

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

ESTUDIO DE INTERACCIONES ENTRE ÓXIDO DE GRAFENO Y MOLÉCULAS MACROCÍCLICAS APLICANDO FUNCIONALIZACIÓN QUÍMICA EN FASE DE GAS

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

LIC. Q. MAGDA MARCELA VELÁSQUEZ ROJAS

TUTORA

DRA. ELENA GOLOVATAYA DZHYMBEEVA INSTITUTO DE CIENCIAS APLICADAS Y TECNOLOGÍA

CIUDAD DE MÉXICO, AGOSTO DE 2019



Universidad Nacional Autónoma de México



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. El presente trabajo se desarrolló en el laboratorio de bionanotecnología del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT)-UNAM bajo la asesoría de la **Dra. Elena Golovataya Dzhymbeeva**, con el apoyo económico otorgado por DGAPA-UNAM (IN101118), CONACyT (Proyecto N° 250655) y beca de maestría (N° Becario 626683).

JURADO ASIGNADO

PresidenteDr. Dwight Roberto Acosta NajarroInstituto de Física, UNAMVocalDra. María del Pilar Carreón CastroInstituto de Ciencias Nucleares, UNAMVocalDra. Janna DoudaUPIITA-IPNVocalDr. Rodolfo Zanella SpeciaICAT, UNAMSecretarioDr. José Eduardo Barrios VargasFacultad de Química, UNAM

Parte de los resultados obtenidos fueron divulgados en el siguiente evento:

 M.M. Velásquez-Rojas, V. Meza-Laguna, E. Álvarez-Zauco, M. Farias, V.A. Basiuk, E.V. Basiuk, One-Step Covalent Functionalization of Graphene Oxide Powder and Paper with Aminobezo-crown ethers, XXVIII International Materials Research Congress, Cancún, México, 2019.

Este trabajo está dedicado a mis abuelitos Ramón† y Sixta, a mis padres Magdalena y Roberto y a mi hermano David. Es una verdadera fortuna transitar por este universo con ustedes en mi vida, mi mente y mi corazón.

AGRADECIMIENTOS

- A la Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM, y su Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas, por brindarme la oportunidad de realizar mis estudios de Maestría.
- Al Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, ICAT-UNAM, por permitirme hacer uso de sus instalaciones para llevar a cabo el presente trabajo de investigación.
- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACyT, por lo rubros concedidos en el proyecto CONACyT-250655 y por la beca otorgada para realizar mis estudios de Maestría (N° de becario 626683).
- A la Dirección General de Estudios de Asuntos de Personal Académico, DGAPA-UNAM, por los recursos otorgados a través del proyecto UNAM-DGAPA (IN10118).
- Al Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica, LUCE-ICAT-UNAM, y a la Dra. Selene Rubí Salas por su apoyo con el equipo de espectroscopía infrarroja y Raman.
- A mi asesora de tesis, la Dra. Elena Golovataya Dzhymbeeva por recibirme en su grupo de investigación y brindarme su tiempo, dedicación, compromiso, experiencia y conocimientos para culminar con éxito este trabajo.
- Al Dr. Vladimir Basiuk del ICN-UNAM, por su apoyo y aportes para la realización de esta tesis.
- Al Dr. Víctor Meza Laguna del ICN-UNAM, por su disposición y contribución en los análisis de SEM-EDS.
- Al Dr. Edgar Álvarez Zauco de la Facultad de Ciencias-UNAM, por su colaboración para la obtención de termogramas TGA.
- Al Dr. Mario H. Farias Sánchez del CNyN-UNAM, por su colaboración para la obtención de espectros XPS.
- Al M en C. Diego Acevedo por su apoyo en la funcionalización y estudio del óxido de grafeno, además de la capacitación brindada en AFM.
- A los miembros del honorable jurado: Dr. Dwight Roberto Acosta Najarro, Dra. María del Pilar Carreón Castro, Dra. Janna Douda, Dr. Rodolfo Zanella Specia y Dr. José Eduardo Barrios Vargas, por el tiempo dedicado a la revisión de esta tesis y los consejos bridados.

AGRADECIMIENTOS PERSONALES

- A mis padres y mi hermano por su compañía, apoyo constante y consejos, siempre son mi motor y mi motivación para cumplir mis propósitos.
- A los miembros de las familias Velásquez y Rojas, por su aporte en mi crecimiento personal y profesional, fue importante para mí contar con ustedes a pesar de la distancia.
- A la Doctora Berta Inés Delgado Fajardo, por recibirme en su grupo de investigación durante mi licenciatura, gracias a ella descubrí la nanociencia y aprendí la importancia de la ética profesional, el trabajo duro y la dedicación en la investigación.
- A Nancy Valiente y David Beltrán, por ser mis mejores amigos, hemos compartido muchas experiencias juntos durante estos nueve años de conocernos y ha sido bonito seguir construyendo nuestra amistad a pesar de no compartir una misma ciudad.
- A Rosa Quintero, Ivon Nieto y Valeria Juárez, por ser las mejores roomies y amigas que puede encontrar en México. El coincidir en una misma casa fue afortunado y ha significado mucho para mí el poder compartir tantas risas, aventuras y anécdotas.
- A Erick Guerrero, por los breves pero valiosos momentos que hemos compartido durante mi tiempo en México. Es grato saber que, a pesar de los kilómetros de distancia, las horas de diferencia horaria y las múltiples (pre)ocupaciones de nuestros mundos, seguimos apoyándonos.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN					
ABSTRACT					
INTRODUCCIÓN					
CAPITULO I: ANTECEDENTES GENERALES					
1. EL CARBONO					
2. GRAFENO Y ÓXIDO DE GRAFENO					
2.1. Historia					
2.2. Grafeno					
2.2.1. Estructura química					
2.2.2. Propiedades y aplicaciones					
2.3. Óxido de grafeno					
2.3.1. Estructura química					
2.3.2. Síntesis					
2.3.3. Reactividad y funcionalización14					
2.3.4. Propiedades y aplicaciones15					
2.4. Papel de óxido de grafeno17					
2.4.1. Síntesis					
2.4.2. Reactividad, entrecruzamiento y funcionalización					
2.4.3. Propiedades y aplicaciones					
3. ÉTERES CORONAS					
3.1. Historia					
3.2. Estructura química					
3.3. Síntesis y funcionalización					
3.4. Propiedades					

3	.4.1.	Formación de complejos2	5
3	.5.	Aplicaciones	7
4.	ÓX	IDO DE GRAFENO – ÉTERES CORONAS	8
4	.1.	Antecedentes	8
4	.2.	Funcionalización libre de solventes y amigable con el ambiente2	8
CA	PITU	JLO II: OBJETIVOS E HIPÓTESIS DE INVESTIGACIÓN	1
1.	OB.	JETIVOS	1
1	.1.	Objetivo general	1
1	.2.	Objetivos específicos	1
2.	HIP	PÓTESIS	1
CA	PITU	JLO III: DISEÑO EXPERIMENTAL	2
1.	OB	TENCIÓN DE PAPEL DE ÓXIDO DE GRAFENO3	2
2.	FUI	NCIONALIZACIÓN DE ÓXIDO DE GRAFENO CON ÉTERES CORONAS3	3
3.	INT	ERACCIÓN DE CATIONES CON ÓXIDO DE GRAFENO FUNCIONALIZADO	С
	34		
4.	MA	TERIALES Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	4
CA	PITU	JLO IV: FUNCIONALIZACIÓN DE ÓXIDO DE GRAFENO EN POLVO3	5
1.	RES	SULTADOS Y DISCUSIÓN	5
1	.1.	Funcionalización con éteres coronas	5
1	.2.	Interacción con cationes alcalinos	5
2.	CO	NCLUSIONES PARTICULARES	5
3.	PEF	SPECTIVAS	6
CA	PITU	JLO V: FUNCIONALIZACIÓN DE ÓXIDO DE GRAFENO EN PAPEL5	7
1.	RES	SULTADOS Y DISCUSIÓN5	7
1	.1.	Funcionalización con éteres coronas5	7
1	.2.	Interacción con cationes alcalinos	8

2.	CONCLUSIONES PARTICULARES	82
3.	PERSPECTIVAS	83
CA	PITULO VI: CONCLUSIONES GENERALES	84
CA	PITULO VII: REFERENCIAS	85
AN	EXO I: CONSIDERACIONES EXPERIMENTALES GENERALES	96
AN	EXO II: CARACTERIZACIONES DE ÉTERES CORONAS	98
AN	EXO III: PRUEBAS DE DISPERSIÓN - INTERACCIÓN CON CATIONI	ES
AL	CALINOS10	00

ABREVIATURAS

AB15C5	4'- aminobenceno-15-corona-5
	(por sus siglas en inglés, 4´-aminobenzo-15-crown-5)
AB18C6	4´- aminobenceno-18-corona-6
	(por sus siglas en inglés, 4´-aminobenzo-18-crown-6)
AFM	Microscopia de fuerza atómica (por sus siglas en inglés, atomic force
	microscopy)
CNM	Nanomateriales de carbono (por sus siglas en inglés, carbon
	nanomaterials)
CNT	Nanotubos de carbono (por sus siglas en inglés, carbon nanotubes)
EDS	Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (por sus siglas en
	inglés, energy-dispersive X-Ray spectroscopy)
FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (por sus siglas
	en inglés, Fourier-transform infrared spectroscopy)
GO	Óxido de grafeno (por sus siglas en inglés, graphene oxide)
GO-TT	Óxido de grafeno térmicamente tratado
GO-15	Óxido de grafeno funcionalizado con 4´-aminobenceno-15-corona-5
GO-15-K	Óxido de grafeno funcionalizado con 4'-aminobenceno-15-corona-5
	luego de interacción con el catión potasio
GO-15-Na	Óxido de grafeno funcionalizado con 4'-aminobenceno-15-corona-5
	luego de interacción con el catión sodio
GO-15-K-Na	Óxido de grafeno funcionalizado con 4'-aminobenceno-15-corona-5
	luego de interacción con los cationes de sodio y potasio
GO-18	Óxido de grafeno funcionalizado con 4´-aminobenceno-18-corona-6
GO-18-K	Óxido de grafeno funcionalizado con 4´-aminobenceno-18-corona-6
	luego de interacción con el catión potasio
GO-18-Na	Óxido de grafeno funcionalizado con 4´-aminobenceno-18-corona-6
	luego de interacción con el catión sodio
GO-18-K-Na	Óxido de grafeno funcionalizado con 4´-aminobenceno-18-corona-6
	luego de interacción con los cationes de sodio y potasio

GOP Papel de óxido de grafeno (por sus siglas en inglés, graphene oxide paper) **GOP-TT** Papel de óxido de grafeno térmicamente tratado Papel de óxido de grafeno funcionalizado con 4'-aminobenceno-15-**GOP-15** corona-5 **GOP-15-K** Papel de óxido de grafeno funcionalizado con 4'-aminobenceno-15corona-5 luego de interacción con el catión potasio GOP-15-Na Papel de óxido de grafeno funcionalizado con 4'-aminobenceno-15corona-5 luego de interacción con el catión sodio GOP-15-K-Na Papel de óxido de grafeno funcionalizado con 4'-aminobenceno-15corona-5 luego de interacción con los cationes de sodio y potasio Papel de óxido de grafeno funcionalizado con 4'-aminobenceno-18-**GOP-18** corona-6 GOP-18-K Papel de óxido de grafeno funcionalizado con 4'-aminobenceno-18corona-6 luego de interacción con el catión potasio GOP-18-Na Papel de óxido de grafeno funcionalizado con 4'-aminobenceno-18corona-6 luego de interacción con el catión sodio GOP-18-K-Na Papel de óxido de grafeno funcionalizado con 4'-aminobenceno-18corona-6 luego de interacción con los cationes de sodio y potasio HRMS Espectrometría de masas de alta resolución (por sus siglas en inglés, *high resolution mass spectrometry*) MF Material funcionalizado ND Nanodiamante (por sus siglas en inglés, nanodiamond) OD Desechos oxidativos (por sus siglas en inglés, oxidative debris) RGO Óxido de grafeno reducido (por sus siglas en inglés, reduced graphene oxide) SEM Microscopia electrónica de barrido (por sus siglas en inglés, scanning *electron microscopy*) SSNMR Resonancia magnética nuclear de estado sólido (por sus siglas en *inglés, solid state nuclear magnetic resonance)* **SWCNT** Nanotubos de carbono de pared simple (por sus siglas en inglés, single*walled carbon nanotubes)*

TGAAnálisis termogravimétrico (por sus siglas en inglés,
thermogravimetric analysis)XPSEspectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (por sus siglas
en inglés, X-Ray photoelectron spectroscopy)

RESUMEN

El presente trabajo de investigación tiene como objetivo el estudio de la funcionalización covalente en fase gas de dos formas del óxido de grafeno, polvo y papel, con dos éteres coronas: 4'-aminobenceno-15-corona-5 y 4'-aminobenceno-18-corona-6. Este método de modificación química favorece la reacción en un solo paso, sin el uso de solventes o reactivos intermediarios, además de que no se producen residuos tóxicos ni se requieren técnicas de purificación adicionales. Los materiales obtenidos fueron caracterizados y sometidos a interacciones con cationes alcalinos para evaluar la capacidad de coordinación de los éteres coronas enlazados al óxido de grafeno. Los resultados se presentan en dos apartados.

En el primer apartado se discuten los resultados obtenidos para la funcionalización de óxido de grafeno en polvo. Por medio de las técnicas FTIR y XPS se identificó que la modificación química con éteres coronas tiene lugar a través de dos rutas de reacción: la adición nucleofílica a los grupos epóxido y la amidación. El TGA permitió establecer un mayor porcentaje de funcionalización con AB15C5. Se determinó a través de TGA, EDS y XPS, que el óxido de grafeno funcionalizado con AB15C5 posee una capacidad de captación de iones sodio levemente mayor en comparación con los iones potasio; en tanto, el óxido de grafeno funcionalizado con AB18C6 presenta una mayor capacidad de interactuar con iones potasio.

En el segundo apartado se detallan los resultados de la funcionalización de óxido de grafeno en papel. La modificación química, al igual que en polvo, se da por medio de la ruptura del anillo epóxido con la subsecuente formación de un enlace amina y la amidación de los grupos COOH. Mediante TGA se observó un mayor grado de funcionalización con AB15C5. De acuerdo con EDS y XPS, los papeles de óxido de grafeno funcionalizados con AB15C5 y AB18C6 presentan la misma tendencia de captación de iones que los materiales en polvo. Las técnicas microscópicas y mojabilidad muestran diferencias entre ambas caras del papel, además de cambios de hidrofobicidad.

Este estudio da paso al uso de técnicas ambientalmente amigables y sencillas para la funcionalización de óxido de grafeno con éteres coronas, además del análisis ante la formación de complejos por parte de los éteres coronas de estos nanomateriales.

ABSTRACT

The present research work aims to study the covalent functionalization in gas phase of two different forms of graphene oxide, powder and paper, with two crown ethers: 4'-aminobenzo-15-crown-5 and 4'-aminobenzo-18-crown-6. This chemical modification method contemplates a one-step reaction, without the use of solvents and intermediate reagents, and besides that no toxic residues are produced and no additional purification techniques are required. The materials obtained were characterized and subjected to interactions with alkaline cations to evaluate the coordination capacity of the crown ethers bound to graphene oxide. The results are presented in two sections.

In the first section the results obtained for graphene oxide powder functionalization are discussed. Through the FTIR and XPS techniques it was identified that the chemical modification with crown ethers takes place through two reaction routes: the nucleophilic addition to the epoxide groups and the amidation. The TGA allowed to establish a higher functionalization percentage with AB15C5. It was determined through TGA, EDS and XPS, that the graphene oxide functionalized with AB15C5 possessed uptake capacity slightly higher for sodium ions versus potassium ion; meanwhile, the graphene oxide powder functionalized with AB18C6 showed a higher ability to interact with potassium ions.

In the second section the results of graphene oxide paper functionalization are detailed. The chemical modification, similar to powder, occurs through the opening of the epoxide rings with the subsequent formation of an amine bond and the amidation of the COOH groups. Through TGA, a higher degree of functionalization was observed with AB15C5. According to EDS and XPS, the papers functionalized with AB15C5 and AB18C6 show the same tendency to pick up ions as the corresponded powder materials. Wettability and microscopic techniques show differences between both sides of the papers, as well as changes in hydrophobicity.

This study gives way to the use of environmentally friendly and simple techniques for the functionalization of graphene oxide with crown ethers, besides the analysis of the formation of crown ether complexes by these nanomaterials.

INTRODUCCIÓN

El estudio del óxido de grafeno (GO) ha crecido exponencialmente durante la última década, explorándose su estructura química, la optimización de métodos de obtención, la modificación química de su superficie, la identificación de sus propiedades y el planteamiento de posibles aplicaciones; convirtiéndolo en un campo interdisciplinario emergente en el que convergen áreas como: la química, la física, la biología, la ciencia de materiales, la ingeniería, entre otras.

A diferencia de la mayoría de los nanomateriales de carbono (fulerenos, grafeno, nanotubos de carbono), el óxido de grafeno posee una gran área superficial con una naturaleza anfifílica que le confiere la capacidad de dispersión tanto en solventes acuosos como en una gran variedad de solventes orgánicos. Por otra parte, este nanomaterial es un aislante eléctrico con un bajo módulo de Young, cuyas propiedades mecánicas, ópticas y flexibilidad extraordinaria, han generado un creciente interés en la ingeniería de dispositivos fotoelectrónicos, materiales de almacenamiento de energía, membranas de purificación y sensores químicos, por mencionar algunos ejemplos. Sin embargo, la formación de enlaces de hidrógeno entre moléculas de agua y los grupos polares de su superficie, pueden reducir drásticamente su resistencia mecánica, rigidez, además de sus propiedades electrónicas y estructurales, debido a la falta de interacciones fuertes entre los planos basales.

Una alternativa para controlar las propiedades del óxido de grafeno es la modificación química, que consiste en realizar un cambio intencional de la naturaleza química local del material. Esto se puede realizar uniendo nuevos grupos químicos a los planos y/o bordes de las láminas del óxido de grafeno mediante la funcionalización covalente, donde se hace uso de los grupos funcionales oxigenados del nanomaterial para que reaccionen con grupos orgánicos de interés, como es el caso de aminas, alcoholes, éteres, polímeros o compuestos macrocíclicos. En este último grupo encontramos a los éteres coronas, moléculas heterocíclicas usadas en aplicaciones biomédicas, técnicas de análisis cromatográfico y sensores selectivos de iones, ya que pueden formar complejos con cationes y moléculas neutras.

La funcionalización de óxido de grafeno con éteres coronas ha sido muy poco estudiada. A la fecha, se han obtenido una cantidad limitada de materiales funcionalizados a través protocolos de reacción donde intervienen reactivos corrosivos, tóxicos y mutágenos, con solventes orgánicos y acuosos como medios de reacción, donde los procesos de separación y purificación son dispendiosos y costosos. Por esta razón es importante diseñar métodos de síntesis alternativos donde se eviten reactivos peligrosos, minimizando el uso de disolventes y la generación de desechos.

Por lo tanto, el motivo de este trabajo fue realizar la funcionalización de óxido de grafeno en polvo y papel con estos macrocíclicos en fase gas, teniendo en cuenta que es un método libre de solventes, donde no es necesario realizar etapas adicionales de purificación ya que los reactivos en exceso se eliminan espontáneamente y solo se requiere que los compuestos sean térmicamente estables a temperaturas moderadas bajo presiones reducidas. Adicionalmente se caracterizó los materiales obtenidos con técnicas espectroscópicas, térmicas, microscópicas, entre otras, y se evaluó la formación de complejos con iones metálicos alcalinos.

CAPITULO I: ANTECEDENTES GENERALES

1. EL CARBONO

El nombre "carbono" proviene de la palabra latina *carbo*, que significaba para los romanos "carbón", un material vegetal descubierto en la prehistoria y conocido por muchas civilizaciones antiguas. ^[1, 2] El elemento químico carbono (C) está presente en el universo de manera abundante, siendo el cuarto elemento más prolífico en el sistema solar y se encuentra primordialmente en forma de hidrocarburos. ^[2]

El carbono tiene seis electrones, dos cercanos al núcleo y los cuatro restantes en la capa de valencia, confiriéndole una configuración electrónica 1s²2s²2p². En la mayoría de los compuestos el carbono es tetravalente, comportamiento puede ser explicado con el modelo de hibridación de orbitales: la diferencia energética entre los orbitales 2s y 2p es baja en comparación con la energía que se libera en el enlace químico. Por consiguiente, es posible que las funciones de onda de estos orbitales se mezclen, dando origen a cuatro orbitales hibridados sp³ que adoptan una disposición tetraédrica. Del mismo modo, el orbital 2s se puede mezclar con dos orbitales 2p para formar tres orbitales híbridos sp² o con un solo orbital 2p dando lugar a dos orbitales híbridos sp³, los orbitales híbridos y su disposición espacial.



