



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**

---

---

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO**

**POSGRADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**“Diseño molecular de materiales de grafeno con  
adición de un polímero reciclado para aplicaciones  
eléctricas y como recubrimientos”**

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRA EN CIENCIAS QUÍMICAS**

PRESENTA:

**L.Q. VICTORIA MORENO SAAVEDRA**

DIRECTORA:

**DRA. MILDRED QUINTANA RUIZ**

CODIRECTOR:

**DR. ARMANDO ENCINAS OROPESA**

COMITÉ TUTORIAL EXTENDIDO:

**DR. BERNARDO YANEZ SOTO**

**SAN LUIS POTOSÍ, S.L.P., FEBRERO 2022**



El programa de Maestría en Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí pertenece al Programa Nacional de Posgrados de Calidad (PNPC) del CONACyT, Registro 000519, en el Nivel CONSOLIDADO. La alumna que presenta esta tesis se le fue otorgada una beca por CONACyT con Número de registro: 763009.



Diseño molecular de materiales de grafeno con adición de un polímero reciclado para aplicaciones eléctricas y como recubrimientos por Moreno Saavedra, Victoria se distribuye bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-  
NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

POSGRADO EN CIENCIAS QUÍMICAS



“Diseño molecular de materiales de grafeno con adición de un polímero reciclado para aplicaciones eléctricas y como recubrimientos”

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRA EN CIENCIAS QUÍMICAS

PRESENTA:

L.Q. VICTORIA MORENO SAAVEDRA

SINODALES:

DRA. MILDRED QUINTANA RUIZ

\_\_\_\_\_

DR. ARMANDO ENCINAS OROPESA

\_\_\_\_\_

DR. BERNARDO YANEZ SOTO

\_\_\_\_\_

## Integrantes del Subcomité de Tesis:

Dra. Mildred Quintana Ruiz: Directora de Tesis. Adscrita al Posgrado en Ciencias Químicas en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, S.L.P.

Dr. Armando Encinas Oropesa: Codirector de Tesis. Adscrito al Departamento de Materiales Avanzados en el Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C. de San Luis Potosí, S.L.P.

Dr. Bernardo Yanez Soto: Comité Tutorial Extendido. Adscrito al Instituto de Física de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, S.L.P.

## Dedicatoria

En memoria de mi abuelito; Sr. Mauro Vicente Saavedra Medina, me hubiera gustado que vieras este logro a mi lado, pero ahora nos cuidas desde donde quiera que estés. Gracias por darme ánimos al tramitar mi ingreso a la maestría, tenía mucho miedo e inseguridades, a veces aun los tengo, pero tus palabras siempre me darán fortaleza. Te quiero y te extraño todos los días.

*“Las personas olvidarán lo que expresaste, lo que inventaste, pero jamás olvidarán lo que les ayudaste a apreciar”- Maya Angelou*

## AGRADECIMIENTOS

A mi asesora, la Dra. Mildred por abrirme la puerta con tanta amabilidad y sin prejuicios cuando me encontraba finalizando mi licenciatura. Jamás terminaré de agradecerle todo el apoyo que me ha dado, la quiero mucho y gracias por creer en mí. Al Dr. Armando, quien también me recibió en su laboratorio y equipo de trabajo, gracias por apoyarme de tantas maneras, por escucharme y tenerme paciencia al explicarme términos que se me dificultaban; le he tomado mucho aprecio y le agradezco por todo. Al Dr. Bernardo por la asesoría y pronto apoyo durante mi maestría.

A mis padres: Ing. Saúl Moreno y Alma Cecilia Saavedra, tal vez no sea la hija más expresiva del mundo, pero cada logro que he tenido también ha sido de ustedes. Gracias por el apoyo incondicional, la motivación y por celebrar cada paso que doy. Los amo y gracias por estar siempre para mí. A mi abuelita: Sra. Elena Vázquez, gracias por quererme y por estar conmigo. Por cada comentario que me dices para hacerme sentir segura de mí misma y por la motivación siempre. Te amo mucho y espero sigas viendo mi progreso muchos años más.

A mis hermanos: Saúl, Socorro y Luisa. Los amo y espero ser un buen ejemplo para ustedes, sigan su propio camino y crezcan en él. Nunca se rindan a pesar de que el camino se torne turbulento, tengan confianza en sí mismos y avancen, ningún paso es inútil siempre y cuando estén avanzando. Los errores no son cosas malas, al contrario, nos ayudan a crecer. Gracias por los momentos divertidos que hemos pasado y que hicieron sentir ameno todo este trabajo. A mi familia de manera general; mis tíos, primos y sobrinos, gracias por el apoyo siempre. De igual manera a mis padrinos que, aunque lejos, también me han apoyado mucho durante mi formación.

A Noé, por ayudarme en mis tareas, revisiones, etc., por verme llorar tantas veces por estrés, frustración, decirme siempre las cosas de manera imparcial para ayudarme a comprender y ser un fuerte apoyo siempre. Todo esto no fue fácil, pero estuviste motivándome y ayudándome. Te amo y gracias por estar en este pedacito de mi vida.

A mi gatita Chiquis por ser una luz en mi vida, te agradezco que aparecieras en mi camino. Sé que jamás serás consciente sobre esto, pero le agradezco al universo que tu pequeña vida sea algo tan inmenso en la mía. Gracias por ser una motivación de mi día a día, por estar ahí a mi lado ronroneando cada que el mundo se me venía abajo. Te amo.

A mis amistades de años: Luis Ángel, Erick, Yamil, Zu. Los quiero con todo mi ser, gracias por los regaños y las motivaciones. Espero algún día alcanzar el puesto donde me tienen, gracias por mirarme con ojos de admiración y apoyo, a veces puedo cegarme en el camino y perder el rumbo, pero siempre serán luces en él para traerme de vuelta. Y también a tantos otros amigos que no me alcanzaría a nombrar a cada uno, pero siempre lo agradeceré.

A mis amigos y compañeros de laboratorio: Diego, José Luis y Lore. Gracias por la ayuda y apoyo en cada momento de este trabajo. Los quiero muchísimo y espero en algún momento haber sido un apoyo como lo han sido para mí. Agradezco la amistad formada, el cariño y las experiencias.

A cada uno de mis compañeros del laboratorio del CICSaB por la asesoría, propuestas y correcciones durante mis seminarios. A mis compañeros y amigos que logré tener en el Laboratorio del Dr. Armando, gracias por la convivencia tan agradable y brindarme su amistad.

Al CICSaB por facilitarme las instalaciones, al Posgrado en Ciencias Químicas por el apoyo durante esta etapa, en especial a Ángeles por ser tan linda y ayudarme siempre. Al CONACyT por la beca otorgada durante gran parte de mi maestría.

## RESUMEN

Se sintetizaron láminas 2D de grafeno por dos metodologías, grafeno de pocas capas (FLG) por exfoliación de grafito por ultra-sonicación y óxido de grafeno (OG) a través del método de Hummers modificado por Marcano. Ambos materiales fueron funcionalizados químicamente, para el FLG aumentar la hidrofobicidad y para OG aumentar la conductividad adicionando nanopartículas de Au (AuNPs). Al caracterizar las láminas de FLG, tenían un tamaño mayor a los 500 nm y al mezclarse con poliestireno, obtuvimos un material resistente al pH de lluvia ácida, mientras que el OG al adicionar AuNPs, mostraron un recubrimiento homogéneo en la superficie de las láminas. En conclusión, los materiales sintetizados pueden funcionar como recubrimiento de estructuras de piedra y material conductor.

Palabras clave: grafeno, funcionalización, poliestireno.

## ABSTRACT

2D graphene sheets were synthesized using two methodologies: low-layer graphene (FLG) by ultra-sonication exfoliation of graphite, and Graphene Oxide (OG) by means of the Marcano-modified Hummers method. The FLG and OG were chemically functionalized, the former to increase hydrophobicity and the latter to increase conductivity by adding Au nanoparticles (AuNPs). When characterizing the FLG sheets, a size greater than 500 nm was observed. Furthermore, when mixed with polystyrene, we obtained a material resistant to the pH of acid rain, while the OG showed a homogeneous coating on the surface of the sheets when adding AuNPs. In conclusion, synthesized materials can serve as coating for stone structures and conductive materials.

Keywords: graphene, functionalization, polystyrene.

# Índice General

AGRADECIMIENTOS .....	v
RESUMEN .....	vii
ABSTRACT .....	viii
Índice de Figuras.....	xiii
Índice de Gráficas .....	xv
INTRODUCCIÓN .....	1
ANTECEDENTES .....	7
1. Nanomateriales .....	7
2. Nanomateriales de Carbono.....	8
2.1 Grafeno .....	8
2.1.1 Propiedades del grafeno.....	11
2.1.2 Métodos de obtención .....	12
2.1.2.1 Grafeno de pocas capas o FLG .....	13
2.1.2.2 Óxido de grafeno.....	15
3. Poliestireno expandido (EPS).....	17
3.1 Proceso de fabricación del poliestireno expandido .....	17
3.2 Impacto ambiental del poliestireno expandido .....	19
3.3 Reciclaje del poliestireno expandido.....	20
4. Lluvia ácida.....	22
4.1 Ciclo atmosférico de la lluvia ácida .....	25
5. Efectos de la lluvia ácida en estructuras pétreas.....	27

5.1	Roca caliza .....	28
5.2	Mármol .....	29
6.	Recubrimientos.....	29
7.	Materiales para aplicaciones eléctricas .....	31
7.1	Nanopartículas metálicas.....	33
JUSTIFICACIÓN .....		35
HIPÓTESIS .....		35
OBJETIVOS .....		36
1.	OBJETIVO GENERAL.....	36
2.	OBJETIVOS PARTICULARES.....	36
MATERIALES Y MÉTODOS .....		37
1.	Síntesis de FLG (grafeno de pocas capas) .....	37
1.1	Con punta ultrasónica .....	37
1.2	Con baño ultrasónico .....	37
1.3	Concentración de la dispersión.....	37
2.	Funcionalización química del FLG.....	38
2.1	Funcionalización con 4-(octiloxi) anilina, reacción de sal básica Aril diazonia, superficie hidrofóbica (FLG-Alk) .....	38
2.2	Funcionalización con 4-(heptadecafluorooctil) anilina, reacción de sal básica Aril diazonia, superficie hidrofóbica (FLG-Flu) .....	38
3.	Caracterización.....	39
3.1	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	39
3.2	Espectroscopía Raman.....	40
3.3	Ángulo de contacto .....	40
4.	Recubrimientos.....	41

4.1	Recubrimiento de EPS reciclado .....	41
4.2	Miscibilidad del FLG con el recubrimiento.....	41
4.3	Recubrimiento de EPS con FLG .....	41
4.4	Recubrimiento de rocas .....	41
4.5	Fotografías del recubrimiento .....	42
4.6	Pruebas en medio ácido .....	42
4.7	Fotografías de la exposición en el medio ácidos .....	43
5.	Síntesis de Óxido de grafeno, OG.....	43
5.1	Método de Hummers modificado por Marcano .....	43
5.2	Funcionalización de Óxido de grafeno con nanopartículas de oro (Au)....	44
5.3	Caracterización .....	44
5.4	Material o tinta con propiedades eléctricas.....	45
5.5	Pruebas de conducción .....	46
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....		47
1.	Grafeno de pocas capas (FLG) .....	47
1.1	Propuesta de Mecanismo de reacción para las funcionalizaciones químicas 47	
1.2	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	49
1.3	Espectroscopia Raman .....	51
1.4	Ángulo de contacto (AC). Técnica superficial .....	52
2.	Recubrimientos.....	53
2.1	Exposición en medio ácido .....	53
2.2	Espectros Raman para muestras de Mármol.....	59
3.	Óxido de grafeno (OG) .....	60

3.1	Espectroscopía de UV-Vis .....	60
3.2	Espectroscopía Raman.....	62
3.3	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	64
4.	Funcionalización de OG con NPs de Au .....	66
5.	Pruebas de conducción vs corriente.....	68
CONCLUSIONES.....		74
PERSPECTIVAS.....		76
REFERENCIAS.....		78

# Índice de Figuras

<i>Figura 1 Escalas nanométricas de algunos nanomateriales.</i> .....	1
<i>Figura 2 Efectos de la lluvia ácida durante los últimos 60 años en una escultura de Westfalia (Alemania).</i> .....	2
<i>Figura 3 Estructura química del poliestireno, siendo su monómero el estireno.</i> .....	5
<i>Figura 4 Alótropos que puede presentar el carbono: a) diamante y grafito, b) grafeno, c) nanotubos de carbono y d) fulerenos.</i> .....	8
<i>Figura 5 Estructura molecular del grafeno. Enlaces carbono-carbono en una red hexagonal.</i> .....	9
<i>Figura 6 Estructura química y arreglo de átomos para el grafito y el grafeno.</i> .....	9
<i>Figura 7 Estructura del grafito con sus respectivos enlaces.</i> .....	12
<i>Figura 8 Ilustración de la estructura química de óxido de grafito y la diferencia de estructuras que ocurren durante la exfoliación ultrasónica.<sup>20</sup></i> .....	14
<i>Figura 9 Modelos estructurales para el óxido de grafeno (OG) que se han propuesto.<sup>25</sup></i> .....	16
<i>Figura 10 Formula molecular que presentan las cadenas del polímero poliestireno, siendo su monómero el estireno.</i> .....	17
<i>Figura 11 El petróleo y sus porcentajes de usos más comunes.</i> .....	18
<i>Figura 12 Esquema general del proceso de fabricación del poliestireno expandido.</i> .....	19
<i>Figura 13 Principales fuentes de los gases responsables de la formación de lluvia ácida.</i> .....	24
<i>Figura 14 Aro de roca perteneciente al juego de pelota, donde se puede observar el deterioro que ha sufrido con los años, Chichén Itzá.</i> .....	27
<i>Figura 15 Daño que ha sufrido la fortaleza de San Juan de Ulua, Veracruz México.</i> .....	30
<i>Figura 16 Tintas de nanosilicio para electrónicos impresos.</i> .....	31
<i>Figura 17 Estructura molecular de la 4-(octiloxi) anilina. Tanto esta anilina como la de cadena fluorada tienen en su estructura una amina primaria.</i> .....	47
<i>Figura 18 Propuesta de mecanismo de reacción para las funcionalizaciones químicas realizadas. En este caso se considera la 4-(octiloxi) anilina.</i> .....	48
<i>Figura 19 Imágenes de TEM, donde se aprecia la morfología y tamaño de las láminas de grafeno sintetizadas mediante exfoliación con la punta ultrasónica: a) FLG, b) FLG-Alk y c) FLG-Flu.</i> .....	50
<i>Figura 20 Imagen del FLG-Flu, funcionalizado con la 4-(heptadecafluorooctil) anilina, se aprecia de igual manera la morfología laminar, así como el conjunto de algunas laminas.</i> .....	50
<i>Figura 21 Fotografías de las rocas sin recubrimiento. Las de la parte superior son antes de la exposición y las de la parte inferior después de la exposición. A) caliza roja, B) caliza rosa, C) caliza blanca y D) mármol.</i> .....	56
<i>Figura 22 Fotografías de la superficie del mármol. D1) antes de la exposición y D2) después de la exposición.</i> ...	57

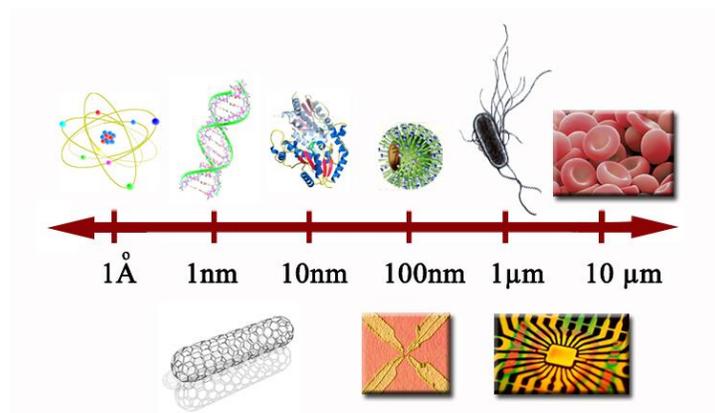
<i>Figura 23 Fotografías de los recubrimientos de EPS. Las fotografías superiores son antes de la exposición y las inferiores a después de la exposición. ....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 24 Fotografías de las rocas con recubrimiento de EPS-FLG. ....</i>	<i>58</i>
<i>Figura 25 Imágenes de TEM para el óxido de grafeno. ....</i>	<i>65</i>
<i>Figura 26 Imagen de TEM para OG3, se pueden apreciar los dobleces de las láminas de OG. ....</i>	<i>66</i>
<i>Figura 27 Materiales en solución. El primero corresponde al H<sub>Au</sub>Cl<sub>4</sub>, el segundo al OG dispersado en agua y por último el OG con las nanopartículas de.....</i>	<i>67</i>
<i>Figura 28 Electrodo de TOC donde se depositaron las muestras de OG, NPs de Au y OG-NPs Au. ....</i>	<i>68</i>
<i>Figura 29 A la izquierda, las muestras de OG-NPs Au después de centrifugación. A la derecha, el mismo material pero con adición de las solución y sonicada. ....</i>	<i>71</i>
<i>Figura 30 Disolución que contiene el EPS en mezcla con el OG-NPs de Au. Presentando una coloración morada.</i>	<i>71</i>
<i>Figura 31 A la izquierda, material depositado en un portaobjetos, se retiró una vez seco el material. A la derecha, el material con dos marcas de pintura de plata para poder realizar la medición con el equipo. ....</i>	<i>72</i>

## Índice de Gráficas

<i>Gráfica 1 Espectro Raman de las muestras de FLG, obtenidas por exfoliación con punta ultrasónica en comparación con el espectro del grafito. ....</i>	<i>52</i>
<i>Gráfica 2 Valores promedio para las mediciones de los FLG en la técnica de Ángulo de contacto. ....</i>	<i>53</i>
<i>Gráfica 3 Espectros Raman realizados para las muestras de Raman. (A) pertenece a una muestra de mármol a la cual no se realizó exposición al medio ácido, (B) muestra de mármol con recubrimiento de FLG, (C) muestra de mármol a la que se retiró el recubrimiento con acetona y (D) muestra de mármol sin recubrimiento después de la exposición. ....</i>	<i>59</i>
<i>Gráfica 4 Espectros de UV-Vis obtenidos para las distintas síntesis realizadas de óxido de grafeno. ....</i>	<i>61</i>
<i>Gráfica 5 Espectros Raman para las primeras dos síntesis de Óxido de grafeno en comparación con el espectro de grafito. ....</i>	<i>62</i>
<i>Gráfica 6 Espectros Raman para las otras dos síntesis de óxido de grafeno en comparación con el espectro de grafito. ....</i>	<i>63</i>
<i>Gráfica 7 Espectros de UV-Vis para el óxido de grafeno dispersado en agua desionizada, nanopartículas de Au y el OG funcionalizado con las nanopartículas de Au. ....</i>	<i>67</i>
<i>Gráfica 8 Gráfica de Corriente (I) contra Voltaje (V) para el caso del Óxido de grafeno. ....</i>	<i>69</i>
<i>Gráfica 9 Gráfica de Corriente (I) contra Voltaje (V) para el electrodo utilizado. ....</i>	<i>69</i>
<i>Gráfica 10 Gráfica de Corriente (I) contra Voltaje (V) para la muestra de OG con las NPs de Au. ....</i>	<i>70</i>
<i>Gráfica 11 Muestra de EPS con el OG-NPs de Au, gráfica de conducción (I) contra voltaje (V). ....</i>	<i>72</i>

## INTRODUCCIÓN

La palabra *nanotecnología* se emplea para definir ciencias y técnicas que se aplican a la nanoescala, medidas extremadamente pequeñas que permiten trabajar y manipular las estructuras moleculares y sus átomos. El avance tecnológico en el área de nanomateriales se ha convertido hoy día en un punto importante y un campo grande por explorar, la aplicación de estos pueden ser alternativas para mejorar algunas propiedades y características de materiales ya existentes, aumentando el nivel tecnológico que puedan tener y en varios casos también su costo de fabricación.<sup>1</sup>



*Figura 1 Escalas nanométricas de algunos nanomateriales.*

Los nanomateriales se utilizan actualmente en centenares de aplicaciones y productos de consumo, desde prendas de vestir hasta electrodomésticos que tenemos en nuestro hogar. Los nanomateriales pueden obtenerse a partir de diferentes elementos o compuestos químicos. El grafeno, es un tipo de nanomaterial, es carbono puro, siendo una forma alotrópica de este elemento, es decir, es una forma en la que se puede presentar el carbono, otras formas en las que puede existir son el grafito o el diamante, teniendo como diferencia el acomodo de sus átomos en el espacio. De esta manera, el grafeno no es un material con elementos químicos novedosos, pero sí puede utilizarse para crear materiales nuevos aprovechando sus propiedades que en

conjunto con algún otro material pueden dar origen a materiales con propiedades mejoradas que puedan dar resolución de algún problema en la sociedad.

Por otro lado, actualmente se sigue teniendo en auge dos problemas controversiales que sufre nuestro planeta: la contaminación por residuos plásticos y el cambio climático. Dentro del cambio climático podemos encontrar un fenómeno ambiental conocido como “lluvia ácida” o mejor llamado “deposición ácida”<sup>2</sup>, el cual representa un problema que incide en mayor o menor grado sobre todos los ecosistemas. Uno de los grupos afectados es el deterioro que sufren las estructuras pétreas como monumentos y construcciones constituidas principalmente de roca caliza y mármol. El desgaste producido en los últimos años no es solo por los excrementos de las aves, como el guano de las palomas sino también por el contacto con el medio ambiente, siendo el principal agresor el fenómeno de la lluvia ácida<sup>3</sup>. Por lo cual es necesario buscar métodos para la preservación de estas estructuras debido a que algunas son parte de la historia y cultura del lugar donde se encuentran.



*Figura 2 Efectos de la lluvia ácida durante los últimos 60 años en una escultura de Westfalia (Alemania).*

Los daños que provoca la lluvia ácida en estos materiales pueden tener repercusiones importantes a nivel social, ya que producen daños irreparables provocando pérdidas de manera cultural. Otra parte es el costo económico al generarse una disminución del valor patrimonial de la escultura y ocasionar gastos de su mantenimiento (limpieza, protección, etc.), que son necesarios para conservar las piezas.<sup>3</sup>

Una fuente de deterioro de muchos materiales es la contaminación del planeta que existe actualmente, aunque se mencione que existe gran daño en monumentos, realmente es un problema que ha existido desde tiempos antiguos. El uso de carbón como fuente de combustión tuvo lugar principalmente en los siglos XIII al XV. Pero no es hasta inicios del siglo XX donde se tiene un incremento de la contaminación atmosférica debido a la industrialización y el incremento de la población.<sup>2</sup> El desarrollo de la industria del transporte y el crecimiento de su consumo, también ha acelerado estos procesos de deterioro.

Por lo tanto, conocer los mecanismos detallados del daño que sufre la roca caliza y el mármol en un ambiente contaminado es fundamental para proteger y conservar las estructuras del efecto de la lluvia ácida y de la contaminación del aire.

En México existen muy pocos estudios relacionados a evaluar el efecto que causan los contaminantes atmosféricos sobre los monumentos de roca. Debido a todo esto, es necesario crear metodologías y el uso de nuevos materiales para proteger las estructuras pétreas de la lluvia ácida. La presente investigación tiene como propósito emplear un material que pueda servir como barrera química para evitar los efectos que causa la lluvia ácida en roca caliza y mármol, material con el que están construidos la mayoría de las estructuras pétreas en el país.

