el número de láminas de carbono es superior a 10.

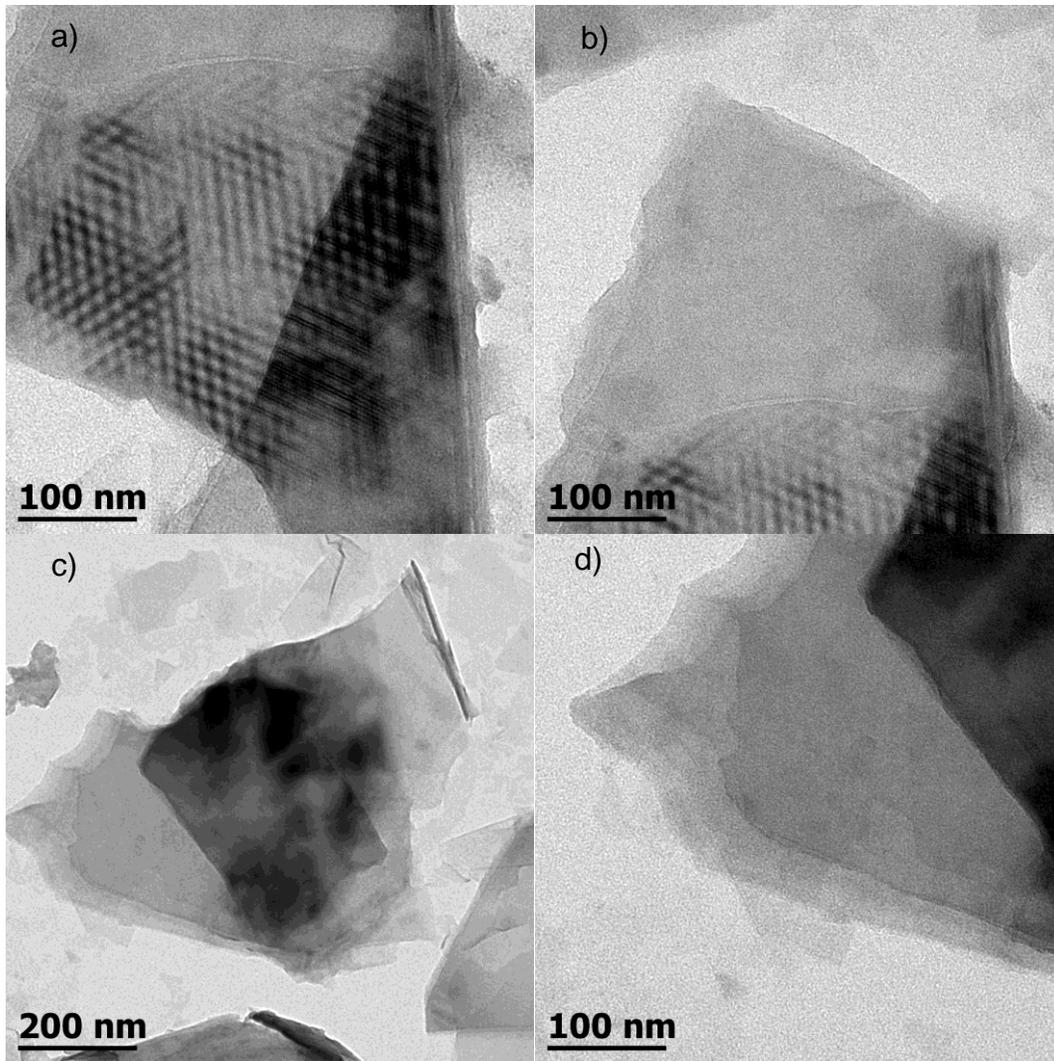


Figura 27. Microscopía electrónica de transmisión de la muestra B3

En la Figura 28 a) se aprecia que existió exfoliación del grafito en pequeñas láminas (del orden de 30-70 nm), no obstante el tamaño promedio ronda los 30 nanómetros. Se puede apreciar que se necesita mayor dispersión de las partículas, así como obtener láminas de grafeno de mayor tamaño, en las siguientes secciones se discutirá más sobre las propiedades de estas imágenes haciendo uso de los resultados de HRTEM, SAED y Raman.

En la Figura 28 b), nos muestra otra zona de la muestra B4, donde se aprecia que la misma está conglomerada, la zona negra que se observa es debido a que el cúmulo de partículas es tan grande que absorbe todos los electrones y no permite la transmisión, además se observan tamaños pequeños del orden de los 30 nm.

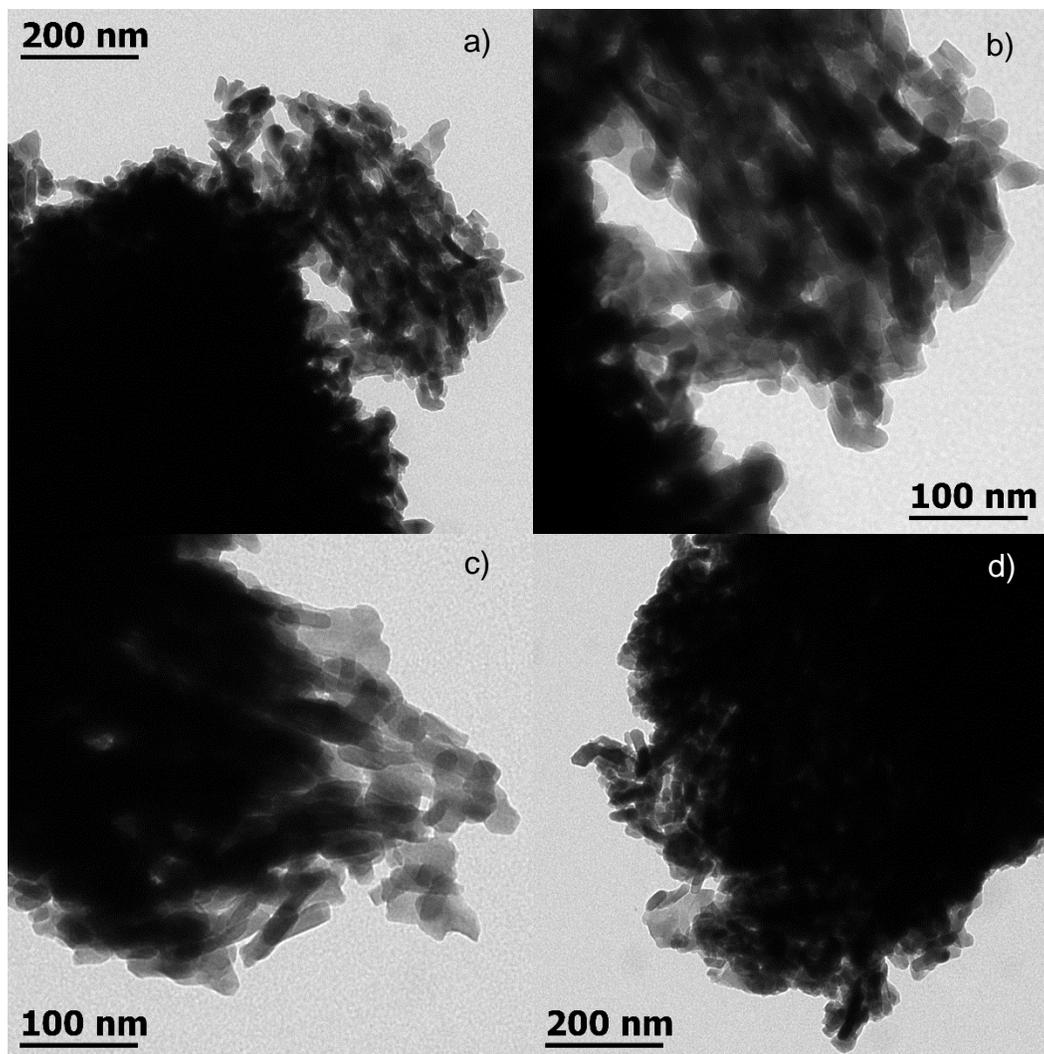


Figura 28. Microscopía electrónica de transmisión de la muestra B4

En general, aunque las figuras 28 c) y d) fueron sacadas de una zona diferente de la rejilla de cobre. Las características de la muestra son similares. Se puede apreciar que para las imágenes anteriores a pesar de mostrar homogeneidad en las muestras se requiere que se dispersen. El tamaño de partícula que se busca es superior a los 200 nm. Se ha reportado que grafeno del tamaño de 20 nanómetros puede ser perjudicial para la salud(Li et al., 2013)

En la figura 29 se puede apreciar el tamaño de las láminas del material. En la imagen (a) se denota que el tamaño aproximado de la lámina es de unos cuantos micrómetros, además de que se encuentra doblada. En la parte inferior derecha de la misma se aprecia una ligera destrucción que puede deberse al tiempo que

estuvo expuesta en el baño sónico. La imagen inferior izquierda (c) muestra un acercamiento de la zona, donde se aprecia un empalme de varias láminas. Las imágenes b y d son complementarias a lo mismo.

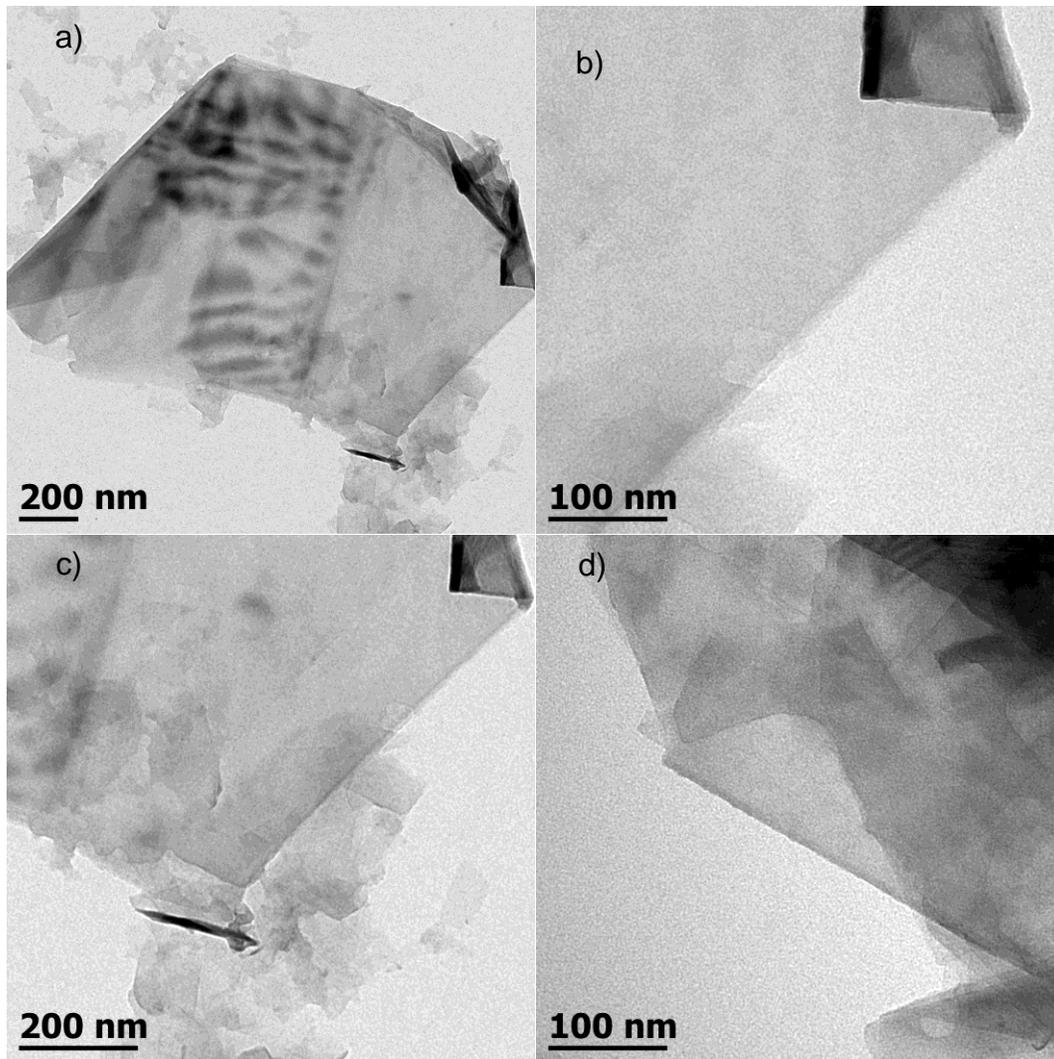


Figura 29. Microscopía electrónica de transmisión de la muestra B5

En la figura 30, el tamaño de la partícula se estima del orden de micrómetros, aunque no es una lámina de grafeno, debido a la presencia de superposiciones de otra, en la figura 30 a) en la parte superior se observa la presencia de un nanotubo de carbono, se ha reportado por esta técnica la síntesis de nanotubos de carbono. La lámina no se encuentra totalmente extendida pero se aprecia homogeneidad (figura 30 c).

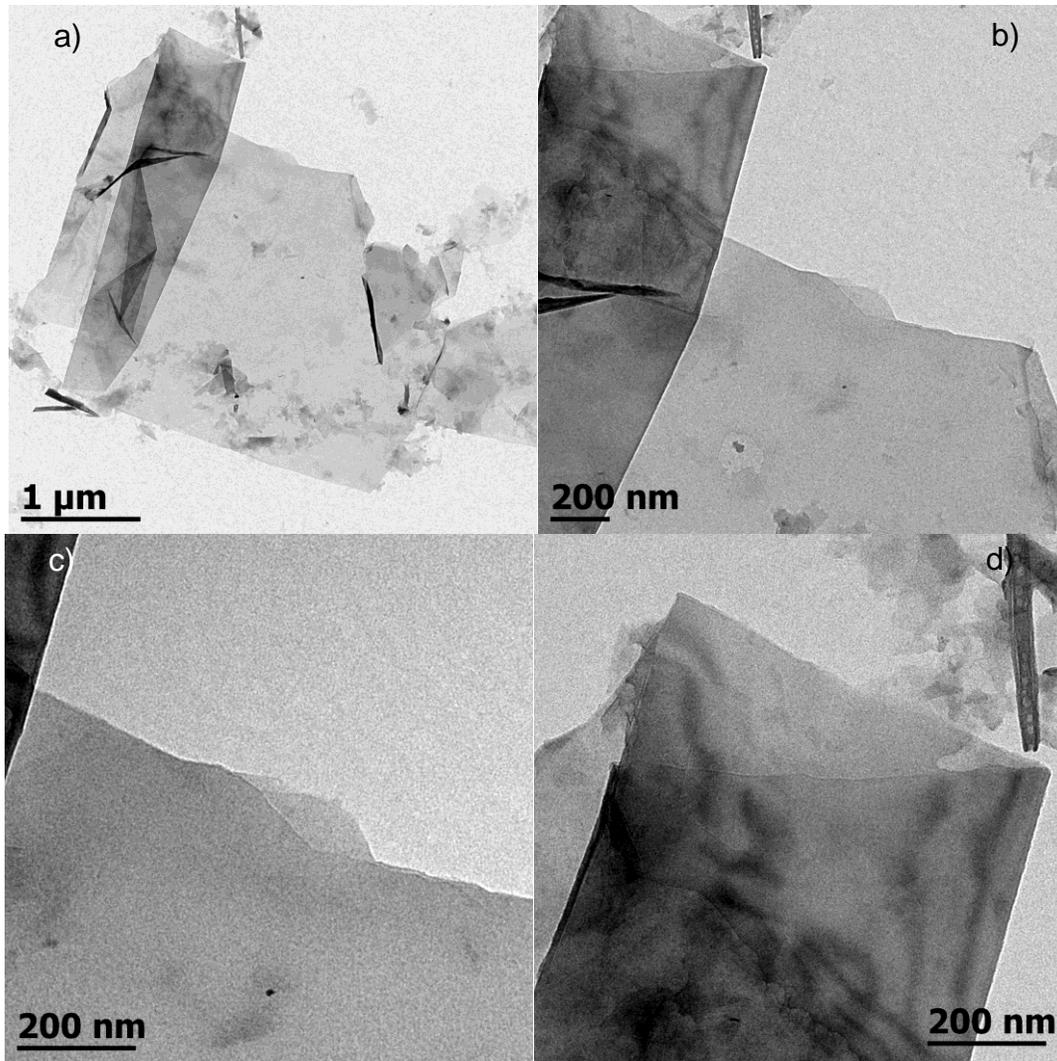


Figura 30. Microscopía electrónica de transmisión de la muestra B6

Haciendo un acercamiento (figura 30 b) y 30 d), se nota la presencia del nanotubo. En la figura 30 c) se pueden llegar a apreciar alrededor de 3 capas. En las imágenes anteriores se denota homogeneidad en las muestras además de un tamaño de partícula considerable.

4.2.2 Exfoliación por baño sónico

Se tomaron las muestras con la mayor cantidad de concentración de grafeno y se tomaron aleatoriamente muestras con un bajo contenido de material, la intención del procedimiento era comprobar la pobre exfoliación o que la morfología de las muestras era pobre en comparación con las muestras.

Las muestras que se les realizó TEM se muestran en la tabla 3.:

Tabla 3. Muestras de exfoliación por baño sónico a las que se les realizó pruebas de microscopía electrónica de transmisión.

| |
|-----|
| 132 |
| 231 |
| 232 |
| 331 |
| 332 |
| 432 |
| 521 |
| 531 |
| 631 |
| 721 |

El criterio para seleccionar las muestras fue la concentración que presentaron en la prueba de espectroscopia Uv-vis. Además se tomaron muestras al azar para comprobar si existía relación de la concentración con la exfoliación.

En la Figura 31 a) se puede apreciar la superposición de varias capas de carbono, se muestra exfoliación por partes, es decir, la cantidad de capas o láminas se apila pero no de manera uniforme. En la Figura b), al hacer acercamiento en las orillas se puede apreciar los granos cristalinos así como los planos cristalinos, además

se observan defectos puntuales, adicionalmente se puede observar en alta resolución el diferente ordenamiento de los granos policristalinos.

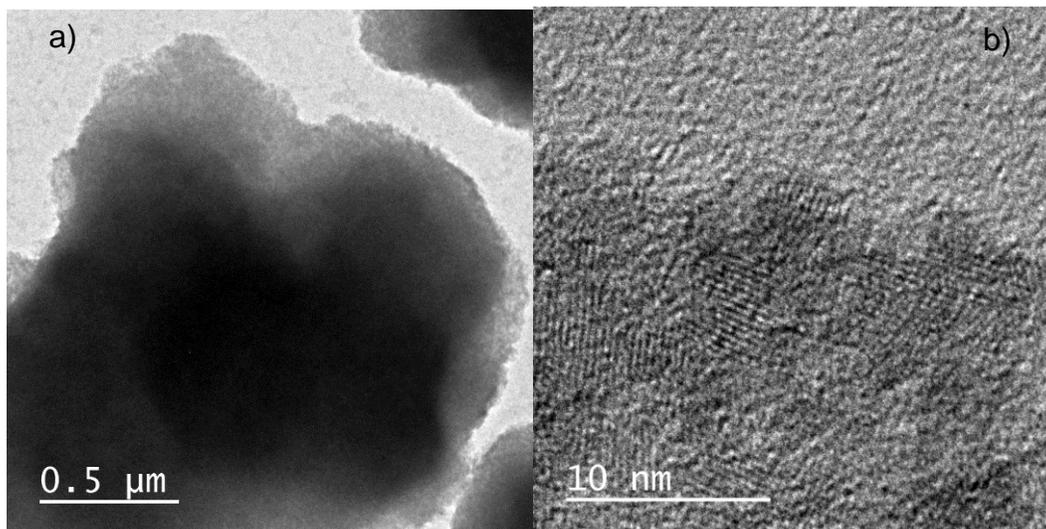


Figura 31. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución de la muestra 132 de exfoliación por baño sónico.