Figura 1. (*a*) *Diagrama de orbitales atómicos e hibridación sp*³, (*b*) *orbitales híbridos del carbono*. ^[3]

Este elemento químico provee las bases de la vida en la tierra y está ampliamente distribuido en la naturaleza debido a su habilidad de enlazarse consigo mismo formando cadenas lineales (sp), estructuras planas (sp²) o redes tetraédricas tridimensionales (sp³), dando origen a la formación de alótropos estables con propiedades químicas y físicas diversas. ^[1-4]

Desde la antigüedad tenemos conocimiento del diamante y el grafito, dos formas alotrópicas naturales formadas por redes extendidas de átomos de carbono con hibridaciones $sp^3 y sp^2$, respectivamente. Ambos materiales muestran propiedades físicas únicas, pero diametralmente opuestas, mientras que el diamante es un material duro, transparente en el espectro visible y aislante eléctrico; el grafito es suave, opaco y conductor, hecho que nos ilustra como las propiedades pueden variar entre alótropos. ^[1, 4]

Durante mucho tiempo estos eran los únicos alótropos de carbono conocidos, pero esta situación cambio con el descubrimiento de los nanodiamantes (ND) (1963-1982) y su estudio constante en centros de investigación de la Unión Soviética para su aplicación (1982-1993), ^[5] la observación por primera vez de los fullerenos (1985) por Kroto y colaboradores, el reconocimiento mundial de los nanotubos de carbono (CNT) a partir del trabajo de Iijima y colaboradores (1991) ^[4] y el redescubrimiento del grafeno luego del aislamiento eficiente alcanzado por Novoselov y colaboradores (2004), ^[6] demostrando las numerosas modificaciones posibles del carbono y la cantidad de científicos que investigan estos materiales. ^[4]

2. GRAFENO Y ÓXIDO DE GRAFENO

2.1. Historia

En décadas recientes, la investigación sobre el grafeno y el óxido de grafeno ha adquirido relevancia y representa un campo emergente de la ciencia interdisciplinaria que abarca una variedad de disciplinas, entre ellas la química, la física, la biología, la ciencia de materiales y la nanotecnología; ^[1, 7, 8] por tanto, es importante conocer los conceptos, los procesos químicos y los científicos asociados a su desarrollo histórico.

Inicialmente el óxido de grafito fue sintetizado en 1840 por Schafhäutl^[9] a partir de la intercalación de grafito haciendo uso de ácido sulfúrico (H₂SO₄) y ácido nítrico (HNO₃), pero

su trabajo no fue muy conocido debido a que fue publicado en artículos relacionados con aceros de hierro-carbono. El científico británico Brodie, ^[10] describió en 1859 la obtención de óxido de grafito haciendo uso de oxidantes como el clorato de potasio (KClO₃) junto con HNO₃, repitiendo consecutivamente la reacción hasta cuatro veces y ocasionando la intercalación de las capas de grafito, la modificación química de su superficie y el apilamiento laminar debido a la disminución de las fuerzas interplanares. ^[1,8]

En 1898, Staudenmaier ^[11] mejoraría el método de Brodie incorporando H₂SO₄ concentrado a la mezcla de reacción con el fin de aumentar su acidez, además de múltiples alícuotas de KClO₃ durante todo el tiempo de reacción. Aunque se obtenía óxido de grafito en una sola reacción, la duración del método era de hasta una semana y se requería el uso de un gas inerte para eliminar el dióxido de cloruro (ClO₂) producido, el cual posee un carácter altamente explosivo. ^[1, 7, 12]

Hummers y Offeman, ^[13] en 1958, propusieron un proceso de oxidación diferente donde reaccionaba grafito con permanganato de potasio (KMnO₄), nitrato de sodio (NaNO₃) y H₂SO₄ concentrado. Actualmente el método más común para la síntesis de óxido de grafito es el método modificado de Hummers. ^[1, 12]

En 1962, Boehm y colaboradores, ^[14] hicieron la primera observación sobre estructuras similares al grafeno, que consistía en carbón laminar delgado con muy bajo contenido de oxígeno e hidrógeno y fue obtenido a partir de la reducción de óxido de grafito en una solución alcalina. En 1970, Blakely y colaboradores, ^[15] encontraron monocapas de grafito aislando carbón en una superficie de níquel. Boehm y colaboradores, ^[16] en 1994, introdujeron el termino de grafeno, definiéndolo como una sola capa de grafito. Previo a ello, se usaron diferentes términos como "capas de grafito", "capas de carbono" o "láminas de carbono" para referirse a este nanomaterial. ^[1]

En 2004, Novoselov y colaboradores, ^[6] presentaron sus conclusiones sobre la estructura del grafeno, haciendo uso de un método mecánico "método de cinta Scotch" para la exfoliación y extracción de capas finas de grafeno a partir de cristales de grafito. Estos fragmentos de grafeno compuestos de capas individuales se identificaron mediante microscopía AFM. Por este trabajo fueron merecedores del premio Nobel de física en 2010. ^[1,4]

Estos resultados fueron clave en la historia del grafeno, puesto que a pesar de que este ya había sido descubierto previamente, en este momento los científicos necesitaban aislar hojas de grafeno individuales para encontrar, caracterizar y confirmar sus propiedades bidimensionales distintivas, dando paso a un nuevo campo de la ciencia y su desarrollo actual.^[8]

2.2. Grafeno

2.2.1. Estructura química

El grafeno es una sola capa de grafito constituida por átomos de carbono sp² dispuestos en una red hexagonal, ^[8] por lo tanto, cada carbono está interconectado a sus tres vecinos a través de enlaces σ , con ángulos de 120° y una longitud de 1.42Å, siendo responsables de la resistencia de la red de grafeno. Por otra parte, el orbital p_z se encuentra enlazado de manera covalente por enlaces π con el átomo de carbono vecino, formándose las bandas π y π^* responsables de la conductividad eléctrica del grafeno. ^[1, 17, 18] El grosor de una monocapa ideal de grafeno es 0.34 nm. ^[19]

Si bien el grafeno ideal sería un plano de dimensiones infinitas, el grafeno real exhibe aristas que tienen conformación *armchair* o zig-zag, además de defectos en la red como orificios y límites con simetría hexagonal rota que surge de anillos de carbono de cinco y siete miembros. ^[8] Por algunos, es considerado como el componente básico de todos los materiales de carbono grafítico, como se muestra en la Figura 2. ^[17]

2.2.2. Propiedades y aplicaciones

El grafeno ha ganado atención en múltiples áreas de investigación y en posibles aplicaciones de alta tecnología debido a sus propiedades valiosas como excelente conductividad eléctrica (resistencia de hoja de 400 Ω /sq) ^[1, 20] y térmica (5000 W m⁻¹ K⁻¹), alto módulo de Young (~1TPa), ^[17] alta resistencia mecánica y alta transparencia óptica de hasta 97.7%. ^[17]

El grafeno y los materiales basados en grafeno tienen un gran potencial en aplicaciones donde se requiere una rápida transferencia de electrones como dispositivos de almacenamiento de energía, pantallas de emisión de campo y foto-catálisis. ^[1, 21] Por otra parte, se ha implementado el grafeno en prototipos tecnológicos como transistores de alta frecuencia, ^[8, 18] fotodetectores, ^[17-19] supercapacitores, ^[1, 19] electrodos ^[1, 19] y sensores, ^[1] demostrando resultados superiores a los sistemas de referencia. ^[8]



Figura 2. Grafeno y estructuras de carbono relacionadas: fulereno, CNT y grafito. ^[22]

2.3. Óxido de grafeno

2.3.1. Estructura química

El óxido de grafeno es una sola capa de óxido de grafito, con átomos de carbono hibridados sp² y sp³ derivatizados por varios grupos funcionales como epóxido, hidroxilo, cetona, carboxilo, e incluso estructuras como lactona y quinona. ^[1, 12, 19] Dependiendo del método de preparación, se obtiene GO con relaciones de C:O de 4:1 a 2:1. El grosor de una monocapa ideal de GO es de 1-1.4 nm, que es mayor al grosor del grafeno debido a la presencia de grupos oxigenados y moléculas de agua adsorbidas. ^[19]

La estructura exacta de GO ha sido debatida por muchos años, incluso hoy en día el modelo de la estructura no está definido. La complejidad de su estructura se debe a diferentes motivos, entre ellos: ^[1]

- (1) Falta de técnicas analíticas precisas para su caracterización.
- (2) Complejidad del material (incluyendo la variabilidad de muestra a muestra).
- (3) Carácter berthollide (composición atómica no estequiométrica).

A pesar de que estas características hacen que la estructura sea difícil de entender, se han hecho diferentes esfuerzos para descifrarla (Figura 3). De acuerdo con los primeros modelos estructurales, el GO está constituido por una red con unidades repetitivas distintas. La estructura propuesta por Hofmann y Holst ^[23] en 1939 consistía en grupos epóxido (1,2-éter) extendidos en los planos basales del grafito, con una formula molecular de red C₂O. En 1946, Ruess ^[24] sugirió junto con los grupos epóxido en posición 1,3 sobre los ciclohexanos del plano basal, la presencia de grupos hidroxilos en la posición 4, de tal manera que estos serían los responsables de los hidrógenos en la estructura de GO. El modelo de Ruess muestra una hibridación sp³ en el plano basal, a diferencia de la hibridación sp² propuesta por Hofmann y Holst. ^[1, 12, 25]

Veinte años después, Scholz y Boehm, ^[26] plantearon un modelo de capas de carbono surcadas que contenían tanto cintas de estructura quinoidal como anillos abiertos de ciclohexano en conformación de silla, unidos indistintamente. Consideraban que no había evidencia de la presencia de grupos epóxido o éter en la estructura, pero si la presencia de grupos hidroxilo. Mientras tanto, un modelo muy útil fue propuesto por Nakajima y colaboradores, ^[27] en el cual se favoreció una estructura basal similar al poli (monofluoruro de dicarbono) (C₂F)_n llevando a la formación de compuestos de intercalación de grafito. ^[1, 12, 25]

Por otro lado, Lerf-Klinowski ^[28, 29] rechazaron la periodicidad en la estructura del GO, afirmando que era una estructura repetitiva amorfa no estequiométrica. Sugirieron que podía haber alquenos aromáticos o conjugados en el plano basal del GO, además del favorecimiento de la presencia de grupos ceto en vez de ácidos carboxílicos en los bordes del GO. Su modelo estaba soportado por resonancia magnética nuclear de estado sólido (SSNMR). ^[1, 12, 25]

En el modelo propuesto por Dékany, ^[30] favoreció la estructura rígida de la red de carbono sugerida en los modelos de Ruess y Scholz-Boehm. Este modelo también sigue el modelo Scholz-Boehm incluyendo 1,3-éteres en la estructura de GO extendiéndose en la red de ciclohexilo trans-enlazadas. ^[1, 12]

En 2008, Cai y colaboradores ^[31] prepararon una muestra de GO marcada con ¹³C y analizaron a través de SSNMR, concluyendo que solo eran viables los modelos de Lerf-Klinowski y Dékany. Así mismo, los resultados sugieren que los grupos hidroxilo y epóxido están próximos entre sí y una gran parte del carbono hibridado con sp² se conserva durante la oxidación. La oxidación de los bordes lleva a la formación de grupos carbonilo y

carboxílico. ^[1, 8] Adicionalmente, se llevaron a cabo cálculos *ab initio* para simular las señales SSNMR en GO, donde el espectro de SSNMR se correlacionó con los espectros simulados para diferentes modelos estructurales. Estas suposiciones mostraron que solo el modelo de Lerf-Klinowski era el mejor modelo de acuerdo con los datos experimentales. ^[1, 32]



Figura 3. Modelos estructurales del óxido de grafeno.^[12]

Además de esta concepción tradicional de la estructura del GO, han surgido estudios recientes que demuestran la presencia de fragmentos altamente oxidados en la superficie del GO, denominados como desechos oxidativos (OD) o fragmentos carbonosos carboxilados. ^[33] Rourke y colaboradores, ^[34] propusieron que los OD están unidos mediante enlaces de hidrógeno y apilamiento π - π a la superficie de GO en condiciones acidas o neutras. Por medio de un tratamiento con hidróxido de sodio (NaOH) logró la separación de OD en una relación 1:2 (OD:GO). La estructura exacta de los OD sigue siendo incierta, sin embargo se conoce gracias a la espectrometría de masas de alta resolución (HRMS) que los OD son pequeños fragmentos oxidados como C₁₉H₃₅O₆ y C₁₈H₃₃O₉, que contribuyen

significativamente en la pérdida de masa alrededor de 200°C en el análisis termogravimétrico (TGA), que se atribuye usualmente a la descomposición de grupos funcionales oxigenados. ^[34] Con respecto a estos grupos, aparentemente son similares tanto en GO como en los OD, ^[33, 35] con grupos carboxílicos, epóxido e hidroxilos en su estructura, ^[36] pero se requieren mayores estudios al respecto. ^[37]

2.3.2. Síntesis

La síntesis de óxido de grafeno es de gran interés debido a que el grafito, que se utiliza como materia prima para su obtención, es un recurso económico y con procesos de exfoliación eficientes es posible obtener un rendimiento mayor del 80% en la obtención GO de monocapa, por tanto, a partir de una pequeña masa se logra una película atómicamente delgada con una gran área superficial. Además, a partir de una exfoliación en medios de solución, es posible la formación de materiales similares al papel o la deposición de película delgada.^[1]

La obtención de GO se puede realizar por medio de la síntesis química húmeda, cuyos orígenes y desarrollo fue descrita en la sección histórica. Uno de los métodos de mayor importancia es el método de Hummers, ^[13] introducido en 1958, donde se emplea grafito (100g), NaNO₃ (50g), H₂SO₄ (2.3L) y KMnO₄ (300g) para el proceso de oxidación. En este método se emplea KMnO₄ para evitar explosiones espontaneas producidas por KClO₃ y se usa NaNO₃ para impedir la niebla ácida producida por HNO₃. Este proceso toma tan solo unas cuantas horas para producir GO de alta calidad, sin embargo, tiene como desventaja la producción de gases tóxicos como dióxido de nitrógeno (NO₂) y tetróxido de dinitrógeno (N₂O₄). ^[38]

Kovtyukhova y colaboradores ^[39] en 1999 introdujeron el método modificado de Hummers, donde se realiza primero un tratamiento previo para la pre-expansión del grafito (20g) con una mezcla de H₂SO₄ concentrado (30 ml), persulfato de potasio (K₂S₂O₈-10g) y óxido fosfórico (P₂O₅ – 10g) a 80°C por varias horas. Después de diluir, filtrar, lavar y secar el grafito oxidado, se adiciona en H₂SO₄ (460 ml) a 0°C y KMnO₄ (60g) gradualmente, agitando y enfriando para evitar que la temperatura de la mezcla alcance una temperatura mayor a los 20°C. Luego se agita por 2 h a 35 °C con agua destilada (920 ml), finalizando la reacción con la adición de una solución de peróxido de hidrógeno al 30% (H₂O₂). Para remover los iones metálicos presentes, se filtra y lava la muestra con una solución de ácido clorhídrico al 10% (HCl). El proceso de obtención finaliza con una diálisis para remover completamente los iones metálicos y ácidos restantes, además de purificar el GO. El grado de oxidación y el rendimiento de GO es mucho mayor en comparación con el método de Brodie; sin embargo, los procesos de separación y purificación son bastante complicados y requieren mucho tiempo. ^[7, 39]

En el año 2010 un grupo de investigación de la universidad de Rice propuso el método de Tour, ^[40] donde se sustituye el NaNO₃ por el uso de ácido sulfúrico - ácido fosfórico (relación v/v 9:1) y el doble de KMnO₄. Para eliminar el exceso de KMnO₄, se adiciona de manera lenta y gota a gota el H₂O₂. El GO es lavado con HCl y agua desionizada, para luego secarlo a 90°C por 24 horas. La ventaja de este método es la producción de un material de carbono más hidrófilo, sin emisión de gases tóxicos y un rendimiento superior al método de Hummers modificado. ^[7, 38, 40]

Un estudio comparativo desarrollado por Pumera y colaboradores acerca de los métodos sintéticos de oxidación, ^[41] reveló que las oxidaciones basadas en permanganato introducen una mayor cantidad de grupos funcionales oxigenados y una mayor proporción de grupos carbonilo y ácido carboxílico que los métodos que utilizan oxidantes basados en clorato, otorgándoles una variedad más amplia de propiedades electroquímicas. ^[42]

Con respecto a los OD, Thomas y colaboradores ^[35] evaluaron si la presencia de estos fragmentos era dependiente del método de síntesis, sometiendo el GO obtenido por los métodos de Brodie, Staudenmaier, Hummers y Tour a lavados con NaOH, concluyendo que los OD están presentes en todos los GO sintetizados.

En resumen, se han desarrollado diversos métodos de síntesis (Brodie, Staudenmaier, Hummers, Hummers modificado y Tour) y se han demostrado mejoras en la oxidación, la simplicidad, el rendimiento y las cualidades del producto; sin embargo, aún hay carencias en la comprensión básica de los procesos de oxidación y los mecanismos detallados, lo que impide la ingeniería química y la manipulación de una variedad de reacciones para abordar problemas de tecnología críticos, como el ajuste de banda de conducción, el control de distribución de tamaño, la selección de estructura de borde, entre otros.^[7]

2.3.3. Reactividad y funcionalización

El GO posee una gran área superficial que puede ser modificada químicamente, tanto covalente como no covalentemente, permitiendo la introducción de nuevas moléculas. Los métodos utilizados para derivatizar GO dependen en gran medida de la aplicación y las propiedades deseadas, como la conductividad eléctrica y térmica, la hidrofilicidad y el refuerzo mecánico. ^[42] El GO se produce en condiciones de oxidación severas y contiene grupos oxigenados en ambos lados del plano basal, como se ha indicado previamente. Sin embargo, los procedimientos sintéticos, las condiciones de oxidación y el precursor de grafito influyen fuertemente en la estequiometria de los grupos funcionales. ^[8, 42]

La reducción de GO se considera principalmente en términos de su reactividad química, por lo que es posible realizarlo haciendo uso de agentes reductores como: sulfuro de hidrógeno (H₂S), borohidruro de sodio (NaBH₄) y derivados de hidracina, siendo este último el más útil. El ambiente acuoso supercrítico y fuertemente alcalino también se puede utilizar para la reducción de GO. Cabe resaltar que los métodos químicos presentan como desventaja la introducción de impurezas al GO, como es la formación de enlaces covalentes con los átomos de nitrógeno de los derivados de hidracina acompañado de la eliminación de átomos de oxígeno. Otra alternativa es la reducción térmica de GO elevando su temperatura por encima de 100 °C; sin embargo, su principal defecto es la distorsión estructural y por ende, la modificación de sus propiedades físicas. ^[1]

La funcionalización juega un papel importante en el control del comportamiento de exfoliación del GO y es clave para diversas aplicaciones. Existen dos enfoques de funcionalización química: (1) la funcionalización covalente, donde se aprovecha los grupos oxigenados de la superficie del GO para reaccionar con grupos funcionales orgánicos como aminas, ésteres, alcoholes, entre otros; y (2) la funcionalización no covalente, que se da a través de las fuerzas van der Waals y las interacciones π - π .^[1, 21]

Generalmente, los grupos carboxílicos presentes en los bordes del GO son activados a través un tratamiento previo con cloruro de tionilo (SOCl₂) seguido de condensación con un nucleófilo o mediante acoplamientos de carbodiimida con alcoholes o aminas, llevados a cabo en solventes orgánicos. El aislamiento del GO modificado obtenido a partir de

cualquiera de los métodos mencionados, se realiza usualmente a través de filtración o centrifugación. ^[7, 42]

Otra ruta de funcionalización covalente de la superficie basal es la apertura del anillo epóxido, donde un nucleófilo (típicamente una amina) es calentado en presencia del GO exfoliado en un solvente polar. Su posterior purificación y separación implica procesos de filtración o centrifugación. ^[7, 42]

La determinación de la cantidad de grupos funcionales y la evaluación de la eficiencia de las reacciones químicas son difíciles de lograr debido a la estructura amorfa y heterogénea de GO, por lo que usualmente se establece el éxito de la reacción por la dispersabilidad y rendimiento de los materiales en las aplicaciones. Además, sigue siendo difícil distinguir entre la funcionalización en los defectos de los lados, los grupos epóxido u otros grupos funcionales. ^[8]

Por otro lado, aunque existe una confirmación de que los OD influyen en las reacciones químicas que ocurren en la superficie del GO, se requiere determinar con precisión si hay diferencias en la estructura química de los grupos oxigenados del OD y GO, que puedan influenciar la formación de enlaces covalentes o no covalentes, o si los OD tan solo tienen impacto en la disponibilidad de grupos oxigenados presentes sobre el material.^[37]

2.3.4. Propiedades y aplicaciones

El GO, a diferencia del grafeno, se describe a menudo como un aislante eléctrico, ^[10, 21] exhibiendo una resistencia de hoja de $10^{12} \Omega/\text{sq}$ ^[20] y presenta un bajo módulo de Young (207.6 ± 23.4 Gpa). ^[38]