Por otro lado, se tiene como objetivo otro material tomando en cuenta que ha surgido recientemente nuevas investigaciones de las tecnologías en el área de la electrónica que van más allá de las convencionales basadas en silicio o metales. Los materiales con propiedades eléctricas como pueden ser sensores, diodos emisores de luz, baterías, etc., pueden ser sintetizados a base de materiales en dispersión como los polímeros, nanopartículas y algunos otros nanomateriales.<sup>4</sup> Existen diversas técnicas de obtención dependiendo de las propiedades que se deseen tener, el sustrato a utilizar y claramente el lado económico, que sea de bajo costo. Sin embargo, el rendimiento de estos materiales está limitado por la calidad de sus precursores y cómo se encuentran en el sustrato objetivo. Un material con características viables es el grafeno junto con otros materiales bidimensionales (2D), ya que son procesables en

solución y cuentan con propiedades físicas y químicas favorables para este tipo de funciones. Las tintas electrónicas son mezclas de un material funcional, estabilizadores y modificadores de la reología. Se necesitan diferentes tintas para utilizarse en los diferentes elementos de un dispositivo: tintas semiconductoras (los materiales funcionales) en la capa activa, materiales aislantes para dieléctricos y materiales conductores para electrodos. Deben ser estables, baratos y de fácil manejo en sustratos apropiados para producir dispositivos con alta movilidad de carga y de larga vida útil, sin la necesidad de postratamientos agresivos.<sup>5</sup>

Encontrar materiales que cumplan estos requisitos es difícil. Por ejemplo, las tintas o materiales conductores la mayoría de las veces contienen nanopartículas metales que pueden requerir síntesis a altas temperaturas para maximizar la conductividad, lo cual es problemático para los sustratos poliméricos. Además, las tintas basadas en polímeros a menudo carecen de estabilidad, mientras que las tintas de nanotubos generalmente no son adecuadas para aplicaciones semiconductoras debido a la presencia de nanotubos metálicos y semiconductores.

El grafeno tiene el potencial de cumplir con la mayoría de los requisitos para el uso de materiales o tintas conductoras gracias a su alta movilidad de portador, robustez mecánica, estabilidad ambiental y potencial para producción de bajo costo.<sup>1</sup> Las suspensiones o dispersiones de grafeno se pueden producir a partir del grafito por oxidación para producir óxido de grafeno, por exfoliación en fase líquida en disolventes para dar láminas de pocas capas, el FLG (*few layers Graphene*)<sup>6</sup> sin un procesamiento químico agresivo o de temperaturas muy elevadas. Se puede obtener mayor cantidad de las láminas prístinas, con dimensiones favorables para aprovechar sus propiedades eléctricas. El material resultante es estable, procesable en condiciones normales, buena reproducibilidad y con propiedades reológicas óptimas para impresión o revestimiento.

Para ambos casos u objetivos de este proyecto: recubrimientos y materiales conductores, el sustrato empleado será el poliestireno expandido, eligiendo este ya que la producción de plásticos ha crecido exponencialmente en los últimos 50 años.

Sólo en la última década se ha producido más plástico que en toda la historia de la humanidad y la mayoría de los productos que se fabrican están diseñados para ser desechados después de un solo uso. Existen datos alarmantes: en el año 2016 la producción total de plástico alcanzó los 335 millones de toneladas, a lo que se suma las fibras sintéticas que se usan en la ropa, cuerdas u otros productos que de forma conjunta representaron 61 millones de toneladas ese mismo año. Se estima que en 2020 se superaron las 500 millones de toneladas anuales, lo que supondría un 900% más que los niveles de 1980.<sup>7</sup> Uno de los plásticos que más se consume es el poliestireno expandido o EPS, comúnmente conocido en nuestro país como *unicel*, es un material plástico fabricado a partir del moldeo de perlas de poliestireno expandible o uno de sus copolímeros, que presenta una estructura celular cerrada y rellena de aire.<sup>8</sup>

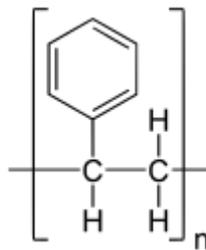


Figura 3 Estructura química del poliestireno, siendo su monómero el estireno.

Esta composición le permite ser versátil; de fácil conformación, manipulación e instalación; un excelente aislante térmico; buen amortiguador de impactos; higiénico; resistente química y mecánicamente, a la humedad y al envejecimiento; ligero (98% de su composición es aire) y cien por ciento reciclable. Debido a estas características, es útil para embalaje, como empaque de alimentos perecederos, para proteger productos durante su transportación, para la construcción y para la producción de distintivos artículos que requieren de un índice de absorción de energía alto, un ejemplo sería los asientos de automóviles para niños.

El poliestireno como la gran mayoría de los polímeros termoplásticos, es un derivado de los hidrocarburos,<sup>8</sup> la Comisión de la Industria del Plástico Responsabilidad y Desarrollo Sustentable (CIPRES), que depende de la Asociación Nacional de la Industria Química (ANIQ), se estima un consumo nacional de 125,000 toneladas anuales, de las cuales el 34% son para la fabricación de productos desechables; mientras que el 76% restante se dividen en el sector de la construcción, embalaje y agrícola. El poliestireno expandido siendo un material 100% reciclable; ello nos conduce a poder implementar las tres principales acciones para su valoración, bajo los principios de las 3 R's: *Reducir el uso de recursos naturales utilizados; Reutilizar el material en otras aplicaciones y, Reciclar el material para llevar a cabo la fabricación de nuevos productos* , como es el caso de este proyecto, que busca fabricar dos nuevos materiales: 1) un recubrimiento para protección de estructuras pétreas y 2) un material con propiedades eléctricas.

# ANTECEDENTES

## 1. Nanomateriales

La Ciencia de los nanomateriales abarca desde la síntesis, caracterización, exploración y búsqueda de las posibles aplicaciones que puedan tener estas nanoestructuras en amplios campos de estudio. Por mencionar algunos ejemplos de estas nanoestructuras se encuentran: puntos cuánticos, nanopartículas, clusters, nanocristales, nanohilos, nanorods y nanotubos; a continuación, se mencionan de manera general en forma de tabla <sup>9</sup>, las dimensiones típicas que pueden tener algunos nanomateriales, los cuales pueden diferir dependiendo de la composición molecular que posean y así, tener nuevas propiedades físicas, químicas.

<b>Nanoestructuras y su ensamblaje</b>		
<b><i>Nanoestructura</i></b>	<b><i>Tamaño</i></b>	<b><i>Aplicaciones del Material</i></b>
Clusters, nanocristales, puntos cuánticos	Radio, 1-10 nm	Aisladores, semiconductores, metales, materiales magnéticos.
Nanopartículas	Radio, 1-199 nm	Óxidos cerámicos
Nanobiomateriales	Radio, 5-10 nm	Membrana proteica
Nanoalambres	Diámetro, 1-100 nm	Carbono, láminas de calcogenuros, BN, GaN.
Nanotubos	Diámetro, 5 nm	DNA
Arreglos bidimensionales de nanopartículas	Área, varios nm <sup>2</sup> - µm <sup>2</sup>	Metales, semiconductores, materiales magnéticos
Superficies y películas delgadas	Espesor, 1-100 nm	Aislantes, semiconductores, metales, DNA.
Superredes tridimensionales de nanopartículas	Varios nm en tres dimensiones	Metales, semiconductores, materiales magnéticos.

*Tabla 1 Principales Nanoestructuras encontradas en el área de nanomateriales y su respectivo rango de tamaños en los que se les puede encontrar. Tabla tomada de la literatura.<sup>9</sup>*

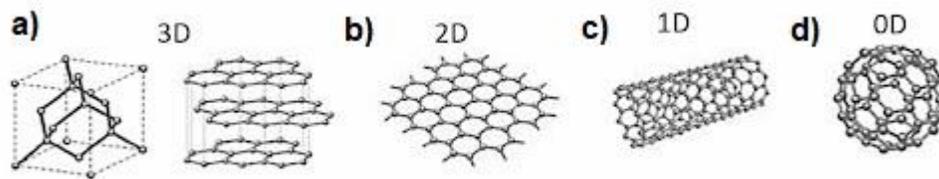
El principal propósito de la síntesis y estudio de las propiedades de estos nanomateriales es dar origen a la creación o mejoramiento de dispositivos y tecnologías. Existen dos tipos de síntesis:

- *Bottom-up*: Declarado por Feynman <sup>10</sup>; miniaturización de los componentes.
- *Top-down*: Autoensamblaje de componentes moleculares, donde cada componente nanoestructurado se convierte en parte de una supraestructura.

De todos los nanomateriales mencionados en este proyecto nos centramos en los nanomateriales de carbono, objeto de estudio de la presente tesis, basándonos principalmente en el grafeno.

## 2. Nanomateriales de Carbono

El carbono puede formar diferentes tipos de alótropos con hibridaciones  $sp^2$  o  $sp^3$ . De tal manera que si tomamos una clasificación de acuerdo a las dimensiones que estén en la nanoescala podríamos tomar a los materiales de carbono de la siguiente manera <sup>9</sup>: el grafito sería un material 3D, el grafeno 2D, los nanotubos de carbono (CNTs) 1D y los fulerenos 0D. Todos los anteriormente mencionados cuentan en su mayoría con carbonos con hibridación  $sp^2$  mientras que la hibridación  $sp^3$  se presenta en el diamante (3D), siendo éste y el grafito dos formas cristalinas naturales del carbono puro.<sup>11</sup>



*Figura 4 Alótropos que puede presentar el carbono: a) diamante y grafito, b) grafeno, c) nanotubos de carbono y d) fulerenos.*

Hoy día se conocen otros alótropos del carbono que son más exóticos como los nanoconos de carbono o el grafeno rotado, pero al menos en este trabajo solo los mencionamos de manera general ya que nos enfocamos en el grafeno exfoliado y el óxido de grafeno.

### 2.1 Grafeno

Se le conoce como grafeno a lo que es una lámina bidimensional conformada por enlaces de carbono con hibridación  $sp^2$  y presenta arreglo hexagonal.<sup>1</sup> Que el grafeno tenga el espesor de un átomo (monocapa), significa que es extremadamente fino, de modo que parece que sólo posee las otras dos dimensiones de longitud y la anchura, puesto que la tercera, que es la altura, es tan pequeña que pareciera no existir, de ahí que se le considere un material

bidimensional, de hecho, es el único material bidimensional que es capaz de mantenerse estable, aun teniendo como dimensión de grosor un átomo. Se puede decir que es grafeno o FLG (*few layers Graphene*), si comprende desde una capa de un átomo de espesor hasta 7 de estas capas superpuestas<sup>12</sup>. Si lo observáramos a través de un microscopio, veríamos cómo estos átomos de carbono permanecen ordenados en forma de hexágonos planos, fuertemente enlazados y dispuestos en una superficie uniforme de ligera ondulación, con una apariencia que recuerda a la de un panal de abejas.

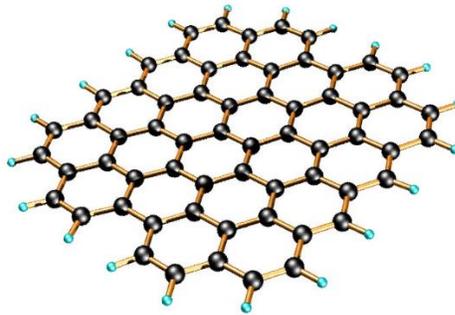


Figura 5 Estructura molecular del grafeno. Enlaces carbono-carbono en una red hexagonal.

Las dimensiones laterales que presenta pueden ir de nanómetros a la microescala. El grafito siendo abundante y natural en el planeta, se conoce como un mineral desde hace casi 500 años; incluso en la Edad Media, la morfología en capas y las fuerzas débiles de dispersión entre cada lámina adyacente se emplearon para hacer instrumentos de uso común, de la misma manera que usamos hoy en día el grafito en lápices.<sup>13</sup>

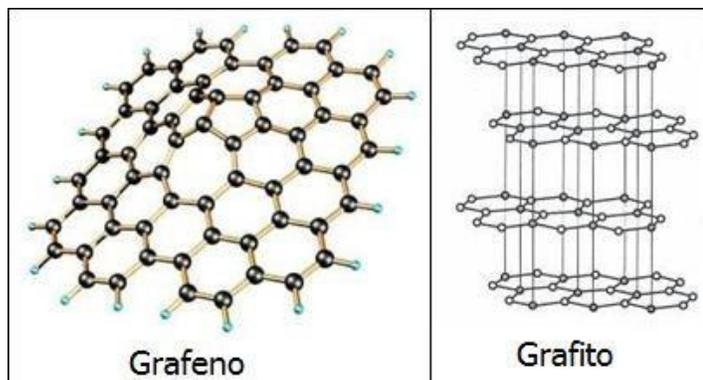


Figura 6 Estructura química y arreglo de átomos para el grafito y el grafeno.

Desde el punto de vista químico, la monocapa consiste en anillos bencénicos lo que le otorga al grafeno una amplia gama de propiedades interesantes.

La palabra grafeno proviene de la palabra griega “*graphein*”, que significa escribir. En la década de 1800, Wagner acuñó el nombre *grafito* para el material utilizado en los lápices. Sin embargo, no fue sino hasta la década de 1840 que por primera vez se reportó la intercalación o la posibilidad de “des-laminación” de compuestos de grafito.<sup>14</sup> En 2004 se descubrió lo que hoy día conocemos formalmente con el nombre de *grafeno*, descubrimiento realizado por Geim A.K., Novoselov K.S. y colaboradores<sup>15</sup> recibiendo el Premio Nobel de Física en 2010 por su revolucionario descubrimiento acerca de este material.<sup>13</sup> El aislamiento experimental del grafeno de una sola capa, abrió una puerta hacia la generación de nuevos conocimientos en química y física de materiales. El grafeno posee propiedades extraordinarias, que durante mucho tiempo han sido de gran interés para los científicos en todo el mundo. Se ha descubierto que el grafeno es un material muy fuerte, presentando un módulo de Young de 1 TPa<sup>1</sup>. Una lámina de grafeno puede soportar el peso de un gato de 4 kg y ser tan ligera como el bigote del gato.<sup>1</sup> A pesar del gran interés y continuo éxito experimental de los científicos, aun no se ha implementado ampliamente el uso del grafeno, esto debido en su mayoría a la dificultad de producir de manera confiable muestras de alta calidad, en especial de una forma escalable.

El verdadero desafío es que el rendimiento depende tanto del número de capas presentes como de la calidad general de la red cristalina. Por otra parte, la técnica de exfoliación mecánica, utilizada por el grupo de Manchester, fueron fijados al sustrato únicamente por fuerzas de Van der Waals y podían hacerse independientes mediante el grabado del sustrato. Esto disminuyó cualquier efecto inducido y permitió a los científicos comprobar las propiedades intrínsecas del grafeno. Después de obtener el grafeno, las condiciones deben controlarse cuidadosamente para favorecer el arreglo cristalino sin el acoplamiento de capas formando cúmulos de carbón.<sup>12</sup>

### 2.1.1 Propiedades del grafeno

El grafeno posee unas características muy interesantes, algunas realmente asombrosas, además de ser sumamente delgado, lo que le da la propiedad de ser transparente y al mismo tiempo muy flexible, es uno de los materiales con mayor dureza y resistencia. El grafeno también es trascendental por las increíbles propiedades térmicas, electrónicas, ópticas y mecánicas que presenta, estas propiedades junto a la abundancia de carbono en la naturaleza han hecho que se pueda referir al grafeno como *material del futuro* o en algunos casos se han atrevido a llamarlo también como *material de Dios*. El grafeno tiene muchísimas propiedades que pueden ser aprovechadas para diferentes fines, algunos ejemplos de ellas es que es bidimensional, ultraligero, flexible, duro y resistente, transparente, conductor eléctrico y térmico, es híbrido entre semiconductor y metal, soporta la radiación ionizante, es multiplicador de frecuencias, es denso e impermeable, bactericida, biocompatible y reacciona con otras sustancias de una manera considerable.<sup>13</sup>

Todas estas propiedades hacen que sea un material prometedor para una variedad de aplicaciones como en las áreas de la energía y el medio ambiente; en celdas solares, almacenamiento de energía, sensores, nanocompuestos, energía fotovoltaica, fotoelectroquímica y fotocatalítica. La búsqueda de fabricación de nuevos materiales con grafeno funcionalizado que tengan morfología controlada y propiedades de superficie específicas, es la fuerza motriz para el uso de la química orgánica. La introducción de grupos funcionales unidos covalentemente a la red de carbono es un enfoque exitoso en la producción de materiales jerárquicos.<sup>12</sup> Un ejemplo, la lámina de grafeno funcionalizada, imitaría la hidrofobicidad de un pétalo de rosa, de esta manera se busca tener una plataforma de grafeno con baja mojabilidad y alta adhesión al agua<sup>12</sup>. Este tipo de estrategias permiten diseñar superficies funcionalizadas químicamente, que son relevantes para aplicaciones tecnológicas o para el empleo de recubrimientos superficiales.

### 2.1.2 Métodos de obtención

El grafeno fue establecido teóricamente en 1940 <sup>16</sup>, en ese tiempo se creía que era inestable termodinámicamente bajo condiciones normales. Tiempo después en 1986, Boehm y sus colaboradores recomendaron el uso de la palabra *grafeno* para nombrar a cada una de las láminas individuales de carbono que componen al grafito.<sup>13</sup> Puede resultar interesante pensar, que una única lámina (grafeno) es más dura y resistente que la superposición de muchas (grafito). Esto es, porque en el grafito, las láminas de carbono están unidas por las fuerzas de Van der Waals (fuerzas atractivas entre moléculas), que son fuerzas mucho más débiles que las uniones covalentes entre los carbonos que conforman una lámina de grafeno, siendo este tipo de enlaces los que predominan en la estructura.

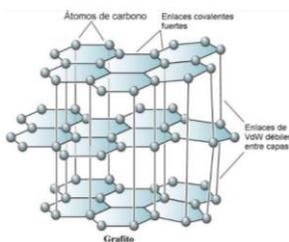


Figura 7 Estructura del grafito con sus respectivos enlaces.

El grafeno se puede extraer del grafito por simple exfoliación, pero también puede conseguirse a partir de diversas fuentes basadas en el carbono. La producción de grafeno depende del método que se utilice para sintetizarlo. Como ya se mencionó anteriormente el equipo de Geim, lograron identificar capas individuales de grafeno en un sencillo experimento <sup>1</sup> de exfoliación micromecánica colocando cintas adhesivas sobre HOPG (*Highly oriented pyrolytic graphite*) comercial. Dado el bajo rendimiento de tal proceso, la obtención de grafeno ha sido un reto que aún se sigue teniendo.

Con el objetivo de poder erradicar este problema, en la literatura<sup>17</sup> ya existen varios métodos de síntesis del grafeno:

- Deposición Química de vapor
- Síntesis química a partir de grafito
- Apertura de Nanotubos de carbono

De acuerdo con el objetivo de la presente tesis, solo se mencionará lo referente al segundo punto, lo que es la síntesis química a partir de grafito. En este tipo de síntesis se parte principalmente del grafito, el cual posteriormente recibirá un tratamiento que hará la separación de las láminas de éste hasta obtener el grafeno. Este tratamiento puede ser ya sea por fase líquida con algún solvente orgánico como lo es el DMF<sup>12</sup> o el NMP<sup>18</sup>, entre otros, o también mediante oxidación del grafito con tratamiento térmico y ácido.

#### 2.1.2.1 Grafeno de pocas capas o FLG

Como se mencionó anteriormente, la exfoliación mecánica del grafito es sencilla y de ella se obtiene grafeno de alta calidad, aunque no es muy viable para la producción a gran escala. Debido a esto, se han tenido que desarrollar métodos alternativos de síntesis económicamente viables y que, de la misma forma, den origen a un grafeno de alta calidad. Estos métodos de síntesis pueden seguir dos estrategias distintas: estrategia *Top down* (descendentes) y la estrategia *Bottom up* (ascendentes) los cuales se mencionaron al inicio.

Con las estrategias *Top down*, el grafeno se obtiene con la exfoliación de materiales de carbono, normalmente grafito para obtener láminas de grafeno mediante procesos mecánicos y/o químicos. Con las estrategias *Bottom up*, el grafeno se obtiene a partir de los átomos de carbono generados tras la descomposición de hidrocarburos, generalmente a altas temperaturas. Por ejemplo la exfoliación de grafito mediante ultrasonido pertenecen a las estrategias de síntesis *Top down* junto con la síntesis de óxido de grafeno a partir del método de Hummers<sup>19</sup> ya que se parte del grafito, el conjunto de láminas y mediante dichos procesos se obtendrán las láminas separadas de grafeno.

Debido a sus parámetros de proceso controlables, la exfoliación ultrasónica es una técnica de deslaminación ampliamente utilizada para la producción de grafeno y óxido de grafeno de alta calidad. La exfoliación ultrasónica de grafito se basa en la alta fuerza de corte inducida por un fenómeno conocido como cavitación acústica<sup>20</sup>. La cavitación acústica surge debido a los ciclos de presión alterna de alta/baja presión, que se generan por el acoplamiento de las ondas de ultrasonido de gran

alcance en un líquido. Durante la variación de presión en los ciclos ocurre la formación de pequeñas burbujas de vacío, cuando las burbujas consiguen cierto tamaño donde ya no pueden absorber más energía, colapsan violentamente durante los ciclos de alta presión. Este método se puede aplicar tanto al grafito como al óxido de grafito.

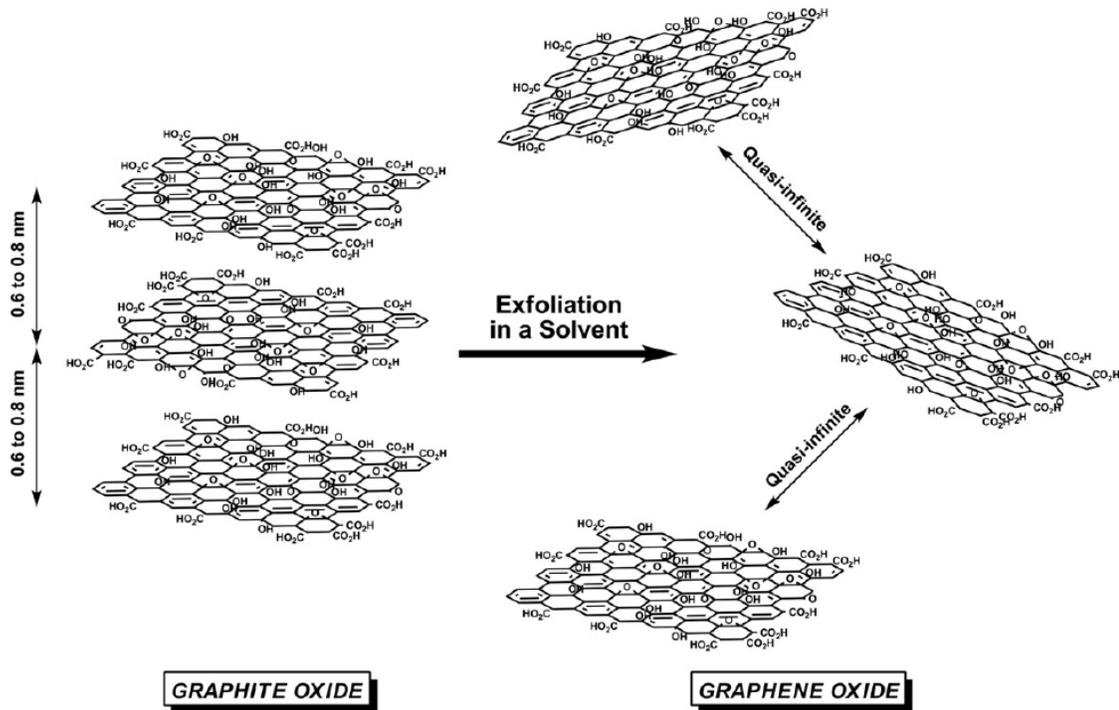


Figura 8 Ilustración de la estructura química de óxido de grafito y la diferencia de estructuras que ocurren durante la exfoliación ultrasónica.<sup>20</sup>

Lo que resulta en la implosión de las burbujas dando origen a fuerzas de cizallamiento cavitacional y ondas de tensión, temperaturas extremas de hasta 6000 K y presiones muy altas de hasta 2000 atm. Estas fuerzas intensas afectan al grafito, lo cual propicia la separación de las láminas obteniendo grafeno de una o pocas capas. El óxido de grafito tiene una estructura similar al grafito. Consiste en láminas grafénicas con una alta cantidad de grupos oxigenados, lo que le proporciona su carácter hidrofílico. Estos grupos aumentan la distancia interplanar que se tiene en comparación con la que existe en el grafito, por lo cual estas capas oxidadas pueden ser exfoliadas de diferentes maneras eliminando de esta manera los grupos funcionales y recuperando la estructura que posee el grafeno.

