



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS, FUNCIONALIZACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE
PAPEL DE ÓXIDO DE GRAFENO**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUIMICO**

PRESENTA

Diego Armando Acevedo Guzmán



CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX.,

2017



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: José Manuel Méndez Stivalet

VOCAL: Rodolfo Zanella Specia

SECRETARIO: Elena Golovataya Dzhymbeeva

1er. SUPLENTE: Itzel Guerrero Ríos

2° SUPLENTE: Adrián Vázquez Sánchez

EL PRESENTE TRABAJO DE INVESTIGACIÓN SE DESARROLLÓ DENTRO DEL LABORATORIO DE BIONANOTECNOLOGÍA DEL CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO (CCADET).

ASESORA

Dra. Elena Golovataya Dzhymbeeva

SUSTENTANTE

Diego Armando Acevedo Guzmán

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), mi alma máter por la formación de gran calidad y oportunidades que recibí de ella.

A la Facultad de Química, por ser parte de mi formación como Químico en todo momento.

Al Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET-UNAM), por brindarme los espacios y los medios necesarios para realizar este trabajo en esta etapa final de mi carrera.

A la directora de tesis, la Dra. Elena Golovataya Dzhymbeeva, por todos los conocimientos compartidos conmigo, por darme la oportunidad de desarrollarme como científico, además de su tiempo y dedicación en la planeación y revisión de esta tesis.

Al Dr. Vladimir Bassioun Evdokimenko, por proporcionar una parte de infraestructura (microscopio SEM, equipo de mediciones de conductividad) en el Laboratorio de Nanomateriales del Instituto de Ciencias Nucleares. (ICN-UNAM)

Al Dr. Víctor Meza Laguna, por su valiosa contribución en la obtención de imágenes SEM.

Al Dr. Edgar Álvarez Zauco, por su contribución en la obtención de las curvas de TGA.

A los sinodales:

Juan Manuel Méndez Stivalet

Rodolfo Zanella Specia

Elena Golovataya Dzhymbeeva

Itzel Guerrero Ríos

Adrián Vázquez Sánchez

Por el tiempo dedicado en leer este trabajo y enriquecerlo con sus comentarios.

A la DGAPA (proyecto PAPIIT IN100815) y al CONACYT (proyecto 250655) por su apoyo financiero para la realización de este trabajo.

A la M. en C. Natalia Alzate Carvajal, por el apoyo en la síntesis, funcionalización y estudio del papel de óxido de grafeno, por sus consejos y experiencia transmitida.

Al Fís. Luis Armando Pérez Rey, por su valiosa contribución en las mediciones de conductividad.

Al Fís. Edgar Abarca Morales, por transmitirme su experiencia, su apoyo y consejos en el CCADET

A modo de dedicatoria quisiera llenar unas líneas mencionando algunas personas que son importantes para mí y que me han ofrecido su mano a lo largo de mi vida y carrera.

Agradezco a mis padres, mis hermanos, mis tíos y a toda mi familia.

A mi amiga Natalia por apoyarme desde mi primer trabajo y hasta en este último en mi carrera, a mis amigos Q's con los que he pasado la mayoría de mi estadía en la facultad Yoliztli, Manolo, Walls, Vaitiare, Cris, Ernesto, Huidobro, Andrea, Aldo, Gaby, Karen, Brandon, Hugo, Cristina, Memo, Orozco, Zully, Dani, Raúl, Adrián a mis demás amigos, de otra carrera, pero de la misma facultad con los que he compartido grandes momentos Mario, Jorge, Ian, Rafa, Toño, Gus, Jessica, Jeanette, Paulina, Melany, Alan, Luis, Fernando, Pam, Jess, y a todos los que quizá olvidé mencionar pero con los que también pasé buenos momentos, gracias.

The road so far...

ÍNDICE

1. RESUMEN	1
2. INTRODUCCIÓN	1
2.1. Nanomateriales de carbono	5
2.2. Grafeno y óxido de grafeno	9
2.3. Papel de óxido de grafeno	12
2.4. Reactividad química. Funcionalización	14
2.4.1. Funcionalización covalente.....	14
2.4.2. Funcionalización en fase gas.....	17
2.4.3. Funcionalización de papel GO con DAN, DAO y DAD.....	18
3. ANTECEDENTES	22
4. DEFINICIÓN DEL PROBLEMA	23
5. OBJETIVOS E HIPÓTESIS	24
5.1. Objetivo general	24
5.2. Objetivos particulares	24
5.3. Hipótesis	24
6. SECCIÓN EXPERIMENTAL	24
6.1. Síntesis de papel de óxido de grafeno	24
6.2. Funcionalización de papel de óxido de grafeno	26
6.3. Caracterización	28
6.3.1. Fundamentos de espectroscopía infrarroja (IR).....	28
6.3.2. Fundamentos de espectroscopía Raman.....	30
6.3.3. Fundamentos de microscopía electrónica de barrido (SEM).....	32
6.3.4. Fundamentos de análisis termogravimétrico (TGA).....	33
7. RESULTADOS	35
7.1. Solubilidad	35
7.1.1. Pruebas de solubilidad.....	35
7.1.2. Análisis de resultados.....	36
7.2. IR	36
7.2.1. Obtención de espectros IR.....	36
7.2.2. Análisis de resultados.....	37
7.3. Raman	38
7.3.1. Obtención de espectros Raman.....	38
7.3.2. Análisis de resultados.....	39
7.4. SEM	40
7.4.1. Obtención de imágenes SEM.....	40
7.4.2. Análisis de resultados.....	42
7.5. TGA	43
7.5.1. Obtención de curvas.....	43
7.5.2. Análisis de resultados.....	44
7.6. Conductividad	45
7.6.1. Medición de la conductividad.....	45
7.6.2. Análisis de resultados.....	46
8. CONCLUSIONES	47
8.1. Conclusiones generales	47
8.2. Conclusiones particulares	48
9. REFERENCIAS	49

1. RESUMEN

La funcionalización química de nanomateriales de carbono (NMC) implica un reto en la química de este tipo materiales nanoestructurados, puesto que su funcionalización requiere de altos volúmenes de disolventes, tiempos de reacción prolongados y distintos procesos para su aislamiento. Por tal motivo, el objetivo de este trabajo es ensayar la factibilidad de una metodología de un solo paso, libre de disolventes para funcionalizar papel de óxido de grafeno con distintos compuestos aminados. Para tal efecto, se utilizarán tres diaminas, aprovechando su estabilidad térmica y baja temperatura de sublimación, para realizar la funcionalización covalente de papel de óxido de grafeno prístino. La funcionalización covalente propuesta se basa en la activación térmica de los grupos -COOH presentes en la estructura del óxido de grafeno, en lugar de la activación química, esto permite evitar el uso de disolventes tóxicos comúnmente usados en la activación química. El mecanismo específico para la unión covalente proceda vía la formación de amidas, a través de los grupos carboxílicos presentes en los bordes del óxido de grafeno. Además de estos grupos carboxílicos, en los planos basales del óxido de grafeno existen grupos epóxido químicamente reactivos. Estos pueden ser fácilmente modificados mediante reacciones de apertura de epóxidos bajo diferentes condiciones. Los nuevos materiales obtenidos fueron caracterizados por distintas técnicas espectroscópicas y de microscopía, además de la medición de la conductividad.

2. INTRODUCCIÓN

El carbono, elemento químico de número atómico 6, es un elemento esencial para la vida porque forma parte de la mayoría de los compuestos que la sostienen.

Cada átomo de carbono, contiene 6 protones y 6 electrones, poseyendo la configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^2$, en donde los electrones de valencia son los que se encuentran en los orbitales $2s 2p$. Las combinaciones lineales de estos orbitales dan lugar a la formación de los orbitales híbridos tipo sp^n : sp , sp^2 y sp^3 y

es a través de estos orbitales híbridos que el carbono forma enlaces covalentes (figura 1).

Según la teoría de enlace valencia, los enlaces covalentes se forman cuando dos átomos se acercan lo suficiente para que los orbitales de uno y otro se traslapen. Los electrones se emparejan y son atraídos por los núcleos de los átomos, formando así el enlace.

Cuando un orbital s se combina con tres orbitales p se forma un orbital híbrido sp^3 . En un enlace entre dichos orbitales, las nubes electrónicas se traslapan dando lugar a un enlace tipo σ fuerte entre ellos como se muestra en la figura 2a. [1]

Cuando un orbital s se combina con dos orbitales p se forma un orbital híbrido sp^2 , dejando un orbital p sin hibridar. En un enlace entre orbitales híbridos sp^2 dan lugar a enlaces tipos σ , mientras que el orbital p restante forma un enlace tipo π como se aprecia en la figura 2b. A este enlace se le llama doble y se comparten cuatro electrones entre los átomos presentes. [1]

Por último, cuando un orbital s se combina con un orbital p se forma un orbital híbrido sp , dejando dos orbitales p sin hibridar. Un enlace entre orbitales híbridos sp es un enlace tipo σ , **mientras que los dos orbitales p restantes forman dos enlaces tipo π como se aprecia en la figura 2c. A este enlace se le llama triple y se comparten seis electrones entre los átomos presentes.** [1]

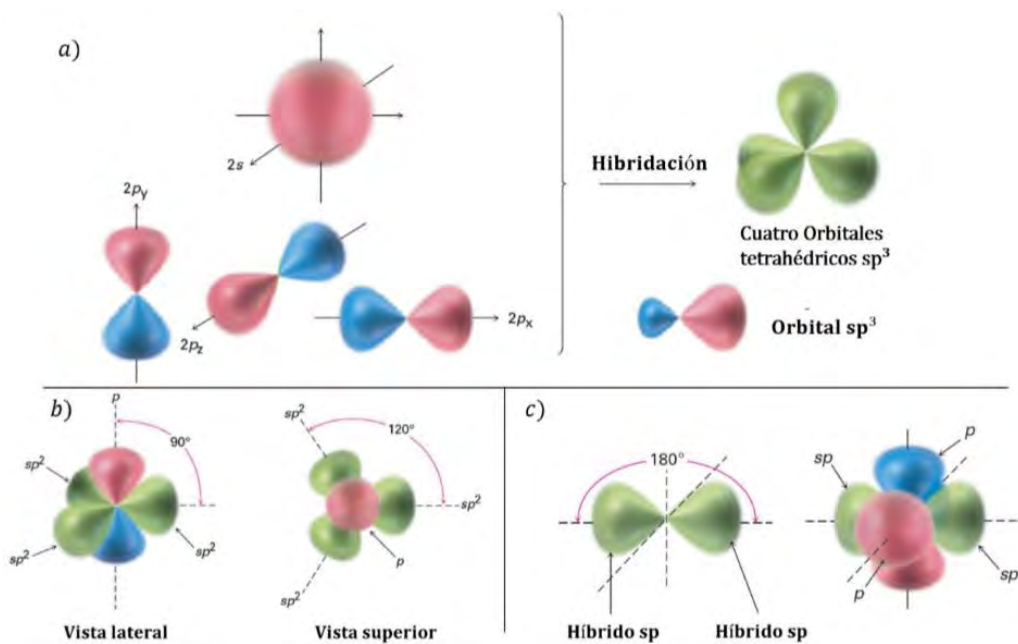


Figura 1. Hibridación de los orbitales 2s y 2p del carbono. a) Hibridación sp^3 . b) Hibridación sp^2 . c) Hibridación sp . Imagen modificada de [1].

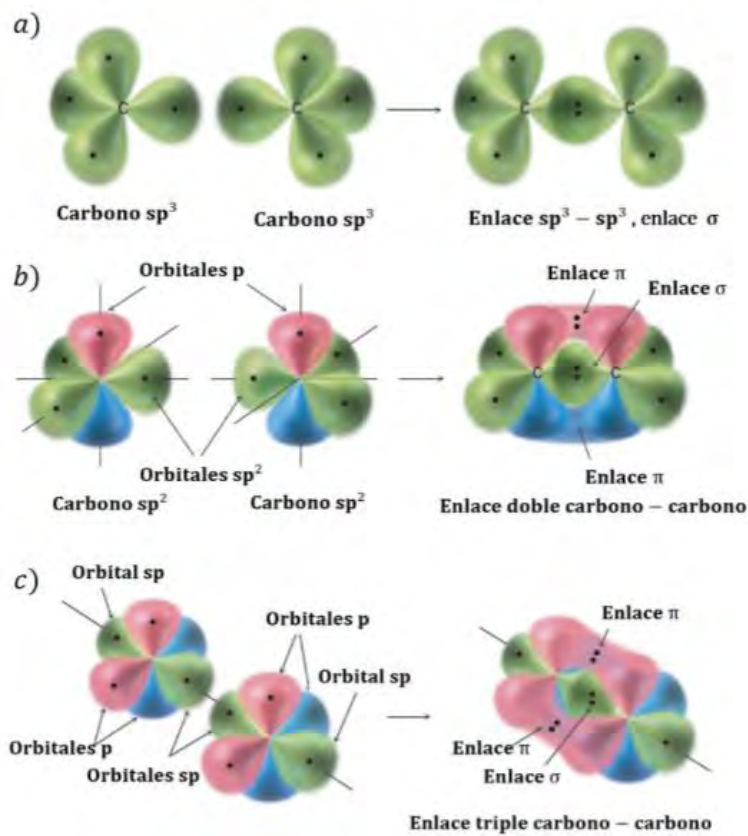


Figura 2. Enlaces entre orbitales híbridos. a) Enlace sp^3-sp^3 . b) Enlace sp^2-sp^2 . c) Enlace $sp-sp$. Imagen modificada de [1].

Este tipo de hibridaciones que puede presentar el carbono es el origen de todas sus formas alotrópicas. Se le conoce como alótropos a los arreglos cristalinos de átomos con estructuras distintas entre sí, la estabilidad de cada una de estas estructuras depende de distintas condiciones como lo son la temperatura y la presión.

En la actualidad, se han descubierto y desarrollado diversos materiales nanoestructurados basados en los diferentes alótropos en los que el carbono puede existir y hay un gran interés en el estudio de sus propiedades, ya sean mecánicas, físicas y químicas que han mostrado estos materiales. El estudio de dichas propiedades se ha visto reflejado en numerosos estudios y en muchas áreas de la ciencia, y existe una amplia gama donde estas propiedades podrían significar aplicaciones tan diversas de van desde membranas con permeabilidad controlada hasta supercapacitores para almacenamiento de energía. Además, el tamaño y la alta estabilidad química que poseen los nanomateriales de carbono, generan gran interés en la búsqueda de aplicaciones biomédicas en terapias dirigidas o la detección oportuna de algunas enfermedades, entre otras.

Una limitante presente en muchos de los nanomateriales de carbono es su tendencia a agregarse, dificultando de esta manera su manejo y procesamiento, haciendo casi imposible su integración en medios orgánicos o acuosos, lo cual es imprescindible para el aprovechamiento de sus propiedades en algunas de las aplicaciones ya mencionadas. Es por esto que el estudio de la química de los nanomateriales de carbono es de vital importancia, tomando ventaja de la funcionalización química, promoviendo su solubilización/dispersión y la posibilidad de generar nuevos materiales híbridos para mejorar o modular las características de los nanomateriales de carbono o proveerlos de nuevas.

La funcionalización química de los nanomateriales de carbono puede llevarse a cabo covalentemente, y se realiza directamente en la estructura de materiales como el óxido de grafeno o a través de la derivatización química de los grupos presentes en los bordes del óxido de grafeno.

Sin embargo, los procesos de funcionalización química involucran el uso de altos volúmenes de disolvente, largos tiempos de reacción y procesos de purificación. Debido a esto, se busca implementar metodologías de síntesis alternativas que no produzcan tantos desechos y así, disminuir su impacto ecológico. Siguiendo esta línea, en este trabajo se realizó la funcionalización en fase gas con aminas, por medio de la activación térmica de los grupos carboxilo y epóxido del óxido de grafeno, una técnica libre de disolventes.

2.1. Nanomateriales de carbono

En la actualidad, el estudio del carbono es de gran interés debido a la diversidad de sus formas alotrópicas. El término alótropo fue acuñado por primera vez a mediados del siglo XIX por Berzelius y se sabía que el grafito y el diamante eran materiales compuestos por carbono. [2] [3] Después del desarrollo de teorías de enlace de Pauling, el apogeo de la mecánica cuántica y el descubrimiento de la difracción de rayos X en la primera mitad del siglo XX, se logró explicar su estructura poliatómica, y se convirtieron en los primeros alótropos de carbono en identificarse (véanse las figuras 3a y 3b). [4] [5]



Figura 3: a) Celda unitaria para la estructura del diamante, nótese la geometría tetraédrica característica de la hibridación sp^3 . b) La estructura del grafito consiste en capas de carbono tipo panal de abeja generadas por la hibridación sp^2 . Las capas interactúan mediante fuerza de Van der Waals (representadas por las líneas punteadas) y se intercalan acorde a la condición de energía. [6]

La amplia capacidad del carbono para formar una gran variedad de compuestos dio paso a la idea de que existían diversas formas alotrópicas, además del grafito y el diamante. Sin embargo, no fue hasta la década de los ochenta cuando la comunidad científica materializó esa idea. Posteriormente, se incrementó el número de investigaciones realizadas debido a este descubrimiento y es referido por muchos autores como la era de los nanomateriales de carbono refiriéndose al tamaño característico de su estructura, o bien, la escala en la cual pueden entenderse sus propiedades eléctricas, mecánicas y termodinámicas. [7]

Actualmente, los nanomateriales de carbono (NMC) son de gran importancia para la nanociencia y nanotecnología moderna, sean fulerenos, nanotubos de carbono (CNTs del inglés *Carbon Nanotubes*), nanodiamantes (NDs), grafeno y óxido de grafeno (GO del inglés *Graphene Oxide*). La electrónica, generación y almacenamiento de energía, catálisis y biomedicina, entre otros, son ejemplos de las áreas donde existe un gran potencial de aplicaciones. [8-10].

