



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO
FACULTAD DE CIENCIAS
CARRERA DE BIOFÍSICA

**“CÁLCULO DEL COEFICIENTE DE ABSORCIÓN (α) DE
NANOCAPAS DE GRAFENO DISPERSADO EN DISOLVENTES
ORGÁNICOS”**

TRABAJO DE TITULACIÓN:

Tipo: Trabajo Experimental

Presentado para optar el grado académico de:

BIOFÍSICA

AUTORA: LUZ ANGÉLICA CUZCO AGUALSACA

DIRECTORA: PhD GABRIELA VIVIANA TUBÓN USCA.

Riobamba - Ecuador

2020

©2020, Luz Angélica Cuzco Agualsaca

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento, siempre y cuando se reconozca el Derecho de Autor.

Yo, Luz Angélica Cuzco Agualsaca, declaro que este trabajo de titulación es de mi autoría y los resultados de los mismos que son auténticos. Los textos en el documento que proviene de otras fuentes están debidamente citados y referenciados.

Como autora, asumo la responsabilidad legal y académica de los contenidos de este trabajo de titulación. El patrimonio intelectual pertenece a la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo.

Riobamba, 06 de marzo del 2020



Luz Angélica Cuzco Agualsaca

C.I: 060452876-0

ESCULA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO
FACULTAD DE CIENCIAS
CARRERA DE BIOFÍSICA

El Tribunal de trabajo de titulación certifica que: El trabajo de titulación: Tipo: Trabajo Experimental, Proyecto de Investigación, “**CÁLCULO DEL COEFICIENTE DE ABSORCIÓN (α) DE NANOCAPAS DE GRAFENO DISPERSADO EN DISOLVENTES ORGÁNICOS**”, realizado por la señorita: **LUZ ANGELICA CUZCO AGUALSACA**, ha sido minuciosamente revisado por los Miembros del Tribunal del Trabajo de Titulación, el mismo que cumple con los requisitos científicos, técnicos, legales, en tal virtud el Tribunal Autorizada su presentación.

	FIRMA	FECHA
Mat. Luis Marcelo Cortéz Bonilla PRESIDENTE DEL TRIBUNAL		2020/03/06
PhD. Gabriela Viviana Tubón Usca DIRECTOR DEL TRABAJO DE TITULACIÓN		2020/03/06
Biof. María Fernanda Heredia Moyano MIEMBRO DEL TRIBUNAL		2020/03/06

DEDICATORIA

El presente trabajo de Titulación va dedicado a mis padres Pascual y María Trinidad, quienes me han enseñado a luchar, impartido sus sabidurías, los valores una parte fundamental, sobre todo guiarme por el camino correcto por creer en mí, por darme la vida y uno de mis mejores regalos y herencia a la que siempre estaré agradecida toda mi vida es la educación, de igual forma agradezco a mis hermanos René, Sebastián, Janeth, Héctor, Jacobo, Melida y Roxana por su gran apoyo incondicional estar en buenos y malos momentos, la razón por la que me levanto cada día. Gracias a todos ustedes por existir en mi vida es por eso que dedico con todo mi corazón por ser los protagonistas principales dentro de mí, misma razón que he llegado a culminar esta etapa.

Angélica

AGRADECIMIENTO

A Dios, a mis padres por darme la vida y me han permitido compartir momentos inolvidables de la vida, guiarme con su amor, confianza y bendición, por todo el sacrificio que han realizado para formarme como una mujer luchadora, a mis hermanas/os, gracias a su apoyo y ejemplo de motivación a ser perseverante a desafiar cada obstáculo que me ha presentado a lo largo de la vida universitaria y personal.

A la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, docentes de la Escuela de Física y Matemáticas quienes impartieron sus conocimientos y sus experiencias las cuales fueron una de las partes fundamentales en la formación académica y en futuro a desenvolverme como un verdadero profesional ante la sociedad.

A la PhD. Gabriela Viviana Tubón Usca tutora de este trabajo de Tesis quien ha brindado su gran apoyo y paciencia incondicional, a la realización de este trabajo de titulación a través de su experiencia personal y profesional adquirida. A la aportación de nuevas ideas de interés mundial e innovación de la producción de grafeno a escala industrial con la vinculación de otros profesionales y universidades del país encaminados en esta área de investigación, y compartir sus ideas a las/os estudiantes que se han interesado en esta investigación dentro de la facultad.

Al PhD. Cristian Vacacela Gómez, de igual manera quien ha brindado su apoyo a este trabajo y mentor para la elaboración de la investigación, con su experiencia adquirida a guiado para poder desarrollar de la mejor forma la investigación y aportar nuevas investigaciones a la ESPOCH y al país. Quien, es a la vez Autor principal en implementar esta temática dentro de la facultad y posterior vinculación con las demás universidades.

Angélica

TABLA DE CONTENIDO

ÍNDICE DE TABLAS.....	ix
ÍNDICE DE FIGURAS.....	x
ÍNDICE DE GRÁFICOS.....	xi
RESUMEN.....	xiii
ABSTRACT	xiv
INTRODUCCIÓN	1

CAPÍTULO I

1. MARCO TEÓRICO	7
1.1. Exfoliación en fase líquida de grafito.....	7
1.2. Coeficiente de absorción.....	7
1.3. Espectroscopia UV-visible.....	7
1.4. Microscopia de barrido electrónico	8
1.4.1 <i>Formación de imágenes</i>	9
1.5. Grafeno	9
1.6. Grafito.....	9
1.7. Disolvente	10
1.8. Sonicación.....	10
1.9. Dimetilformamida	10
1.10. Etanol.....	10
1.11. Centrifugación	10
1.12. Concentración	11
1.13. Tensión superficial.....	11
1.14. Fuerza de Van der Waals.....	11
1.15. Morfología	11
1.16. Estudios preliminares del cálculo del coeficiente de absorción (α) en dispersiones de grafeno.	12

CAPÍTULO II

2. MARCO METODOLÓGICO	13
2.1. Sonicación.....	13
2.1.1 <i>Disolventes</i>	13
2.1.2 <i>Materiales</i>	14

2.1.3	<i>Equipos</i>	14
2.2.	Centrifugación	14
2.3.	Caracterización de la muestra	15
2.4.	Planteamiento de la hipótesis	16
2.4.1	<i>Hipótesis General</i>	16
2.4.2	<i>Hipótesis Específica</i>	16
2.5.	Diseño de la Investigación	16
2.5.1	<i>Tipo de investigación: Experimental</i>	16
2.5.2	<i>Diseño experimental</i>	17
2.5.3	<i>Identificación de Variables</i>	18
2.6.	Unidad de análisis	18
2.7.	Población de estudio	18
2.8.	Tamaño de la muestra	19
2.9.	Método de muestreo	19
2.10.	Preparación de muestras	19
2.10.1	<i>Preparación de frascos utilizados para sonicar las muestras</i>	19
2.10.2	<i>Sonicación del grafito en disolventes</i>	20
2.10.3	<i>Centrifugación de las muestras de grafito en suspensiones de etanol y DMF.</i>	23
2.11.	Técnicas de recolección de datos	23
2.11.1	<i>Determinación de la absorbancia mediante espectroscopia UV-Visible.</i>	23
2.11.2	<i>Cálculo de la concentración.</i>	24
2.11.3	<i>Determinación de la concentración de grafito en las suspensiones.</i>	25
2.11.4	<i>Caracterización de la muestra en Microscopia de Barrido Electrónica</i>	25

CAPÍTULO III

3.	MARCO DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	27
3.1.	Dispersión de grafito	27
3.2.	Análisis UV-Visible	27
3.3.	Concentración	29
3.3.1	<i>Variación de las concentraciones en la fase experimental</i>	30
3.4.	Cálculo del coeficiente de absorción (α)	38
3.4.1	<i>Corroboración de valores de coeficiente de absorción.</i>	39
3.5.	Microscopia de Barrido Electrónica (SEM)	40
3.6.	Análisis Raman de polvo de grafito y suspensiones exfoliados	42

BIBLIOGRAFÍA

ANEXOS

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-2: Materiales y disolventes utilizados previas a la sonicación.....	13
Tabla 2-2: Materiales utilizados durante el proceso de preparación de las muestras.....	14
Tabla 3-2: Equipos utilizados previo al proceso de la sonicación.	14
Tabla 4-2: Material y equipo utilizados previa la centrifugación.	15
Tabla 5-2: Materiales utilizados previo al análisis de la absorbancia, caracterización en SEM.15	
Tabla 6-2: Factores a utilizar en diferentes muestras.....	17
Tabla 7-2: Niveles y factores de cada experimento	17
Tabla 8-2: Combinaciones de tratamiento del diseño experimental 1 ^k factorial.....	18
Tabla 9-2: Identificación de variables dependientes y variables independientes.....	18
Tabla 1-3: Parámetros de solubilidad utilizados en los siguientes disolventes.....	27
Tabla 2-3: Valores de error absoluto y relativo en relación a la concentración SET 1.....	30
Tabla 3-3: Valores de error absoluto y relativo en relación a la concentración para el SET 2. .	31
Tabla 4-3: Valores de error absoluto y relativo en relación a la concentración para SET 3.	32
Tabla 5-3: Valores de error absoluto y relativo relación a concentración SET 1 para el DMF. 33	
Tabla 6-3: Cálculo del error absoluto y relativo en relación a la concentración SET 2.....	34
Tabla 7-3: Cálculo del error absoluto y relativo en relación a la concentración SET 3.....	35
Tabla 8-3: Cálculo de errores a través de la normalización de datos en etanol.	36
Tabla 9-3: Cálculo de errores a través de la normalización para DMF.....	37
Tabla 10-3: Coeficientes de absorción calculados para muestras dispersas en etanol y DMF. .	39

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1: Espectros de grafeno obtenidos a partir de la medición por espectroscopia UV después de diferentes tiempos de sonicación.....	8
Figura 1-2: Nano-hojas de grafeno.	9
Figura 1-2: Niveles de concentración en relación a la exposición al baño ultrasónico	21
Figura 2-2: Niveles de concentración influenciados por la exposición al ultrasonido.	22
Figura 3-2: : Niveles de concentración influenciados por la exposición al ultrasonido.	22

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfica 1-3: Espectros UV-visibles de dispersiones de grafeno en Etanol, absorbancia óptica (λ_{exp} = 275 nm).	28
Gráfica 2-3: Espectros UV-visibles de dispersiones de grafeno en DMF, absorbancia óptica (λ_{exp} = 285 nm).	29
Gráfica 3-3: Incidencia de error absoluto en función a la variación de las concentraciones. (A) Error calculado en $\mu\text{g/ml}$. (A') Error calculado en mg/ml	31
Gráfica 4-3: B) Incidencia de error absoluto en función a la variación de las concentraciones SET 2.	32
Gráfica 5-3: Incidencia de error absoluto en función a la variación de las concentraciones SET 3.	33
Gráfica 6-3: Incidencia de error absoluto y relativo en función a la concentraciones. (D) Error calculado en unidades de $\mu\text{g/ml}$. (D') Error calculado en unidades de mg/ml	34
Gráfica 7-3: Incidencia de error absoluto y relativo en función a la variación de las concentraciones para Set 2.	35
Gráfica 8-3: Incidencia de error absoluto y relativo en función a la variación de las concentraciones para Set 3.	36
Gráfica 9-3: Incidencia de error absoluto y relativo en la tabla de datos normalizados para el caso etanol.	37
Gráfica 10-3: Incidencia de error absoluto y relativo en la tabla de datos normalizados para el caso DMF.	38
Gráfica 11-3: Absorbancia medida a 660 nm en Espectro UV-visible para suspensiones de etanol y DMF.	40
Gráfica 12-3: Micrografía SEM grafito en polvo al 99% p.a.	41
Gráfica 13-3: Micrografía SEM del sobrenadante de la suspensión en DMF.	41
Gráfica 14-3: Espectro Raman representativo (normalizados a la banda D) de grafito en polvo.	42
Gráfica 15-3: Espectro Raman de la dispersión obtenida en etanol. La intensidad normalizada para el pico G.	43
Gráfica 16-3: Ajuste del pico 2D con dos funciones lorentzianas, la intensidad normalizada para el pico G.	43
Gráfica 17-3: Espectro Raman de la dispersión obtenida en DMF. La intensidad normalizada para el pico G.	43
Gráfica 18-3: Ajuste del pico 2D con dos funciones lorentzianas, respectivamente con valores normalizados.	43

ÍNDICE DE ANEXOS

- ANEXO A.** PREPARACIÓN DE LOS FRASCOS PREVIAS A LA PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.
- ANEXO B.** PROCESO DE SONICACIÓN DEL GRAFITO CON LA PRESENCIA DE ETANOL RESPECTIVAMENTE.
- ANEXO C.** PROCESO DE CENTRIFUGACIÓN DE LA DISPERSIÓN DE GRAFENO-ETANOL.
- ANEXO D.** MEDICIÓN LAS ABSORBANCIAS DE LAS SUSPENSIONES DE GRAFENO EN ETANOL Y DMF UTILIZANDO EL ESPECTROFOTÓMETRO UV-VISIBLE.
- ANEXO E.** MEDICIÓN DE LA ABSORBANCIA A CONOCER EL PICO CARACTERÍSTICO DEL GRAFENO A TRAVÉS EL ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPIA UV.
- ANEXO F.** PROCESO DE SECADO DE LAS MUESTRAS A TEMPERATURA DE 70 °C POR 24 HORAS.
- ANEXO G.** PESAJE DE LOS VIDRIO RELOJ DESPUES DE QUE LAS MUESTRAS EN ETANOL Y DMF FUERON SECADOS PARA CONOCER LA CONCENTRACIÓN.
- ANEXO H.** RECOPIACIÓN DE DATOS PARA EL CÁLCULO DE CONCENTRACIÓN EN UNA MATRIZ.
- ANEXO I.** PREPARACIÓN E IMÁGENES TOMADAS DE LA CARACTERIZACIÓN DE DISPERSIÓN DE GRAFENO EN MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).
- ANEXO J.** PREPARACIÓN DE FILTRADO DE LAS MUESTRAS CENTRIFUGADAS.
- ANEXO K.** ESTABILIZACIÓN DE PESOS DE LOS FRASCOS ANTES Y DESPUÉS DE LA PREPARACIÓN DE MUESTRA.
- ANEXO L.** RECOPIACIÓN DE DATOS DURANTE EL PROCESO EXPERIMENTAL.
- ANEXO M.** PREPARACIÓN, DILUCIÓN DE DISPERSIÓN DE GRAFENO PARA CALCULAR LA CURVA DE CALIBRACIÓN.

RESUMEN

En este trabajo de titulación se calculó el coeficiente de absorción de nanocapas de grafeno dispersado en disolventes orgánicos usando exfoliación de Grafito (pureza del 99%) en Fase Líquida (LPE). La obtención de la suspensión se realizó con parámetros constantes: tiempo de sonicación, centrifugación y secado. La Concentración Inicial ($C_{G,i}$) a 1 mg/ml en relación soluto-disolvente 1:1. Las muestras sonicadas se centrifugaron a una velocidad angular constante de 1000 rpm durante 10 minutos, para obtener el sobrenadante que contiene nanocapas de grafeno. La caracterización se realizó mediante el análisis de Espectroscopia UV-visible y Microscopia de Barrido Electrónica (SEM) y espectroscopía Raman. Mediante la espectroscopía UV-visible se determinaron longitudes de onda característicos para las suspensiones de grafeno, así, para Etanol se obtuvo una longitud de onda de 275 nm y para DMF una longitud de onda de 285 nm que corresponden a las transiciones π - π^* características del doble enlace C=C de átomos que componen las capas de grafeno. Las concentraciones que se obtuvieron fueron 20 μ g/ml para etanol y 90 μ g/ml para DMF, resultados que se compararon con la literatura científica donde se estudió el comportamiento de la concentración en la suspensión de grafeno en sonicación, tiempos y velocidades de centrifugación. Partiendo de esto se consideró trabajar únicamente para tiempo de 5 horas, tiempo óptimo para obtener suspensiones de grafeno estables y una concentración considerable. La caracterización morfológica se realizó con la Microscopía de Barrido Electrónico (SEM), donde, se observaron láminas transparentes de dimensiones \sim 5 μ m. El coeficiente de absorción se calculó mediante espectroscopía UV-visible usando la ley de Lambert-Beer a partir del sobrenadante de las suspensiones de grafeno. Se concluye que los coeficientes de absorción calculados son diferentes a la literatura y se recomienda que para calcular se puede realizar a través de una curva de calibración mediante dilución de las muestras.