### 2.1.2.2 Óxido de grafeno

Como un derivado del grafeno, el óxido de grafeno se describe como una lámina de carbonos con hibridación  $sp^2$  y  $sp^3$ , donde la estructura del grafeno está interrumpida por diversos grupos funcionales oxidados sobre su superficie laminar y los bordes. Las proporciones son relativas y las posiciones de estos grupos son también alternas debido a que tiene características no estequiométricas. A pesar de esto, se ha realizado diversos estudios para comprender la estructura que presenta el óxido de grafeno (OG) y así las propiedades que se pueden aprovechar de este material.<sup>21</sup> Los grupos oxidados que se encuentran en el OG son llamados defectos en la red  $sp^2$  prístina. Estos causan perturbaciones, o dobleces en las láminas de grafeno, dando como resultado un mayor espesor de la lámina y espacio entre capas.<sup>21</sup>

Hoffman y Holst fueron los que propusieron un modelo del OG describiéndolo como un material derivado de las láminas que constituyen al grafito, con grupos epoxi (C-O-C) distribuidos sobre la superficie laminar.<sup>22</sup> Ese tipo de estructura química se prestaba a diversas correcciones y entre ellas en el año de 1946 presentada por Ruess<sup>23</sup>, el cual introdujo grupos hidroxilo (C-OH) e hibridaciones  $sp^3$  en la estructura del material. Además, propuso que las especies epoxi no sólo se limitan a las que se encuentran en los sitios de puente de los átomos de carbono (1,2-eter), sino que también existe la posibilidad de que estos grupos epoxi se formen en sitios 1,3 (1,3-eter) y así tener distorsiones debido al incremento de la fuerza de enlace por la formación de hidroxilos y los éteres. El modelo Scholz-Boehm de 1969<sup>23</sup> rechazaba la idea de los grupos éter y epoxi, sugirió un reajuste en las especies quinoidales, decía que se incorporaran en las láminas como si fuese grafeno. Casi dos décadas después, Nakajima et al. Propusieron otro modelo para el óxido de grafeno <sup>24</sup>, en el cual razonaron que la estructura química era muy similar a la de los fluoruros de grafito  $(C_2F)_n$  con presencia de los grupos funcionales carbonilo (C=O) e hidroxilo, así como la presencia de agua que se encontraba entre las láminas gráficas. El modelo de Szabo y Dékány<sup>25</sup> incorporo todas las características anteriormente mencionadas de los modelos de Scholz-Boehm y Ruess.

De tal manera que el modelo estructural mayormente aceptado de OG es el modelo de Lerf-Klinowski (véase en la Figura 9) el cual se puede apreciar por dos secciones distintas en la estructura del OG: 1) Átomos de carbono ligeramente funcionalizados, predominando las hibridaciones  $sp^2$  (grafeno) y 2) Átomos de carbono altamente oxidados con hibridación  $sp^3$ .

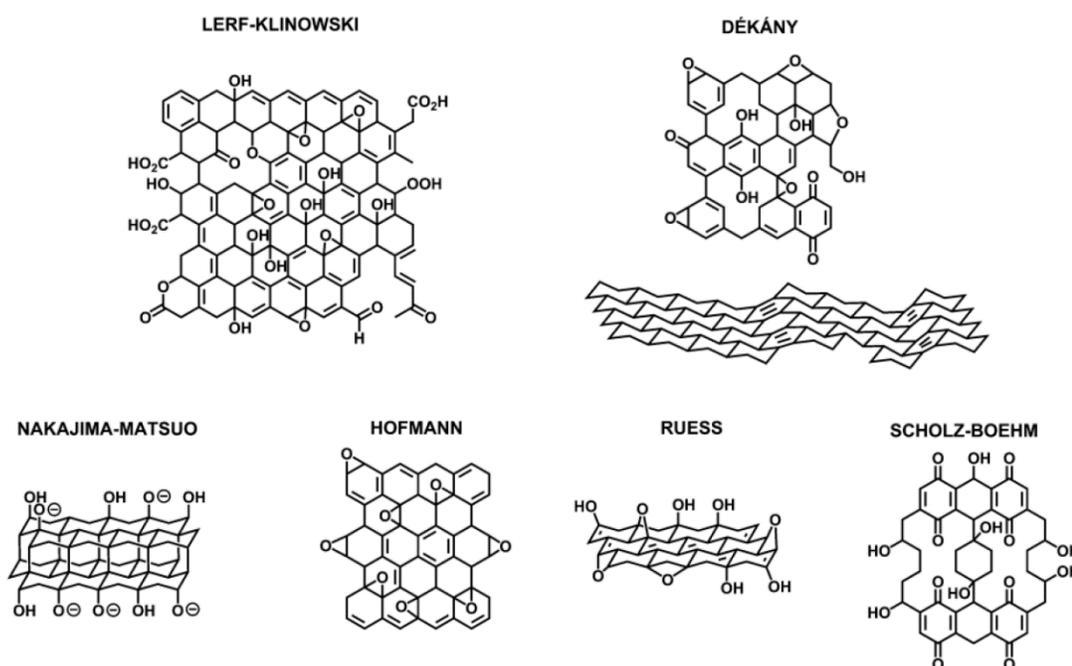


Figura 9 Modelos estructurales para el óxido de grafeno (OG) que se han propuesto.<sup>25</sup>

De acuerdo con el modelo de Lerf-Klinowski se encuentran los grupos hidroxilo y epóxido decorando la superficie laminar dando origen a un grafeno ligeramente oxidado, mientras que los grupos funcionales ácidos, carboxílicos o carboxilatos, dependen del pH donde se encuentre, y están presentes mayormente en los bordes de las láminas. También un punto a tomar en cuenta es que si las condiciones de oxidación son muy fuertes pueden “fragmentar” o romper las láminas de grafito a unas más pequeñas. Teniendo posiblemente un efecto de oxidación progresivo de los grupos epoxi, provocando defectos en la superficie de los carbonos dando como resultado la formación de huecos en las láminas, tamaños más pequeños y especies altamente oxidadas en la periferia de las láminas.<sup>26</sup>

Otros nombres para referirse a este material son: RGO, grafeno funcionalizado, grafeno modificado químicamente o grafeno reducido<sup>27</sup> todos son nombres que generalmente son considerados como una derivación del grafeno, lo cual es cierto ya que en términos sencillos es un grafeno con superficie laminar funcionalizada por grupos oxigenados.

### 3. Poliestireno expandido (EPS)

El Poliestireno Expandido o EPS es un material plástico utilizado en el sector de la construcción, utilizado principalmente como aislante termico y acústico, en el área de embalaje y envase, entre otras aplicaciones diversas.<sup>28</sup> El poliestireno expandido se define técnicamente como: “Material plástico celular y rígido fabricado a partir del moldeo de perlas preexpandidas de poliestireno expandible o uno de sus copolímeros, que presenta una estructura cerrada y rellena de aire”.<sup>8</sup> Presentando una estructura química como la que se muestra en la Figura 10.

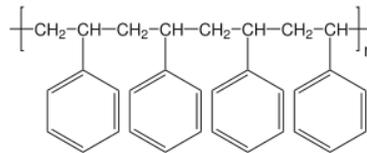


Figura 10 Formula molecular que presentan las cadenas del polímero poliestireno, siendo su monómero el estireno.

Esta composición química le otorga diversas cualidades, tales como: resistencia al envejecimiento, versatilidad y facilidad de conformado, excelente aislamiento térmico, amortiguación de impactos, facilidad de manipulación e instalación, resistencia química, resistencia mecánica, carácter higiénico, resistente a la humedad y ligereza.

#### 3.1 Proceso de fabricación del poliestireno expandido

El EPS se obtiene a partir de la transformación del poliestireno expandible. Esta materia prima es un polímero conformado por miles de moléculas de su monómero, el estireno, el cual contiene un agente que propicia dicha expansión, el pentano. Como muchos otros materiales plásticos el EPS deriva del petróleo, aunque hay que tomar en cuenta que de manera global, solo un 6% del petróleo se destina a

la fabricación de productos químicos y plásticos, en cambio el 94% restante se utiliza en combustibles para transporte y calefacción.<sup>28</sup>



Figura 11 El petróleo y sus porcentajes de usos más comunes.

Partiendo de lo que se obtiene del procesado del gas natural y el petróleo, mayormente como subproductos el etileno y otros compuestos aromáticos, se obtiene el estireno. El estireno es un monómero que en conjunto con un agente expansor sufre un proceso de polimerización dando lugar al poliestireno expandido.

El proceso de transformación de la materia prima (EPS) transcurre principalmente en tres etapas<sup>28</sup>:

1. Preexpansión: La materia prima se calienta en unas máquinas especiales denominadas preexpansores, con vapor de agua a temperaturas entre los 80 y 110 °C. En función de la temperatura y del tiempo de exposición la densidad aparente del material disminuye de unos 630 kg/m<sup>3</sup> a densidades que oscilan entre los 10-30 kg/m<sup>3</sup>. En el proceso de Preexpansión, las perlas compactadas de la materia prima se convierten en perlas ligeras de plástico celular con pequeñas celdillas cerradas que contienen aire en su interior.
2. Reposo intermedio y estabilización: Al enfriarse las partículas recién expandidas se crea un vacío interior que es preciso compensar con la penetración de aire por difusión. De esta manera, las perlas alcanzan una mayor estabilidad mecánica y mejoran su capacidad de expansión, lo que resulta ventajoso para la siguiente etapa. Este proceso se desarrolla durante el reposo intermedio del material preexpandido en sitios ventilados. Al mismo tiempo se están secando las perlas.

3. Expansión y moldeo final: En esta última etapa las perlas preexpandidas y estabilizadas se transportan a unos moldes donde nuevamente se les hace entrar en contacto con vapor de agua y las perlas se sueldan entre sí. De esta forma se pueden obtener grandes bloques (que después se mecanizan en las formas deseadas como planchas, bovedillas, cilindros, etc.) o productos conformados con su acabado definitivo.

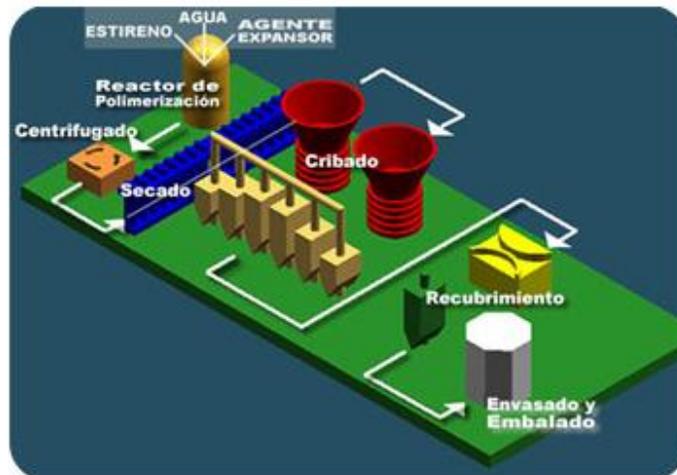


Figura 12 Esquema general del proceso de fabricación del poliestireno expandido.

### 3.2 Impacto ambiental del poliestireno expandido

De acuerdo con datos del Chemical Economics Handbook, Polystyrene, el mercado a nivel global del unicep ha tenido un enorme crecimiento en los últimos 18 años, donde el consumo se incrementó alrededor del 91% únicamente en el rango de los años 2001 (3,251 kton) a 2014 (6,197 kton).<sup>28</sup> Ahí mismo se señala, que a pesar de esta clara tendencia de crecimiento, también es propenso a disminuir el consumo de desechables. En este sentido, mercados como en América del Norte, Europa y Japón se han caracterizado por muy poca demanda, de tal manera que la racionalización de la capacidad y tener un énfasis en el mantenimiento de la rentabilidad; mientras que los productores de países en desarrollo como Medio Oriente, África y América Latina continúan incrementando la demanda y capacidad en el mercado.

En Europa cerca del 80% del consumo de unicep es en la construcción, mientras que el 20% es para empaque y embalaje, siendo este último el más bajo a nivel

mundial. Por otro lado, el 41% del consumo en Norteamérica es para la construcción, mientras que el 60% restante se distribuye entre empaque y otros destinos, entre los que destaca una fuerte producción en vasos térmicos. El consumo en la región de Asia es cerca del 50% en empaque y embalaje, constituyendo de esta manera un mercado importante.<sup>28</sup> Ante este aumento en el consumo y tomando en consideración que durante el proceso de elaboración, uso y desecho de poliestireno expandido se utilizan insumos no renovables, algunos países sí regulan su proceso de elaboración por esto, pero otros como el caso de Estados Unidos, Nueva York y cerca de 47 ciudades y condados de California, han prohibido o regulado el uso como empaque de alimentos.<sup>29</sup> Este tipo de medidas propician que exista la reducción de generación de residuos del poliestireno; sin embargo, no resuelven la problemática de manera integral, ya que de acuerdo con los datos anteriormente mencionados, con excepción tal vez de Asia, el consumo de productos derivados del poliestireno destinados al empaque de alimentos representa poco más del 30% del consumo total, lo que significa que queda pendiente el manejo aproximado de 70% de su producción.

La restricción absoluta de la producción de EPS tampoco puede considerarse una solución viable, pues gracias a su alta capacidad de adaptación, varios sectores industriales confían en los beneficios de este polímero, además de que mucha de la problemática se debe a los desechos no a su producción, por lo cual, si la prohibición no resuelve el problema ambiental de manera efectiva, el reciclaje sí puede ser una opción más viable para darle solución.

### 3.3 Reciclaje del poliestireno expandido

En Estados Unidos, se han implementado de manera exitosa algunos programas de reciclaje.<sup>28</sup> Iniciativas como la de *RecycleMorePlastic.org*, ha logrado abarcar por todo el país soluciones a este tipo de problemas con sus centros de acopio.

En México, nos enfrentamos a un panorama más complicado, pues al problema del manejo integral de poliestireno se suma la falta de información oficial que permita conocer a la población con exactitud la cantidad y composición de residuos generados en nuestro país para poder hacer conciencia y se incremente la

participación de personas para disminuir este problema. El Diagnostico Básico para la Gestión Integral de los Residuos en el año 2012, constituyo un claro ejemplo de esta situación ya que únicamente se tuvo acceso a 21 de los 32 programas para la prevención y gestión Integral de Residuos de entidades federativas con lo que se debe contar el país y a la información proveniente de los Programas Municipales para la prevención y gestión Integral de los Residuos de 34 municipios de los 2,471 que integran la República Mexicana. Como ya se mencionó anteriormente, el EPS es un material 100% reciclado; por lo cual pueden ser aplicados los principios de las 3 R's:

1. Reducir el uso de recursos naturales utilizados
2. Reutilizar el material en otras aplicaciones
3. Reciclar el material para llevar a cabo la fabricación de nuevos artículos

Actualmente el proceso básico de reciclaje para el EPS en México consiste en cuatro pasos:

- 1) Recolección/acopio
- 2) Compactación/densificado
- 3) Molienda/Extrusión (peletizado)
- 4) Fabricación de nuevos productos

Realmente se puede aprovechar eficientemente los residuos plásticos provenientes del EPS. Por ello, un dato importante a considerar es que de las más de 13 mil millones de piezas, entre vasos, platos y placas dedicadas al área de construcción que se consumen en nuestro país<sup>28</sup>, la capacidad estimada de reciclaje a nivel nacional, de acuerdo a cifras de la ANIQ, sea alrededor de las 3,800 toneladas anuales, divididas de la siguiente manera<sup>29</sup>: 40% en el Estado de México, 34% en la frontera norte del país, 25% en la Zona del Bajío y 1% en la Península de Yucatán.

Esta baja tasa de reciclaje representa un fuerte problema ambiental, pues dicho material tarda en degradarse aproximadamente 500 años o incluso más dependiendo del ambiente donde se encuentre, a pesar de las ventajas

económicas y ambientales que representa su recuperación, en la mayoría de los casos estos residuos se convierten en basura debido a que van mezclados en un mismo contenedor en conjunto con otros residuos o en un mismo sitio presentando una dificultad para la correcta recuperación.

Los productos elaborados con este material ocupan más espacio que el papel de los rellenos sanitarios y eventualmente regresan al ambiente por efecto de la gravedad y fuerzas mecánicas<sup>28</sup>. Algo que se ha visto los últimos años en los medios de comunicación es la contaminación de plásticos en el ambiente marino, el poliestireno tiende a flotar y puede degradarse con la exposición a la luz solar, de modo que se fragmenta en piezas pequeñas que pueden confundirse fácilmente con alimento para la fauna marina. Una gran cantidad de especies marinas, incluyendo la mayoría de las aves ingieren plásticos y otros residuos del mar.<sup>28</sup> Se desconoce el tiempo que pueda permanecer los residuos plásticos en un ecosistema marino, ya que como se mencionó antes los polímeros pueden degradarse a partículas más pequeñas y no desaparecer nunca del ecosistema. Los plásticos representan un poco más del 90% de los residuos flotantes en el mar<sup>29</sup>. El estireno permanece también en el aire, aguas y suelos de después de su manufactura, uso y desechos.

#### 4. Lluvia ácida

Las personas alrededor del mundo están expuestas aproximadamente a más de 500,000 sustancias extrañas que se encuentran en el medio ambiente natural<sup>2</sup>, muchas de las cuales invaden el aire que respiramos y son nocivas para la salud. Otras sustancias de naturaleza coloidal o gaseosa como el monóxido de carbono, el ozono, polvos y humos son prácticamente ubicuas en un ambiente aéreo y provienen de procesos naturales abióticos y bióticos: actividades volcánicas y geotérmicas, descargas eléctricas, incendios forestales, fermentación y respiración celular, por citar algunos ejemplos.<sup>30</sup>

Este tipo de sustancias se mantienen durante largo tiempo en rangos de concentraciones muy bajas, debido a los mecanismos tan eficientes que produce la naturaleza. Pero la actividad industrial genera enormes cantidades de sustancias

extrañas, que han logrado alcanzar ya un nivel de contaminación peligroso para varios tipos de vida en el planeta. Al exceder la capacidad del ecosistema para tratarlos, sus niveles tienden a aumentar, permanecer y que sean irreversibles. La mayor fuente de contaminación atmosférica es el uso de combustibles fósiles y la actividad ganadera, en el caso de los primeros son utilizados en cantidades descomunales, del orden de millones de toneladas por día, y los desechos de su combustión se arrojan a la atmosfera en formas como polvo, humos y gases. Los dos primeros se pueden apreciar a simple vista pero los gases que no se pueden ver son los más dañinos<sup>30</sup>.

En teoría, al menos los polvos y el humo pueden tratarse, pero los gases no, y pueden causar fenómenos ambientales desde la lluvia ácida hasta el calentamiento de la tierra (efecto invernadero), así como el incremento en los niveles de ozono (O<sub>3</sub>) y el monóxido de carbono (CO), que son altamente tóxicos para los seres humanos y otras especies de animales.

El termino lluvia ácida fue utilizado por primera vez por Robert Angus Smith <sup>2</sup>, quien investigaba la composición química presente en el aire de las industrias británicas en 1850. Los molinos de algodón y las industrias pesadas que funcionaban con carbón vertían grandes cantidades de humo a la calle. Smith demostró que estas fábricas hacían emisiones directas al aire de hollín y sustancias que cambiaban la química de la lluvia haciéndola más acida. Al final de 1950 fueron detectados los resultados de esta contaminación que provenía de las industrias por el incremento que se presentó en la atmosfera, haciéndose evidente por el efeto adverso en los bosques de la región. Aunque esta forma de contaminación es comúnmente conocida como gas o como polvos, estas partículas son arrastradas a la tierra por medio de la lluvia<sup>2</sup>.

Durante mucho tiempo se pensó que el problema de la lluvia ácida era consecuencia de los gases que contenían azufre, producidos por la quema de algunos combustibles fósiles (especialmente de carbones de mala calidad) y por la actividad de fundición de minerales metálicos. Ahora se sabe que esta

descripción es errónea, ya que hay más factores que influyen en la formación de este tipo de lluvia<sup>2</sup>.

El estudio de los compuestos de azufre suele limitarse al gas dominante, el dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ), que es el más perjudicial para las plantas. Las principales fuentes emisoras son la combustión de combustibles fósiles, la descomposición e incineración de materia orgánica, la actividad volcánica y los aerosoles marinos. El  $\text{SO}_2$  se oxida fácilmente en la atmósfera y se convierte en  $\text{SO}_3$ , un gas muy reactivo que reacciona con el agua y da como resultado la formación de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), uno de los principales responsables de la lluvia ácida, ya que es un ácido fuerte ocasionando daños en masas forestales y ecosistemas.<sup>2</sup>

Los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) se producen de procesos tales como la actividad bacteriana del suelo, las erupciones volcánicas, los relámpagos y la combustión de combustibles fósiles como en el caso anterior, tanto en fuentes estacionales como en el caso de automóviles. El dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ) puede transformarse en la atmósfera en ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), responsable junto con el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de la lluvia ácida.



Figura 13 Principales fuentes de los gases responsables de la formación de lluvia ácida.

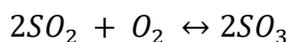
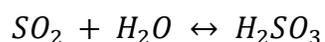
Pero existe una controversia acerca del efecto que tiene la lluvia ácida y es que surgió cuando crecieron las concentraciones de esta en los lagos, ríos y bosques. Incluso en algunas regiones con gran industrialización, los gases que contienen cloro liberados a la atmósfera tenderán a dar la formación de ácido clorhídrico

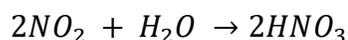
(HCl). Que también podría ser un componente de la lluvia ácida. Por todo esto, los ambientalistas y científicos han creado debates para hacer consciencia a la población, al sector industrial de que esto es un tema importante y hacerlo de interés nacional e internacional para tomar las medidas necesarias de disminución o en el mejor de los casos, evitar la formación de la lluvia ácida.

#### 4.1 Ciclo atmosférico de la lluvia ácida

El dióxido de azufre en forma de gas, componente dentro del ciclo del azufre, y los óxidos de nitrógeno, pertenecientes al ciclo del nitrógeno, se combinan en la atmosfera, así como los óxidos de carbono. La lluvia ácida y la nieve ácida se forman cuando estos gases contaminantes, los óxidos de azufre, de nitrógeno y de carbono se combinan con la humedad del ambiente, teniendo como acelerados de las reacciones a la luz solar.<sup>2</sup> Los óxidos de azufre se convierten en ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), los óxidos de nitrógeno en ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) y el dióxido de carbono en ácido carbónico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Parte de esta mezcla de ácidos, que vuelve a la tierra como finas partículas (sulfatos y nitratos), se conoce como deposición seca. Una porción mayor es transportada lejos de la fuente, y la dirección que toma depende en gran medida de la circulación atmosférica general.

Durante su transporte por la atmosfera, el SO<sub>2</sub> y el NO<sub>2</sub>, y sus productos de oxidación participan en reacciones químicas algo complejas que incluyen al monóxido de cloro (ClO) y otros compuestos, además del oxígeno y el vapor del agua. Estas reacciones producen ácidos fuertes como ya se mencionó anteriormente, principalmente el HNO<sub>3</sub> y el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, que se diluyen en vapor de agua, para finalmente caer sobre la tierra en forma de lluvia, nieve y niebla, fenómeno que es conocido como deposición húmeda. La lluvia ácida se forma a través de las siguientes reacciones químicas<sup>2</sup>:





El agua de lluvia no contaminada, considerada agua pura, tiene un pH aproximado de 5.6, pero raramente se tiene este caso. Incluso en regiones no sometidas a contaminación industrial, la humedad atmosférica se ve expuesta a cantidades variables de ácidos de origen natural; de tal manera que las precipitaciones tienen un pH alrededor de 5. Pero en las regiones que se extienden en los centros de actividad humana, y que pueden llegar a cientos de kilómetros, el pH de la precipitación es más bajo, de 3.5 a 4.5 o en algunos casos menor <sup>2</sup>.