La mayoría de los NMC son muy poco solubles en disolventes orgánicos y, en especial, en medios acuosos. Esto se cumple para fulerenos, grafeno y todos los tipos de CNTs, sean de pared simple, pared doble y pared múltiple (SWNTs, DWNTS y MWNTs del inglés *single-walled nanotubes*, *double-walled nanotubes* y *multi-walled nanotubes*, respectivamente). Este hecho hace difícil la integración de estos materiales a medios biológicos de base acuosa, lo cual es indispensable para aplicaciones biomédicas.

Fulerenos

Los fulerenos consisten en estructuras de carbono tridimensionales, huecas y que pueden ser o no cerradas, compuestos de hojas de anillos hexagonales de carbonos con hibridación sp^2 enlazadas, además de anillos pentagonales y a veces heptagonales. Se sintetizó por primera vez por Harold Kroto, Richard Smalley y otros, en 1985 mientras se estudiaba la formación de cúmulos de carbono mediante técnicas de ablación láser sobre un blanco de grafito y fue lo que les valió ganar el Premio Nobel de Química en 1996. [11] [12] En la figura 4 se muestran distintos

tipos de fulerenos, entre los que se destacan los nanotubos de carbono y el buckminsterfulereno:

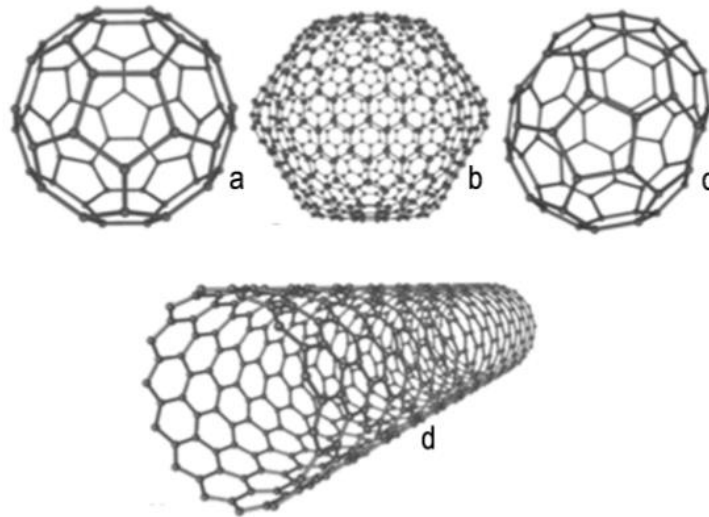


Figura 4: a) Molécula de fulereno C_{60} . b) Molécula de fulereno C_{540} . c) Molécula de fulereno C_{70} . d) Estructura de un nanotubo de carbono de pared simple en configuración tipo zigzag.

Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono consisten en “fulerenos tubulares” formados a partir de hojas de grafeno dobladas en forma cilíndrica. Existen varios tipos de nanotubos como los nanotubos de pared simple y de pared múltiple. La diferencia radica en el número y la forma de las capas laminadas de grafeno del nanotubo. Existen dos formas para los MWNTs, la primera son hojas de grafeno dispuestas en círculos concéntricos y la segunda son hojas de grafeno enrolladas sobre sí mismas (figuras 5a y 5b respectivamente). [11]

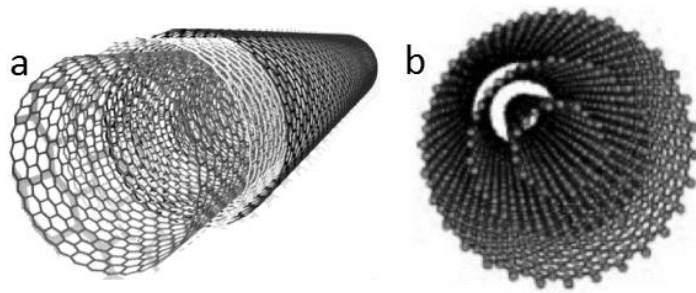


Figura 5: a) Estructura de un MWNTs dispuesta en círculos concéntricos. b) Estructura de un MWNTs con láminas de grafeno enrolladas sobre sí misma.

Nanodiamantes

Los nanodiamantes son diferentes a los demás NMC, como los fullerenos donde los átomos de carbono tienen una hibridación sp^2 dominante, ya que la principal hibridación de los átomos de carbono es sp^3 por lo que poseen diferentes propiedades electrónicas y mecánicas, entre otras. [13].

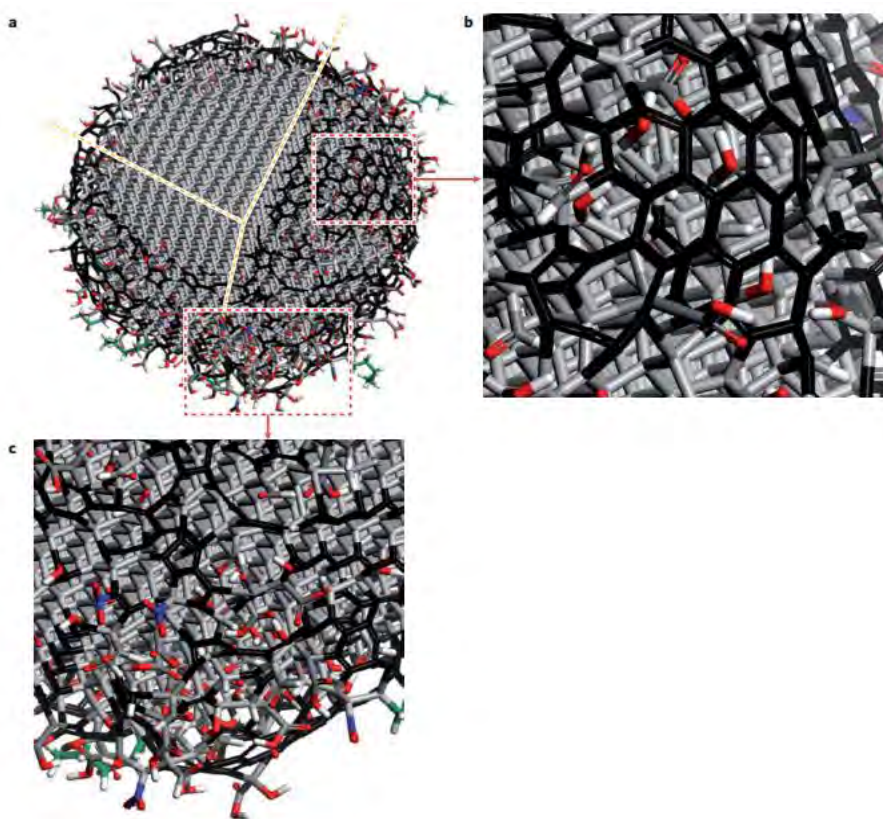


Figura 6. Modelo de una partícula de nanodiamante después de la purificación.

2.2. Grafeno y óxido de grafeno

El grafeno es una hoja plana de un átomo de espesor de carbonos con hibridación sp^2 enlazados, que forman anillos hexagonales (figura 7). Es la forma principal de algunos alótropos de carbono, incluyendo el grafito, CNTs y fullerenos. [14] [15] El grafeno fue teóricamente establecido en 1940. [16] Boehm y compañía separaron una lámina delgada de carbón por calentamiento y reducción de óxido de grafito en 1962, [17] pero no fue hasta 2004 que Andre Geim y Konstantin Novoselov, de la Universidad de Manchester identificaron exitosamente monocapas de grafeno. [18] Geim y Novoselov lo obtuvieron a partir de la exfoliación mecánica de grafito empleando cinta adhesiva. [19] [20]

El comportamiento de este material es muy diferente y depende del material que haya a su alrededor. Cuando hojas de grafeno son colocadas sobre soportes de distintos materiales, las propiedades, tales como la conductividad eléctrica y la interacción con otros materiales, cambian dependiendo del material subyacente. [21]

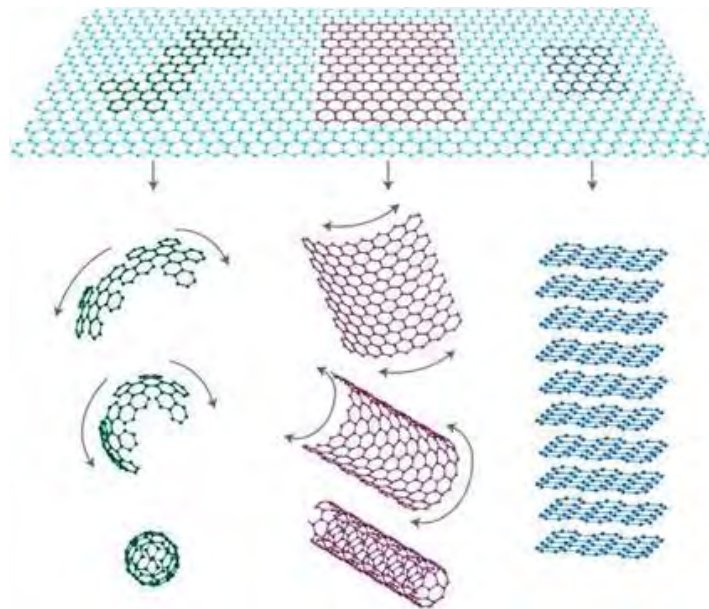


Figura 7: Estructuras básicas del grafeno.

El grafeno presenta una conductividad eléctrica excelente, flexibilidad mecánica, transparencia óptica, conductividad térmica, y un bajo coeficiente de expansión térmico. [18, 22-26]

El grafeno y otros materiales relacionados poseen una monocapa de gran área superficial y pueden ser químicamente modificadas (covalente y no covalentemente) de manera que se obtengan nuevas funcionalidades. [27] [28] Uno de los materiales importantes en el desarrollo del grafeno y sus derivados es el óxido de grafeno (GO). [22] Así como el grafeno, el óxido de grafeno también es un NMC y, aislado en su forma cristalina es también un material monocapa. No obstante, ambos materiales son muy diferentes. Mientras que el grafeno está compuesto únicamente de átomos de carbono con hibridación sp^2 , el óxido de grafeno tiene una estructura interrumpida por una serie de grupos funcionales oxigenados, obteniendo carbonos con hibridación tipo sp^3 . La presencia de estos grupos funcionales oxigenados afecta de forma directa las propiedades del material, particularmente cuando se compara con el grafeno. Por ejemplo, el grafeno posee una alta conductividad, y el GO es material no conductor.

El GO y sus derivados funcionalizados son investigados para aplicaciones en optoelectrónica, biodispositivos, administración de fármacos, entre otros. [22] Según estudios recientes, [29] [30] cada capa de GO es considerada una red multifuncional, debido a los grupos oxigenados presentes, además de la cadena principal de carbono.

La estructura del GO ha sido debatida desde su descubrimiento (véase en la figura 8 de algunos modelos que se han propuesto). [22] Aunque el modelo de Lerf-Klinowski es el más usado. Existen varias rutas para la preparación del GO, entre los que se encuentran los métodos de Staudenmaier, [31] Brodie, [32] Hofmann, [33] Hummers, [34] y Tour, [35] (descritos en la tabla 1). Por otra parte, se ha demostrado que la estructura del GO varía dependiendo de las condiciones de oxidación [36] y del material de grafito de partida. [37] Consecuentemente, el GO puede considerarse como una familia de materiales por sí misma, y no de una sola

composición, por lo tanto, debe ser correctamente caracterizado (por ejemplo, por conductividad, tamaño de partícula, diferentes técnicas espectroscópicas, etc.). [38]

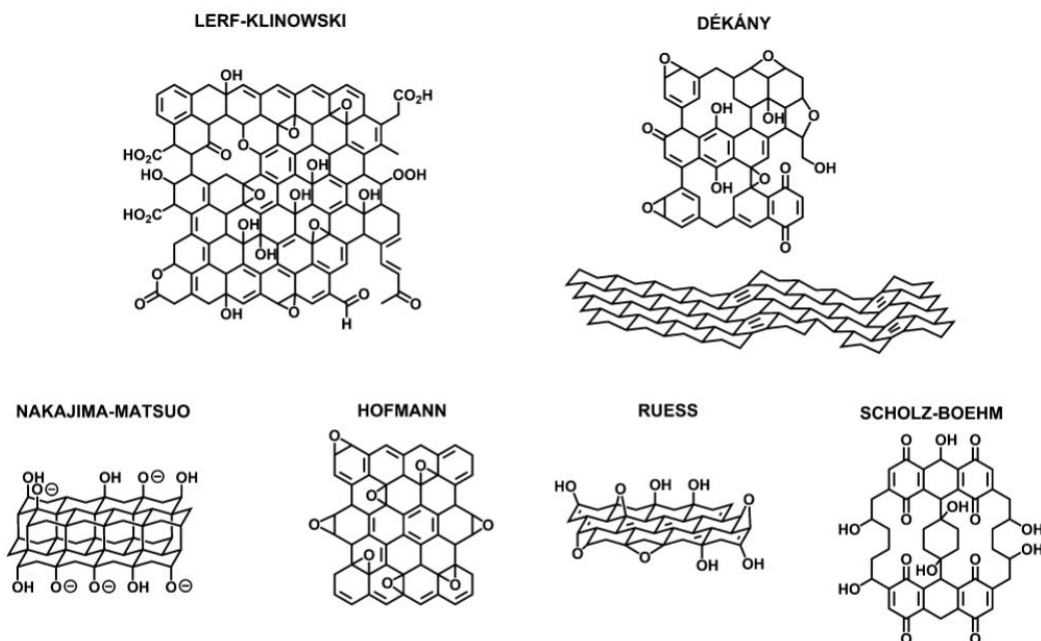


Figura 8: Algunos modelos de la estructura del GO propuestos, incluyendo ejemplos modernos (los más usados: Lerf-Klinowski y Dékány) así como los más recientes (Nakajima-Matsuo, Hofmann, Ruess, y Scholz-Boehm). [22] [30]

Tabla 1. Algunos métodos para preparar GO. 1) Staudenmaier. 2) Brodie. 3) Hofmann. 4) Hummers. 5) Tour. [39]

Método	Oxidante	Medio de reacción	Relación carbono oxígeno ^a	Relación espectral I_D/I_G Raman ^a	Resistencia de transferencia de carga (R_{ct}) ^a (kΩ)	Notas
1	KClO ₃	HNO ₃ fumante	1.17	0.89	1.74	-
2	KClO ₃	HNO ₃ +H ₂ SO ₄	-	-	-	KClO ₃ añadido poco a poco
3	KClO ₃	HNO ₃ no fumante	1.15	0.87	1.68	-
4	KMnO ₄ +NaNO ₃	H ₂ SO ₄ conc.	0.84	0.87	1.98	Modificaciones pueden eliminar la necesidad de NaNO ₃
5	KMnO ₄	H ₂ SO ₄ +H ₃ PO ₄	0.74	0.85	2.15	-

^aReproducido de una comparación ya reportada de los diversos métodos de preparación. [40]

La estequiometría de los grupos oxigenados presentes en el GO varía, como se muestra en la tabla 1. Debido a esto, la identificación y caracterización de estos grupos funcionales es notablemente difícil. El modelo estructural del GO más aceptado es el de Lerf-Klinowski (véase la figura 8) [29], que está definida por dos regiones distintas: una que está ligeramente funcionalizada, y predominantemente está formada de átomos de carbono híbridos sp^2 y la segunda que está altamente oxigenada y está formada en su mayoría por átomos de carbono con hibridación sp^3 . En este modelo, hay grupos hidroxilo y epóxido en los planos basales, en las regiones ligeramente oxidadas, y grupos tipo ácidos carboxílicos o carboxilatos (dependiendo del pH), presentes en los bordes de las hojas.

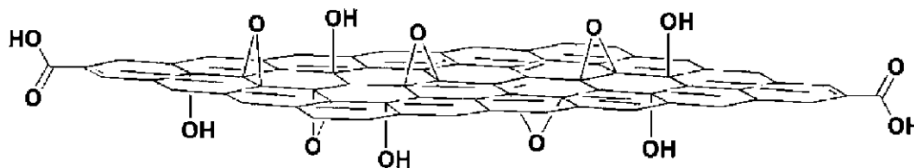


Figura 9. Estructura del GO. Se puede observar la presencia de los ácidos carboxílicos en los bordes y los grupos hidroxilo y epóxido en los planos basales.

2.3. Papel de óxido de grafeno

Se buscó un método para el montaje de láminas de óxido de grafeno en estructuras macroscópicas bien ordenadas y se encontró que, de forma similar a los nanotubos de carbono [40], las láminas de óxido de grafeno podían ser montadas en un material similar al papel bajo un flujo direccional, formando así el llamado papel de óxido de grafeno.

El papel de óxido de grafeno es un material laminar a base de carbono libre formado por un conjunto de láminas individuales de óxido de grafeno de flujo dirigido. Este material supera a muchos otros materiales similares al papel en rigidez y fuerza. La combinación de su flexibilidad y rigidez macroscópica es el resultado de un arreglo único de tejas entrelazadas (*interlocking-tile*) de las láminas de óxido de grafeno a nanoescala. El papel GO se puede doblar, arrugar y, hasta cierto punto,

ser estirado. Pero a pesar de ser del mismo grosor que el papel ordinario es muy rígido y extremadamente fuerte. [41]

El papel GO se obtiene mediante la filtración al vacío de dispersiones coloidales de láminas de GO y su posterior secado. Cuando el GO se mezcla en agua, los átomos de oxígeno repelen moléculas de agua, obligando a las capas individuales de GO a dispersarse o "exfoliarse". Después se filtra esta mezcla exfoliada a través de una membrana, que recoge las capas en tal disposición que se produce el papel GO. Con este tipo de procedimiento se han obtenido papeles que tienen espesores que van desde 1 a 30 mm. El producto es un material uniforme y de color marrón oscuro bajo luz blanca transmitida y casi negro en la reflexión cuando tiene un grosor mayor que 5 mm.

El grafito normal tiene una estructura delicada, necesitando de solamente una pequeña fuerza lateral para romper sus capas apiladas. Por el contrario, las capas de papel de óxido de grafeno se entrelazan entre sí, lo que permite que la carga se distribuya a través de la estructura, por lo que es más fuerte que la hoja de grafito y el "buckypaper", que está hecho de nanotubos de carbono.