Se considera que el GO presenta una naturaleza anfifílica, con bordes más hidrofílicos y un plano basal más hidrófobo, por lo cual se puede dispersar en solventes como agua, etilenglicol, N-metil-2-pirrolidina, N,N-dimetilformamida y tetrahidrofurano. ^[1, 12] La anfifilicidad del GO es dependiente del tamaño de las hojas y del pH, dado que el grado de ionización de los grupos -COOH de los bordes puede verse afectada por este último factor. ^[10, 12] Se sugiere igualmente que los OD actúan como surfactantes que estabilizan el GO en suspensiones acuosas. ^[34] El GO se dispersa comúnmente en agua, en una concentración típica de 1-4 mg/ml, gracias a la acción de agitación mecánica y sonicación,

siendo considerado este último como el menos favorable ya que genera defectos en la red y reduce el tamaño de la hoja de GO (de micrones a unos pocos cientos de nanómetros). ^[1, 12]

Paredes y colaboradores, ^[43] observaron que el GO se puede dispersar en casi todos los solventes a excepción del n-hexano, el diclorometano y, en menor medida, en o-xileno y el metanol. En cuanto a solventes como etanol, acetona, 1-propanol, piridina y dimetilsulfóxido (DMSO) mostraron una dispersabilidad limitada. El estudio del momento dipolar y la dispersabilidad del GO en diversos solventes sugiere que además de la polaridad, existen otros factores importantes que determinan su buena dispersabilidad. ^[1]

Respecto a la toxicidad asociada a este material existen discrepancias ante su comportamiento, puesto que Akhavan and Ghaderi ^[44] reportaron que el GO es tóxico para bacterias (Staphylococcus y E.Coli) debido al daño que generan en la membrana celular por los bordes de GO, además que Hu y colaboradores ^[45] mostraron una ligera toxicidad del GO para células epiteliales y puede inhibir el crecimiento bacteriano. Sin embargo, Ruiz y colaboradores ^[46] reportaron que el GO no es tóxico para las células de los mamíferos y algunas bacterias. El estudio atribuyó que las toxicidades reportadas anteriormente se debieron a impurezas en GO. ^[1] Además, en un estudio realizado por Pumera y colaboradores, ^[47] la toxicidad de GO fue variable dependiendo del método utilizado para su síntesis. En cualquier caso, se necesitan más estudios para revelar los perfiles completos de toxicidad y biodistribución de GO y sus derivados. ^[42]

Debido a sus grupos oxigenados el GO es higroscópico, por lo que la presencia de agua en los espacios interplanares promueve la formación de enlaces de hidrógeno con estos grupos e influye en las propiedades electrónicas, estructurales y mecánicas.^[1]

Aunque la naturaleza química y el origen de los OD continúa siendo un tema de debate, varios estudios demuestran que estos influyen en la capacidad de absorción, la actividad electroquímica y la respuesta voltamperométrica del GO, siendo capaces de modificar o incluso modular las propiedades que se han atribuido inicialmente al GO.^[33]

Las aplicaciones de óxido de grafeno son principalmente en materiales relacionados con almacenamiento de energía (baterías de iones de litio, celdas de combustible de hidrógeno), dispositivos electrónicos (sensores electroquímicos de glucosa, sensores químicos, celdas solares), membranas de purificación, ^[21] al igual que en aplicaciones médicas y biológicas

como biosensores. ^[20] Con respecto a los derivados de GO se han usado en electrodos transparentes para hacer pantallas táctiles, como acarreador de fármacos y terapia quimio-fototérmica, en bioimagenes, en supercapacitores, entre otros. ^[8, 21]

2.4. Papel de óxido de grafeno

El GO se puede ensamblar en estructuras de red similares al papel, de manera semejante al *buckypaper* (papel de CNT). El papel de óxido de grafeno (GOP) consiste en una película delgada con estructura en capas conformada por hojas individuales de GO con un grosor de 100-200 nm. ^[1]

2.4.1. Síntesis

Múltiples técnicas se han empleado para fabricar GOP o formar películas delgadas, entre ellas: ensamblaje de filtración al vacío, ^[48-50] autoensamblaje inducido por evaporación, ^[51] recubrimiento por centrifugación, ^[52-55] métodos Langmuir-Blodgett (L-B), ^[56, 57] pulverización, ^[58] recubrimiento por inmersión ^[59] y métodos de Langmuir-Schaefer. ^[60] El control de la morfología de la superficie, la uniformidad de la película, la cobertura de la superficie y el grosor del papel, depende de los métodos de depósito y otros parámetros utilizados. ^[1, 19]

La técnica más utilizada es la filtración al vacío, donde el polvo de GO se dispersa en agua o un solvente orgánico mediante sonicación o por agitación mecánica hasta lograr una suspensión de GO, que luego se filtra a través de un soporte poroso, ya sea una membrana de éster de celulosa mixta o una membrana de policarbonato. El flujo del solvente es mejorado con la ayuda de una bomba de vacío. Como resultado, las hojas de GO se quedan en la membrana y forman el papel, que luego se seca y se despega de la membrana. El grosor del papel se controla con el volumen filtrado y la concentración de óxido de grafeno. ^[1, 48]

El recubrimiento por centrifugación se emplea para depositar una suspensión de GO con concentración relativamente alta en una superficie plana para hacer una película continua, delgada y uniforme. Durante el movimiento del equipo, se da la rápida evaporación del solvente volátil empleado para la dispersión, dándose una mayor interacción entre la superficie del sustrato y las hojas de GO. El espesor de la película se contrala a través de las revoluciones por minuto (RPM), la concentración de GO y la viscosidad del disolvente. ^[1, 52]

Cuando se requiere producir películas de monocapas de GO altamente uniformes, el método recomendado es el propuesto por Langmuir y Blodgett (L-B). En esta técnica se aprovecha la repulsión electrostática entre los grupos funcionales en los bordes ionizados de las hojas de GO para depositar sobre un sustrato sólido que se encuentra sumergido en un líquido, una o pocas monocapas de láminas de GO dispersadas en una mezcla de etanol-agua. Dado que las láminas se estabilizan electrostáticamente, estas continúan dispersándose hasta que las fuerzas atractivas entre las caras superan las fuerzas repulsivas, para posteriormente separarlo del sustrato. ^[1, 57]

2.4.2. Reactividad, entrecruzamiento y funcionalización

Aunque los GOP poseen una resistencia mecánica y rigidez superior a otros materiales, estas se pueden reducir drásticamente debido a que las hojas están conectadas entre sí por las interacciones de van der Waals y las moléculas de agua que forman enlaces de hidrógeno, lo cual evita la transferencia optima de carga entre las hojas.^[12]

Para abordar este desafío, se han desarrollado dos enfoques para introducir enlaces químicos entre las hojas de GOP: (1) la modificación química de las hojas de GO previo al ensamblaje del papel, ^[61] lo que implica que el GO modificado sea dispersable en un solvente para poder emplear cualquiera de los métodos de síntesis descritos en el apartado anterior y (2) la modificación química después de la formación del GOP, ^[62] siendo necesario que los reactivos sean capaces de difundirse en los espacios interplanares de las hojas de GO y reaccionar con los grupos funcionales oxigenados. ^[12]

Las películas de GO independientes presentan solo 10% de rigidez y menos del 1% de resistencia de tracción de una película individual debido a las interacciones predominantes de enlaces de hidrógeno entre las hojas de GO apiladas. Por tanto, para utilizar plenamente las ventajas que presentan estas películas, se requiere el entrecruzamiento de las capas. Se han desarrollado diversas técnicas empleado iones divalentes, borato, glutaraldehído y dopamina, ^[7] resultando en membranas o compositos con mejores propiedades mecánicas con aplicaciones prometedoras. El segundo método es preferido para la modificación sistemática del GOP y el entrecruzamiento. ^[12]

2.4.3. Propiedades y aplicaciones

El GOP exhibe propiedades mecánicas sobresalientes que superan a muchos otros materiales similares, las cuales dependen de muchos factores como: los materiales precursores, la forma en que se produce el papel y la falta de interacciones fuertes entre los planos basales de GO adyacentes; ^[12] por lo cual el módulo de Young puede variar entre 6 y 42 GPa y la resistencia de tracción en un rango entre 76 y 293MPa. ^[1] Otras propiedades son la flexibilidad, ^[12] su comportamiento como aislante, con una resistencia de hoja de $10^{12} \Omega/sq$ o superior. ^[19]

Debido a las ventajas de procesamiento y propiedades extraordinarias ópticas, de flexibilidad y de estabilidad mecánica, este material es de interés para componentes de dispositivos fotoelectrónicos. ^[1, 58] Así mismo, teniendo en cuenta sus propiedades y las modificaciones químicas que se pueden realizar a este material, se han propuesto posibles aplicaciones en almacenamiento de hidrógeno, ^[21] membranas de filtración, ^[21] sensores químicos/ biológicos, ^[12] electrodos conductores transparentes, ^[54, 56, 57, 59] transistores de película delgada, ^[48] ultracondensadores y dispositivos de memoria no volátil. ^[1]

El GOP puede igualmente ser precursor de papel de grafeno, llevando a cabo una reducción completa adecuada, dando como resultado un papel con excepcionales propiedades mecánicas, estabilidad térmica, alta conductividad eléctrica y biocompatibilidad; convirtiéndolo en un material de interés para aplicaciones como dispositivos fotovoltaicos, ^[50] electrodos flexibles, supercapacitores, aplicaciones biomédicas (sensores moleculares ^[52]), administración de fármacos, películas conductoras, entre otras. ^[12]

3. ÉTERES CORONAS

3.1. Historia

En 1957 se publicó una patente sobre la reacción del óxido de etileno con una amplia gama de bases, dando origen a un producto cíclico inesperado que contenía el patrón de repetición de poliéter -CH₂CH₂O-. ^[63] La síntesis del tetrámero cíclico fue descrita, pero no hubo aplicaciones más allá de su uso propuesto como solvente de alto punto de ebullición. Diez años más tarde, se le atribuiría a Charles J. Pedersen el descubrimiento de los macrocíclicos, conocidos hoy día como éteres coronas, que incluyen este patrón. ^[64]

19

Los orígenes de los éteres coronas se remontan usualmente al artículo publicado por Charles J. Pedersen ^[65] en 1967, donde describe la síntesis y las propiedades de unión a iones metálicos por parte de casi 50 macrocíclicos que contenían la unidad repetitiva -CH₂CH₂O-. ^[64] El estudio de la química de coordinación del vanadio, particularmente los factores que gobiernan su actividad catalítica en la oxidación y la polimerización de ligandos fenólicos bi y multidentados, fueron los que llevaron a Pedersen al descubrimiento de la dibenzo-18-corona-6, un subproducto de reacción que se caracterizaba por un aumento en su solubilidad en metanol con iones de sodio. ^[65, 67] Trabajos posteriores ^[66, 68] de este compuesto y una serie de compuestos relacionados, demostraron la capacidad de estos macrocíclicos para formar complejos estables entre el centro de la molécula con iones alcalinos y alcalinotérreos. ^[66]

En el mismo artículo presentado por Pedersen, destacó la similitud de las estructuras de sus compuestos heterocíclicos con los éteres cíclicos obtenidos previamente por Lüttringhaus y Ziegler (1937), ^[68] Adams y Whitehill ^[69] (1941) y Ackman y colaboradores ^[70] (1955), además de hacer referencia a la patente de Stewart y colaboradores. ^[63]

En años posteriores se observó el desarrollo de diversos tipos de macrociclos. En 1977 el científico francés Jean-Marie Lehn ^[71] declararía el descubrimiento de los "criptados", estructuras de redes tridimensionales que no solo favorecían la complejación de cationes, pero también promovía su encapsulación en la cavidad de la corona. La ventaja de estas estructuras respecto a los éteres coronas es la formación de estructuras rígidas tridimensionales con enlaces fuertes entre los ligados y el metal. ^[72]

Posteriormente surgió el interés por obtener compuestos con tamaños de anillos mayores a 30 átomos. Donald J. Cram lograría la obtención de compuestos que denominarían "esferados", mientras Gutsche en 1988, a través de la reacción catalizada entre un fenol (t-butilfenol) y un aldehído (formaldehido) obtendría los Calix(n)arenos. El estudio de la química de estos compuestos llevo a cambiar el enfoque a interacciones no covalentes y el desarrollo de macrocíclicos quirales para distinguir sales de amonio primarias ópticamente activas. ^[72]

La sustitución de oxígeno en la estructura cíclica de los éteres coronas por átomos de azufre o nitrógeno, llevo al descubrimiento de las tio-coronas y aza-coronas.^[72]

Los trabajos de Lehn, Cram y Pedersen los llevaron a ganar el premio Nobel de química en 1987 "por el desarrollo y el uso de moléculas con interacciones específicas de estructura de alta selectividad". La síntesis relativamente fácil y la posibilidad de modular su afinidad ajustando sus sustituyentes, el número y tipo de átomos donadores, el tamaño de la cavidad y el grado de pre-organización, convierte a los macrocíclicos en los compuestos supramoleculares más versátiles.^[73]



Figura 4. Estructuras macrocíclicas: (a) éter corona (dibenzo-18-corona-6), (b) criptado ([2.2.2] criptando), (c) esferado, (d) calix[4]areno, (e) aza-corona (1-aza-18-corona-6), (f) tio-corona (tetratio-12-corona-4).

3.2. Estructura química

Los éteres coronas son heterocíclicos que contienen poliéteres cíclicos, cuya unidad esencial repetitiva es el etilenoxi (-CH₂CH₂O-). Los macrociclos de tipo (-CH₂CH₂O-)_n en los que $n \ge 4$ se denominan generalmente como éteres coronas en vez de usar sus nombres sistemáticos, debido en parte por su capacidad peculiar de unirse a cationes. ^[74]

Los macrocíclicos son conocidos esencialmente en todos los tamaños de anillos, desde 9 hasta al menos 60 átomos. Existe una gran cantidad de variaciones que pueden presentar las estructuras de los éteres coronas, como se ilustra en la Figura 5. Las estructuras pueden ser de pequeños tamaños sin "decorar" (A), presentar variaciones en sus heteroátomos (B, C, E) que pueden dar origen a isómeros estructurales, formar aza-coronas con aminas secundarias (C, E, H) o terciarias (B, F, K, Q) y tio-coronas (G, H, N). Existen también estructuras donde es posible sustituir todos los átomos de oxígeno de la corona (G, H), incorporar sustituyentes (Q, K, J) o conectar entre sí los éteres coronas (D, F). Además, hay estructuras donde se puede alterar la secuencia (O-C-C)_n incorporando subunidades de benceno (E,G,O,R) o estructuras cíclicas como tetrahidrofurano (L) o piridina (N); por mencionar algunos de los muchos cambios que pueden presentar. ^[74]



Figura 5. *Éteres coronas con diferentes modificaciones estructurales*.^[74]

3.3. Síntesis y funcionalización

En los procesos iniciales para obtener éteres coronas, ^[65] Pedersen informó sobre métodos de síntesis de condensación haciendo uso de técnicas de alta dilución, que permitieron que los materiales de partida acíclicos o intermedios se sometieran a una ciclación en lugar de una oligomerización. ^[67] El principio que subyace a este enfoque metodológico es que, si las especies están en soluciones muy diluidas, la probabilidad de que sus extremos reactivos se encuentren será mayor que la probabilidad de que dos moléculas se encuentren y reaccionen entre sí. ^[64]

Estos métodos se ejemplifican en la Figura 6, donde R representa grupos divalentes orgánicos, generalmente del tipo – $(CH_2 CH_2O)_n CH_2 CH_2 -$. ^[67] Los mayores rendimientos de obtención de éteres coronas se logran en anillos de 15 a 24 átomos incluyendo 5 a 8 átomos de oxígeno, además de ser los mejores agentes complejantes. ^[66]



Figura 6. Métodos de síntesis de éteres coronas.^[67]

Posteriormente, se observó que la ciclación asistida por cationes producía altos rendimientos de síntesis. Dicho proceso de ciclación se conoce como "efecto de plantilla" y fue identificado por Dale y colaboradores en una síntesis doble de Williamson de la 18-corona-6.^[75]



Figura 7. Efecto de plantilla en la síntesis de éteres coronas.^[67]
Greene ^[76] a través de su estudio experimental proporcionó la base para el "efecto plantilla", explicando que este implica una interacción vinculante entre la cadena abierta y el catión, pero siendo más débil que las interacciones de los cationes con la corona. Observó también que los cationes de diferentes diámetros favorecen la formación de coronas de diferentes tamaños. Mandolini y Masci ^[77] estudiaron más a fondo el "efecto plantilla" utilizando varias bases de hidróxido para la ciclación de los mismos materiales de partida para sintetizar la 18-corona-6, encontrando que Na⁺ y K⁺ eran los cationes de plantilla más efectivos. ^[78]

La importancia del método de plantilla es que organiza las moléculas reactivas de modo que el producto principal sea el macrociclo deseado. En consecuencia, muchas reacciones de macrociclación se pueden realizar en soluciones muy concentradas, reduciendo la cantidad de disolvente necesario y promoviendo la formación de macrociclos sobre polímeros lineales con altos rendimientos.^[64]

El diseño de diferentes estructuras de éteres coronas (coronas heterocíclicas, aza-coronas, tio-coronas, aza-tio-coronas, etc.) es un área ampliamente estudiada con una importancia relevante en el diseño de receptores controlados fotoquímicamente, sensores y medicamentos. Es posible hablar de dos rutas para la obtención de estos macrocíclicos: (1) la funcionalización organometálica ^[79] y (2) la introducción de varios grupos funcionales orgánicos y restos heterocíclicos. ^[64]

3.4. Propiedades

Los poliéteres macrocíclicos aromáticos son compuestos neutros, incoloros con puntos de fusión altos. Son solo ligeramente solubles en agua y alcoholes, bastante solubles en solventes aromáticos y muy solubles en cloruro de metileno y cloroformo. Los poliéteres aromáticos se someten a reacciones de sustitución características de los éteres aromáticos (halogenación y nitración) y forman resinas de formaldehído cuando se tratan con paraformaldehído en condiciones ácidas. Se descomponen por reacciones que provocan la escisión de los éteres.^[66]

Los poliéteres macrocíclicos saturados son aceites incoloros, viscosos o sólidos de bajos puntos de fusión. Son térmicamente estables, pero, al igual que los compuestos aromáticos, deben protegerse del oxígeno a altas temperaturas. Son, como grupo, mucho más solubles que los compuestos aromáticos en todos los solventes, y la mayoría de ellos son incluso solubles en éter de petróleo.^[66]

La propiedad más importante de los éteres coronas es su capacidad de formar complejos cristalinos estables con iones de metales alcalinos, alcalinotérreos, iones de amonio, entre otros. ^[74] Algunos de ellos también forman complejos con Co (II) y otros iones de metales de transición. Los compuestos saturados son mejores agentes complejantes que los compuestos aromáticos correspondientes. ^[66]

3.4.1. Formación de complejos

La estructura química de los éteres coronas presenta una cavidad hidrofílica de átomos de oxígeno rodeados por grupos etilénicos hidrófobos, que les proporciona la habilidad de formar complejos con cationes y moléculas neutras. ^[80] Esta característica ha sido estudiada por muchos años, ^[81-83] por lo cual se conoce que la capacidad de complejación depende de una serie de factores ^[84] que se detallaran a continuación:

a) Tamaño de anillo: Variaciones en este factor pueden influir significativamente sobre cuales iones son propensos a formar un complejo estable con un éter corona específico. Usualmente los iones con un radio iónico cerca al tamaño del anillo de la corona (Tabla 1 y 2) tienen constantes de formación más altas que los iones que sean demasiado grandes o demasiado pequeños para interactuar completamente con los átomos donantes presentes en el anillo. Existen excepciones a esta regla, por ejemplo, aunque el tamaño del anillo de la 15-corona-5 es ideal para el sodio, la 18-corona-6 tiene una constante de formación más alta para este catión en metanol. Es importante resaltar que la 18-corona-6 tiene la mayor constante de formación para cationes como sodio, potasio, calcio y amonio, indicando que mientras la coincidencia de tamaño de la cavidad catión – corona influye en la complejación, otros factores (por ejemplo, la flexibilidad de éter corona) también ejercen un impacto en las constantes de formación observadas. ^[84, 85]

Poliéter macrocíclico	Diámetro (Å)
15-corona-5	1.7-2.2
18-corona-6	2.6-3.2

Tabla 1. Diámetros de agujeros en los anillos de poliéter. ^[64, 66]

Tabla 2. Cationes complejables y sus diámetros. ^[64, 66]

Poliéter macrocíclico	Diámetro (Å)
Na ⁺	1.90
K ⁺	2.66

b) Identidad y localización de los átomos donantes: La presencia de oxígeno, nitrógeno o azufre en el anillo de los éteres coronas y su disposición en el mismo posee un impacto en la capacidad de coordinación y de las constantes de formación de complejos, como se evidencia en el caso comparativo entre la 1,4-ditio-12-corona-4 y 1,7-ditio-12-corona-4 (Tabla 3), donde se da un cambio de hasta dos órdenes de magnitud entre las constantes. ^[86].