Palabras claves: <GRAFITO>, <GRAFENO>, <DISOLVENTES ORGÁNICOS>, <COEFICIENTE DE ABSORCIÓN>, <EXFOLIACIÓN DE GRAFITO EN FASE LIQUIDA (LPE)>, <ESPECTROSCOPIA>, <MICROSCOPIA>, <SONICACIÓN (PROCESO)>



ABSTRACT

In this titration work, the absorption coefficient of graphene nanocaps dispersed in organic solvents was calculated using graphite exfoliation (99% purity) in Liquid Phase (LPE). The suspension was obtained with constant parameters: sonication time, centrifugation and drying. The Initial Concentration (GC, i) at 1 mg / ml in solute-solvent ratio 1: 1. The sonicated samples were centrifuged at a constant angular speed of 1000 rpm for 10 minutes, to obtain the supernatant containing graphene nanolayers. The characterization was performed by the analysis of UV-visible Spectroscopy and Scanning Electron Microscopy (SEM) and Raman spectroscopy. Characteristic wavelengths for graphene suspensions were determined by UV-visible spectroscopy, thus, for Ethanol a wavelength of 275 nm was obtained and for DMF a wavelength of 285 nm corresponding to the transitions π - π * characteristics of the double bond C = C of atoms that make up the graphene layers. The concentrations that were obtained were 20 μ g / ml for ethanol and 90 μ g / ml for DMF, results that were compared with the scientific literature where the behavior of graphene suspension concentration in sonication, centrifugation times and speeds was studied. Based on this, it was considered to work only for 5 hours, optimal time to obtain stable graphene suspensions and a considerable concentration. The morphological characterization was carried out with the Electronic Scanning Microscopy (SEM), where transparent sheets of dimensions ~ 5 μ m were observed. The absorption coefficient was calculated by UV-visible spectroscopy using Lamber-Beer law from the supernatant of graphene suspensions. It is concluded that the calculated absorption coefficients are different from the literature and it is recommended that to calculate it can be done through a calibration curve by diluting the samples.

Key words: <GRAPHITE>, <GRAPHENEEN, < ORGANIC SOLVENTS>, < ABSORPTION COEFFICIENT>, <LIQUID PHASE GRAPHITE EXFOLIATION (LPE)>, <MICROSCOPY>, <SPECTROSCOPY>, <SONICATION (PROCESS)>



INTRODUCCIÓN

El grafeno, es un material monocapa bidimensional organizado en anillos bencénicos similar a un panal de abejas. Mediante interacciones de Van der Waals estas monocapas pueden formar una estructura cristalina tridimensional, es decir, el grafito (Li Qiang et al, 2015). El grafeno está compuesto de átomos de carbono, unidos por enlaces covalentes, presenta una hibridación de tipo sp^2 constituido de tres enlaces σ que se distribuyen de forma trigonal plana separados por ángulos de 120° . El electrón del orbital 2p, da lugar al enlace π perpendicular, el cual confiere las propiedades físicas y químicas únicas del grafeno. (Parvez Khaled et al, 2014) (Yi Min, 2014)

La existencia del grafeno fue predicha en 1920, sin embargo, fue aislado por primera vez del grafito en 2004; mediante exfoliación micromecánica “*scotch tape*” por los físicos Geim y Novoselov, proceso mediante el cual, las monocapas se desprenden de los cristales de grafito (Mustafa Lotya et al, 2009). Este hallazgo les permitió ser galardonados con el Premio Nobel de Física en 2010. Desde entonces, varios métodos han sido desarrollados para la obtención de grafeno en cantidades industriales para sus futuras aplicaciones.

En este contexto, dos diferentes enfoques han sido propuestos, llamados comúnmente: **Bottom-Up** and **Top-Down** (Nicolosi Valeria et al, 2013). Dentro del enfoque *Bottom-up*, el método ampliamente utilizado es el CVD (*chemical vapor deposition, siglas en inglés*), el cual consiste en la descomposición térmica de gases orgánicos (por ejemplo, metano, etano, etc.) y el subsecuente depósito de los átomos de carbono en superficies metálicas como cobre o níquel. (Curzio Mayora et al, 2015). Este método produce monocapas de grafeno de alta calidad, con una gran dimensión lateral (Avouris, 2012), sin embargo, el tamaño de la muestra depende de la superficie metálica, esto limita la producción del grafeno a escala industrial.

En el enfoque *Top-down*, la exfoliación de grafito en fase líquida (LPE) usando soluciones acuosas u orgánicas, permite obtener grafeno con una calidad razonable y en altas concentraciones. Así, este método es el más atractivo para la producción de grafeno debido a su escalabilidad (Warner, 2013) (Bae, 2010). Este método implica la producción de grafeno de pocas capas mediante la aplicación de técnicas de cizallamiento (sonicación en punta o ultrasonidos) al material de partida (grafito), en (solventes apropiados, tensioactivos o soluciones poliméricas). (Claudia Backes, 2016) A diferencia de otros métodos como la exfoliación mecánica, crecimiento epitaxial, deposición química de vapor y la síntesis orgánica, la exfoliación en fase líquida (LPE) a base de ultrasonidos es una forma más prometedora de producir grafeno debido a su bajo costo, es simple de ejecutar y escalable. (Yenny Hernandez, 2008)

Para obtener grafeno de pocas capas de alta calidad mediante (LPE) a través de sonicación, es importante el solvente que se emplee. El primer disolvente introducido para la preparación de grafeno fue el diclorobenceno en fase líquida asistida con sonicación (Buch J. Scott et al, 2005), desde entonces se han probado varios solventes para la exfoliación de grafeno. Generalmente los disolventes empleados frecuentemente son N-metilpirrolidona (NMP), N,N-dimetilformamida (DMF), 1-metil-2-pirrolidona, naftaleno, dimetilsulfóxido (DMSO), oligómero, líquidos iónicos, poli (líquido iónico), Etanol entre otros. (Qiang Wan et al, 2018)

Uno de los principales problemas al obtener suspensiones de grafeno en fase líquida es el cálculo de la concentración, puesto que, al ser un sólido suspendido y particulado, es por eso que la comunidad científica ha apostado por el cálculo de la concentración de la suspensión en base al coeficiente de absorción. En este trabajo de titulación, se busca aportar un método para calcular la concentración a través de la espectroscopía UV-visible. El coeficiente de absorción de dispersión de grafeno fue calculado por primera vez por Coleman y su equipo de trabajo estimando a un valor $\alpha = 2460 \text{ ml/mg.m}$. (Su Rui et al, 2014). La concentración del grafeno en fase líquida se calcula a través la ley de Lambert-Beer, $A = \alpha cl$, donde c es la concentración de grafeno y l la longitud del camino que debe atravesar la onda de luz, se calcula preparando una cantidad grande de dispersiones a ciertas concentraciones dadas. (Qiang Wan et al, 2018)

IDENTIFICACIÓN DEL PROBLEMA

Aunque la producción del grafeno parece ser un tema resuelto, la determinación de la concentración de grafeno en una solución es un problema a nivel industrial y de laboratorio, que incrementa considerando los diferentes medios acuosos u orgánicos usados en el proceso. En este sentido, la manera más adecuada (pero empírica) para determinar la concentración de grafeno dispersado en fase líquida, es mediante la ley de Beer-Lambert, expresada como:

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

donde, A es la absorbancia, α es el coeficiente de absorción en el medio, l es la longitud de onda atravesada por la luz en el medio, y c es la concentración del absorbente en el medio. Por lo general, α es tomado como un valor constante independiente del medio, lo cual puede dar como resultado a la sobreestimación o desestimación de la concentración de nanopartículas de grafeno dispersado. Por lo tanto, en el presente proyecto de titulación, se pretende calcular el coeficiente de absorción del grafeno considerando dos diferentes disolventes orgánicos: Etanol y DMF.

Dentro del “Plan de Investigación ESPOCH 2017-2021” contempla 8 líneas macro de investigación: i) gestión sustentable de los recursos naturales, ii) arte, cultura y patrimonio, iii)

energías alternativas, renovables y la protección ambiental, iv) seguridad y soberanía alimentaria, v) tecnologías de la información, comunicación y procesos industriales, vi) salud y nutrición, vii) administración y economía y viii) movilidad y transporte.

Por lo tanto, este proyecto de titulación está dentro de la línea de investigación numeral (v), como la Facultad de Ciencias está comprometida en impulsar la investigación e innovación, uno de los principales objetivos es desarrollar un proceso eficaz de menor costo de producción de nuevos materiales, nuestro caso es producir grafeno de alta calidad y a mayor concentración. A fin de cumplir con este objetivo, la Facultad de Ciencias junto con el grupo de investigación: Physics Research Group - ESPOCH (PRG) y el Grupo de Investigación en Ambiente y Desarrollo – ESPOCH (GIAD), han realizado una cooperación estratégica mutua con la Universidad Técnica de Ambato y la División Nanotecnología del Instituto Nacional de Física Nuclear de Italia.

JUSTIFICACIÓN DEL PROBLEMA

Gracias al interés y el esfuerzo que ha realizado la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo y el Estado Ecuatoriano en hacer inversión, promoviendo el desarrollo e innovación en el área de la Ciencia de Materiales y Nanotecnología. Por tal motivo, considerando el interés nacional e internacional en estas áreas, el presente proyecto de titulación es una posible solución para la producción de grafeno y su escalabilidad industrial, además, pretende contribuir al crecimiento investigativo de la carrera de Biofísica en su línea de investigación: Nanociencia. Tomado en cuenta que el grafeno es el “*material del futuro*”, este proyecto de titulación, puede ser la base de futuros proyectos de investigación y aplicaciones inmediatas (como en baterías de larga duración en autos y teléfonos inteligentes, remediación ambiental y refuerzo de materiales de construcción) que finalizarán en publicaciones y patentes.

En la actualidad, existe muchos métodos para producir grafeno, pero solo alguno de ellos ha proporcionado una producción de alta concentración y calidad. Generalmente, aquellos métodos que permiten obtener láminas de alta calidad no permiten generar una producción elevada y el precio es sumamente inaccesible, de ahí nace la idea de los métodos basados en la exfoliación líquida de grafito, que, permite obtener una producción elevada de mono-láminas o pocas-capas de grafeno en el orden de los micrómetros o nanómetros.

En este trabajo de titulación se plantea una forma alternativa de producción de pocas capas de grafeno en fase líquida usando disolventes orgánicos con un método estandarizado a menor costo usando disolventes orgánicos, y con el cálculo del coeficiente de absorción (α) se podrá calcular la concentración de las muestras dispersadas.

ANTECEDENTES DE INVESTIGACIÓN

Con la aparición de los fulerenos y nanotubos de carbono en 1990, la nanociencia y nanotecnología han recibido una gran atención y subsecuente desarrollo. En particular, desde 2004, el grafeno ha sido el material más investigado desde un nivel fundamental hasta sus posibles aplicaciones en el mundo de la electrónica. En efecto, más de 20000 trabajos relacionados al grafeno, entre publicaciones y patentes, se han encontrado en la literatura científica. Por otra parte, en 2013, la industria del grafeno en diferentes países (en Europa, EE. UU. y Asia) reportó apenas 12 millones de euros en ventas anuales con una producción global que no superaba las 120 toneladas anuales. En 2016, solo en China, se ha reportado ventas anuales de 73 millones de dólares con una producción anual de 400 toneladas. Básicamente, la explotación a gran escala del grafeno se debe a dos factores importantes, correlaciona inversamente; es decir, su calidad y cantidad. En 2011, se reportó la síntesis de grafeno monocapa de alta calidad con una amplia superficie ($20 \times 40 \mu\text{m}$) usando CVD, sin embargo, su escalabilidad es improbable considerando costo y tiempo.

Según Loyota et al (2008), disperso el grafito en tensioactivo de dodecilmecanosulfonato de sodio (SDBS) obtuvo una cantidad considerable de grafeno a través del tratamiento ultrasónico, donde el grafeno menor de 5 capas representaba el 40 % y, el grafeno, de mono capa representaba ~ 3 %. En posterior utilizó el tensioactivo de colato de sodio para obtener grafeno a gran cantidad (con un 20 % de grafeno de capa única) por debajo de menor de 10 capas después del tratamiento ultrasónico y la centrifugación. Descubrió que se podía obtener grafeno con pocos defectos y estructuras completas en condición de baja intensidad ultrasónico, tiempo ultrasónico prolongado, tiempo y resistencia centrifuga apropiado. (Xiaoguang Gu et al, 2019)

Según Nuvoli (2010), obtuvo grafeno por sonicación de grafito en hexafluorofosfato de 1-hexil-3-metilimidazolio (HMIH). Las mezclas con distintas cantidades de grafito y HMIH colocó en un baño ultrasónico durante 0.5, 6.5: 14.5 y 24h. Finalmente centrifugaron por 30 minutos – 4000 rpm recuperando la fase líquida que contenía grafeno. Determino que la concentración inicial de grafito permite obtener una buena concentración de grafeno es decir 5% en peso de grafito por 24 hora sonicadas.

Según Artur Ciesielski y Paolo Samori (2013), LPE se puede aplicar para producir diferentes sistemas en capas que exhiben diferentes composiciones: BN, MoS₂, WS₂, NbSe₂ y TaS₂, que permiten ajustar numerosas propiedades fisicoquímicas del material. El LPE también se puede emplear para producir materiales compuestos o películas a base de grafeno, componentes claves para diversas aplicaciones como, transistores de películas delgadas, electrodos transparentes

conductores para el reemplazo de óxido de indio y estaño, por ejemplo, en los diodos emisores de luz o fotovoltaicos.

Coleman y colaboradores (2014), reportaron la síntesis de grafeno en altas concentraciones con una amplia superficie, pero, el grafeno obtenido no es el grafeno monocapa de alta calidad, en lugar de esto se obtuvo un grafeno multicapa (< 15 capas), con propiedades interesantes para futuras aplicaciones. Así, en 2019, el problema radica en encontrar un método adecuado que permita la estimación de la concentración de grafeno con una calidad razonable y en altas concentraciones, siendo el momento, el único punto de equilibrio, la ley de Beer-Lambert y en particular, el coeficiente de absorción (α).

Según Amiri et al, (2015), introdujo el método de grafeno exfoliado asistido químicamente para la producción de grafeno, de pocas capas (HCG) y grafeno dopado con nitrógeno altamente arrugado (HCNDG) con alta superficie. Se produjeron mediante exfoliación en fase líquida asistida por microondas de grafito a granel. El mecanismo para la exfoliación del grafito a HCG y HCNDG incluye la generación de iones de diazonio semi-estables, que luego inician una reacción radical con las escamas.

Según Rasheed et al, (2016), después del descubrimiento de nanoestructuras a base de carbono, el grafeno bidimensional ha atraído la atención de investigación por sus propiedades únicas que presentan como: alta conductividad térmica de orden $5000 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$, área de superficie específica grande de $2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, alta movilidad intrínseca de $2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Según Tao (2017), el grafeno es un material 2D más estudiado que, consiste en átomos de carbono con hibridación sp^2 reportado con una transmitancia óptica de 97.7%, impermeable a cualquier gas. Estas propiedades hacen que el grafeno sea atractivo en aplicaciones como la electrónica, los compuestos y el almacenamiento de energía. (Hengcong Tao et al., 2017) para el cumplimiento de las aplicaciones, es importante la producción de materiales 2D de alta calidad a escala industrial a un costo eficiente.

OBJETIVOS DE LA INVESTIGACION

Objetivo General

- Calcular el coeficiente de absorción (α) de nanocapas de grafeno dispersado en disolventes orgánicos.

Objetivos Específicos

- Realizar la exfoliación de grafito en fase líquida considerando 2 disolventes orgánicos: DMF y Etanol.
- Determinar la concentración experimental del grafeno dispersado, mediante la espectroscopia UV-visible.
- Calcular el coeficiente de absorción (α) mediante la ley de Beer-Lamber
- Analizar los resultados mediante las técnicas estadísticas y software especializado.