En el área seleccionada de difracción del electrón (SAED) de la figura 32 a), se confirma que la cantidad de capas de carbono presentes en el material son superiores a 10 (Fernández, 2011), lo cual indica que sigue siendo grafito el material. La figura 32 b) grafica la intensidad de los píxeles con respecto a la línea que hemos trazado, haciendo más fácil la cuantificación de la intensidad luminosa mostrada en la figura 32 a).

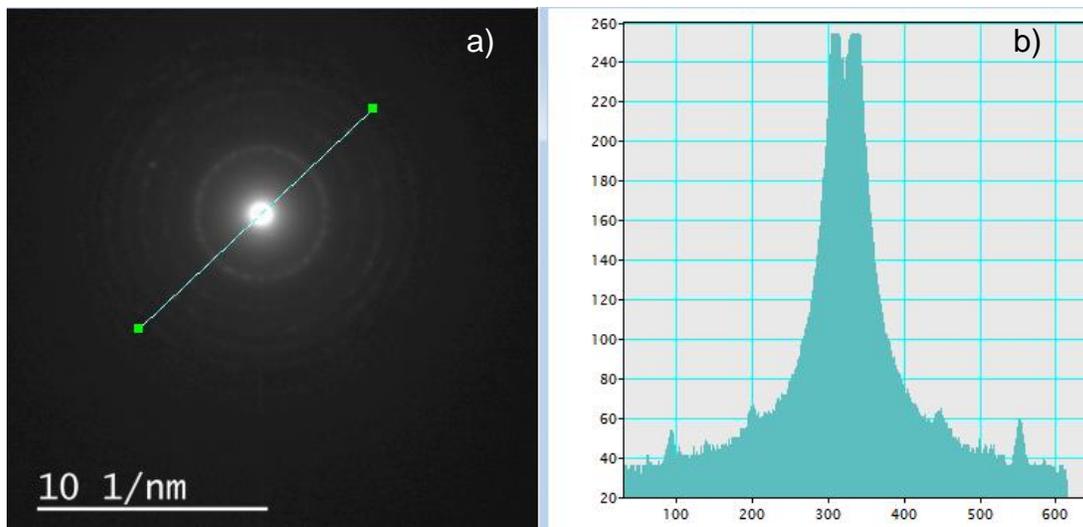


Figura 32. Patrón de difracción de la muestra 132 de exfoliación por baño sónico.

La figura 33, perteneciente a la muestra 231, se puede apreciar el estiramiento de unas láminas de grafeno. La cantidad de láminas apiladas en la imagen parecen ser nada más de dos. Por otro lado en la imagen b) es un acercamiento donde se alcanza a notar un patrón en la parte inferior.

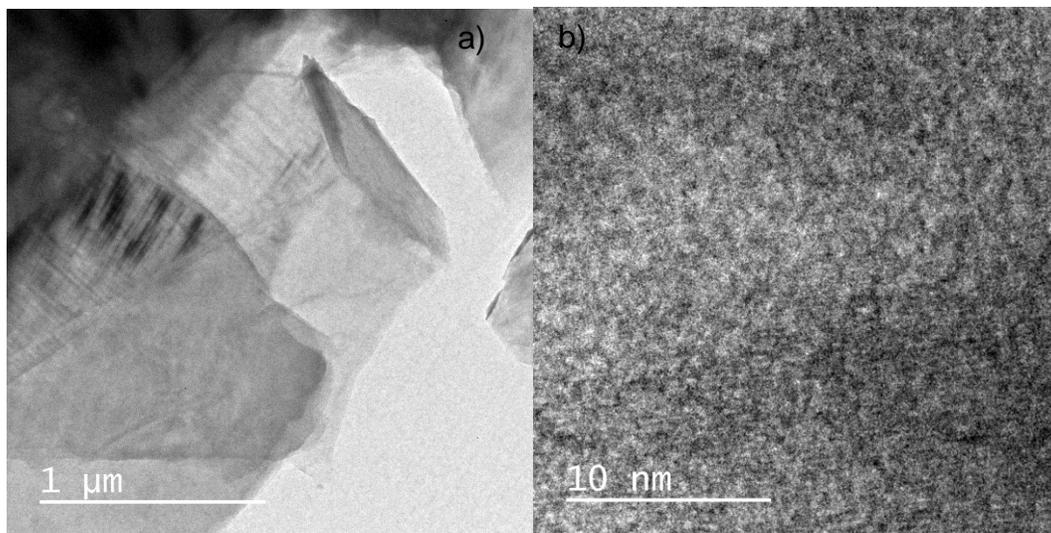


Figura 33. Microscopía electrónica de transmisión de la muestra 231 de exfoliación por baño sónico.

Continuando con la muestra 231, el patrón de difracción se muestra en la Figura 34 a) y b) nos muestra que es grafeno, debido a que como se puede ver en la

imagen b) la relación entre los picos de en medio con los que se encuentran afuera es superior a 1 (Yenny Hernandez et al., 2008).

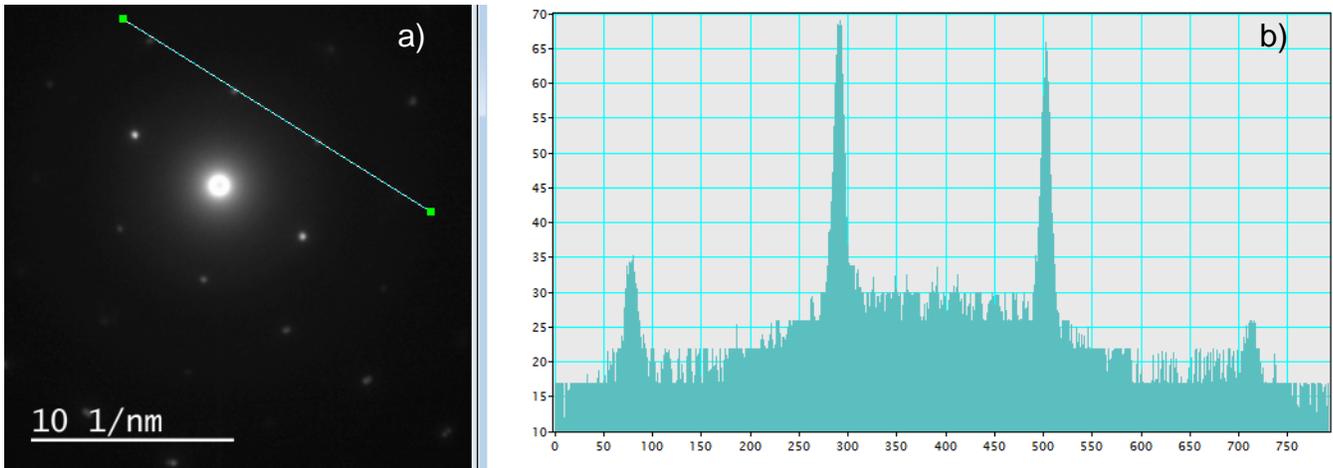


Figura 34. Patrón de difracción de la muestra 231 de exfoliación por baño sónico.

En la muestra 232 del baño sónico existen impurezas. Esto se puede dar gracias a que el material no se dejó secar adecuadamente, como se puede ver en la imagen b. Sin embargo, el procedimiento fue el mismo para todas las muestras. Se prepararon de la misma manera para evitar contaminación. Se debe dar por la presencia del surfactante u otros materiales presentes en el producto.

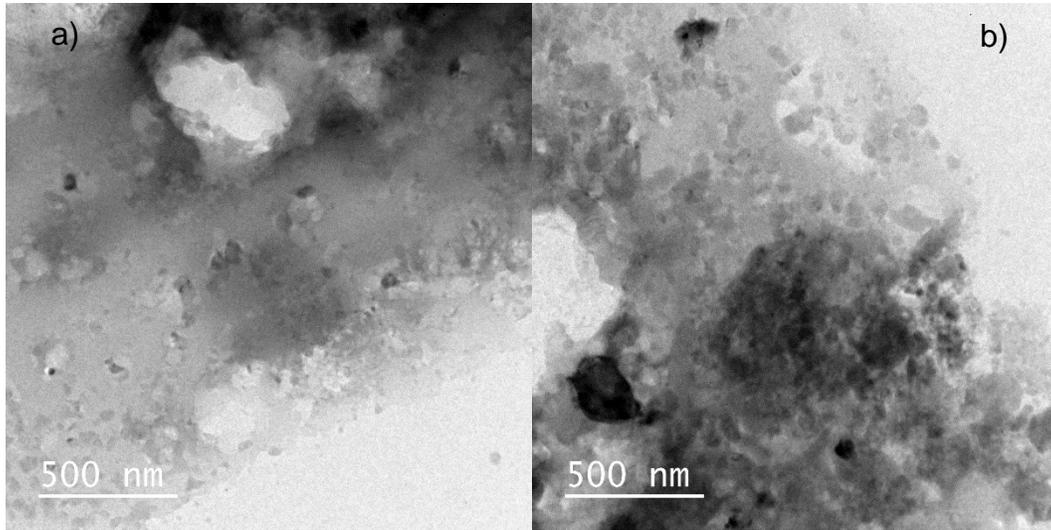


Figura 35. Microscopía electrónica de transmisión de la muestra 232 de exfoliación por baño sónico.

La figura 36, correspondiente al patrón de difracción de la muestra 232 nos muestra los anillos característicos del carbono, sin embargo, como sucedió en la muestra anterior los anillos indican la presencia de grafito y no de grafeno, la figura 36 b) lo ilustra mejor.

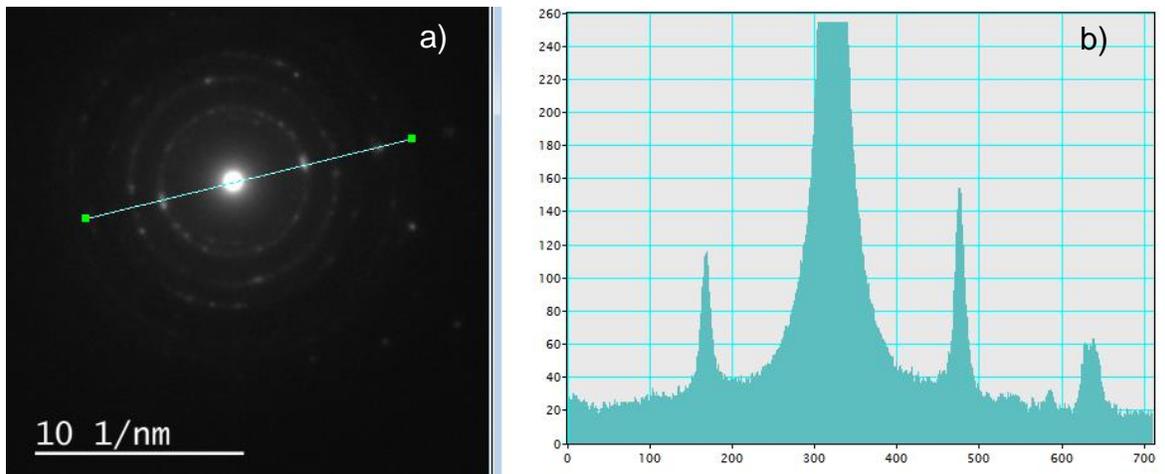


Figura 36. Patrón de difracción de la muestra 232 de exfoliación por baño sónico.

La muestra 331, a la que pertenece la figura 37, cuenta con una lámina de grafeno de dimensiones superiores a las de un micrómetro por lado. Cuando se le hace alta resolución Figura b) Se puede ver que el patrón se encuentra ordenado. La imagen fue tomada de una de las esquinas de la lámina de grafeno. Adicionalmente se puede observar los planos y granos policristalinos, la barra blanca indica la dimensión.

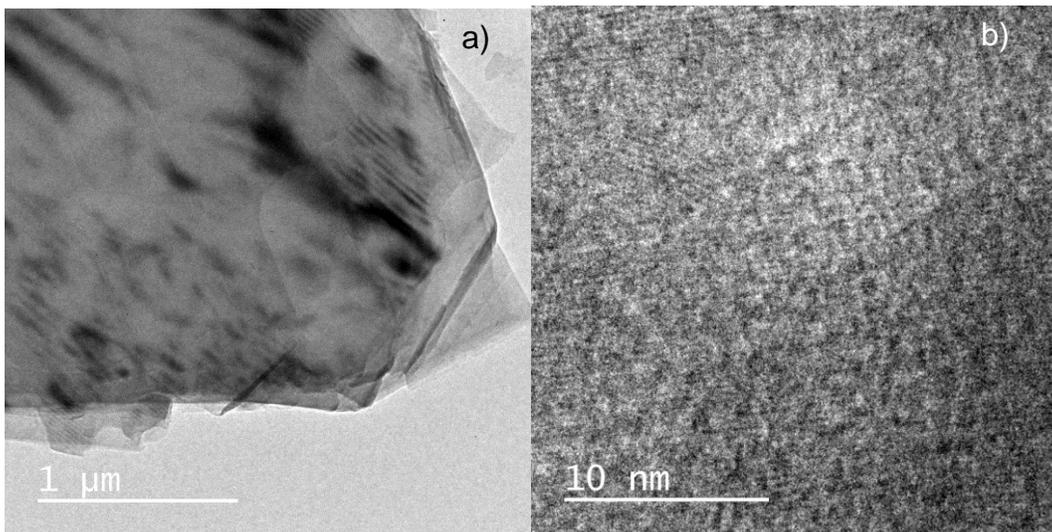


Figura 37. Microscopía electrónica de transmisión de la muestra 331 de exfoliación por baño sónico.

Cuando se realiza el análisis del patrón de difracción de la muestra 331 que se muestran en la Figura 38, se pueden ver claramente la Formación de hexágonos característicos del grafeno, de acuerdo a lo que reportado por el equipo de Hernández y colaboradores. En la parte de la derecha se puede apreciar la intensidad de las señales presentes en el patrón de difracción y se puede ver que es alrededor de uno. Lo cuál confirma la presencia de láminas de grafeno de 1-3 capas.

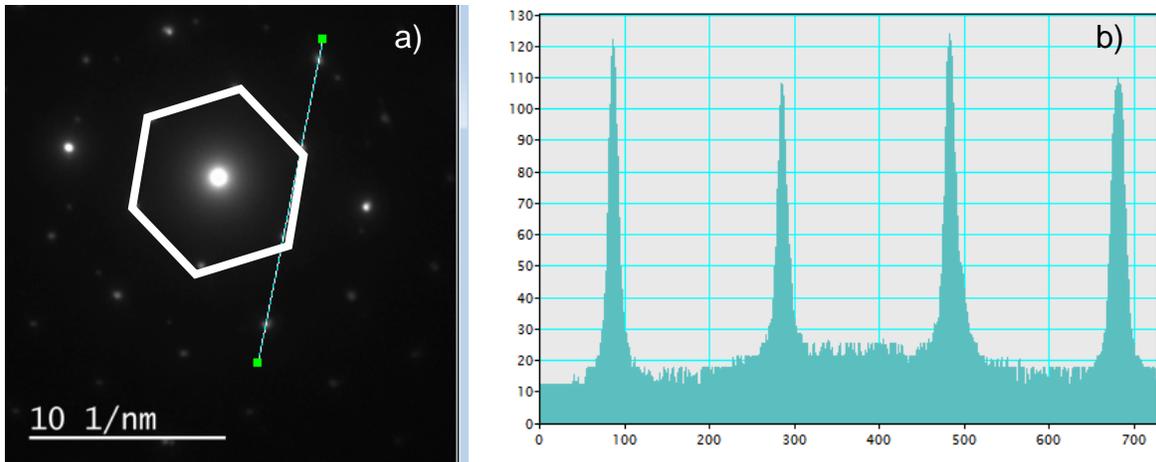


Figura 38. Patrón de difracción de la muestra 331 de exfoliación por baño sónico.

La imagen de la muestra 332 se muestra en la Figura 39 a) presenta un apilamiento de tres láminas de carbono con una distribución uniforme, en el centro cuenta con una zona oscura debido a los dobleces que puede presentar el material. En la figura 39 b), donde se hizo un acercamiento superior a los 600 mil aumentos, están presentes líneas ordenadas de manera horizontal, esto puede ser por el arreglo del material (ver la dimensión de 5 nm en color blanco).

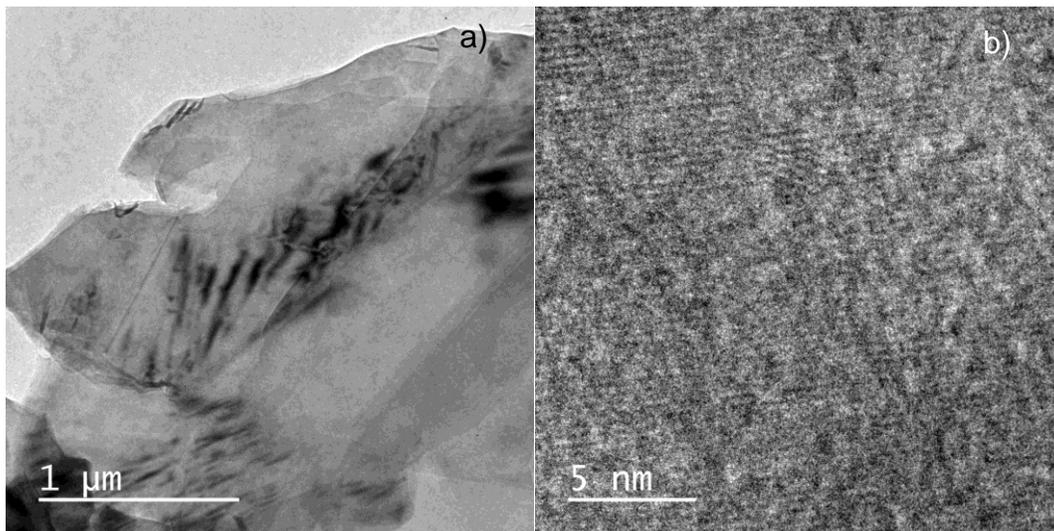


Figura 39. Microscopía electrónica de transmisión de la muestra 332 de exfoliación por baño sónico.

El patrón de difracción de la muestra 332 se muestra en la Figura 40 a) nos muestra claramente la huella de qué es grafeno, debido a la relación de

intensidades luminosas presentes entre los dos picos del medio y los picos de los extremos. Ya que tiene un patrón similar a la figura 34. Hernández y colaboradores lo reportan como huella de grafeno. En la figura 40 b) se observan los valores de la intensidad para cada uno de los picos presentes.

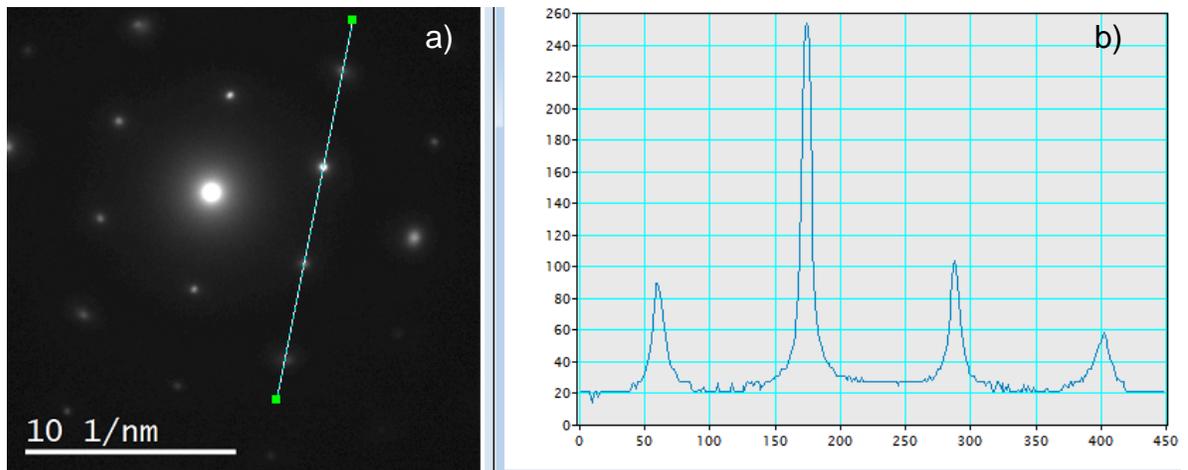


Figura 40. Patrón de difracción de la muestra 332 de exfoliación por baño sónico.