La precipitación o deposición húmeda es más conocida por ser la causante de la acidificación en el medio, dejando muchas veces a un lado las precipitaciones secas. Este tipo de deposición tiene lugar cuando los compuestos en forma gaseosa precursores de la lluvia ácida entran en contacto con el vapor de agua, la luz y el oxígeno de la atmósfera, y se forma una mezcla de HNO<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Después de estos procesos y de las reacciones iniciadas en forma fotoquímica en la atmósfera, esta mezcla viaja varios kilómetros, precipitándose y cayendo al medio en forma de deposición húmeda. El proceso de generación de las precipitaciones ácidas húmedas sigue las siguientes dos etapas:

1. Etapa fotoquímica: Esta ocurre en fase gaseosa. El SO<sub>2</sub> y el NO<sub>x</sub> se oxidan a trióxido de azufre (SO<sub>3</sub>) y dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>) respectivamente, gracias a la energía proporcionada por la radiación ultravioleta del sol y por demás agentes oxidantes que puedan estar presentes en la atmósfera.
2. Etapa catalítica: Tiene lugar en fase líquida y consiste en la transformación del SO<sub>2</sub> original en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, la reacción con sales de hierro (Fe) y manganeso (Mn) presentes en las gotas de agua. Parte de este ácido es neutralizado en la atmósfera por el amoníaco, originándose iones amonio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>); el resto aparece disuelto en las gotas de lluvia, acidificándola, en forma de iones sulfato (SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>) y de iones hidrogeno (H<sup>+</sup>). A partir de aquí se forman los ácidos ya mencionados.

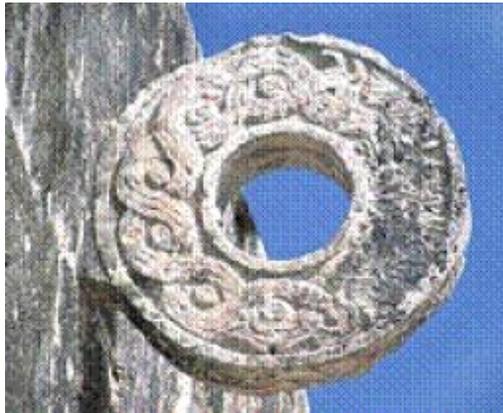
De tal manera que este tipo de especies teniendo una reactividad considerable pueden reaccionar con estructuras que se encuentren en el ecosistema, siendo

algunas de estas las estructuras pétreas, conformadas principalmente por carbonatos los cuales reaccionan fácilmente con los ácidos.

#### 5. Efectos de la lluvia ácida en estructuras pétreas.

Muchos de las estructuras pétreas como lo son monumentos, son afectados por la lluvia ácida, provocando el desgaste de las piezas de valides arqueológica, las piezas hechas con piedra caliza son afectadas porque el carbonato de calcio al estar en contacto con el ácido sulfúrico es transformado en sulfato de calcio que es el yeso y el cual es fácilmente soluble en agua<sup>31</sup>. Los monumentos mayas, la fortaleza de San Juan de Ulua, los grabados en las canteras de los templos, entre otros, son un claro ejemplo de materiales que han sido afectados por este fenómeno ambiental.

Todos los materiales expuestos a “cielo abierto” son susceptibles a deteriorarse por efecto de la lluvia ácida; sin embargo, uno de los aspectos a nivel mundial al que se la prestado importante, es al efecto que causa este fenómeno ambiental sobre materiales que forman parte del patrimonio cultural de una nación, un ejemplo son los monumentos mayas<sup>3</sup>.



*Figura 14 Aro de roca perteneciente al juego de pelota, donde se puede observar el deterioro que ha sufrido con los años, Chichén Itzá.*

En las sociedades industriales contemporáneas los procesos de intemperismo natural se han agudizado por las concentraciones elevadas de los contaminantes, tanto en el aire como en la lluvia, particularmente los ácidos, que están identificados entre los problemas más serios que afectan a las rocas calizas,

componentes fundamentales de los monumentos mayas por citar algún ejemplo. En general, los ácidos presentes en las deposiciones secas y húmedas son agentes importantes que causan deterioro en la roca caliza y en el mármol. El daño que se genera puede ser resultado de la reacción ácida directa con la superficie de la roca, o se puede deber a la formación de fases minerales secundarias, tales como el yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), que es producto de la acción del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sobre la roca. Así también el transporte capilar del sulfato de calcio a través de los poros de la roca puede causar un incremento en el volumen de ésta y en consecuencia acelerar su deterioro.

El crecimiento de la población en ciudades, el aumento del consumo energético y el incremento de la industria del transporte en los últimos años ha sido tan fuerte que desde 1980 el transporte por carretera se ha incrementado en un 54% y el transporte aéreo de pasajeros ha aumentado en un 67% en los últimos diez años, siendo uno de los causantes principales del aumento de la contaminación.<sup>2</sup>

Estos contaminantes atmosféricos son mucho más dañinos para los materiales, ya que al reaccionar con el agua aumentan su acidez y dan lugar a la lluvia ácida, facilitando los procesos de degradación de los materiales pétreos por mecanismos de disolución y de hidrólisis. Igualmente, forman las denominadas costras negras y de Enmugrecimiento en las fachadas de los edificios y monumentos.

### 5.1 Roca caliza

La caliza es una roca sedimentaria compuesta en mayor medida por carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ), generalmente calcita, aunque también suele contener trazas de magnesita ( $\text{MgCO}_3$ ) y otros carbonatos.<sup>32</sup> También puede contener pequeñas cantidades de minerales como la arcilla, hematita, siderita, cuarzo, etc., que pueden modificar el color que presente la roca. Una de las características minerales que tienen las calizas permite reconocerlas fácilmente, estas características físicas y químicas son fundamentales de la calcita: es menos dura que el cobre (su dureza en la escala de Mohs es de 3) y reacciona con efervescencia en presencia de ácidos tales como el ácido clorhídrico (HCl).

En el ámbito de las rocas industriales o de áridos de construcción también es llamada como roca caliza. Junto con las dolomías y las margas, las calizas forman parte de lo que es conocido como “rocas carbonáticas o calcáreas”.

## 5.2 Mármol

En geología, el mármol es una metamórfica compacta formada a partir de rocas calizas que, sometidas a elevadas temperaturas y presiones, alcanzan un alto grado de cristalización. El componente básico del mármol es el carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ), cuyo contenido supera el 90%, los demás componentes son los que dan gran variedad de tonalidades en los mármoles y definen a su vez sus características físicas. El mármol se utiliza principalmente en la construcción, decoración y escultura.<sup>32</sup>

## 6. Recubrimientos

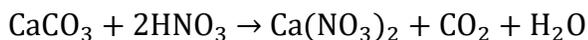
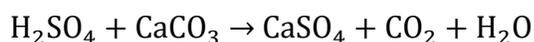
Las obras arquitectónicas son legados históricos que nos han dejado nuestros antepasados y constituyen nuestro patrimonio arquitectónico. De tal manera que es nuestra tarea conocerlas, estudiarlas, valorarlas y conservarlas para poder transmitir las a las generaciones futuras. La velocidad del deterioro por causas naturales de monumentos históricos antiquísimos nunca fue tan notable como hasta principios del siglo XX, esto ha sido causado muchas veces porque el aire que respiramos no es el mismo que había antes de la invención del automóvil y del surgimiento de grandes fábricas. El aire natural está compuesto fundamentalmente de nitrógeno ( $\text{N}_2$ ), oxígeno ( $\text{O}_2$ ), agua ( $\text{H}_2\text{O}$  en forma de vapor), dióxido de carbono y pequeñas cantidades de otros gases. Con el desarrollo de la tecnología se fueron incorporando otros gases que aunque en apariencia insignificante, resultan increíblemente dañinos a largo y mediano plazo.<sup>33</sup>



*Figura 15 Daño que ha sufrido la fortaleza de San Juan de Ulua, Veracruz México.*

El  $\text{CO}_2$  es uno de los gases que más influye en la contaminación ambiental y en el calentamiento global y el  $\text{NO}_2$  se forma como resultado en los procesos de combustión como ya se mencionó anteriormente dando origen a la lluvia ácida. Por ende, este tipo de compuestos en el cambio climático son factores negativos para la perdurabilidad de las obras arquitectónicas.

La lluvia acida por su cualidad corrosiva desgasta paulatinamente las estructuras desde su exterior hasta las partes más intrínsecas de las mismas. La lluvia ácida se forma cuando el agua cae en forma de lluvia y al estar en contacto con el aire se combina con los gases nitrados y sulfurados emitidos por las fábricas y centrales eléctricas, formando ácidos fuertes como el nítrico y el sulfúrico. Tomando la composición química que tienen la mayoría de las esculturas siendo el carbonato de calcio y las especies químicas en el ambiente pueden dar origen a las siguientes reacciones químicas:

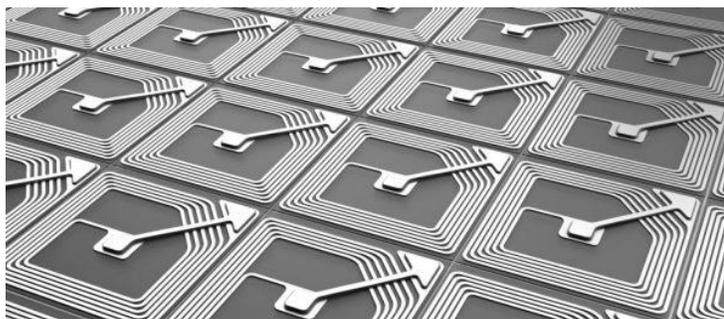


Por lo cual están es inevitable exista daño a este tipo de estructuras lo que origina que se degraden paulatinamente, por lo que es necesario buscar materiales que ayuden a prevenir este tipo de daños o en casos más extremos la pérdida de estas estructuras.

## 7. Materiales para aplicaciones eléctricas

La electrónica impresa<sup>5</sup> ha surgido recientemente como una nueva dirección importante para la electrónica más allá de las tecnologías convencionales basadas en silicio. Los dispositivos electrónicos, incluidas las etiquetas de identificación por radiofrecuencia, los diodos emisores de luz, las baterías y los transistores, se pueden construir imprimiendo materiales funcionales dispersos en algún líquido, como polímeros orgánicos, nanopartículas y nanotubos.<sup>4</sup>

Las técnicas que incluyen inyección de tinta, rollo a rollo y deposición por aspersión pueden modelar estos materiales en sustratos rígidos o flexibles, a baja temperatura y en grandes áreas, y lo más importante a muy bajo costo. Sin embargo, el rendimiento de los dispositivos impresos está limitado por la calidad de los materiales bidimensionales (2D), siendo estos procesables en solución y tienen propiedades físicas y químicas útiles. Las tintas electrónicas son mezclas de un material funcionales, estabilizadores y modificadores de la reología. Se necesitan diferentes tintas para imprimir los diferentes elementos de los dispositivos: tintas semiconductoras (los materiales funcionales) en la capa activa, materiales aislantes para dieléctricos y materiales conductores para electrodos. Deben ser estables, económicos y de fácil impresión en sustratos apropiados para poder producir dispositivos con alta movilidad de carga y de larga vida útil, sin la necesidad de postratamientos agresivos.



*Figura 16 Tintas de nanosilicio para electrónicos impresos.*

Encontrar materiales que cumplan estos requisitos es difícil. Por ejemplo, las tintas conductoras la mayoría de las veces contienen nanopartículas metálicas que pueden requerir una síntesis a altas temperaturas para maximizar la conductividad,

lo cual es problemático para los sustratos poliméricos. Además, las tintas basadas en polímeros a menudo carecen de estabilidad, mientras que las tintas de nanotubos generalmente no son adecuadas para aplicaciones semiconductoras debido a la presencia de nanotubos metálicos y semiconductores.

En cambio, el grafeno tiene el potencial de cumplir con la mayoría de los requisitos para el uso en tintas conductoras gracias a su alta movilidad de portador, robustez mecánica, estabilidad ambiental y potencial para la producción de bajo costo. Antes de que se pueda producir una tinta, el grafeno se debe dispersar primero como nanohojas o láminas en un solvente con el cual no reaccione. Las suspensiones de grafeno se pueden producir a partir del grafito por oxidación para producir óxido de grafeno, o por exfoliación en fase líquida en disolventes para dar grafeno de pocas capas sin un procesamiento químico agresivo o de temperaturas muy elevadas, sin embargo, ya se ha reportado que es difícil lograr altas conductividades en películas producidas a partir de láminas de óxido de grafeno. Por otro lado, se puede obtener mejores cantidades de las láminas, típicamente de cientos de nanómetros de ancho y aproximadamente de 1 nm de espesor, de una manera más eficiente mediante la exfoliación en fase líquida y posteriormente en líquidos fácilmente imprimibles como agua o algún solvente orgánico.

La tinta resultante es estable, procesable en condiciones ambientales y tiene una alta reproducibilidad de lote a lote, así como buenas propiedades reológicas para impresión y revestimiento. Han funcionado bien en aplicaciones como electrodos para supercondensadores, así como electrodos transparentes para pantallas de cristal líquido, transistores de película delgada y ventanas inteligentes.

Aunque el grafeno se puede utilizar en interconexiones flexibles o como material activo en supercondensadores impresos o dispositivos compuestos<sup>5,34</sup>, su falta de banda prohibida significa que no puede reemplazar a los polímeros conjugados<sup>4</sup> como material semiconductor en dispositivos electrónicos impresos. De tal modo que aún quedan varios obstáculos importantes antes de que estas investigaciones previas puedan llevar a la comercialización de tintas basadas en materiales 2D.

Ya existen varios dispositivos electrónicos que han utilizado el OG como al menos uno de sus componentes. Un área donde se espera pueda utilizarse el OG es en la producción de películas conductoras transparentes depositadas sobre cualquier sustrato. Tales recubrimientos podrían emplearse en electrónica flexible, dispositivos de cristal líquido, celdas solares, sensores químicos y dispositivos de pantallas táctiles.<sup>35</sup> También se ha utilizado el OG de forma reducida (rOG) como electrodo transparente para diodos emisores de luz (LEDs) o como dispositivos de celdas solares.<sup>36,37</sup> Tomando en cuenta esto, la implementación de nanopartículas metálicas puede favorecer el comportamiento electrónico del óxido de grafeno.

### 7.1 Nanopartículas metálicas

Cuando un gas está fuertemente ionizado, en estado de plasma, los portadores de carga libres pueden interaccionar de manera sencilla con la radiación electromagnética de baja frecuencia oscilando en resonancia con ésta, produciendo así un fenómeno vibratorio típico de los plasmas, conocido como “plasmón”.<sup>38</sup>

Se le conoce como plasmones de superficie localizados a las oscilaciones colectivas de electrones restringidos en pequeños volúmenes metálicos. Para que este fenómeno ocurra, la partícula tiene que ser mucho menor que la longitud de onda de la luz incidente. El campo eléctrico oscilante de la luz incidente induce un dipolo eléctrico en la partícula desplazando a una parte de los electrones móviles deslocalizados en una dirección lejos del resto de los núcleos y sus electrones internos no se desplazan, ya que constituyen una carga opuesta positiva (red catiónica). Esta separación de cargas actuará como una fuerza restauradora en equilibrio. En partículas pequeñas se produce un dipolo, pero en partículas grandes (a partir de los 30 nm aproximadamente) se producen en general multipolos lo que determina una situación bastante compleja.

Las nanopartículas metálicas (NPs) poseen propiedades interesantes entre las que destaca la aparición de plasmones de superficie localizados cuya naturaleza cuántica es una consecuencia directa del pequeño tamaño de las NPs, de la red cristalina en la nanoescala bien definida y en las que la mayoría de sus átomos

están en la superficie, es decir, que la proporción de átomos en la superficie respecto al volumen es muy superior a la del seno del metal. Los electrones de la superficie son capaces así de interactuar con la radiación electromagnética en una manera muy compleja altamente dependiente de la forma, tamaño, cristalinidad y naturaleza química de las NPs y, además, de las condiciones físicas y químicas del medio que rodee a las mismas.<sup>39</sup>

Los estudios y experimentación de los plasmones de las NPs requieren seguir protocolos de síntesis rigurosos con los reactivos a utilizar, su pureza, la forma y orden en el que se mezclan y todo tipo de factores físicos y químicos, como la temperatura, la intensidad de agitación, el pH, las fuerzas iónicas, entre otras. Al mismo tiempo, la síntesis de NPs es relativamente sencilla que el problema no es enteramente iniciar su crecimiento, sino detenerlo en el momento indicado para evitar que sigan creciendo. En conclusión, controlar su tamaño, su forma, naturaleza química y cristalinidad son factores de gran importancia al realizar síntesis de NPs, aunque un problema que puede tenerse es que las NPs deben crecer en superficies incorporando su masa molecular evitando la interacción de unas con otras ya que darían origen a micropartículas y después mesopartículas que precipitan de manera rápida. Por lo que debe tratar de llegarse a una monodispersión para evitar este tipo de problemas.<sup>39</sup>

## JUSTIFICACIÓN

Principalmente lo que se buscó en este proyecto era dar origen a materiales con potencial aplicación en dos campos: 1) como barrera química para la protección de estructuras pétreas y 2) como materiales o tintas con propiedades eléctricas, considerando la implementación de un nanomaterial con propiedades aptas para este tipo de fines, el grafeno, que, en conjunto con un polímero reciclado, el poliestireno expandido pueda dar pie a este tipo de materiales. Se llevaron a cabo dos métodos de síntesis para la producción de grafeno: la exfoliación ultrasónica de grafito para obtener grafeno de pocas capas (FLG) y el método de Hummers modificado por Marcano para obtener una forma funcionalizada del grafeno, el óxido de grafeno (OG). De tal forma que se tienen métodos de síntesis de bajo costo, reproducibles y que parten de una materia prima abundante en el planeta, el grafito, e incorporando la reutilización de un desecho plástico.

## HIPÓTESIS

Las propiedades que posee el grafeno pueden ser aprovechadas para la elaboración de dos materiales, uno como barrera química para la protección de estructuras pétreas y el otro como una tinta o material conductor. Siendo el grafeno también un material idóneo para colocarlo en un polímero como lo es el poliestireno expandido, teniendo así una matriz que contenga el nanomaterial.

Se realizaron funcionalizaciones químicas tanto al grafeno de pocas capas como al óxido de grafeno, para poder mejorar ciertas propiedades fisicoquímicas que puedan mejorar a los materiales objetivo.

# OBJETIVOS

## 1. OBJETIVO GENERAL

Obtener un nanomaterial 2D, grafeno, el cual será empleado para posibles aplicaciones como barrera protectora de estructuras de piedra caliza o mármol, así como tintas con propiedades eléctricas.

## 2. OBJETIVOS PARTICULARES

1. Obtener grafeno de pocas capas (FLG, *few layers Graphene*) a partir del método de ultra-sonicación de grafito.
  - Funcionalizarlo químicamente con anilinas para modificar sus propiedades de mojado.
  - Caracterizar el material mediante espectroscopia Raman, Microscopía Electrónica de Transmisión y medición de ángulo de contacto.
  - Obtener una tinta a partir de poliestireno más la adición del FLG.
  - Realizar una exposición a medio ácido de muestras de piedra caliza y mármol que simulen el efecto de la lluvia ácida.
2. Obtener óxido de grafeno a partir del método de Hummers modificado por Marcano.
  - Funcionalizarlo con nanopartículas metálicas de Au mediante fotorreducción.
  - Caracterizar el material mediante Espectroscopia Raman, Microscopía Electrónica de Transmisión y Espectroscopia de UV-Vis.
  - Realizar pruebas de conducción para evaluar el paso de corriente eléctrica a través del material sintetizado.

# MATERIALES Y MÉTODOS

## 1. Síntesis de FLG (grafeno de pocas capas)

Se añaden 3 gramos de grafito (Bay Carbon Inc., SP-1) a 300 ml de N,N-dimetilformamida (DMF) para posteriormente llevar a ultra-sonicación<sup>12</sup>, se pueden utilizar dos equipos:

### 1.1 Con punta ultrasónica

El grafeno de pocas capas (FLG) se obtiene mediante ultra-sonicación, empleando una punta ultrasónica GEX 750 con pulsos de 30 segundos (on/off), amplitud del 35% (265W) y una duración de 3 horas. Durante el tiempo de ultrasonido se mantuvo la muestra en un baño de hielo para evitar el sobrecalentamiento. Una vez pasado este proceso, se llevó a centrifugar durante 1 hora a 1200 rpm, se realizó un filtrado al vacío y se dispersó nuevamente en DMF.

### 1.2 Con baño ultrasónico

El FLG se produce mediante ultra-sonicación, empleando un baño ultrasónico Elmasonic S 15/(H), la muestra es sonicada durante 4 horas, manejando la potencia normal que tiene el equipo. También se utilizó hielo en este método, de igual forma terminado se centrifugó y se dispersó en DMF.

### 1.3 Concentración de la dispersión

Para poder conocer la concentración del FLG disperso en solución, se utilizó un equipo de espectroscopia de UV-Vis. Realizando una curva de calibración del FLG con una muestra de concentración ya conocida, tomando concentraciones de 300 µl hasta 3 ml, para poder interpolar las posteriores muestras y obtener un valor de la concentración. Tomando los valores de absorbancia a una longitud de onda de 660 nm, característica del grafeno.

## 2. Funcionalización química del FLG

Se realizaron dos funcionalizaciones químicas en el FLG, con dos anilinas para poder modificar las propiedades hidrofóbicas que tenga el material.

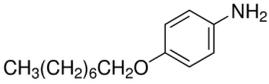
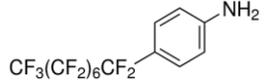
Funcionalización	Sal diazonia	Estructura química
FLG - Alk	4-(octiloxi) anilina	
FLG - Flu	4-(Heptadecafluorooctil) anilina	

Tabla 2 Nombre y estructura química de las sales de diazonia que se utilizaron para la funcionalización química del FLG.

### 2.1 Funcionalización con 4-(octiloxi) anilina, reacción de sal básica Aril diazonia, superficie hidrofóbica (FLG-Alk)

Se añaden a un matraz bola 5 ml de agua desionizada a 25 ml de FLG disperso en DMF, después 30 mg de 4-(octiloxi) anilina (2.5 equivalentes de carbono). La mezcla es sonicada por 5 minutos. Se añade el Isoamil nitrito (5 equivalentes de carbono). Se colocó en una placa de calentamiento con una temperatura de 80 °C durante 12 horas con un sistema de reflujo. La muestra resultante se dejó enfriar a temperatura ambiente, se filtró al vacío (membrana de PTEE, 0.2 µm) y se realizaron enjuagues con DMF y posteriormente con cloroformo (CHCl<sub>3</sub>) para finalmente tener disperso en 10 ml de CHCl<sub>3</sub>.

### 2.2 Funcionalización con 4-(heptadecafluorooctil) anilina, reacción de sal básica Aril diazonia, superficie hidrofóbica (FLG-Flu)

Se añaden 5 ml de agua desionizada a 25 ml de FLG disperso en DMF, después 27 mg de 4-(heptadecafluorooctil) anilina (2.5 equivalentes de carbono). La mezcla es sonicada por 5 minutos. Se añade el Isoamil nitrito (5 equivalentes de carbono). Se colocó en una placa de calentamiento con una temperatura de 80 °C durante 12 horas con un sistema de reflujo. Pasado este tiempo se dejó enfriar a temperatura ambiente, se filtró (membrana de PTEE, 0.2 µm) y se realizó

enjuagues con DMF y posteriormente con cloroformo ( $\text{CHCl}_3$ ) para finalmente tener disperso en 10 ml de  $\text{CHCl}_3$ .