La estructura entretrejida del papel GO también permite que las capas individuales se desplacen uno sobre el otro, de modo que las capas colectivas se vuelven flexibles. Pero lo más importante es que el papel se puede modificar químicamente mediante la alteración de la cantidad de oxígeno en las capas. La reducción del contenido de oxígeno, por ejemplo, lo llevaría de ser un aislante eléctrico a un buen conductor. Por otra parte, el papel podría ser tratado con polímeros, cerámicas o metales, para hacer materiales compuestos que superen a sus homólogos puros.

Esta amplia gama de propiedades podría significar aplicaciones tan diversas de van desde membranas con permeabilidad controlada hasta supercapacitores para almacenamiento de energía.

2.4. Reactividad química. Funcionalización.

2.4.1. Funcionalización covalente

Está bien establecido que la superficie funcionalizada del GO proporciona oportunidades únicas para la modificación química a través de transformaciones orgánicas clásicas para modificar las propiedades químicas y físicas del material.

El término de modificación química implica cambios intencionales de la naturaleza química local en materiales con el fin de ajustar sus propiedades químicas, físicas y mecánicas, entre otras. Esto se puede hacer uniendo nuevos grupos químicos a los planos basales y/o los bordes de las hojas del GO [42]. Esto puede lograrse de diferentes maneras, y como resultado, hay un gran número de técnicas covalentes y no covalentes diseñados hasta la fecha. Existen tres términos que se usan comúnmente, la "modificación química", la "funcionalización" y la "derivatización". La diferencia entre los tres términos es a veces bastante vaga y sutil. En algunos casos, "modificación química" se puede realizar mediante la exploración de **interacciones débiles no covalentes (van der Waals y apilamiento π - π)** con moléculas relativamente no reactivas. El término "funcionalización" también se utiliza en el contexto anterior, aunque con mayor frecuencia implica la unión covalente de los grupos funcionales reactivos a la nanoestructura. El término "derivatización" se puede encontrar a menudo como sinónimo de "funcionalización"; al mismo tiempo, su significado es más estrecho a una conversión química adicional de los grupos funcionales ya introducidos en la nanopartícula. [43]

A pesar del hecho de que la modificación no covalente puede ser muy útil e incluso óptima para algunas aplicaciones, este trabajo se enfoca a la funcionalización covalente.

La funcionalización covalente consiste en la adición de grupos funcionales sobre la superficie de un material a partir de métodos de síntesis químicos, es decir, aquellos que den lugar a la formación de enlaces y no sólo a interacciones residuales como Van der Waals. Algunos de estos tratamientos requieren reactivos de activación como el cloruro de tionilo (SOCl_2) o carbodiimidias para producir grupos reactivos,

que pueden ser convertidos en amidas por reacción con aminas de estructura variable y peso molecular [44, 40, 45-49]. Sin embargo, en este tipo de procesos se necesita el uso de grandes cantidades de disolventes orgánicos. Además, muchos de estos reactivos tienen propiedades corrosivas y tóxicas, haciendo que este tipo de técnicas tengan un fuerte impacto ambiental perjudicial para el ecosistema. Esto ha provocado que la tendencia mundial de buscar procesos ecológicamente amigables y tecnologías más "verdes" impacte dentro de la química de los NMC. [43]

Funcionalización de los grupos ácido carboxílicos del GO. Se ha desarrollado una gran variedad de reacciones con pequeñas moléculas orgánicas que se pueden aplicar al óxido de grafeno. Estas reacciones requieren de la activación del grupo ácido utilizando SOCl_2 , [50] 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)-carbodiimida (EDC), [51] $\text{N,N}'$ -diciclohexilcarbodiimida (DCC), [52] o HATU. [53]

La adición de especies nucleofílicas, como aminas o hidroxilos, producen grupos funcionales covalentemente enlazados a las hojas del óxido de grafeno formando amidas o ésteres.

La introducción de aminas sustituidas es uno de los métodos más comunes de funcionalización covalente. Un ejemplo de la utilidad de estos materiales funcionalizados es la adición de aminas alifáticas de cadena larga para incrementar la dispersabilidad del óxido de grafeno en disolventes orgánicos. Del mismo modo, porfirinas funcionalizadas y fulereno funcionalizado se han enlazado a las hojas del óxido de grafeno.

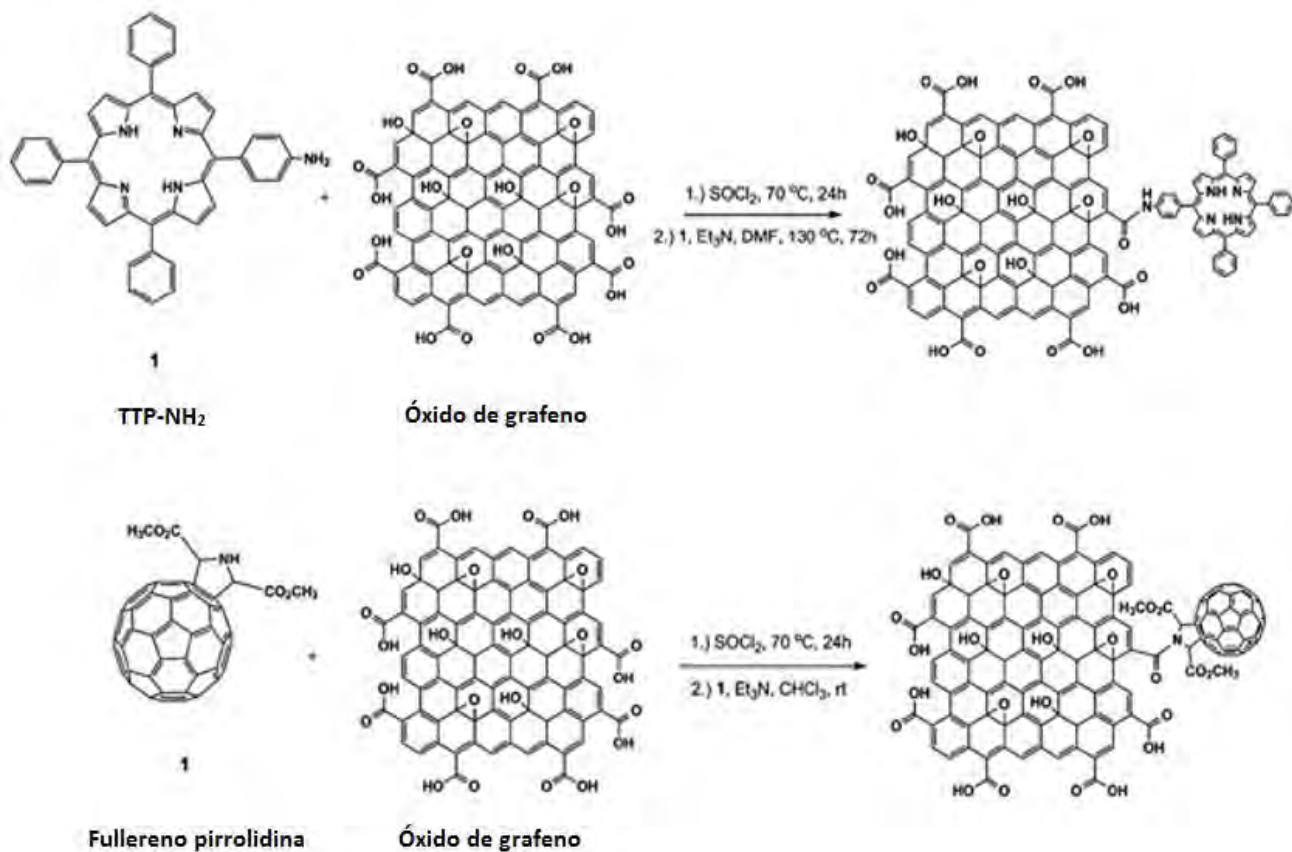


Figura 10. Funcionalización covalente de los grupos ácido carboxílico del óxido de grafeno con porfirinas y fulerenos. [22]

Funcionalización de los grupos epóxido del GO. Como se ha mencionado anteriormente, el óxido de grafeno contiene grupos epóxido químicamente reactivos en sus planos basales. Estos grupos pueden ser fácilmente modificados mediante reacciones de apertura de epóxidos bajo diferentes condiciones. Un mecanismo probable para esta reacción involucra un ataque nucleofílico al carbono α por la amina. [22] Múltiples reacciones pueden ocurrir simultáneamente: los grupos amina también pueden reaccionar con los ácidos carboxílicos del óxido de grafeno mediante la amidación.

Las reacciones con el grupo epóxido del óxido de grafeno han sido utilizadas para estabilizar dispersiones en estado sólido de materiales CMGs (del inglés *Chemically Modified Graphene*). Se han reportado trabajos donde se enlaza covalentemente el 3-aminopropiltriétoxissilano (APTS) al óxido de grafeno, como se muestra en la

figura 11. [54] El mecanismo propuesto es una inserción mediante una reacción de desplazamiento SN_2 entre el epóxido del óxido de grafeno y los grupos amina del APTS. Otro ejemplo de la reactividad de los epóxidos es para realizar reacciones de *cross-linking*. La polialilamina, se ha usado para reacciones de *cross-linking* a través de los grupos epóxido de dos o más hojas de óxido de grafeno. Se ha reportado que el *cross-linking* puede mejorar las propiedades mecánicas en materiales como el papel de óxido de grafeno, generado por la simple filtración de suspensiones de hojas de CMG con *cross-linking*. [55]

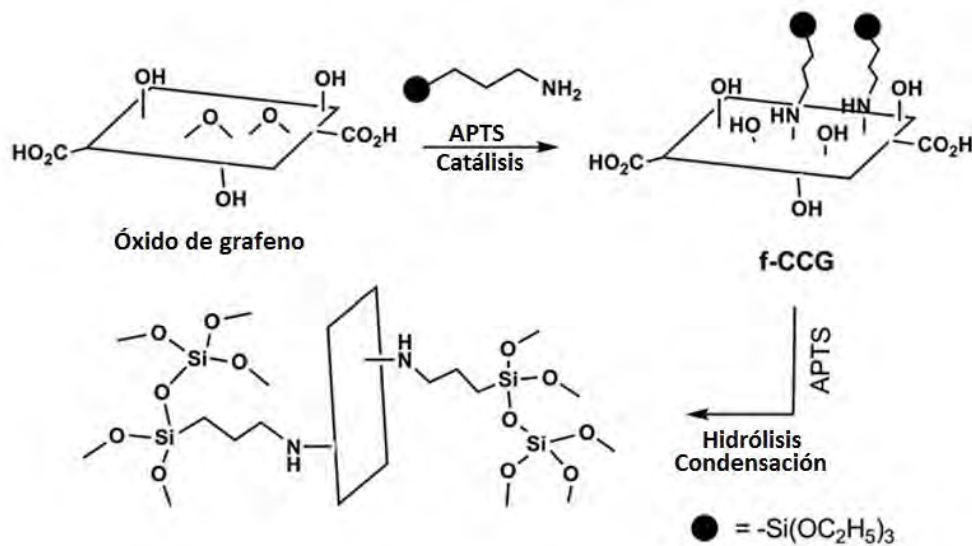


Figura 11. Funcionalización covalente de los grupos epóxido del óxido de grafeno por grupos silano.

2.4.2. Funcionalización en fase gas

Para evitar el uso de las grandes cantidades de disolvente implicadas en los procesos de funcionalización de los NMC se han desarrollado métodos de síntesis ecológicamente amigables como reacciones iniciadas por temperatura, plasma, etc. Basiuk y otros desarrollaron métodos de funcionalización de NMC libre de disolventes utilizando las reacciones de amidación y adiciones nucleofílicas térmicamente activadas con compuestos que son estables y volátiles entre 150 °C y 200 °C a presión reducida (principalmente aminas y tioles). [43]

Entre estos métodos destaca la funcionalización en fase de gas. En ella, los grupos oxigenados presentes en algunos NMC (principalmente los grupos carboxilo) son empleados como puntos de reacción con un compuesto volátil. Los grupos carboxilo son activados térmicamente y la temperatura a la que se lleva a cabo la reacción es suficiente para garantizar la interacción covalente entre los reactivos. Además, la temperatura es responsable de eliminar el exceso de compuesto volátil aplicando un vacío dinámico al terminar la reacción. Con el uso de este procedimiento, no es necesario someter a un procedimiento de purificación a los NMC funcionalizados y todo el proceso es 100% libre de disolventes. [43]

En este trabajo, el proceso de funcionalización en fase de gas ha sido adaptado a la funcionalización del papel GO con tres tipos de aminas: 1,5-diaminonaftaleno (DAN), 1,8-diaminooctano (DAO) y 1,12-diaminododecano (DAD).

2.4.3. Funcionalización de papel GO con DAN, DAO y DAD.

La propiedad de sublimación de distintos tipos de aminas a presión reducida hace que este tipo de compuestos sean candidatos ideales para la funcionalización en fase de gas. [43] Además, la presencia de aminas es muy importante en la biología, reacciones de aminoácidos y proteínas conforman algunos de los principales neurotransmisores en los seres vivos. [56] Esto hace que la funcionalización del papel GO con aminas sea interesante de estudiar desde un contexto de biocompatibilidad, y no solo el implicar la modificación superficial del material.

La funcionalización con moléculas bifuncionales, como las diaminas, puede modificar los NMC pudiendo facilitar el desarrollo de aplicaciones biomédicas o electrónicas. Se ha reportado que al funcionalizar nanotubos de carbono con aminas bifuncionales se da lugar a la formación *cross-linking* entre ellos formando redes complejas a nanoescala [57], incrementando su estabilidad y afectando de forma directa sus propiedades en comparación con el material prístino.

En este trabajo la funcionalización del papel GO se llevó a cabo con tres tipos de diaminas, dos alifáticas y una aromática, estas son:

- a. 1,5-Diaminonaftaleno (DAN). - Molécula aromática perteneciente a la familia de los naftalenos que se caracteriza por la presencia de dos anillos bencénicos unidos como en la figura 12. Muy poco soluble en agua, con punto de fusión entre 185 °C y 187 °C y punto de ebullición de 417 °C (ambos medidos a 760 mmHg). [58]

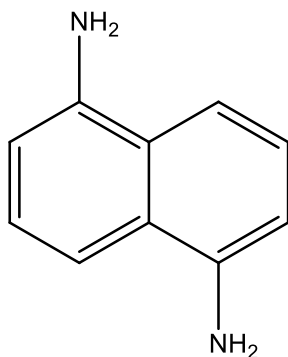


Figura 12. Molécula de 1,5-diaminonaftaleno.

- b. 1,8-diaminooctano (DAO). - Molécula alifática de cadena larga (8 átomos de carbono) perteneciente a la familia de las alquilaminas (véase en la figura 13). Muy poco soluble en agua, con punto de fusión entre 50 °C y 52 °C y punto de ebullición entre 225 °C y 226 °C (ambos medidos a 760 mmHg). [59]



Figura 13. Molécula de 1,8-diaminooctano.

- c. 1,12-diaminododecano (DAD). - Molécula alifática de cadena larga (12 carbonos) perteneciente a la familia de las aqluilaminas (véase en la figura 14). Muy poco soluble en agua, con punto de fusión entre 67 °C y 69 °C y punto de ebullición entre 274 °C y 275 °C (ambos medidos a 760 mmHg). [60]

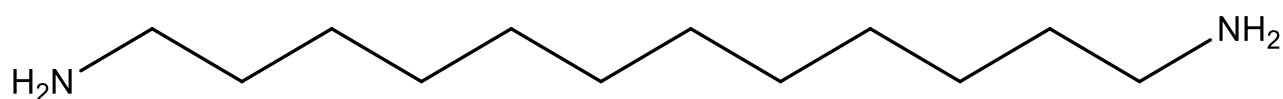


Figura 14. Molécula de 1,12-diaminododecano.

Puede observarse que el punto de ebullición de las tres aminas está por encima de los 200 °C. Sin embargo, este se puede disminuir al reducirse la presión, incluso por debajo de los 200 °C.