La muestra 432 (figura 41) muestra un apilamiento de las capas de grafeno. En el lado derecho (figura 41 b) se puede ver alta resolución, en donde se observan los planos y policristales así como su ordenamiento..

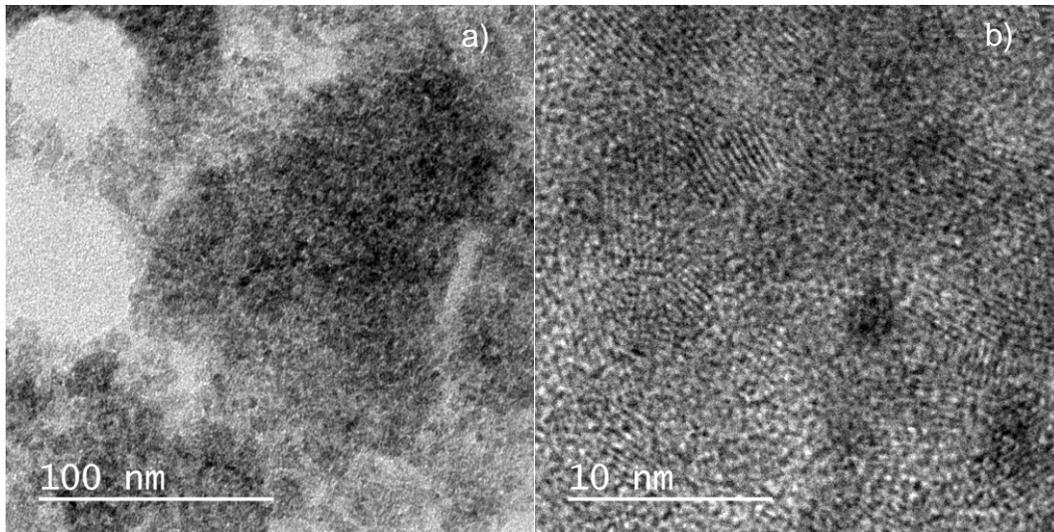


Figura 41. Microscopía electrónica de transmisión de la muestra 432 de exfoliación por baño sónico.

En la figura 42 se observan anillos lo que nos indica que el patrón de difracción se debe a que es un material policristalino, en el método que utilizamos para generar el grafeno partimos del grafito y lo que se aprecia en la figura 42 a) son los anillos del grafito y en el lado derecho (figura 42 b) se observa la intensidad del enfoque con valores numéricos.

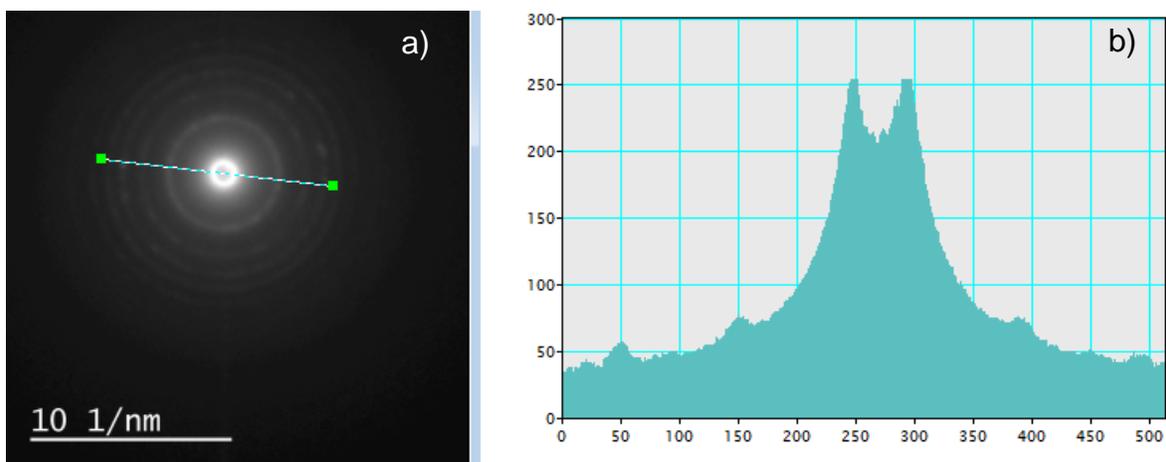


Figura 42. Patrón de difracción de la muestra 432 de exfoliación por baño sónico.

La figura 43, perteneciente a la muestra 521, se puede observar un comportamiento parecido a la muestra anterior (figura 43 a), en la Figura 43 b) se pueden observar los diferentes granos policristalinos orientados en diferentes direcciones cristalinas.

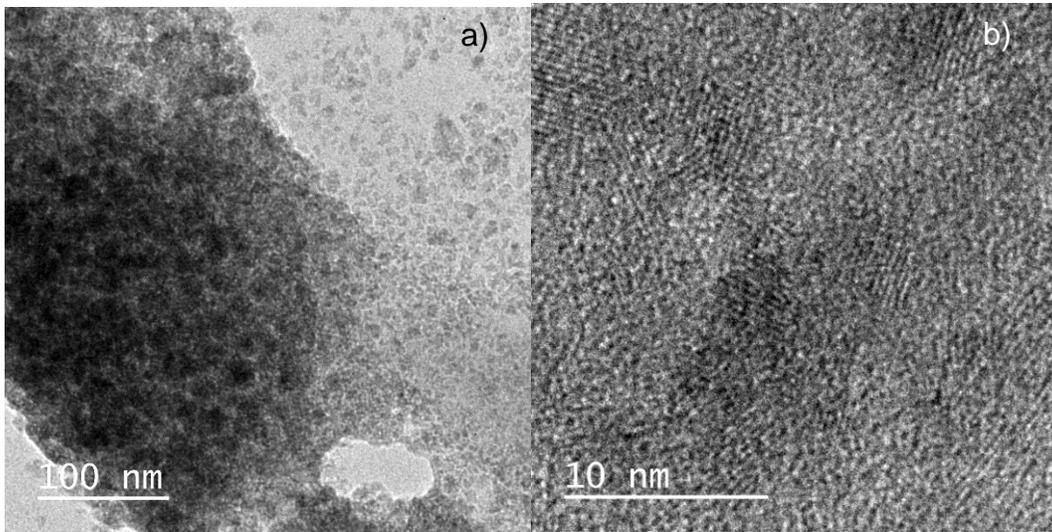


Figura 43. Microscopía electrónica de transmisión de la muestra 521 de exfoliación por baño sónico.

En la figura 44 el patrón de difracción es muy similar a la muestra 432 con una huella similar al espectro del grafito (figura 44 a) aunque, con una intensidad diferente como se puede ver en la parte derecha (figura 44 b), los anillos son indicadores de un material policristalino compuesto por un número grande de capas.

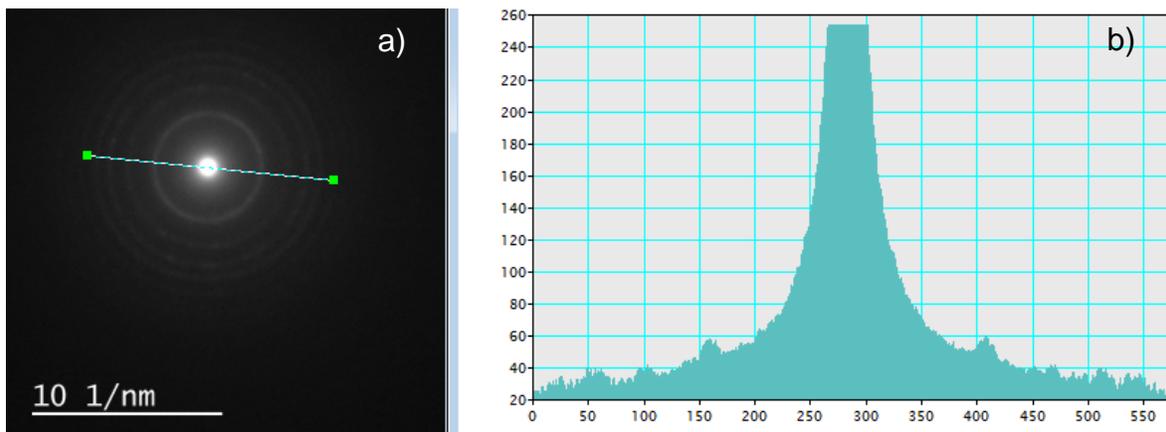


Figura 44. Patrón de difracción de la muestra 521 de exfoliación por baño sónico.

Por el contrario, en la figura 45 la muestra 531 tiene un patrón similar al que se presenta en la muestra 331, es decir, se observa una buena exfoliación y separación de las láminas de grafeno.

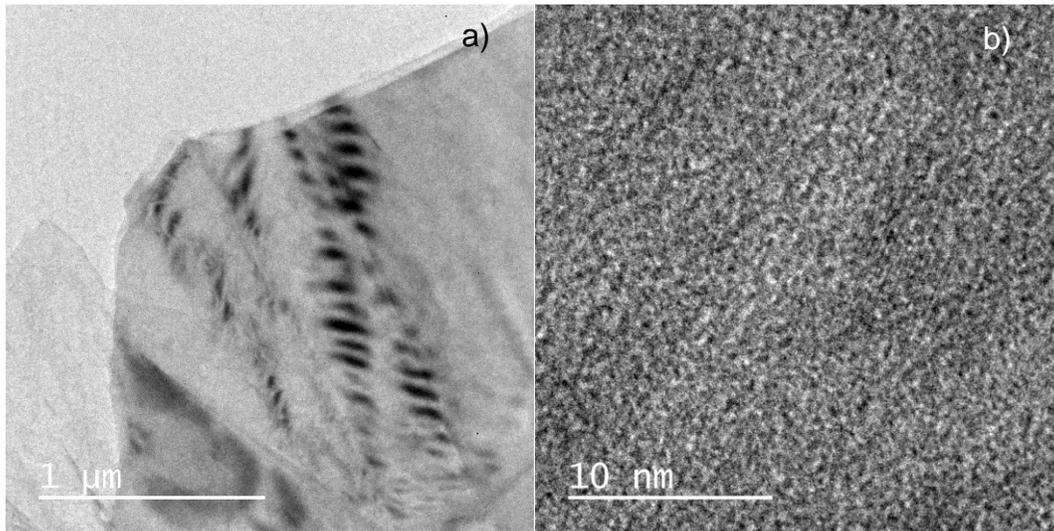


Figura 45. Microscopía electrónica de transmisión de la muestra 531 de exfoliación por baño sónico.

Haciendo un análisis de los patrones de difracción en la figura 45, se puede apreciar que las orientaciones mostradas en la figura 45 a) presenta una intensidad superior a uno. Esto puede deberse al apilamiento de algunas capas por sobre otras.

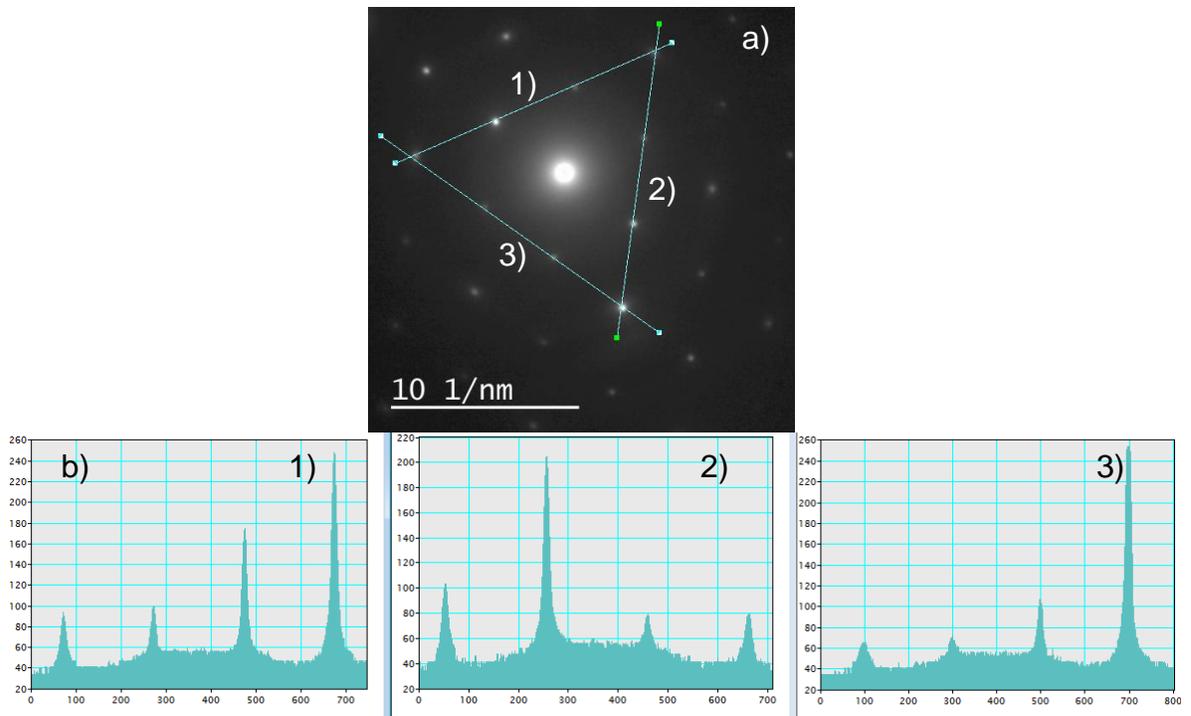


Figura 46. Patrón de difracción de la muestra 531 de exfoliación por baño sónico.

La figura 46 b) 1) y la figura 46 b) 3) tienen un espectro similar, difiriendo en la intensidad del tercer pico, la figura 46 b) parece una relación simétrica con las anteriores, también se puede observar que uniendo los puntos se pueden obtener hexágonos indicativos de grafeno.

La figura 47 corresponde a imágenes HRTEM de la muestra 631 presenta exfoliación (figura 47 a). Aunque mucho menor a la muestra interior, sin embargo, cuando hacemos un análisis en la parte derecha de la imagen (figura 47 b) podemos ver que hay un ordenamiento en los átomos.

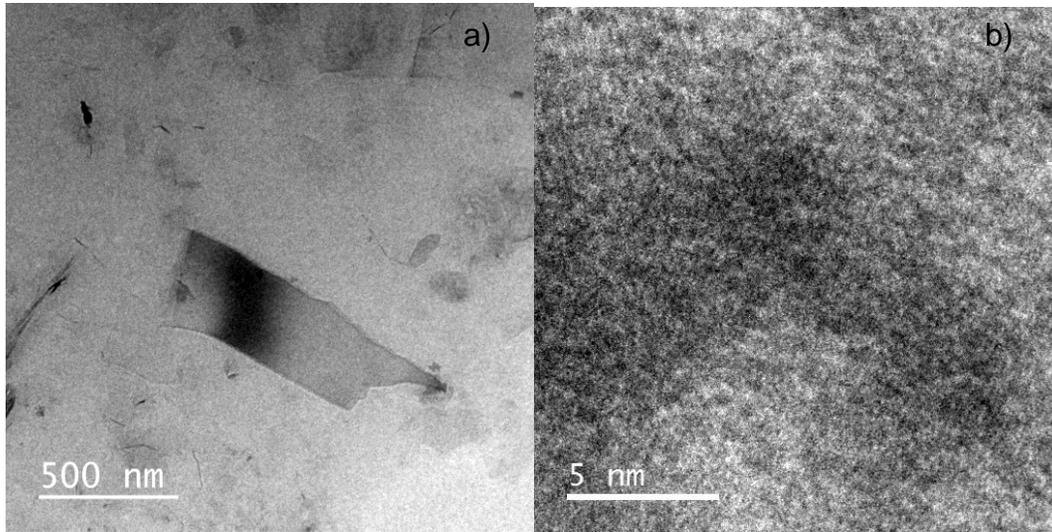


Figura 47. Microscopía electrónica de transmisión de la muestra 631 de exfoliación por baño sónico.

El patrón de difracción de la misma muestra, presenta una pobre exfoliación o huella de grafito (figura 48 a) se observan anillos que se ven difusos. En la figura 48 b) los valores de la intensidad luminosa presente en la muestra nos presentan la huella de grafito.

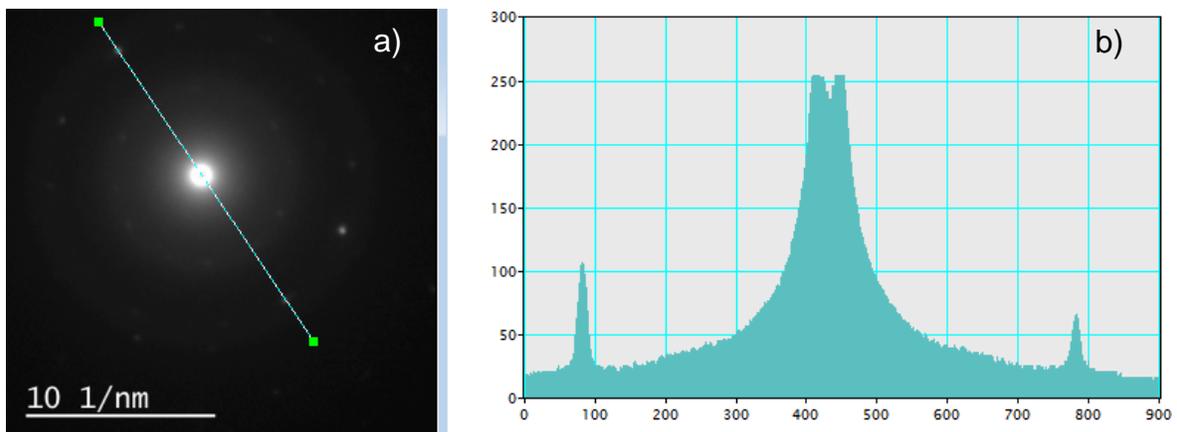


Figura 48. Patrón de difracción de la muestra 631 de exfoliación por baño sónico.

La muestra 721 (figura 49), presentó una pobre exfoliación ya que el tamaño de la partícula es del orden de 10-20 nm (figura 721 a). En la parte derecha (figura 721 b) se observan granos policristalinos con diferente orientación cristalina.

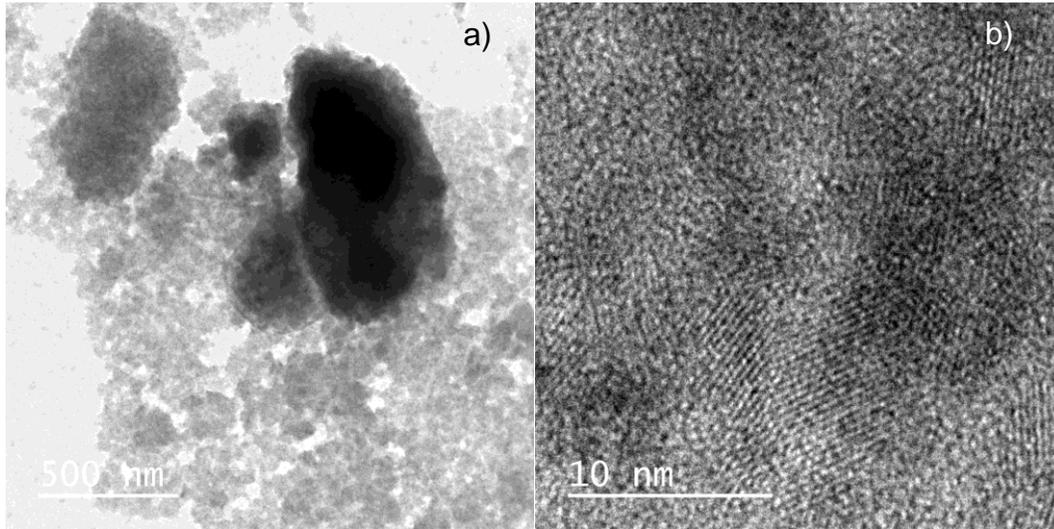


Figura 49. Microscopía electrónica de transmisión de la muestra 721 de exfoliación por baño sónico.