CAPÍTULO I

1. MARCO TEÓRICO

1.1. Exfoliación en fase líquida de grafito

Este método de exfoliación consiste, en separar las capas de grafeno que forman parte del grafito de esta manera disminuye las fuerzas de Van der Waals a través de las fuerzas de cizallamiento y cavitación que son producidas durante el proceso de la sonicación del grafito, que permite la producción de grafeno en diferentes disolventes, los medios más utilizados para realizar este proceso son: N-Metil-2-Pyrrolidona (NMP - 40 mJ/m), el N, N-dimetil formamida (DMF - 37,1 mJ/m), el orto - diclorobenceno - 7 mJ/m y Etanol 22.3 mJ/m. (Ciesielski Artur, 2014) (Sébastien Haar et al, 2016) Típicamente, el grafito puede exfoliarse en grafeno de una sola capa y de pocas capas (SLG y FLG, respectivamente) en un solvente que tiene una tensión superficial (γ) cercana a 40 mJ m⁻², lo que favorece un aumento en la Superficie total de cristales de grafito. (Coleman, 2013) (Ciesielski, 2016)

1.2. Coeficiente de absorción

El coeficiente de absorción (α) y de las secciones eficaces de la absorción (σ) UV, se calcula a partir del espectro UV-visible, ya sea en estado líquido o gaseoso. Donde la absorción de radiación por una especie química queda definida por la ley empírica de Lambert-Beer, para determinar el coeficiente de absorción se lo hace midiendo A/l a 660 nm para volúmenes grandes conocidos de dispersión en un cierto rango de velocidad. (Lotya M., 2008)

La ley de Beer-Lambert establece que la absorbancia está directamente relacionada con las propiedades intrínsecas del analítico, es decir con la concentración y con la longitud de trayectoria del haz de radiación al ser atravesado por la muestra, matemáticamente esta ley se lo expresa de la siguiente:

1.3. Espectroscopia UV-visible

La espectroscopia UV en concepto de mecánica cuántica, es la excitación de un electrón para un material, inicia cuando la energía incidente posee un cierto valor de frecuencia que, permite un cambio de la condición de las moléculas por el impulso del electrón desde el estado cero al estado excitado por absorción de energía. (Zulhelmi et al, 2016) Por lo que, este espectro visible es útil para

identificar a los grupos funcionales presentes en una molécula. Es una de las técnicas más amplias y más frecuentes empleadas en el análisis químico, caracterización del grafeno entre otros. Emplea la ley de Lambert-Beer, donde la absorbancia es directamente proporcional a la concentración en muestra absorbente, entonces lo que mide la espectrofotometría UV-visible es la concentración de la muestra.

La espectroscopia UV-visible, consta de dos lámparas (UV y Visible), cada lámpara cumple su función; para que una muestra sea activada en el visible debe ser colorida, cuya longitud de onda va desde 400 – 800 nm y, si la muestra es incolora se mide a una longitud de onda de 200 – 400 nm para el UV.

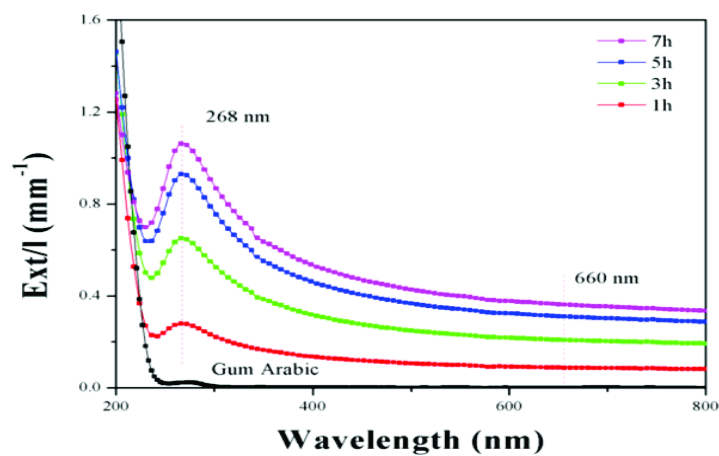


Figura 1-1: Espectros de grafeno obtenidos a partir de la medición por espectroscopia UV después de diferentes tiempos

Fuente: (Zulhelmi et al, 2016)

1.4. Microscopia de barrido electrónico

La microscopia electrónica de barrido se basa en el principio de la microscopia óptica, donde sustituye el haz de luz por un haz de electrones de longitud de onda muy corta, permitiendo obtener una resolución superior a cualquiera de los instrumentos ópticos. La función que cumple es incidir un haz de electrones sobre la muestra. Es una técnica muy útil para realizar la primera aproximación a la calidad de los materiales grafénicos, facilitando una visión global de la población de la muestra es decir la cantidad del material que está presente. (Martínez, 2013)

1.4.1 Formación de imágenes

Las imágenes que se obtienen en el microscopio electrónico son a partir de las señales emitidas por la muestra y se va formando a medida que el haz de electrones se desplaza sobre una porción de superficie. Este barrido (*scanning*) se realiza línea por línea sobre una zona pequeña de forma rectangular, siendo la zona que se visualiza ampliada en la imagen final. A medida que el haz explora en la muestra la intensidad de la señal generadora varía según los puntos, por lo que la señal detectada puede ser analizada y ampliada, tanto en su forma analógica como digital para que al final sea procesada de acuerdo a la conveniencia. (Ipohorski, 2013)

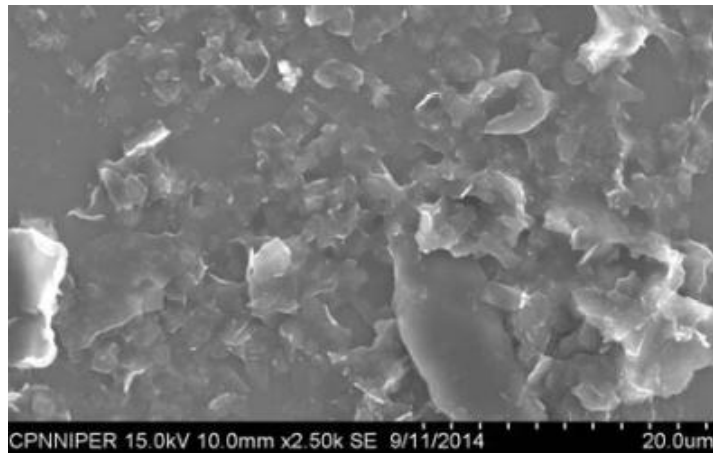


Figura 2-1: Nano-hojas de grafeno.

Fuente: (Randhir Singh et al, 2015)

1.5. Grafeno

El grafeno es alótropo bidimensional posee del carbono estructura única de una sola capa de átomos y su área de superficie específica es alta, con una disposición hexagonal similar a un panal de abeja que posee hibridación sp^2 , forma una fina lámina plana siendo un componente básico para los materiales grafiticos y tiene excelentes propiedades eléctricas y mecánicas lo que permite su aplicación en varios campos de la ciencia y tecnología. (Vargas, 2016) (Xiaoguang Gu et al, 2019)

1.6. Grafito

El grafito en su estructura de átomos de carbono los que forman celdas hexagonales con enlaces covalentes de 1.42 \AA , y una gran cantidad de capas de grafeno superpuestas una a continuación de otra, estas capas están unidas por Fuerzas Van Der Waals, presenta un color negro metalizado, se caracteriza por su baja conductividad, debido a esta propiedad se le atribuye propiedades de semiconductor (Coleman, 2013) (Mayra Cayambe, 2018)

1.7. Disolvente

Son aquellos compuestos químicos utilizados para la extracción, suspensión o dispersión de otros materiales a nivel molecular, se encuentra en una relación superior al soluto a una disolución. Los disolventes polares como el agua y los alcoholes con bajo punto de ebullición son utilizados en sustancias polares y disolventes apolares como: benceno, xileno, cloroformo entre otros con capacidad de disolver sustancias no hidrosolubles (CX Weichenberger, 2015).

1.8. Sonicación

Es un proceso mecánico, que tiene la capacidad de transmitir ondas que se emiten por transductores mismos que, transforman la energía eléctrica en energía mecánica, genera ondas ultrasónicas debido a las oscilaciones de los transductores piezoeléctricos a una frecuencia aproximada de 40 kHz. El proceso de sonicación consiste en la “*ruptura de la membrana celular*” a través de ultrasonidos, incluyen los procesos de mezcla, desintegración, homogeneización y sonoquímica. (Ayala, 2015)

1.9. Dimetilformamida

Es un líquido incoloro, con un olor muy desagradable, presenta el punto de ebullición de 153°C, inflamable, el límite de explosividad es: inferior 2.2% y superior a 16% (concentrado en aire), es fuertemente polar e higroscópico, con un leve olor a amoníaco, miscible en agua, así como en varios disolventes orgánicos. generalmente es utilizado como uno de los disolventes de síntesis. (DLEP, 2011)

1.10. Etanol

Es conocido como un líquido incoloro, volátil, con un olor característico y una pureza del 99.5%. Con un punto de ebullición de 72.3°C, es inflamable miscible en el agua, éter, metanol, cloroformo y acetona. Actúa como disolvente en síntesis de fármacos, plásticos, perfumes y cosméticos. (NCPALCOHOLS, 2016)

1.11. Centrifugación

Es un proceso de separación mecánica de las partículas a través de un fluido por la acción de la fuerza centrífuga. Este proceso permite sedimentar a partículas de una suspensión a través de la fuerza centrífuga o fuerzas hacia abajo, fuerzas de flotación y arrastre o también fuerzas hacia

arriba, las cuales depende de la densidad, diámetro de la partícula y viscosidad del líquido. Si la fuerza centrífuga es menor que las fuerzas de arrastre y flotación las partículas en este caso llegan a flotar, en cambio se sedimenta si la fuerza centrífuga es mayor que la fuerza de arrastre y flotación. (Sabri Salim et al, 2015)

1.12. Concentración

La concentración es aquella magnitud que expresa la relación que existe entre la cantidad del soluto y el solvente siendo directamente proporcional a la cantidad de soluto en la disolución. Es expresado en unidades de molaridad (M), normalidad (N) y partes por millón (ppm), utilizado como términos para el área de la industria en la elaboración de productos, así como también en la investigación científica. (Lou et al, 2015)

1.13. Tensión superficial

Aquella que se produce en la interfaz entre los dos medios distintos un líquido y un sólido. La energía necesaria para ampliar la superficie de un líquido producidas por las fuerzas que actúan cohesionando las moléculas del mismo depende de la naturaleza del líquido, la temperatura y el entorno. Su unidad de medida es, (J/m²).

1.14. Fuerza de Van der Waals

Son fuerzas atractivas o repulsivas entre las moléculas o entre una misma molécula, distintas a aquellas por un enlace intramolecular. Se define su carácter químico, son débiles y no se consideran un enlace, pero si como la atracción, por lo que a estas interacciones dependen algunas propiedades: tensión superficial, viscosidad, difusión y más. A estas se puede diferenciar los dos tipos de interacciones como: dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido. (K.S. et al, 2016)

1.15. Morfología

La estructura y morfología de las muestras se lo determina a través de la Microscopía Electrónica de Barrido, donde se puede observar y describir en forma cualitativa la estructura externa de diferentes tipos de materiales, así como la transformación y modificación después de ser sometidos a un proceso químico o físico, generalmente es utilizado para el caso de nano-materiales.

1.16. Estudios preliminares del cálculo del coeficiente de absorción (α) en dispersiones de grafeno.

Para calcular el coeficiente de absorción, se tomó y estudió referencias de la literatura publicada en revistas científicas de alto impacto, sobre todo aquellos estudios que se han llevado a cabo para determinar el cálculo del coeficiente de absorción a través de la construcción de una curva de calibración mediante la preparación de diluciones de dispersiones de grafeno. Por lo tanto, para corroborar con algunos de estos valores se acudió al método de recuperación controlada del sólido, lo cual consiste en secar el sobrenadante de las muestras centrifugadas controlando el volumen de la suspensión (20 ml) al momento de secar a temperatura fija. Luego, de cada suspensión se realizó el análisis Espectroscópico UV-visible para conocer las absorbancias y las longitudes de onda en el rango de 200-800 nm, mediante un barrido inteligente de las muestras centrifugadas.

El coeficiente de absorción establecido por Jonathan N. Coleman 2010 calculado a través la caracterización por espectroscopia de absorción UV-vis-IR, el cual estableció al valor de $\alpha_{660}=2460 \text{ ml.mg}^{-1}\text{m}^{-1}$ con dispersiones diluidos y los espectros de absorbancia grabados realizados en varios solventes. (Yenny Hernandez, 2008) Yenny Hernández trabajo para dispersiones con 40 diferentes solventes, y utiliza el valor del coeficiente de absorción determinado por Coleman obtenido por la ley de Lambert-Beer para relacionar la absorbancia con la concentración de grafeno.

Fueron las bases principales para calcular el coeficiente de absorción, en la actualidad existen varias informaciones en la literatura donde establecen valores del coeficiente de absorción (α) diferentes a lo establecido por Coleman y Yenny H. A continuación, se muestra una matriz recopilado de varios artículos publicados donde determinan los valores del coeficiente de absorción en diferentes solventes.

Para revisar la información recopilada de los valores de coeficientes de absorción puede encontrar en ANEXO.







CAPÍTULO II

2. MARCO METODOLÓGICO

2.1. Sonicación

2.1.1 Disolventes

Tabla 1-2: Materiales y disolventes utilizados previas a la sonicación.

Frasco de vidrio		Grafito en polvo	
Capacidad	130 ml		
Color	Transparente		
Cantidad	20		
Peso	Variante		
			
Termómetro		DMF	
Composición	Mercurio	Fórmula	C_3H_7NO
Rango T. mínima	-10 °C	Masa Molar	
Rango T. máxima	360 °C	Casa Comercial	LSBDIN intruments
Capilar	Blanco cubierta	Grado del disolvente	Dimetilformamida 99.8%
			
Agua destilada		Etanol	
Fórmula	H_2O	Fórmula	C_2H_6O
Masa Molar	18.02 g/mol	Masa molar	46,07 g/mol
Casa Comercial	Baterías del Ecuador	Casa Comercial	Carl Roth Alemania
Cantidad	2 Galónes	Grado del disolvente	≥ 99.8%, p.a.
			

Realizado por: Cuzco Angélica, 2019

2.1.2 Materiales

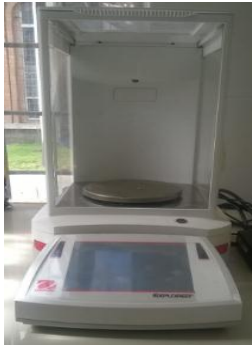
Tabla 2-2: Materiales utilizados durante el proceso de preparación de las muestras.

Número	Material	Volumen
1	Vasos de precipitación	150 – 250 ml
2	Pipetas	1.5 – 10 ml
3	Vidrios reloj	-----
5	Tubos falcon	50 ml
5	Vasos de vidrio	150 ml
6	Pera de succión	-----

Realizado por: Cuzco Angélica, 2019

2.1.3 Equipos



Tabla 3-2: Equipos utilizados previo al proceso de la sonicación.

Balanza Electrónica		Estufa	
Marca	OHAUS	Marca	ESCO
Modelo	Transparente	Modelo	OFA-54-8
Error	± 0.1 mg	Rango de Temperatura	0 °C -300 °C / 500 °F
Capacidad	620 g	Peso máximo	54 L
			
Sonicador			
Modelo	2510R-MT		
Potencia	100 W		
Capacidad	1 galón		
			

Realizado por: Cuzco Angélica, 2019

2.2. Centrifugación



Tabla 4-2: Material y equipo utilizados previa la centrifugación.



Tubos falcon		Centrifugadora	
Capacidad	150 ml	Marca	Ortoalresa
Material	Plástico	Rotor	RT220
Esterilidad	Estéril	Aceleración:	20 s
			

Elaborado por: Cuzco Angélica, 2019

2.3. Caracterización de la muestra

Tabla 5-2: Materiales y equipos utilizados previo al análisis de la absorbancia, caracterización en SEM.