A continuación, se explica de manera general los pasos para llevar a cabo la funcionalización del papel GO en fase gas con estas diaminas:

A). Desgasificación de inicio. - En esta etapa la muestra del papel GO es colocada en un reactor a temperatura controlada al que se aplica vacío dinámico con la finalidad de eliminar la humedad del material y la posible acumulación de contaminantes del ambiente sobre su superficie. Con este procedimiento preliminar se despejan los puntos de reacción sobre el papel GO para favorecer la eficiencia de la funcionalización. Los parámetros relevantes en este proceso son: **tiempo de desgasificación, presión y temperatura.**

B). Etapa de reacción. - En este paso se lleva a cabo la funcionalización covalente. La amina empleada se añade al reactor y la temperatura se eleva hasta un valor adecuado para que esta sublime y reaccione con los grupos presentes en el GO. Generalmente se aplica vacío estático, no obstante, cuando se emplean compuestos muy poco volátiles la aplicación de vacío intermitente es necesaria

para forzar el proceso sublimación, recircular los vapores de amina sobre la superficie del papel GO y posteriormente, eliminar el exceso de los mismos en torno a los puntos de reacción. Consideramos que en los tres casos (DAN, DAO y DAD) la reacción con el papel GO se lleva a cabo por un proceso de amidación y aminación, donde los grupos amino ($-\text{NH}_2$) reaccionan térmicamente con los grupos carboxilo ($-\text{COOH}$), y epóxido, de acuerdo al siguiente mecanismo:

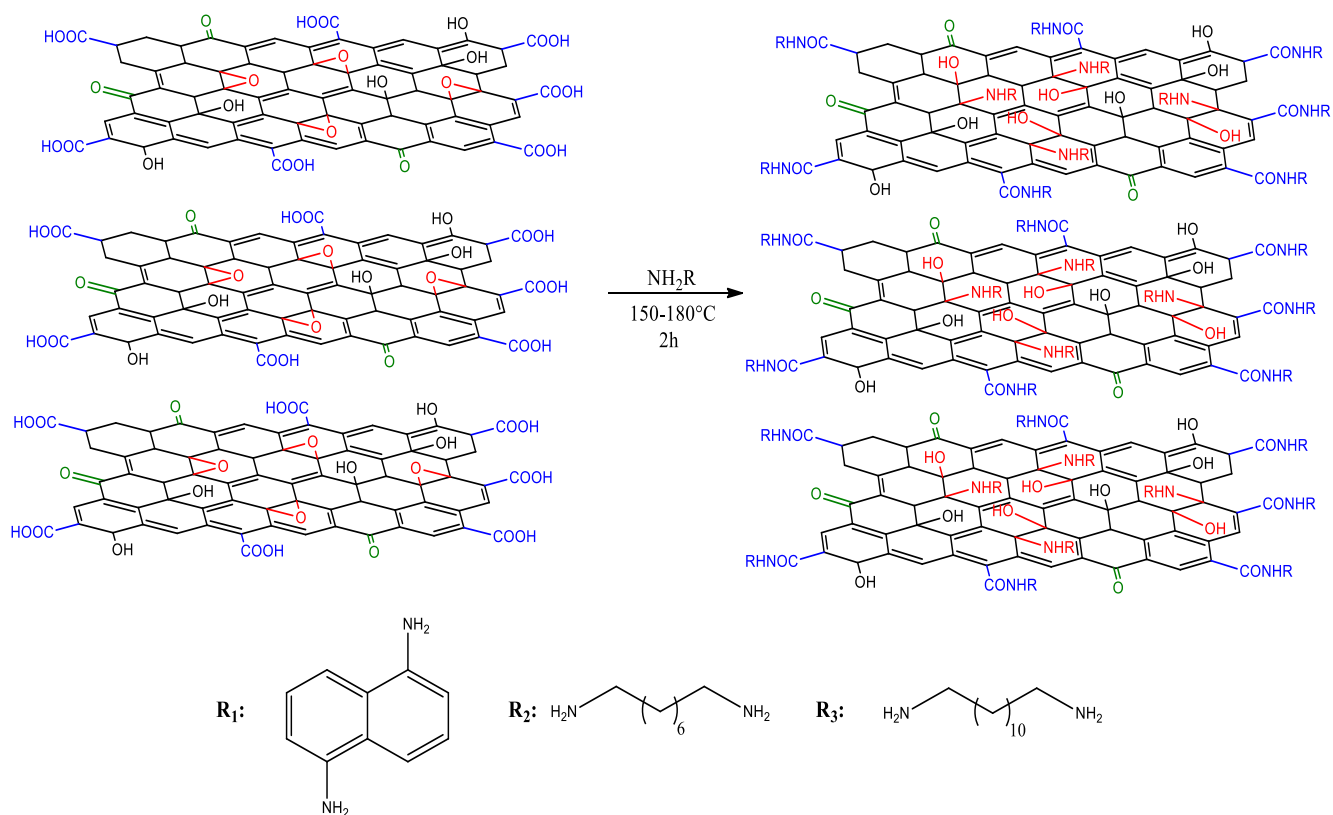


Figura 15. Reacción con los grupos carboxilo y epóxido del óxido de grafeno.

Las principales variables en esta etapa son: cantidad de amina, temperatura de reacción, tiempo de reacción y presión e intervalo de aplicación de vacío estático.

C) Desgasificación de término. - Consiste en una segunda etapa de aplicación de vacío dinámico a temperatura controlada con la finalidad de retirar el excedente de amina que circunda al papel GO en el reactor. Las variables involucradas son: tiempo de desgasificación, presión y temperatura.

Una vez funcionalizado el papel GO puede caracterizarse por diversas técnicas para estudiar sus propiedades y las consecuencias de la funcionalización respecto al material prístino.

3. ANTECEDENTES

La obtención de papel de óxido de grafeno ha sido objeto de estudio recientemente para el grupo del laboratorio de bionanotecnología del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET). La obtención de este material se realiza mediante la técnica desarrollada por Chen H. y otros [37] mediante la filtración de una disolución acuosa de óxido de grafeno. Este es un método bastante sencillo para obtener el papel de óxido de grafeno prístino. El método de Chen H. es muy eficiente energéticamente hablando, por lo que se optó por emplear el procedimiento para la obtención de dicho material.

Mediante las técnicas desarrolladas en el laboratorio de bionanotecnología del CCADET y que son descritas en la tesis de licenciatura del físico Edgar Abarca Morales [61] se consiguió funcionalizar un material similar al papel GO, el buckypaper, que está compuesto de nanotubos de carbono. Los resultados de esa investigación se pueden encontrar en la tesis [61] y el artículo [62].

El proceso de modificación química usado nació a partir de la búsqueda de métodos ecológicamente amigables. El grupo de investigación del laboratorio de bionanotecnología del CCADET desarrolló un método de funcionalización covalente por medio de aminas libre de disolventes para fullerenos, nanodiamante y nanotubos de carbono. El método se basa en reacciones térmicamente activadas con compuestos volátiles a 150-200 °C a presión reducida.

Anteriormente se ha reportado que la funcionalización covalente de los NMC con aminas bifuncionales puede afectar las propiedades de los materiales debido a la formación de *cross-linking* entre moléculas, hojas o partículas vecinas del mismo material, actuando así las aminas como intermediarias para la asociación dentro de las estructuras de los NMC.

4. DEFINICIÓN DEL PROBLEMA

Las características y propiedades de los alótropos de carbono en materiales nanoestructurados ha dado pie a la creación de una gran cantidad de nuevos materiales. La baja dispersabilidad de los nanomateriales de carbono (NMC) en medios orgánicos o acuosos limita algunas aplicaciones de ellos. A causa de esto, surgió la funcionalización química como una nueva forma de poder encarar este tipo de problemas y dando la posibilidad de crear una amplia gama de nuevos materiales funcionalizados con diferentes propiedades a las iniciales o pudiendo mantener las características originales, en función del tipo de funcionalización y la molécula con la que se realice. Sin embargo, la mayoría de las técnicas de funcionalización que se han desarrollado utilizan reactivos de alta toxicidad, que se involucran en reacciones de varios pasos y que requieren un tratamiento, como lavados etc. produciendo grandes cantidades de residuos, lo que tiene un gran impacto ecológico. Es debido a esto que se buscan nuevas metodologías para la funcionalización de estos materiales, de forma que el impacto al ambiente se reduzca. Siguiendo este camino, en este trabajo se buscó realizar la funcionalización en fase gas de papel de óxido de grafeno aprovechando la activación térmica de los grupos reactivos en el papel GO, pero para lograr esto, se usaron compuestos con ciertas características que permitieran emplear tal técnica.

Un grupo de moléculas con las características necesarias son las aminas, ya que pueden unirse a los grupos carboxilo en los bordes del óxido de grafeno, formándose un enlace covalente para dar paso a la formación de una amida. Simultáneamente a esta reacción, las moléculas amina también pueden reaccionar con los grupos epóxido de los planos basales del óxido de grafeno.

El interés en el estudio de la funcionalización con 1,5-DAN, 1,8-DAO y 1,12-DAD se debe a la posible formación de *cross-linking* que se puede dar tras funcionalizar el óxido de grafeno, pues estas moléculas tienen terminación del grupo amina en ambos de sus extremos (bifuncionales). De esta forma, se pueden modificar algunas propiedades de los materiales, con su estabilidad y conductividad eléctrica.

5. OBJETIVOS E HIPÓTESIS

5.1. Objetivo general

Síntesis y caracterización de papel de óxido de grafeno prístino y funcionalizado en fase gas con las aminas bifuncionales: 1,5-diaminonaftaleno, 1,8-diaminooctano y 1,12-diaminododecano.

5.2. Objetivos particulares

- Sintetizar papel GO prístino.
- Realizar la funcionalización covalente en fase de gas del papel GO, con moléculas diaminas de diferente naturaleza, aprovechando los grupos carboxilo y epóxido presentes en el papel GO prístino.
- Caracterizar el papel funcionalizado haciendo pruebas de solubilidad, espectroscopía infrarroja (IR), espectroscopía RAMAN, microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis termogravimétrico (TGA) y mediciones de conductividad.

5.3. Hipótesis

Es posible realizar la funcionalización química del papel de óxido de grafeno con moléculas diamina mediante una metodología libre de disolventes.

6. SECCIÓN EXPERIMENTAL

6.1. Síntesis de papel de óxido de grafeno

Se preparó una dispersión acuosa de óxido de grafeno adicionando 40 mg de óxido de grafeno y 6 mL de agua en un vial. Después se introdujo la dispersión en un baño ultrasónico durante 5 minutos. Luego de transcurridos los 5 minutos, se agitó un poco la dispersión.

Cuando la dispersión estuvo lista, se tomaron 5.5 mL de la dispersión de GO preparada y se transfirió a un sistema de filtrado conectado a una bomba de vacío utilizando un filtro de membrana (acetato de celulosa) para obtener un papel de forma circular con un área de 9.6 cm².

La bomba de vacío se encendió y se esperó a que el papel se terminará de formar y de secar casi por completo. Cuando el papel formado está casi totalmente seco se retiró el filtro con el papel formado y se guardó en un desecador a vacío durante un día. Después de esto, cuando el papel estuvo seco, se despegó el papel GO del filtro de celulosa. En la figura 17 se muestra un ejemplar de papel GO sintetizado por el método descrito.



Figura 16. Sistema de filtración del papel GO. La disolución de óxido de grafeno se filtra al vacío a través de una membrana de acetato de celulosa soportada sobre un embudo plano de vidrio esmerilado.

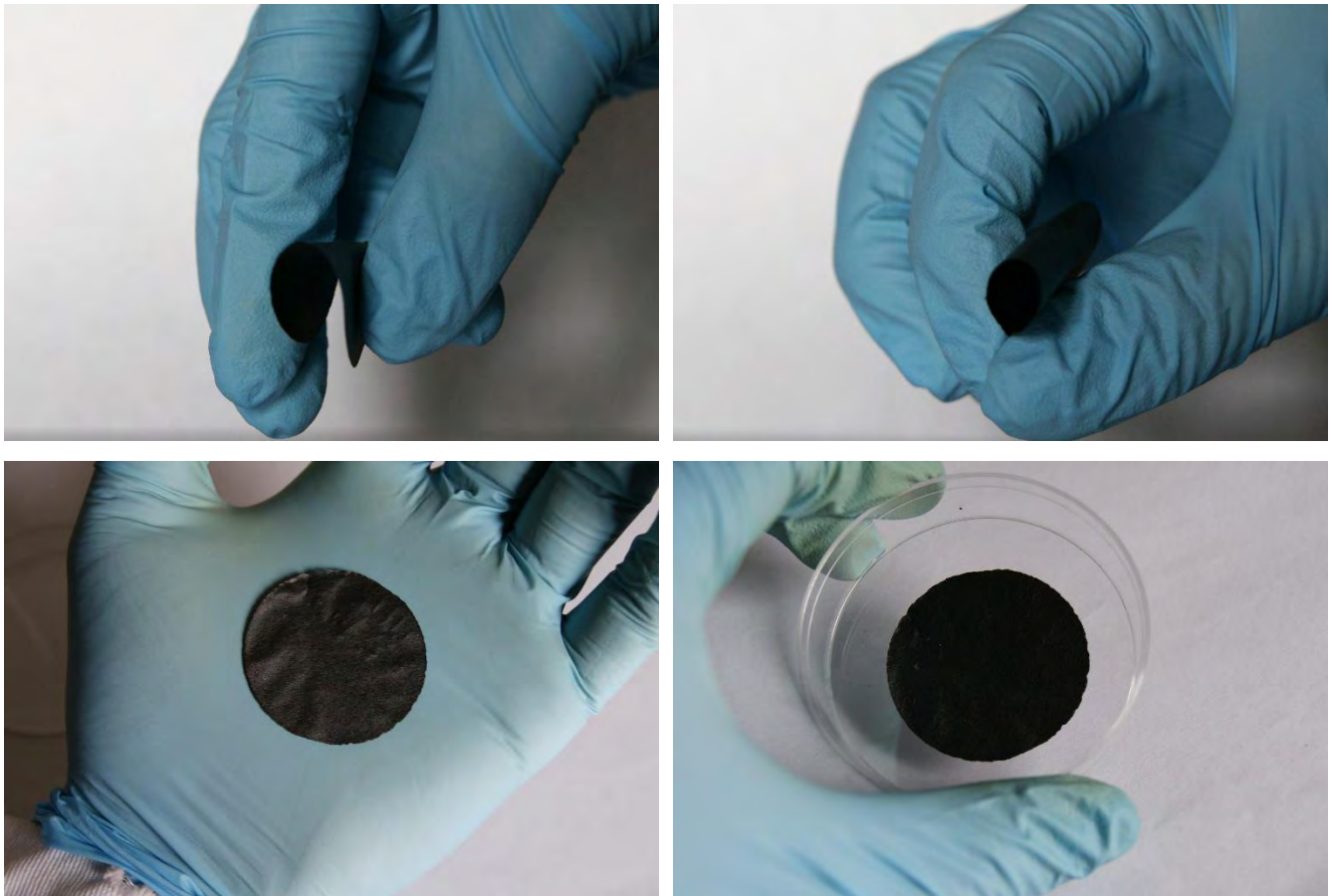


Figura 17. Ejemplar de papel GO sintetizado en el laboratorio de bionanotecnología del CCADET, UNAM.

6.2. Funcionalización de papel de óxido de grafeno

El método de funcionalización en fase gas fue aplicado para funcionalizar el papel GO previamente sintetizado. A continuación, se describe la metodología de funcionalización con DAN, DAO y DAD utilizada en el presente trabajo y, posteriormente, se justifican las temperaturas de reacción implementadas para cada amina.

Funcionalización de papel GO con DAN, DAO y DAD.

Primero, se cortó y se pesó un fragmento de un ejemplar de papel GO obtenido. Después se colocó el fragmento de papel GO en un vaso de precipitados y se introdujo en el reactor. Se aplicó vacío dinámico durante una hora a una temperatura de 80 °C.

Luego de realizar lo anterior, se pesó una cantidad de amina equivalente a 5 veces el peso del papel y se abrió el reactor manteniendo su temperatura y se agregó la amina en el fondo del vaso de precipitados, donde estaba el papel GO. El vaso se volvió a introducir en el reactor. En el caso del DAO y el DAD la temperatura se elevó hasta 160 °C aplicando vacío estático durante dos horas. En el caso del DAN la temperatura se elevó hasta 180 °C aplicando vacío intermitente a intervalos de 20 minutos durante dos horas.

Finalizado el tiempo de reacción, se disminuyó la temperatura hasta 80 °C y se aplicó vacío estático durante una hora. Al final se cerró la llave de paso para permitir que el sistema se enfriara hasta temperatura ambiente y se obtuvo el papel GO funcionalizado.

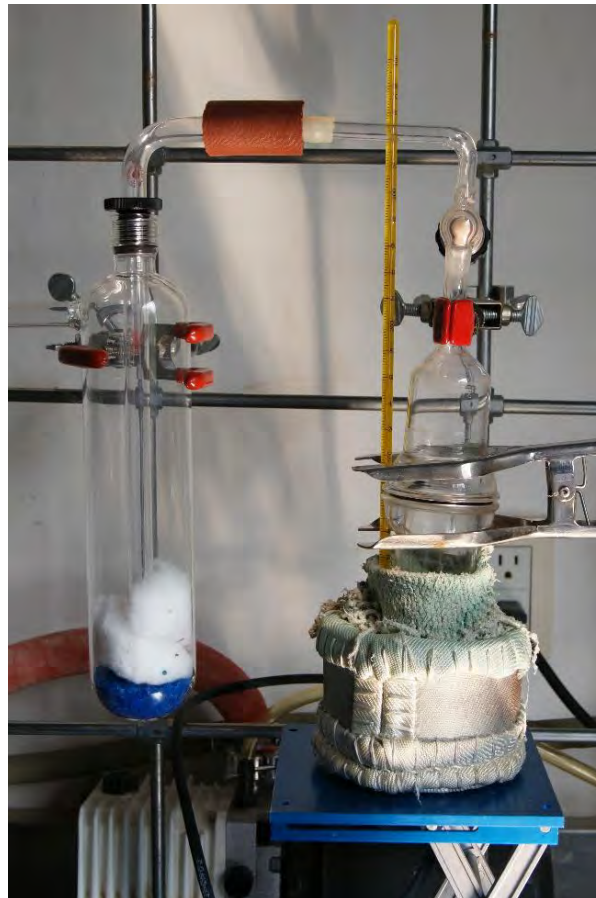


Figura 18. Sistema de funcionalización de papel GO.

Sobre la temperatura de reacción para cada amina

La funcionalización en fase gas implica la activación térmica de los grupos carboxilo y epóxido presentes en el papel GO para que reaccionen con el compuesto volátil. Así, la temperatura de reacción juega un papel muy importante en la funcionalización: si es muy baja no se logrará la activación de los grupos carboxilo y epóxido y la reacción no se llevará a cabo. Por el contrario, si es muy alta, el compuesto puede evaporarse y perderse al aplicar el vacío dinámico o al condensar en las zonas templadas del reactor. La temperatura ideal es aquella que permite llevar a cabo la reacción en un ambiente saturado de vapor de amina, de tal manera que la evaporación o sublimación del compuesto sea gradual para permitir un mayor tiempo de interacción con el papel GO. La aplicación de vacío, más allá de reducir el punto de ebullición de los compuestos, permite que su presión de vapor sea relevante en facilitar la paulatina volatilización. Dada la falta de diagramas de fases DAN, DAO y DAD en la literatura, las temperaturas de reacción fueron determinadas experimentalmente.