### 3. Caracterización

Las técnicas analíticas empleadas tuvieron como objetivo caracterizar las propiedades de los materiales sintetizados, como la morfología, conductividad, interacciones moleculares y estructurales. A continuación, se mencionará el fundamento de la técnica, así como su propósito en este trabajo.

#### 3.1 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

El microscopio electrónico de transmisión (TEM) irradia una muestra delgada con un haz de electrones. Parte de esos electrones son transmitidos, otra parte son dispersados y otra parte da lugar a interacciones que producen distintos fenómenos como emisión de luz, electrones secundarios, rayos X, etc. El TEM emplea la transmisión/dispersión de electrones para formar imágenes, la difracción de los electrones para obtener información acerca de la estructura cristalina y la emisión de rayos X característicos para conocer la composición elemental de la muestra.<sup>40</sup>

Para que se produzca la transmisión de electrones a través de la muestra es necesario que ésta sea delgada, es decir, “transparente” a los electrones. Es recomendable no utilizar muestras de más de 100 nm de grosor ya que cuanto menor sea el espesor de la muestra, mejor calidad de imágenes se puede obtener.<sup>40</sup>

Se utilizó esta técnica para poder apreciar la morfología, forma de dimensiones que presente el material, la aproximación de poder observar las láminas de grafeno y determinar si los conjuntos son menores a 7 láminas y poder considerarlo FLG, de lo contrario se consideraría grafito.

Las muestras se prepararon por dilución y posteriormente se sonicaron. Una gota de la dispersión fue depositada en una rejilla de cobre. Las imágenes fueron realizadas en el laboratorio de Microscopía del Centro de Investigación de las Ciencias de la Salud y Biomedicina en la UASLP.

### 3.2 Espectroscopía Raman

La Espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. El análisis mediante esta técnica se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia de la luz incidente. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesitar éste ningún tipo de preparación especial y que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, es no destructiva.<sup>41</sup>

La espectroscopia Raman es una técnica no destructiva que no requiere una preparación elaborada de las muestras y que tiene una gran resolución espacial, llegando ésta a ser menor a la micra (dependiendo de la apertura numérica del objetivo y la longitud de onda del láser de excitación). Estas ventajas son aplicables a la caracterización de formas alotrópicas del carbono como el grafito, grafeno, óxidos de grafeno y nanotubos de carbono.<sup>42</sup>

El análisis por espectroscopía Raman permite observar las hibridaciones  $sp^2$  y  $sp^3$ , presencia de impurezas o agentes dopantes, desorden cristalino, deformaciones o comportamiento metálico o semiconductor (en el caso de los nanotubos de carbono) por ejemplo. Se utilizó un equipo Xplora plus de Horiba con un láser verde de 532 nm. Esta técnica nos auxilió para poder determinar las bandas características del grafeno y así descartar la posibilidad de que no se haya exfoliado bien el grafito y siga presente su estructura.

### 3.3 Ángulo de contacto

Utilizando un medidor de ángulo de contacto y técnicas superficiales Ramé-Hart se analizó la hidrofobicidad que tiene el FLG. Se colocó una pequeña cantidad del material dispersado sobre láminas de silicio, el procedimiento consistió en colocar una gota de agua sobre la superficie y por medio del equipo se calculaba el ángulo que se forma entre la gota y la superficie que contiene el material. De acuerdo con

esta medida se determina si el material presenta comportamiento hidrófobo o hidrófilo.

## 4. Recubrimientos

### 4.1 Recubrimiento de EPS reciclado

Se disolvieron 2 gramos de poliestireno expandido en 4.25 ml de acetona y 6.25 ml de acetato de etilo, se mezclaron hasta obtener un líquido espeso y transparente.

### 4.2 Miscibilidad del FLG con el recubrimiento

Teniendo la muestra del EPS disuelto y en otro recipiente FLG dispersado en  $\text{CHCl}_3$ , a la última se le añadió un poco de Rodamina B para poder apreciar si existía separación de fases juntando las dos muestras o si se mezclaban de manera eficiente. Se mezclaron y toda la solución se tiñó del color característico de la Rodamina, descartando la inmiscibilidad de ambos.

### 4.3 Recubrimiento de EPS con FLG

En un recipiente de vidrio se añadieron 4.25 ml de acetona, 6.25 ml de acetato de etilo y 10 ml de FLG dispersado en  $\text{CHCl}_3$  (con una concentración de  $0.1 \mu\text{l/ml}$ ) y se mezcló lentamente. Se añadieron 2 gramos de poliestireno poco a poco, al mismo tiempo que se mezcló para obtener una muestra homogénea. SE variaron volúmenes de FLG (2ml, 5 ml y 10 ml). Para el caso del FLG funcionalizado se manejaron las mismas cantidades a excepción de este último, utilizando únicamente un volumen de 5ml del material.

### 4.4 Recubrimiento de rocas

Se tomaron 4 muestras de roca: cantera rosa, cantera blanca, cantera roja y mármol. Siendo los tipos de roca más utilizados en construcción o esculturas en nuestro país. Cada trozo de roca tenía dimensiones aproximadas de  $3\text{cm} \times 4\text{cm}$ . Se sumergieron en la mezcla del recubrimiento, se sacaron y se colocaron sobre una superficie limpia hasta secarse, se realizó la misma operación con cada muestra. Teniendo 4 tipos de muestras como se muestran en la Tabla 3.

<b>Tipo de recubrimiento</b>
Ninguno
EPS (únicamente poliestireno)
EPS-FLG
EPS-FLG funcionalizado

*Tabla 3 Tipos de recubrimiento realizados en las 4 muestras de roca: caliza rosa, caliza roja, caliza blanca y mármol.*

#### 4.5 Fotografías del recubrimiento

Se realizaron fotografías de las muestras utilizando un Estereomicroscopio digital MOTIC modelo DM-143-FBGG para observar la superficie de los recubrimiento y poder determinar si existen fracturas, defectos y qué tan adherido se encontraba con la superficie de las rocas.

#### 4.6 Pruebas en medio ácido

##### 4.6.1 Solución ácida ( $\text{HNO}_3$ y $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

De acuerdo con la literatura los ácidos que predominan en la lluvia ácida son el sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) y el nítrico ( $\text{HNO}_3$ ). Se preparó una solución ácida que contenía agua, ácido nítrico y ácido sulfúrico siendo las sustancias predominantes de la lluvia ácida. Las concentraciones que se manejaron son de 1 ml de cada uno de los ácidos en 200 ml de agua potable. El pH de la solución fue de 1 debido a que ambos ácidos son fuertes.

##### 4.6.2 Exposición de las rocas en el medio ácido

Se tomaron las muestras de roca, teniendo cuatro grupos: sin recubrimiento, con recubrimiento únicamente de EPS, recubrimiento con FLG y recubrimiento con FLG funcionalizado. En cada grupo hubo 4 tipos de roca: cantera rosa, cantera blanca, cantera roja y mármol. En vasos de precipitado se añadieron 50 ml de la solución ácida y se colocaron dentro las muestras, dejando ahí durante 1 hora, después se dejaron reposando en exposición al ambiente el resto del día. Al día siguiente se repitió el proceso lo cual prosiguió durante 5 días.

#### 4.7 Fotografías de la exposición en el medio ácidos

Con el Estereomicroscopio se tomaron fotografías del antes y después de las exposiciones de las rocas en el medio ácido para poder observar el daño que ocasiona en los cuatro grupos de muestras.

### 5. Síntesis de Óxido de grafeno, OG

#### 5.1 Método de Hummers modificado por Marcano

Se utilizó este método con el fin de lograr un mayor grado de oxidación del grafito, en comparación con otros métodos, además de que los parámetros que se requieren se pueden controlar de una manera más sencilla.

Se pesaron 3 gramos de grafito (Bay Carbon Inc. SP-1) y se colocaron en un matraz balón de 1 litro. Se añadieron a éste 360 ml de  $H_2SO_4$  y 40 ml de  $H_3PO_4$  para poder tener el medio ácido óptimo para la oxidación. Posteriormente se realizó la adición del agente oxidante, el permanganato de potasio ( $KMnO_4$ ), con un peso de 18 gramos, mientras se mantuvo una agitación constante en la solución. Teniendo ya en mezcla todos los reactivos, se procedió a colocar el matraz en un baño de glicerol soportado en una placa de calentamiento, se elevó la temperatura a  $50\text{ }^\circ\text{C}$  y se mantuvo en agitación constante durante 12 horas. Pasado este tiempo se agregaron 3 ml de peróxido de hidrogeno ( $H_2O_2$ ) al 50% de pureza para detener la reacción. Se mantiene únicamente en agitación constante durante 12 horas más.

Se dejó reposar la solución durante 48 horas. Pasado este tiempo se puede apreciar la separación de dos fases: solución ácida de color verdoso con presencia del óxido de manganeso (VII) o también conocido como heptóxido de dimanganeso ( $Mn_2O_7$ ), y una especie de pasta gris donde se encuentra el grafito oxidado. Se separaron las fases quedando únicamente la fase del fondo, el grafito oxidado. Se añadieron 200 ml de  $H_2O$  desionizada, realizando enjuagues para poder pasar toda la muestra a un vaso de precipitado de 600 ml. La solución tiende a calentarse, así que se deja en reposo hasta que sea manejable a temperatura ambiente.

La muestra se pasa a viales de vidrios de 30 ml y se llevan a centrifugar durante 1 hora a 3000 rpm. Se retira el sobrenadante y se realiza un lavado con 200 ml de

ácido clorhídrico HCl al 30% con los mismos parámetros de centrifugación pasados. Una vez realizado se repite el proceso, pero ahora con 240 ml de HCl al 30%, se mezcló y se centrifugó nuevamente. Se realizó una prueba tomando dos viales y se vaciaron a un tubo Falcon limpio de 50 ml, ya que es probable que la solución ya no dañe el plástico. Verificado esto, se pasaron de 2 viales por cada tubo Falcon.

Se realizó otro enjuague, pero con etanol (200ml), se centrifugo a 3000 rpm durante 1 hora. Se retiró el sobrenadante y se prosiguió a realizar lavados con H<sub>2</sub>O desionizada hasta alcanzar un pH de 5. Una vez alcanzado el pH=5, se retiró lo que quedaba de sobrenadante y nos quedamos únicamente con la pasta. Se añadieron 10-15 ml de éter etílico para coagular la muestra y poder pasarlo a un sistema de filtrado al vacío, se utilizaron membranas MF-Milipore 0.025 µm MCE. Se filtró y se dejó secando bajo campana, una vez seco el material se pasó a un vial etiquetado.

## 5.2 Funcionalización de Óxido de grafeno con nanopartículas de oro (Au)

Se realizó una fotorreducción de ácido cloro áurico (HAuCl<sub>4</sub>) sobre la superficie del óxido de grafeno. En un matraz balón de 100 ml se añadieron 0.5 mg de OG, posteriormente una mezcla de metanol/H<sub>2</sub>O 1M y se sonicó durante 10 min. Se tapó con Parafilm la boquilla del matraz para evitar la pérdida de las sustancias volátiles.

Después se tomó medida del pH de la solución, el cual debe estar en un pH= 5 para poder añadir el H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>, se agregaron 386 µl de la solución con una concentración de 0.05 µM. Se colocó el matraz forrado de papel aluminio en una caja negra, se utilizó una lámpara de UV-Vis de 254 nm durante una hora. La solución tomó un color rojo intenso.

## 5.3 Caracterización

Se realizaron análisis de espectroscopia Raman, espectroscopia de UV-Vis y Microscopia electrónica de transmisión para caracterizar el OG y la funcionalización de Au.

### 5.3.1 Espectroscopia Raman

El análisis por Espectroscopia Raman permitió determinar la presencia de las bandas características del OG. Se utilizó un láser verde de 532 nm, empleando el equipo Xplora plus de Horiba.

### 5.3.2 Espectroscopia de UV-Vis

La absorción molecular en la región ultravioleta y visible del espectro depende de la estructura electrónica de una molécula. La absorción de energía se cuantifica y da por resultado la elevación de los electrones desde orbitales en el estado básico a orbitales de mayor energía en un estado excitado. Para muchas estructuras electrónicas, la absorción no ocurre en una porción fácilmente accesible de la región ultravioleta.<sup>43</sup>

El análisis por Espectroscopia de UV-Visible permitió observar el comportamiento de distintas síntesis de OG, en el caso del OG con las NPs nos permitió observar la presencia del plasmón del Au y poder observar cuándo se perdía dependiendo de tratamiento y cambio de solvente de la muestra.

## 5.4 Material o tinta con propiedades eléctricas.

Una vez caracterizado el material se prosiguió a realizar la tinta o material con propiedades eléctricas, en este caso se buscaba obtener un material conductor. Lo cual se realizó combinando el EPS con el OG funcionalizado con las NPs de Au.

### 5.4.1 EPS líquido

Se disolvieron 50 miligramos de poliestireno expandido en 106 µl de acetona y 156 µl de acetato de etilo, se mezclaron hasta obtener un líquido espeso y transparente.

### 5.4.2 Cambio de solvente de OG-NPs Au

Terminada la síntesis de la fotorreducción del H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>, se centrifugó 500 µl de la solución a 6000 rpm durante 30 min, se retiraba el sobrenadante, se añadían otros 400 µl. Se repitió el proceso dos veces.

Una vez retirado el sobrenadante se añadieron 200 µl de acetona, se centrifugó a 6000 rpm durante 15 min. Se repitió el proceso cuatro veces. Una vez esto, se estimó que el material se encontraba únicamente disperso en acetona.

#### 5.4.3 EPS con OG funcionalizado con las NPs de Au

Una vez obtenida la muestra del EPS en estado líquido, se añadió la muestra del OG con las nanopartículas de Au, el cual fue añadido lentamente mientras se mantenía agitación en la solución de EPS con un volumen final de 1.8 ml de la solución de OG-NPs Au. Se dejó el material reposando sobre una superficie de vidrio hasta secar.

### 5.5 Pruebas de conducción

Una vez seco el material, se analizó con un equipo que analiza corriente contra voltaje (KEITHLEY 4200-SCS) para poder ver si el material conducía la electricidad o si tenía un comportamiento aislante. De igual manera se analizó el comportamiento del material sin la adición del polímero, depositándolo en un electrodo de TCO, el cual en su composición se encontraban calcogenuros de metales.

# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

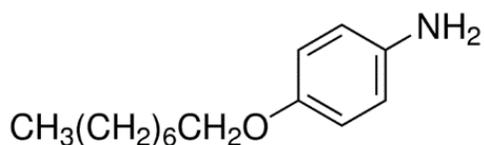
## 1. Grafeno de pocas capas (FLG)

Durante los últimos años se ha llevado a cabo un gran número de estudios del grafeno, así como de sus modificaciones y aplicaciones. Muchos de estos se llevan a cabo a partir de la exfoliación de grafito dando lugar a lo que se conoce como grafeno de pocas capas (FLG), este grafeno posee gran área superficial favorable para la adición de grupos funcionales que permiten a éste mejorar sus propiedades fisicoquímicas.

El que se utilizó en este proyecto fue la ultra-sonicación mediante una punta y un baño ultrasónicos. Sin embargo, al final de varias síntesis se optó que la mejor técnica era con la punta ultrasónica ya que se obtiene un material muy limpio y con buenas dimensiones de las láminas de grafeno, además de que los grupos observados por TEM eran menores a las siete laminas, por ello se descartaron el par de síntesis realizadas con el baño ultrasónico.

### 1.1 Propuesta de Mecanismo de reacción para las funcionalizaciones químicas

Las funcionalizaciones químicas realizadas tienen que ver directamente con la Química Orgánica, por lo cual se propuso un mecanismo de reacción explicando lo que podría estar sucediendo a nivel molecular a través de las funcionalizaciones. Una especie que se trata durante este proceso es el Isoamil nitrito, el cual favorecerá las reacciones ya que puede formar un ion, el ion nitrosonio, el cual es el intermediario reactivo en muchas reacciones de aminas.

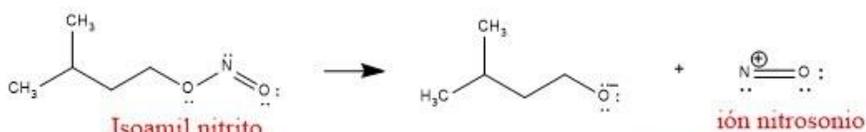


*Figura 17 Estructura molecular de la 4-(octiloxi) anilina. Tanto esta anilina como la de cadena fluorada tienen en su estructura una amina primaria.*

Las anilinas utilizadas cuentan con una amina primaria la cual es favorable para reaccionar con el ion nitrosonio.

1.1.1 Reacción con aminas primarias: formación de sales de diazonio  
 Las aminas primarias reaccionan con algunas especies con grupos nitrosos, mediante el ion nitrosonio, para formar los cationes diazonio que tienen la estructura R-N<sub>2</sub><sup>+</sup>. Este procedimiento se llama *diazotización* de una amina.

### 1. Obtención del ion nitrosonio



### 2. Reacción con anilina

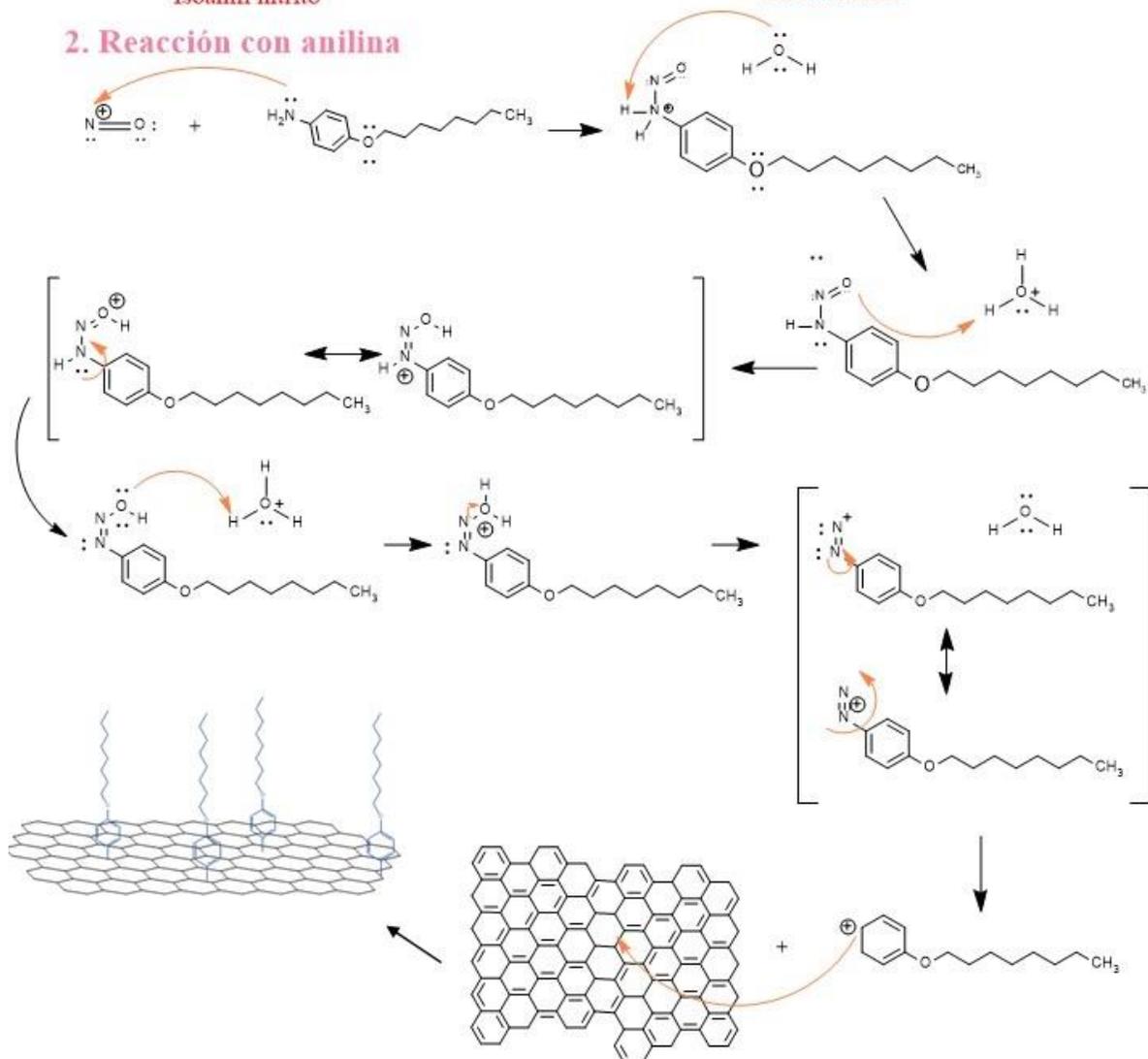


Figura 18 Propuesta de mecanismo de reacción para las funcionalizaciones químicas realizadas. En este caso se considera la 4-(octiloxi) anilina.

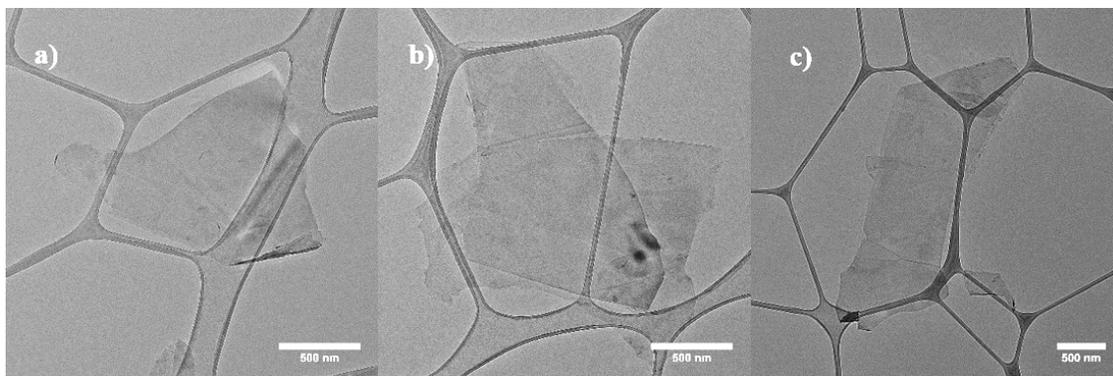
Las sales de diazonio son productos útiles obtenidos de las reacciones de las aminas con el ion nitrosonio. Siguiendo este tipo de mecanismo de reacción se pudo realizar una propuesta de mecanismo de acción, como se muestra en la Figura 18. El mecanismo para la formación de la sal de diazonio comienza con un ataque nucleofílico sobre el ion nitrosonio para formar una *N*-nitrosoamina.

Después de esto existe la interacción con moléculas de H<sub>2</sub>O presentes en el medio, teniendo una desprotonación de la *N*-nitrosoamina, aquí existe un estado de resonancia donde puede existir un oxígeno con carga parcial positiva favoreciendo la formación de un doble enlace entre nitrógenos y la protonación del mismo oxígeno teniendo un sitio positivo propicio para un buen grupo saliente dando como resultado una molécula de agua. Una vez teniendo este desprendimiento se tiene otro estado de resonancia donde puede darse un triple enlace entre nitrógenos teniendo así la diazotización lo cual puede liberarse del anillo bencénico como una molécula de nitrógeno gas (N<sub>2</sub>). Al final tendremos un carbonatión el cual puede interaccionar con los dobles enlaces de la superficie laminar del grafeno que están en constante resonancia, pasando de carbonos con hibridación sp<sup>2</sup> a carbonos con hibridación sp<sup>3</sup> debido a la formación de un enlace con la sal. Para tener al final las láminas de grafeno funcionalizadas.