Análisis			
Cubeta de cuarzo		Espectroscopia UV-visible	
Capacidad	3.5 ml	Marca	Thermo SCIENTIFICS
Material	cuarzo	Modelo	BIOMATE S3
Longitud del camino del haz	1.25 cm	Rango de longitud de onda	190 -1100 nm, puede llegar hasta velocidad de barrido de 3600 nm/min
Marca	LABOMED INC	Ser. No	UVB 140113
			
Caracterización			
1. Pipeta pasteur		Microscopio electrónico de barrido (SEM)	

2. Etanol y DMF	Marca	JEOL
3. Stub	Modelo	JSM-IT500HR
	Software de análisis	Deben / Chamberscope
	Ampliación máx.	x100,000
		

Realizado por: Cuzco Angélica, 2019

2.4. Planteamiento de la hipótesis

2.4.1 Hipótesis General

Se puede obtener grafeno mediante la exfoliación en fase líquida y determinar el coeficiente de absorción.

2.4.2 Hipótesis Específica

- Los parámetros sugeridos como cantidad de grafito, tiempo de sonicación, tiempo de centrifugado y secado, permitirá determinar el coeficiente de absorción en relación a la absorbancia y concentración del grafeno.
- Mediante la Microscopia de Barrido Electrónica se observará la morfología característica del grafeno obtenido.
- El espectro de absorbancia se obtendrá mediante el espectrofotómetro UV-visible, con un barrido en el rango de 200 nm – 800 nm.

2.5. Diseño de la Investigación

2.5.1 Tipo de investigación: Experimental

Para el presente trabajo, el tipo de investigación es de carácter experimental, para la corroboración adversa de las hipótesis se procesaron datos de los parámetros: sonicación, centrifugación, UV visible, secado durante el proceso de obtención de grafeno y su concentración, el cual permitió realizar el cálculo del coeficiente de absorción (α).

2.5.2 *Diseño experimental*

El presente estudio utiliza un diseño experimental de tipo factorial, como se detalla en la siguiente tabla:

Tabla 6-2: Factores a utilizar en diferentes muestras.

Solvente	Cantidad de grafito	Tiempo de exfoliación	Tiempo de centrifugación	Revoluciones por minuto
<u>Variable 1</u>	<u>Constante</u>	<u>Constante</u>	<u>Constante</u>	<u>Constante</u>
100 ml Etanol	100 mg de Grafito	5 horas	10 minutos	1000
100 ml de DMF	100 mg de Grafito	5 horas	10 minutos	1000

Realizado por: Cuzco Angélica, 2019

La cantidad del grafito y el disolvente empleado es constante para cada experimento, lo que los caracteriza es el tipo del disolvente orgánico empleado. Para el experimento propuesto en una relación de 1:1, cada uno de los 2 experimentos es de tipo 1K factorial.

Dos factores con los siguientes niveles:

Tabla 7-2: Niveles y factores de cada experimento

Factores	Niveles	
A. Disolvente	a1	DMF
	a2	Etanol
B. Tiempo de exfoliación	b1	5 horas

Realizado por: Cuzco Angélica, 2019

La respuesta para cada experimento es la concentración del grafeno en miligramos por mililitro para cada disolvente.

Cada experimento presenta un diseño experimental, de acuerdo a la siguiente tabla:

Tabla 8-2: Combinaciones de tratamiento del diseño experimental 1^k factorial.

Corrida Experimental	DISEÑO		Combinación de tratamientos	Respuesta	No. de Réplicas
	A _i	B _j			
1	a ₁	b ₁	a ₁ b ₁	Y ₁₁₁	3
2	a ₂	b ₁	a ₂ b ₁	Y ₂₁₁	3
Número total de muestras					6

Realizado por: Cuzco Angélica, 2019

Cada una de las 2 filas de la Tabla 8-2 es una corrida experimental. Las columnas segunda y tercera constituyen variables controlables. La cuarta columna es la representación simbólica de cada combinación de niveles de dos factores. La quinta columna revela el resultado de la concentración de grafeno para cada corrida experimental y la sexta columna corresponde al número de réplicas de cada combinación de tratamiento correspondiente a niveles de dos factores.

2.5.3 Identificación de Variables

Tabla 9-2: Identificación de variables dependientes y variables independientes.

Variable Dependiente	Variable Independiente
Cantidad de grafeno obtenido	Cantidad de grafito
	Tiempo de sonicación
	Tiempo de centrifugación
	Peso de vidrios reloj
	Temperatura
	Tiempo de secado

Realizado por: Cuzco Angélica, 2019

2.6. Unidad de análisis

La unidad de análisis parte desde el grafito para obtener el grafeno, la cantidad de grafeno obtenido se determina a partir de la concentración este es proporcional a la absorbancia medida en el espectro UV-visible.

2.7. Población de estudio

Para este trabajo de investigación la población a estudiar es un conjunto de nanocapas suspendidas con la ayuda molecular del disolvente orgánico, convirtiéndose en un conjunto no homogéneo de pocas capas de grafeno, por lo tanto, la población de estudio es finita.

2.8. Tamaño de la muestra

El número de muestras a estudiar de acuerdo al diseño experimental fueron 6 muestras, en 3 repeticiones para cada solvente, lo cual asegura la repetibilidad del proceso y su posible escalabilidad, además se experimentó en base a los datos reportados en artículos científicos de revistas indexadas de alto impacto.

2.9. Método de muestreo

El método aplicado para este trabajo de investigación es un método no probabilístico con el tipo de muestreo sistemático, basado en el criterio específico y la experiencia de los investigadores y tutores.

2.10. Preparación de muestras

Sobre la base del trabajo de titulación de (Cayambe M. & Zambrano C., 2018) se experimentó de acuerdo a los resultados previamente obtenidos. Es decir, tiempo de sonicación óptimo 5 horas para obtener muestras estables y una concentración considerable en suspensiones de etanol y DMF. Por lo tanto, en este trabajo de titulación se calculó el coeficiente de absorción (α), una vez conocida la concentración del grafeno a través del proceso de recuperación controlada del sólido. La obtención de la suspensión se lo realizó en base al reporte científico según (Tubón G. et al, 2019) dejando constantes parámetros como: tiempo de sonicación, centrifugación y secado

Para la preparación se utilizó grafito en polvo (pureza al 99%) con tamaño de partículas de $\sim 10 \mu m$, Etanol absoluto $\geq 99.8 \%$, p.a. adquirido en Carl Roth Alemania y DMF al 99.8% de pureza adquirido en Labdin Instruments. Se prepararon 3 muestras por cada disolvente en relación 1:1 soluto-disolvente, en total 6 muestras (100 ml de Etanol y DMF + 100 mg de grafito para cada disolvente). El tiempo de sonicación se realizó solo para 5 horas por razones antes mencionadas, centrifugación (1000 rpm a 10 min), trabajado en mismos parámetros para cada una de las muestras.

2.10.1 Preparación de frascos utilizados para sonicar las muestras

A fin de preservar la integridad de los solventes y posteriores suspensiones, se utilizaron frascos de vidrio con tapa sellados herméticamente con parafilm, cada uno con una capacidad de 130 ml. Previo a la preparación de la suspensión, procesos de limpieza y secado fueron realizados a fin de evitar introducir variaciones en las muestras:

- Para eliminar las impurezas de los frascos fueron lavados completamente con etanol y reposados por un cierto tiempo.
- Se pesó los frascos en una balanza analítica (marca: OHAUS, modelo: EXPLORER, error: 0.0001 g) antes de someter a la estufa, los pesos de los frascos antes y después del secado se hicieron para verificar si se absorbió o no la humedad.
- Verificado la estabilidad de los pesos de los frascos, se pasó al proceso de preparación de las muestras para sonicar.
- En el frasco se agregaron 100 ml de etanol y DMF más 100 mg de grafito para cada una de las muestras a sonicar en los dos disolventes.

2.10.2 Sonicación del grafito en disolventes

Al ser la sonicación considerada una cizalladora química, se espera que las capas de grafeno que componen el grafito se vayan rompiendo una a otra, la fase experimental consistió en sonicar grafito a una relación de concentración inicial 1:1, es decir que por cada miligramo de grafito va tener 1 mililitro de etanol y DMF siendo esta relación considerada la concentración madre. A partir de esta concentración inicial de grafito-disolvente se consiguió copos de grafeno en suspensión, en vista de que, al poner las fuerzas de cavitación estas vienen separadas ayudadas por un medio acuoso y, que a través de la Tensión Superficial que ofrece el solvente se mantienen flotando es decir se mantienen en suspensión.

- En el sonicador (BRANSON modelo: 2510R-MT, frecuencia: 40 kHz) fueron colocados 3 frascos de 130 ml etiquetadas cada una para los 3 SET con la muestra Etanol + grafito, seguido se vertió el agua destilada hasta el nivel de referencia indicado por el equipo.
- Se repitió el mismo procedimiento descrito anterior para el caso de las muestras preparadas con DMF de misma forma cada frasco para cada SET 1, 2 y 3.
- Siguiendo el diseño experimental las muestras fueron sonicadas a 5 horas, considerado tiempo óptimo para obtener suspensiones estables y una concentración considerable.
- Durante el proceso de la sonicación, se controló la temperatura cada 20 min por reloj, se utilizó hielo para mantener la temperatura (≤ 30 °C).
- Mientras se agregaba el hielo cierta cantidad de agua fue prelevada a fin de mantener el nivel del agua que recomienda el equipo, así también se verificaba el óptimo funcionamiento.
- Se utilizó parafilm para sellar los frascos en vista que los disolventes tienden a evaporarse más aun el etanol.

Nota: Importante controlar la temperatura durante el proceso de sonicación (25 °C, recomendado); ya que el sobrecalentamiento da como resultado una muestra con concentración dispersa baja, por lo tanto, puede generar a la degradación química de los disolventes.

2.10.2.1 Efectos del tiempo de sonicación

Las gráficas que se muestran a continuación se realizaron en base al tiempo de sonicación y las concentraciones. Por tanto, la concentración obtenida en relación a la concentración de grafeno entre disolventes fue calculados empleando el coeficiente de absorción de 2460 ml/mg.m. (Coleman, 2013)

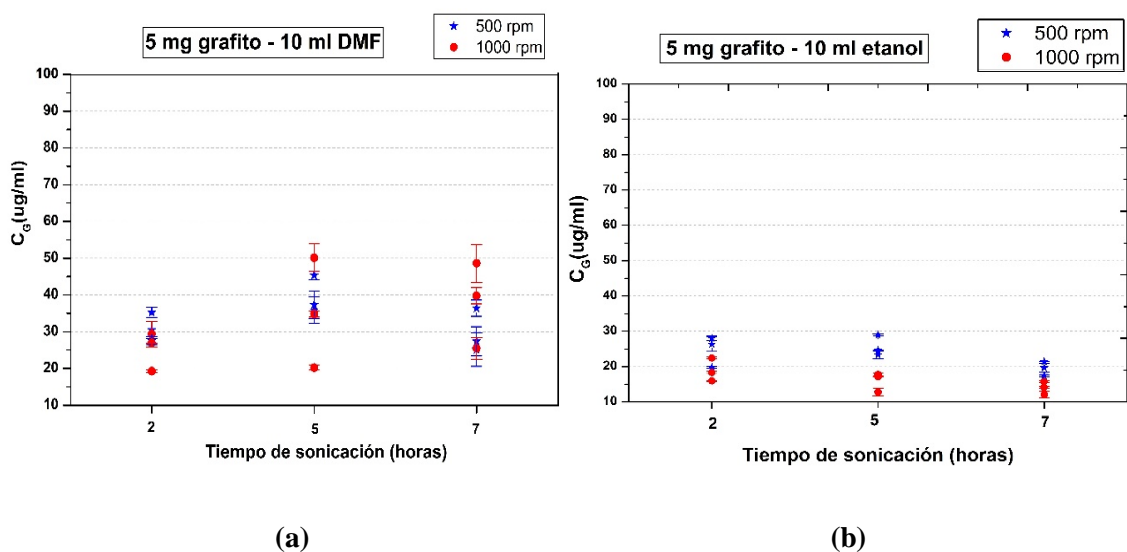


Figura 1-2: Niveles de concentración en relación a la exposición al baño ultrasónico

Realizado por: Cuzco Angélica, 2019

En la figura 1-2 (a), la concentración a 2 horas se encuentra entre 20-30 $\mu\text{g/ml}$, a mayor tiempo de sonicación 5 y 7 horas la concentración aumenta a 50 $\mu\text{g/ml}$ esto indica que para DMF el mejor rendimiento es a 5 horas de sonicación. Mientras tanto, en la figura 1-2 (b) se obtiene una concentración de 30 $\mu\text{g/ml}$ en 2 horas alcanzando su pico máximo de rendimiento el cual se mantiene hasta 5 horas, en cambio, al aumentar el tiempo de sonicación a 7 horas la concentración disminuye a 20 $\mu\text{g/ml}$, de igual forma, se considera el mejor tiempo a 5 horas para obtener mayor concentración y, que el coeficientes de absorción para cada solvente serán diferentes (Mayra Cayambe, 2018)

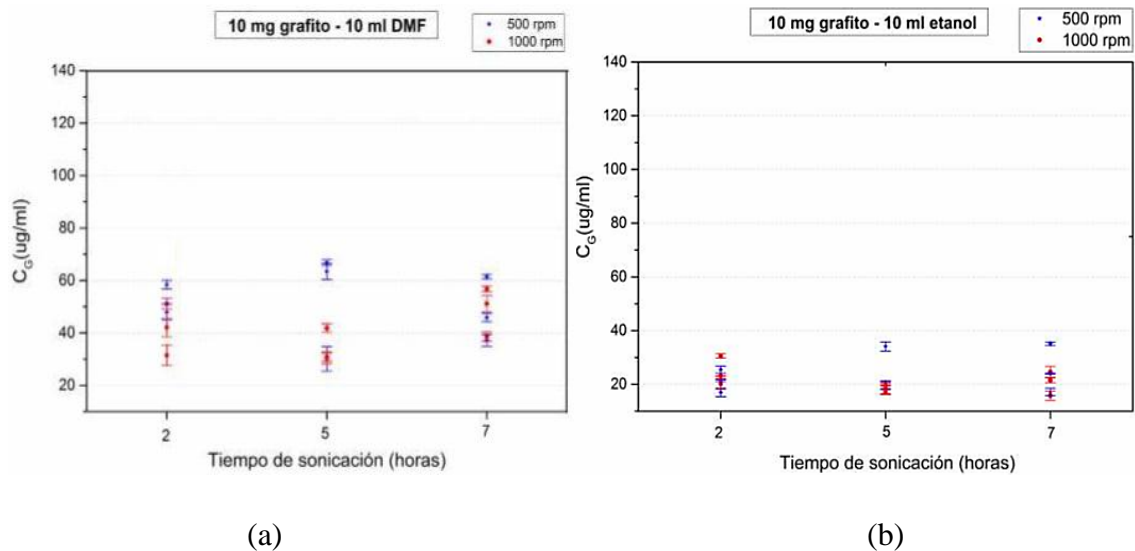


Figura 2-2: Niveles de concentración influenciados por la exposición al ultrasonido.

Realizado por: Cuzco Angélica, 2019

Figura 2-2 (a), en estas condiciones se obtiene concentraciones más altas que las condiciones anteriores alcanzando a 60 µg/ml a 2 horas, a su vez, al exponer a más tiempo de ultrasonido 5 y 7 horas tiende a elevar la concentración a 70 µg/ml en DMF, la figura 2-2 (b) correspondiente al etanol se obtiene concentración entre 20-30 µg/ml a 2 horas, en este caso se aprecia una mínima variación de concentración al aumentar el tiempo de sonicación 5 y 7 horas de 39 µg/ml. (Mayra Cayambe, 2018)

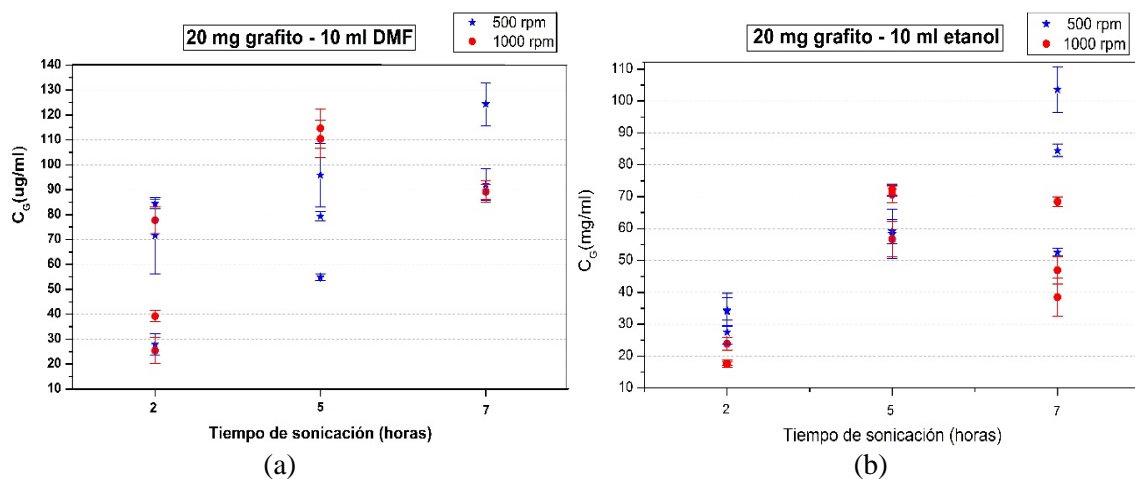


Figura 3-2: Niveles de concentración influenciados por la exposición al ultrasonido.