Para DAN se eligió una temperatura de 180 °C, pues se observó que con estos valores la amina sublimaba gradualmente formando una neblina en torno al papel GO, además se optó por aplicar vacío intermitente debido a que su carácter aromático las vuelve menos volátiles. En el caso del DAO y DAD se eligió una temperatura de 160 °C tras observarse un comportamiento similar, aunque esta vez se aplicó vacío estático dada la volatilidad del compuesto alifático. Nótese que para las temperaturas elegidas se aprovechó la volatilidad de las aminas y no su punto de ebullición, pues su presión de vapor es suficiente para que entren en fase de gas paulatina y espontáneamente.

6.3. Caracterización

6.3.1. Fundamentos de espectroscopía infrarroja

La radiación infrarroja no tiene la suficiente energía para producir la clase de transiciones electrónicas que se encuentran en las radiaciones ultravioleta y visible; por esta razón la absorción de radiación infrarroja se limita en gran parte a especies

moleculares para las cuales existen pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados vibracionales y rotacionales. [63] La espectroscopía infrarroja se basa en la absorción de radiación con número de onda entre 4000 cm^{-1} y 400 cm^{-1} de alguna muestra y como resultado, brinda información sobre la vibración de las moléculas que la componen ya que la absorción de luz infrarroja por parte de una molécula está relacionada con la excitación de sus modos normales de vibración. Por lo tanto, mediante la obtención de un espectro de absorción infrarroja de alguna muestra puede indicar la presencia de grupos funcionales y así, poder identificar la composición química e incluso inferir su geometría.

Actualmente, para la obtención de un espectro infrarrojo el espectrómetro por transformada de Fourier es el más utilizado y su funcionamiento se describe a continuación:

La radiación de la fuente infrarroja pasa por el divisor de haz y llega hasta el espejo fijo, regresa al divisor de haz y atraviesa la muestra para llegar al transductor de IR. **En la otra rama, la radiación de la fuente IR viaja al divisor del haz, se refleja en el espejo móvil y regresa por el divisor de haces hasta la muestra y llega al transductor.** Cuando los dos rayos se encuentran de nuevo en el divisor de haces, interfieren uno con el otro si la diferencia de fase es apropiada. El interferograma **es una gráfica de la señal contra el desplazamiento del espejo que contiene información respecto a todas las frecuencias presentes.** El espectro, intensidad contra número de onda, es la transformada de Fourier del interferograma. [63]

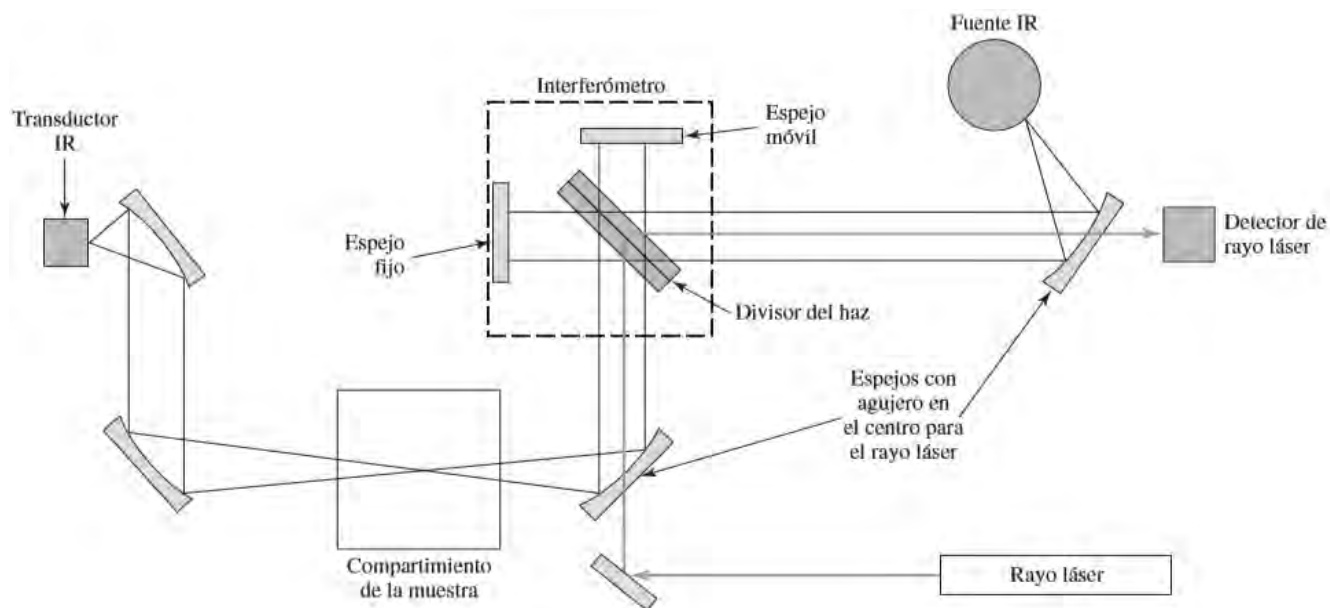


Figura 19. Espectrómetro de un solo haz de IR de transformada de Fourier [63]

6.3.2. Fundamentos de espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman se basa en las interacciones inelásticas de la materia con la radiación. Los espectros Raman se obtienen al irradiar una muestra con una fuente potente de rayos láser de radiación monocromática visible o infrarroja. Al irradiar una muestra con el láser, las moléculas del material se excitan y pasan a estados virtuales de mayor energía para después decaer, emitiendo ondas electromagnéticas permitiendo obtener información sobre el espectro electrónico, vibracional y rotacional de un compuesto. Sin embargo, a diferencia de un estudio infrarrojo, la espectroscopía Raman implica un cambio entre la frecuencia de la luz dispersada y la frecuencia del haz incidente.

La dispersión puede ser de dos tipos:

Dispersión Rayleigh: Se refiere a la dispersión elástica que se presenta con la emisión de un fotón de la misma energía que el fotón de excitación, por lo tanto, el fotón emitido también posee la misma frecuencia.

Dispersión Raman: Se refiere a una excitación de tipo inelástico, lo que significa que después de que el compuesto es excitado decae a un estado energético distinto

al inicial y con una frecuencia $\nu_0 \pm \nu$ donde ν es la frecuencia de un modo electrónico, vibracional o rotacional del compuesto.

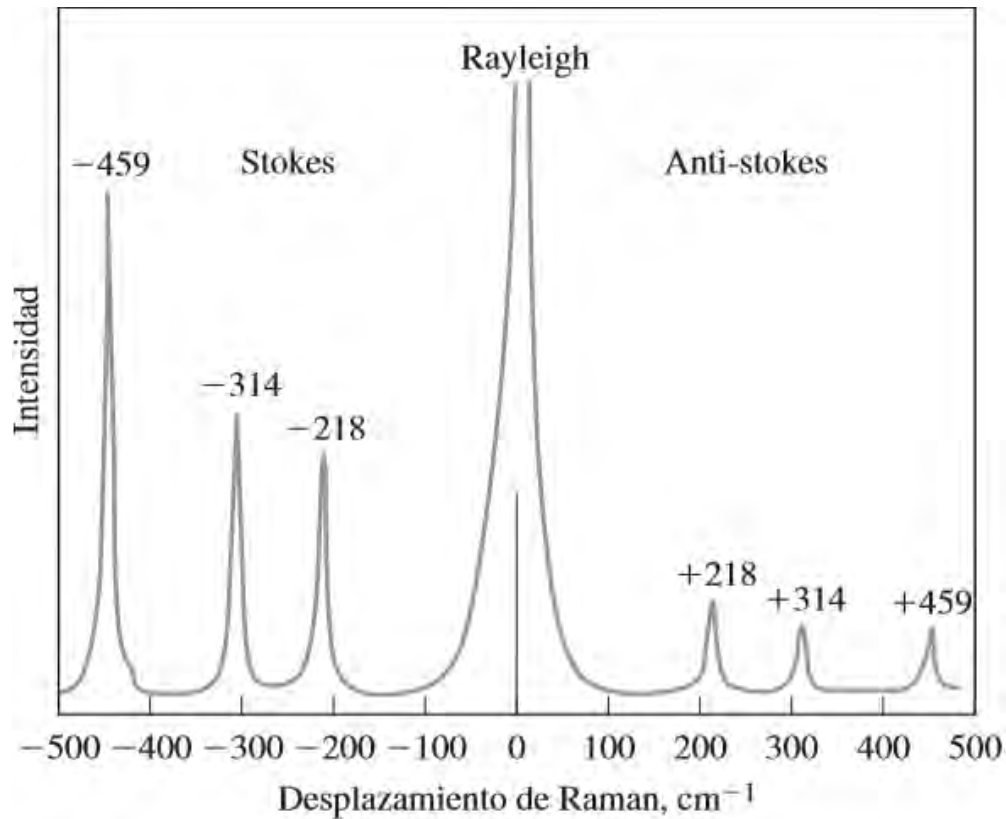


Figura 20. Espectro Raman del tetracloruro de carbono (CCl₄) para 488 nm de excitación. [63]

Los componentes principales de un espectrómetro Raman son una fuente de excitación, un sistema de iluminación y recolección, un selector de onda, un sistema de detección, control y procesamiento.

Es importante resaltar que los modos vibracionales que se pueden ver en Raman no siempre se pueden ver en IR y viceversa debido a que la interacción de la luz con un compuesto depende de la polarización de la molécula. Un compuesto es activo en IR si su momento dipolar cambia durante la vibración y es activo en Raman si cambia la polarizabilidad.

6.3.3. Fundamentos de microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido o SEM (del inglés *Scanning Electron Microscope*) es un equipo de visualización de alta resolución (hasta 1 nm) que permite la observación de la superficie de una muestra. Esta muestra es irradiada con un haz de electrones, lo cual produce electrones secundarios debido a que la muestra es ionizada, por lo que los electrones son desprendidos a causa de la interacción con el haz primario.

Los cuatro elementos principales de un microscopio SEM son: una fuente de electrones enfocados, una montura para la muestra, un detector de electrones secundarios y una unidad de visualización.

La fuente está compuesta de una cámara de vacío con un filamento que es calentado para emitir electrones por efecto termoiónico. Se aplica una diferencia de potencial entre 1 y 30 keV entre el filamento y un ánodo, para dirigir los electrones a través de la cámara. Después, los electrones pasan por un agujero con un diámetro entre 15 μm y 20 μm en el ánodo y el haz es reducido empleando **una lente magnética condensadora, luego pasa por un sistema de deflexión capaz** de posicionarlo en un plano (x,y) y es enfocado sobre la muestra usando una lente. La muestra descansa sobre una montura mecánica anti-impacto de alta precisión que permite moverla en direcciones x, y, z, e inclinarla para cambiar el ángulo de incidencia. [63]

Al incidir el haz sobre la muestra son generados diferentes procesos dispersivos como la generación de rayos X, cátodoluminiscencia, electrones Auger, electrones transmitidos, electrones reflejados y electrones secundarios. Una ventaja, es que el número de electrones secundarios es muy alto, facilitándose su detección y su energía se limita a 50 eV. Los electrones secundarios son dirigidos hacia un detector, que está conformado por un centellador, un tubo fotomultiplicador y un amplificador. De esta forma, la señal eléctrica obtenida es característica de la interacción entre la muestra y el haz en el punto de incidencia. Por último, se hace un barrido de la superficie de la muestra y la intensidad de la señal eléctrica es

monitoreada para cada punto de la muestra, generándose una imagen en la unidad de visualización. [64]

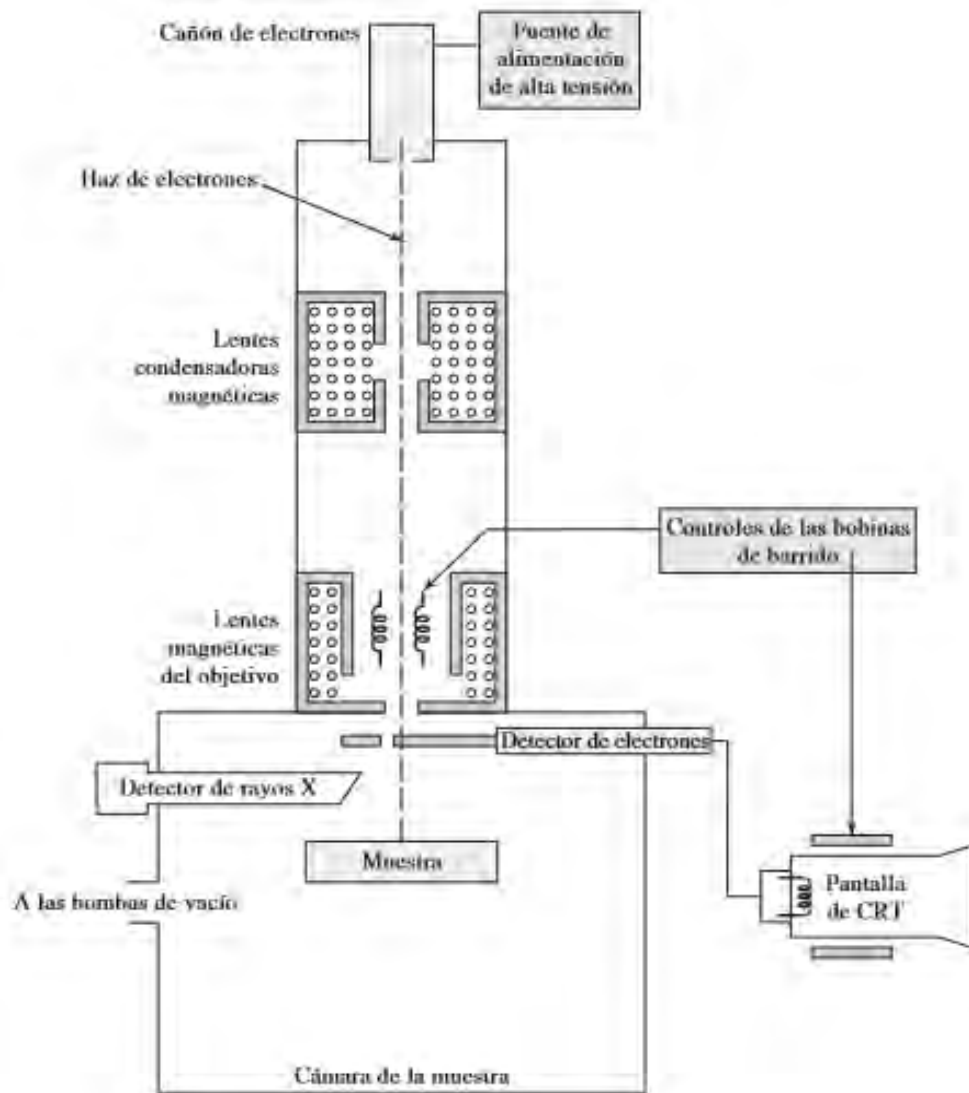


Figura 21. Esquema de un microscopio electrónico de barrido equipado con sistemas de detección de electrones y de rayos X. [63]

6.3.4. Fundamentos de termogravimetría

El análisis termogravimétrico (TGA por sus siglas en inglés *Thermogravimetric Analyzer*) consiste en medir el cambio de masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada en función de la temperatura o del tiempo en que aumenta su temperatura. Un análisis de este tipo puede proporcionar información sobre distintos procesos físicos y químicos que suceden en la muestra, ya sean

transiciones de fase, absorción, adsorción, quimisorción y descomposición, entre otros. [63]

Los instrumentos empleados en termogravimetría son los siguientes:

- Una microbalanza sensible, también llamada termobalanza.
- Un horno.
- Un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte o, algunas veces, reactiva.
- Un sistema computarizado para el control del instrumento y la adquisición y el proceso de datos.

En la figura 22 se muestra un esquema típico de un analizador termogravimétrico (TGA).

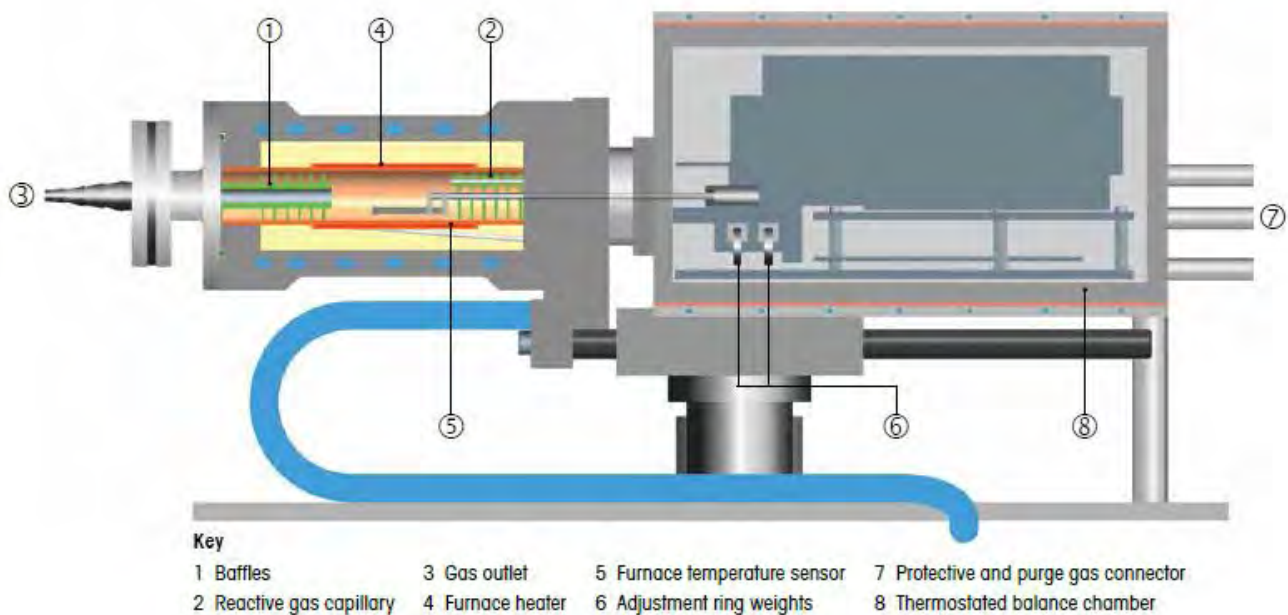


Figura 22. Sección transversal de un análisis termogravimétrico Mettler Toledo TGA.