## 1.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Las muestras fueron diluidas con el fin de obtener imágenes de TEM donde se pudieran apreciar los grupos pequeños de láminas y ver si se alcanzaban a observar monocapa. Las imágenes realizadas a través de TEM, mostraron una morfología laminar del nanomaterial sintetizado, así como algunos conjuntos que no exceden las 7 láminas, siendo esto un criterio importante para poder determinar si la exfoliación se realizó de una manera correcta. También puede observarse como la estructura de las láminas no es plana completamente si no que existen ciertas imperfecciones en la superficie que provocan algunas irregularidades.<sup>12</sup>

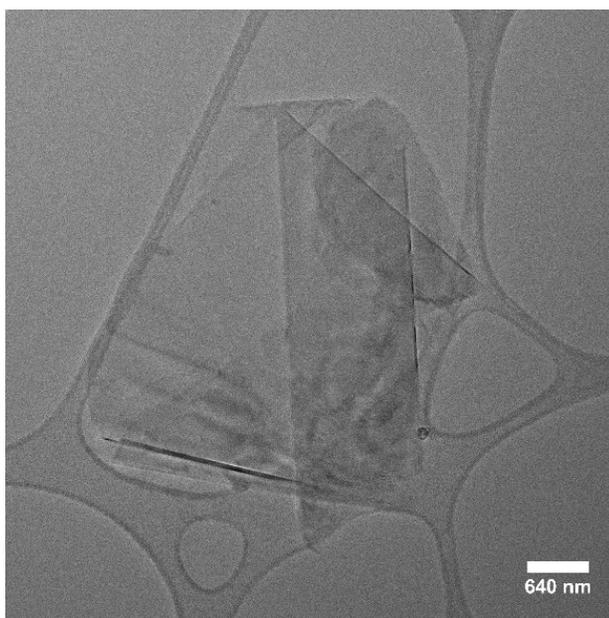
Estas imperfecciones están muy relacionadas con la existencia de carbonos con hibridación sp<sup>3</sup> que constituyen grupos hidroxilo o epoxi en las capas de FLG.<sup>44</sup>



*Figura 19 Imágenes de TEM, donde se aprecia la morfología y tamaño de las láminas de grafeno sintetizadas mediante exfoliación con la punta ultrasónica: a) FLG, b) FLG-Alk y c) FLG-Flu.*

Esta técnica de caracterización permitió realizar una estimación del tamaño de cada lámina, donde la mayoría tiene una longitud y anchura mayor a los 500 nm, teniendo así una buena área superficial del nanomaterial. No se observaron restos o cúmulos de carbono amorfo o alguna otra contaminación que se pudiera haber formado o presentado durante la ultra-sonicación.

Al analizar las muestras con el FLG funcionalizado se apreció que no hay cambios en la estructura laminar o que hayan existido daños durante la reacción, por lo cual se descarta que sea dañino este tipo de sustancia para funcionalizar el FLG.



*Figura 20 Imagen del FLG-Flu, funcionalizado con la 4-(heptadecafluorooctil) anilina, se aprecia de igual manera la morfología laminar, así como el conjunto de algunas laminas.*

En la Figura 18 se puede apreciar que aun funcionalizado el material sigue presentado dimensiones optimas, mayores a 1 micra. Lo cual es propicio al momento de querer utilizarlo como recubrimiento ya que su área superficial beneficiaria con las propiedades que provee el FLG.

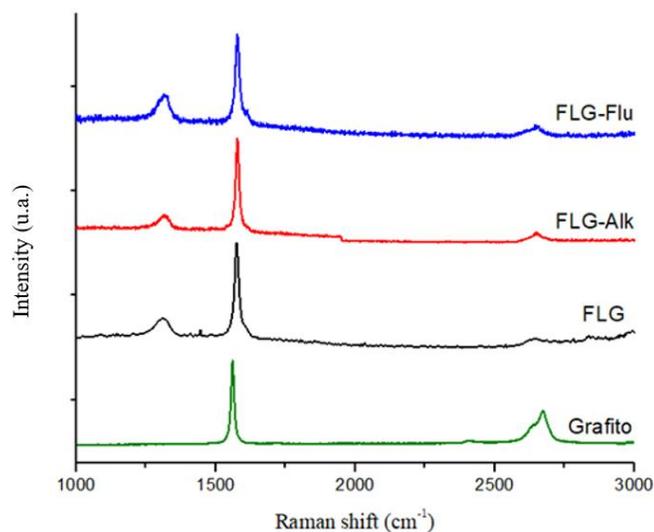
### 1.3 Espectroscopia Raman

Antes de caracterizar estructuralmente las muestras de FLG sintetizadas, se realizó el análisis por espectroscopia Raman de un grafito de alta cristalinidad. Este sirvió como punto de referencia de análisis posteriores ya que tanto el grafito como el grafeno presentan bandas activas en Raman comunes, esto es propicio para el estudio de las intensidades relativas de los picos y que sea viable diferenciar los espectros correspondientes de cada uno.

El grafito cuenta con un total de 12 modos vibracionales o también llamadas “ramas fonónicas”. Dentro de los modos vibracionales en una misma capa de carbonos con hibridación  $sp^2$  se encuentra una banda denominada banda G, la cual se presenta comúnmente en los  $1582\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente y es común tanto para el grafito como para el espectro Raman del grafeno, óxido de grafeno y de los nanotubos de carbono.<sup>45</sup>

El análisis de Espectroscopia Raman se llevó a cabo con el fin de observar las interacciones que se tienen en el material, para poder realizar un análisis cualitativo y ver si hay un cambio de comportamiento con la funcionalización química. La exfoliación con la punta ultrasónica permite obtener un material muy limpio, lo que favorece al momento de observar las diferencias en comparación con el grafito.

En el caso de que existieran imperfecciones en la estructura cristalina del material, dejando de ser el caso del grafito, estos defectos quedan reflejados en los espectros con una señal en  $1350\text{ cm}^{-1}$  denominada banda D.



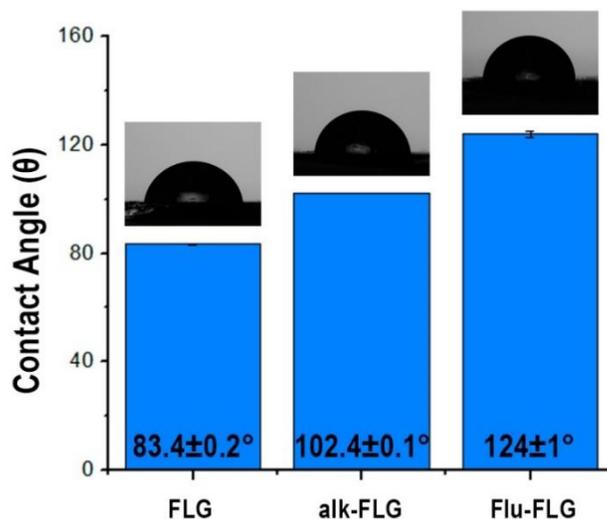
*Gráfica 1 Espectro Raman de las muestras de FLG, obtenidas por exfoliación con punta ultrasónica en comparación con el espectro del grafito.*

En las muestras analizadas se aprecian bandas notorias en  $2700\text{ cm}^{-1}$  (banda 2D) y en  $1560\text{ cm}^{-1}$  (banda G) las cuales corresponden a las interacciones de las láminas. La banda ubicada en  $2700\text{ cm}^{-1}$  corresponde a vibraciones que se tienen por el solapamiento de una lámina con otra, teniendo que disminuir su intensidad una vez exfoliado el material. La banda de  $1560\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a vibraciones de carbonos con hibridación  $sp^2$  que conforman la red de carbonos con arreglo hexagonal, mientras que la banda de menor intensidad ubicada en  $1340\text{ cm}^{-1}$  (banda D) corresponde a las vibraciones de carbonos con hibridación  $sp^3$ , atribuyendo esto a los defectos que se pueden originar durante la ultra-sonicación del grafito.

#### 1.4 Ángulo de contacto (AC). Técnica superficial

De acuerdo a la literatura<sup>12</sup> el grafeno tiene por naturaleza un valor de ángulo con carácter hidrófobo (alrededor de los  $90^\circ$ ). El FLG obtenido tuvo un comportamiento muy cercano al hidrófobo ( $83.4^\circ$ ), no obstante, al funcionalizar químicamente el material con las sales de diazonio, el comportamiento hidrófobo aumenta ( $>100^\circ$ ), lo que nos indica que hay una buena distribución de los grupos funcionales añadidos en la superficie de las láminas.

Los grupos funcionales presentes en las sales de diazonia utilizadas inducen un carácter hidrófobo, aumentando esta propiedad en el material objetivo.



Gráfica 2 Valores promedio para las mediciones de los FLG en la técnica de Ángulo de contacto.

De acuerdo con la Figura 20 se puede observar que la funcionalización con la sal 4-(octiloxi) anilina, dio un ángulo de contacto de 102.4 ° y con la funcionalización de 4-(heptadecafluorooctil) anilina mostró un valor de 124 ° siendo el mayor en las tres mediciones. Esto nos sirve para tener una barrera química que impida el paso de la humedad del ambiente o en este caso, de la lluvia ácida y así evitar las interacciones de los ácidos con los carbonatos de las estructuras y así evitar las reacciones que se puedan originar.

## 2. Recubrimientos

### 2.1 Exposición en medio ácido

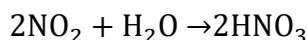
De acuerdo con un reporte de la Organización Meteorológica Mundial, la concentración de los gases de efecto invernadero se ha incrementado conforme el paso de los años, un ejemplo son los óxidos nitrosos, cuya concentración atmosférica en el año 2018 fue de 331,1 ppb. Tomando este dato como referencia, tendremos que la concentración expresada en otras unidades de medida queda de la siguiente manera:

$$331.1 \text{ ppb} = 331.1 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$$

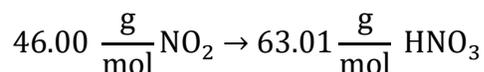
Teniendo ahora así expresada la concentración, tomaremos como referencia la reacción de los óxidos nitrosos que al estar en contacto con el agua forman al ácido nítrico:



Bien, si consideramos a la especie  $\text{NO}_2$  como la estructura química arbitraria para los óxidos nitrosos, podemos hacer una estimación de la exposición ácida que consideramos para los experimentos. Esto para hacer referencia de que 331,1  $\mu\text{g/litro}$  fue la concentración de esta sustancia química y utilizando estequiometría, tenemos que la concentración de  $\text{HNO}_3$  para el año 2018 es de:



Esta ecuación nos indica que dos moles de  $\text{NO}_2$  produce 2 moles de  $\text{HNO}_3$ , teniendo así que la relación molar es de 1:1, considerando sus masas molares tendremos que:



$$331.1 \mu\text{g NO}_2 \times \frac{63.01 \times 10^6 \mu\text{g HNO}_3}{46.00 \times 10^6 \mu\text{g NO}_2} = 453.53 \mu\text{g HNO}_3$$

considerando que fue una medición en un día, de tal manera que la concentración empleada para estos experimentos fue de:

1 ml de  $\text{HNO}_3$  en 200 ml de  $\text{H}_2\text{O}$

o expresado como  $\frac{1 \text{ ml HNO}_3}{0.2 \text{ l H}_2\text{O}}$

tomando el valor de la densidad del  $\text{HNO}_3$ ;  $\rho_{\text{HNO}_3} = 1.51 \frac{\text{g}}{\text{ml}}$

podemos pasar el volumen de  $\text{HNO}_3$  a unidades de masa

$$\frac{1 \text{ ml de HNO}_3}{1 \text{ ml de HNO}_3} \times \frac{1.51 \text{ g HNO}_3}{1 \text{ ml de HNO}_3} = 1.51 \text{ g HNO}_3 = 1.51 \times 10^6 \mu\text{g HNO}_3$$

$$\frac{1.51 \times 10^6 \mu\text{g HNO}_3}{0.2 \text{ l H}_2\text{O}} = 7.55 \times 10^6 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$$

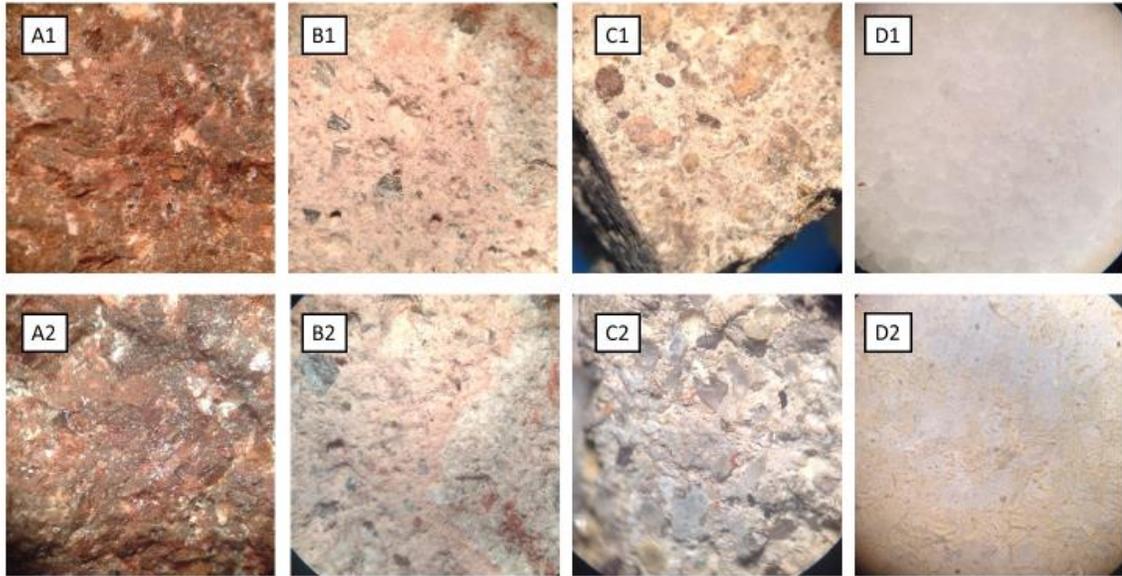
Una vez obtenido este valor de concentración, podemos estimar la “cantidad” de días aproximadamente que equivalen nuestro experimento de exposición ácida a un valor real. Teniendo así una ecuación más:

$$\frac{7.55 \times 10^6 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}}}{453.53 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}}} = 16\,647.0055 \text{ veces} \sim 16\,650 \text{ días} = 45.61 \text{ años}$$

Este dato es solo una aproximación, pero sí puede darnos una idea de lo que se podría lograr con este tipo de recubrimiento. De acuerdo con las muestras expuestas a la solución ácida se obtuvieron fotografías, ya que gracias a estas se puede estimar el funcionamiento que tiene nuestro material como barrera química. Este tipo de cualidades dependen del tipo de recubrimiento que se tiene y el tipo de roca en el que se deposita el material, por lo que de acuerdo con esta composición se puede determinar el comportamiento que pueda tener.

### 2.1.1 Rocas sin ningún recubrimiento

El primer grupo que se analizó es el de las rocas sin ningún tipo de recubrimiento, las cuales simplemente se sumergieron en la solución ácida y se siguió el mismo procedimiento que en el caso de los otros grupos. Esto ya que se quiso corroborar el daño que se provoca en el material pétreo. Teniendo así unas imágenes interesantes que tienen bastante relación con otras esculturas que podemos apreciar en los entornos donde nos desenvolvemos. Gracias al estereomicroscopio con las fotografías obtenidas se pudo observar esto y la formación de ciertas especies.

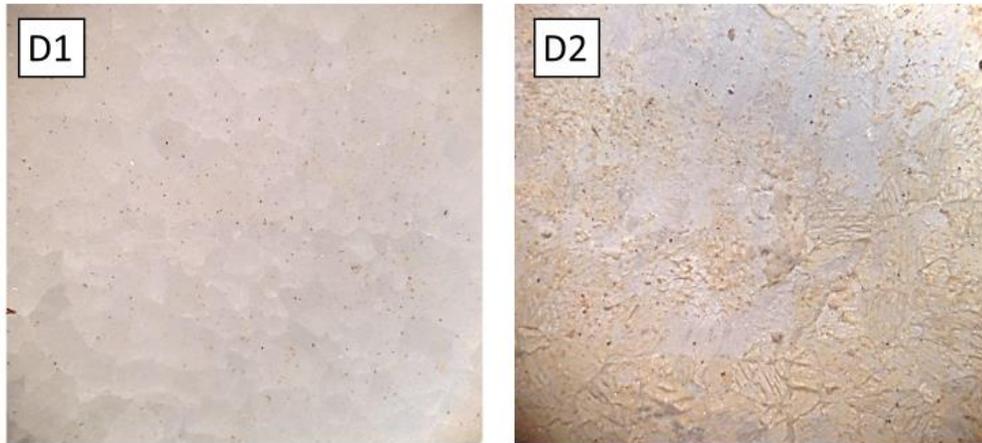


*Figura 21 Fotografías de las rocas sin recubrimiento. Las de la parte superior son antes de la exposición y las de la parte inferior después de la exposición. A) caliza roja, B) caliza rosa, C) caliza blanca y D) mármol.*

Las fotografías de la parte superior marcadas con el número 1, son las muestras de roca antes de la exposición al medio ácido y las inferiores con número 2 son después de haber estado expuestas. Las fotografías con la letra A son muestras de roca caliza roja, B muestras de roca caliza rosa, C roca caliza blanca y por último D muestras de mármol.

Se puede apreciar en las imágenes referentes al mármol la formación de sustancias en la superficie de la roca, lo cual le da un color amarillento. En el caso de las rocas calizas también había cambio de coloraciones, pero era difícil poder apreciarlas en las fotografías. Algo importante a mencionar es que en el vaso de precipitado donde se encontraba la solución acida tenía sedimentos, lo cual se puede atribuir a la formación de alguna otra especie química debido a una reacción entre las muestras y las especies acidas.

Para el caso de las muestras con mármol fue más sencillo poder apreciar este tipo de cambios ya que su superficie era más lisa y de un color más homogéneo que en comparación con las muestras de roca caliza.

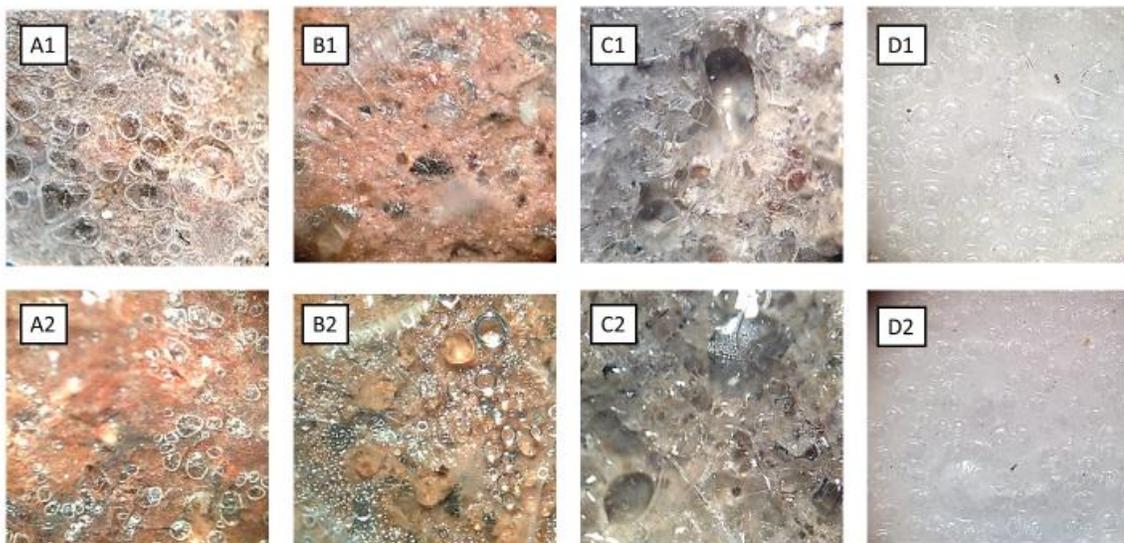


*Figura 22 Fotografías de la superficie del mármol. D1) antes de la exposición y D2) después de la exposición.*

Como se aprecia en la Figura 22, sí existe un daño en la superficie del mármol debido a posibles reacciones químicas de los ácidos con los carbonatos que conforman a la roca, haciendo que la estética de la estructura se vea dañada debido a la formación de estas nuevas especies químicas.

### 2.1.2 Rocas con recubrimiento de EPS

El segundo grupo sí tuvo un tratamiento con el recubrimiento a base únicamente de EPS, se realizó el procedimiento de recubrir las muestras y exponerlas al medio.



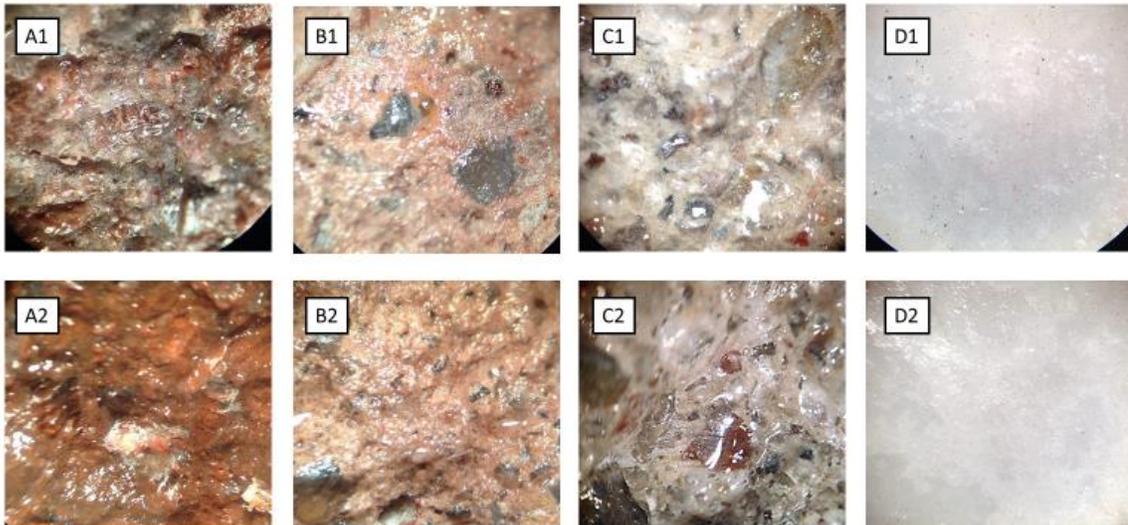
*Figura 23 Fotografías de los recubrimientos de EPS. Las fotografías superiores son antes de la exposición y las inferiores a después de la exposición.*

En este caso se observó que existe la formación de burbujas en la superficie del barniz, las cuales también se presentaban durante la preparación del EPS líquido. Debido a esto el recubrimiento una vez seco, tenía pequeñas fracturas que a simple visto no eran notorias, pero a utilizar el estereomicroscopio se pudieron apreciar lo cual ocasionó que al momento de exponer las muestras al medio ácido estuviera la posibilidad del ingreso de esta solución para estar con contacto con la superficie de la roca y así reaccionar con ella.

Este desperfecto se aprecia más en las muestras de roca caliza, donde incluso en algunas se pueden observar las gotas de la solución que quedaron dentro.

### 2.1.3 Rocas recubiertas con la mezcla del EPS-FLG

En el caso del grupo de las muestras que tuvieron tratamiento con la mezcla del EPS con el FLG se notó algo completamente distinto, ya que las muestras lucían antes de la exposición como después de la misma.