Tio-coronas	Catión	LogKe (1:1)
	Na ⁺	5,20
S S	K ⁺	3,67
	Ca ²⁺	4,32
	Zn ²⁺	3,62
0 0	Mg ²⁺	4,36
	Ag ⁺	4,19
1,4-ditio-12-corona-4	Fe ²⁺	4,81
	Na ⁺	4,39
S O	\mathbf{K}^+	6,07
	Ca ²⁺	6,12
	Zn^{2+}	3,98
0 s	Mg^{2+}	5,05
	Ag^+	3,81
1,7-ditio-12-corona-4	Fe ²⁺	6,40

Tabla 3. Cuadro comparativo de constantes de formación de tio-coronas.

- c) Número e identidad de los grupos funcionales en el anillo de corona: Izatt y colaboradores ^[87] han mostrado que la adición del grupo pireno al anillo de la 18-corona-6 aumenta significativamente la constante de formación para iones de calcio y plata, respecto a la 18-corona-6. Además, Zhang y colaboradores ^[88] fueron capaces de mejorar la selectividad de las diaza-18-corona-6 para iones de potasio y bario, con la adición de quinolonas y grupos fenoles sustituidos.
- d) **Efectos estereoquímicos:** Algunos éteres coronas poseen estructuras isoméricas que difieren en su capacidad de formación de complejos, como es el caso de la diciclohexano

-18 – corona – 6 que cuenta con 5 isómeros, de los cuales el *cis-syn-cis* ha mostrado ser mejor agente complejante que el *cis-anti-cis* para diferentes iones metálicos. ^[89, 90]



Figura 8. Compuesto sándwich: interacción de un catión con dos moléculas de éter corona.

e) Movilidad conformacional: Los éteres corona más grandes tienen una alta movilidad conformacional y pueden acomodar una gran variedad de cationes en su cavidad. También existe la posibilidad de formación de compuestos "sándwich", donde un catión es atrapado por dos moléculas de éter de corona (Figura 8). ^[64, 66]

3.5. Aplicaciones

Una de las primeras aplicaciones encontradas para los éteres corona fue como catalizadores de transferencia de fase, debido a sus propiedades anfifílicas y capacidad para unirse a cationes metálicos en disolventes tanto acuosos como no acuosos. El ligando facilita el movimiento de los cationes a través de la interfaz entre la fase acuosa y el disolvente orgánico, donde pueden catalizar las reacciones de los sustratos hidrófobos.^[64]

Las afinidades variables de los éteres coronas por cationes metálicos, han llevado a su incorporación en cromatografía (fases móviles y estacionarias) brindando mejores coeficientes de separación, ^[64, 74, 91] sensores en electrodos selectivos de iones, ^[74] sensores colorimétricos formados por éteres coronas-nanopartículas de oro o plata ^[92] y fibras poliméricas para la captación de metales pesados en aguas residuales. ^[93]

En medicina se han empleado éteres coronas en fármacos vesiculares y oculares para optimizar la entrega del medicamento al órgano diana, ^[80] en tratamientos cancerígenos ^[80] y en sensores electrostáticos para diagnósticos de emergencia. ^[64]

4. ÓXIDO DE GRAFENO – ÉTERES CORONAS

4.1. Antecedentes

La obtención de nanomateriales de carbono (CNM) modificados químicamente con éteres coronas ha sido estudiado extensivamente, ^[73] sin embargo, la funcionalización de GO con éteres coronas no ha sido abordado de manera significativa. El GO ha sido funcionalizado con los siguientes éteres coronas: aza-9-corona-3, 1-aza-15-corona-5, 1-aza-18-corona-6 y 4'-aminobenceno-15-corona-5.

Ballesteros-Garrido y colaboradores ^[94] estudiaron la funcionalización covalente entre el GO y la aza-9-corona-3 en presencia del hidróxido de tetrapropilamonio, además de la formación de complejos con los iones Li⁺,Na⁺ y K⁺.

Por su parte, Banerjee y colaboradores ^[95, 96] han llevado a cabo la funcionalización de GO con la 1-Aza-15-corona-5 mediante la modificación del método propuesto por Ballesteros-Garrido y colaboradores, evaluando la migración de iones de Li⁺ y Na⁺ a la red de GO luego de la descomposición térmica de la éter corona. Hota y colaboradores ^[97] analizaron la funcionalización entre la 4´-aminobenceno-15-corona-5 y el GO, haciendo uso de la epiclohidrina para aumentar el número de grupos epóxido del GO y mejorar el control del contenido de iones Li⁺, que al igual que en los trabajos de Banerjee y colaboradores, migran a la red de GO. En estas investigaciones se observa en común la ruta de funcionalización por apertura de los anillos epóxido y posterior formación del enlace amina y el grupo hidroxilo.

Olsen y colaboradores ^[98] estudiaron la funcionalización de óxido de grafeno reducido (RGO) con la 1-aza-corona-6 mediante el uso de la glicina como intermediario de enlace para brindar flexibilidad conformacional y favorecer la interacción con cationes. Adicionalmente, se observó una alta selectividad del ion K⁺ incluso en presencia de otros iones alcalinos y alcalinotérreos (ejemplo: Li⁺, Na⁺, NH₄⁺ y Ca²⁺) en electrodos de carbón vitreo y serigrafiados de carbono.

4.2. Funcionalización libre de solventes y amigable con el ambiente

El estudio de la modificación química de los CNM se ha enfocado en la búsqueda de facilitar y optimizar la dispersabilidad y procesabilidad de estos materiales para ampliar su espectro de posibles aplicaciones. En el caso del GO, como se describió en los apartados 2.4.2. y

2.3.3., se ha enfocado primordialmente en la funcionalización covalente basado en la química de los grupos funcionales oxigenados, donde se realizan procesos de varias etapas empleando reactivos corrosivos, tóxicos y grandes cantidades de solventes orgánicos para lograr la purificación y recuperación del nanomaterial.^[99]

Teniendo en cuenta los impactos negativos de este tipo de técnicas, la tendencia actual es la búsqueda de métodos más ecológicos, acordes con los doce principios de la química verde postulados por Anastas y Warner. ^[100] En nuestro grupo de investigación se ha trabajado en el desarrollo de técnicas de funcionalización en fase gas totalmente libres de solvente para CNM, que cumplen con los siguientes tres principios: ^[99, 101]

Principio 1. Prevención: Es preferible prevenir el desperdicio que tratar o limpiar el desecho después de que se haya creado.

Principio 3. Síntesis químicas menos peligrosas: siempre que sea posible, las técnicas sintéticas deben diseñarse para usar y generar sustancias que posean una toxicidad baja o nula para la salud humana y el medio ambiente.

Principio 5. Disolventes y auxiliares más seguros: el uso de sustancias auxiliares (disolventes, agentes de separación, etc.) se debe minimizarse siempre que sea posible e inocuo cuando se usa.

Los protocolos de funcionalización diseñados consisten en reacciones de amidación y adiciones nucleofílicas activadas térmicamente con compuestos químicos que son estables y volátiles a 150-200°C bajo presiones reducidas, siendo procesos de alta velocidad, donde se elimina espontáneamente los reactivos en exceso del material funcionalizado (MF) y no se requieren etapas de purificación adicionales. ^[99, 101] Mediante este método se ha estudiado la funcionalización de fullerenos, CNT, ND, y recientemente GO con aminas alifáticas. ^[102] aminas aromáticas ^[102] y complejos tetraaza-macrocíclicos, ^[103] y GOP con aminas alifáticas, ^[104] aminas aromáticas ^[104] y alcoholes. ^[105] La funcionalización con éteres coronas ha sido igualmente explorada bajo este método libre de solvente con fulereno, nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT), ^[106] SWCNT oxidados, y ND. ^[107]

En vista de que la modificación química de GO con éteres coronas ha sido explorada en una menor medida que otros CNM y en los estudios realizados hasta el momento se han empleado métodos de funcionalización donde se requiere el uso de reactivos intermediaros de reacción corrosivos, tóxico y mutágenos, con solventes acuosos y orgánicos como medios de reacción y solventes acuosos para la purificación y recuperación del MF, se decidió en este proyecto de investigación aplicar la funcionalización en fase gas de GO y GOP con los éteres coronas 4´-aminobenceno-15-corona-5 (AB15C5) y 4´-aminobenceno-18-corona-6 (AB18C6), que habían sido estudiadas previamente con otros CNM, para determinar las características de los nanomateriales obtenidos y contrastar entre ellos la formación de complejos con metales alcalinos.

CAPITULO II: OBJETIVOS E HIPÓTESIS DE INVESTIGACIÓN

1. OBJETIVOS

1.1. Objetivo general

- Estudiar las interacciones del óxido de grafeno en forma de polvo y papel con éteres coronas mediante un método de síntesis en fase gas.
- Evaluar la interacción de cationes alcalinos con materiales de óxido de grafeno-éter corona.

1.2. Objetivos específicos

- Aplicar la técnica de funcionalización covalente en fase gas al GO y GOP con los éteres coronas AB15C5 y AB18C6.
- Caracterizar los materiales funcionalizados mediante técnicas espectroscópicas, microscópicas y termogravimetría.
- Realizar la interacción de los cationes de sodio y potasio con los materiales funcionalizados.
- Caracterizar los materiales producto de la interacción con cationes a través de técnicas espectroscópicas, microscópicas y termogravimetría.
- Determinar la influencia de la funcionalización e interacción con iones alcalinos en la mojabilidad del GOP.

2. HIPÓTESIS

Es posible realizar la funcionalización covalente de GO y GOP con los éteres coronas AB15C5 y AB18C6 utilizando una metodología de fase gas. Así mismo, los éteres coronas unidos al GO y GOP son capaces de formar complejos con los iones alcalinos de sodio y potasio, dependiendo de las características propias de su estructura, lo que se refleja en la selectividad de complejación.

CAPITULO III: DISEÑO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen los procesos experimentales para la obtención de papel de óxido de grafeno, la funcionalización de óxido de grafeno con éteres coronas y su posterior interacción con cationes.

1. OBTENCIÓN DE PAPEL DE ÓXIDO DE GRAFENO

Se empleo un procedimiento desarrollado en el grupo de investigación, ^[108] que consta de tres pasos:

(1) En un vial de vidrio se preparó una dispersión de 40 mg de GO y 6 ml de agua destilada, que después fue introducido en un baño ultrasónico por 5 minutos para obtener una dispersión homogénea.

(2) En el montaje mostrado en la Figura 9 a, se ubicó un filtro de acetato de celulosa de 0.45µm y se adicionó 5.5ml de la dispersión. Después con ayuda de una bomba de vacío, se filtró hasta que lograr la extracción casi total del agua.

(3) El papel filtro con el papel formado se ubicó en un desecador a vacío por un día, hasta que se secó completamente y se separó el papel del filtro.

En la Figura 9 b se muestra un ejemplar del papel obtenido por este método.



Figura 9. (a) montaje sistema de filtrado, (b) ejemplar de GOP.

2. FUNCIONALIZACIÓN DE ÓXIDO DE GRAFENO CON ÉTERES CORONAS

Una mezcla de 50 mg de GO y 50 mg de éter corona (1:1 p/p) fue agregada en un vial de vidrio y llevado al reactor Pírex mostrado en la Figura 10 a. Se inició un proceso de desgasificación a 50°C bajo un vacío dinámico de 10⁻² Torr durante 1 hora. Luego se elevó la temperatura a 160-170°C en un vacío intermitente (15 minutos) por 2 horas para facilitar la evaporación del éter corona. Finalmente, se realizó una segunda desgasificación de 1 hora a 160-170°C en un vacío dinámico para remover los éteres corona que no reaccionaron.

Este mismo proceso se llevó a cabo para la funcionalización de papel, con una variación en el montaje como se observa en la Figura 10 b y la excepción de que se emplea una relación 3:1 p/p de GOP/éter corona. Las estructuras de los éteres coronas utilizados se muestran en la Figura 11.



Figura 10. (*a*) *Reactor Pírex para funcionalización.* (*b*) *Montaje de funcionalización para papel de GO.*



Figura 11. Estructuras de (a) AB15C5 y (b) AB18C6.

3. INTERACCIÓN DE CATIONES CON ÓXIDO DE GRAFENO FUNCIONALIZADO

En un vaso de precipitado se preparó una solución 0.1 M de la sal correspondiente, bromuro de potasio (KBr) o cloruro de sodio (NaCl), en metanol ^[81] (Tabla 4). Se agitó en una parrilla de agitación magnética hasta lograr la disolución completa de la sal en el solvente y se agregó GO o GOP funcionalizado en una relación 1:2 p/p (MF: catión). Durante 30 minutos se mantuvo el contacto entre el material y la solución bajo agitación lenta constante, luego se filtró la solución hasta recuperar la muestra.

Tabla 4. Condiciones experimentales de la interacción entre cationes y óxido de grafeno.

Sal	Peso sal (mg)	Peso catión (mg)	Volumen solvente (ml)	Concentración (M)	Peso MF (mg)
KBr	119,01	39,08	10,00	0,10	19,54
NaCl	116,80	46,00	10,00	0,10	23,00

Con el fin de evaluar la selectividad de los MF por alguno de los cationes, se llevó acabo el procedimiento descrito preparando una disolución con ambas sales (Tabla 5).

Tabla 5. Condiciones experimentales de la interacción selectiva entre ambos cationes y óxido de grafeno.

Sal	Peso sal (mg)	Peso catión (mg)	Volumen solvente (ml)	Concentración (M)	Peso MF (mg)
KBr	119,01	40,00	20,00	0,05	20,00
NaCl	116,80	40,00	20,00	0,09	20,00

4. MATERIALES Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Los materiales y técnicas de caracterización aplicadas se describen en el Anexo I.

CAPITULO IV: FUNCIONALIZACIÓN DE ÓXIDO DE GRAFENO EN POLVO

1. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1.1. Funcionalización con éteres coronas

Con el propósito de evaluar los cambios en la estructura química del GO debido a la funcionalización con los éteres coronas, se llevaron a cabo pruebas de dispersión en agua e isopropanol, haciendo seguimiento de su comportamiento una vez realizado el baño ultrasónico y 24 horas después. Los resultados relevantes se muestran en la Figura 12.

El GO prístino y GO tratado térmicamente presentan una buena dispersión en agua con una coloración café-negro, este comportamiento puede ser atribuido a la presencia de grupos funcionales oxigenados en la superficie de las hojas de GO y de los OD que actúan como surfactantes. Luego de 24 horas se observa la precipitación parcial del GO y la precipitación completa del GO-TT. El grado de dispersión en este solvente disminuyó después de la funcionalización, lo cual puede estar asociado a una reducción en la cantidad de grupos oxigenados y un aumento en la hidrofobicidad del material debido a los éteres coronas.

En el caso del isopropanol, se evidenció la dispersión y posterior precipitación total tanto del GO como del GO-TT, debido a una menor afinidad a este solvente en contraste con el agua. Posterior a la funcionalización, ambos materiales presentaron un aumento en su capacidad de dispersión, probablemente por la formación de enlaces covalentes entre los éteres coronas y los grupos oxigenados. Después de 24 horas se presenta una precipitación parcial de ambas muestras, debido a la exposición de grupos oxigenados sin funcionalizar que promueven una disminución en su afinidad al solvente.

La coloración morada-rojiza observada en ambos medios, que es característica de los éteres coronas empleadas en este estudio cuando son disueltas en diferentes solventes, puede estar relacionada con que parte de los OD presentes en la superficie del GO hayan sido funcionalizados con los éteres coronas, y luego se hayan separado y dispersado por efecto de la sonicación, permaneciendo estables en el medio.



Figura 12. Pruebas comparativas de dispersión en agua e isopropanol (2mg de muestra y 4ml de disolvente) para muestras de GO antes y después de la funcionalización con éteres coronas. Las imágenes fueron tomadas en un lapso de 0 y 24 horas después de tratamiento en baño ultrasónico por 10 minutos.

Mediante diferentes técnicas espectroscópicas se buscó conocer detalles de la composición química de las muestras de GO funcionalizado. La primera técnica empleada fue la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), cuya comparación de espectros se muestra en la Figura 13 junto con las asignaciones probables de las bandas (Tabla 6). El GO posee una serie de señales indicativas de la presencia de grupos oxigenados: vibraciones de estiramiento –OH de grupos carbonilo y moléculas de agua en 3362 cm⁻¹, vibraciones de estiramiento C=O de grupos carboxílicos en 1727 cm⁻¹, flexión de H-O-H en 1621 cm⁻¹, vibraciones de estiramiento de C-O en 1367 cm⁻¹, además de los grupos epóxido en 1224 cm⁻¹ y 1050 cm⁻¹. ^[109] El GO-TT presentó además de estas señales, una leve disminución en la intensidad de la banda de 3361 cm⁻¹ por la pérdida de agua de los planos basales de la estructura. Por otra parte, se observa en 1618 cm⁻¹ una banda correspondiente a la vibración C=C del anillo aromático. ^[109]

Luego de la funcionalización hay una disminución en la intensidad de la banda $v_{C=O}$ del grupo carboxílico con respecto a la banda 1727 cm⁻¹ del GO, por la posible formación del enlace amida con los éteres corona. Este enlace se identifica mediante dos bandas: la banda

"amida I" ($v_{C=0}$) en 1600-1660 cm⁻¹ y la banda "amida II" (δ_{NH}) en 1520-1580 cm⁻¹. ^[102] Para los materiales GO-15 y GO-18 la banda amida I estaría enmascarada, ya que en esta región se encuentra una banda en 1595 cm⁻¹ correspondiente a vibraciones del anillo aromático C=C; sin embargo, se observa la banda amida II sobre 1507-1508 cm⁻¹. Estos cambios brindan un indicio de que los éteres coronas están enlazados covalentemente por los grupos carboxílicos.

Otra posible ruta de reacción es la unión covalente a través de los grupos epóxido; no obstante, no es posible evidenciarla dado que una disminución en estos grupos funcionales del GO puede ser compensado con los éteres coronas incorporados, hecho que se comprueba al haber un aumento en la intensidad de la banda v_{C-O-C} en comparación con la banda 1224 cm⁻¹ del GO, producto de la presencia de las unidades repetitivas de etilenoxi (CH₂-CH₂-O).

De acuerdo con los resultados descritos y la aparición de bandas de vibraciones por estiramientos C-H alrededor de 2860-2925 cm⁻¹ y flexiones C-H entre 1446-1447 cm⁻¹,^[109, 110] se puede afirmar que existe la unión de los éteres coronas con los grupos funcionales de GO mediante enlaces covalentes.

La espectroscopia Raman fue la segunda técnica de caracterización empleada para ver el efecto de la funcionalización en la red de GO. Los espectros se contrastan en la Figura 14, donde se identifican las bandas espectrales típicas del GO: la banda G (1586 cm⁻¹) correspondiente a la vibración de estiramiento C-C en fase de la red de grafito sp² y la banda D (1365 cm⁻¹) asociada a los defectos en la red de carbonos tipo sp³. ^[111] En los materiales funcionalizados se observa un leve desplazamiento de la banda D que puede deberse a la introducción de éteres coronas en las hojas de GO; sin embargo, no se detectan cambios significativos en los espectros. La relación de intensidades de las bandas D y G (I_D/I_G) es una medida de la presencia de defectos en la red GO, ^[111] la cual es de 0.96 para el GO prístino. Esta relación se mantuvo constante para el GO-18 y aumentó a 0.99 para el GO-15, siendo una variación de tan solo 3% respecto al material prístino, evidenciando que la funcionalización no introdujo más defectos a la red.



Tabla 6. Asignación probable de las bandas observadas en la Figura 13.

Número de onda	Modos de
(cm ⁻¹)	vibración
3243-3362 cm ⁻¹	ν (O-H)
2860-2925 cm ⁻¹	ν (C-H)
1725 -1732 cm ⁻¹	ν (C=O)
1621 cm ⁻¹	δ/β (H-O-H)
1595-1618 cm ⁻¹	ν (C=C)
1507-1508 cm ⁻¹	δ (N-H)
1446-1447 cm ⁻¹	δ (C-H)
1351-1367 cm ⁻¹	v (-C-O)
1224-1248 cm ⁻¹	v (-C-O-C-)
1050-1051 cm ⁻¹	v (-C-O-C-)

Figura 13. Espectros FTIR de GO, GO-TT y GO funcionalizado con éteres coronas.



Figura 14. Espectros Raman de GO, GO-TT y GO funcionalizado con éter coronas.

Con el propósito de evaluar el grado de funcionalización y observar los posibles cambios en la estabilidad térmica del GO, se realizaron análisis termogravimétricos. La curva TGA para GO prístino (Figura 15) presenta tres perdidas distintivas de peso: ^[43, 102, 112] Una perdida inicial de 12.9% alrededor de los 150°C por la eliminación de agua que se encuentra fisioabsorbida en la superficie del GO. La segunda pérdida de peso que se observa hasta los 300°C corresponde a los grupos oxigenados presentes en la red de grafeno equivalente al 31%. Finalmente, la última caída de 53.7% se debe a la descomposición de la red de grafeno. La curva DTA presenta tres picos, uno endotérmico a 92°C y dos exotérmicos a 222°C y 613°C, en concordancia con las tres perdidas de peso descritas en la curva de TGA.