En la figura 50 se observa el patrón de difracción de la muestra 721, la presencia de anillos en la figura 50 a) no indica que la exfoliación del grafito no se logró, indica la presencia de varias orientaciones de planos, cuando para el grafeno, sólo existe una orientación. En la figura 50 b) se graficó la intensidad de la luminosidad de los anillos. Confirmando la presencia de grafito.

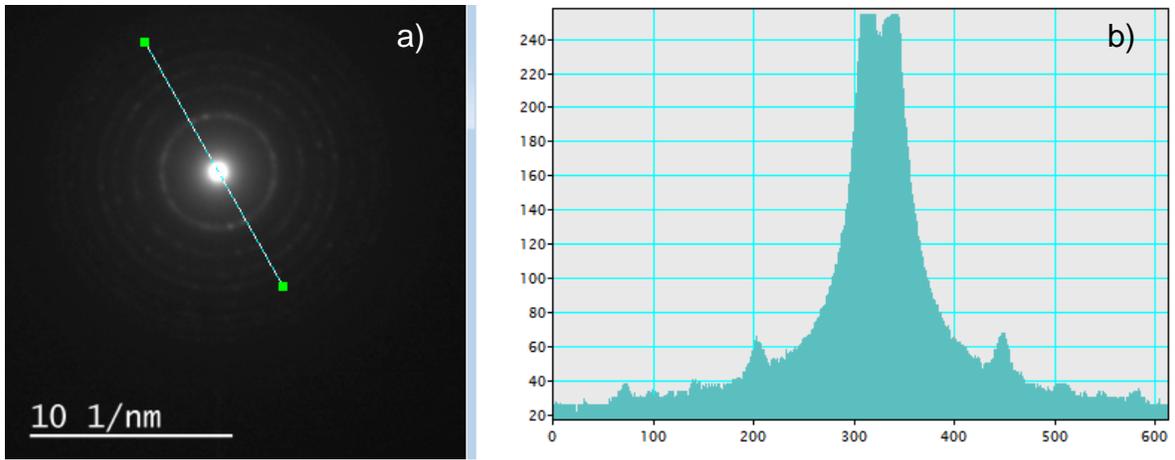


Figura 50. Patrón de difracción de la muestra 721 de exfoliación por baño sónico.

4.2.3 Exfoliación por esfuerzo cortante

Las pruebas se llevaron a cabo en el reactor conforme a la metodología explicada. El criterio para seleccionar las muestras fue la concentración que presentaron en la prueba de espectroscopia Uv-vis. Además se tomaron muestras al azar para comprobar si existía relación de la concentración con la exfoliación.

Las muestras seleccionadas están en la tabla 4 y fueron las siguientes:

Tabla 4. Muestras de exfoliación por esfuerzo cortante, ordenadas por tratamiento, a las que se les realizó pruebas de microscopia electrónica de transmisión.

| |
|-----|
| 231 |
| 232 |
| 311 |
| 312 |
| 322 |
| 331 |
| 332 |
| 522 |
| 531 |
| 532 |

A continuación se presentan los distintos resultados obtenidos:

En la muestra 231, realizada por la técnica de exfoliación por esfuerzo cortante, en la Figura 51 a) se puede observar una lámina o sabana de grafeno, de manera similar se puede observar en la Figura 51 b), también se observa una sábana de grafeno de dimensiones de micras. Al hacerse alta definición a las muestra 231 Figuras c) y d) se pueden apreciar los patrones del grafeno, es decir, se aprecia un ordenamiento de las muestras, así como los granos policristalinos, los planos y defectos.

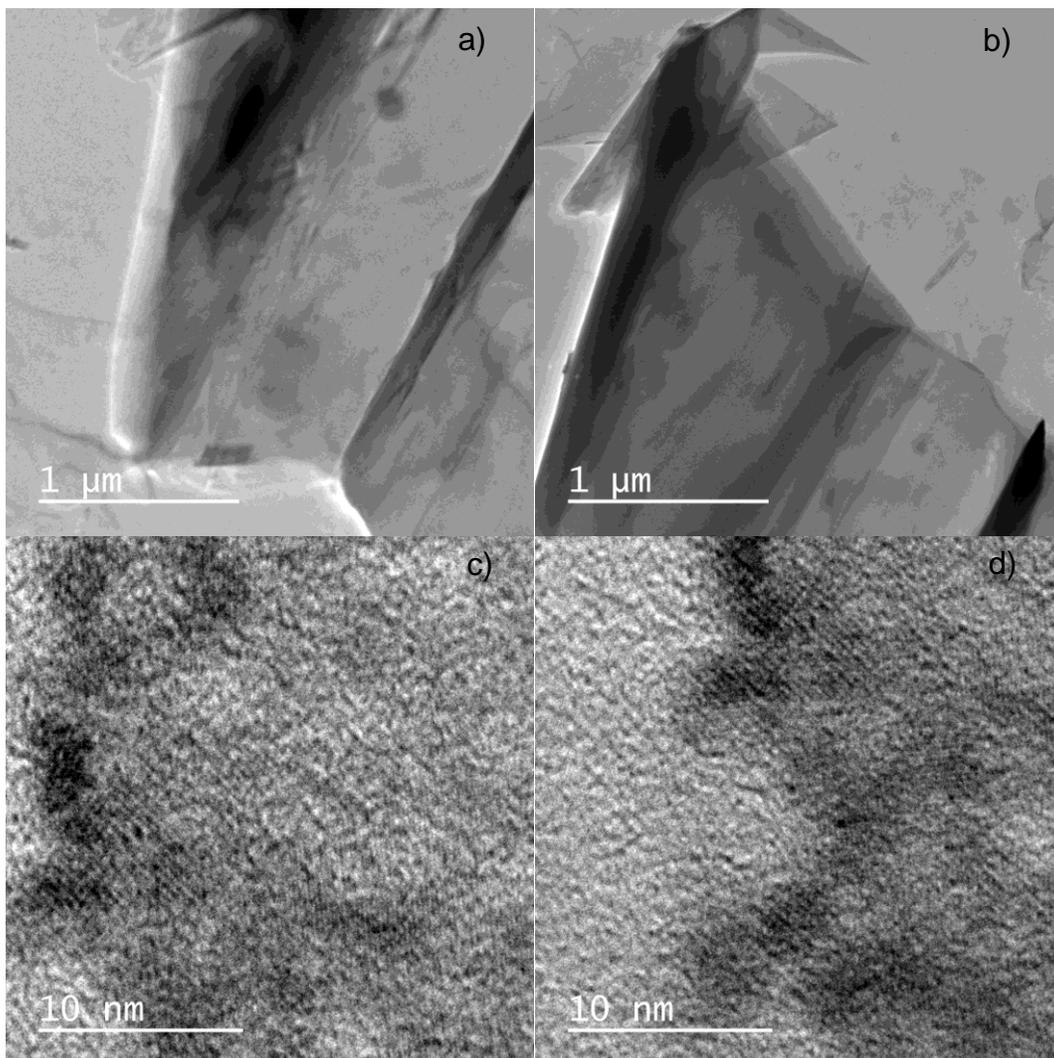


Figura 51. Microscopía electrónica de transmisión de la muestra 231 de exfoliación por esfuerzo cortante.

Cuando se realiza el análisis del patrón de difracción (figura 52), se puede observar que para el caso de las tres líneas marcadas la relación de intensidades entre los picos internos y externos es superior a 1 en la figura 52 b3, mientras en las figuras 52b1 y 52b2 el último pico de izquierda a derecha es casi el triple que los presentes en el centro. Existe presencia de grafeno, pero no de la calidad esperada. Lo que se busca es que para los tres casos la relación de intensidades de los dos picos centrales con los dos picos externos sea superior a 1.

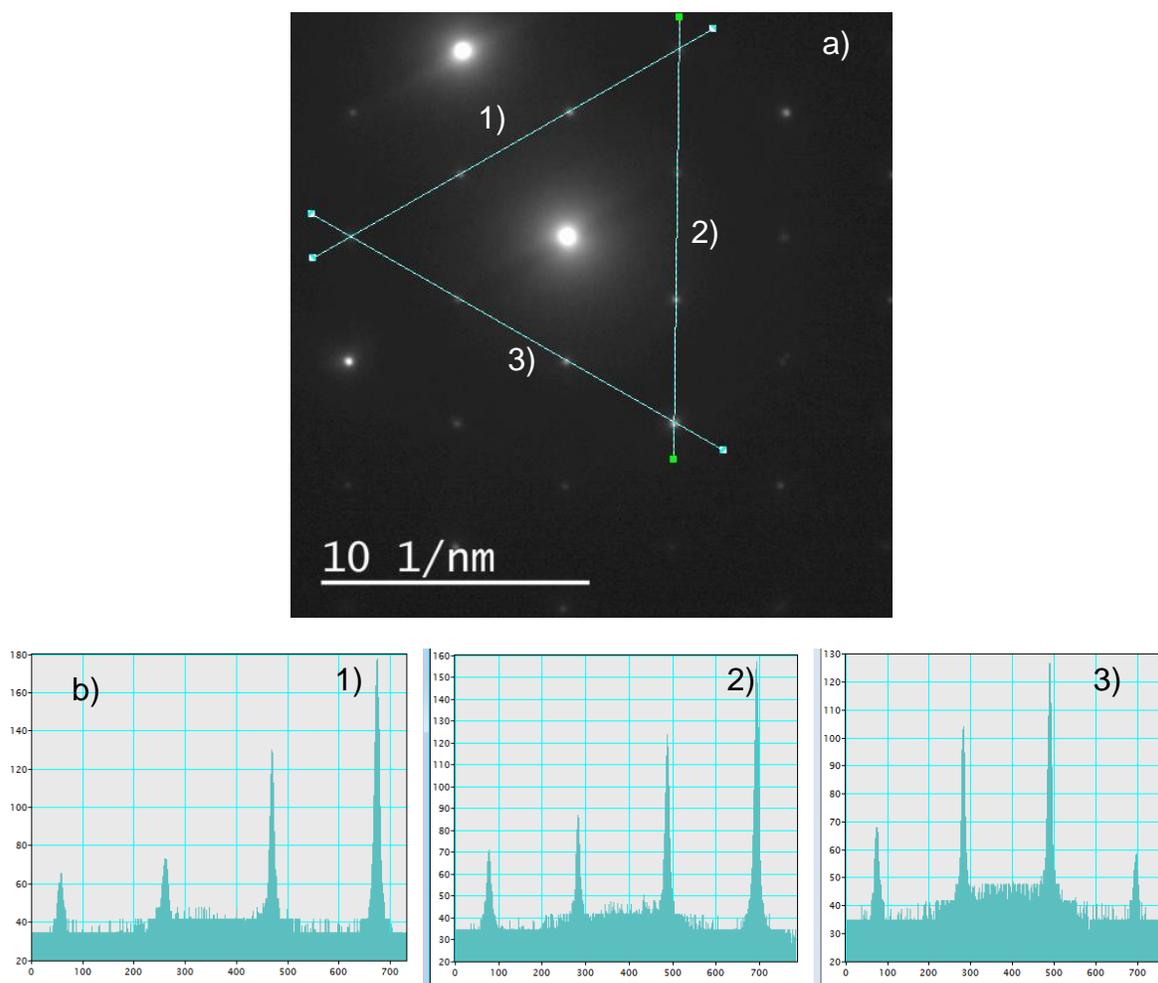


Figura 52. Patrón de difracción de la muestra 231 de exfoliación por esfuerzo cortante.

La muestra 232 recibió un tratamiento similar a la anterior, ver Figura 53 a) – b). Se puede observar en la imagen b) que la lámina que está presente tiene área del orden de los micrómetros. Igualmente en la sección c) y d) se puede observar patrones de comparación en alta resolución en donde se observa la presencia de planos, granos y algunos defectos puntuales.

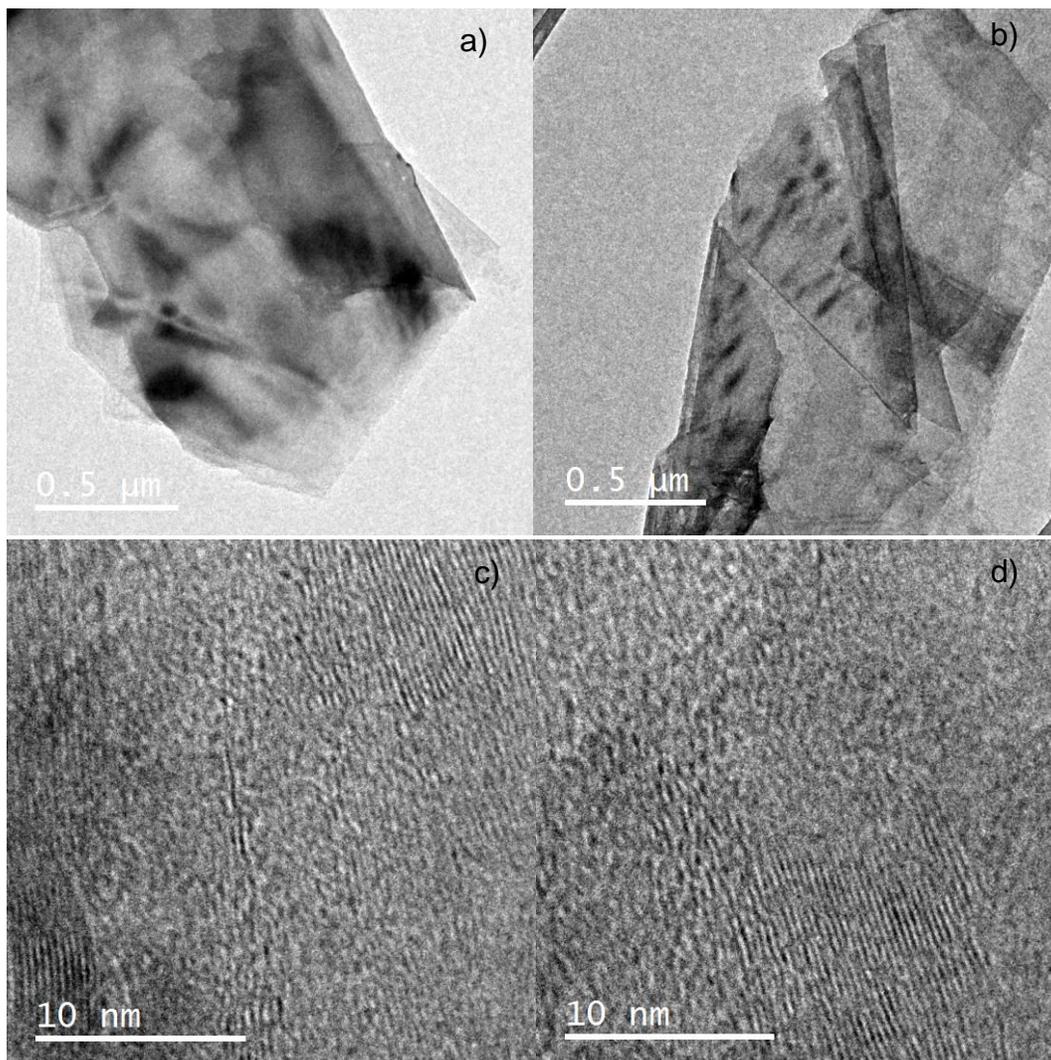


Figura 53. Microscopía electrónica de transmisión de la muestra 232 de exfoliación por esfuerzo cortante.

En el análisis del patrón de difracción de la muestra 232 (figura 54), se observa que para todas las mediciones realizadas las relaciones de intensidades de los

dos picos interiores (figura 54 b) son mayores a 1, con lo cual podemos decir, que es la presencia de láminas de grafeno del espesor de un átomo (Yang et al., 2013). A diferencia de la muestra anterior, donde sólo la figura 52 b3 mostró ese comportamiento, aquí las figuras 54 b 1-3 lo presentaron, dando como resultado mejor calidad de grafeno. Adicionalmente también se puede observar que si unimos los puntos se pueden ver figuras (hexágonos).

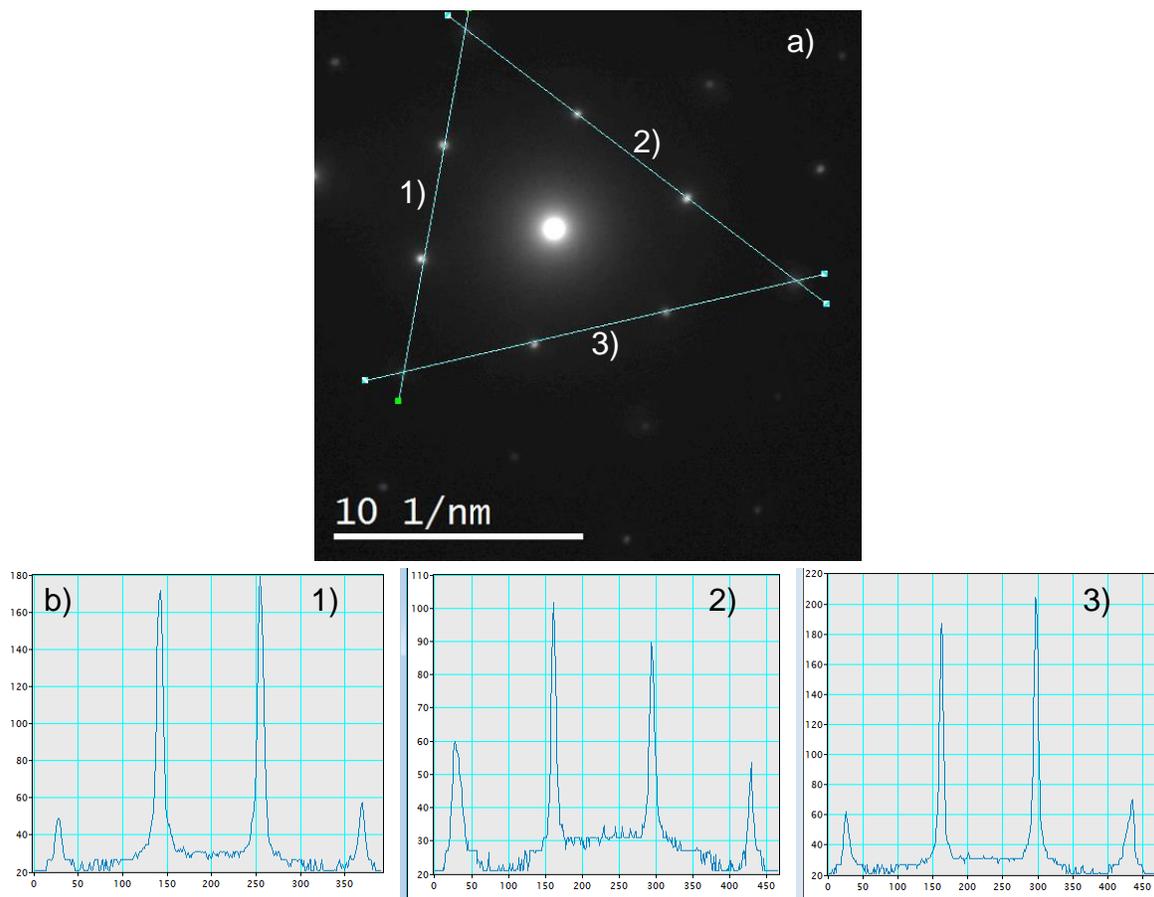


Figura 54. Patrón de difracción de la muestra 232 de exfoliación por esfuerzo cortante.

En la figura 55 a), la muestra 311 presenta un conglomerado de partículas del mismo material. Comportamiento similar se ve en otra zona de la rejilla (figura 55 b) a la que se le hizo un acercamiento (figura 55c) denotando un tamaño de partícula de alrededor de 40 nm. En la figura 55 d) se hizo en otra zona diferente donde se ve que las láminas no se separaron de manera adecuada,

depositándose unas sobre otras. No se le realizó espectroscopia Raman debido a que el tamaño de partícula es demasiado pequeño.