Realizado por: Cuzco Angélica, 2019

En la figura 3-2 (a), muestra el incremento de la concentración a medida que se aumenta el tiempo de sonicación el cual se obtiene entre 80 µg/ml en 2 horas, en 5 horas una concentración de 115 µg/ml y a 7 horas de sonicación logrando su máxima concentración de 121 µg/ml, mientras tanto, en la figura 3-2 (b) se observa similar en 7 horas de sonicación alcanza una concentración con un

pico de rendimiento muy cerca de 110 $\mu\text{g/ml}$, es decir que oscilan en un rango mayor de 40-110 $\mu\text{g/ml}$. (Mayra Cayambe, 2018)

2.10.3 Centrifugación de las muestras de grafeno en suspensiones de etanol y DMF.

Después de la sonicación de las muestras, la dispersión presenta partículas gruesas de grafito que no se han exfoliado por completo, al pasar el proceso de la centrifugación se precipitan las partículas de dimensiones grandes gracias a la fuerza centrífuga que actúa sobre ella permitiendo obtener de esta forma un sobrenadante que contenga capas de grafeno.

- Una vez las muestras sonicadas se pipetearon 20.5 ml de la suspensión y se traspasaron a 4 tubos falcon de 50 ml centrifugando en total de 80.15 ml de la suspensión para cada SET 1, 2 y 3 en Etanol y DM, se añade 0.5 ml más con la finalidad de que al decantar el sobrenadante quede en el tubo con el precipitado de esta forma se asegura que no se recolecten partículas grafíticas.
- Se etiquetaron cada una de las muestras dependiendo a las condiciones que fueron expuestas.
- El equipo se programó a una determinada velocidad angular (rpm) y un tiempo específico (minutos) para que las muestras sean centrifugadas. En nuestro caso fueron a 1000 rpm durante 10 minutos.
- Terminado el proceso de la CF, se decantaron 20 ml del sobrenadante a otros 4 tubos falcon para el posterior análisis de Espectro UV-visible en una cubeta de cuarzo de capacidad de 3.5 ml y la longitud del paso del haz a 12.5 mm y luego serán puestos al proceso de secado las dispersiones de grafeno.

2.11. Técnicas de recolección de datos

Las dispersiones que se obtuvieron fueron sometidas al análisis: Espectroscopia UV-Visible, Microscopia de Barrido Electrónica y Espectroscopía Raman los cuales son medios que nos proporcionaron una serie de datos que fueron analizados, a través de, técnicas estadísticas de esta forma establecer parámetros convenientes para la obtención de grafeno.

2.11.1 Determinación de la absorbancia mediante espectroscopia UV-Visible.

Utilizando el espectrofotómetro Thermo SCIENTIFICS (modelo: BIOMATE S3, serie: UVB 140113) con cubeta de cuarzo de 12.5 mm se identificó longitud de onda característica tanto para grafeno como para los disolventes orgánicos con los que se trabajaron, dando como resultado una

$\lambda = 260\text{nm} - 270\text{ nm}$ para el grafeno en la región ultravioleta, el procedimiento se detalla a continuación:

- En la interfaz del programa VISIONlite software que está incorporado al equipo se cambia los rangos de la longitud de onda de 200 - 800 nm y selección de picos, terminado de realizar los cambios se procede lo siguiente.
- En la cubeta de cuarzo se pipetea 3 ml de Etanol como blanco y se registra la línea base con la finalidad de encerrar al equipo en cero, mismo procedimiento se realiza para el DMF.
- Registrada la línea base del blanco se retira y se vuelve a colocar la cubeta en el equipo con 3 ml de las suspensiones de grafeno, es muy importante limpiar la parte externa de la cubeta asegurando no dañar al equipo.
- Colocado la cubeta en la porta cubetas se tapa y se procede a medir las muestras, en cada análisis el equipo proporciona espectros con su respectiva absorbancia y su longitud de onda.
- A los espectros obtenidos se hace un ajuste de autoescala, ya que permite observar con mayor detalle los picos característicos del grafeno.
- A través del programa permite guardar los datos en formato csv, los datos guardados en un archivo permiten ingresar a una base de datos y poder realizar posterior un análisis estadístico. Las bases de datos se introdujeron en el programa Origins.
- Los procedimientos anteriores se repiten para todas las suspensiones de grafeno que se analizan tanto para etanol y DMF.
- Los valores de las absorbancias se transformaron en concentraciones utilizando la Ley de Beer-Lambert. (Shin et al, 2017)

2.11.2 Cálculo de la concentración.

Una vez pasado el proceso de sonicación, centrifugación y análisis espectroscopio UV-visible se procedieron a secar las suspensiones de grafeno decantadas para las muestras de los dos disolventes.

Antes de calcular la concentración por el método de recuperación controlada del sólido se realizaron varios procedimientos para calcular el coeficiente de absorción (α) y la concentración, de los cuales ninguno fue exitosa, de tal forma que se buscó otras alternativas, a través de las referencias bibliográficas (Paton et al, 2016) , el procedimiento que se siguió se describe a continuación:

- Se utilizaron vidrios reloj el cual se pesó totalmente vacío y esterilizados para que no se contaminen las dispersiones a secar.
- Luego se etiquetaron cada una y se colocaron dentro de la estufa.

- Colocados los vidrios dentro de la estufa las dispersiones decantadas de grafeno se vertieron en cada vidrio de cada tubo falco con 20 ml de suspensiones de grafeno.
- Las muestras de 20 ml fueron sometidos a la temperatura de 70° C durante 24 horas.
- Este procedimiento se realizó de misma forma para los SET 1, 2 y 3 tanto para etanol y DMF.
- Los vidrios reloj una vez secos se pesaron nuevamente y a través de la diferencia en peso se determinó la concentración del grafeno sobre los vidrios reloj.

2.11.3 Determinación de la concentración de grafeno en las suspensiones.

Para calcular las concentraciones en suspensiones de etanol y DMF es importante que las muestras se encuentren totalmente secas, las muestras para cada SET 1,2 y 3 se secaron 4 en total de 12 para cada disolvente. Los datos de concentraciones y absorbancias se recopilaron en una matriz durante el procedimiento, a su vez, esta base de datos se realizó un ajuste de normalización debido a que se obtuvieron datos repetitivos con la finalidad de disminuir el número de repeticiones, tomando en cuenta el valor promedio del peso recuperado, las concentraciones fueron calculadas permitiendo así determinar el coeficiente de absorción.

- Una vez secadas las muestras durante 24 horas se dejó enfriar alrededor de 10 minutos luego se retiraron de la estufa y se cubrieron con parafilm a fin de que no se contaminen.
- Luego cada uno de los vidrios reloj secados con la muestra fueron pesados en una balanza analítica marca: OHAUS en unidades de gramos.
- Cada vidrio reloj se pesaron en repeticiones de 3 veces de las cuales el promedio se estima la concentración.
- Los procedimientos anteriores se realizaron para los SET 1, 2 y 3 en etanol y DMF.
- Con la finalidad de conocer la concentración se armó una matriz con los pesos de los vidrios obtenidos antes y después de haber sido sometidos al procedimiento del secado.
- Finalmente se procedió a realizar el cálculo de las concentraciones con las diferencias medias de los datos.

2.11.4 Caracterización de la muestra en Microscopia de Barrido Electrónica

Para el estudio morfológico de las muestras dispersadas en etanol y DMF se utilizó un microscopio de barrido electrónico (modelo: VEGA 3 SBU, serie: VG13681479). Las muestras fueron preparadas usando el “*método dropcasting*” sobre un staff de aluminio, luego se secaron a 50 °C durante 2 horas para eliminar la humedad, por la presencia de carbonos se considera como uno de los mejores conductores eléctricos. La morfología del grafeno se estudió al bajo vacío en disolventes orgánicos esta forma no daña la muestra durante el proceso de análisis. Las imágenes que proporciona el equipo permiten distinguir las estructuras de las muestras a nivel de μm .

- Preparación de la muestra
- Las muestras son colocadas en cámara porta muestra del SEM
- Generación del vacío (alto, bajo o medio)
- Una vez colocadas las muestras se enfoca la estructura interesado a analizar
- Las imágenes se obtienen en parámetros de 5 μm , 10 μm y 20 μm .

CAPÍTULO III

3. MARCO DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

3.1. Dispersión de grafeno

Existen factores que afectan la estabilidad de las dispersiones del grafeno, entre los factores más relevantes se pueden mencionar: las fuerzas de Van Der Waals y la energía superficial para comprender las interacciones solvente-grafeno. Para lograr suspensiones de grafeno estables es importante trabajar con solventes cuya tensión superficial sean cercanos a 40 mJ/m^2 y que contengan los parámetros de solubilidad de Hansen, tabla 10-3 parámetros semejantes a cualidades dispersivas que cuantifican el nivel energético necesario para dispersar el soluto en el solvente.

Estos parámetros de Hansen se dividen en tres tipos:

- Parámetro de dispersión (δ_D).
- Parámetro polar (δ_P).
- Parámetro enlace de hidrogeno (δ_H).

Las suspensiones de grafeno se ven afectadas por el parámetro de dispersión (δ_D) medido en unidades de din/cm o $\text{MPa}^{1/2}$, las dispersiones satisfactorias se logran en rangos de $15 \text{ MPa}^{1/2} < \delta_D < 21 \text{ MPa}^{1/2}$. (Hernández Y. et al, 2010)

Tabla 10-3: Parámetros de solubilidad utilizados en los siguientes disolventes.

Solvente	$\delta_D (\text{MPa})^{1/2}$	$\delta_P (\text{MPa})^{1/2}$	$\delta_H (\text{MPa})^{1/2}$
Grafeno	18	9.3	7.7
DMF	17.4	13.7	11.3
Etanol	15.8	8.8	19.4

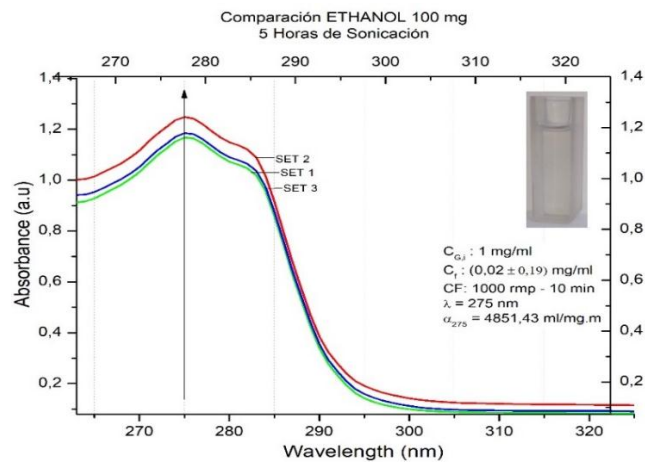
Fuente: (Abhinav M. et al, 2016)

Realizado por: Cuzco Angélica, 2019

3.2. Análisis UV-Visible

Mediante el equipo espectrofotómetro UV-visible se determinaron las absorbancias y el rango de longitud de onda (λ) características de las dispersiones de grafeno en dos disolventes para el tiempo de sonicación de 5 horas, en una cubeta de cuarzo de 12.5 mm. Los espectros de

absorbancia de las dispersiones preparadas a partir de polvo de grafito mostraron el pico característico de grafeno a 275 nm y 285 nm para las dispersiones basadas en etanol y DMF respectivamente, estos picos se atribuyen a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ de los enlaces dobles C-C aromáticos. Los rangos establecidos según la literatura van de 260 nm a 270 nm; en caso del DMF existe un ligero desplazamiento de la longitud de onda tal variación se produce debido a la refracción de la luz al cambiar la velocidad de propagación según la dirección y el medio que atraviesa. (Li Qiang et al, 2015)

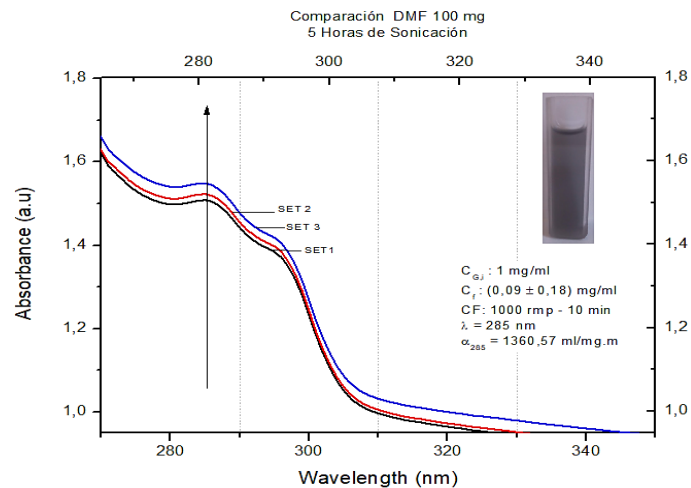


(A)

Gráfica 1-3: Espectros UV-visibles de dispersiones de grafeno en Etanol. absorbancia óptica ($\lambda_{\text{opt}} = 275 \text{ nm}$).

Realizado por: Angélica Cuzco, 2020.

Para relación 1:1 entre soluto-disolvente para 3 muestras (repetidas) del mismo experimento divididas por SET 1, 2 y 3 se visualiza que las suspensiones en la gráfica 1-3 (A) presenta una inestabilidad debido a que el espectro UV indica que las absorbancias para SET 1 y 3 varía el 1.5 % y el SET 2 al 5.3 % relacionada directamente con la concentración. El SET 1 y 3 presenta concentración baja a diferencia del SET 2, ya que las suspensiones presentaron un color gris claro proporcional a la concentración, esto puede haber sucedido que al momento de pipetear el sobrenadante a la cubeta de cuarzo pasaron ciertos dominios gráficos y por lo que el disolvente se evaporizó al estar en contacto con el ambiente ya que la tensión superficial es mayor que la del aire, donde las moléculas no se ajustan a las capas de grafeno en función de la tensión superficial.



(B)

Gráfica 2-3: Espectros UV-visibles de dispersiones de grafeno en DMF, absorbancia óptica ($\lambda_{exp} = 285$ nm).

Realizado por: Cuzco Angélica, 2020

En este caso las suspensiones en la gráfica 2-3 (B) genera mayor estabilidad y homogeneidad, las absorbancias presentan una mínima variación en SET 1 y 2 el 1 % y en el SET 3 al 1.7 %. Los resultados corroboran con suspensiones obtenidas de color gris oscuro con alta concentración de grafeno. Ya que este disolvente se aproxima al parámetro de dispersabilidad de Hansen para el grafeno, por lo tanto, la suspensión tiene mayor probabilidad de mantener en suspensión por las moléculas que se ajustan a las capas de grafeno y no permite que las fuerzas de Van Der Waals de atracción y repulsión se vuelvan a unir a diferencia del etanol.

3.3. Concentración

Para determinar la concentración de grafeno a 5 horas de sonicación, se requirió que las suspensiones pasaran por el proceso de centrifugación, análisis espectro UV, y finalmente la recuperación del sólido, en las dispersiones preparadas se obtuvieron concentraciones de 20 $\mu\text{g/ml}$ y 90 $\mu\text{g/ml}$ para etanol y DMF esta variable guarda una relación directamente proporcional a la absorbancia. Las concentraciones calculadas son valores promedios de la base de datos que se recopilaban durante el proceso de obtención de grafeno en relación 1:1, CF a 1000 rpm durante 10 minutos (Tubón G. et al, 2019), tiempo óptimo para obtener una mejor concentración.