*Figura 24 Fotografías de las rocas con recubrimiento de EPS-FLG.*

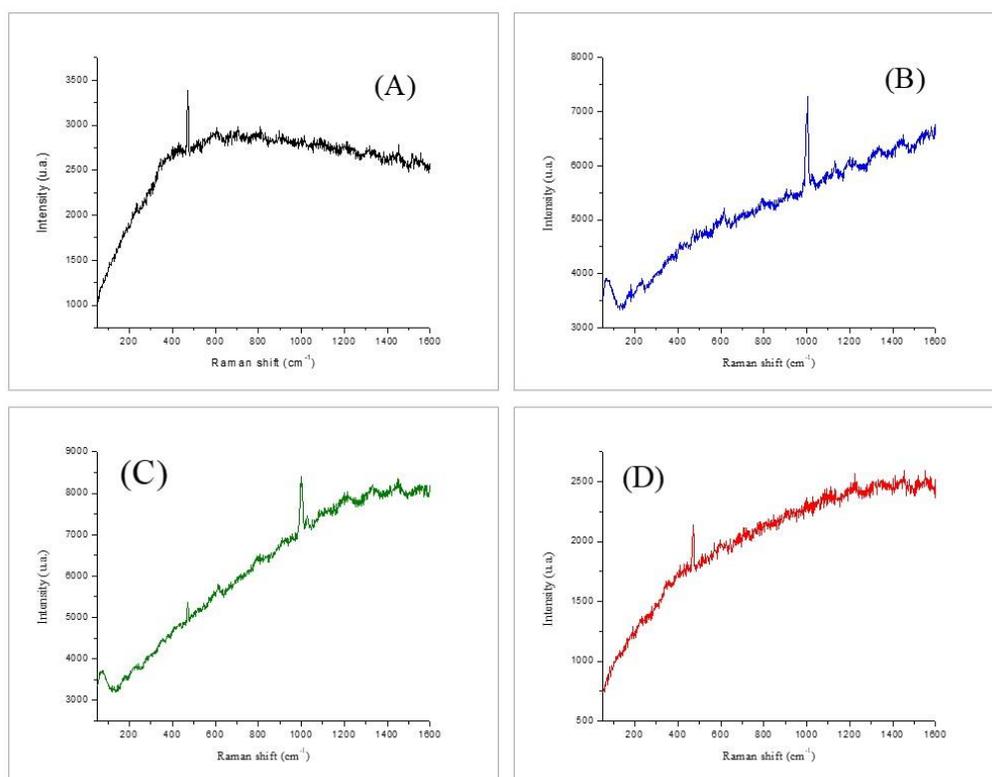
Como en los casos anteriores las fotografías de la parte superior corresponden a las muestras antes de la exposición a la solución acida y en el caso de las inferiores a después de esta. Aquí se pudo observar que existía una mejor adhesión del recubrimiento en la superficie de las muestras y de igual forma no existió presencia de las burbujas que puede formar el EPS. Esto favoreció a la protección de las

rocas, ya que como puede observarse lucen prácticamente iguales, esto se puede apreciar más en el caso del mármol.

## 2.2 Espectros Raman para muestras de Mármol

Como las muestras de mármol eran las que se pudieron apreciar mejor debido a una superficie más lisa que las rocas de piedra caliza. Se realizaron análisis de espectroscopia Raman para poder ver cómo era el comportamiento y si se podía apreciar el comportamiento del FLG.

Se tomaron cuatro muestras para esta caracterización: (A) muestra de mármol sin ningún tratamiento, esta muestra no se expuso a la solución ácida, (B) muestra de mármol con el recubrimiento de EPS-FLG, después de la exposición a la solución ácida, (C) muestra sin recubrimiento después de la exposición, esto fue porque se retiró con un poco de papel con acetona y por último (D) muestra de mármol sin ningún recubrimiento después de la exposición a la solución ácida.



*Gráfica 3 Espectros Raman realizados para las muestras de Raman. (A) pertenece a una muestra de mármol a la cual no se realizó exposición al medio ácido, (B) muestra de mármol con recubrimiento de FLG, (C) muestra de mármol a la que se retiró el recubrimiento con acetona y (D) muestra de mármol sin recubrimiento después de la exposición.*

Los espectros mostrados en la Gráfica 3 indican que la mayoría de estos están formados por distintos carbonatos, lo que era de esperarse de acuerdo con la composición química de las rocas. Siendo más abundantes los carbonatos de calcio,  $\text{CaCO}_3$ , tanto en su forma trigonal (calcita) o rómbica (aragonita), o también los carbonatos mixtos de magnesio y calcio,  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , conocida como dolomita, o uno más común,  $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$ , conocida como huntita. Junto con estas especies de minerales, también podrían encontrarse la gipsita, que es un sulfato hidratado de calcio,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .<sup>46</sup>

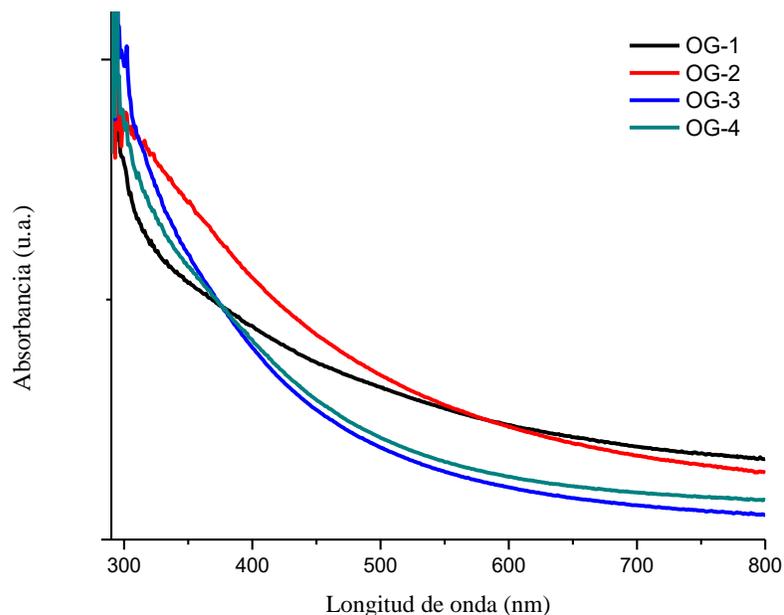
Para el caso de los espectros (C) y (B) se puede observar un pico notorio alrededor de los  $1000 \text{ cm}^{-1}$ , estos picos son característicos del carbonato cálcico el cual da la tonalidad blanca al mármol en su fase calcita<sup>46</sup> esto nos puede dar una idea de qué tipo de carbonato está presente en mayor cantidad, sin embargo para el caso de los espectros (A) y (D) existe un desplazamiento de este pico, lo cual podría atribuirse a la formación de otro sistema cristalino para el caso de (D) y alguna especie que se perdió con el tratamiento para el caso de (A).

### 3. Óxido de grafeno (OG)

Se realizaron varias síntesis de OG para poder determinar cuál favorecía más al material objetivo, ya que de acuerdo a la literatura<sup>25</sup> dependiendo de los pasos que se realicen durante la síntesis se puede ver afectado el nivel de oxidación que presente. La síntesis se realizó conforme al método de Hummers<sup>19</sup> modificado por Marcano, a primera vista las distintas síntesis mostraban diferencias en cuanto a dispersión como a coloración de la solución por lo cual se analizaron mediante espectroscopia de UV-Vis para ver si existían comportamientos que se pudieran atribuir a estas características.

#### 3.1 Espectroscopía de UV-Vis

Con el análisis de espectroscopia de UV-Vis se buscó encontrar alguna relación con las características anteriormente mencionadas como el color y la dispersabilidad del material, obteniendo el siguiente espectro:



*Gráfica 4 Espectros de UV-Vis obtenidos para las distintas síntesis realizadas de óxido de grafeno.*

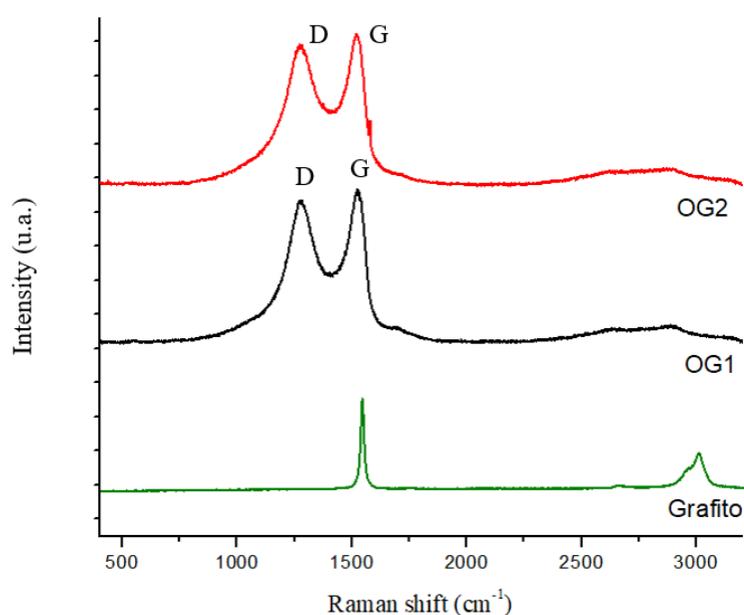
De acuerdo con el espectro obtenido que se muestra en la Gráfica 3, para el caso de los dos primeros óxidos de grafeno sintetizados hay un comportamiento muy similar a excepción del rango de los 300 y 450 nm, pero es muy similar, en estas síntesis el material desde inicios del procedimiento presentaba una tonalidad negra la cual perduro durante toda la síntesis. También la dispersión de este material no fue muy buena, ya que en agua desionizada quedaban partículas de tamaño considerable dispersas en la solución, aunque se llevaran a sonicar unos minutos no se disolvían.

Para el caso de las dos últimas síntesis de OG los comportamientos tienen mayor similitud que en el caso anterior, esto también se relaciona a que durante la síntesis en ambos casos la muestra a inicios tenía una coloración marrón y a finales presentaba una tonalidad negra, al momento de poner un poco de material en agua desionizada ésta se dispersaba fácilmente, dando como resultado una solución totalmente homogénea y de coloración marrón-dorada. De tal manera de que este análisis con la técnica de espectroscopia de UV-Vis puede relacionarse con las

características físicas del material y de acuerdo a investigaciones previas<sup>25</sup> esto se relaciona directamente con el grado de oxidación del material.

### 3.2 Espectroscopía Raman

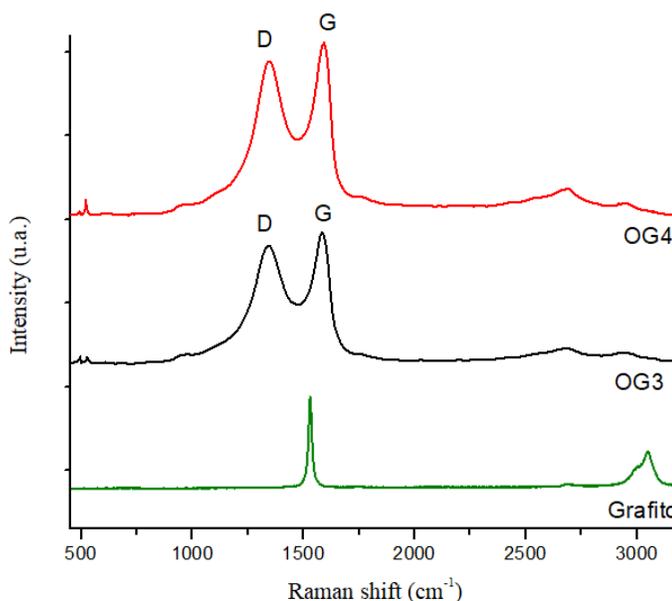
De acuerdo con lo que se mencionó anteriormente en el caso de la síntesis del FLG, para el OG también se toma como referencia el espectro del grafito y las bandas principales de este. Las mediciones de las muestras se realizaron con un espectrómetro Raman Xplora plus de Horiba, con un láser de excitación verde de 532 nm.



*Gráfica 5 Espectros Raman para las primeras dos síntesis de Óxido de grafeno en comparación con el espectro de grafito.*

En los espectros Raman de las muestras preparadas a partir de las dos primeras síntesis de óxido de grafeno, se puede apreciar una banda muy notoria, la banda D, esta surge por los defectos en la estructura cristalina del material. Esto puede asociarse con los carbonos de hibridación  $sp^3$  que forman unión con los grupos funcionales oxidados favoreciendo el desorden y posibles pliegues de las láminas. Por lo cual la intensidad de la banda D puede indicarnos el grado de oxidación o presencia de carbonos con hibridación  $sp^3$ .<sup>25</sup> También se puede notar el ensanchamiento de las banda en comparación con las del FLG. Esto se suele

atribuir a un aumento en el ancho a media altura de ellos picos, es decir, una disminución del tiempo de vida de los fonones dispersados y por ello, un aumento de los centros de dispersión que se relacionan a un incremento del número de imperfecciones en la estructura.



*Gráfica 6 Espectros Raman para las otras dos síntesis de óxido de grafeno en comparación con el espectro de grafito.*

Para el caso de las otras dos síntesis realizadas, como se muestra en la Gráfica 5, el comportamiento es muy similar que las dos primeras. Esta técnica nos ayuda a determinar si existió un cambio en la estructura del material, es decir, se logró obtener óxido de grafeno. Sin embargo, para poder correlacionar las diferencias anteriormente mencionadas nos fue de gran ayuda la técnica de espectroscopia de UV-Vis solo para poder relacionar y comprender mejor las propiedades de los materiales sintetizados.

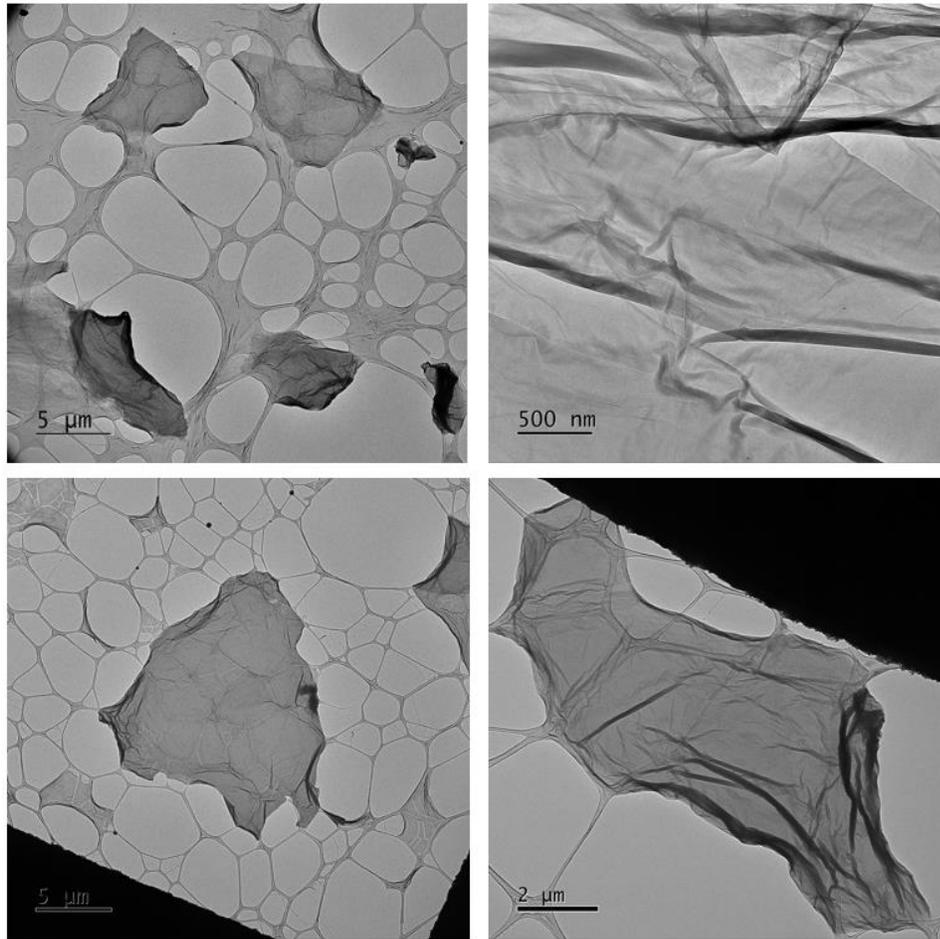
Si comparamos los espectros del grafeno exfoliado y el óxido de grafeno, se puede observar además del desplazamiento de las bandas, como un desplazamiento hacia menores valores de número de onda para las bandas D y G que se asocian con las vibraciones carbono-carbono. La banda G pasó de  $1578.75 \text{ cm}^{-1}$  (FLG) a  $1600.32 \text{ cm}^{-1}$  para su forma oxidada (OG4), aunque para las otras síntesis también

existe un desplazamiento, esto puede asociarse al debilitamiento de los enlaces para los carbonos  $sp^2$  en la estructura laminar.

### 3.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

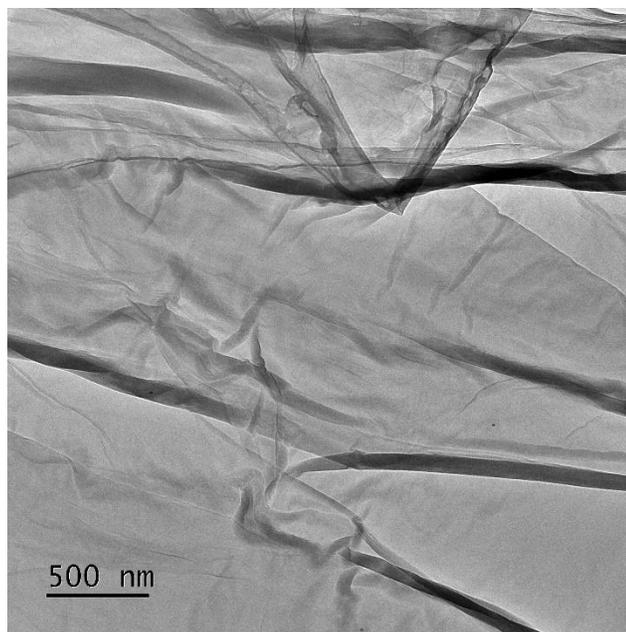
Las muestras fueron diluidas en agua desionizada y sonicada en un baño ultrasónico con el fin de tener una muestra homogénea y con buena dispersión. Se eligió la síntesis OG3, ya que presentaba un mayor grado de oxidación en comparación con las primeras dos síntesis, además de una mejor dispersión, cosa que también se presentaba en la muestra OG4, por estas características se decidió trabajar con ella para las posteriores funcionalizaciones. Las imágenes de la muestra (Figura 23) permiten observar la presencia de monocapas en las regiones con más transparencia, aunque también se encontraron unas más opacas que probablemente sean bicapas o tricapas.

Esto es algo importante a destacar ya que mediante este método de síntesis se lograron obtener monocapas de OG, sin embargo, son muy pequeñas en comparación con las que tienen menos transparencia. También se observó que los tamaños de las láminas poseen bastante área superficial lo cual favorece al momento de funcionalizar con las NPs de Au ya que existe más espacio donde se puedan dar las nucleaciones de los átomos de oro, aumentando la conductividad del material debido a estas partículas metálicas.



*Figura 25 Imágenes de TEM para el óxido de grafeno.*

En las imágenes de TEM también puede apreciarse como la estructura de las láminas no es completamente plana, si no que existen dobleces o imperfecciones en la superficie y en las orillas, provocando irregularidades en la superficie. Este tipo de imperfecciones están relacionadas con la presencia de carbonos con hibridación  $sp^3$  que constituyen grupos hidroxilo (C-OH) o epoxi (C-O-C) en las capas de óxido de grafeno.<sup>44</sup>



*Figura 26 Imagen de TEM para OG3, se pueden apreciar los dobleces de las láminas de OG.*

En la Figura 26 se puede apreciar los dobleces que tiene el material y esto podría ser un problema al querer añadir las nanopartículas de Au ya que la superficie no es plana a pesar de tener una gran área superficial. Aunque esto puede verse de dos maneras, ya que como se mencionó anteriormente este tipo de imperfecciones se atribuyen a los grupos funcionales oxidados originados durante la síntesis; estos grupos funcionales pueden favorecer la nucleación de los iones de Au durante la fotorreducción, pero a su vez son los que provocan dobleces en el material.

Por lo que se realizó la fotorreducción del  $\text{HAuCl}_4$  para poder determinar cómo se daba la deposición, obteniendo lo que se observa en la Figura 27.

#### 4. Funcionalización de OG con NPs de Au

Se realizó la fotodeposición de nanopartículas de oro sobre la síntesis OG3, ya que como se mencionó anteriormente cuenta con las propiedades favorables para hacer este experimento. Se tomaron muestras de la solución de  $\text{HAuCl}_4$  la cual tiene un color característico amarillo, el OG dispersado en agua con una coloración café-dorada y por último una muestra del OG con las nanopartículas la cual se torna de un color rojo, característico de estas nanopartículas.

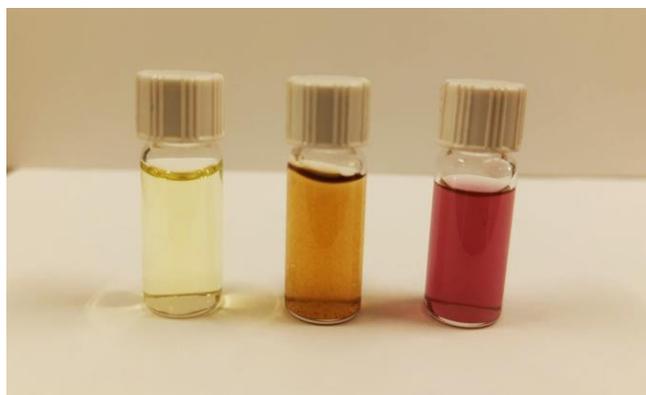
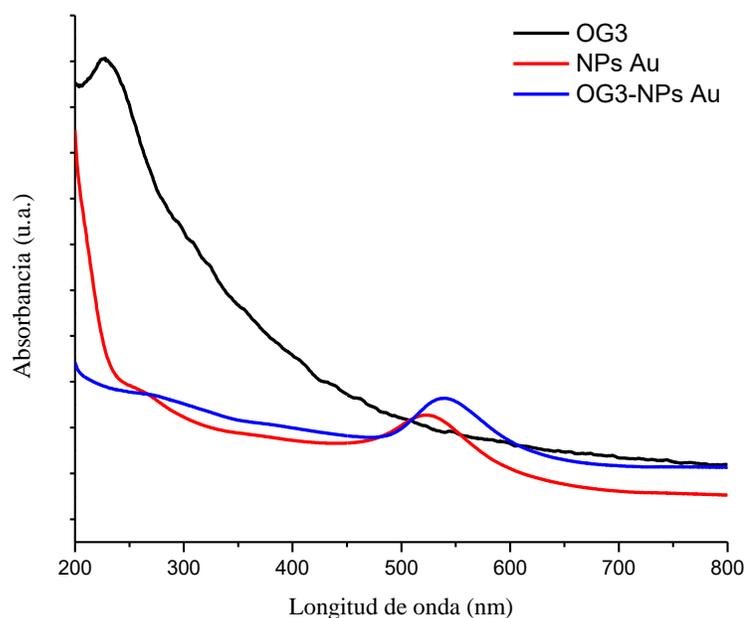


Figura 27 Materiales en solución. El primero corresponde al  $\text{HAuCl}_4$ , el segundo al OG dispersado en agua y por último el OG con las nanopartículas de

Se realizó un análisis también por espectroscopia de UV-Vis para poder determinar la presencia de las nanopartículas metálicas en el material. La dispersión obtenida de las NPs de Au presentando una banda en 523 nm, en la Gráfica 7, que corresponde a la resonancia de plasmón superficial de las nanopartículas de oro, confirmando así su formación.<sup>47</sup>



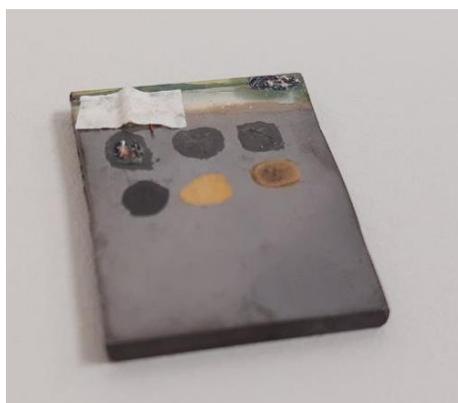
Gráfica 7 Espectros de UV-Vis para el óxido de grafeno dispersado en agua desionizada, nanopartículas de Au y el OG funcionalizado con las nanopartículas de Au.