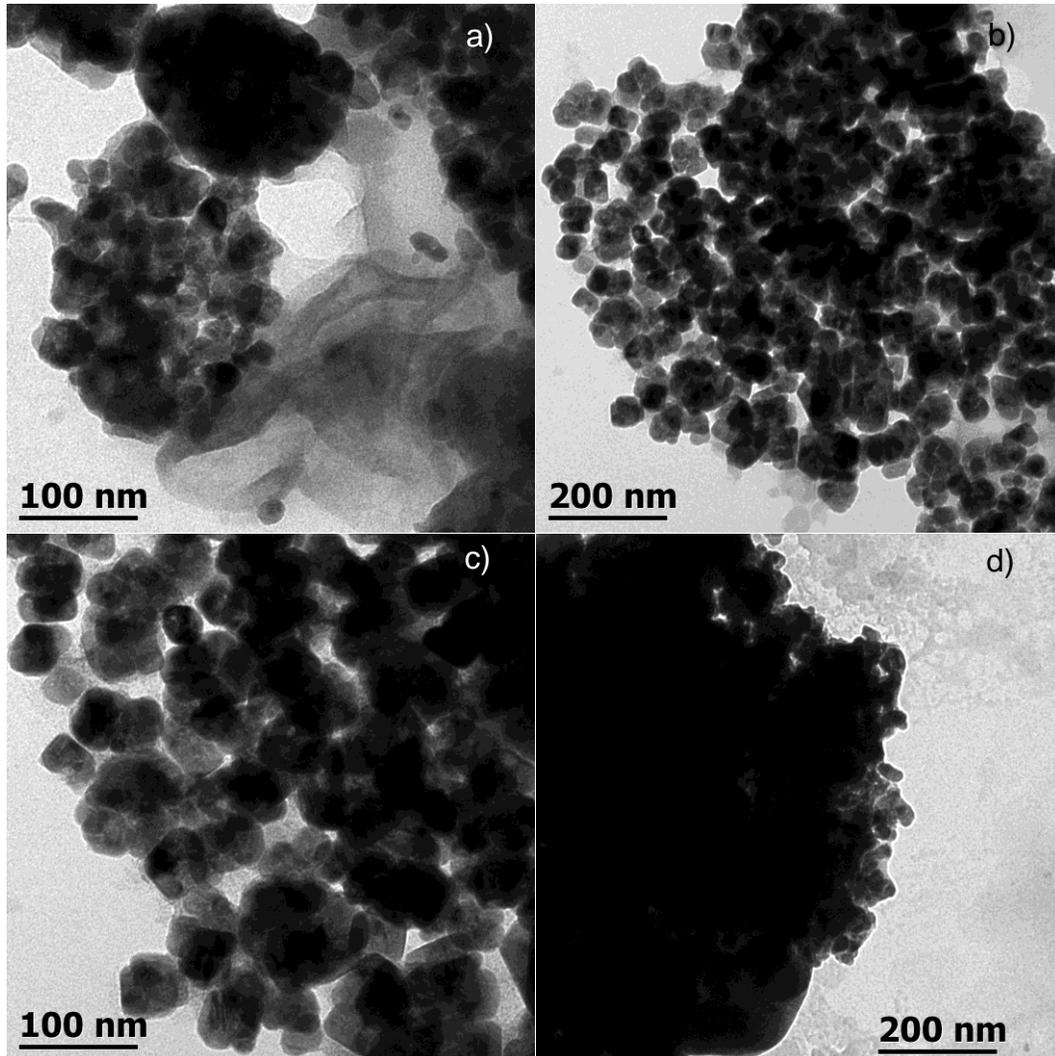


Figura 55. Microscopía electrónica de transmisión de la muestra 311 de exfoliación por esfuerzo cortante.

En la figura 56 se muestran los resultados para la muestra 312. A pesar de tener una concentración similar a la presentada por la muestra anterior, la calidad del grafeno no es la esperada. La morfología que se aprecia en la figura 56 a) no pareciera una dispersión adecuada. Las figuras 56 c) y d) presentaron un tamaño de partícula superior a los 500 nm, pero al encontrarse encimadas las láminas de carbono podríamos asumir que no es grafeno, sino grafito disperso. La figura 56 d)

fue tomada de otra zona dónde podemos corroborar que la dispersión en general del material no fue la adecuada.

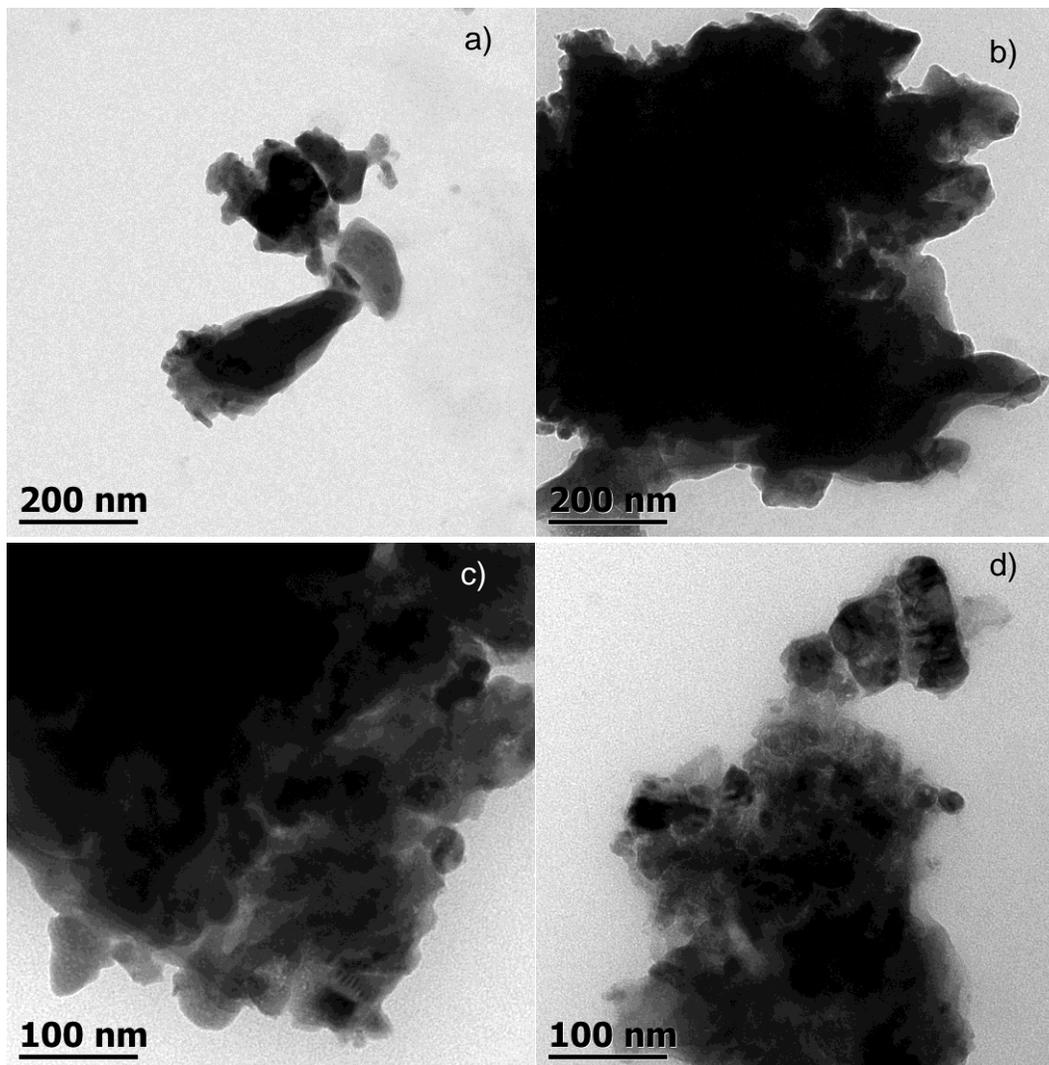


Figura 56. Microscopía electrónica de transmisión de la muestra 312 de exfoliación por esfuerzo cortante.

La muestra 322 en la figura 57, por el contrario a la anterior, tiene presente una mayor cantidad de láminas del espesor de un átomo (figura 56 a y b). Sin embargo, hay presencia de algunas partículas de menor tamaño (figura 56 c) pero sin una exfoliación adecuada. En la figura 56 d) hay una lámina de grafeno con un área estimada superior a un micrómetro cuadrado.

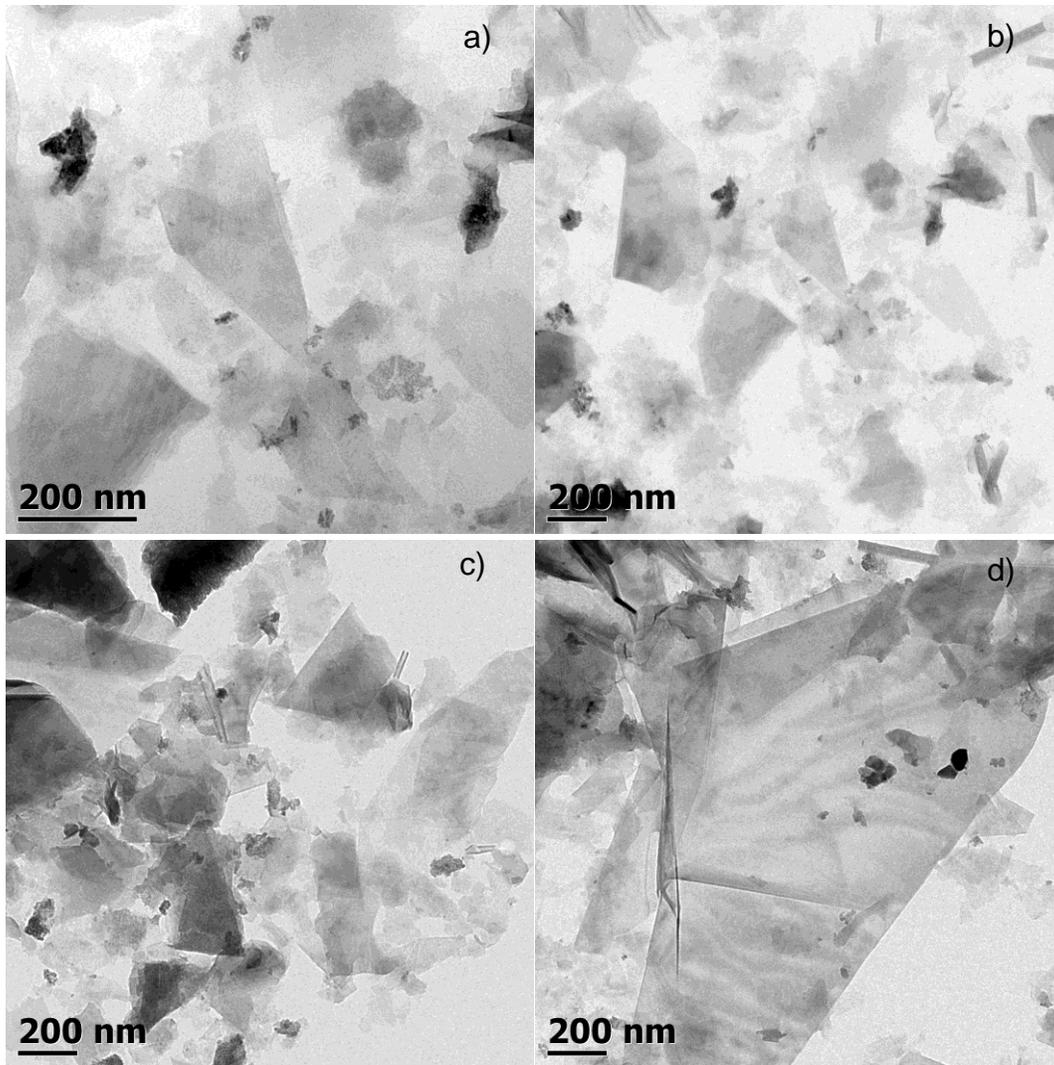


Figura 57. Microscopía electrónica de transmisión de la muestra 322 de exfoliación por esfuerzo cortante.

La muestra 331 tiene la particularidad de que se generaron algunos nanotubos de carbono (figura 58 a). Al hacerle un acercamiento de la imagen (figura 58 c) se puede ver claramente la división que se genera por la presencia del nanotubo. En el caso de las figuras 58 b) y 58 d) se aprecia que hay un apilamiento de las láminas del material.

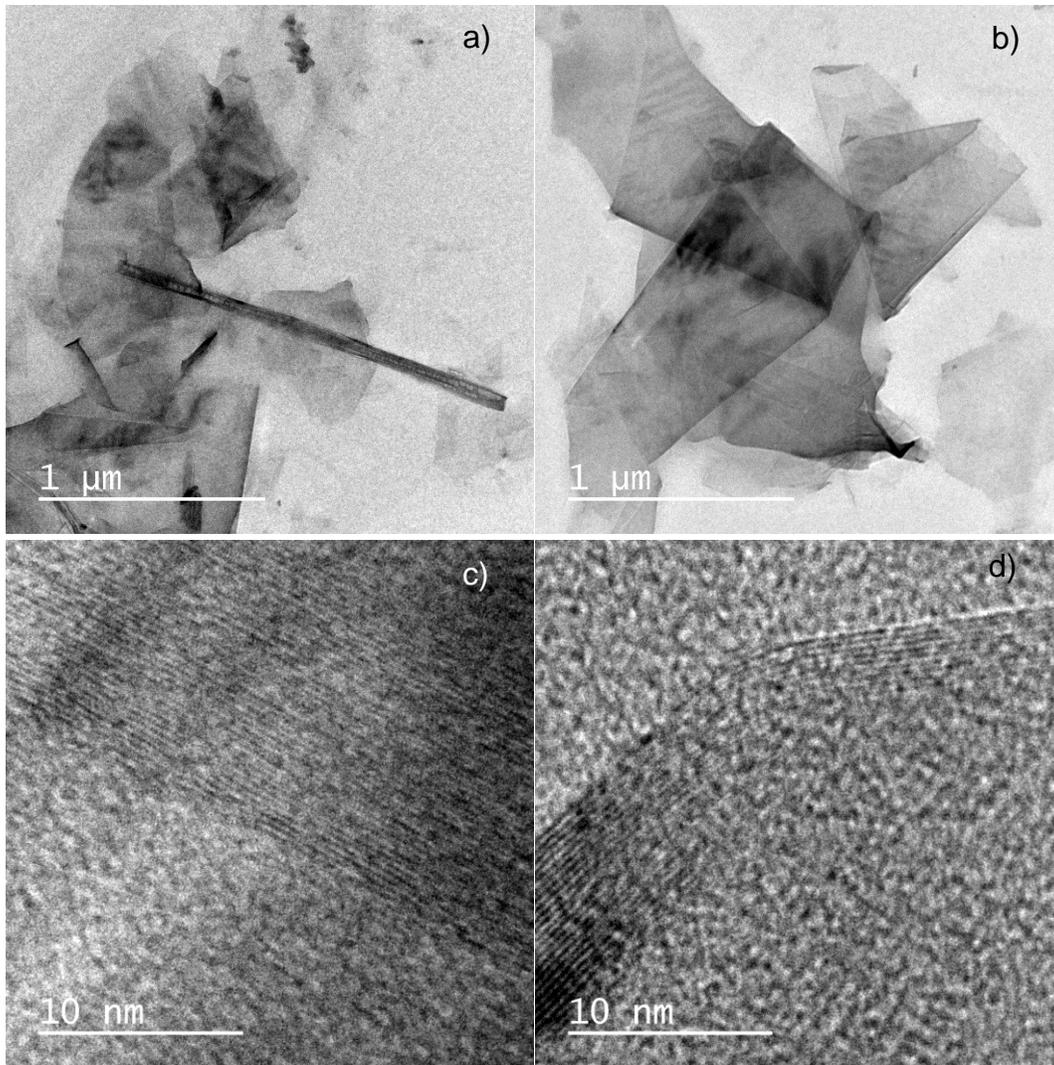


Figura 58. Microscopía electrónica de transmisión de la muestra 331 de exfoliación por esfuerzo cortante.

Al hacer el análisis del patrón de difracción (figura 69), en la figura 69 b1) podemos detectar que hay presencia de algunas láminas de grafeno en este material por la relación de los picos internos, sin embargo, en el caso de las figuras 69 b2 y b3, ya que la intensidad de las columnas interiores es similar o inclusive menor que las exteriores descartamos que sea la mejor muestra comparada con las anteriores. El nanotubo nos puede estar ocasionando ruido, modificando la intensidad de los picos.

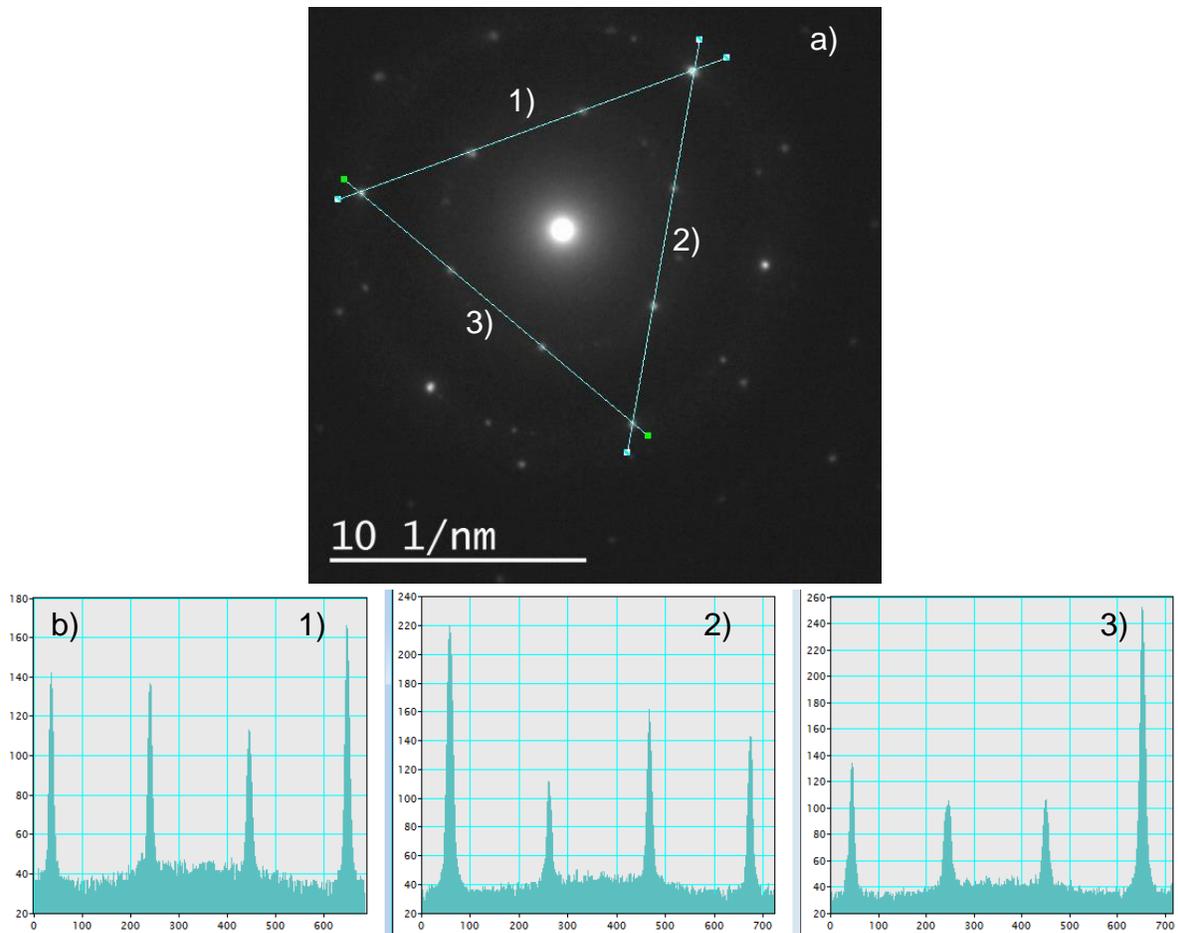


Figura 59. Patrón de difracción de la muestra 331 de exfoliación por esfuerzo cortante.