Figura 15. Curvas TGA-DTA para GO.

La reacción con los éteres coronas trae consigo cambios en los termogramas (Figura 16), ya que la presencia de agua fisioabsorbida disminuyó con relación al GO prístino, producto del tratamiento térmico y funcionalización realizada, además de ser acorde con el aumento de hidrofobicidad observado en las pruebas de dispersabilidad. Así mismo, el porcentaje de perdida de grupos funcionales oxigenados sugiere una disminución de estos en la red de GO, que en compañía de una nueva caída de peso entre 200-400°C, corroboraría la presencia de los éteres coronas. Por otra parte, es posible evidenciar un aumento en la estabilidad térmica

del nanomaterial teniendo en cuenta que la temperatura requerida para la combustión de la red de carbono es mayor.

El contenido de los éteres coronas enlazados covalentemente al GO fue estimado con la nueva pérdida de peso, por tanto, el grado de funcionalización para GO-15 y GO-18 es 26,8% y 18,8%, respectivamente.



Figura 16. Curvas TGA-DTA para (a) GO-15 y (b) GO-18.

La naturaleza química de las muestras de GO se evaluó a través de la espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), dichos resultados se muestran en la Figura 17. Las muestras presentan los picos de carbono (C 1s) y oxígeno (O 1s), además de la presencia del pico de nitrógeno (N 1s) producto de la funcionalización.

La deconvolución del pico C 1s de GO-TT muestra las energías de enlace de los componentes típicos de este material: 284.70 eV (enlaces C-C sp²/sp³), 286.8 eV (C-O, C-O-C) y 288.6eV (C=O; O-C=O), además de señales entre 281-283.7 eV asociadas a vacancias en la estructura de GO. ^[7, 25, 102, 104, 111, 113] Posterior a la funcionalización, se observa un aumento en la intensidad de la señal C-C debido a la contribución de este tipo de enlaces por parte de los éteres coronas, acompañado de una disminución en la intensidad de las señales de los enlaces carboxílico y epóxido, siendo mayoritaria en esta última; lo que sugiere que la adición del grupo amino en los grupos epóxido podría ser la ruta principal de funcionalización covalente. Adicionalmente, se observa la presencia de un nuevo componente con energía de 285.7-285.9 eV correspondiente a enlaces C-N y C-OH, que sustentan la ruta de funcionalización a través de los grupos epóxido. ^[25, 104, 111, 114]



Figura 17. Comparación de los espectros totales de XPS con sus correspondientes deconvoluciones para GO-TT, GO-15 y GO-18.

La deconvolución del pico N 1s permite identificar varias contribuciones a la señal, una mayoritaria en 399.0-399.2 eV debido a la formación de enlaces amina (N-Csp³) y una minoritaria por los enlaces N-Csp² de amidas en 401.1-401.4 eV, hecho que corrobora la unión de los éteres coronas mediante las dos rutas de funcionalización como se muestra en la Figura 18. ^[102, 104, 111, 115]



Figura 18. Rutas de funcionalización del GO con los éteres coronas.

Por otra parte, la deconvolución del pico O 1s se realizó de manera sucinta teniendo en cuenta los reportes para la asignación de las energías de los grupos oxigenados presentes en GO no son claros. Por tanto, se identificaron en el GO-TT tres señales en 531.5 eV (C=O de carbonilo y carboxilo), 532.6 eV (C-O-C) y 534.9 (H₂O). Un cambio importante respecto al prístino es la presencia de una señal en 529.6-529.8 eV (quinonas) y una en 533.0-533.5 eV relacionada con los grupos hidroxilo que se forman en la apertura de los epóxidos posterior al ataque nucleofílico de las aminas. ^[25, 102, 104]

Los resultados más relevantes de la composición elemental (Tabla 7) muestran que el porcentaje de carbono y oxígeno varía en una pequeña proporción; sin embargo, se observa la presencia de la señal de nitrógeno, lo que comprueba que se logró el objetivo de funcionalizar el GO. Adicionalmente, el GO-15 presenta un mayor porcentaje de nitrógeno respecto al GO-18, hecho que concuerda con el grado de funcionalización establecido mediante TGA.

Composición	GO-TT	GO-15	GO-18
% C	64,7	64,5	65,2
% O	35,5	32,2	33,1
% N	0,1	3,4	1,6

Tabla 7. Composición elemental de GO-TT, GO-15 y GO-18.

La caracterización microscópica se realizó mediante la microscopia electrónica de barrido (SEM) y la microscopia de fuerza atómica (AFM). Las imágenes SEM representativas son presentadas en la Figura 19, donde se observan capas desordenadas de las hojas de GO prístino, siendo posible diferenciar los bordes de las hojas individuales. Así mismo, se identifican las arrugas y dobleces en las hojas y algunos bordes plegados. Luego de la funcionalización, se pronuncian aún más estas características en el material y hay un mayor grado de distorsión de las hojas de GO, generando una morfología con un carácter "esponjoso", que puede estar asociado a la unión de los éteres coronas tanto en el plano basal como en los bordes del GO, presentando similitud con las micrografías reportadas en la funcionalización de GO con complejos tetraaza-macrocíclicos de níquel (II). ^[103]

Las imágenes de AFM nos permiten comparar la topografía de GO antes (Figura 20 a) y después de la funcionalización (Figura 20 b, 20 c). En ellas es posible observar los bordes de las hojas GO, acompañado de la presencia de zonas con textura granulosa en especial en el GO-18 (Figura 20 c), que suponemos se debe a la distorsión de la red de GO producto de la formación de enlaces amida en los bordes y enlaces amina en la superficie con los éteres coronas.



Figura 19. Micrografías SEM representativas de: GO antes (a, b) y después de la funcionalización con AB15C5 (c, d) y AB18C6 (e, f). Escala de 10 µm (a, c, e) y 1µm (b, d, f).



Figura 20. Imágenes AFM representativas de: GO antes (a) y después de la funcionalización con AB15C5 (b) y AB18C6 (c). Escala de 5 µm.

1.2. Interacción con cationes alcalinos

Con el objetivo de observar el impacto de los cationes de sodio y potasio en la estructura química de los materiales funcionalizados, se realizaron pruebas de dispersión en agua e isopropanol. Los resultados se presentan en el anexo III Figuras III-1 y III-2.

Los productos de la interacción de Na⁺ y K⁺ por separado con las coronas aplicadas en este estudio (GO-15-K, GO-15-Na, GO-18-K, GO-18-Na), presentan una dispersión similar al material funcionalizado. En ambos solventes luego de 24 horas se precipitan los nanomateriales. Es probable que la formación de complejos entre los iones y los éteres coronas favoreciera la dispersión, como ocurre con los éteres coronas coordinados con cationes alcalinos y alcalinotérreos.

Para evaluar las posibles interacciones entre los cationes con el GO-TT sin la presencia de éteres coronas, se obtuvieron los materiales GO-TT-K y GO-TT-Na, cuyas dispersiones se comparan en la Figura III-3. En estos materiales hay un comportamiento similar entre el GO-TT y las muestras con cationes tanto en agua como en isopropanol. Luego de 24 horas, se presenta una precipitación similar al material de referencia, sugiriendo en una primera instancia que los cationes no generan interacciones con los grupos carboxílicos del GO.

A través de FTIR se observa que en la interacción de cationes con GO-15 (Figura 21 a), los materiales GO-15-K y GO-15-Na conservan las bandas correspondientes a los éteres coronas, siendo indicio de que se mantiene la funcionalización durante la interacción. Adicionalmente se observan dos nuevas bandas, una entre 850-853 cm⁻¹ debida a flexión de grupos epóxido, y una flexión C=C del anillo aromático entre 937-939 cm⁻¹. ^[109, 110]

En el caso del material GO-18 (Figura 21 b), se observa que se conservaron las bandas de las vibraciones de estiramientos y flexiones C-H, además de la presencia de una nueva banda en 950-954 cm⁻¹ correspondiente a la flexión C=C de anillo aromático, ^[109, 110] por tanto se sugiere que la funcionalización con AB18C6 persiste.

El estudio de los materiales de GO-TT libres de coronas y con cationes alcalinos se comparan en la Figura 21 c, donde no se contemplan variaciones significativas en las bandas características del GO-TT. Tan solo se presenta un ligero aumento y desplazamiento a un mayor número de onda en la banda 3349-3358 cm⁻¹, que puede estar relacionado con metanol fisioabsorbido a la superficie. Además, no se presenta una disminución en la banda $v_{C=O}$ del

grupo carboxílico, ni la presencia de nuevas bandas que indiquen la formación de sales de carboxilato $(-CO_2^-)$ en el GO, que usualmente se observan como estiramientos asimétricos (1650-1540 cm⁻¹) y simétricos (1450-1360 cm⁻¹) del $-CO_2^-$. ^[116]



Figura 21. Espectros FTIR antes y después de la interacción con cationes: (a) GO-15, (b) GO-18 y (c) GO-TT.

Las curvas TGA de los materiales funcionalizados luego de la interacción con cationes, que se muestran en la Figura 22, presentan una pérdida de peso adicional asociada a la oxidación del catión y posterior formación de un residuo, que se relacionan en la Tabla 8. Cabe mencionar que los materiales después de la interacción con cationes en solución de metanol ya no presentan OD; por ende, la pérdida de peso que corresponde a la funcionalización con éteres coronas es: 20,2% para GO-15-K, 20,0% para GO-15-Na, 15,0% para GO-18-K y 16.6% para GO-18-Na.

En vista de las diferencias porcentuales de residuo obtenidas, se sugiere que el GO-15 presenta una mayor captación de iones sodio, mientras que el GO-18 capta mayor cantidad de iones potasio. Este comportamiento es acorde con la similitud de diámetros existente entre los cationes y el anillo de los éteres coronas estudiados (Tablas 1 y 2).



Figura 22. Curvas TGA-DTA para: (a) GO-15-K, (b) GO-15-Na, (c) GO-18-K y (d) GO-18-Na.

Pérdida de peso												
Material	Agua fisia	bsorbida	Grupos Ox	rigenados	Éteres c	oronas	Red de	Grafeno	Oxidación d	le Metales	Residuo	Total
	Τ (°C)	%	Τ (° C)	%	T (°C)	%	T (°C)	%	T (°C)	%	%	%
GO	150	12,9	300	31			650	53,7				97,6
GO-15	141	6,4	232	9,3	367	26,8	698	52,5				95,0
GO-15-K	111	5,8	203	10,7	350	20,2	591	45,4	900	15,3	1,4	98,8
GO-15-Na	108	6,2	243	14,9	363	20,0	657	52,0	900	2,3	3,9	99,3
GO-18	115	5,2	255	22,4	370	18,8	690	53,5				99,9
GO-18-K	93	4,9	198	20,2	336,5	15,0	636	41,5	900	8,3	8,9	98,8
GO-18-Na	105	7,6	208	22,2	353	16,6	569	43,1	900	5,5	3,8	98,8

Tabla 8. Cuadro comparativo de pérdidas de peso de los nanomateriales en polvo.

El contenido de potasio y sodio fueron también analizados por espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS). Los resultados presentados en la Figura 23 corresponden a mediciones del contenido de estos metales en al menos 5 zonas diferentes del material.

En las interacciones de los materiales funcionalizados con cationes de sodio y de potasio por separado, solo fue posible evidenciar la captación de iones potasio. Es posible que el sodio estuviera presente en GO-15-Na y GO-18-Na en un porcentaje inferior al límite de detección, teniendo en cuenta que este puede ser de 0,1% a 1% en peso para elementos con número atómico mayor a 10, debido a un elevado número de cuentas asociados al ambiente y picos anchos en el espectro. ^[117]

En el caso de las interacciones con ambos iones presentes en la solución, se observa una mayor presencia de potasio en ambos materiales funcionalizados. Por tanto, la tendencia de que el GO-18 capta mayor cantidad de iones potasio se reafirma mediante esta técnica.



Figura 23. Espectros EDS representativos de: (a) GO-15-K, (b) GO-15-Na, (c) GO-15-K-Na, (d) GO-18-K, (e) GO-18-Na, (f) GO-18-K-Na.

En los espectros de XPS de las muestras de GO-15 y GO-18 (Figuras 24 y 25), se evidencia la presencia de nuevas señales asociadas a los iones de sodio, potasio, cloro y bromo. Se observa la conservación de la funcionalización química a través de las

deconvoluciones de C 1s, O 1s y N 1s, ya que las señales C-N y C-OH (~285eV), OH (~533eV) y la señal de N-Csp³ (~399eV) del enlace amina y N-Csp² (~401eV) del enlace amida, perduran con una leve disminución.

La deconvolución de K 2p para los materiales GO-15-K, GO-18-K, GO-15-K-Na y GO-18-K-Na, muestran las señales $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ con energía de enlace de ~292 eV y ~294 eV respectivamente, indicando que el potasio se encuentra en su forma iónica. Como se comprobó por FTIR que el potasio no se encuentra formando carboxilatos, se propone que este se encuentra coordinado con los éteres coronas. El contraión del potasio, en este caso el bromo, se encuentra presente con las señales $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$ características del bromuro de potasio. ^[118]

Los materiales GO-15-Na, GO-18-Na, GO-15-K-Na y GO-18-K-Na presenta una energía de enlace ~1071eV correspondiente al sodio, cuya deconvolución sugiere que este se encuentra en forma iónica y enlazado a los éteres corona mediante un enlace de coordinación, ya que al igual que el potasio, se descartó una interacción con los grupos carboxílicos del GO. Por su parte el contraión cloro, en su deconvolución presenta 4 señales que corresponden a las $2p_{3/2} y 2p_{1/2}$ del cloruro de sodio y de cloro orgánico. ^[118]

Con respecto a la composición elemental presentada en la Tabla 9, se observan unas variaciones pequeñas de los porcentajes de carbono y oxígeno. El porcentaje de nitrógeno disminuyó en todos los materiales con cationes, aludiendo a la perdida de OD funcionalizados, tal como lo indicaba el TGA. Las interacciones de los iones de manera individual y en conjunto nos muestran que el éter corona AB15C5 presenta la capacidad de captar iones tanto de sodio como de potasio, con una ligera preferencia por el ion sodio como se observó en TGA.

La composición elemental presentada en la Tabla 10 corresponde a los materiales de GO-18, quienes al igual que el GO-15, presentan mínimas variaciones en los porcentajes de carbono y oxígeno. El porcentaje de nitrógeno solo disminuyo en la interacción selectiva, lo que puede sugerir un menor desprendimiento de los OD funcionalizados en el proceso de interacción con cationes en solución. Con respecto a los cationes, el éter corona AB18C6 posee la capacidad de captar ambos iones, pero la interacción selectiva nos confirma los resultados de TGA y EDS en relación a su preferencia por el ion potasio.



Figura 24. Comparación de los espectros totales de XPS con sus correspondientes deconvoluciones para GO-15 antes y después de la interacción con cationes.

Tabla 9. Composición elemental de GO-15 antes y después de la interacción con cationes.

Composición	GO-15	GO-15-K	GO-15-Na	GO-15-K-Na
% C	64,5	68,2	65,3	66,5
% O	32,2	27,0	30,8	30,0
% N	3,4	2,0	1,7	1,9
% K	-	1,5	-	0,3
% Na	-	-	1,0	0,4
% Br	-	1,3	-	0,4
% Cl	-	-	1,2	0,5



Figura 25. Comparación de los espectros totales de XPS con sus correspondientes deconvoluciones para GO-18 antes y después de la interacción con cationes.

Tabla 10. Composición elemental de GO-15 antes y después de la interacción con cationes.

Composición	GO-18	GO-18-K	GO-18-Na	GO-18-K-Na
% C	65,2	66,9	66,0	66,0
% O	33,1	27,8	30,3	30,5
% N	1,6	1,8	2,0	1,2
% K	-	1,4	-	0,9
% Na	-	-	1,0	0,4
% Br	-	2	-	0,7
% Cl	-	-	0,7	0,4

La morfología de los materiales se estudió a través de SEM y AFM. Las micrografías SEM representativas se contrastan en las Figuras 26 y 27, donde se observan que las hojas de GO funcionalizadas luego de la interacción con cationes conservan las arrugas, dobleces y bordes plegados vistos en el material funcionalizado, además se observa un ligero aumento en la separación de las hojas confiriéndole un carácter "más esponjoso".



Figura 26. Micrografías SEM representativas de: GO-15 antes (a, b) y después de la interacción con iones de potasio (c, d) y sodio (e, f). Escala de 10 μ m (a, c, e) y 1 μ m (b, d, f).



Figura 27. Micrografías SEM representativas de: GO-18 antes (a, b) y después de la interacción con iones de potasio (c, d) y sodio (e, f). Escala de 10 μ m (a, c, e) y 1 μ m (b, d, f).

En las imágenes AFM se observa que los materiales producto de la interacción de GO con cationes conservan la estructura laminar de GO prístino y en algunas zonas se observan texturas granulosas relacionadas con la funcionalización con éteres coronas.

Adicionalmente, se realizó AFM de los sobrenadantes obtenidos luego de la interacción con cationes y se muestran en la Figura 28, los cuales en contraste con las imágenes obtenidas en la Figura 29, donde se emplea la misma amplificación; se identifica la presencia de unos fragmentos pequeños que podrían corresponder a los OD, tal como se había propuesto inicialmente en las pruebas de dispersión.



Figura 28. Imágenes AFM representativas de: GO-15 antes (a) y después de la interacción con iones de potasio (b) y sodio (c); y GO-18 antes (d) y después de la interacción con iones de potasio (e) y sodio (g). Escala de 5 μ m.



Figura 29. Imágenes AFM representativas de los sobrenadantes producto de la interacción con éteres coronas en metanol. Escala de $5 \mu m$.

2. CONCLUSIONES PARTICULARES

De acuerdo con los resultados obtenidos por las diferentes técnicas de caracterización se puede concluir que fue posible realizar la funcionalización del óxido de grafeno en polvo con éteres coronas, a través de una técnica en fase gas y libre de solventes, bajo condiciones moderadas y tiempos cortos de reacción. Los mecanismos de reacción fueron determinados con la ayuda de las técnicas de FTIR y XPS, evidenciando que las dos rutas de funcionalización posibles tienen lugar en este método de modificación química. Una representación del producto final se muestra en la Figura 30.



Figura 30. Producto final de funcionalización de GO con éteres coronas.

La capacidad de dispersión en agua disminuyó luego de la funcionalización, mientras que en isopropanol aumento en comparación con el GO prístino. El porcentaje de funcionalización fue estimado a través de TGA, siendo de 26,8% para el GO-15 y 18,8% para el GO-18. Estos resultados concuerdan con el porcentaje de nitrógeno establecido en XPS.

Cambios en la morfología fueron evidenciados con las técnicas microscópicas. Mediante SEM se observó un aumento en las arrugas, dobleces y bordes plegados en las hojas después de la funcionalización con éteres coronas, además de la presencia de estructuras granulosas en AFM.

Con relación a la interacción de cationes de sodio y potasio con los materiales funcionalizados, es posible concluir a partir de los resultados obtenidos de las técnicas de TGA, EDS y XPS que AB15C5 y AB18C6 presentan la capacidad de formar enlaces de coordinación con ambos cationes; sin embargo, el GO-15 presenta una ligera tendencia a interactuar en mayor proporción con Na⁺, mientras que el GO-18 tiende a interactuar en

mayor medida con el K^+ . Este comportamiento se debe a la similitud existente entre el diámetro de anillo de los éteres coronas y el diámetro de los cationes.

Las dispersiones en agua e isopropanol muestran un ligero aumento de la solubilidad de los materiales con cationes, además de la ausencia de coloración morada-rojiza observada previamente en las dispersiones de funcionalización, siendo indicativo de que estos materiales no presentan los OD funcionalizados. Durante el proceso de interacción con cationes en solución, los OD se separaron de la superficie de GO, siendo corroborado mediante las imágenes AFM del sobrenadante obtenido y de los indicios identificados en TGA y XPS.

Los estudios de microscopia no muestran cambios significativos con respecto a los materiales funcionalizados.

3. PERSPECTIVAS

Los materiales obtenidos muestran importantes cambios en su solubilidad, estabilidad térmica y capacidad de captar iones alcalinos. Es importante llevar a cabos estudios de la conductividad eléctrica, la toxicidad y biocompatibilidad del material, para poder considerar la posible aplicación de estos en biomedicina. Por otra parte, sería posible estudiar las propiedades electroquímicas del material a través técnicas como la voltamperometría cíclica, para establecer la capacidad máxima de captación de iones por parte del material y evaluar su potencial aplicación en sensores químicos.

Finalmente, a partir de los resultados obtenidos se propondría un nuevo proyecto de investigación en la cual se evalué un método de separación óptimo de los OD, para posteriormente llevar a cabo la funcionalización mediante la técnica de fase gas de los OD y del GO libre de OD.