También se puede observar el comportamiento que tiene el óxido de grafeno (OG3) en comparación cuando ya está la presencia las nanopartículas de Au. El pequeño hombro alrededor de 550 nm atribuido al plasmón de Au es necesario que durante la síntesis de estas nanopartículas se analice la presencia de esta señal, ya que en ocasiones se perdía al cambiar de solvente y en consecuencia el material ya no servía, al menos no para los fines que se requieren.

## 5. Pruebas de conducción vs corriente

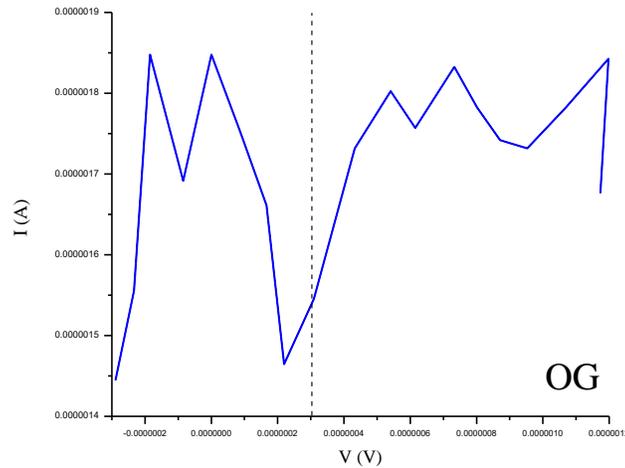
Para poder ver si el material tenía carácter conductor, se realizaron pruebas de conductividad contra corriente. Este análisis se realizó utilizando un electrodo de TOC, que contenía calcogenuros de metales y sulfuros de Pb, este electrodo no se realizó durante este proyecto, sin embargo, fue facilitado en el laboratorio donde se realizaron las muestras.

El depósito de las muestras consistía en añadir en pequeñas gotas parte de la solución que se quería analizar, dejar secar y repetir nuevamente. Esto se realizó con un total de 1.5 ml de solución con gotas de un volumen de 200  $\mu$ l. Esto se realizó con el material antes de depositarlo en el EPS, para poder determinar el comportamiento de este por sí solo.



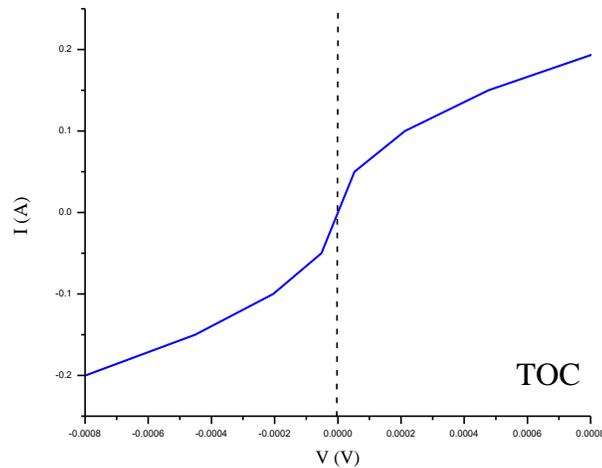
*Figura 28 Electrodo de TOC donde se depositaron las muestras de OG, NPs de Au y OG-NPs Au.*

Las muestras se realizaron en un punto sobre el electrodo, en el cual nos mencionaron que teníamos que recubrir bien para que la medición fuese óptima. Cuando el material presentaba un comportamiento aislante se podía observar un gráfico como el siguiente:



Gráfica 8 Gráfica de Corriente (I) contra Voltaje (V) para el caso del Óxido de grafeno.

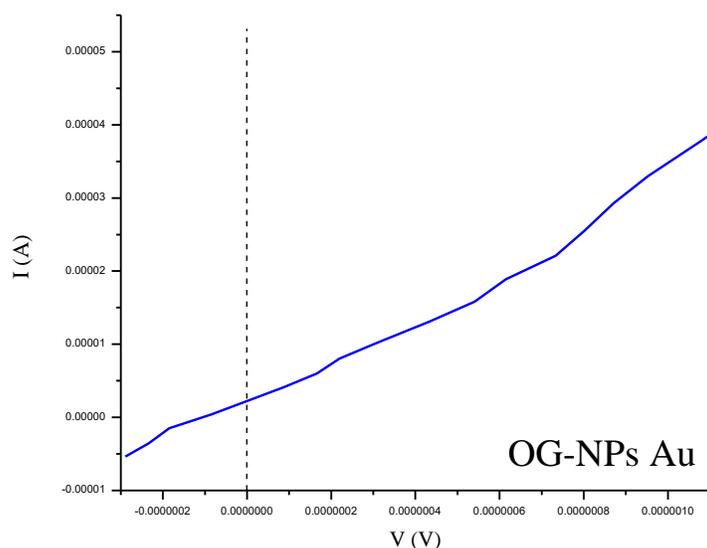
Como se aprecia en la Gráfica 8 hay un comportamiento discontinuo para el Óxido de grafeno, esto se debe a que el OG no presenta propiedades de conducción por lo cual se considera un material aislante. Ahora, en la Gráfica 9 podemos ver la referencia con el gráfico para el electrodo que se utilizó como base para depositar nuestro material.



Gráfica 9 Gráfica de Corriente (I) contra Voltaje (V) para el electrodo utilizado.

Aquí se puede apreciar el comportamiento más definido que se tiene en el gráfico, ya que este es un material ya caracterizado y se conoce que es conductor, por lo

cual las siguientes mediciones debían tener un comportamiento similar al de una curva o una recta con tendencia similar a la de gráfica 9, indicando el paso de corriente a través del material.



Gráfica 10 Gráfica de Corriente (I) contra Voltaje (V) para la muestra de OG con las NPs de Au.

En la Gráfica 10, se observa un comportamiento un tanto similar al caso del electrodo TOC, ya que el gráfico es más definido. Por lo cual encontramos que efectivamente tenía comportamiento de material conductor, una vez teniendo este dato, se prosiguió a realizar la mezcla del EPS con el OG-NPs Au.

Como se mencionó anteriormente en la metodología, se realizó un cambio de solvente para poder realizar la mezcla del EPS en fase líquida con el material. Esto se realizó con centrifugación a 6000 rpm durante 20 min en casa cambio. Se comenzó con 500  $\mu$ l de la muestra, se procedió a centrifugar, se retiraba el sobrenadante, se añadían otros 400  $\mu$ l de la muestra y se volvían a centrifugar.



*Figura 29 A la izquierda, las muestras de OG-NPs Au después de centrifugación. A la derecha, el mismo material, pero con adición de las solución y sonicada.*

Este proceso se repitió hasta tener un volumen de 1.5 ml de la muestra original. Una vez pasado este tiempo se comenzaron enjuagues con acetona, ya que es miscible con la disolución del EPS.

Teniendo el material mezclado, se observaron varias cosas. Como la miscibilidad parcial entre los materiales, ya que al añadir el OG con las NPs de Au se creaban dos fases al inicio, sin embargo, al añadir agitación a la muestra se conseguía tener una fase homogénea.



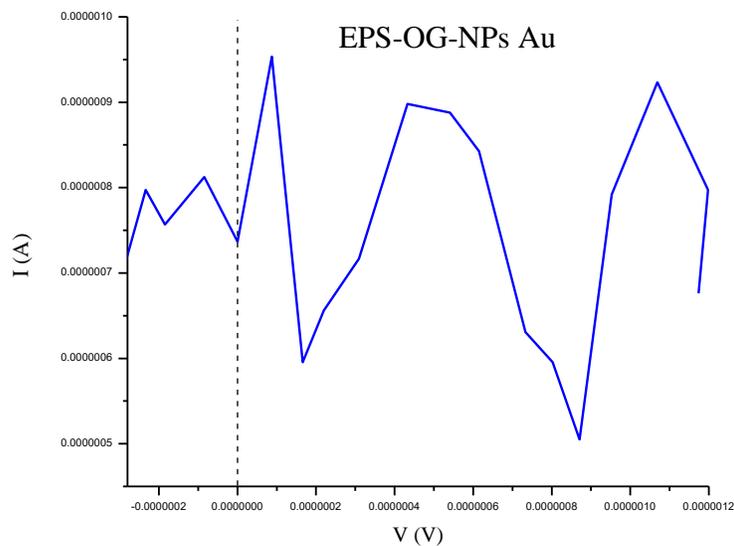
*Figura 30 Disolución que contiene el EPS en mezcla con el OG-NPs de Au. Presentando una coloración morada.*

Después de obtener la mezcla homogénea se depositó sobre portaobjetos para tener una especie de láminas del material, que posteriormente con un poco de pintura se llevaría a analizar para determinar su carácter eléctrico.



Figura 31 A la izquierda, material depositado en un portaobjetos, se retiró una vez seco el material. A la derecha, el material con dos marcas de pintura de plata para poder realizar la medición con el equipo.

Se aprecia en la Figura 31 que la coloración morado-rosado aún se conserva estando con el EPS. Pero un desperfecto que se observó como en el caso de los recubrimientos, es la formación de burbujas en la superficie del material. Esto se atribuye al polímero ya que dentro de su estructura polimérica existen muchas molecular de aire las cuales al encontrarse en disolución tienden a escapar conforme al secado, ya que las cadenas de poliestireno tienen a tomar otra formación. El gráfico obtenido con el equipo de corriente vs voltaje arrojó el siguiente comportamiento:



Gráfica 11 Muestra de EPS con el OG-NPs de Au, gráfica de conducción (I) contra voltaje (V).

Como se aprecia en la Gráfica 11, el material presentaba carácter aislante y no conductor como se esperaba. Esto puede deberse al carácter aislante del poliestireno. Se realizaron más pruebas, disminuyendo la cantidad de EPS,

aumentando la concentración del OG con las NPs de Au, pero los resultados siguieron presentando el mismo comportamiento. Por lo cual al momento se descarta el material como posible material con propiedades eléctricas, sin embargo, como un material aislante sí se podría pensar en algunos otros campos de aplicación.

## CONCLUSIONES

1. Se obtuvo un grafeno de pocas capas (FLG) de manera eficiente mediante la exfoliación con punta ultrasónica.
2. La exfoliación con el baño ultrasónico ya no se tomó en cuenta ya que el material llegó a presentar cúmulos de carbono, estando presente aun el grafito sin exfoliar. No se descarta que no sirva este método, simplemente se obtiene mejor material con la punta ultrasónica.
3. La adición del poliestireno reciclado al FLG dio como resultado un material que tiene propiedades prometedoras como barrera protectora de estructuras compuestas por roca, como la caliza y el mármol. Ya que después de la exposición acida no se vio afectada la superficie de las muestras, aunque sería conveniente realizar algunos otros análisis para mejorar el recubrimiento.
4. Las propiedades físicas del EPS se vieron mejoradas con la adición del FLG, ya que con pruebas simples se vio que ya no era un material frágil, incluso tenía algo de elasticidad. Por lo que también como perspectivas sería hacer análisis con un elastómero y algunos otros equipos que se utilizan para la caracterización de polímeros.
5. Las funcionalizaciones químicas efectivamente modificaron las propiedades del FLG, obteniendo un material con mayor hidrofobicidad. Sin embargo, de acuerdo con las pruebas realizadas tanto el FLG funcionalizado como sin funcionalizar son favorables para el tipo de recubrimiento que se quiso realizar. Pero no se descarta las posibilidades de un recubrimiento que pueda proteger otro tipo de estructuras como metales, madera, etc. Pero ya se necesitaría seguir trabajando con ello e ir mejorando condiciones, concentraciones, funcionalizaciones, etc.
6. Se logró tener un método de síntesis de óxido de grafeno el cual es repetible dependiendo de las características que se desean tener de este material. Modificando algunos pasos de la síntesis con el método de Hummers modificado por Marcado, ya que se tuvo que adecuar mucho a las

cantidades empleadas de reactivos, así como el material con el que se contaba en el laboratorio. Obteniendo un material con muy buena dispersión en solventes como el agua, acetona, alcoholes, entre otros.

7. En el caso de este proyecto se buscaba un grafeno con alto grado de oxidación y alta área superficial, para que tener un material optimo al momento de decorar con nanopartículas de Au para obtener un material con mejores propiedades de conducción.
8. Las láminas obtenidas de óxido de grafeno eran con dimensiones en la escala de micras, dando como resultado laminas grandes de OG, además de un material limpio ya que durante los análisis por TEM no se observaron contaminaciones considerables o cúmulos de carbono.
9. Parte de tener un oxido de grafeno con alta oxidación dio como origen laminas con imperfecciones o dobleces los cuales también pueden ser un problema al querer funcionalizarlo, ya que por la gran cantidad de grupos funcionales oxidados las láminas tienen a tener este comportamiento.
10. La funcionalización del OG con las nanopartículas de oro se realizó por fotorreducción del  $\text{HAuCl}_4$ , las cuales se observaron en las imágenes de TEM que tenían un crecimiento uniforme en toda la superficie laminar del OG.
11. También gracias a los análisis de conducción contra voltaje se pudo determinar que el material posee propiedades eléctricas, en este caso de conducción lo que nos permite concluir que se puede utilizar para síntesis de materiales conductores como tintas.
12. Sin embargo, al hacer adición del EPS en dilución se observaron algunos desperfectos en cuanto a miscibilidad de las sustancias lo cual nos orilla a probar con algún otro tipo de polímeros para la elaboración de la tinta conductora.
13. De manera general, se logró los dos objetivos iniciales de este proyecto: sintetizar un material que pudiera ser utilizado como barrera química para protección de estructuras pétreas y la síntesis de un material con propiedades eléctricas, aunque se falló al momento de tener una matriz para

ese nanomaterial. Pero queda como una buena referencia para posteriores investigaciones en este campo de los nanomateriales.

## PERSPECTIVAS

A lo largo de este proyecto salieron muchas más ideas de lo que se podría lograr de acuerdo con los resultados que se iban obteniendo. Sin embargo, el tiempo y condiciones mundiales dificultaron un poco todos los planteamientos, pero a continuación se enlistan perspectivas que me gustaría realizar a futuro siempre y cuando exista la posibilidad de realizarlos:

1. Añadir estabilizadores a los recubrimientos. Un punto para trabajar sería la duración que puede tener el material en almacén, debido a que, durante los experimentos, así como se realizaba la muestra, se utilizaba. Por lo cual sería bueno intentar añadir algún estabilizante para que pudiese estar en contacto con el aire un poco más de tiempo antes de que comenzara a secarse.
2. Exfoliaciones con algunos otros solventes más aptos para la combinación con el EPS. El trabajar con DMF es favorable para realizar las exfoliaciones, pero sería recomendable tratar de utilizar otros solventes más amigables con el polímero, como lo puede ser agua, acetona, alcoholes, etc. Aunque el grafito no se pueda dispersar bien en algunos de estos solventes se podría utilizar algún tensoactivo que ayude con este problema.
3. Repetir exposiciones a medio ácido, pero con muestras de roca más finas. Se trabajo con trazas de cantera y mármol, lo cual dificultaba un poco las mediciones con el estereomicroscopio, pero se lograban. Sería conveniente repetir estos experimentos, pero con cubos de la muestra, teniendo una superficie más fina para poder trabajar.
4. De lo mencionado en el punto 3, también realizar pruebas de reología sería algo bueno para este proyecto. Para poder enriquecer las cuestiones referentes a la adhesión del material sobre las superficies de las rocas, ya

que a simple vista o con el estereomicroscopio se puede apreciar una buena adhesión, pero quizá haya cosas a considerar para el mejoramiento del material.

5. Emplear otros polímeros para las cuestiones de las tintas conductoras. El material resultó ser conductor, pero no se logró tener buenas muestras para realizar las tintas. La consistencia era buena, pero se fragmentaba, cosa que no ocurría con los recubrimientos y el FLG. Así, el empleo de otros polímeros podría mejorar las propiedades físicas del material.
6. Tintas conductoras con FLG, esto sería conveniente ya que de acuerdo a la literatura<sup>5</sup> el FLG tiene mejores propiedades eléctricas que el óxido de grafeno. Sin embargo, las concentraciones obtenidas del FLG son muy bajas, por lo que se tendrían que realizar ensayos para poder encontrar una concentración óptima para poder depositarla en el polímero.
7. Miscibilidad de las nanopartículas de Au con el polímero. Esto fue un problema al querer realizar las mezclas, ya que tras varias pruebas era difícil encontrar un punto donde la solución que contenía las NPs de Au pudiera mezclarse homogéneamente con el polímero en estado líquido.
8. De acuerdo a las propiedades obtenidas de los materiales con óxido de grafeno se espera en posteriores investigaciones hacer pruebas de propiedades ópticas para posibles nuevas aplicaciones del material.

## REFERENCIAS

1. Geim, A. & Novoselov, K. The Nobel Prize in Physics 2010. 1.
2. Ramírez, R. R. & Castillo, H. I. O. Efectos al ambiente de la lluvia ácida Environmental effects of acid rain. **1**, 5 (2008).
3. Bravo, H., Soto, R., Sosa, R., Sánchez, P. & Alarcón, A. L. Degradación del material pétreo de la zona arqueológica de El Tajín, Veracruz, México, por efecto de la lluvia ácida. **3**.
4. Baeg, K.-J., Caironi, M. & Noh, Y.-Y. Toward Printed Integrated Circuits based on Unipolar or Ambipolar Polymer Semiconductors. *Adv. Mater.* **25**, 4210–4244 (2013).
5. Torrisi, F. & Coleman, J. N. Electrifying inks with 2D materials. *Nat. Nanotechnol.* **9**, 738–739 (2014).
6. Nicolosi, V., Chhowalla, M., Kanatzidis, M. G., Strano, M. S. & Coleman, J. N. Liquid Exfoliation of Layered Materials. *Science* **340**, 1226419 (2013).
7. Schnurr, R. E. J. *et al.* Reducing marine pollution from single-use plastics (SUPs): A review. *Mar. Pollut. Bull.* **137**, 157–171 (2018).
8. Shin, C. & Chase, G. G. Nanofibers from recycle waste expanded polystyrene using natural solvent. *Polym. Bull.* **55**, 209–215 (2005).
9. *Nanomaterials handbook*. (CRC/Taylor & Francis, 2006).
10. Toumey, C. Reading Feynman Into Nanotechnology: A Text for a New Science. 36 (2008).
11. Hou, P.-X., Liu, C. & Cheng, H.-M. Purification of carbon nanotubes. *Carbon* **46**, 2003–2025 (2008).
12. Mata-Cruz, I. *et al.* Mimicking rose petal wettability by chemical modification of graphene films. *Carbon* **121**, 472–478 (2017).

13. Allen, M. J., Tung, V. C. & Kaner, R. B. Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. *Chem. Rev.* **110**, 132–145 (2010).
14. Dresselhaus, M. S. & Dresselhaus, G. Intercalation compounds of graphite. *Adv. Phys.* **51**, 1–186 (2002).
15. Novoselov, K. S. *et al.* Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature* **438**, 197–200 (2005).
16. Wallace, P. R. The Band Theory of Graphite. *Phys. Rev.* **71**, 622–634 (1947).
17. Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W. & Ruoff, R. S. The chemistry of graphene oxide. *Chem Soc Rev* **39**, 228–240 (2010).
18. Vallés, C. *et al.* Solutions of Negatively Charged Graphene Sheets and Ribbons. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 15802–15804 (2008).
19. Hummers, W. S. & Offeman, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1339–1339 (1958).
20. Potts, J. R., Dreyer, D. R., Bielawski, C. W. & Ruoff, R. S. Graphene-based polymer nanocomposites. *Polymer* **52**, 5–25 (2011).
21. Shen, X., Lin, X., Yousefi, N., Jia, J. & Kim, J.-K. Wrinkling in graphene sheets and graphene oxide papers. *Carbon* **66**, 84–92 (2014).
22. Wong, C. H. A. *et al.* Synthetic routes contaminate graphene materials with a whole spectrum of unanticipated metallic elements. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **111**, 13774–13779 (2014).
23. Ngai, K. S. Electrode Materials for Electrochemical Double-Layer Capacitors. in *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences* B9780128197233000000 (Elsevier, 2021). doi:10.1016/B978-0-12-819723-3.00108-6.
24. Nakajima, T., Mabuchi, A. & Hagiwara, R. A new structure model of graphite oxide. *Carbon* **26**, 357–361 (1988).

25. Szabó, T. *et al.* Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides. *Chem. Mater.* **18**, 2740–2749 (2006).
26. Park, S. & Ruoff, R. S. Chemical methods for the production of graphenes. *Nat. Nanotechnol.* **4**, 217–224 (2009).
27. Eda, G. & Chhowalla, M. Chemically Derived Graphene Oxide: Towards Large-Area Thin-Film Electronics and Optoelectronics. *Adv. Mater.* **22**, 2392–2415 (2010).
28. López, M. POLIESTIRENO EXPANDIDO (EPS) Y SU PROBLEMÁTICA AMBIENTAL. 8.
29. Menéndez, M. R. P., García, M. M. & Duran, V. Congreso De Investigación CUAM ACMor XXV Título: Segundo Uso Al Unicel Autores: 5.
30. Granados Sánchez, D., López Ríos, G. F. & Hernández García, M. Á. LA LLUVIA ÁCIDA Y LOS ECOSISTEMAS FORESTALES. *Rev. CHAPINGO Ser. Cienc. For. AMBIENTE XVI*, 187–206 (2010).
31. Charola, A. E. Acid rain effects on stone monuments. *J. Chem. Educ.* **64**, 436 (1987).
32. Manual De Mineralogía De Dana 4ta Edición Pdf Gratis. 2.
33. Ley Federal Sobre Monumentos y Zonas Arqueológicas, Artísticas e Históricas. 20.
34. He, P. *et al.* Screen-Printing of a Highly Conductive Graphene Ink for Flexible Printed Electronics. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 32225–32234 (2019).
35. Cai, B. *et al.* Ultrasensitive Label-Free Detection of PNA–DNA Hybridization by Reduced Graphene Oxide Field-Effect Transistor Biosensor. *ACS Nano* **8**, 2632–2638 (2014).
36. Matyba, P. *et al.* Graphene and Mobile Ions: The Key to All-Plastic, Solution-Processed Light-Emitting Devices. *ACS Nano* **4**, 637–642 (2010).
37. Becerril, H. A. *et al.* Evaluation of Solution-Processed Reduced Graphene Oxide Films as Transparent Conductors. *ACS Nano* **2**, 463–470 (2008).

38. Cruz, D. A. *et al.* NANOPARTÍCULAS METÁLICAS Y PLASMONES DE SUPERFICIE: UNA RELACIÓN PROFUNDA. *Av. En Cienc. E Ing.* 12 (2012).
39. Hernández-Sánchez, D. *et al.* Stable graphene oxide–gold nanoparticle platforms for biosensing applications. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 1685–1692 (2018).
40. Sierra, C. F. E. Fundamentals of transmission electron microscopy, the technique with the best resolution in the world. 7.
41. Otero, J. & Cano, V. G. Espectroscopía Raman: Fundamento y aplicaciones. (2015) doi:10.13140/RG.2.1.5015.5362.
42. Ferrari, A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Commun.* **143**, 47–57 (2007).
43. INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA. 37.
44. Krishnamoorthy, K., Veerapandian, M., Yun, K. & Kim, S.-J. The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. *Carbon* **53**, 38–49 (2013).
45. de, M. UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID. 195.
46. Moretto, L. M., Orsega, E. F. & Mazzocchin, G. A. Spectroscopic methods for the analysis of celadonite and glauconite in Roman green wall paintings. *J. Cult. Herit.* **12**, 384–391 (2011).
47. Zhang, H., Hines, D. & Akins, D. L. Synthesis of a nanocomposite composed of reduced graphene oxide and gold nanoparticles. *Dalton Trans* **43**, 2670–2675 (2014).