Como dato adicional a este trabajo, se midieron la conductividad eléctrica de las dispersiones gráficas preparadas en los dos disolventes. Estas mediciones de la conductividad revelaron valores que llegaron a alcanzar relativamente baja (2.37 $\mu\text{S/cm}$) y un alto valor (10.23 $\mu\text{S/cm}$) para las dispersiones que fueron preparadas.

En el caso del DMF la conductividad eléctrica que alcanzo fue (10.23 $\mu\text{S}/\text{cm}$) el 9.15 % de incremento en relación a la conductividad del disolvente, esto indica un valor alto debido a una mejor exfoliación y suspensiones estables obtenidas. Mientras tanto la conductividad alcanzada para el Etanol fue (2.37 $\mu\text{S}/\text{cm}$) es decir el 0.27 % de incremento a partir del disolvente a diferencia con el DMF que alcanza el doble.

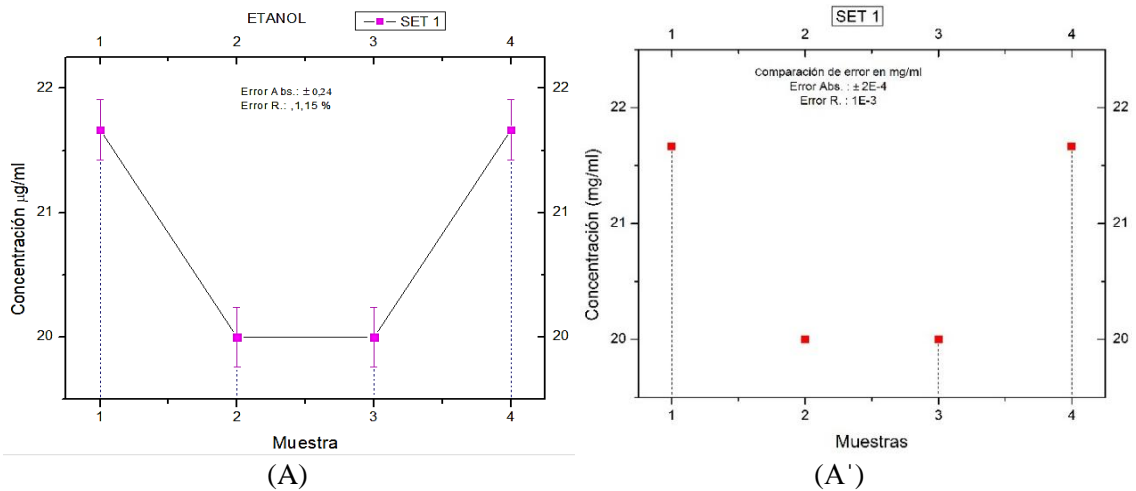
3.3.1 Variación de las concentraciones en la fase experimental

La variación de las concentraciones de acuerdo a las gráficas en relación al cálculo del error absoluto y relativo de la fase experimental, se calcularon a través un ajuste de normalización de la base de datos para etanol y DMF. Se obtuvo el error absoluto a ± 0.18 y el error relativo en variación de 0.9 % y 0.20 % a partir de las concentraciones. Estos errores son sumamente pequeños por lo que fue necesario calcular los errores en unidades de microgramos por mililitros para que se pueda observar una variación ya que en unidades de miligramos por mililitro no se aprecia una marcada diferencia.

Tabla 11-3: Valores de error absoluto y relativo en relación a la concentración SET 1.

C. inicial (mg/ml)	t. sonicación (horas)	t. centrifugación (min)	RPM	λ (nm)	Abs. (a.u)	t. Secado (h)	C. final (ug/ml)	Error Abs.	Error R.
1	5	10	1000	275	1,18	24	21,67	0,24	1,15
1	5	10	1000	275	1,17	24	20		
1	5	10	1000	275	1,17	24	20		
1	5	10	1000	275	1,19	24	21,67		
TOTAL:							20,83		

Realizado por: Cuzco Angélica, 2020



Gráfica 3-3: Incidencia de error absoluto en función a la variación de las concentraciones. (A) Error calculado en µg/ml. (A') Error calculado en mg/ml.

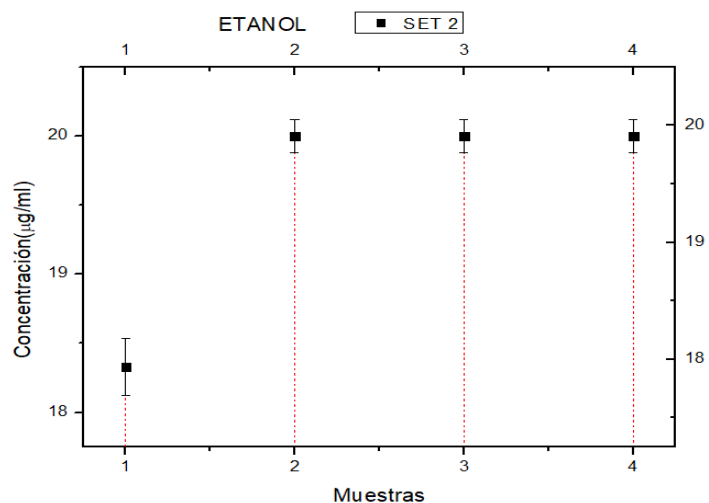
Realizado por: Cuzco Angélica, 2020

La gráfica 3-3 (A), indica las barras de error que representa al error absoluto a ± 0.24 es decir el 1.15 % de error relativo, considerado los errores sumamente pequeños. Cabe señalar que los valores de las concentraciones alcanzados según el número de muestras que se dividieron para proceder a secar, se obtuvieron una variación mínima. Haciendo la comparación de las gráficas se visualiza que en la gráfica (A') calculada el error absoluto y relativo en unidad de mg/ml, no se puede diferenciar la presencia errores.

Tabla 12-3: Valores de error absoluto y relativo en relación a la concentración para el SET 2.

C. inicial (mg/ml)	t. sonicación (horas)	t. centrifugación (min)	RPM	λ (nm)	Abs. (a.u)	t. secado (h)	C. final (ug/ml)	Error Abs.	Error R.
1	5	10	1000	275	1,25	24	18,33	0,21	1,07
1	5	10	1000	275	1,26	24	20		
1	5	10	1000	275	1,27	24	20		
1	5	10	1000	275	1,27	24	20		
TOTAL:							19,58		

Realizado por: Cuzco Angélica, 2020



(B)

Gráfica 4-3: B) Incidencia de error absoluto en función a la variación de las concentraciones SET 2.

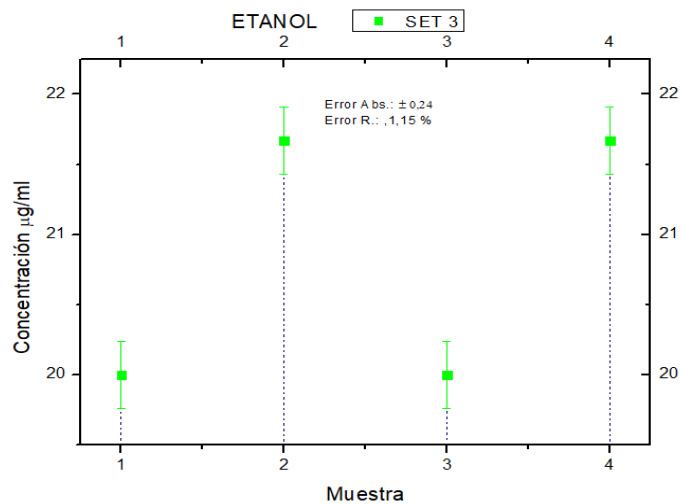
Realizado por: Cuzco Angélica, 2020

En este caso la gráfica 4-3 (B) indica que el error absoluto calculado es ± 0.21 y el 1.07 % de error relativo, para concentraciones según el número de las muestras de 18 $\mu\text{g/ml}$ y 20 $\mu\text{g/ml}$ considerablemente el porcentaje de error varía ligeramente que el SET 1 al 1.15 %. Se considera a la variación de los errores que está relacionada directamente con la concentración si la concentración varía por ende varía también el error esto ocurre por las suspensiones no estables.

Tabla 13-3: Valores de error absoluto y relativo en relación a la concentración para SET 3.

C. inicial (mg/ml)	t. sonicación (horas)	t. centrifugación (min)	RPM	λ (nm)	Abs. (a.u)	t. secado (h)	C. final (ug/ml)	Error Abs.	Error R.
1	5	10	1000	275	1,18	24	20	0,24	1,16
1	5	10	1000	275	1,17	24	21,67		
1	5	10	1000	275	1,17	24	20		
1	5	10	1000	275	1,19	24	21,67		
TOTAL:							20,83		

Realizado por: Cuzco Angélica, 2020



(C)

Gráfica 5-3: Incidencia de error absoluto en función a la variación de las concentraciones SET 3.

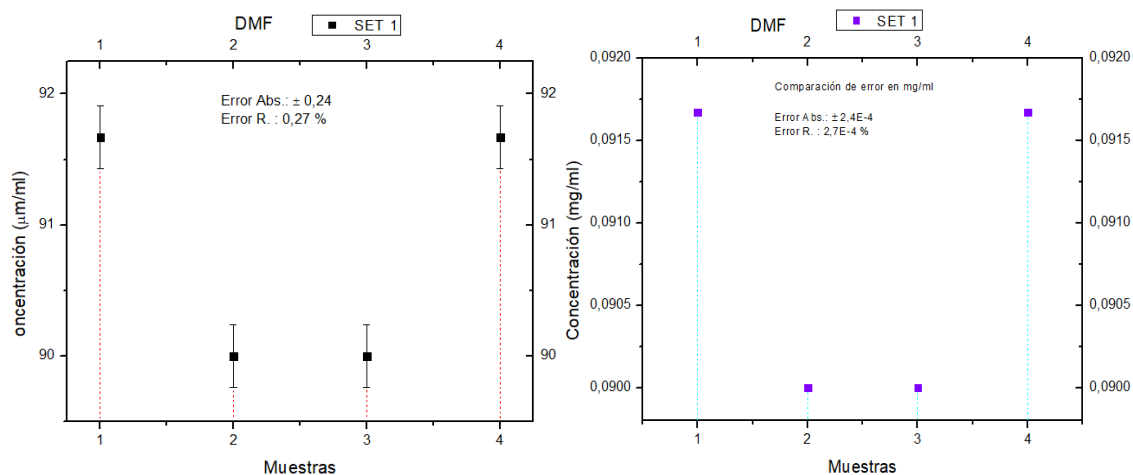
Realizado por: Cuzco Angélica, 2020

Gráfica 5-3 (C), el valor del error absoluto es el mismo que el caso anterior al SET 1 es decir a $\pm 0,24$ al 1,16 % del error relativo con igual variación de las concentraciones, la única diferencia que existe es por el número de las muestras a las que se obtuvieron esas concentraciones. Mientras tanto en el SET 2 presenta un porcentaje de error relativo más pequeño.

Tabla 14-3: Valores de error absoluto y relativo en relación a la concentración SET 1 para el DMF.

C. inicial (mg/ml)	t. sonicación (horas)	t. centrifugación (min)	RPM	λ (nm)	Abs. (a.u)	t. secado (h)	C. final (ug/ml)	Error Abs.	Error R.
1	5	10	1000	285	1,55	24	91,67	0,24	0,27
1	5	10	1000	285	1,54	24	90		
1	5	10	1000	285	1,51	24	90		
1	5	10	1000	285	1,59	24	91,67		
TOTAL:							90,84		

Realizado por: Cuzco Angélica, 2020



(D)

(D')

Gráfica 6-3: Incidencia de error absoluto y relativo en función a la concentraciones. (D) Error calculado en unidades de µg/ml. (D') Error calculado en unidades de mg/ml.

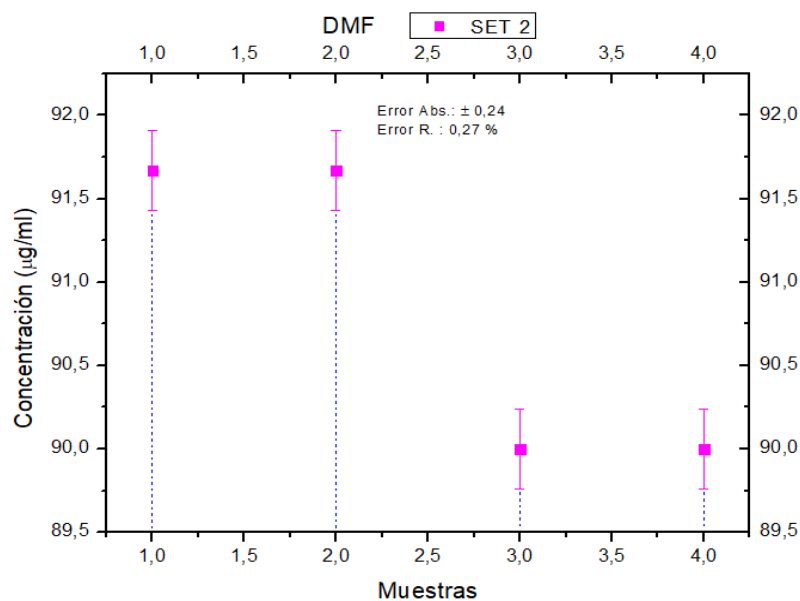
Realizado por: Cuzco Angélica, 2020

En este caso para la gráfica 6-3 (D), el error absoluto calculado es ± 0.24 a 0.27% de error relativo, se mantiene con mismos valores anteriores del etanol, de igual forma los valores de las concentraciones alcanzados según el número de muestras que se dividieron para proceder a secar, se obtuvieron una variación mínima. Lo que si varía es el porcentaje de error es decir que la diferencia de error es más pequeña del 1.15% . Mientras tanto en la gráfica (D') sucede lo mismo que en las unidades de mg/ml no existe diferencia de errores presentes.

Tabla 15-3: Cálculo del error absoluto y relativo en relación a la concentración SET 2.

C. inicial (mg/ml)	t. sonicación (horas)	t. centrifugación (min)	RPM	λ (nm)	Abs. (a.u)	t. secado (h)	C. final (ug/ml)	Error Abs.	Error R.
1	5	10	1000	285	1,55	24	91,67	0,24	0,27
1	5	10	1000	285	1,55	24	91,67		
1	5	10	1000	285	1,52	24	90,00		
1	5	10	1000	285	1,52	24	90,00		
TOTAL:							90,84		

Realizado por: Cuzco Angélica, 2020



(E)

Gráfica 7-3: Incidencia de error absoluto y relativo en función a la variación de las concentraciones para Set 2.

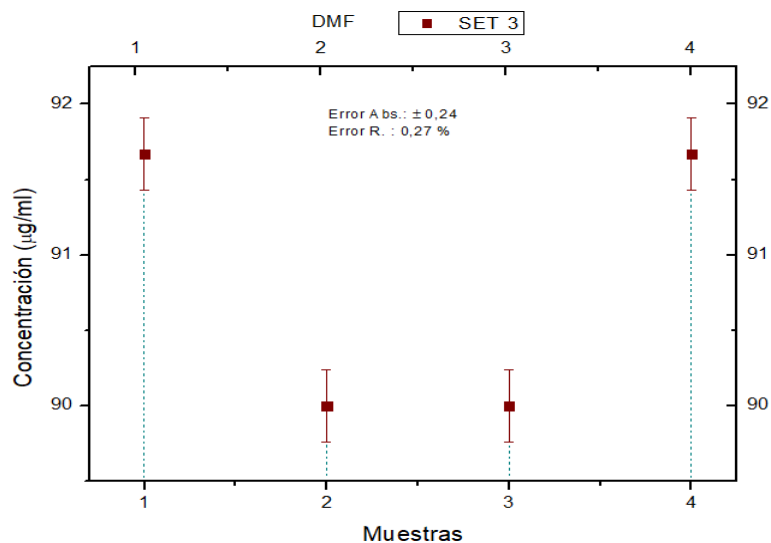
Realizado por: Cuzco Angélica, 2020

La gráfica 7-3 (E) indica que se mantiene el error absoluto a $\pm 0,24$ y el 0,27 % porcentaje de error relativo, de igual manera las concentraciones son las mismas obtenidas en diferentes números de las muestras al igual que el error relativo no cambia.