CAPITULO V: FUNCIONALIZACIÓN DE ÓXIDO DE GRAFENO EN PAPEL

1. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1.1. Funcionalización con éteres coronas

Después de probar la funcionalización en fase de gas del GO, el cual es un nanomaterial de carbono bidimensional, se decidió aplicar esta técnica de modificación química empleando los mismos éteres de corona para el GOP, que es una macroestructura de láminas de óxido de grafeno. Este tipo de estructura facilita el manejo y la aplicación de GO, ya que exhibe buena flexibilidad, excelente reactividad química y propiedades mecánicas superiores a otros materiales de papel; por lo que existe un creciente interés en la incorporación de entrecruzamientos covalentes entre sus hojas de GO, para optimizar sus propiedades y expandir sus posibles aplicaciones.

Pruebas comparativas de la dispersión en agua e isopropanol de GOP prístino, GOP tratado térmicamente (GOP-TT) y GOP funcionalizado se muestran en la Figura 31. En agua, el GOP y GOP tratado térmicamente presentan una buena dispersión; sin embargo, al transcurrir 24 horas la dispersión pierde su estabilidad, generando la precipitación parcial de los materiales. En cuanto a los materiales funcionalizados, la mayoría se dispersó en el solvente y algunos trozos de papel permanecieron intactos en el GOP-15, lo que sugiere que la funcionalización brindo una mayor estabilidad mecánica al papel. Ambos materiales precipitaron de manera similar al GOP.

En cuanto al isopropanol, se observa que tanto GOP, GOP-TT, como los materiales funcionalizados presentan una capacidad de dispersión similar; sin embargo, a las 24 horas se precipitan en mayor medida los materiales funcionalizados, probablemente debido a la exposición de grupos oxigenados que permanecieron intactos luego de la reacción con los éteres coronas.

En contraste con el GO, las dispersiones de GOP no presentaron coloraciones moradas rojizas, las cuales fueron atribuida a la presencia de OD funcionalizados que habían quedado dispersos en el medio. Es posible que en este caso los OD hayan sido funcionalizados en menor medida que en el GO y hayan permanecido entre capas, teniendo en cuenta que el GOP es un material estructurado compacto de múltiples hojas de GO donde existe menor área superficial y se puedo dificultar la interacción de los OD con los éteres coronas.



Figura 31. Pruebas comparativas de dispersión en agua e isopropanol (2mg de muestra y 4ml de disolvente) para muestras de GOP antes y después de la funcionalización con éteres coronas. Las imágenes fueron tomadas en un lapso de 0 y 24 horas después de tratamiento en baño ultrasónico por 10 minutos.

Los espectros FTIR de GOP prístino y funcionalizados se muestran en la Figura 32, en compañía de la Tabla 11 que resume las señales relevantes que presentan estos materiales. En el caso del GOP-TT se observan junto con las señales típicas de los grupos oxigenados, dos bandas en 981 cm⁻¹ y 1617 cm⁻¹ debido a la vibración de flexión y estiramiento de C=C del anillo aromático, respectivamente. ^[109]

Los materiales GOP-15 y GOP-18 presentan una nueva banda en 1514-1515 cm⁻¹ correspondiente a la "amida II" (δ_{NH}), que en conjunto con una leve disminución en la intensidad de la banda $v_{C=O}$ del grupo carboxílico en contraste con la banda 1715 cm⁻¹ del GOP prístino, sugieren la formación de enlaces amida con los éteres coronas. Por otra parte, se observan dos nuevas bandas alrededor de 2853-2923 cm⁻¹ correspondientes a las

Tabla 11. Asignación probable de las bandas observadas en la Figura 32.

Número de onda	Modos de
(cm ⁻¹)	vibración
3151-3181 cm ⁻¹	ν (O-H)
2853-2923 cm ⁻¹	ν (C-H)
1716 cm ⁻¹	ν (C=O)
1620 cm ⁻¹	δ/β (H-O-H)
1613-1617 cm ⁻¹	v (C=C)
1514-1515 cm ⁻¹	δ (N-H)
1354-1362 cm ⁻¹	v (-C-O)
1227-1230 cm ⁻¹	v (-C-O-C-)
1050-1058 cm ⁻¹	v (-C-O-C-)
981-985 cm ⁻¹	δ (C=C)

Figura 32. Espectros FTIR de GOP, GOP-TT y GOP funcionalizado con éteres coronas.

vibraciones por estiramientos C-H, [109, 110] que junto con el aumento en la intensidad de la

banda v_{C-O-C}, confirmarían la unión de los éteres coronas con la red de GOP.

El espectro Raman de GOP (Figura 33) presenta las bandas características G y D alrededor de 1580 cm⁻¹ y 1360 cm⁻¹, respectivamente. ^[111] Luego de la introducción de los éteres coronas, estas exhiben un ligero desplazamiento. La relación de intensidades I_D/I_G aumentó de 0.86 del GOP prístino a 0.88 para ambos materiales funcionalizados, siendo solamente un 2% de variación, por lo tanto, se puede afirmar que los éteres coronas no generó defectos a la red.


Figura 33. Espectros Raman de GOP, GOP-TT y GOP funcionalizado con éter coronas.

Para realizar una estimación del grado de funcionalización y determinar si hubo cambios en la estabilidad térmica del GOP se llevaron a cabo análisis termogravimétricos de los materiales. En la Figura 34, correspondiente a la curva TGA del GOP prístino, se observan tres perdidas de peso: La primera de 10.6% al alcanzar una temperatura de 117°C debido a la evaporación del agua que se encuentra fisioabsorbida en la superficie del GO. La siguiente pérdida de peso a 328°C es producto de eliminación de los grupos oxigenados de la red de grafeno, equivalente a 35,0%. Por último, se presenta una pérdida del 52,9% por la descomposición de la red de grafeno alrededor de los 639°C. La curva DTA presenta tres picos, uno endotérmico a 96,5°C y dos exotérmicos a 219.5°C y 587°C, acorde con las tres perdidas de peso identificadas en la curva de TGA.

El grado de funcionalización fue estimado por medio de las curvas TGA que se muestran en la en la Figura 35. Los dos materiales funcionalizados exhibieron un menor porcentaje de agua fisioabsorbida y de grupos funcionales oxigenados, junto con una nueva pérdida de peso alrededor de los 200°C-400°C asociada a los éteres coronas enlazados covalentemente. En el caso de GOP-15, los éteres corona contribuyeron en un 7.6%, mientras que en GOP-18

alcanzó un 6.1% del porcentaje de peso total. Con respecto a la estabilidad térmica del material, se observan comportamientos opuestos en los materiales funcionalizados respecto al prístino; puesto que mientras el GOP-15 requiere una menor temperatura, el GOP-18 necesita casi 50°C más para la descomposición de la red de GOP.



Figura 35. Curvas TGA-DTA para (a) GOP-15 y (b) GOP-18.

En los espectros totales de XPS (Figura 36, fila superior) se muestra la presencia de los picos de carbono (C 1s) y oxígeno (O 1s) para las tres muestras, además, se evidencia una señal de nitrógeno (N 1s) alrededor de 400 eV para las muestras funcionalizadas.

Mientras que GOP-TT conservó las energías de enlace que se describieron en el capítulo anterior para el pico C 1s de GO, ^[7, 25, 102, 104, 111, 113] algunos cambios se observaron en los materiales funcionalizados, como es la presencia de una señal en 285.7 eV relacionada con enlaces C-N y C-OH de la ruta de funcionalización de aminación. En el caso de GOP-15 se observa una segunda banda en 286.7 eV correspondiente a la distinción de los enlaces C=O carbonilo con relación a los enlaces carboxílicos. Finalmente, la señal C-C y la señal del grupo carboxílico presentan un aumento y una disminución, respectivamente; indicando la contribución de los éteres coronas en los espectros XPS.

Energías de enlace alrededor de 399.3-399.7 eV y 401.1-401.8 eV están presentes en la deconvolución del pico N 1s, las cuales corresponden a enlaces amina (N-Csp³) y amida (N-Csp²), corroborando los dos mecanismos de reacción propuestos en la Figura 18. ^[102, 104, 111, 115] Adicionalmente, se observan tres señales comunes en 529.9 eV (quinonas), 530.8 eV (C=O de carbonilo y carboxilo) y 532.4 eV (C-O-C) para la deconvolución de O 1s, de las cuales las dos últimas permanecen luego de la funcionalización y se presenta una energía adicional entre 533.3-533.7 eV, que está conectada con los grupos hidroxilo que se generan a partir de la apertura de los epóxidos posterior al ataque nucleofílico de las aminas. ^[25, 102, 104]

En la Tabla 12 se presenta los resultados de la composición elemental, donde se observa un ligero aumento del porcentaje de carbono con una disminución del porcentaje oxígeno presente en las muestras funcionalizados, que en conjunto con la señal de nitrógeno, demuestra que se logró la funcionalización del GOP con éteres coronas. El grado de funcionalización obtenido por TGA concuerda con el porcentaje de nitrógeno detectado en XPS, siendo mayor en GOP-15 que en GOP-18.

Composición	GOP-TT	GOP-15	GOP-18
% C	61,8	62,4	66,3
% O	38,1	32,7	29,5
% N	0,1	4,9	4,2

Tabla 12. Composición elemental de GOP-TT, GOP-15 y GOP-18.



Figura 36. Comparación de los espectros totales de XPS con sus correspondientes deconvoluciones para GOP antes y después de la funcionalización.

Con el propósito de estudiar la morfología del GOP prístino y modificado con éteres coronas, se empleó la microscopia SEM para evaluar tres partes del papel: (1) la cara que no

tuvo contacto con el filtro (cara externa), (2) la cara que tuvo contacto con el filtro (cara filtro), y (3) la sección transversal para observa la estructura interna de los papeles.

Las micrografías representativas se exhiben en las Figuras 37 y 38. A partir de la sección trasversal se midieron los espesores de papel, obteniendo valores promedio que varían entre 10,51 μ m y 20,26 μ m, como se muestran en la Tabla 13.

Las imágenes de GOP prístino (Figura 37 a-c y 37 a-c) muestran que el papel tiene una superficie brillante para ambas caras y está formado por hojas individuales de GO aglomeradas aleatoriamente, donde se identifican zonas onduladas y arrugadas típicas de las hojas de GO. Por otra parte, al observar las micrografías de la cara filtro (Figura 38 b, 38 e, 38 h) se evidencia que esta es menos uniforme, presenta más arrugas y se encuentra más compacta respecto a las micrográficas de la cara externa (Figura 38 a, 38 d, 38 g), lo que sugiere que las hojas de GO más grandes y pesadas precipitaron primero sobre el filtro, mientras que las hojas más pequeñas se distribuyeron en el resto del papel.



Figura 37. Micrografías SEM representativas de: GOP antes (a-c) y después de la funcionalización con 15 (d-f) y AB18C6 (g-i). Escala 10µm.

Para el GOP-15, se evidencia en las micrografías de ambas caras (Figuras 38 d, 38 e) que este material presenta mayores rugosidades y bordes plegados en contraste con el GOP-18 (Figuras 38 h, 38 i) lo cual podría estar relacionado con que este material presenta un mayor grado de funcionalización, como se evidencio a través de TGA y XPS.

La sección transversal (Figuras 38 c, 38 f, 38 i) nos muestra que el GOP funcionalizado presenta un cambio morfológico significativo puesto que las hojas tienen un mayor ordenamiento que sugiere un efecto de intercalación, el cual indica que la reacción no solo tuvo lugar en la superficie, sino que los éteres coronas en fase gas pudieron penetrar las capas internas del papel.



Figura 38. Micrografías SEM representativas de: GOP antes (a-c) y después de la funcionalización con AB15C5 (d-f) y AB18C6 (g-i). Escala 1µm.

Tabla 13. Mediciones de los espesores de GOP antes y después de funcionalizar.

Muestra	Espesor promedio (µm)
GOP	17,11
GOP-15	10,51
GOP-18	20,26



Figura 39. Imágenes AFM representativas de: GOP antes (a-b) y después de la funcionalización con AB15C5 (c-d) y AB18C6 (e-f). Cara externa (a, c, e) y cara filtro (b, d, f).

La topografía de GOP se estudió a través de AFM y sus imágenes se muestran en la Figura 39. La cara filtro de GOP (Figura 39 b) presenta una superficie más arrugada con hojas de mayores dimensiones en contraste con las evidenciadas en la cara externa (Figura 39 a). En esta última cara se alcanza a distinguir capas de diferentes tamaños de GO. Luego de la funcionalización se observa sobre las caras la formación de texturas granulosas, siendo

aparentemente mayor en las caras externas (Figuras 39 c, 39 e). Esto puede estar relacionado con la ubicación del papel en el montaje de funcionalización (Figura 10 b), puesto que la cara externa se ubicaba sobre el soporte de vidrio y era la primer en entrar contacto con los éteres coronas en fase gas.

Se estudio la mojabilidad del GOP prístino, GOP-TT y GOP funcionalizados mediante la medición del ángulo de contacto, cuyos resultados se muestran en la Figura 40. Así mismo, en la Tabla 14 se presentan los valores de energía libre superficial. Se evidenció durante las mediciones que ambas caras presentan valores diferentes, por lo que se incluyeron ambos resultados.

El GOP prístino cuenta con un ángulo de contacto de 72.11° y una energía libre superficial de 44.96 mJ/m² en su cara externa, mientras que en su cara filtro posee un ángulo de contacto de 89.53 con una energía libre superficial de 37.10 mJ/m², que se puede atribuir en ambos casos a los grupos oxigenados de la superficie del GO. Es posible que la diferencia de mojabilidad esté relacionada con el tamaño de las hojas de GO, puesto que la cara externa presenta hojas de menores dimensiones en comparación con la cara filtro, lo cual puede favorecer la migración de moléculas de agua en entre los espacios de las hojas. Con el tratamiento térmico se observa la disminución del ángulo de contacto para ambas caras, lo que implica una disminución en la hidrofobicidad del material debido a la perdida de agua que se encontraba entre las capas de GO.

Luego de la funcionalización, se observa la disminución del ángulo de contacto y aumento de la energía libre de superficie en ambas caras, lo que indica que la introducción e intercalación de los éteres coronas en las capas internas del papel promueven la hidrofilia del material, hecho que se corroboró en la dispersión del papel en agua.

Es importante destacar que todos los ángulos obtenidos son menores de 90°, por lo tanto, ninguna de las superficies es hidrófoba.



Figura 40. Ángulo de contacto de: GOP (a-b), GOP-TT (c-d), GO-15 (e-f) y GO-18 (g-h). Cara externa (a,c,e,g) y cara filtro (b,d,f,h).

Tabla 14. Valores de energía libre superficial de GOP, GOP-TT y GOP funcionalizado.

Energía libre superficial (mJ/m ²)	GOP	GOP-TT	GOP-15	GOP-18
Cara externa	44.96 ± 0.56	45.89 ± 0.78	48.51 ±0.55	58.22 ±1.17
Cara Filtro	37.10 ± 0.33	38.71 ± 0.49	48.53 ± 0.48	46.85 ± 0.83

1.2. Interacción con cationes alcalinos

Los materiales obtenidos de las interacciones con los iones de sodio y potasio (GOP-15-K, GOP-15-Na, GOP-18-K, GOP-18-Na) presentaron en las pruebas de dispersabilidad (Figuras III-4 y III-5) una disminución en su capacidad de dispersión en ambos solventes, permaneciendo trozos de papel intactos. Es posible que este comportamiento se deba a la remoción de algunos OD funcionalizados y hojas pequeñas en el proceso de interacción con cationes en solución.

Las pruebas de dispersión de la Figura III-6 corresponden a las interacciones entre cationes y GOP-TT, siendo evidente en ambos solventes una disminución de la solubilidad, dispersándose parte del papel y posteriormente precipitando. Este comportamiento puede estar relacionado con una disminución de OD y hojas pequeñas presentes en el papel que por la acción mecánica de agitación se desprendieron.

En cuanto a cambios estructurales debido a la presencia de cationes en las muestras, los espectros FTIR tanto para GO-15 como para GO-18 (Figura 41 a y b), preservan las señales de los enlaces amida y de los grupos CH₂, relacionadas a la funcionalización covalente con

los éteres coronas. En la Figura 41 c se observa que los espectros no presentan variaciones en las bandas características de GOP ni la presencia de nuevas bandas que aludan una formación de sales de carboxilato. ^[116]



Figura 41. Espectros FTIR antes y después de la interacción con cationes: (a) GOP-15, (b) GOP-18 y (c) GOP-TT.

Las curvas TGA de los materiales muestran cambios significativos en la Figura 42. Para los materiales GOP-15-K, GOP-15-Na y GOP-18-K se observan cuatro pérdidas de peso, mientras que en el caso del GOP-18-Na se observan cinco perdidas. Las curvas DTA de estos materiales presentan ligeros cambios en los rangos de temperatura de descomposición de los éteres coronas; sin embargo, no es posible diferenciar una temperatura máxima de descomposición para estos compuestos. Es probable que la descomposición de los éteres coronas se haya dado, pero se reflejara junto con la descomposición de los grupos oxigenado o de la red de GO; no obstante, al ser una pequeña cantidad de éteres coronas y carecer de resolución en la técnica, no es posible diferenciarlo en el TGA.

En todos los materiales se identifica el proceso de oxidación de metales en la última pérdida de peso, a pesar de que no se detectan residuos al finalizar el calentamiento. Existe la posibilidad de que el producto de oxidación presentará un peso inferior al límite de detección del equipo $(0.1\mu g)$ ^[119] y por ello, a pasar de evidenciarse la oxidación del metal en el TGA, no fue posible detectarlo por la balanza.



Figura 42.Curvas TGA-DTA para: (a) GOP-15-K, (b) GOP-15-Na, (c) GOP-18-K y (d) GOP-18-Na.

Teniendo en cuenta los resultados de TGA, se empleó EDS para estudiar la presencia de cationes en los papeles obtenidos. Los espectros se muestran en la Figura 43 y la comparación del contenido de los iones en ambas caras y en la sección transversal de cada material se condensa en las Tablas 15, 16 y 17. Tanto en las interacciones con cationes por separado como en las interacciones con ambos cationes, se observa la captación de los dos iones alcalinos, pero en todos los casos hay un mayor porcentaje de ion potasio.

La sección transversal muestra igualmente la presencia ambos cationes, lo que sugiere que los éteres coronas que se encuentran en las capas internas del papel interactuaron con los cationes formando enlaces de coordinación.

	Cara	Cara externa C		filtro	Sección transversal	
Material		Potasio (K)				
	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico
GOP-15-K	4.31 - 5.72	1.57 - 2.10	4.27 - 5.56	1.56 - 2.06	1.16 - 18.03	0.51 - 8.44
GOP-18-K	2.76 - 4.85	0.99 - 1.76	2.4 - 3.98	0.85 - 1.42	2.81 - 3.88	0.99 – 1.38

Tabla 15. Comparación composición química de potasio en materiales de GOP.

Cara externa			Cara	filtro	Sección transversal		
Material	ial Sodio (Na)						
	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico	
GOP-15-Na	1.40 - 1.91	0.86 - 1.11	0.71 - 1.81	0.49 - 1.05	1.83	1.06	
GOP-18-Na	1.23 - 1.57	0.74 - 0.92	1.25 - 1.69	0.77 - 0.97	1.1	0.65	

Tabla 16. Comparación composición química de sodio en materiales de GOP.

Tabla 17.	Comparación	composición	auímica de	potasio ⁻	v sodio en	materiales de GOP.
1 4014 17.	comparación	composición	guinnea ac	porasio.	y souro en	materiales at 001.

	Cara externa			Cara filtro			Sección transversal					
Material	Potasio (K) So		Sodi	Sodio (Na) Potas		sio (K) Sodio (Na)		Potasio (K)		Sodio (Na)		
	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico
	2.35	0.81	0.28	0.17	2.43	0.85	0.28	0.17				
GOP-15-K-Na	—	—	—	—	—	—	—	—	2.29	0.80	0.32	0.19
	4.17	1.46	0.41	0.24	5.18	1.78	0.39	0.23				
	2.01	0.70	0.52	0.31	1.89	0.66	0.51	0.30				
GOP-18-K-Na	—	_	—	_	_	_	—	_	2.07	0.72	1.21	0.71
	5.02	1.81	1.07	0.65	4.38	1.53	0.64	0.38				



Figura 43. Espectros EDS representativos de: (a) GOP-15-K, (b) GOP-15-Na, (c) GOP-15-K-Na, (d) GOP-18-K, (e) GOP-18-Na, (f) GOP-18-K-Na.