7. RESULTADOS

7.1. Solubilidad

7.1.1. Pruebas de solubilidad

Se realizaron pruebas de solubilidad en agua destilada para el papel GO prístino y funcionalizado con DAN, DAO y DAD. En todos los casos se emplearon 2 mg de papel GO disueltos en 4 mL de agua destilada, los cuales fueron puestos en viales de vidrio de 15 mm (diámetro) x 45 mm (altura) con tapas de plástico negras.

Tras adicionar los 2 mg del papel GO en cada vial y los 4 mL de agua destilada, los viales se sumergieron en un baño ultrasónico durante 10 minutos.

Los resultados fueron los siguientes:

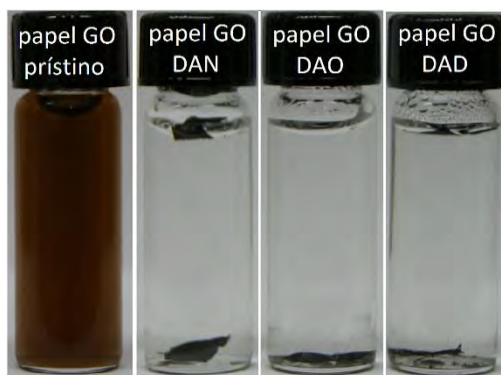


Figura 23. Pruebas de solubilidad (1 mg de cada muestra por 2 mL de disolvente) en agua destilada. Las imágenes fueron tomadas 24 horas después del tratamiento con baño ultrasónico.

- El papel GO se disolvió homogéneamente y de forma estable tras el tratamiento con baño ultrasónico, por otra parte, los papeles funcionalizados con DAN, DAO y DAD permanecieron estables y no fueron disueltos por el ultrasonido.
- Después de 24 horas de haber realizado el baño ultrasónico no existe un cambio notable en los resultados obtenidos anteriormente.

7.1.2. Análisis de resultados

Las tres aminas que se emplearon en la funcionalización del papel GO tienen diferente estructura química: el DAO y el DAD son diaminas alifáticas lineales de cadena larga y el DAN es una diamina con dos anillos aromáticos fusionados, además las tres son muy poco solubles en agua. Los papeles GO funcionalizados con DAN, DAO y DAD adquirieron una mayor estabilidad en comparación con el papel GO prístino. Esto lo podemos observar en la figura 1 ya que la aplicación de 10 minutos de sonicación destruyeron totalmente el papel GO prístino para dar paso a la formación de una dispersión de color marrón intenso, mientras que las tres muestras funcionalizadas no solo resistieron el baño ultrasónico, sino que permanecen así hasta el momento (8 meses). La gran estabilidad conseguida puede explicarse debido al incremento de las propiedades hidrofóbicas que adquiere el material después de la funcionalización con aminas hidrofóbicas. Además, el hecho de que estas tres muestras no se hayan logrado dispersar en agua sugiere que la superficie funcionalizada evita el daño estructural que causa el ultrasonido. Otro factor para la estabilización puede deberse a la formación de enlaces cruzados covalentes o *cross-linking* entre hojas vecinas de GO funcionalizadas.

7.2. IR

7.2.1. Obtención de espectros IR

Se obtuvo el espectro FTIR-ATR del papel GO prístino y funcionalizado con DAN, DAO y DAD utilizando un espectrómetro Thermo Scientific Nicolet iS50R y los resultados se muestran en la figura 24:

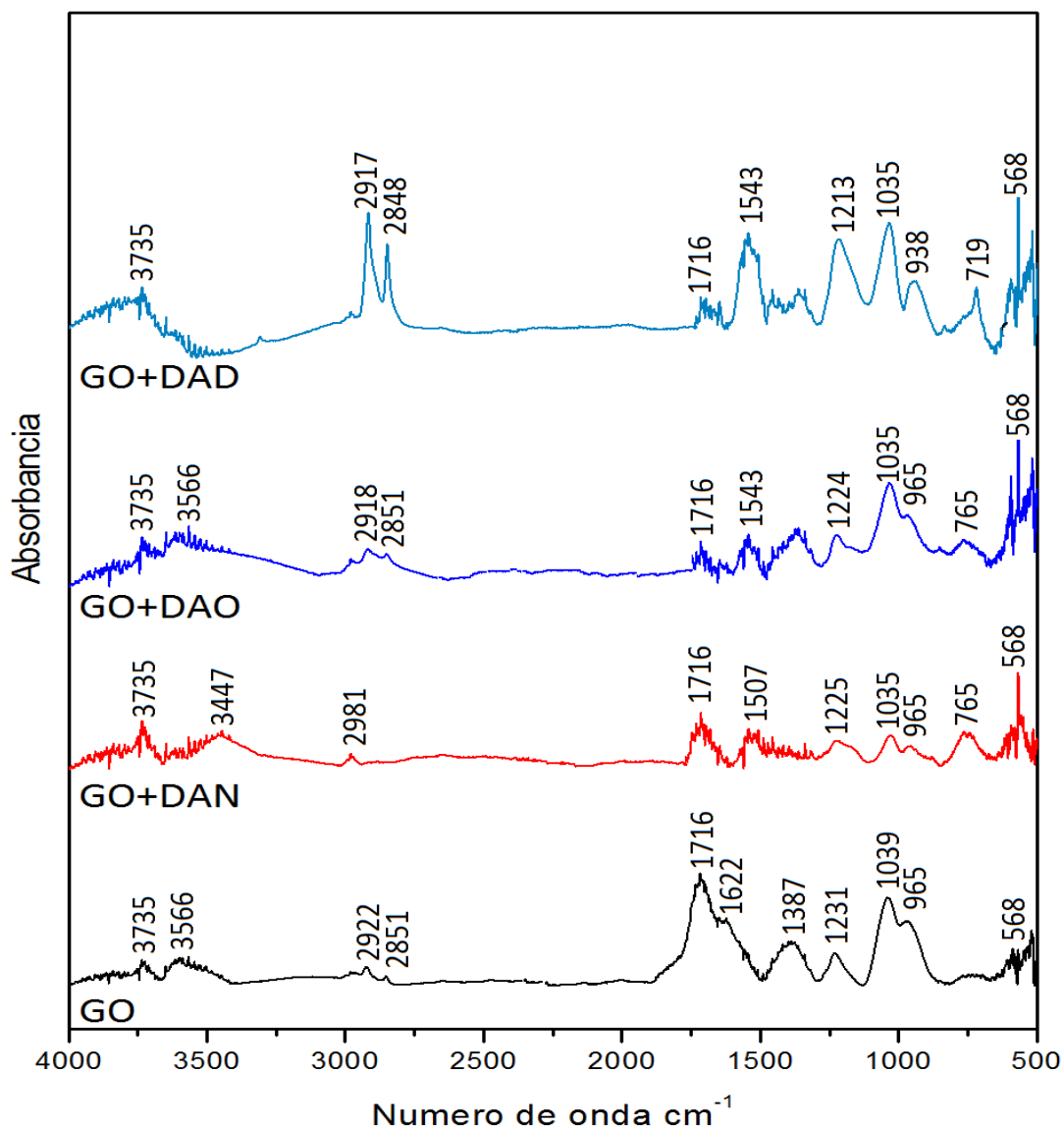


Figura 24. Espectro FTIR-ATR de papel GO prístino y funcionalizado con DAN, DAO y DAD.

7.2.2. Análisis de resultados

En el espectro del papel GO prístino se pueden apreciar bandas de absorción debidas a la presencia de agua y grupos hidroxilo entre 3735 y 3566 cm^{-1} . Además, hay bandas en la zona entre 2922 y 2851 cm^{-1} debido a la absorción de los grupos alquilo (-CH). También se observa la banda más intensa en 1716 cm^{-1} que es característica al estiramiento de un carbonilo de un ácido carboxílico (-COOH). Junto a esta, en 1622 cm^{-1} , se encuentra una banda que se asocia con el grupo

hidroxilo (deformación β_{OH} en agua). La banda en 1387 cm^{-1} es debida a la **deformación β_{OH} en C-OH.** La banda en 1231 cm^{-1} corresponde a los enlaces tipo epóxido C-O-C. Por último, es de notar que hay bandas en 1039 , 965 y 568 cm^{-1} **que corresponden a las vibraciones ν_{C-C} y ν_{C-O}** de los grupos epoxi y alcohol, propios del óxido de grafeno.

Por otro lado, en los espectros de los papeles GO funcionalizados (DAN, DAO y DAD) se puede observar que la banda en 1716 cm^{-1} , que corresponde al estiramiento del grupo carboxilo, disminuyó notoriamente, en comparación con el espectro del papel GO prístino. Igualmente, en los tres espectros se observa la aparición de picos en 1507 o en 1543 cm^{-1} debidas a la presencia del grupo (-NH). Sin embargo, en cuanto a la formación de los enlaces amida que se proponen en la figura 15, se esperarían encontrar dos bandas entre $1600-1660$ y $1520-1580\text{ cm}^{-1}$ debido a las vibraciones $\nu_{C=O}$ y δ_{NH} . El hecho de que esto no suceda puede explicarse por la enorme cantidad de grupos -NH que no son amidas y la vibración δ_{NH} enmascara esa señal. Una justificación posible para esto es que el DAN, DAO y DAD no sólo se hayan enlazado covalentemente con los grupos carboxílicos del óxido de grafeno, sino que también hayan reaccionado con los grupos epóxido, que también están presentes en la estructura del GO. En cuanto a la zona 2918 y 2848 cm^{-1} existen dos picos en el espectro del GO DAO y el GO DAD. Estas son causadas por la presencia de los grupos alquilo -CH₂- que poseen las cadenas alifáticas del diaminoctano y el diaminododecano, siendo de mayor intensidad en el espectro del GO DAD. Finalmente, en el espectro del GO DAN existe una banda en 3447 cm^{-1} correspondiente al estiramiento del grupo amino (-NH₂) conectado al anillo aromático.

7.3. Raman

7.3.1. Obtención de espectros Raman

Los espectros Raman para papel GO prístino y funcionalizado con DAN, DAO y DAD se obtuvieron empleando un espectrómetro Thermo Nicolet Almega Dispersive Raman equipado con un láser verde ($\lambda = 532\text{ nm}$). Los espectros obtenidos se muestran en la figura 25.

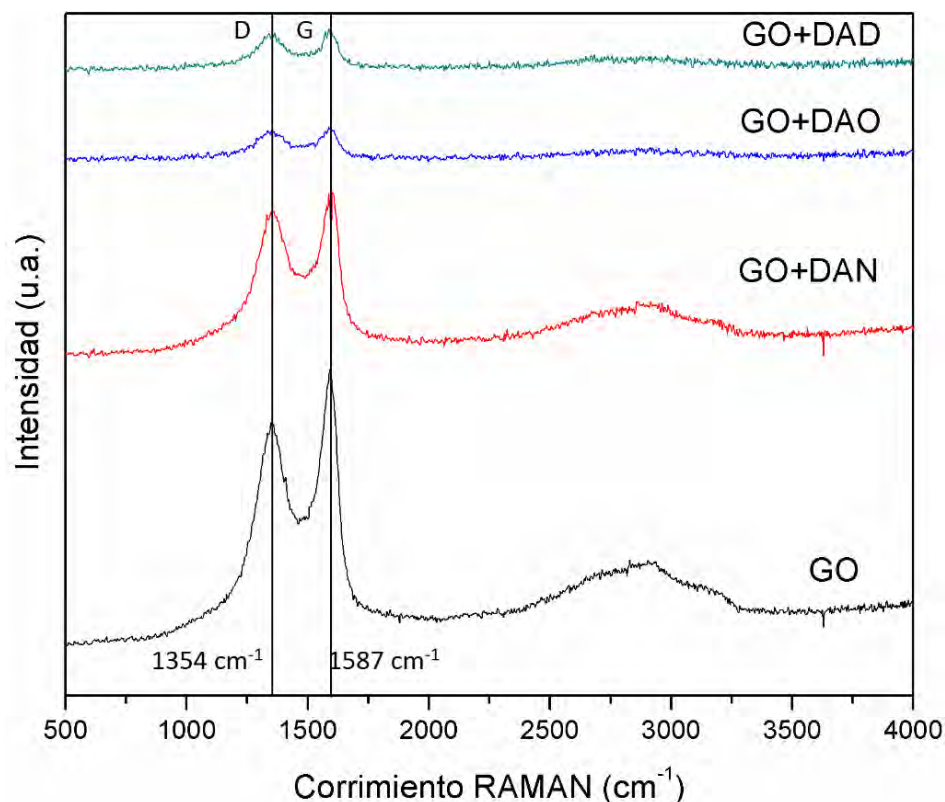


Figura 25. Espectro Raman de papel GO prístino y funcionalizado con DAN, DAO y DAD. La intensidad de las señales se muestra normalizada y se reporta en unidades arbitrarias (u. a.).

7.3.2. Análisis de resultados

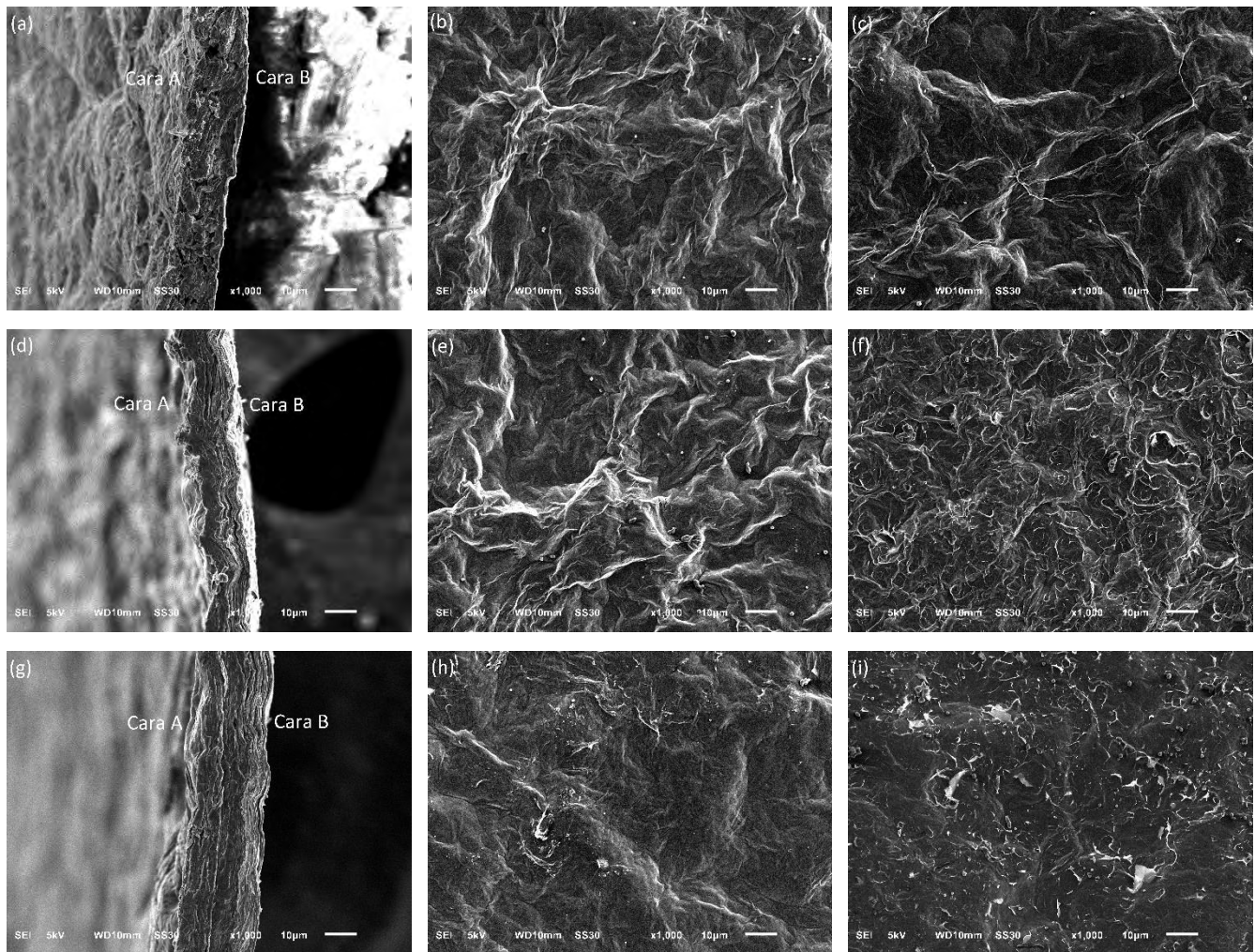
En el espectro Raman obtenido de todas las muestras pueden apreciarse dos bandas características, una banda de desorden (D) cerca de 1354 cm^{-1} y una banda (G) que se asocia al grafeno de similar intensidad cerca de 1587 cm^{-1} . El pico D corresponde a los defectos de la red sp^2 presentes en la estructura del óxido de grafeno y el desorden de los átomos de carbono. Estas bandas son características del espectro Raman para el GO con una alta densidad de defectos estructurales (defecto debido a los grupos oxigenados). Por otro lado, no se aprecia una gran diferencia en el cociente de intensidades de las bandas D y G I_D/I_G entre el papel prístino y las muestras funcionalizadas. El cambio que existe es ligero de 0.85 a 0.97 entre el material prístino y las muestras funcionalizadas. Este cambio indica que no se introdujeron más defectos en la red del grafeno y que la introducción de

nuevos grupos funcionales como las amidas no dañó la estructura principal del óxido de grafeno.

7.4. SEM

7.4.1. Obtención de imágenes

Las imágenes SEM del papel GO prístino y funcionalizado con DAN, DAO y DAD se obtuvieron empleando un microscopio JEOL JSM-6510LV operando a 5 kV y se muestran en las figuras 26 y 27.