Tabla 16-3: Cálculo del error absoluto y relativo en relación a la concentración SET 3.

C. inicial (mg/ml)	t. sonicación (horas)	t. centrifugación (min)	RPM	λ (nm)	Abs. (a.u)	t. secado (h)	C. final (ug/ml)	Error Abs.	Error R.
1	5	10	1000	285	1,55	24	91,67	0,24	0,27
1	5	10	1000	285	1,54	24	90		
1	5	10	1000	285	1,51	24	90		
1	5	10	1000	285	1,51	24	91,67		
TOTAL:							90,84		

Realizado por: Cuzco Angélica, 2020



(F)

Gráfica 8-3: Incidencia de error absoluto y relativo en función a la variación de las concentraciones para Set 3.

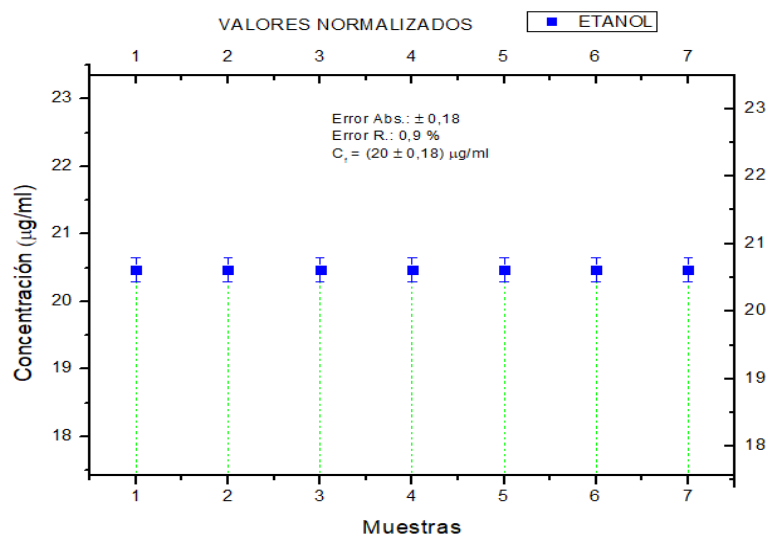
Realizado por: Cuzco Angélica, 2020

La barra de error para esta grafica 8-3 (F), mantiene el error absoluto y relativo a ± 0.24 y 0.27% de error relativo. En este caso para el DMF se mantiene las concentraciones sin variación mínima para ningún SET debido a que las suspensiones de grafeno son estables y no se evapora fácilmente en el aire como lo hace el etanol, tiende a estar más tiempo en suspensión las moléculas de grafeno.

Tabla 17-3: Cálculo de errores en relación a la concentración a través de la normalización de datos en etanol.

C. inicial (mg/ml)	t. sonicación (horas)	t. CF (min)	RPM	λ (nm)	t. secado (h)	Abs. (a.u)	C. final (ug/ml)	Error Abs.	Error R.
1	5	10	1000	275	24	1,17	20	0,18	0,9
1	5	10	1000	275	24	1,18	21,67		
1	5	10	1000	275	24	1,19	21,67		
1	5	10	1000	275	24	1,17	21,67		
1	5	10	1000	275	24	1,25	18,33		
1	5	10	1000	275	24	1,26	20		
1	5	10	1000	275	24	1,27	20		
TOTAL:							20,47		

Realizado por: Cuzco Angélica, 2020



(G)

Gráfica 9-3: Incidencia de error absoluto y relativo en la tabla de datos normalizados para el caso etanol.

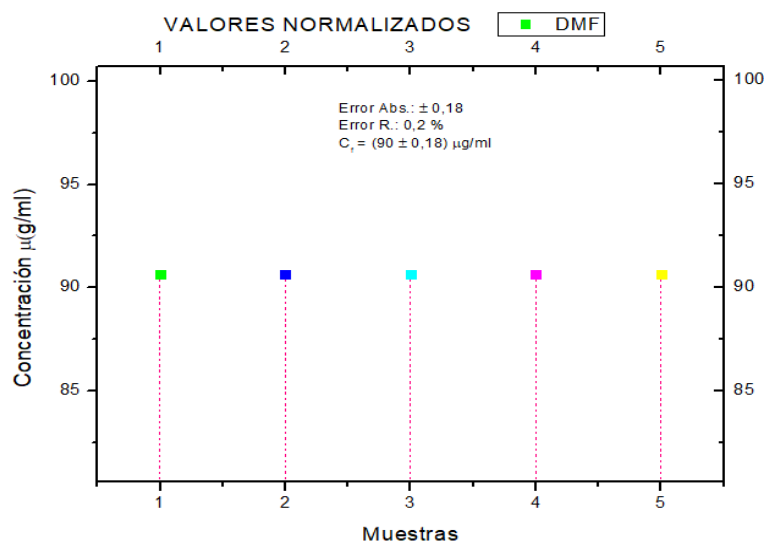
Realizado por: Cuzco Angélica, 2020

En la gráfica 9-3 (G), se visualizan una tendencia lineal de datos con respecto al números de muestras y concentración respectivamente normalizados como indica la tabla 16-3 a partir de SET 1, 2 y 3, la tendencia lineal se realizó con la finalidad de hacer un cálculo de error cometido durante la fase experimental la cual presenta un error absoluto de (20 ± 0.18) al 0.9 % de error relativo en caso de etanol.

Tabla 18-3: Cálculo de errores en relación a la concentración a través de la normalización para DMF.

C. inicial (mg/ml)	t. sonicación (horas)	t. centrifugación (min)	RPM	λ (nm)	t. secado (h)	Abs. (a.u)	C. final (ug/ml)	Error Abs.	Error Relativo.
1	5	10	1000	285	24	1,51	90,00	0,18	0,20
1	5	10	1000	285	24	1,52	90,00		
1	5	10	1000	285	24	1,54	90,00		
1	5	10	1000	285	24	1,55	91,67		
1	5	10	1000	285	24	1,59	91,67		
						1,54	90,67		

Realizado por: Cuzco Angélica, 2020



(H)

Gráfica 10-3: Incidencia de error absoluto y relativo en la tabla de datos normalizados para el caso DMF.

Realizado por: Cuzco Angélica, 2020

Gráfico 10-3 (H) se aprecia una tendencia lineal de valores normalizados como indica la tabla 17-3, esta tendencia lineal muestra un error absoluto de (90 ± 0.18) al 0.2 % de error relativo, un porcentaje de error más pequeño que el etanol que se encuentra al 0.9 %, por suspensiones que se obtuvieron estables.

3.4. Cálculo del coeficiente de absorción (α).

El equipo de Coleman determinó el coeficiente de absorción de las dispersiones de grafeno mediante espectroscopia UV-visible, de acuerdo con la Ley de Lambert-Beer el coeficiente de absorción de grafeno se puede determinar preparando una serie de dispersiones a concentraciones conocidas. (Su Rui et al, 2014)

Para calcular el coeficiente de absorción de grafeno en suspensiones de etanol y DMF se requiere el valor de absorbancia medido en el espectro UV y la concentración obtenido por medio del secado ya que esta variable guarda una relaciones directamente proporcional el uno con el otro, como se expresa la “ley de Lambert-Beer” ya que está relacionado con la absorbancia por la unidad de longitud de la trayectoria A/l parámetro importante para caracterizar cualquier dispersión (konios D. et al, 2014).

$$A = c \cdot \alpha \cdot l \tag{1}$$

A = Absorbancia óptica medido en el espectrofotómetro UV-visible.

l = longitud atravesada por luz en el medio siendo de 12.5 mm.

c = Concentración del grafeno obtenido a través del procedimiento de secado.

α = Coeficiente de absorción que se calculó una vez conocidas las concentraciones.

Partiendo de la ecuación (1) se realizó un procedimiento matemático de esta manera se tiene la expresión:

$$\alpha = \frac{A}{c * l} \quad (2)$$

Tabla 19-3: Coeficientes de absorción calculados para muestras dispersas en etanol y DMF.

Etanol	DMF
$\alpha_{275} = 4851.43 \text{ ml}/(\text{mg. m})$	$\alpha_{285} = 1360.57 \text{ ml}/(\text{mg. m})$

Realizado por: Cuzco Angélica, 2020

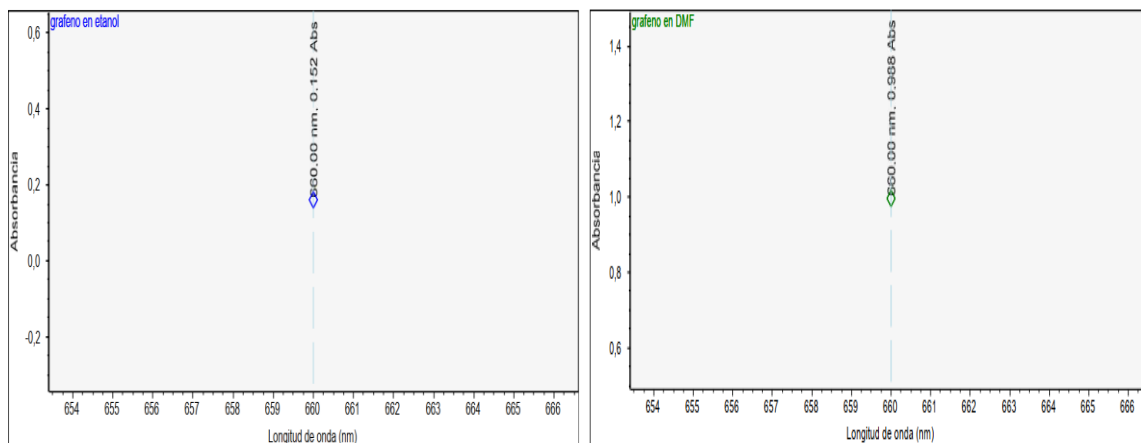
Los coeficientes de absorción calculados son valores que se compararon con la literatura en dispersiones de etanol y DMF, como se aprecian en la (Tabla 10-3) estos resultados son diferentes en comparación con la (tabla 1-1) valores recopilados en base a las revisiones de los artículos científicos que se han publicado. La razón exacta de porque varían los resultados de ' α ' no ha sido bien entendido.

3.4.1 Corroboración de valores de coeficiente de absorción.

De acuerdo a la literatura el coeficiente de absorción es calculado con la absorbancia óptica a ($\lambda = 660 \text{ nm}$) dividida por la longitud de celda (A/l), en función de la concentración que muestra el comportamiento de Lambert-Beer. Para corroborar los resultados se midió los espectros de absorbancia a longitud de onda mencionados en base a la literatura obteniendo los siguientes resultados:

$$\alpha_{660} = 608 \text{ ml}/\text{mg. m} \rightarrow \text{Etanol}$$

$$\alpha_{660} = 878.22 \text{ ml}/\text{mg. m} \rightarrow \text{DMF}$$



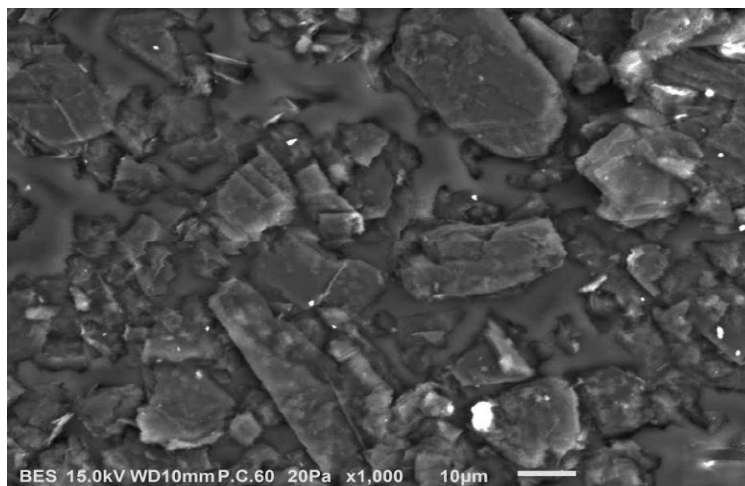
Gráfica 11-3: Absorbancia medida a 660 nm en Espectro UV-visible para suspensiones de etanol y DMF.

Realizado por: Cuzco Angélica, 2020

Para el caso del DMF el coeficiente de absorción calculado es de 878.22 ml/mg.m mayor que la del etanol de 608 ml/mg.m esto se debe a que las suspensiones de grafeno para este disolvente se mantienen por más tiempo en suspensión y las moléculas se ajustan a las capas de grafeno. En el etanol sucede lo contrario debido al desajuste entre la tensión superficial de etanol y grafito, en relación a los valores de la tabla 1-1.

3.5. Microscopia de Barrido Electrónica (SEM)

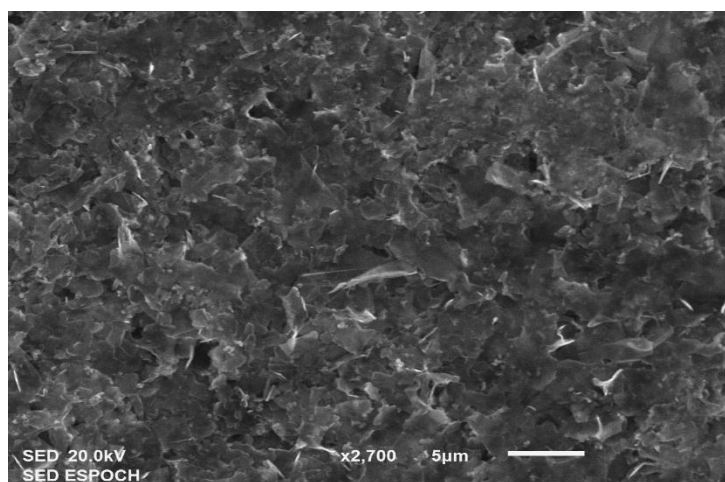
Mediante esta técnica se caracterizó la morfología de las suspensiones de grafeno utilizando un Microscopio de Barrido Electrónica de emisión de campos, (JSM-IT500HR) con un voltaje de aceleración que oscila entre 5 y 15 kV.



Gráfica 12-3: Micrografía SEM grafito en polvo al 99% p.a.

Realizado por: Cuzco Angélica, 2020.

La gráfica 12-3 muestra la micrografía del polvo de grafito utilizado en este trabajo con un tamaño promedio de $\sim 10 \mu\text{m}$ con estructuras irregulares, las partículas que se observan son gránulos gruesos de diferentes tamaños, además, los bordes de ciertas partículas presentan un color gris claro de la superficie que se encuentran aglomeradas unas con otras.



Gráfica 13-3: Micrografía SEM del sobrenadante de la suspensión en DMF.

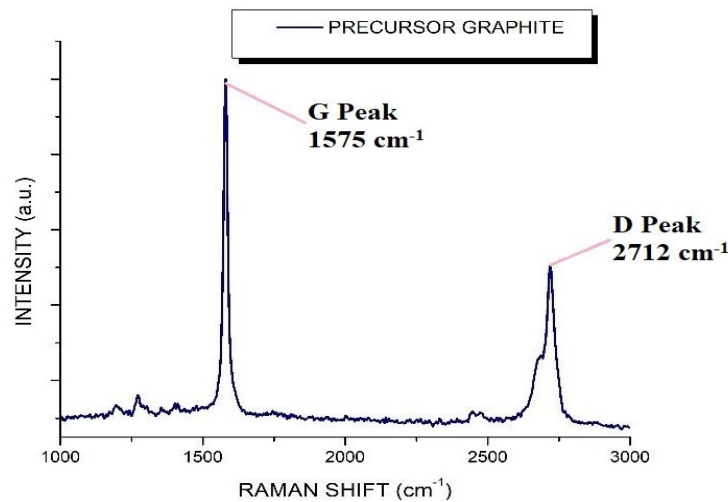
Realizado por: Cuzco Angélica, 2020

La grafica 13-3 corresponde a la suspensión del sobrenadante en DMF, a través de la micrografía se puede observar la presencia de dominios grafíticos con capas transparentes de grafeno superpuestas a unas sobre otras. La transparencia de estas ciertas capas indica que se obtuvieron grafeno a su vez, los bordes de las láminas muestran un color gris claro que se elevan. El grafeno obtenido es inestable debido a que no contiene el disolvente, por lo que empiezan a juntarse y a

doblarse para complementar su configuración electrónica, estas capas se encuentran en torno a $\sim 5\text{-}7\ \mu\text{m}$ con mayor abundancia del material grafitico.