Como en el caso del GO en polvo, las Figuras 44 y 45 de los espectros XPS correspondientes a los materiales funcionalizados con cationes, muestran señales de los iones de sodio, potasio, cloro y bromo; además de señales indicativas de la presencia de éteres coronas. Teniendo en cuenta que los espectros FTIR descartaron la formación de carboxilatos en las interacciones con cationes, el pico K 2p para GOP-15-K, GOP-18-K, GOP-15-K-Na y GOP-18-K-Na y el pico Na 1s para GOP-15-Na, GOP-18-Na, GOP-15-K-Na y GOP-18-K-Na, con sus respectivas deconvoluciones, sugieren que estos elementos se encuentran en coordinación con los éteres coronas. [118]

Con relación a la composición elemental que presenta en las Tablas 18 y 19 de los materiales GOP-15 y GOP-18, respectivamente, se observan variaciones relativamente bajas de los porcentajes de carbono y oxígeno, mientas que el porcentaje de nitrógeno disminuyó para todos los materiales con cationes. En la captación de cationes, ambos éteres coronas pueden interactuar con los dos iones; aunque la corona AB15C5 capta ligeramente una mayor cantidad de iones sodio, mientras que la corona AB18C6 presenta una mayor afinidad por el ion potasio.

Composición	GOP-15	GOP-15-K	GOP-15-Na	GOP-15-K-Na
% C	62,4	65,6	64,8	69,4
% O	32,7	31,5	31,5	24,6
% N	4,9	1,9	2,1	4,1
% K	-	0,4	-	0,4
% Na	-	-	0,4	0,5
% Br	-	0,6	-	0,0
% Cl	-	-	1.2	0.9

 Tabla 18. Composición elemental de GOP-15 antes y después de la interacción con cationes.

Tabla 19. Composición elemental de GOP-18 antes y después de interacción con cationes.

Composición	GOP-18	GOP-18-K	GOP-18-Na	GOP-18-K-Na
% C	66,3	60,1	64,8	67,4
% O	29,5	38,0	31,7	24,4
% N	4,2	1,3	2,0	4,1
% K	-	0,2	-	0,9
% Na	-	-	0,4	0,2
% Br	-	0,4	-	2,0
% Cl	-	-	1,0	1,0



Figura 44. Comparación de los espectros totales de XPS con sus correspondientes deconvoluciones para GOP-15 antes y después de la interacción con cationes.



Figura 45. Comparación de los espectros totales de XPS con sus correspondientes deconvoluciones para GOP-18 antes y después de la interacción con cationes.

Las micrografías representativas del GOP-15 antes y después de la interacción con cationes se muestran en las Figuras 46 y 47. Por medio de la sección trasversal se midieron los espesores de papel, obteniendo valores promedio que varían entre 10,51 µm y 16,60 µm, como se muestran en la Tabla 20. Tanto la relación de espesores como la micrografía de sección transversal muestran que los materiales con cationes presentan variaciones en la intercalación de las hojas, comportamiento que puede estar relacionado con la disminución de éteres coronas presentes en las capas internas del papel. Así mismo, las micrografías de

ambas caras presentan una disminución en los bordes plegados y rugosidades del material, siendo similar al GOP.

Tabla 20. Mediciones de los espesores de GOP-15 antes y después de interacción con cationes.

Muestra	Espesor promedio (µm)
GOP-15	10,51
GOP-15-K	13,04
GOP-15-Na	16,60



Figura 46. Micrografías SEM representativas de: GOP-15 antes (a-c) y después la interacción con iones de potasio (d-f) y sodio (g-i). Escala 10µm.



Figura 47. Micrografías SEM representativas de: GOP-15 antes (a-c) y después la interacción con iones de potasio (d-f) y sodio (g-i). Escala $1\mu m$.

En el caso de los materiales de GOP-18 (Figuras 48 y 49), se evidencia que los espesores promedio son de 11,30 μ m a 21,69 μ m, de acuerdo con la Tabla 21. Las micrografías de sección transversal (Figura 49 c, 49 f, 49 i) muestran que el GOP-18-Na conserva similitud con el GOP-18 tanto en la intercalación de las hojas de GO como en su espesor promedio. En cambio, el GOP-18-K presenta un aumento en la intercalación y una reducción de espesor, que se puede estar relacionado con que la interacción con potasio favorezca en este caso la disposición del éter corona presente entre las capas, beneficiando la intercalación en el material.

Tabla 21. Mediciones de los espesores de GOP-18 antes y después de interacción con cationes.

Muestra	Espesor promedio (µm)
GOP-18	20,26
GOP-18-K	11,30
GOP-18-Na	21,69



Figura 48. Micrografías SEM representativas de: GOP-18 antes (a-c) y después la interacción con iones de potasio (d-f) y sodio (g-i). Escala $10\mu m$.



Figura 49. Micrografías SEM representativas de: GOP-18 antes (a-c) y después la interacción con iones de potasio (d-f) y sodio (g-i). Escala 1µm.

Las Figuras 50 y 51 muestran la topografía de los materiales luego de la interacción con cationes, donde se observa la conservación de la estructura laminar de GOP y se identifican en ambos materiales las estructuras granulosas asociadas previamente a la funcionalización con éteres coronas.



CARA EXTERNA

CARA FILTRO

Figura 50. Imágenes AFM representativas de: GOP-15(a, b), GOP-15-K (c, d) y GOP-15- Na (e, f).

CARA EXTERNA

CARA FILTRO



Figura 51. Imágenes AFM representativas de: GOP-18(a, b), GOP-18-K (c, d) y GOP-18-Na (e, f).

Los materiales de GOP-15 y GOP-18 luego de la interacción con cationes presentan un aumento en el ángulo de contacto y una disminución de la energía libre superficial, lo que sugiere que la coordinación de los éteres coronas con los cationes aumenta la hidrofobicidad de los papeles, teniendo en cuenta que se reduce la capacidad de formación de puentes de hidrogeno por parte de los grupos éteres de las coronas. Esto concuerda con la estabilidad de los papeles al momento de realizar las dispersiones en agua e isopropanol.



Figura 52. Ángulo de contacto de: GOP-15 (a-b), GOP-15-K (c-d), GO-15-Na (e-f) y GO-15-K-Na (g-h). Cara externa (a, c, e, g) y cara filtro (b, d, f, h).

Tabla 22. Valores de energía libre superficial de GOP-15 antes y después de la interacción con cationes.

Energía libre superficial (mJ/m ²)	GOP-15	GOP-15-K	GOP-15-Na	GOP-15-K-Na
Cara externa	48.51 ±0.55	46.43 ± 1.13	43.69 ± 0.52	44.31 ± 0.71
Cara filtro	48.53 ± 0.48	48.02 ± 1.31	47.23 ± 0.34	48.19 ± 1.50
50.56 ± 0.32 <u>100µm</u>	69.15 ± 0.66	^{100μm} 77.82 ± 0	<u>).51 100µm</u> 79. d	97 ± 0.63 <u>100μm</u>
74.56 ± 0.38 <u>100μm</u> e	75.91 ± 1.03	<u>100μm</u> 84.77 ± 0 g	<u>).39 100µm</u> 76. h	26 ± 0.33 <u>100μm</u>

Figura 53. Ángulo de contacto de: GOP-18 (a-b), GOP-18-K (c-d), GO-18-Na (e-f) y GO-18-K-Na (g-h). Cara externa (a, c, e, g) y cara filtro (b, d, f, h).

Tabla 23. Valores de energía libre superficial de GOP-18 antes y después de la interacción con cationes.

Energía libre superficial (mJ/m ²)	GOP-18	GOP-18-K	GOP-18-Na	GOP-18-K-Na
Cara externa	58.22 ±1.17	44.92 ± 0.61	46.74 ± 0.53	46.19 ± 0.15
Cara filtro	46.85 ± 0.83	43.88 ± 0.68	43.76 ± 1.12	44.18 ± 0.97

Por otro lado, los ángulos de contacto y las energías libres de enlace de los GOP-TT con cationes no presentan cambios significativos en comparación con GOP-TT, sugiriendo que el proceso de interacción con cationes pudo remover los OD, lo que generó una mejora en su estabilidad en agua e isopropanol; sin embargo, no se da la formación de carboxilatos que influyan en la hidrofobicidad del material.



Figura 54. Ángulo de contacto de: GOP-TT (a-b), GOP-TT-K (c-d), GO-TT-Na (e-f) y GO-TT-K-Na (g-h). Cara externa (a, c, e, g) y cara filtro (b, d, f, h).

Tabla 24. Valores de energía libre superficial de GOP-TT antes y después de la interacción con cationes.

Energía libre superficial (mJ/m ²)	GOP-TT	GOP-TT-K	GOP-TT-Na	GOP-TT-K-Na
Cara externa	45.89 ± 0.78	50.36 ± 1.40	40.01 ± 1.11	46.24 ± 0.40
Cara filtro	38.71 ± 0.49	38.03 ± 0.25	45.55 ± 0.32	38.85 ± 0.41

2. CONCLUSIONES PARTICULARES

Se puede concluir a partir de los resultados obtenidos que fue posible la funcionalización del óxido de grafeno en forma de papel con éteres coronas, mediante el método libre de solvente en fase gas. Las espectroscopias FTIR y XPS permitieron elucidar que los éteres coronas se enlazan covalentemente al GOP de forma similar al GO, a través de los anillos epóxido generando enlaces amina y nuevos grupos hidroxilo, y por los grupos carboxílicos formando enlaces amida.

La capacidad de dispersión en agua disminuyó solo en el GOP-15, mientras que en isopropanol ambos materiales presentaron una solubilidad constante en comparación con el GOP prístino. La técnica TGA permitió estimar el grado de funcionalización de los materiales, siendo de 7,6% para el GOP-15 y 6,1% para el GOP-18. Estos resultados coinciden con el porcentaje de nitrógeno establecido en XPS.

La microscopia SEM permite evidenciar la intercalación de ambos materiales funcionalizados, debido a la penetración de los éteres coronas a las capas internas del papel; sin embargo, el GOP-15 presenta más rugosidades y hojas con bordes plegados en comparación con el GOP-18. Por su parte, AFM muestra la formación de texturas granulosas. Ambas técnicas microscópicas sugieren la presencia de hojas de GO más grandes en la cara filtro.

Con relación a la mojabilidad el material se evidenciaron diferencias en los ángulos de contacto dependiendo de la cara del papel; no obstante, en ambos materiales se genera una disminución en la hidrofobicidad del material.

Las interacciones de los iones de sodio y potasio fueron estudiadas por las técnicas de caracterización de EDS y XPS, cuyos resultados llevan a la conclusión de que los éteres coronas poseen la capacidad de formar enlaces de coordinación con ambos cationes; no obstante, las interacciones con ambos cationes muestran una tendencia: El GOP-15 presenta una ligera afinidad hacia la interacción con sodio, mientras que el GOP-18 interactúa en mayor medida con el potasio.

En el proceso de interacción de cationes se dio la remoción de los OD funcionalizados de acuerdo con los resultados de FTIR, TGA y XPS. Además, se observa una reducción en la capacidad de dispersión de los materiales en ambos solventes. Los materiales de GOP-TT

con cationes presentan una disminución de solubilidad en ambos solventes en comparación con el GOP-TT. Estas variaciones en la dispersabilidad de los materiales pueden estar asociada con la perdida de los OD por acción mecánica de agitación en la interacción con cationes en metanol, que se reflejó de igual manera en las pruebas de hidrofobicidad.

Finalmente, los estudios microscópicos muestran que hay leves variaciones en la morfología de los papeles, que influyen en el comportamiento y espesor promedio. Estas modificaciones pueden estar relacionadas con la presencia de iones en los éteres coronas de las hojas internas.

3. PERSPECTIVAS

Los materiales obtenidos presentan características diferenciales de acuerdo a la cara del material en cuanto a su morfología, topografía, grado de funcionalización, captación de iones y mojabilidad; por lo tanto, sería valioso evaluar las propiedades electroquímicas y establecer si hay una diferencia en la concentración de iones que atrapa en cada cara del papel, para su aplicación en membranas de filtración. La medición del módulo de Young también contribuiría a determinar la flexibilidad y estabilidad mecánica de los materiales, lo cual es importante en dispositivos fotoeletrónicos.

Para considerar el uso de los papeles obtenidos en aplicaciones biomédicas, es necesario conocer la conductividad eléctrica, toxicidad y biocompatibilidad de los materiales.

Con relación al desarrollo experimental, sería optimo evaluar una forma de funcionalización más homogénea para ambas caras del material o a partir del polvo funcionalizado, ensamblar el papel.

83

CAPITULO VI: CONCLUSIONES GENERALES

- ✓ La funcionalización covalente de óxido de grafeno en polvo y papel con éteres coronas fue posible mediante el uso de una técnica de funcionalización en fase gas libre de solventes, en el que se requirió tan solo dos horas de reacción en condiciones de presiones reducidas y temperaturas de 160°C-170°C. Este método evita el uso de agentes intermediarios nocivos, la producción de desechos tóxicos y procesos adicionales de purificación.
- ✓ La modificación química de GO y GOP se logró a través de reacciones de adición y sustitución nucleofílica sobre los grupos epóxido y los ácidos carboxílicos, logrando un mayor grado de funcionalización con la 4⁻-aminobenceno-15-corona-5.
- ✓ La interacción de cationes alcalinos con los materiales funcionalizados fue posible mediante la metodología propuesta, identificándose que los materiales funcionalizados con la 4´-aminobenceno-15-corona-5 poseen una interacción ligeramente superior con iones sodio y los materiales funcionalizados con la 4´-aminobenceno-18-corona-6 interactúan en mayor proporción con iones potasio.

CAPITULO VII: REFERENCIAS

- [1] Khan, Z. U., Kausar, A., Ullah, H., Badshah, A. & Khan, W. U. A review of graphene oxide, graphene buckypaper, and polymer/graphene composites: Properties and fabrication techniques. *J. Plast. Film Sheeting* **32**, 336–379 (2016).
- [2] Pierson, H. O. The Element Carbon. in *Handbook of Carbon, Graphite, Diamonds and Fullerenes* 11–42 (Noyes Publications, 1993).
- [3] Krueger, A. Carbon Element of Many Faces. in *Carbon Materials and* Nanotechnology 1–32 (Wiley - VCH Verlag CmbH & Co. KGaA, 2010).
- [4] Hirsch, A. The era of carbon allotropes. *Nat. Mater.* 9, 868–871 (2010).
- [5] Danilenko, V. V. On the History of the Discovery of Nanodiamond Synthesis. *Phys. Solid State* 46, 595–599 (2004).
- [6] Novoselov, K. S. *y colaboradores*. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **306**, 666–669 (2004).
- [7] Gao, W. *Graphene Oxide Reduction Recipies*, *Spectroscopy, and Applications*. (Sprigner International Publishing, 2015).
- [8] Eigler, S. & Hirsch, A. Chemistry with graphene and graphene oxide Challenges for synthetic chemists. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 53, 7720–7738 (2014).
- [9] Schafhaeutl, C. On the combinations of carbon with silicon and iron, and other metals, forming the different species of cast iron, steel, and malleable. *London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci.* 16, 570–590 (1840).
- [10] Raidongia, K., Tan, A. T. L. & Huang, J. Graphene Oxide: Some New Insights into an Old Material. Carbon Nanotubes and Graphene (Elsevier Ltd, 2014). doi:10.1016/B978-0-08-098232-8.00014-0
- [11] Staudenmaier, L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft 31, 1481–1487 (1898).
- [12] Huang, W. Graphene Oxide Nanopapers. in Nanopapers: From Nanochemistry and

Nanomanufacturing to Advanced (ed. Huang, W.) 1–26 (Elsevier Inc., 2018). doi:10.1016/B978-0-323-48019-2.00001-3

- [13] Hummers, W. S. & Offeman, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* 80, 1339–1339 (1958).
- Boehm, H. P., Clauss, A., Fischer, G. & Hofmann, U. Surface properties of extremely thin graphite lamellae. in *Proceedings of the fifth conference on carbon* 73–80 (1962). doi:10.1016/B978-0-08-009707-7.50013-3
- [15] Shelton, J. C., Patil, H. R. & Blakely, J. M. Equilibrium segregation of carbon to a nickel (111) surface: A surface phase transition. *Surf. Sci.* 43, 493–520 (1974).
- Boehm, H., Setton, R. & Stumpp, E. International Union of Pure and Solid State Chemistry - Nomenclature and Terminology of graphite. *Pure Appl. Chem.* 66, 1893– 1901 (1994).
- [17] Randviir, E. P., Brownson, D. A. C. & Banks, C. E. A decade of graphene research: production, applications and outlook. *Mater. Today* 17, 426–432 (2014).
- [18] Siqueira, J. R. & Oliveira, O. N. Carbon-Based Nanomaterials. in *Nanostructures* 233–249 (Elsevier Inc., 2017). doi:10.1016/B978-0-323-49782-4/00009-7
- [19] Eda, G. & Chhowalla, M. Chemically Derived Graphene Oxide : Towards Large-Area Thin-Film Electronics and Optoelectronics. *Adv. Mater.* 22, 2392–2415 (2010).
- [20] Lee, J., Kim, J., Kim, S. & Min, D. Biosensors based on graphene oxide and its biomedical application. Adv. Drug Deliv. Rev. 105, 275–287 (2016).
- [21] Ray, S. C. Application and Uses of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide. in *Applications of Graphene and Graphene-Oxide based Nanomaterials* 39–55 (Elsevier Inc., 2015). doi:10.1016/B978-0-323-37521-4.00002-9
- [22] Geim, A. K. & Novoselov, K. S. The rise of graphene. *Nat. Mater.* 6, 183 (2007).
- [23] Hofmann, U. & Holst, R. Über die Säurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd.
 Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft 72, 754–771 (1939).
- [24] Ruess, V. G. Höchstlamellarer Kohlenstoff aus Graphitoxyhydroxyd. Monatshefte für

Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften 78, 222–242 (1948).

- [25] Chen, D., Feng, H. & Li, J. Graphene oxide: Preparation, functionalization, and electrochemical applications. *Chem. Rev.* 112, 6027–6053 (2012).
- [26] Scholz, W. & Boehm, H. P. Betrachtungen zur Struktur des Graphitoxids. Zeitschrift Fur Anorg. Und Allg. Chemie 369, 327–340 (1969).
- [27] Nakajima, T., Mabuchi, A. & Hagiwara, R. A new structure model of graphite oxide. *Carbon* **26**, 357–361 (1988).
- [28] He, H., Klinowski, J., Forster, M. & Lerf, A. A new structural model for graphite oxide. *Chem. Phys. Lett.* 287, 53–56 (1998).
- [29] He, H., Riedl, T., Lerf, A. & Klinowski, J. Solid-State NMR Studies of the Structure of Graphite Oxide. Am. Chem. Soc. 100, 19954–19958 (1996).
- [30] Sanakis, Y. y colaboradores. Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides. *Chem. Mater.* 18, 2740–2749 (2006).
- [31] Cai, W. y colaboradores. Syntesis and Solid-State NMR Structural Characterization of 13C-Labeled Graphite Oxide. *Science* **321**, 1815–1818 (2008).
- [32] Casabianca, L. B. *y colaboradores*. NMR-based structural modeling of graphite oxide using multidimensional 13C solid-state NMR and ab initio chemical shift calculations. *J. Am. Chem. Soc.* 132, 5672–5676 (2010).
- [33] Faria, A. F., Perreault, F. & Elimelech, M. Elucidating the Role of Oxidative Debris in the Antimicrobial Properties of Graphene Oxide. ACS Appl. Nano Mater. (2018). doi:10.1021/acsanm.7b00332
- [34] Rourke, J. P. y colaboradores. The real graphene oxide revealed: Stripping the oxidative debris from the graphene-like sheets. Angew. Chemie Int. Ed. 50, 3173–3177 (2011).
- [35] Thomas, H. R. y colaboradores. Deoxygenation of graphene oxide: Reduction or cleaning? Chem. Mater. 25, 3580–3588 (2013).
- [36] Bonanni, A., Ambrosi, A., Chua, C. K. & Pumera, M. Oxidation Debris in Graphene

Oxide Is Responsible for Its Inherent Electroactivity. ACS Nano 8, 4197–4204 (2014).

- [37] Faria, A. F. y colaboradores. Unveiling the role of oxidation debris on the surface chemistry of graphene through the anchoring of ag nanoparticles. *Chem. Mater.* 24, 4080–4087 (2012).
- [38] Zaaba, N. I. y colaboradores. Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence. *Proceedia Eng.* 184, 469–477 (2017).
- [39] Kovtyukhova, N. I. y colaboradores. Layer-by-Layer Assembly of Ultrathin Composite Films from Micron-Sized Graphite Oxide Sheets and Polycations. *Chem. Mater.* 11, 771–778 (1999).
- [40] Marcano, D. C. *y colaboradores*. Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano* 4, 4806–4814 (2010).
- [41] Chua, C. K., Sofer, Z. & Pumera, M. Graphite oxides: Effects of permanganate and chlorate oxidants on the oxygen composition. *Chem. A Eur. J.* 18, 13453–13459 (2012).
- [42] Dreyer, D. R., Todd, A. D. & Bielawski, C. W. Harnessing the chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.* 43, 5288–5301 (2014).
- [43] Paredes, J. I., Villar-Rodil, S., Martínez-Alonso, A. & Tascón, J. M. D. Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents. Am. Chem. Soc. 24, 10560–10564 (2008).
- [44] Akhavan, O. & Ghaderi, E. Toxicity of graphene and graphene oxide nanowalls against bacteria. ACS Nano 4, 5731–5736 (2010).
- [45] Hu, W. y colaboradores. Protein corona-mediated mitigation of cytotoxicity of graphene oxide. ACS Nano 5, 3693–3700 (2011).
- [46] Ruiz, O. N. y colaboradores. Graphene oxide: a nonspecific enhancer of cellular growth. ACS Nano 5, 8100–8107 (2011).
- [47] Sheng Eng, A. Y. *y colaboradores*. Unusual inherent electrochemistry of graphene oxides prepared using permanganate oxidants. *Chem. A Eur. J.* 19, 12673–12683 (2013).