En la figura 60, la muestra 332 presenta un comportamiento similar a la anterior, láminas con tamaño superior a los 100 nm de radio, aunque con un apilamiento de las láminas (figura 60 a), aunque con presencia de partículas de menor tamaño (figura 60 b y c). La figura 60 d) corresponde a un acercamiento en una de las orillas de la lámina de grafeno de la figura 60 c).

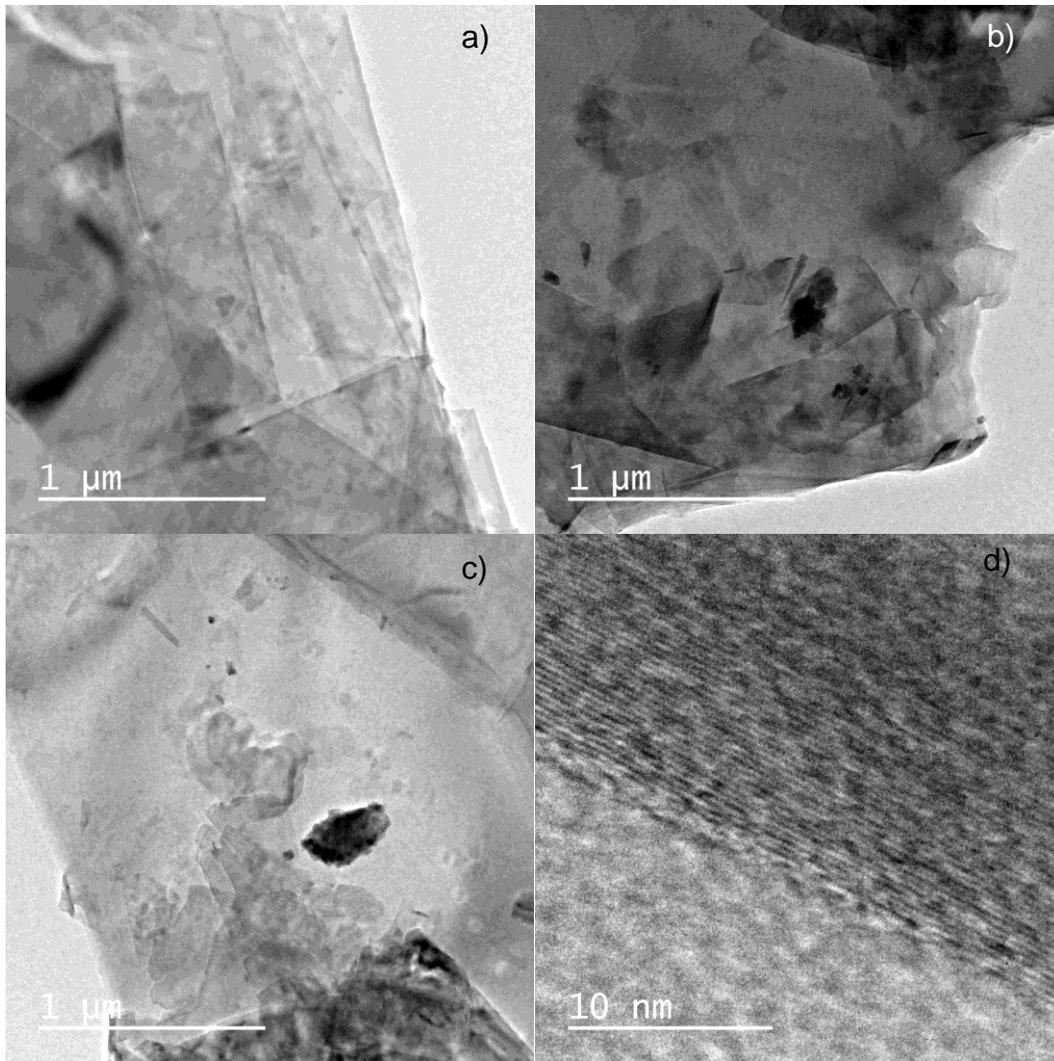


Figura 60. Microscopía electrónica de transmisión de la muestra 332 de exfoliación por esfuerzo cortante.

En la figura 61, cuando se le hace un análisis del patrón de difracción, se observa que hay presencia de varias láminas de grafeno. El comportamiento de las muestras 331 y 332, a diferencia de las pruebas anteriores realizadas con el baño sónico presentan más homogeneidad. La intensidad de los picos interiores en las figuras 61 b2 y b3 es superior a las exteriores, corroborando la presencia de grafeno para esta muestra.

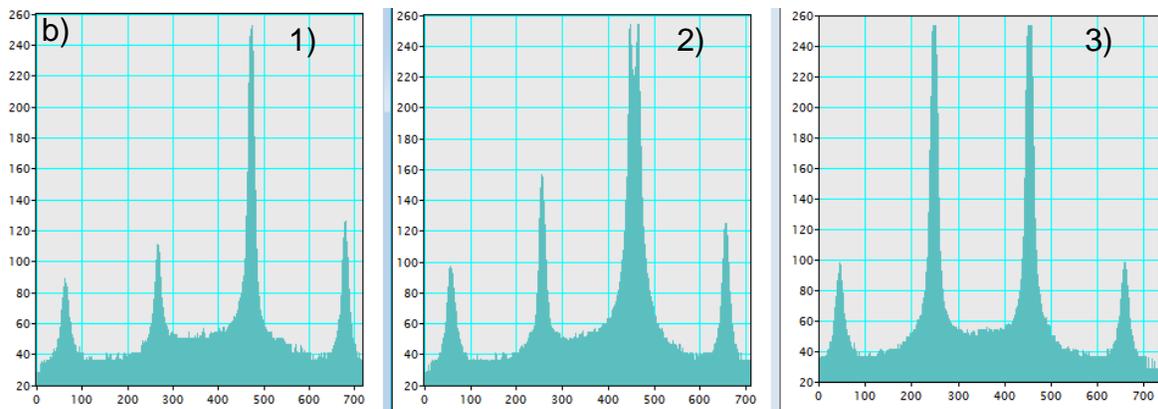
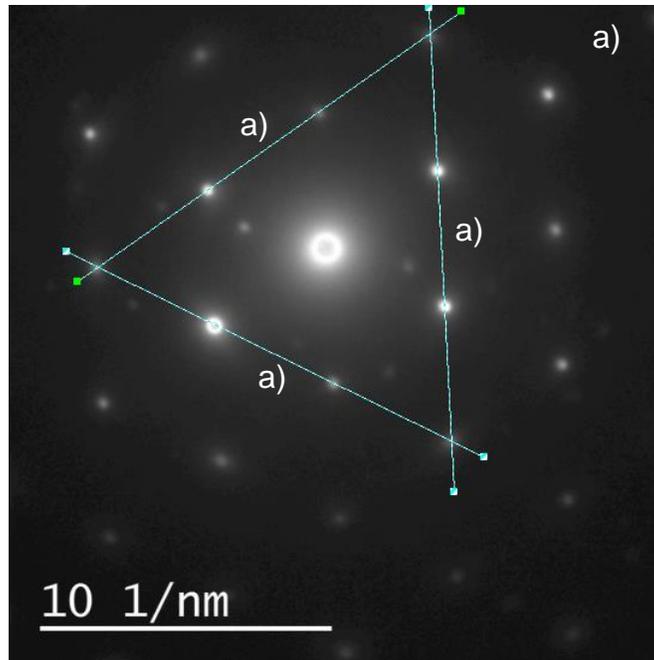


Figura 61. Patrón de difracción de la muestra 332 de exfoliación por esfuerzo cortante.

En la figura 62, correspondiente a la muestra 522, se presentaron láminas de grafeno con partículas de menor tamaño (figuras 62 a y b), al hacer un acercamiento con el microscopio en las figuras 62 c) y d) se nota que existe una tendencia, pero se ve cortada abruptamente generando otros patrones, como los que se ven en la figura 62 d). lo cual se puede corroborar con el patrón de difracción de la misma.

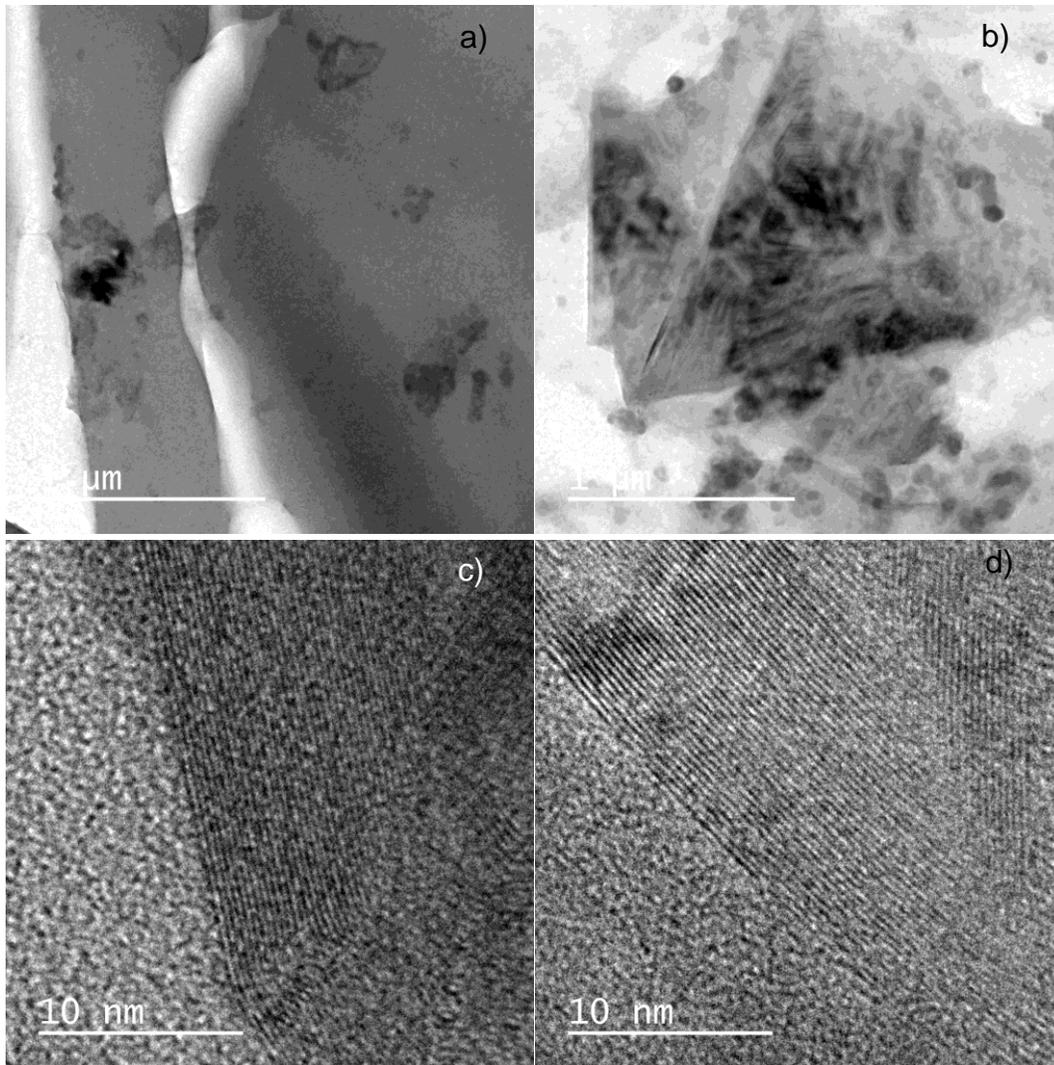


Figura 62. Microscopía electrónica de transmisión de la muestra 522 de exfoliación por esfuerzo cortante.

La figura 63 a) nos muestra el patrón de difracción de la muestra, se nota la generación de anillos y el intento de exfoliación de la muestra. En la figura 63 b) se hizo un trazado de una línea para graficar el comportamiento de la muestra. Cabe destacar que a pesar de que en la figura 62 se note la presencia de grafeno en láminas, la figura 63 nos dice que la exfoliación fue pobre y no es un buen candidato para la presencia de grafeno en dispersión.

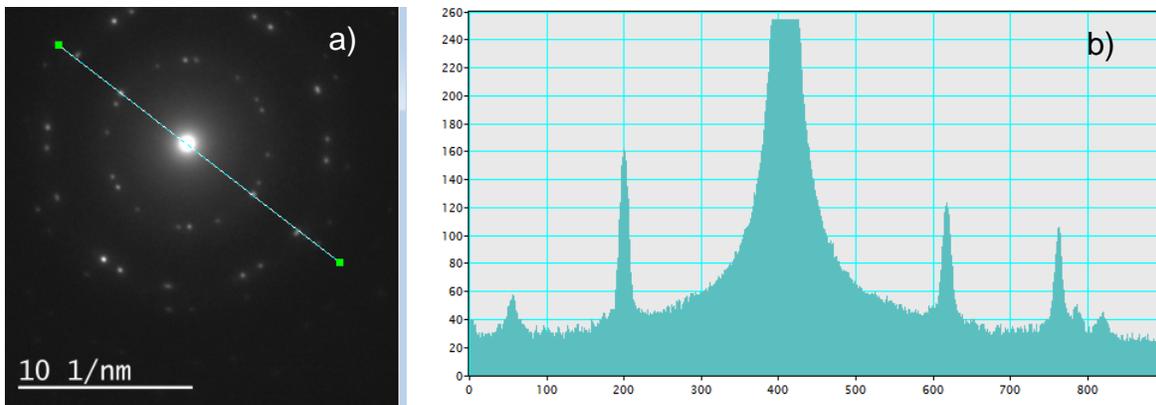


Figura 63. Patrón de difracción de la muestra 522 de exfoliación por esfuerzo cortante.

En la figura 64, para el caso de la muestra 531, se observan láminas de tamaño de varias micras y con partículas más pequeñas (figura 64 a y b), aunque se aprecie el apilamiento de algunas láminas.

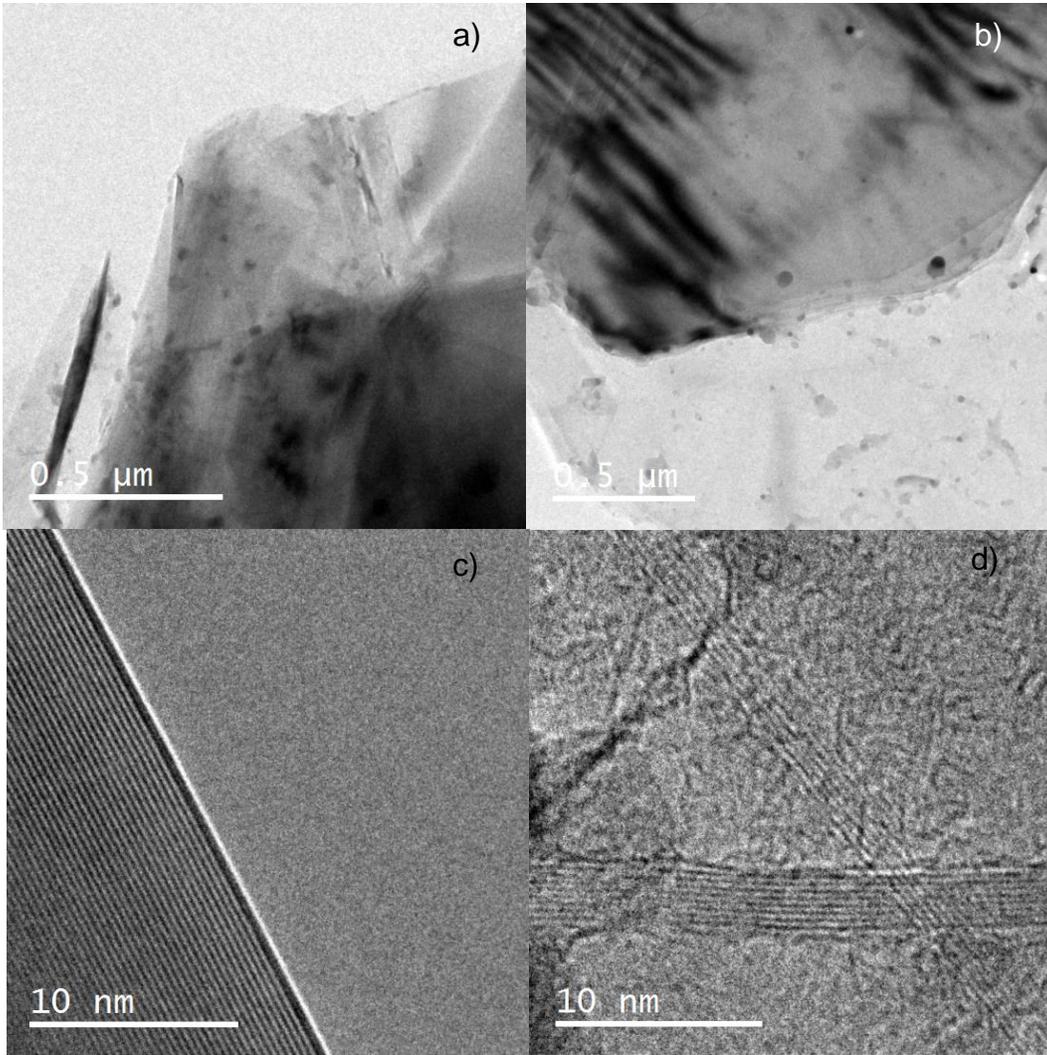


Figura 64. Microscopía electrónica de transmisión de la muestra 531 de exfoliación por esfuerzo cortante.

En la figura 64 c) se aprecia la división de la orilla de una lámina de grafeno con respecto a la rejilla dónde se realizó. En la figura 64 d) se observan planos cristalinos.

Cuando hacemos el patrón de difracción para la misma (figura 65), podemos observar que en algunos casos existe este apilamiento, y en otros no, de acuerdo al plano donde se enfoque.

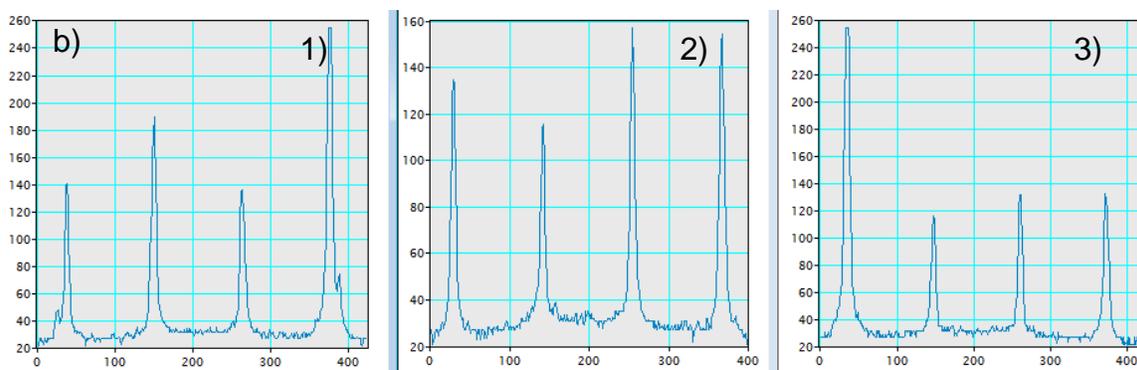
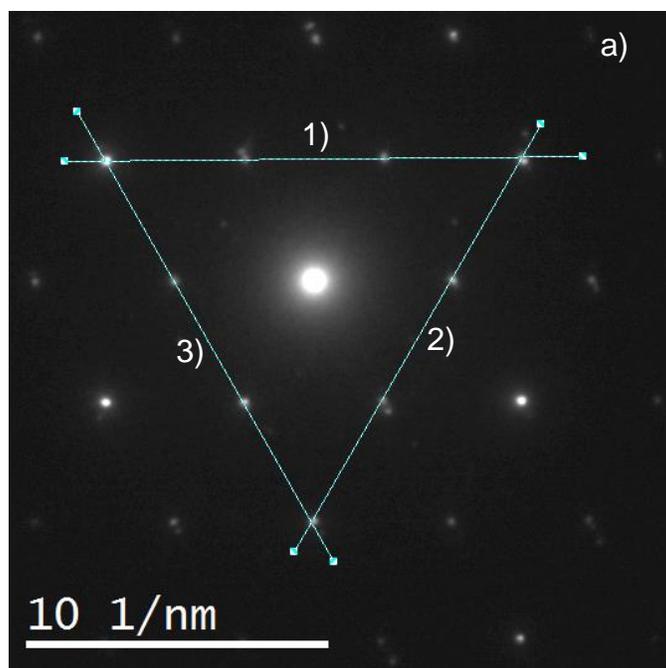


Figura 65. Patrón de difracción de la muestra 531 de exfoliación por esfuerzo cortante.