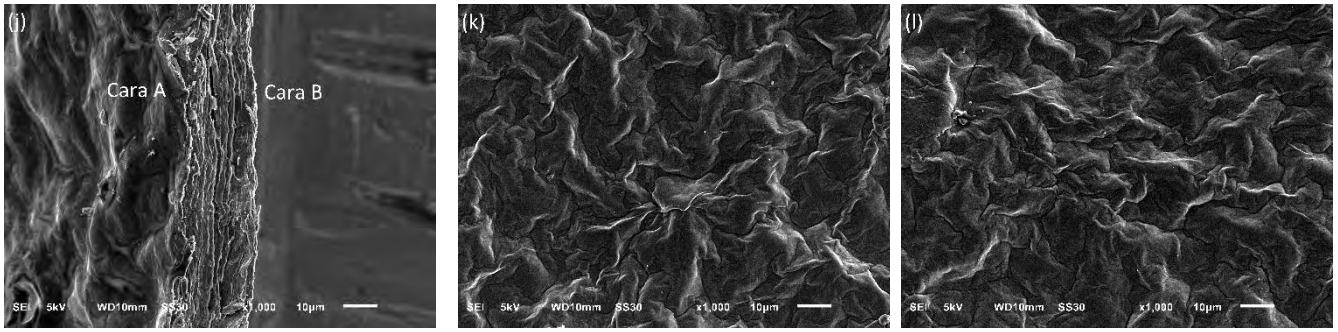
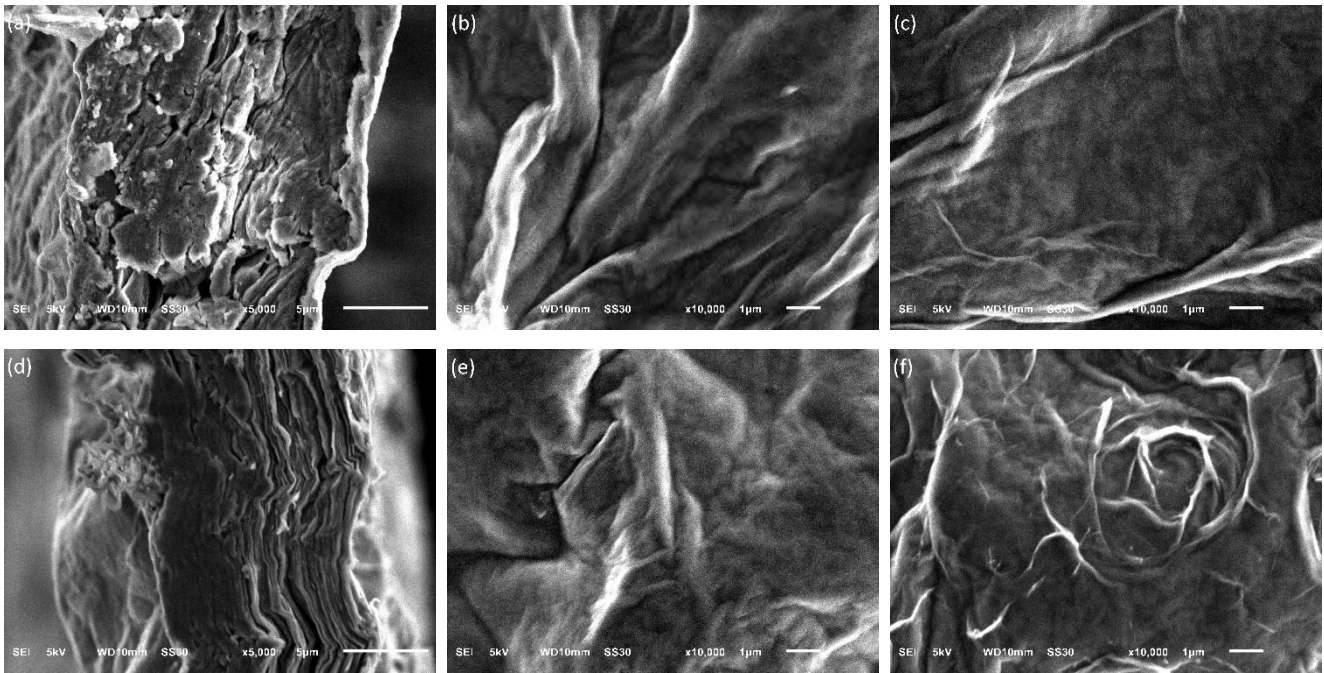


Figura 26: Imágenes SEM de GO prístino y funcionalizados (de izquierda a derecha: sección transversal, cara A y cara B y de arriba hacia abajo GO prístino (a, b, c), GO-DAN (d, e, f), GO-DAO (g, h, i) y GO-DAD (j, k, l)).



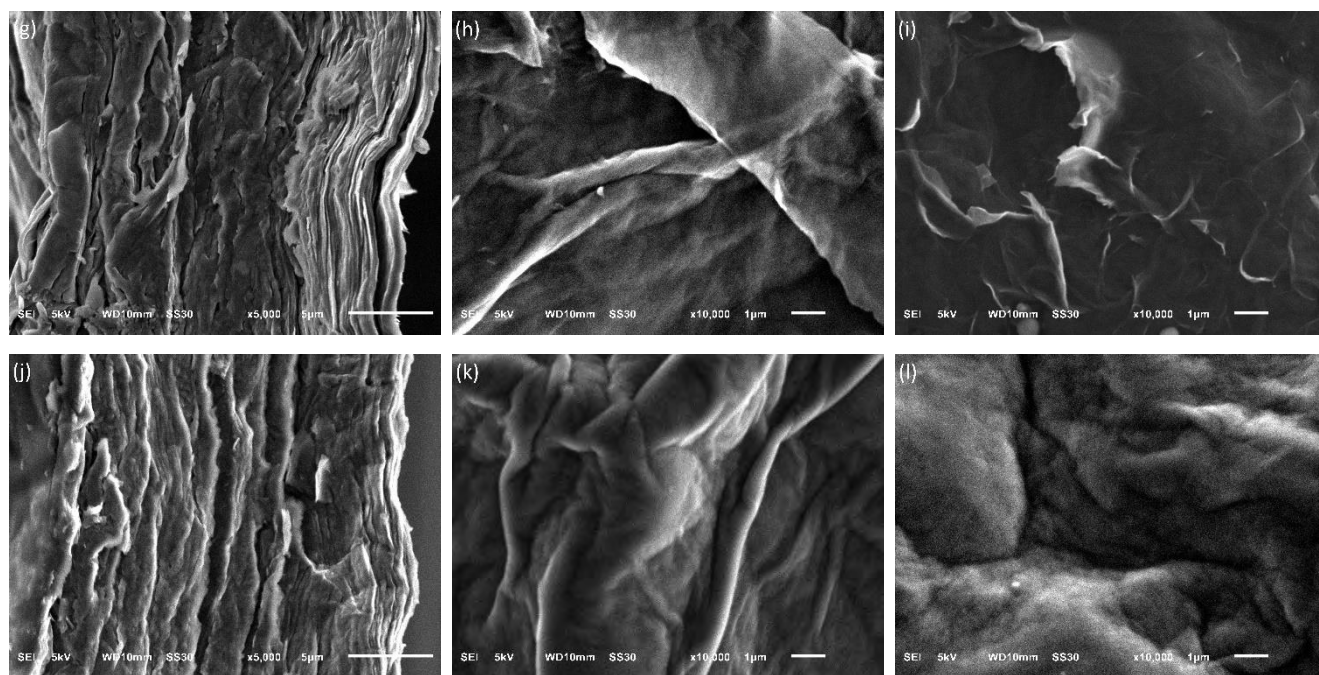


Figura 27: Acercamiento SEM de GO prístino y funcionalizados (de izquierda a derecha: sección transversal, cara A y cara B y de arriba hacia abajo GO prístino (a, b, c.), GO-DAN (d, e, f), GO-DAO (g, h, i) y GO-DAD (j, k, l)).

7.4.2. Análisis de resultados

Tabla 2. Valores de espesores medidos para las muestras de papel GO prístino y funcionalizado.

	GO prístino	GO DAN	GO DAO	GO DAD
Espesor (μm)	16.35	12.13	22.25	19.95
Desviación estándar (μm)	1.16	0.92	1.94	1.71

En la tabla 2 se muestran los resultados de los valores medidos del espesor de los papeles de óxido de grafeno prístino y funcionalizados con su respectiva desviación estándar. Estos resultados abarcan desde espesores de 12 a 22 μm .

Analizando primero las imágenes de correspondientes a las secciones transversales, se puede observar como los papeles sintetizados están compuestos por hojas de

óxido de grafeno apiladas, pero en el caso del papel GO funcionalizado con DAN y DAO es posible distinguir dos áreas diferentes, una en la cual el apilamiento de las hojas es más ordenado y notorio que en la otra, esto puede deberse a un cambio debido al grado de funcionalización de la muestra. Esto es debido a que la introducción de los nuevos grupos funcionales, amidas alifáticas o aromáticas, aumentan la cantidad de interacciones entre las hojas del óxido de grafeno separándolas y permitiéndoles obtener un ordenamiento mayor con respecto a la muestra no funcionalizada.

En cuanto a las imágenes que fueron tomadas a ambas caras del papel GO prístino es posible notar que tiene una forma homogénea y suavizada, en la cual se pueden observar los bordes de las hojas del óxido de grafeno. Para el caso de las muestras de papel GO funcionalizado con DAN y DAO la imagen de la cara A también muestra un material con forma homogénea y suavizada donde también se observan claramente los bordes, como en el caso del papel GO prístino, pero la cara B no luce igual. La cara B posee una morfología distinta, y es importante resaltar que corresponde al cambio que también se observa en las imágenes de la sección transversal, siendo la cara B donde el apilamiento es más ordenado. Por último, en las imágenes del papel GO DAD, al igual que en el papel GO prístino, no hay diferencias entre la cara A y la cara B, la forma que tiene el material es homogénea y con las hojas agrupadas entre sí.

7.5. TGA

7.5.1. Obtención de curvas

Se obtuvieron las curvas TGA-DTA variando la temperatura desde 25 °C hasta 800 °C con velocidad de 10 °C por minuto. Las muestras consistieron en 7 mg de fragmentos de papel GO pulverizado. Las curvas obtenidas se muestran en la figura 28.

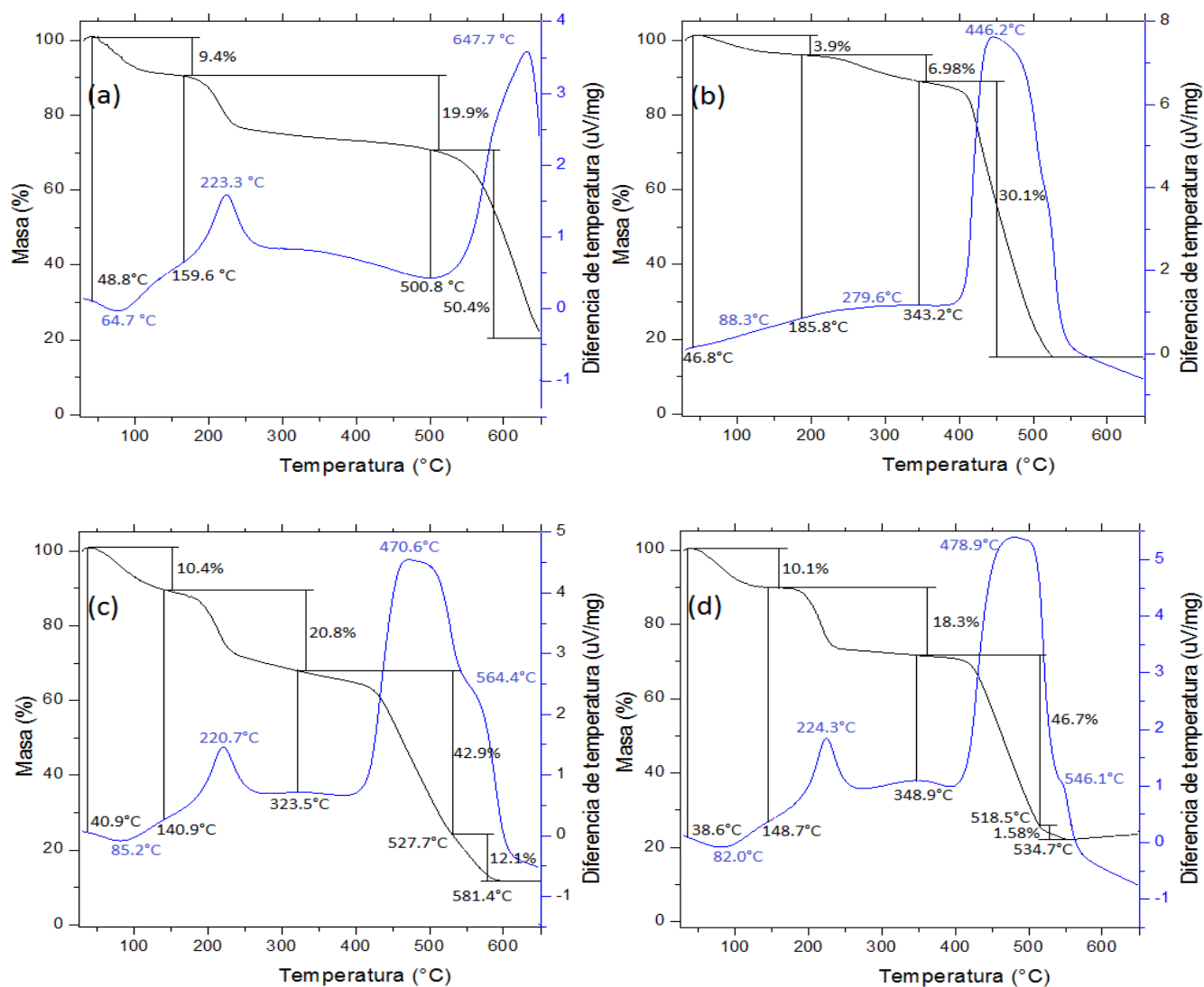


Figura 28. Análisis de curvas TGA-DTA para papel GO (a) prístino, (b) GO-DAN, (c) GO-DAO, (d) GO-DAD.

7.5.2. Análisis de resultados

La técnica de TGA-DTA fue usada para caracterizar cuantitativamente el grado de funcionalización de los papeles GO con aminas. Las curvas obtenidas se presentan en la figura 28. En la curva TGA para el papel GO prístino se observan claramente tres regiones de pérdida de masa. La primera pérdida de masa de 9.4 % ocurre hasta 160°C y es debida a la presencia de moléculas de agua fisisorbidas. La segunda pérdida de masa de 19.9 % sucede cerca de 223°C y corresponde a la pirólisis de los grupos oxigenados presentes en el óxido de grafeno. Por último, la

tercera pérdida de masa es de 50.4%, mucho mayor que las anteriores dos, y es causada por la combustión de la red de grafeno y termina cerca de los 650°C.

Las curvas de los papeles GO funcionalizados mostraron considerables cambios en su forma, lo que es evidencia contundente de que se llevó a cabo la reacción con las aminas. La primera pérdida de las curvas del GO DAN, GO DAO y GO DAD son de 3.9%, 10.4% y 10.1%, respectivamente y, al igual que la primera pérdida de masa en el papel GO prístino, corresponde a las moléculas de agua fisisorbidas. En la curva GO DAN la pérdida es menor, lo cual coincide con la adquisición de algunas propiedades hidrofóbicas en el material. La cantidad de amina covalentemente enlazada a la superficie del óxido de grafeno se observa en las pérdidas de masa que se encuentran entre 200 y 400°C, siendo de 6.98%, 20.8% y 18.3% para el papel GO DAN, GO DAO y GO DAD, respectivamente. Lo que significa que la funcionalización fue mayor con diaminas alifáticas (papel GO DAO y GO DAD) y, por último, con una diamina aromática (papel GO DAN). Resultados similares se han obtenido para la funcionalización con DAN de otros NMC tales como nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNTs) y nanodiamante (ND). [57]

Además, las curvas muestran cierta disminución de la estabilidad térmica de la estructura del papel GO en las muestras funcionalizadas en comparación con el papel GO prístino. La combustión completa del papel GO DAN, DAO y DAD se observa aproximadamente a 530°C, 580°C y 535°C, respectivamente, a comparación del papel GO prístino que es a 650°C.

7.6. Conductividad

7.6.1. Medición de conductividad

El estudio de conductividad del papel GO está basado en la tesis de licenciatura: Estudio espectroscópico, microscópico y de propiedades eléctricas de compuestos nanohíbridos de óxido de grafeno y nanotubos de carbono. Escrita por Luis Armando Pérez Rey, y desarrollada en el laboratorio de bionanotecnología del CCADET, UNAM. [65]

Se realizaron mediciones de conductividad a temperatura ambiente para papel GO prístino y funcionalizado con 1,5-DAN, 1,8-DAO y 1,12-DAD empleando el montaje experimental construido en [65] que utiliza el método de cuatro puntas. Las muestras consistieron en tiras de papel GO, GO DAN, GO DAO y GO DAD de 22 mm de largo cuyo espesor fue determinado empleando microscopía SEM.

Tabla 3. Valores de conductividad para papel GO prístino y funcionalizado con DAN, DAO y DAD.

Material	Resistividad (Ωcm)	Conductividad (S/cm)
Papel GO prístino	$(4.63 \pm 0.37)10^{10}$	$(2.16 \pm 0.17)10^{-11}$
Papel GO DAN	$(2.15 \pm 0.17)10^1$	$(4.65 \pm 0.37)10^{-1}$
Papel GO DAO	$(5.20 \pm 0.53)10^2$	$(1.92 \pm 0.19)10^{-3}$
Papel GO DAD	$(33.39 \pm 3.11)10^1$	$(3.00 \pm 0.28)10^{-2}$

7.6.2. Análisis de resultados

De acuerdo a los datos obtenidos de conductividad y resistividad que se muestran en la tabla 3 se observa que el papel GO prístino es un material no conductor. Después de llevar a cabo el proceso de funcionalización, se midió de nuevo la conductividad para los tres papeles GO DAN, DAO y DAD, y los resultados muestran que hay un evidente cambio, un incremento en los valores en al menos ocho ordenes de magnitud, con respecto al material prístino. El valor menor de conductividad de los papeles funcionalizados lo tuvo el GO DAO, seguido del GO DAD y el GO DAN. Una explicación para estos resultados es que el valor de conductividad mayor que se obtuvo con DAN, que es una diamina aromática, puede aumentar no solo por el enriquecimiento de orbitales p en la estructura del GO que favorece el movimiento electrónico a lo largo de todo el material funcionalizado, sino también por la presencia de *cross-linking* entre las distintas hojas del óxido de grafeno.