- [48] Eda, G., Fanchini, G. & Chhowalla, M. Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material. *Nat. Nanotechnol.* 3, 270–274 (2008).
- [49] Mattevi, B. C. y colaboradores. Evolution of Electrical, Chemical, and Structural Properties of Transparent and Conducting Chemically Derived Graphene Thin Films. Adv. Funtional Mater. 19, 2577–2583 (2009).
- [50] Eda, G. *y colaboradores*. Transparent and conducting electrodes for organic electronics from reduced graphene oxide. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 10–13 (2008).
- [51] Ou, E. *y colaboradores*. Macroscopic, Free-Standing Ag-Reduced, Graphene Oxide Janus Films Prepared by Evaporation-Induced Self-Assembly. *Chem. A Eur. J.* 17, 8789–8793 (2011).
- [52] Robinson, J. T., Perkins, F. K., Snow, E. S., Wei, Z. & Sheehan, P. E. Reduced Graphene Oxide Molecular Sensors. *Nano Lett.* 8, 3137–3140 (2008).
- [53] Robinson, J. T. y colaboradores. Wafer-scale Reduced Graphene Oxide Films for Nanomechanical Devices. Nano Lett. 8, 3441–3445 (2008).
- [54] Becerril, H. A. *y colaboradores*. Evaluation of Solution-Processed Reduced Graphene Oxide Films as Transparent Conductors. *ACS Nano* 2, 463–470 (2008).
- [55] Pang, B. S., Tsao, H. N., Feng, X. & Mu, K. Patterned Graphene Electrodes from Solution-Processed Graphite Oxide Films for Organic Field-Effect Transistors. *Adv. Mater.* 21, 3488–3491 (2009).
- [56] Li, X. y colaboradores. Highly conducting graphene sheets and Langmuir Blodgett films. Nat. Nanotechnol. 3, 538–542 (2008).
- [57] Cote, L. J., Kim, F. & Huang, J. Langmuir Blodgett Assembly of Graphite Oxide Single Layers. J. Am. Chem. Soc. 131, 1043–1049 (2009).
- [58] Gilje, S., Han, S., Wang, M., Wang, K. L. & Kaner, R. B. A Chemical Route to Graphene for Device Applications. *Nano Lett.* 7, 3394–3398 (2007).
- [59] Wang, X., Zhi, L. & Mu, K. Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-

Sensitized Solar Cells. Nano Lett. 8, 323–327 (2008).

- [60] Gengler, Y. N. *y colaboradores*. Large-Yield Preparation of High-Electronic-Quality Graphene by a Langmuir Schaefer Approach. *Small* **6**, 35–39 (2010).
- [61] Park, S., Dikin, D. A., Nguyen, S. T. & Ruoff, R. S. Graphene Oxide Sheets Chemically Cross-Linked by Polyallylamine. J. Chem. C 113, 15801–15804 (2009).
- [62] Gilmore, K. J., Wallace, G. G., Li, D., Chen, B. H. & Mu, M. B. Mechanically Strong , Electrically Conductive , and Biocompatible Graphene Paper. *Adv. Mater.* 20, 3557– 3561 (2008).
- [63] Stewart, D. G., Waddan, D. Y. & Borrows, E. T. GB Patent 785229. (1957).
- [64] Cragg, P. J. & Vahora, R. Crown and Lariat Ethers. Supramol. Chem. From Mol. to Nanomater. 1–19 (2012). doi:10.1002/9780470661345.smc047
- [65] Pedersen, C. J. Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts. J. Am. Chem. Soc. 89, 2495–2496 (1967).
- [66] Pedersen, C. J. & Frängsmyr, T. The Discovery of the Crown Ethers. *Science* 241, 536–540 (1988).
- [67] Pedersen, C. J. & Frensdorff, H. K. Macrocyclic Polyethers and Their Complexes. Angew. Chemie Int. Ed. English 11, 16–25 (1972).
- [68] Luttringhaus, A. & Ziegler, K. Über vielgliedrige Ringsysteme: VIII. Über eine neue Anwendung des Verdünnungsprinzips. Justus Liebigs Ann. Chem. 528, 155–161 (1934).
- [69] Adams, R. & Whitehill, L. N. Many-Membered Ring Compounds by Direct Synthesis from Two ω,ω'-Bifunctional Molecules. J. Am. Chem. Soc. 63, 2073–2078 (1941).
- [70] Ackman, R. G., Brown, W. H. & Wright, G. F. The condensation of methyl ketones with furan. J. Org. Chem. 20, 1147–1158 (1955).
- [71] Lehn, J.-M. Design of organic complexing agents Strategies towards properties. in *Structure and bonding - Alkali Metal Complexes with Organic Ligands* 1–69 (1973). doi:10.1007/bfb0004364

- [72] Khopkar, S. M. Analytical Chemistry of Macrocyclic and Supramolecular Compounds. (Narosa Publishing House, 2005).
- [73] Moreira, L., Illescas, B. M. & Martín, N. Supramolecular Complexation of Carbon Nanostructures by Crown Ethers. J. Org. Chem. 82, 3347–3358 (2017).
- [74] Gokel, G. W., Leevy, W. M. & Weber, M. E. Crown Ethers: Sensors for Ions and Molecular Scaffolds for Materials and Biological Models. *Chem. Rev.* 104, 2723–2750 (2004).
- [75] Dale, J. & Kristiansen, P. O. Cyclic Oligo-ethers Related to Ethylene Oxide. J. Chem. Soc. D Chem. Commun. 670–671 (1971).
- [76] R. N. Greene. 18-crown-6: a strong complexing agent for alkali metal cations. *Tetrahedron Lett.* 13, 1793–1796 (1972).
- [77] Mandolini, L. & Masci, B. Kinetic Evidence for the Template Effect of Added Cations on the Rate of Formation of Benzo-18-crown-6 in Water Solution. *J. Am. Chem. Soc.* 99, 7709–7710 (1977).
- [78] Atwood, J. L. & Steed, J. W. Crown Ethers. in *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry* (Marcel Dekker, Inc, 2004).
- [79] Perekalin, D. S. *y colaboradores*. A new approach to the photochemically controlled crown ethers: (Tetramethylcyclobutadiene)cobalt complexes with benzo-15-crown-5 and dibenzo-18-crown-6. *Organometallics* 27, 3654–3658 (2008).
- [80] Morrison, P. W. J. y colaboradores. Crown Ethers : Novel Permeability Enhancers for Ocular Drug. Mol. Pharm. 14, 3528–3538 (2017).
- [81] Izatt, R. M., Pawlak, K., Bradshaw, J. S. & Bruening, R. L. Thermodynamic and Kinetic Data for Macrocycle Interaction with Cations and Anions. *Chem. Rev.* 91, 1721–2085 (1991).
- [82] Izatt, R. M., Bradshaw, J. S., Pawlak, K., Bruening, R. L. & Tarbet, B. J. Thermodynamic and Kinetic Data for Macrocycie Interaction with Neutral Molecules. *Chem. Rev.* 92, 1261–1354 (1992).

- [83] Izatt, R. M., Pawlak, K., Bradshaw, J. S., Bruening, R. L. & Compounds, P. Thermodynamic and Kinetic Data for Macrocycie Interaction with Neutral Molecules. *Chem. Rev.* 95, 2529–2586 (1995).
- [84] Gokel, G. W., Goli, D. M., Minganti, C. & Echegoyen, L. Clarification of the Hole-Size Cation-Diameter Relationship in Crown Ethers and a New Method for Determining Calcium Cation Homogeneous Equilibrium Binding Constants. J. Am. Chem. Soc. 105, 6786–6788 (1983).
- [85] Inoue, Y., Liu, Y., Tong, L.-H., Ouchi, M. & Hakushi, T. Complexation Thermodynamics of Crown Ethers. Part 3. 12-crown-4 to 36-crown-12: from Rigid to Flexible Ligand. J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 1947–1950 (1993).
- [86] Çiçek, B. & Yildiz, A. Synthesis, metal ion complexation and computational studies of thio oxocrown ethers. *Molecules* 16, 8670–8683 (2011).
- [87] Lamb, J. D., Izatt, R. M., Swain, C. S. & Christensen, J. A Systematic Study of the Effect of Macrocyle Ring Size and Donor Atom Type on the Log K, H, and TS of Reactions at 25 ° C in Methanol of Mono- and Divalent Cations with Crown Ethers. *Am. Chem. Soc.* **102**, 475–479 (1980).
- [88] Zhang, X. X., Bordunov, A. V, Kou, X., Izatt, R. M. & Dailey, N. K. A New Highly Selective Macrocycle for K + and Ba2 +: Effect of Formation of a Pseudo Second Macroring through Complexation. J. Am. Chem. Soc. 117, 11507–11511 (1995).
- [89] Izatt, R. M., Nelson, D. P., Rytting, J. H., Haymore, B. L. & Christensen, J. A Calorimetric Study of the Interaction in Aqueous Solution of Several Uni- and Bivalent Metal Ions with the Cyclic Polyether Dicyclohexyl-18-crown-6 at 10, 25, and 40°. J. Am. Chem. Soc. 93, 1619–1623 (1971).
- [90] Lin, Y., Espinas, J., Pellet-Rostaing, S., Favre-Réguillon, A. & Lemaire, M. Stereochemistry effect of dicyclohexano-18-crown-6 on zinc isotope separation. *New J. Chem.* 34, 388–390 (2010).
- [91] Lamb, J. D. & Smith, R. G. Application of macrocyclic ligands to ion chromatography. *J. Chromatogr.* 546, 73–88 (1991).

- [92] Kakhki, R. M. & Rakhshanipour, M. Application of nanoparticle modified with crown ether in colorimetric determinations. *Arab. J. Chem.* 1–12 (2015). doi:10.1016/j.arabjc.2015.07.012
- [93] Ibrahim, B. M. & Fakhre, N. A. Crown ether modification of starch for adsorption of heavy metals from synthetic wastewater. *Int. J. Biol. Macromol.* **123**, 70–80 (2019).
- [94] Ballesteros-Garrido, R., De Miguel, M., Doménech-Carbó, A., Alvaro, M. & Garcia, H. Tunability by alkali metal cations of photoinduced charge separation in azacrown functionalized graphene. *Chem. Commun.* 49, 3236–3238 (2013).
- [95] Banerjee, M., Gupta, A., Saha, S. K. & Chakravorty, D. 1-Aza-15-Crown-5 Functionalized Graphene Oxide for 2D Graphene-Based Li+-ion Conductor. *Small* 11, 3451–3457 (2015).
- [96] Saha, S. K., Chakravorty, D. & Banerjee, M. Na+ ion migration on the surface of reduced graphene oxide. J. Phys. D. Appl. Phys. 51, (2018).
- [97] Hota, P., Miah, M., Gupta, A., Chakravorty, D. & Saha, S. K. Epichlorohydrin functionalized graphene oxide for superior Li + ion conduction and supercapacitor application. *Mater. Chem. Phys.* 223, 447–455 (2019).
- [98] Olsen, G., Ulstrup, J. & Chi, Q. Crown-Ether Derived Graphene Hybrid Composite for Membrane-Free Potentiometric Sensing of Alkali Metal Ions. ACS Appl. Mater. Interfaces 8, 37–41 (2016).
- [99] Basiuk, E. V. & Basiuk, V. A. Green Chemistry of Carbon Nanomaterials. J. Nanosci. Nanotechnol. 14, 644–672 (2014).
- [100] Anastas, P. T. & Warner, J. C. Green Chemistry: Theory and Practice. (Oxford University Press, 1998).
- [101] Basiuk, V. A. & Basiuk, E. V. Solvent-Free Functionalization of Carbon Nanomaterials. in *Green Processes for Nanotechnology: From Inorganic to Bioinspired Nanomaterials* 163–205 (Springer International Publishing, 2015). doi:10.1007/978-3-319-15461-9
- [102] Alzate-Carvajal, N. y colaboradores. Solvent-free one-step covalent functionalization

of graphene oxide and nanodiamond with amines. *RSC Adv.* **6**, 113596–113610 (2016).

- [103] Basiuk, V. A., Alzate-Carvajal, N., Henao-Holguín, L. V., Rybak-Akimova, E. V. & Basiuk, E. V. Coordination functionalization of graphene oxide with tetraazamacrocyclic complexes of nickel(II): Generation of paramagnetic centers. *Appl. Surf. Sci.* **371**, 16–27 (2016).
- [104] Alzate-Carvajal, N. *y colaboradores*. One-step nondestructive functionalization of graphene oxide paper with amines. *RSC Adv.* **8**, 15253–15265 (2018).
- [105] Acevedo Guzmán, D. A. Estudio de Materiales Nanoestructurados Híbridos con Base de Óxido de Grafeno. (Universidad Nacional Autónoma de México, 2019).
- [106] Henao-Holguín, L. V y colaboradores. Solvent-Free Covalent Functionalization of Fullerene C 60 and Pristine Multi-Walled Carbon Nanotubes with Crown Ethers. J. Nanosci. Nanotechnol. 16, 6173–6184 (2016).
- [107] Basiuk, V. A., Henao-Holguín, L. V., Meza-Laguna, V. & Basiuk, E. V. Solvent-free derivatization of oxidized single-walled carbon nanotubes and nanodiamond with aminobenzo-crown ethers. *Fullerenes Nanotub. Carbon Nanostructures* 24, 653–661 (2016).
- [108] Acevedo Guzmán, D. A. Síntesis, funcionalización y caracterización de papel de óxido de grafeno. (Universidad Nacional Autónoma de México, 2017).
- [109] Ţucureanu, V., Matei, A. & Avram, A. M. FTIR Spectroscopy for Carbon Family Study. Crit. Rev. Anal. Chem. 46, 502–520 (2016).
- [110] LibreTexts. Infrared Spectroscopy Absorption Table. (2014). Available at: https://chem.libretexts.org/Ancillary_Materials/Reference/Reference_Tables/Spectro scopic_Parameters/Infrared_Spectroscopy_Absorption_Table.
- [111] Yang, D. *y colaboradores*. Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy. *Carbon* 47, 145–152 (2009).
- [112] Shanmugharaj, A. M., Yoon, J. H., Yang, W. J. & Ryu, S. H. Synthesis,

characterization, and surface wettability properties of amine functionalized graphene oxide films with varying amine chain lengths. *J. Colloid Interface Sci.* **401**, 148–154 (2013).

- [113] Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W. & Ruoff, R. S. The chemistry of graphene oxide. *R. Soc. Chem.* 228–240 (2010). doi:10.1007/978-3-319-15500-5_3
- [114] Park, S., Dikin, D. a., Nguyen, S. T. & Ruoff, R. S. Supporting infomation of Graphene oxide sheets chemically cross-linked by polyallylamine. J. Phys. Chem. C 113, 15801– 15804 (2009).
- [115] Wang, B. *y colaboradores*. Chemical amination of graphene oxides and their extraordinary properties in the detection of lead ions. *Nanoscale* **3**, 5059–5066 (2011).
- [116] Smith, B. Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach. (CRC Press Taylor & Francis Group, 1998).
- [117] Geiss, R. H. EDS: Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy. in *Encyclopedia of Materials Characterization* 120–134 (1992). doi:10.1016/B978-0-08-052360-6.50015-1
- [118] Wagner, C. D., Riggs, W. M., Davis, L. E., Moulder, J. F. & Muilenberg, G. E. Handbook of XPS. (1979).
- [119] Instruments, T. Thermal Analysis. (2010). doi:10.1021/cen-v084n042.ibc
ANEXO I: CONSIDERACIONES EXPERIMENTALES GENERALES

1. MATERIALES

El GO en polvo empleado fue obtenido de la empresa Cheap Tube Inc, sintetizado mediante el método modificado de Hummer con una pureza del 99%, las dimensiones de las hojas son de 300-800 nm con un espesor entre 0,7-1,2 nm (material multicapa). Para la producción de GOP se utilizó el mismo polvo y membranas de filtración de acetato de celulosa de la compañía Whatman, con un diámetro de 47 mm y un tamaño de poro de 0,45 µm.

De la compañía Sigma-Aldrich se adquirieron los éteres coronas 4'Aminobenceno-15-Corona-5 ($C_{14}H_{21}NO_5$, pureza 97%) y 4'Aminobenceno-18-Corona-6 ($C_{16}H_{51}NO_6$, pureza 97%). Las sales de cloruro de sodio (NaCl, anhidrido, pureza \geq 99%) y bromuro de potasio (KBr, pureza \geq 99%) empleadas para la interacción de cationes. El isopropanol ((CH₃)₂CHOH, anhidrido, pureza 99,5%) utilizado en las pruebas de dispersión.

El metanol (CH₃OH, pureza de 99,9%) requerido para las interacciones con cationes fue adquirido de Fermont.

2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Los espectros infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR) fueron adquiridos usando un espectrómetro Thermo Scientific Nicolet iS50R, bajo condiciones de temperatura y presión atmosférica ambiente. Los espectros Raman se obtuvieron empleando un espectrómetro Thermo-Nicolet Almega con una longitud de onda de $\lambda = 532$ nm.

Los espectros XPS se tomaron con un espectrómetro SPECS GmbH de microsonda, equipado con analizador hemisférico PHOIBOS 150 WAL y una fuente monocromada de rayos X de AL K α 1 (μ -FOCUS 500) con una energía de 1486,7 eV. El diámetro del área circular analizada fue de aproximadamente 880 μ m. Las mediciones se realizaron en condiciones de ultravacío con una presión de trabajo de 2x10⁻⁹ Torr. Las muestras se ubicaron en un portamuestras y se mantuvieron durante la noche a alto vacío en la cámara de preparación antes de transferirlas a la cámara de análisis del espectrómetro. Los espectros de barrido completo fueron obtenidos en un amplio rango de energía de enlace con tamaño de

paso de 1eV, mientras que para los elementos de interés (N 1s, C 1s, O 1s, K 2p, Na 1s, Br 3d, Cl 2p) se utilizó alta resolución con un rango de 30 eV utilizando un tamaño de paso de 1eV.

Las curvas de análisis termogravimétrico (TGA) fueron conseguidas utilizando un instrumento SDT-Q600 de TA Instruments, en atmósfera de aire con una rampa de calentamiento de 10 $^{\circ}C$ / min.

Las micrografías SEM se obtuvieron con un equipo JEOL JSM-6510LV bajo una tensión de aceleración de 20kV, acoplado a un sistema de microanálisis por rayos X de dispersión de energía EDS INCA Energy 250. Para las imágenes de AFM se empleó un microscopio de sonde de barrido multimodal Agilent Technologies 5500AFM, modelo N9451A, en modo de contacto intermitente. En el caso del polvo, se prepararon dispersiones de 0.5 mg de muestra con 2 ml de isopropanol en baño ultrasónico por 5 minutos, luego en una oblea de silicio se depositó una gota de la dispersión y se dejo evaporar el solvente. Para el papel, sobre un portaobjetos con ayuda de cinta adhesiva doble cara se ubica un trozo representativo de cada muestra. Las imágenes obtenidas presentan una resolución de 512 x 512 pixeles y un área escaneada de 5µm.

Las pruebas de mojabilidad fueron analizadas usando Drope Shep Analyzer DSA25 de KRÜSS.

ANEXO II: CARACTERIZACIONES DE ÉTERES CORONAS



Figura II-1. Espectros FTIR de los éteres coronas.



Figura II-3. Curvas TGA-DTA para los éteres coronas (a)AB15C5 (b) AB18C6.

ANEXO III: PRUEBAS DE DISPERSIÓN -INTERACCIÓN CON CATIONES ALCALINOS



Figura III-1. Pruebas comparativas de dispersión en agua e isopropanol (2mg de muestra y 4ml de disolvente) para muestras de GO-15 antes y después de la interacción con cationes.



Figura III-2. Pruebas comparativas de dispersión en agua e isopropanol (2mg de muestra y 4ml de disolvente) para muestras de GO-18 antes y después de la interacción con cationes.



Figura III-3 Pruebas comparativas de dispersión en agua e isopropanol (2mg de muestra y 4ml de disolvente) para muestras de GO-TT antes y después de la interacción con cationes.



Figura III-4. Pruebas comparativas de dispersión en agua e isopropanol (2mg de muestra y 4ml de disolvente) para muestras de GOP-15 antes y después de la interacción con cationes.



Figura III-5. Pruebas comparativas de dispersión en agua e isopropanol para muestras de GOP-18 antes y después de la interacción con cationes.



Figura III-6. Pruebas comparativas de dispersión en agua e isopropanol para muestras de GOP-TT antes y después de la interacción con cationes.