La figura 65 a) denota un desfaseamiento en el patrón, creando trasposiciones de puntos. En general todas las figuras 65 b) presentan una relación de los picos interiores con respecto a los exteriores inferior a 1. Aunque la figura 65 b2 es la tiene la mejor relación.

Finalmente la muestra 532, mostrada en la figura 66, a pesar de tener impurezas (figura 66a), generó láminas de grafeno del orden de micrómetros (figura 66b). se notan discontinuidades en las láminas, un efecto que tiene la centrifugación es el rompimiento de las mismas, generando partículas de diferente tamaño y pobre homogeneidad (Tasis et al., 2013).

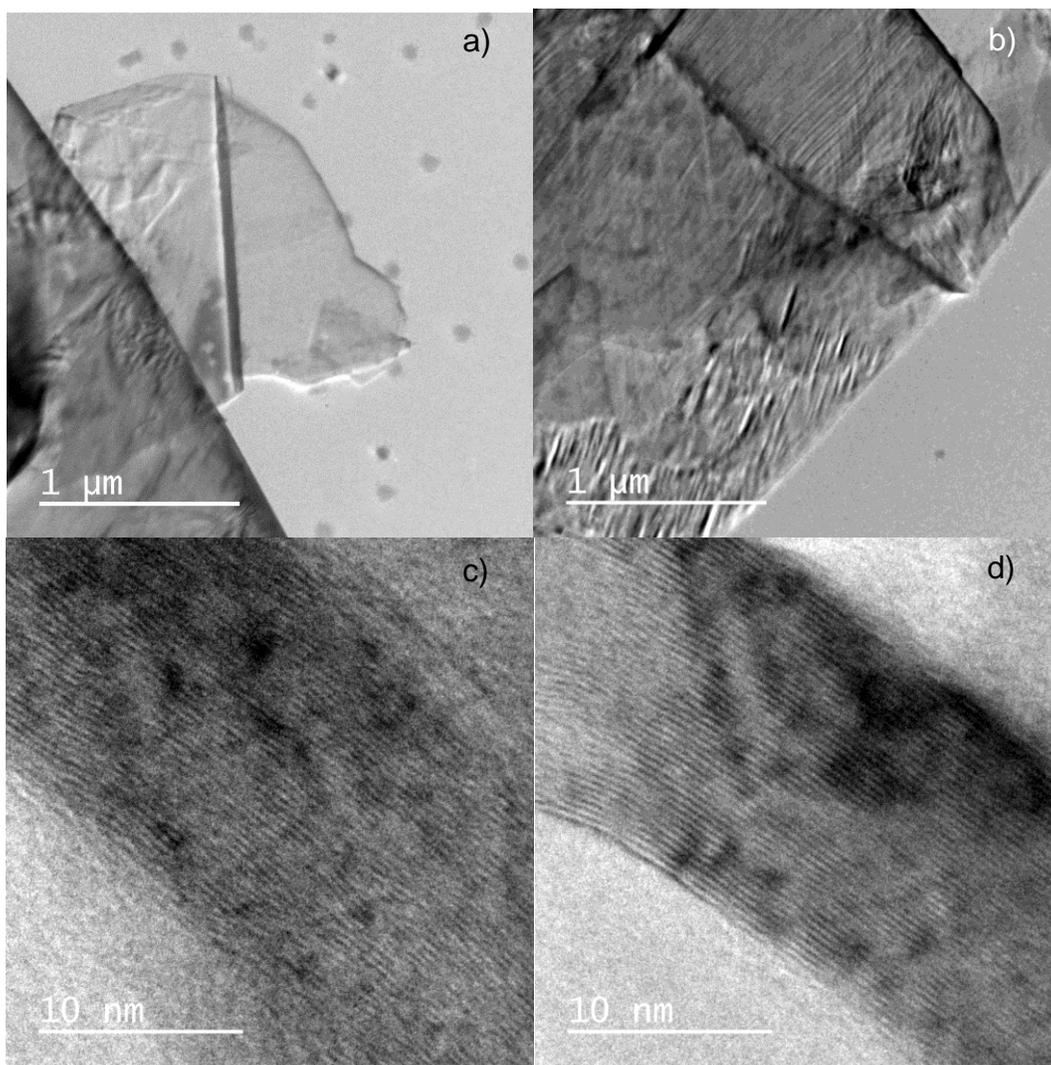


Figura 66. Microscopía electrónica de transmisión de la muestra 532 de exfoliación por esfuerzo cortante.

Las figuras 66 c) y d) son un acercamiento de las orillas de las figuras 66 a) y b) respectivamente. En ambas se aprecia un trazo homogéneo con pocos defectos puntuales, lo que habla de una excelente calidad.

Al hacer un análisis de su patrón de difracción, en la figura 67, se observa que tiene presencia de grafeno de una sola lámina. En todas las intensidades presentadas en las figuras 67 b 1-3 la relación de los dos picos interiores superan a los exteriores, por una diferencia mayor a 1. Al darse el mismo comportamiento

en las tres figuras, asumimos que la calidad del material presentado es mejor que aquel donde solo una o dos cumplen con la relación de intensidades, además si se unen los puntos se pueden observar figuras geométricas (hexágonos).

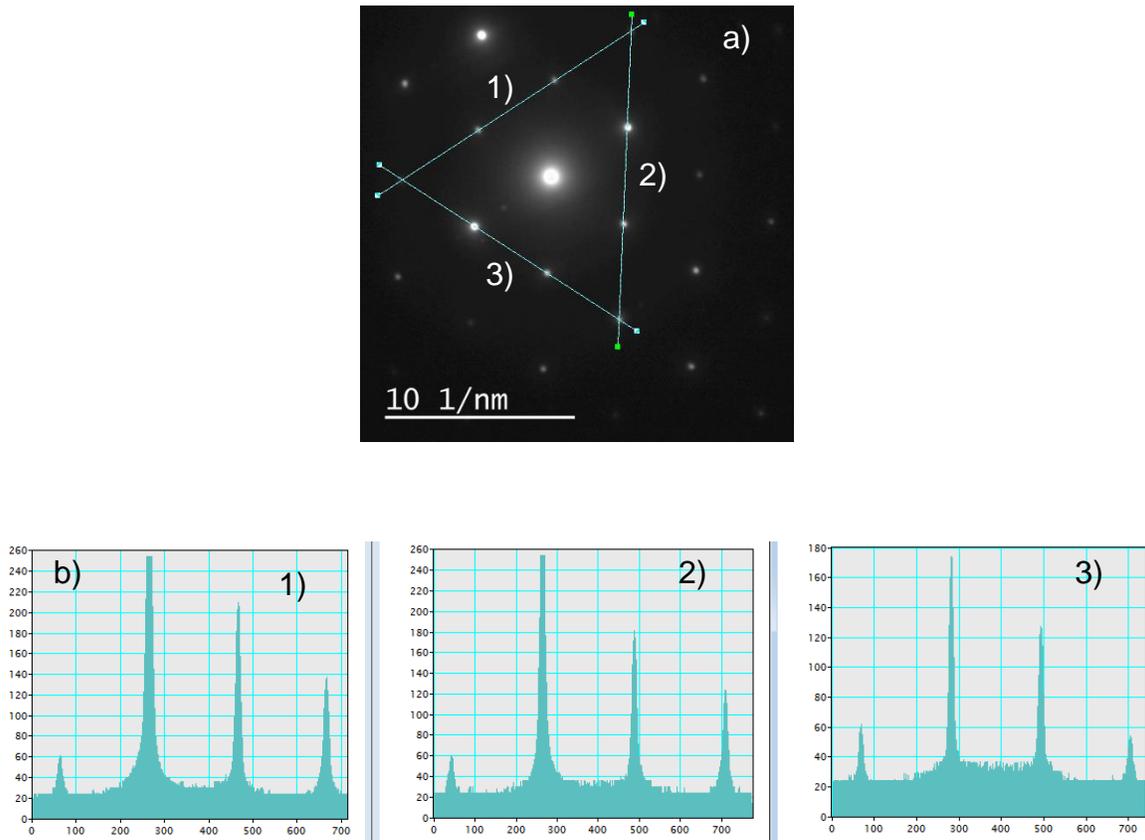


Figura 67. Patrón de difracción de la muestra 532 de exfoliación por esfuerzo cortante.

4.2.4 Discusión de resultados

Como se puede apreciar en las imágenes tomadas, a pesar de que la concentración relativa de los materiales es alta, según la técnica de UV-Vis. Se encontraron muestras dispersas. El patrón de difracción nos ayudó a determinar la presencia de grafeno y de grafeno de algunas capas (Y. Hernandez et al., 2008). Con base en estos resultados se procedió a hacer el análisis de muestras en espectroscopia Raman.

En las muestras se pudo apreciar el efecto de apilamiento. El efecto de apilamiento es la superposición de las láminas de grafeno, debido a que se

encuentra en suspensión, aunque también se ha reportado para técnicas como la deposición química de vapor. Existen dos tipos de posibles ordenamientos u órdenes para las láminas de grafeno, el tipo abab o abca como se muestra a continuación en la Figura 68. El ordenamiento de las láminas, modifica las propiedades del material, cómo puede ser su conductividad térmica o eléctrica(Dreyer et al., 2010).

El apilamiento de las láminas de grafeno se puede dar de dos maneras. En la agrupación ABA (figura 68 a) o ABC (figura 68 b). El apilamiento ABA consiste en la superposición de las láminas una sobre otra cubriendo sólo espacios paralelos a los que ya se habían cubierto, con un arreglo que se repite de manera indefinida, sin perder, como en el caso del arreglo ABC, tan rápido las propiedades de transmisión de energía. El arreglo ABC se da principalmente para cubrir los espacios vacíos de las láminas anteriores, el arreglo sigue el principio de mínima energía. Por eso es muy común encontrarlo en el grafito. Su estructura lo hace frágil.

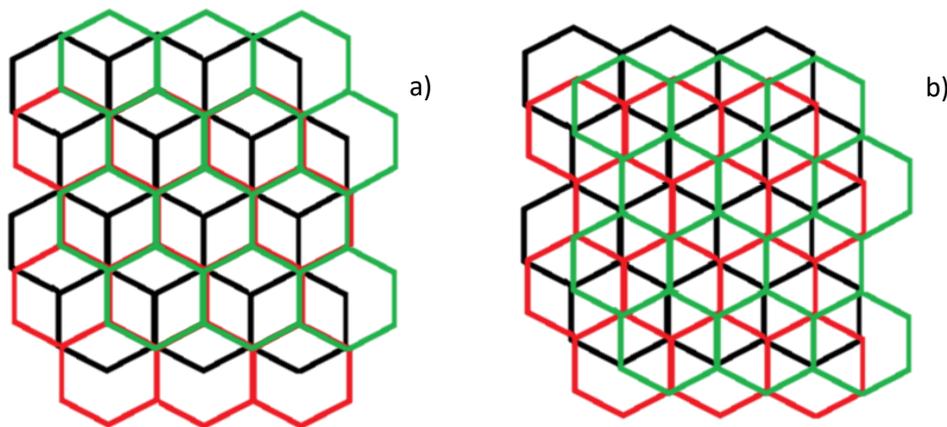


Figura 68. Arreglo de láminas de grafeno de 3 capas.

En concordancia con artículos reportados después de las 10 láminas de grafeno el posible acomodo es el tipo abcabc (figura 68 b). Conforme el apilamiento de capas de carbono sigue creciendo el material va perdiendo sus propiedades. Modificando su comportamiento en las bandas de conducción y de concentración de donadores.

4.3 Espectroscopia Raman

Las pruebas de espectroscopía Raman se utilizaron para evaluar la calidad del producto obtenido y si este, se parecía o no al grafeno reportado por las técnicas de baño sónico y exfoliación por esfuerzo cortante. Lo primero fue buscar una relación entre la espectroscopia Uv-vis y la espectroscopía Raman. Un parámetro relevante para la producción de grafeno es la cantidad, esta se encuentra relacionada con la concentración de material obtenido. La concentración de un compuesto se puede obtener utilizando la ecuación de Lambert- Beer. Las mejores muestras fueron seleccionadas utilizando el criterio de la concentración para hacerles Raman a éstas mejores muestras.

En Raman el grafeno tiene 4 modos vibracionales visibles. La banda D se encuentra en 1350 cm^{-1} , la banda G en 1560 cm^{-1} , la banda D' a 1600 cm^{-1} , y la banda 2D o G' a 2700 cm^{-1} . La relación entre la señal D y G nos indica el tamaño de las hojuelas, las bandas D y D' nos sirven para encontrar defectos en las orillas. La banda 2D sirve para estimar el número promedio de capas que tenemos (Ni et al., 2008; Jorio et al., 2011).

4.3.1 Pruebas preliminares

En las pruebas preliminares se buscó relacionar la concentración con la calidad del grafeno obtenido. A continuación se muestran los resultados obtenidos, en Figura 68 se muestran los espectros Raman de las muestras B1-B5:

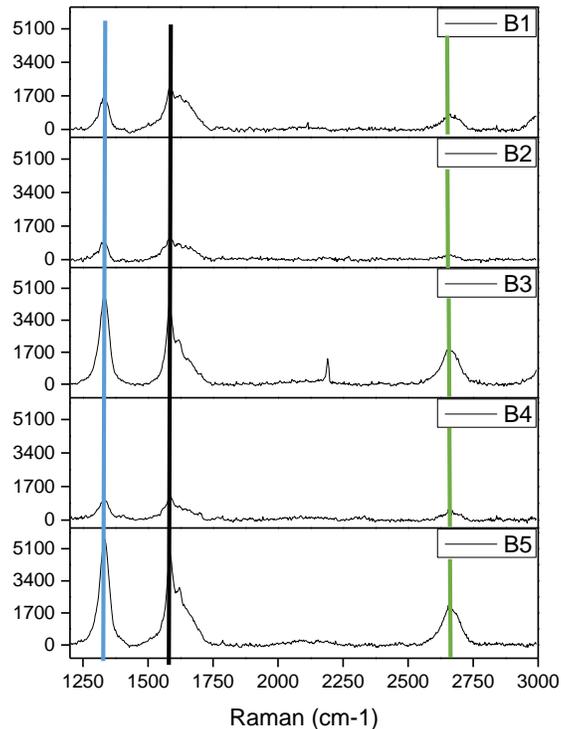


Figura 68. Resultados de los espectros Raman de las pruebas preliminares.

La banda D está representada por la línea azul, la banda G está representada por la línea negra y la línea 2D está representada por la línea verde.

Las muestras que presentan un mejor comportamiento comparado con muestras reportadas en artículos son la B5 y la B3. Le sigue la muestra B1 y finalmente la muestra B2 y B4.

Tanto la muestra B5 como la B3 tienen las bandas con una intensidad similar en las bandas D y G, esto nos brinda información sobre el tamaño de partícula, el cual es elevado en comparación con las demás muestras. Esta información se puede confirmar con las imágenes de microscopía electrónica de transmisión. Al costado de la banda G se generó un pequeño hombro, la banda D', la presencia de la banda D' señala que en las orillas de nuestro material tenemos presencia de impurezas, en el proceso de exfoliación líquida la presencia de esta banda puede deberse a presencia de otros alótropos del carbono como nanotubos de carbono.

Finalmente la banda 2D denota la presencia de grafeno de algunas capas. Cabe destacar que la microscopía Raman es una medición puntual, lo cual implica, que aunque se homogeneizó la muestra, representa una sección de la misma. Lo que distingue la muestra B3 de la B5 es una pequeña perturbación aproximadamente a los 2200 cm^{-1} , probablemente debido a la presencia del surfactante.

En cuanto a las demás muestras, la exfoliación se presenta más pobre. En los artículos no se reporta la escala de intensidades para las muestras que tienen una pobre exfoliación, sin embargo, por la intensidad de las mismas, en comparación con las que si presentaron el comportamiento buscado, la intensidad es baja. Para el caso de la muestra B4 se denota que la exfoliación fue pobre, la presencia de una muy baja intensidad, sumado a la presencia de banda D' similar a la banda G.

4.3.2 Exfoliación por baño sónico

Los resultados que se presentan están agrupados en una figura que presenta la misma escala para denotar de manera gráfica el comportamiento de las muestras. Se tomaron en cuenta las que presentaron la mayor concentración de grafeno, junto con las que presentaran la mayor área superficial en microscopía electrónica de transmisión.

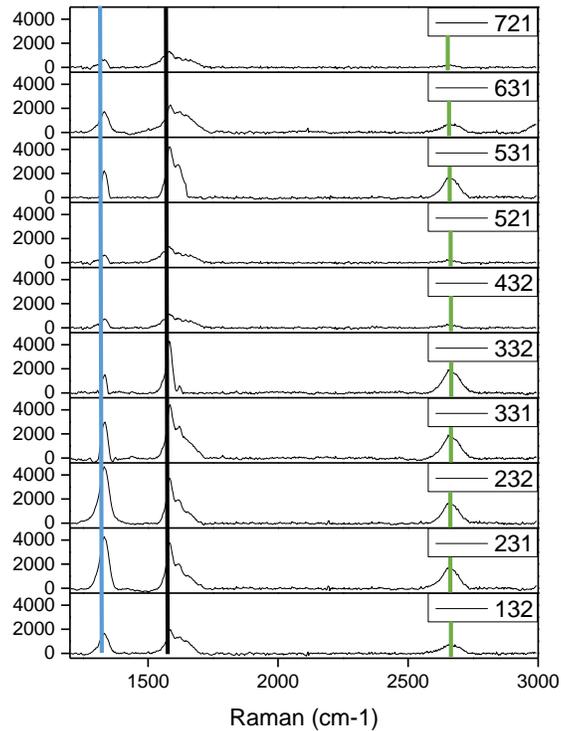


Figura 69. Resultados de los espectros Raman de las muestras elaboradas mediante exfoliación por baño sónico.

La banda D está representada por la línea azul, la banda G está representada por la línea negra y la línea 2D está representada por la línea verde.

Las muestras se pueden separar en dos grupos, las muestras 231, 232, 331, 332 y 531 son las que presentaron patrones de grafeno más marcado (intensidad de las bandas). Las muestras 132, 432, 521, 631 y 721 a pesar de que presentan una concentración elevada de grafeno, se aprecia que según las características de la relación de las bandas presentes en las muestra, la calidad del grafeno es baja (Ferrari et al., 2014; Paton et al., 2014).

Las muestras agrupadas como las mejores comparten intensidades de bandas, de todas las que más se destaca es la 332, debido a que presenta menor intensidad en la banda D', referida a las impurezas en las orillas. Lo que refiere al tamaño de las láminas, todas presentan relaciones similares, por lo cual podemos asumir que el tamaño promedio deber ser similar. Esta información se corroboró con las

mediciones realizadas en microscopía electrónica de transmisión. En cuanto al espesor de las láminas, todas presentan una cantidad similar, según los espectros reportados el número de capas estarían entre 2 y 5 láminas de grafeno por muestra.

Las muestras que pertenecen al grupo de menor exfoliación presentaron una concentración superior a muchas muestras descartadas, sin embargo, la intención del proyecto es encontrar el mejor método para la elaboración del grafeno. Por lo cual las que no se tomaron en cuenta fue porque ni siquiera generaban grafeno o una cantidad despreciable.