Para las muestras funcionalizadas con DAO y DAD, que son diaminas alifáticas, los valores de conductividad fueron menores con respecto al GO DAN, debido a que estas diaminas no poseen orbitales p libres en su estructura. Sin embargo, esto no explica porque la conductividad es mayor con respecto al material prístino. El aumento en la conductividad de estos dos papeles puede deberse al acercamiento entre distintas hojas de GO debido al *cross-linking*. Además, en las imágenes SEM obtenidas, se observa un apilamiento y ordenamiento mayor entre las hojas del óxido de grafeno de los papeles funcionalizados, lo que podía facilitar el transporte de electrones. Entre estas dos diaminas alifáticas, la mayor conductividad la obtuvo el papel DAD, posiblemente esto se deba a que la cadena alifática es más larga que el DAO, y esto favorezca interacciones entre diferentes cadenas alifáticas que estén presentes en el papel funcionalizado.

8. CONCLUSIONES

8.1. Conclusiones generales

- Se logró obtener un material en forma de papel a partir de óxido de grafeno prístino.
- Fue posible realizar la funcionalización en fase de gas para obtener materiales de papel GO funcionalizados covalentemente con aminos bifuncionales, empleando una técnica libre de disolventes, lo que eliminó la necesidad de una posterior purificación, haciendo el proceso ecológicamente más amigable y económico.
- Se consiguió caracterizar el papel GO prístino y funcionalizado mediante pruebas de solubilidad, espectroscopía infrarroja, espectroscopía Raman, microscopía electrónica de barrido, termogravimetría y conductividad.
- La caracterización realizada nos permitió confirmar que la funcionalización se llevó a cabo mediante la reacción de las moléculas amina con los grupos carboxilo y epóxido. Además, son evidentes algunos efectos debidos al *cross-linking* entre diferentes hojas de óxido de grafeno.
- La funcionalización covalente de papel GO con aminos bifuncionales tiene un gran impacto en la modulación de la conductividad.

8.2. Conclusiones particulares

Solubilidad

Las pruebas de solubilidad realizadas de papel GO prístino y funcionalizado con DAN, DAO y DAD en agua mostraron evidencias de un cambio existente debido al proceso de funcionalización. El carácter hidrofóbico de las aminos empleadas impide la dispersión del papel GO funcionalizado, incluso después de aplicar un tratamiento con baño ultrasónico. Sin embargo, las pruebas de solubilidad no son suficientes para concluir que la hidrofobicidad adquirida en las muestras es provocada por la funcionalización de los grupos carboxilos y epóxido. Un factor adicional para explicar la estabilidad adquirida puede ser la existencia de *cross-linking* entre diferentes hojas de óxido de grafeno.

IR

La caracterización por espectroscopía infrarroja mostró evidencia sobre la naturaleza química del papel GO prístino y la presencia de grupos funcionales como epóxidos, hidróxidos y carboxílicos, siendo este último el más importante para el proceso de amidación. En cuanto a las muestras funcionalizadas con DAN, DAO y DAD se evidenció la presencia de grupos amino lo que permitió comprobar que existió una interacción entre las aminos y los grupos carboxílicos debido a la activación térmica y se logró la formación de grupos amida, lo que quiere decir que la funcionalización covalente fue exitosa. Esto fue notorio debido a que la banda en 1716 cm^{-1} disminuyó su intensidad drásticamente.

Raman

La caracterización por espectroscopía Raman del papel GO prístino mostró las bandas que son características para el óxido de grafeno. En las muestras funcionalizadas con DAN, DAO y DAD no se observó un gran cambio, pero es posible ver que la funcionalización covalente no afectó a la estructura principal del óxido de grafeno ni se introdujo un mayor número de defectos en la estructura.

SEM

El estudio de papel GO por SEM mostró que el papel GO es un material formado por hojas de óxido de grafeno apiladas. Además, mostró cambios morfológicos en las muestras funcionalizadas con respecto a la muestra de papel GO prístino. Esto debido posiblemente al incremento entre las interacciones de las hojas del óxido de grafeno causadas por la introducción de los grupos amida, al reaccionar con moléculas de diaminas, y posible interacción a través de *cross-linking*.

TGA

El estudio termogravimétrico del papel GO mostró evidentes diferencias entre las curvas TGA-DTA obtenidas para las muestras funcionalizadas y la del material prístino. Además, estas curvas permiten estimar el grado de funcionalización que se dio por las aminas utilizadas, que fue del 6.98%, 20.8% y 18.3% para el papel GO DAN, GO DAO y GO DAD, respectivamente. Igualmente, con las curvas obtenidas se aprecian cambios en la estabilidad térmica que poseen los materiales, siendo mayor la del papel GO prístino con respecto a los papeles GO funcionalizados.

Conductividad

Se obtuvo un gran incremento en la conductividad de los materiales funcionalizados con respecto al material prístino, siendo el papel GO DAN el que mayor conductividad presentó, a pesar de que el grado de funcionalización fue bajo según lo observado con TGA, seguido del papel GO DAD y el papel GO DAO.

9. REFERENCIAS

- [1] McMurry, J., Química Orgánica, 5a. Edición, México, Ed. International Thomson Editores, S.A. de C.V., 2011
- [2] Jensen, W.B., The Origin of the Term Allotrope, *J. Chem. Educ.*, 2006, 83 (6), 838-839.

- [3] Lavoisier (1772), First memoir on the destruction of diamond by fire, History of the Royal Academy of Sciences. With the Memoirs of Mathematics and Physics, part 2, 564-591.
- [4] Bernal, J.D., The Structure of Graphite, *Proc. R. Soc. Lond. A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 1924, 106 (740) 749-773.
- [5] Bragg, W.H. & Bragg, W.L., The Structure of the Diamond. *Proc. R. Soc. Lond. A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 1913, 89 (610), 277-291.
- [6] Phillip Hoffman, Copyright © 2007, All rights reserved. <http://usersphys.au.dk/philip/pictures/physicsfigures/node4.html>
- [7] Krueger, A., Carbon nanomaterials, *Beilstein J. Org. Chem.* 2014, 10, 1785–1786.
- [8] Bhushan B., Encyclopedia of nanotechnology, vol 1–4. Springer, New York, NY, 2012
- [9] Nalwa HS., Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology, vol 1–10. American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, CA, 2004.
- [10] Nalwa HS., Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology, vol 11–25. American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, CA, 2011.
- [11] Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C., Science of fullerenes and carbon nanotubes, *Nature*, 1996, 381 (6581), 384-384.
- [12] Kroto, H.W., Heath, J.R, **O'Brien**, S.C., Curl, R.F., Smalley, R.E., C-60 Buckminsterfullerene, *Nature*, 1985, 318 (6042), 162-163.
- [13] Mochalin V.N., Shenderova O., Ho D., Gogotsi Y., The Properties and Applications of Nanodiamonds, *Nature Nanotechnology*, 2011, 7 (1), 11-23.
- [14] Singh V., Joung D., Zhai L., Das S., Khondaker S.I., Seal S., Graphene Based Materials: Past, Present and Future, *Prog. Mater. Sci.*, 2011, 56 (8), 1178-1271.

- [15] Geim A.K., Novoselov K.S., The Rise of Graphene, *Nat. Mater.*, 2007, 6 (3), 183-191.
- [16] Wallace P.R., The Band Theory of Graphite, *Phys. Rev.*, 1947 71 (9), 622-634.
- [17] Boehm H.P., Clauss A., Fischer G., Hofman U., Surface Properties of Extremely Thin Graphite Lamellae. En *Proceedings of the Fifth Conference on Carbon*, New York: Pergamon Press, 1962, 1, 73-80.
- [18] Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., ... & Firsov, A.A., Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, 306 (5696), 666-669.
- [19] Otakar Frank, Graphene Group, J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry. <http://www.nanocarbon.cz/research.html>
- [20] Novoselov, K.S., Nobel Lecture: Graphene: Materials in the Flatland. *Reviews of modern Physics*, 2011, 83 (3), 837.
- [21] **Graphene's behavior depends on** where it sits. MIT News. 2016 [Revisado 20 May 2016]. <http://news.mit.edu/2012/graphene-electrons-behavior-0813>
- [22] Dreyer, D.R., Park, S., Bielawski, C.W., **Ruoff**, R.S., The Chemistry of Graphene Oxide. *Chem. Soc. Rev.*, 2010, 39 (1), 228-240.
- [23] Wang, G., Yang, J., Park, J., Wang, B., Liu, H., & Yao, J., Facile Synthesis and Characterization of Graphene Nanosheets., *J. Phys. Chem.*, 2008, 112 (22) 8192-8195.
- [24] Wang, G., Shen, X., Wang, B., Yao, J., Park, J., Synthesis and Characterization of Hydrophilic and Organophilic Graphene Nanosheets., *Carbon*, 2009 47 (5) 1359-1364.
- [25] Li, X., Wang, X., Zhang, L., Lee, S., Dai, H., Chemically Derived, Ultrasoft Graphene Nanoribbon Semiconductor. *Science*, 2008 319 (5867), 1229-1232.

- [26] Blake, P., Brimicombe, P.D., Nair, R.R., Booth, T.J., Jiang, D., Schedin, F., ... & Geim, A.K., Graphene-Based Liquid Crystal Device. *Nano Lett.*, 2008, 8 (6), 1704-1708.
- [27] Liu, J., Tang, J., Gooding, J.J., Strategies for Chemical Modification of Graphene and Applications of Chemically Modified Graphene. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22(25), 12435–12452.
- [28] Park, S., **Ruoff**, R.S., Chemical Methods for the Production of Graphenes. *Nat. Nanotechnol.*, 2009, 4 (4), 217–224.
- [29] Lerf, A., He, H., Forster, M., Klinowski, J. J., Structure of Graphite Oxide Revisited. *J. Phys. Chem.*, 1988, 102 (23), **4477–4482**.
- [30] Szabó, T., Berkesi, O., Forgo, P., Josepovits, K., Sanakis, Y., Petridis, D., Dekany, I., Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides. *Chem. Mater.*, 2006, 18 (11), **2740–2749**.
- [31] Staudenmaier, L., Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1898, 31 (2), 1481–1487.
- [32] Brodie, B.C., On the Atomic Weight of Graphite. *Philos. Trans. R. Soc. London*, 1859, 149, 249–259.
- [33] Hofmann, U., König, E., Untersuchungen Über Graphitoxyd. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1937, 234 (4), 311–336.
- [34] Hummers Jr, W.S, **Offeman**, R.E., Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, 80 (6), 1339-1339.
- [35] Marcano, D.C., Kosynkin, D.V., Berlin, J.M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev A., Alemany, L.B., Lu W., Tour, J.M., Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano*, 2010, 4 (8), 4806–4814.
- [36] Chua, C. K., Sofer, Z., Pumera, M., Graphite Oxides: Effects of Permanganate and Chlorate Oxidants on the Oxygen Composition. *Chem. – Eur. J.*, 2012, 18 (42), 13453–13459.

- [37] Chen, Z. L., Kam, F. Y., Goh, R. G., Song, J., Lim, G. K., Chua, L. L., Influence of Graphite Source on Chemical Oxidative Reactivity. *Chem. Mater.*, 2013, 25 (15), 2944-2949.
- [38] Wanamaker, C. L., Bluemle, M. J., Pitet, L. M., O'Leary, L. E., Tolman, W. B., Hillmyer, M. A., Consequences of Polylactide Stereochemistry on the Properties of Polylactide-polymenthide-polylactide Thermoplastic Elastomers. *Biomacromolecules*, 2009, 10 (10), 2904-2911.
- [39] Dreyer, D., Todd, A., Bielawski, C., Harnessing the chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.* 2014, 43 (15), 5288-5301.
- [40] Liu, J., Rinzler, A. G., Dai, H., Hafner, J. H., Bradley, R. K., Boul, P. J., ... Rodriguez-Macias, F., Fullerene Pipes. *Science*, 1998, 280 (5367), 1253-1256.
- [41] Graphene oxide weaved into 'paper'. physicsworld.com. 2016 [revisado 25 May 2016]. <http://physicsworld.com/cws/article/news/2007/jul/25/graphene-oxide-weaved-into-paper>
- [42] Rao, C. N. R., Sood, A. K. *Graphene: synthesis, properties, and phenomena*. John Wiley & Sons. 2013.
- [43] Basiuk, E. V., Basiuk, V. A. Solvent-Free Functionalization of Carbon Nanomaterials. In *Green Processes for Nanotechnology*. Springer International Publishing. 2015, 163-205.
- [44] Basiuk V.A., Basiuk E.V. Chemistry of carbon nanotubes. American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, C.A., 2008, 1-3
- [45] Sun, Y.P., Fu, K., Lin, Y., Huang, W. Functionalized Carbon Nanotubes: Properties and Applications. *Acc. Chem. Res.* 2002, 35 (12), 1096-1104.
- [46] Hirsch, A., Vostrowsky, O. Functionalization of Carbon Nanotubes. En *Functional Molecular Nanostructures*. Springer Berlin Heidelberg. 193-237.
- [47] Karousis, N., Tagmatarchis, N., Tasis, D., Current Progress on the Chemical Modification of Carbon Nanotubes. *Chem. Rev.* 2010, 110 (9), 5366-5397.

- [48] Georgakilas, V., Otyepka, M., Bourlinos, A.B., Chandra, V., Kim, N., Kemp, K.C., Hobza, P., Zboril, R., Kim, K.S., Functionalization of Graphene: Covalent and Non-covalent Approaches, Derivatives and Applications. *Chem. Rev.* 2012, 112 (11), 6156-6214.
- [49] Mochalin, V.N., Shenderova, O., Ho, D., Gogotsi, Y. The Properties and Applications of Nanodiamonds. *Nat. Nanotechnol.* 2012, 7 (1), 11-23.
- [50] Zhang, X., Huang, Y., Wang, Y., Ma, Y., Liu, Z., Chen, Y., Synthesis and Characterization of a Graphene-C₆₀ Hybrid Material. *Carbon*, 2009, 47, 334-337.
- [51] Liu, Z., Robinson, J.T., Sun, X., Dai, H., PEGylated Nanographene Oxide for Delivery of Water-Insoluble Cancr Drugs. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130 (33), 10876-10877.
- [52] Veca, L.M., Lu, F., Mezziani, M.J., Cao, L., Zhang, P., Qi, G., Qu, L., Shrestha, M., Sun, Y.P., Polymer Functionalization and Solubilization of Carbon Nanosheets. *Chem. Commun.*, 2009, 18, 2565-2567.
- [53] Mohanty, N., Berry, V., Graphene-Based single-Bacterium Resolution Biodevice and DNA Transistor: Interfacing Graphene Derivatives with Nanoscale and Microscale Biocomponents. *Nano Lett.*, 2008, 8 (12), 4469-4476.
- [54] Yang, H., Li, F., Shan, C., Han, D., Zhang, Q., Niu, L., & Ivaska, A., Covalent Functionalization of Chemically Converted Graphene Sheets via Silane and its Reinforcement. *J. Mater. Chem.*, 2009, 19 (26), 4632-4638.
- [55] Park, S., Dikin, D. A., Nguyen, S. T., & Ruoff, R. S., Graphene Oxide Sheets Chemically Cross-linked by Polyallylamine. *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113 (36), 15801-15804.
- [56] Lawrence, S.A., Amines: Synthesis, Properties and Applications, Cambridge University Press, 2004.
- [57] Basiuk, E.V., Basiuk, V.A., Meza-Laguna, V., Contreras-Torres, Flavio F., Martínez, M., Rojas-Aguilar, A., Salerno, M., Zavala, G., Falqui, A., Brescia, R.,

Solvent-free covalent functionalization of multi-walled carbon nanotubes and nanodiamond with diamines: looking for cross-linking effects. *App. Surf. Sci.* 2012, 259, 465-476.

[58] 1,5-Diaminonaphthalene, Royal Society of Chemistry, Copyright © 2016. <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.15851.html>

[59] 1,8-Diaminooctane, Royal Society of Chemistry, Copyright © 2016. <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.22672.html>

[60] 1,12-Diaminododecane, Royal Society of Chemistry, Copyright © 2016. <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.16755.html>

[61] Abarca-Morales, E., Síntesis, funcionalización y caracterización de papel de nanotubos de carbono (buckypaper) UNAM-Facultad de Ciencias. 71 (2015)

[62] Basiuk, E.V., Ramírez-Calera, I.J., Meza-Laguna, V., Abarca-Morales, E., Pérez-Rey, L.A., Re, M., Prete, P., Loverigne, N., Álvarez-Zauco, E. Basiuk, V.A.: Solvent-free Functionalization of Carbon Nanotube Buckypaper with Amines. *Appl. Surf. Sci.* 2015, 357, 1355-1368.

[63] Skoog, D.A., Holler, J.H., Nieman, T.A., Principios de Análisis Instrumental. 5ª. Ed., McGraw Hill, Madrid, España. 2001.

[64] Scanning Electron Microscope A to Z, Basic Knowledge for Using the SEM, Copyright © JEOL USA, Inc., 2015.

[65] Luis Armando Pérez Rey, Estudio espectroscópico, microscópico y de propiedades eléctricas de compuestos nanohíbridos de óxido de grafeno y nanotubos de carbono. Tesis de Licenciatura de Física, Facultad de Ciencias, UNAM, 2015.