4.3.3 Exfoliación por esfuerzo cortante

Los resultados que se presentan están agrupados en la figura 70 que presenta la misma escala para denotar de manera gráfica el comportamiento de las muestras. Las muestras realizadas en la prueba anterior nos sirvieron para denotar cuales son los surfactantes que funcionaron como potenciales para la producción de grafeno. Con base en eso, los surfactantes seleccionados fueron el número 2, el 3 y el 5.

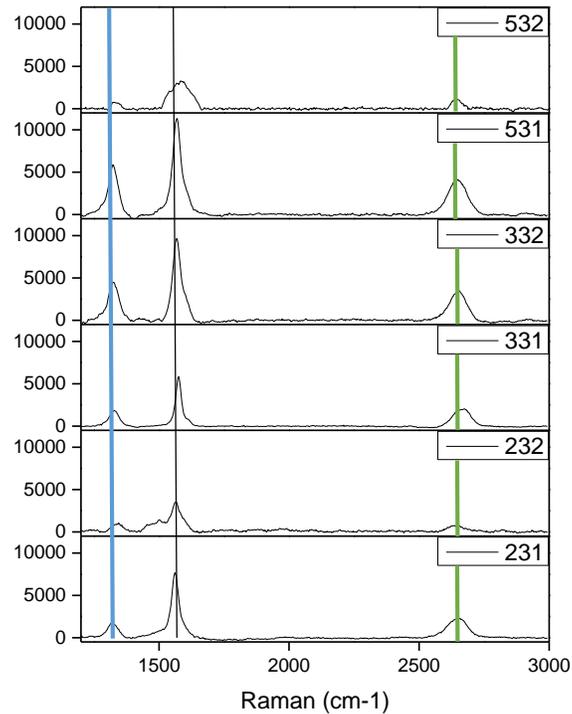


Figura 70. Resultados de los espectros Raman de las muestras elaboradas mediante exfoliación por esfuerzo cortante.

La banda D está representada por la línea azul, la banda G está representada por la línea negra y la línea 2D está representada por la línea verde.

Todas las muestras presentaron una cantidad significativa de la formación de grafeno. Las muestras enunciadas con el número 3 pertenecen al colato de sodio. Se observa una clara diferencia entre el nivel 1 y el nivel 2 de cada par de muestras, con un mayor desempeño para el nivel 1.

Comparando las muestras del surfactante 2, podemos observar que, la que presenta mayor concentración de grafeno es la que está en el nivel 1, además presenta menor cantidad de impurezas en las orillas. Tiene una mejor calidad en cuanto al número de capas o láminas de grafeno.

En cuanto a la muestra 331 y 332, la mejor es la 332. Debido a que el tamaño de partícula es mayor, a pesar de que el número de capas sea muy similar. También ninguna de las dos presenta alteración en las orillas.

El par de muestras del surfactante número 5, la que presenta un mejor comportamiento es la que está en el nivel 1. En el nivel 2 se presentaron distintas anomalías atribuidas al tipo al comportamiento de la muestra con el tratamiento. Lo cual puede ser visto de igual manera en el método de exfoliación por baño sónico.

Finalmente, basándonos en la intensidad de las bandas podemos decir que la mejor muestra fue la 531 para la exfoliación por esfuerzo cortante.

Aunque la espectroscopía Raman es una técnica útil para determinar la hibridación Sp^2 y Sp^3 de los átomos de carbono, incluido el grafito, fulerenos, nanotubos de carbono y grafeno. Las capas individuales, dobles o múltiples de grafeno presentan una huella que los diferencia.

Cómo ya se ha mencionado anteriormente las bandas presentes en la “huella” del grafeno son la D (1350 cm^{-1}), la G (1583 cm^{-1}), la D' (1620 cm^{-1}) y la G' o 2D (2680 cm^{-1}).

La banda D es causada por un desorden en la estructura del grafeno. La presencia de trastornos en el sistema de carbono con hibridación sp^2 , se nota en la intensidad de la banda. Por eso la espectroscopía Raman es una técnica utilizada para determinar la hibridación de un material. En una estructura perfecta de grafeno la banda D es casi imperceptible o nula.

La banda G se debe a un modo de vibración conocido como E_{2g} en los puntos gamma. La banda G surge por el estiramiento de los enlaces carbono del grafito, lo que la hace común en los sistemas con hibridación sp^2 . La banda G es sensible a la tensión (Pimenta et al., 2007).

Si existe alguna impureza o cargas superficiales en el grafeno, la banda G se puede dividir en dos picos, el G y el D'. La razón principal de este tipo de

comportamiento en el material es debido a la interacción con fonones, lo que ocasiona una división en las bandas (Jorio et al., 2011).

Todos los materiales con carbono hibridado en sp^2 , exhiben una intensidad fuerte en el rango de los 2500 a 2800 cm^{-1} . En combinación la banda G, este comportamiento se convierte en firma de materiales de grafito con hibridación sp^2 . La banda G' o 2D', se da por el proceso de la interacción de fonones de segundo orden, este comportamiento presenta una fuerte dependencia con la frecuencia del láser utilizado (Ferrari et al., 2014).

Además, la banda 2D se puede utilizar para estimar el número de capas de grafeno presentes en una muestra. La forma de la banda 2D de grafeno de una sola capa es diferente al de una muestra multicapa. La intensidad de la banda 2D de grafeno de una sola lámina es más intensa y nítida en comparación con la banda 2D del grafeno multicapa o grafito.

5 Conclusiones

De acuerdo a lo mostrado en las pruebas de caracterización UV-Vis, espectroscopía Raman y microscopía electrónica de transmisión, se logró sintetizar grafeno de algunas capas, utilizando agentes surfactantes biodegradables.

En ambas metodologías de exfoliación mecánica y mediante ultrasonido realizadas se obtuvo grafeno de buena calidad.

Las características reportadas en artículos sobre el colato de sodio son semejantes a las que se han obtenido en el laboratorio, mediante el uso de agentes surfactantes biodegradables, el colato es el patrón de comparación para los experimentos.

Con base en la caracterización realizada a las muestras por la técnica de exfoliación por baño sónico, y comparándolas con el colato de sodio, se puede concluir que la morfología y sus propiedades ópticas son similares. Se utilizó la microscopía electrónica de transmisión y la espectroscopía Raman, observando la huella de grafeno, mediante el software XXXXXXXX.

Con base en la caracterización realizada a las muestras por la técnica de exfoliación por esfuerzo cortante, comparándolas con el colato de sodio y el detergente Fairy Liquid®, se puede concluir que la morfología y sus propiedades ópticas son similares. Se utilizó la microscopía electrónica de transmisión y la espectroscopía Raman, observando la huella de grafeno.

El grafeno obtenido por ambos métodos presenta un arreglo multicapa en su mayoría.

Haciendo un comparativo entre ambos métodos, Primeramente tomando en cuenta la técnica de Uv-vis, la absorbancia presentada por el método de baño sónico presentó casi el doble de la que se obtuvo con el reactor, teniendo valores de 1.2 para la mejor muestra del baño sónico contra 0.6 en el caso del reactor. Lo que indica una mayor concentración para las muestras en el baño sónico . Sin

embargo la cantidad de material que se puede elaborar con la técnica de exfoliación por esfuerzo cortante es mayor, debido a que se puede escalar con mayor facilidad al ser una técnica sencilla y de muy bajo costo.

En el caso de la técnica de microscopía electrónica de transmisión, aunque las muestras 631 y 721, para el caso de exfoliación por baño sónico, presentaron una absorbancia elevada en comparación con otras muestras, cuando se hizo el análisis morfológico se encontró que la exfoliación no había sido la esperada, haciéndose notar por el patrón de difracción de cada una. Este comportamiento se presentó con los reactivos 1, 4, 6 y 7. Por lo cual a pesar de que pueden presentar absorbancias elevadas, la calidad del material que buscamos no es la adecuada. En cambio, los reactivos 2, 3 y 5, a pesar de la baja concentración en algunos casos, tuvieron la morfología reportada para el grafeno por técnicas similares. Los patrones de difracción para los reactivos 2 y 5 comparados con el reactivo 3 fueron similares. Dado que el reactivo 3 es el colato de sodio, podemos asumir de que todos los reactivos propuestos, el 2 y 5 cumplieron con las expectativas tenidas en cuanto a características morfológicas del material.

Finalmente, el análisis Raman nos sirvió para determinar que las mejores muestras fueron la 531 y la 231, ya que tuvieron las bandas más uniformes. La muestra 331 a pesar de tener mayor intensidad en las bandas que la muestra 231, debido a que ya ha sido reportada, fue utilizada como patrón de comparación entre nuestros reactivos propuestos.

Analizando todas las muestras se concluye que con base en los parámetros mencionados anteriormente, el tratamiento que dio el mejor resultado según lo propuesto, fue el que recibió la muestra 531.

6 Referencias

Baddoo, N. R. 2008. Stainless steel in construction: A review of research, applications, challenges and opportunities. *J. Constr. Steel Res.* 64:1199–1206.

Barrios Vargas, J. E. 2012. Transporte Electrónico En Grafeno Con Desorden. Universidad Nacional Autónoma de México.

Brownson, D. a C., D. K. Kampouris, and C. E. Banks. 2011. An overview of graphene in energy production and storage applications. *J. Power Sources* 196:4873–4885. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.02.022>

Chabot, V., B. Kim, B. Sloper, C. Tzoganakis, and A. Yu. 2013. High yield production and purification of few layer graphene by gum arabic assisted physical sonication. *Sci. Rep.* 3:1378. Available from: <http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=3594761&tool=pmcentrez&rendertype=abstract>

Cheng, P., Z. Yang, H. Wang, W. Cheng, M. Chen, W. Shangguan, and G. Ding. 2012. TiO₂-graphene nanocomposites for photocatalytic hydrogen production from splitting water. *Int. J. Hydrogen Energy* 37:2224–2230. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.11.004>

Chia, J. S. Y., M. T. T. Tan, P. S. Khiew, J. K. Chin, H. Lee, D. C. S. Bien, and C. W. Siong. 2014. A novel one step synthesis of graphene via sonochemical-assisted solvent exfoliation approach for electrochemical sensing application. *Chem. Eng. J.* 249:270–278. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.081>

Coleman, J. N. 2009. Liquid phase exfoliation of nanotubes and graphene. *Adv. Funct. Mater.* 19:1–37. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/adfm.200901640>

Cooper, A. J., N. R. Wilson, I. a. Kinloch, and R. a W. Dryfe. 2014. Single stage electrochemical exfoliation method for the production of few-layer graphene via intercalation of tetraalkylammonium cations. *Carbon N. Y.* 66:340–350. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2013.09.009>

Dreyer, D. R., S. Park, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff. 2010. The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.* 39:228–240.

Eswaraiah, V., K. Paton, C. Backes, A. Harvey, R. Smith, J. McCauley, and J. N. Coleman. 2014. Turbulence-assisted shear exfoliation of graphene using household detergent and a kitchen blender. *Nanoscale* 6:11810–11819. Available from: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2014/nr/c4nr03560g>

Fernández, P. S. 2011. Modificación superficial de materiales de carbono: grafito y grafeno. :150.

Ferrari, A. C., J. C. Meyer, and C. Casiraghi. 2014. The Raman Fingerprint of Graphene. *Nano Lett.* 14:5641–5649.

Galeano, L., J. a. Navío, G. M. Restrepo, and J. M. Marín. 2013. Preparación de Sistemas Óxido de Titanio/Óxido de Silicio (TiO₂/SiO₂) mediante el Método Solvotérmico para Aplicaciones en Fotocatálisis. *Inf. Technol.* 24:81–92.

Gonzalez, L. 2009. Síntesis sonoquímica de TiO₂ y estudio de sus propiedades optoelectrónicas. :15.

Graphene Supermarket. , Graphene Transmission Electron Microscopy Support Films., :2–3. Available from: [http://www.graphene-supermarket.com/images/XC/TEM/GrapheneTEMgrids-General info.pdf](http://www.graphene-supermarket.com/images/XC/TEM/GrapheneTEMgrids-General%20info.pdf)

Green, A. a., and M. C. Hersam. 2009. Solution phase production of graphene with controlled thickness via density differentiation. *Nano Lett.* 9:4031–4036.

Guillaume Sauthier. 2012. Preparación y caracterización de capas delgadas y estructuras de óxido de titanio para aplicaciones fotocatalíticas activadas mediante radiación UV o visible.

Guo, Y., X. Wei, J. Shu, B. Liu, J. Yin, C. Guan, Y. Han, S. Gao, and Q. Chen. 2015. Charge trapping at the MoS₂-SiO₂ interface and its effects on the characteristics of MoS₂ metal-oxide-semiconductor field effect transistors. *Appl. Phys. Lett.* 106:103109. Available from: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/106/10/10.1063/1.4914968>

Hassan, M., K. R. Reddy, E. Haque, A. I. Minett, and V. G. Gomes. 2013. High-yield aqueous phase exfoliation of graphene for facile nanocomposite synthesis via emulsion polymerization. *J. Colloid Interface Sci.* 410:43–51. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2013.08.006>

Hernandez, Y., V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'Ko, J. J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. C. Ferrari, and J. N. Coleman. 2008. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nat. Nanotechnol.* 3:563–568.

Hernandez, Y., V. Nicolosi, M. Lotya, F. Blighe, Z. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. Gunko, J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurti, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, a. C. Ferrari, and J. N. Coleman. 2008. High yield production of graphene by liquid phase exfoliation of graphite. :1–14. Available from: <http://arxiv.org/abs/0805.2850>

Hoque, M. A., F. M. Hassan, M. H. Seo, J. Y. Choi, M. Pritzker, S. Knights, S. Ye, and Z. Chen. 2016. Optimization of sulfur-doped graphene as an emerging platinum nanowires support for oxygen reduction reaction. *Nano Energy* 19:27–38. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.11.004>

Jorio, A., R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. 2011. Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems.

Leffler, J. 2012. MASTER ' S THESIS Towards graphene based transparent conductive coating. Luleå University of Technology.

Li, Y., H. Yuan, A. Von Dem Bussche, M. Creighton, R. H. Hurt, A. B. Kane, and H. Gao. 2013. Graphene microsheets enter cells through spontaneous membrane penetration at edge asperities and corner sites. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 110:12295–12300. Available from: <http://www.pnas.org/content/110/30/12295> <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23840061>

Lotya, M., P. J. King, U. Khan, S. De, and J. N. Coleman. 2010. High-concentration, surfactant-stabilized graphene dispersions. *ACS Nano* 4:3155–3162.

Ma, J., L. Zhou, C. Li, J. Yang, T. Meng, H. Zhou, M. Yang, F. Yu, and J. Chen. 2014. Surfactant-free synthesis of graphene-functionalized carbon nanotube film as a catalytic counter electrode in dye-sensitized solar cells. *J. Power Sources* 247:999–1004. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.08.145>

Montenegro-López, R. 2005. Evaluación de la incidencia en el medio ambiente entre un detergente líquido biodegradable y varios detergentes convencionales en máquinas de lavado industrial. Universidad tecnológica equinoccial.

Ni, Z., Y. Wang, T. Yu, and Z. Shen. 2008. Raman spectroscopy and imaging of graphene. Available from: <http://www.springerlink.com/content/w411nppu12374074/>

Novoselov, K. S. K. S., A. K. a. K. Geim, S. V. S. V Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. V Dubonos, I. V. V Grigorieva, and a. a. a Firsov. 2004. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* (80-.). 306:666–669. Available from: <http://www.sciencemag.org/content/306/5696/666.short> <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15499015>

Paton, K. R., E. Varrla, C. Backes, R. J. Smith, U. Khan, A. O'Neill, C. Boland, M. Lotya, O. M. Istrate, P. King, T. Higgins, S. Barwich, P. May, P. Puczkarski, I. Ahmed, M. Moebius, H. Pettersson, E. Long, J. Coelho, S. E. O'Brien, E. K. McGuire, B. M. Sanchez, G. S. Duesberg, N. McEvoy, T. J. Pennycook, C. Downing, A. Crossley, V. Nicolosi, and J. N. Coleman. 2014. Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids.

Nat. Mater. 13:624–30. Available from:
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24747780>

Pellegrini, C. 2010. Investigating the Suitability of UV/Vis Spectrophotometric Methods for Analyzing Arsenic in Urban Soils for use in Undergraduate Laboratory Courses.

Pimenta, M. a, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Cançado, a Jorio, and R. Saito. 2007. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9:1276–1291.

Pretti, C., M. Oliva, R. Di Pietro, G. Monni, G. Cevasco, F. Chiellini, C. Pomelli, and C. Chiappe. 2014. Ecotoxicity of pristine graphene to marine organisms. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 101:138–145. Available from:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2013.11.008>

Quintana, M., E. Vazquez, and M. Prato. 2013. Organic functionalization of graphene in dispersions. *Acc. Chem. Res.* 46:138–148.

Risley, M. J. 2013. Surfactant-assisted solution exfoliation and processing of graphite and graphen. Georgia Institute of Technology.

Rodríguez González, C. 2012. Obtención de hojas de óxido de grafeno para el desarrollo de nanocompositos poliméricos.

Russell, G., and V. H. Delgado-Blas. 2012. Determinación de la concentración letal media (cl 50) de cuatro detergentes domésticos biodegradables en. 28:137–144.

Saner, B., F. Okyay, and Y. Yürüm. 2010. Utilization of multiple graphene layers in fuel cells. 1. An improved technique for the exfoliation of graphene-based nanosheets from graphite. *Fuel* 89:1903–1910. Available from:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2010.03.036>

Sekwao, S., and J.-P. Leburton. 2015. Terahertz harmonic generation in graphene. *Appl. Phys. Lett.* 106:063109. Available from:
<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/106/6/10.1063/1.4908293>

Smith, R. J., M. Lotya, and J. N. Coleman. 2010. The importance of repulsive potential barriers for the dispersion of graphene using surfactants. *New J. Phys.* 12:1–2.

Štengl, V., J. Henych, J. Bludská, P. Ecorchard, and M. Kormunda. 2015. A green method of graphene preparation in an alkaline environment. *Ultrason. Sonochem.* 24:65–71. Available from:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1350417714003447>

Varrla, E., C. Backes, K. R. Paton, A. Harvey, Z. Gholamvand, J. McCauley, and J. N. Coleman. 2015. Large-Scale Production of Size-Controlled MoS₂ Nanosheets by Shear Exfoliation. *Chem. Mater.* 27:1129–1139. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm5044864>

Viinikanoja, A., J. Kauppila, P. Damlin, E. Mäkilä, J. Leiro, T. Ääritalo, and J. Lukkari. 2014. Interactions between graphene sheets and ionic molecules used for the shear-assisted exfoliation of natural graphite. *Carbon N. Y.* 68:195–209.

Votano, J., M. Parham, and L. Hall. 2004. Mechanical and Electrical Properties of Graphene Sheets. *Chem.* Available from: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cbdv.200490137/abstract>

Wang, S., Y. Zhang, N. Abidi, and L. Cabrales. 2009. Wettability and surface free energy of graphene films. *Langmuir* 25:11078–11081.

Yang, H., Y. Hernandez, a. Schlierf, a. Felten, a. Eckmann, S. Johal, P. Louette, J. J. Pireaux, X. Feng, K. Mullen, V. Palermo, and C. Casiraghi. 2013. A simple method for graphene production based on exfoliation of graphite in water using 1-pyrenesulfonic acid sodium salt. *Carbon N. Y.* 53:357–365.

Yu, P., Y. Li, X. Zhao, L. Wu, and Q. Zhang. 2013. In situ growth of ordered polyaniline nanowires on surfactant stabilized exfoliated graphene as high-performance supercapacitor electrodes. *Synth. Met.* 185-186:89–95. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.10.010>

Yue, H., W. Wei, Z. Yue, B. Wang, N. Luo, Y. Gao, D. Ma, G. Ma, and Z. Su. 2012. The role of the lateral dimension of graphene oxide in the regulation of cellular responses. *Biomaterials* 33:4013–4021. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2012.02.021>

Yumin, S., P. June, J. K. Yu, S. Maeng-Je, and H. Seunghun. 2011. Synthesis of Graphene Layers Using Graphite Dispersion in Aqueous Surfactant Solutions. *J. Korean Phys. Soc.* 58:938.