3.6. Análisis Raman de polvo de grafito y suspensiones exfoliados.

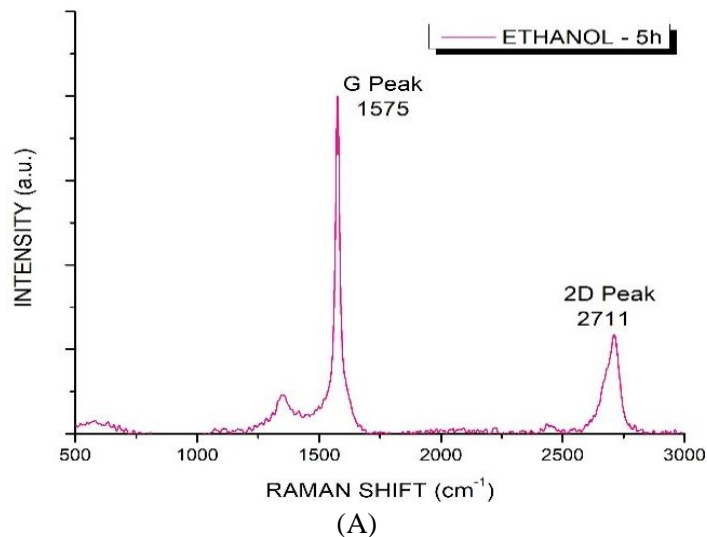
La espectroscopía Raman, que proporciona una identificación rápida de alto rendimiento y no destructivo de las capas de grafeno se utilizó para evaluar el número de capas y la calidad de material a base de grafeno, (Yasemin Celi et al, 2017) se realizaron este análisis sobre el material de partida y sus respectivas dispersiones en etanol y DMF. Según la literatura indica que las dispersiones de grafeno de pocas capas que se logran obtener cambian ligeramente en el pico $2D_{1A}$. (Tubón G. et al, 2019)



Gráfica 14-3: Espectro Raman representativo (normalizados a la banda D) de grafito en polvo.

Realizado por: Tubón Gabriela, Cuzco Angélica, 2020

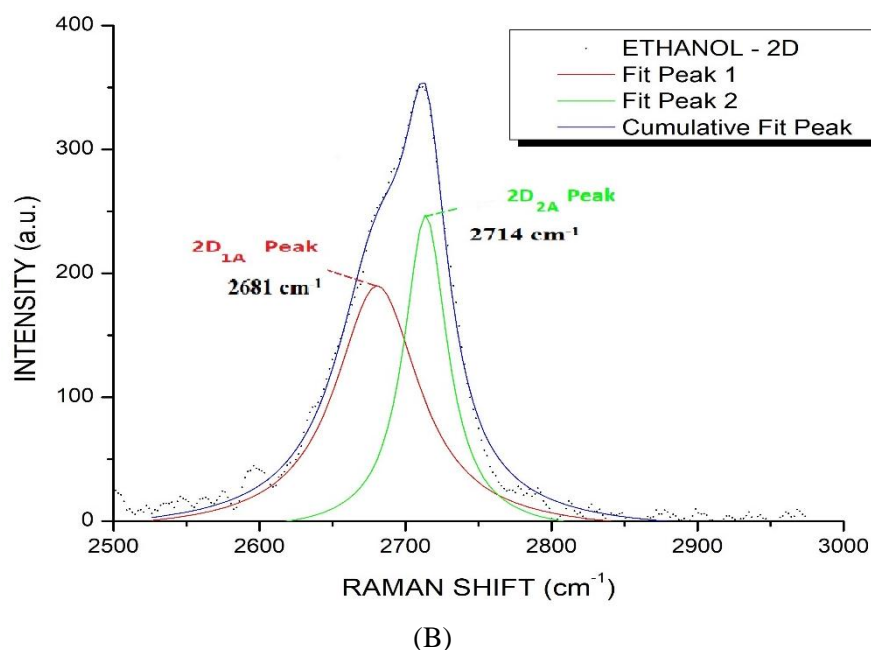
El gráfico 14-3 muestra el espectro Raman representativo del grafito en polvo (material precursor) que incluye una banda G a $\sim 1665\ \text{cm}^{-1}$ y banda D que se encuentra a $\sim 2770\ \text{cm}^{-1}$, el pico D se atribuye a las imperfecciones estructurales, mientras que el pico G se relaciona con enlaces del carbono hibridados sp^2 en la red de grafeno. El pico 2D es el pico que se analiza para las dispersiones de grafeno, el espectro que se visualiza esta previamente realizado el procesamiento de datos es decir esta con la convolución de las curvas usando el método de ajuste no lineal mediante funciones lorentzianas, este método de ajuste se utiliza para corroborar si las curvas van desplazándose tanto en intensidad como en longitud de onda.



Gráfica 15-3: Espectro Raman de la dispersión obtenida en etanol. La intensidad normalizada para el pico G.

Realizado por: Tubón Gabriela, Cuzco Angélica, 2020

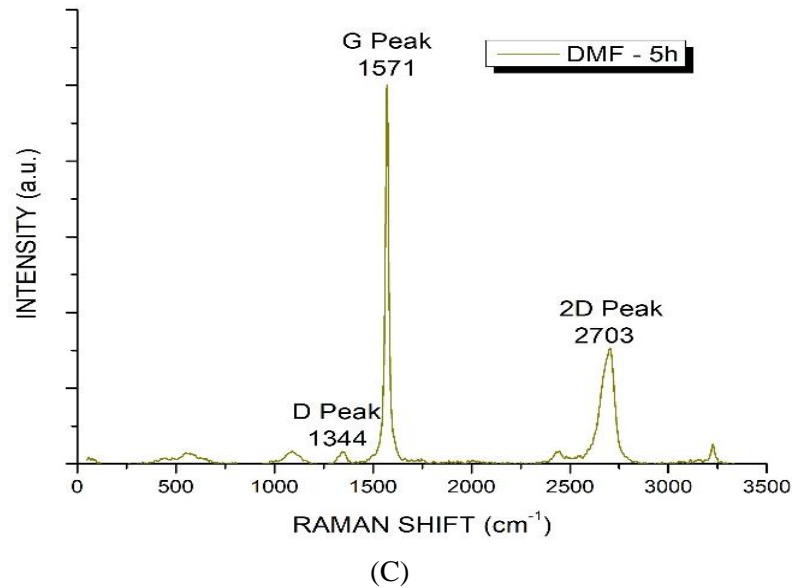
La gráfica 15-3 (A) indica el espectro Raman de la suspensión donde se confirma que el material disperso es grafeno, característico del grafeno procesados en disolventes se detectan dos picos, es decir, pico G en 1575 cm^{-1} y el pico 2D en 2711 cm^{-1} . El espectro según sus picos muestra capas con mayor dominios gráfiticos por la tensión superficial del etanol que no se ajustan al grafeno.



Gráfica 16-3: Ajuste del pico 2D con dos funciones lorentzianas, la intensidad normalizada para el pico G.

Realizado por: Tubón Gabriela, Cuzco Angélica, 2020

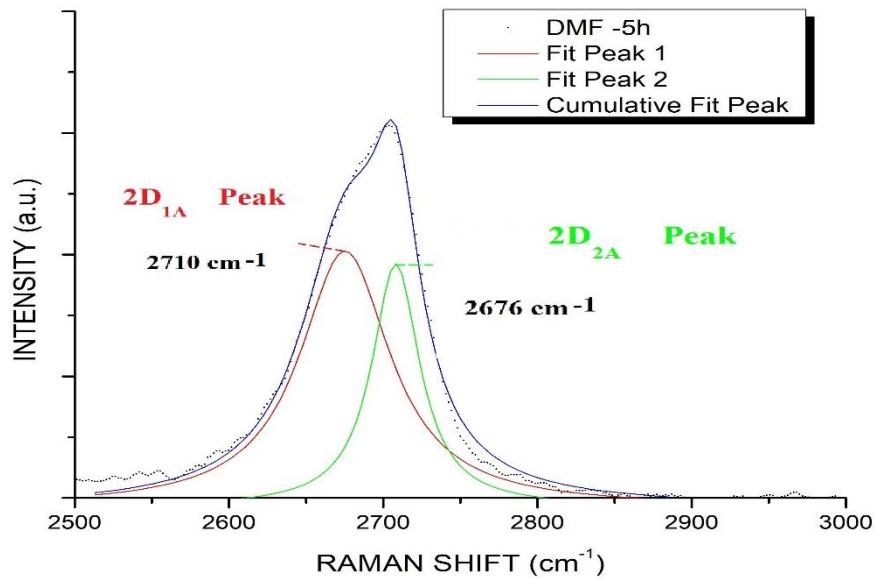
La gráfica B presenta el pico 2D (estima el número de capas obtenido en el grafeno) con un ajuste no lineal usando dos funciones lorentzianas, la primera función el Peak 2D_{2A} de color verde es más alta y se encuentra en torno a 2714 cm⁻¹ a la segunda función el Peak 2D_{1A} de color rojo a 2681 cm⁻¹. presentan curvas más simétricas con menor intensidad que el pico G, y obviamente que la intensidad del pico 2D_{2A} es mayor con respecto al pico 2D_{1A} esto quiere decir que las capas de grafeno que se obtuvo son espesas, anchas tienen más capas unas sobre donde las dispersiones no fueron bien exfoliadas.



Gráfica 17-3: Espectro Raman de la dispersión obtenida en DMF. La intensidad normalizada para el pico G.

Realizado por: Tubón Gabriela, Cuzco Angélica, 2020

La gráfica 17-3 C indica el espectro Raman de la suspensión donde se confirma que el material disperso es grafeno, se detectan dos picos, es decir, pico G en 1571 cm⁻¹ y el pico 2D en 2703 cm⁻¹. El espectro según sus picos muestra capas con menos dominios grafíticos por la tensión superficial del DMF que no se ajustan a la del grafeno y se obtiene una mejor exfoliación.



(D)

Gráfica 18-3: Ajuste del pico 2D con dos funciones lorentzianas, respectivamente con valores normalizados.

Realizado por: Cuzco Angélica, 2020

La gráfica 18-3 (D), pico 2D con ajuste no lineal usando dos funciones lorentzianas, indica el pico $2D_{1A}$ (verde) es más baja en torno a 2676 cm^{-1} al pico $2D_{2A}$ (rojo) a 2710 cm^{-1} que se encuentra más alta, una vez que las formas de las curvas cambian las dispersiones están exfoliadas. En este caso en DMF se ve capas con mejor exfoliación porque la intensidad del pico $2D_{2A}$ baja cambia y la intensidad en el pico $2D_{1A}$ se empieza elevar indica que existe menos capas de grafeno.

A través de la espectroscopia Raman para los dos disolventes se corrobora que en mis suspensiones obtengo grafeno de pocas capas. según sus curvas realizadas un método de ajuste no lineal y lorentzianas que presentan un cambio, así como se menciona en la literatura.

CONCLUSIONES

- Se calculó el coeficiente de absorción de grafeno para el tiempo de 5 horas, utilizado como material precursor el grafito (pureza 99%) mediante exfoliación en fase líquida dispersado en disolventes orgánicos con coeficiente dispersivo y puntos de ebullición diferentes, los parámetros de acuerdo a nuestro diseño experimental no se variaron como: el tiempo de sonicación, velocidad y tiempo de centrifugación. Parámetros que fueron tomados a partir de los resultados de trabajo de investigación de (Cayambe M. & Zambrano C).
- Mediante el espectrómetro UV-visible, se pudo determinar la presencia de grafeno por su pico característico generados en torno a 275 nm en Etanol y 285 nm para DMF, que corresponde a la transición $\pi-\pi^*$ característicos de las propiedades del carbono, se presenta una ligera variación de las absorbancias en torno el SET 1 y 3 varía el 1.5 % y el SET 2 el 5.3 % referente al etanol mientras tanto para SET 1 y 2 el 1 % y el SET 3 al 1.7 % en DMF, estos resultados varían de acuerdo a las suspensiones si fueron o no estables.
- Las concentraciones se calcularon a través del proceso de secado de las suspensiones de grafeno a 70 °C durante 24 horas, se determinaron las concentraciones de grafeno usando vidrios reloj, para Etanol la concentración alcanzó a 20 $\mu\text{g/ml}$ y 90 $\mu\text{g/ml}$ para el DMF (valores promedios a través de los datos normalizados). La conductividad eléctrica para la suspensión de grafeno en etanol se reportó el 2.37 $\mu\text{S/cm}$ y para el DMF a 10.23 $\mu\text{S/cm}$.
- El coeficiente de absorción (α) se calcularon a través de la ley de Beer- Lambert una vez conocida las concentraciones y las absorbancias, estos coeficientes calculados son: ($\alpha_{275} = 4851.43 \text{ ml/mg.m}$) en etanol y ($\alpha_{285} = 1360.57 \text{ ml/mg.m}$) en DMF, para la corroboración en base a la literatura donde miden la absorbancia a 660 nm, se calculó utilizando esa longitud de onda y se obtuvieron los coeficientes de absorción alcanzados a ($\alpha_{660} = 878.22 \text{ ml/mg.m}$) DMF mayor a etanol por las suspensiones más estables y homogéneas, mientras en etanol se obtuvo a ($\alpha_{660} = 608 \text{ ml/mg.m}$).
- La morfología de las capas de grafeno producidos se analizó de forma cualitativa mediante la Microscopia de Barrido Electrónico (SEM) se obtuvieron láminas transparentes con abundancia de las capas de grafeno en torno a $\sim 5-7 \mu\text{m}$ para el caso del DMF.

RECOMENDACIONES

- Para realizar la sonicación es recomendable controlar la temperatura durante el proceso (25 °C, recomendado); ya que el sobrecalentamiento da como resultado una muestra con concentración dispersa baja, por lo tanto, puede generar a la degradación química de los solventes.
- Las suspensiones de grafeno para el procedimiento de secado deben ser altamente dispersas que no posean partículas gráficas, por lo que es siempre necesario una vez centrifugadas las suspensiones en los disolventes decantar el sobrenadante esto ayuda a que no se mezclen con las partículas de grafito precipitadas durante la centrifugación.
- Las muestras de grafeno para analizar en Microscopia de Barrido Electrónico deben ser completamente secas y poseer conductividad eléctrica, es por eso que las muestras deben pasar un tratamiento de secado riguroso.
- Para calcular el coeficiente de absorción de las dispersiones de grafeno con valores similares a la literatura es recomendable determinar a través de la elaboración de una curva de calibración, mediante muestras diluidas a partir de la muestra madre.

BIBLIOGRAFÍA

ABHINAV M., Gaikwad. et al. *Identifying orthogonal solvents for solution processed organic transistors*. 2016, pp. 18-29. Vol. 30.

AVOURIS P. y Dimitrakopoulos C. *"Graphene synthesis and applications"*, *Materials Today*, 15(3). 2012, pp 86-97.

BAE S. et al. *"Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes"*, *Nature Nanotechnology*, 5(8), 2010, pp. 574-578.

BACKES C., Thomas M. et al. *"Guidelines for Exfoliation, Characterization and Processing of Layered Materials Produced by Liquid Exfoliation"*. Germany., 2016. pp. 243-255. Vol. 29.

BUCH J., Scott. et al. *"Coulomb Oscillation and Hall Effect in Quasi-2D Graphite Quantum Dots"*. 2005, pp. 287-290. Vol. 5.

CAYAMBE M. s Zambrano C. *"Obtención de grafeno mediante exfoliación en fase líquida y optimización de la fase experimental a través de tratamiento hidrotérmico"*. 2018, pp. 27-46.

CIESIELSKI A. y Samori P. *"Graphene via sonicacion assisted liquid-phase exfoliacion"*, *Chemical society Reviews*. 2014, pp. 381-398. Vol. 43.

CIESIELSKI, A. y Samorì, P. *"Supramolecular Approaches to Graphene: From Self-Assembly to Molecule-Assisted Liquid-Phase Exfoliation"*. 2016, Vol. 28.

COLEMAN, J. N. *"Liquid Exfoliation of Defect-Free Graphene"*. *Accounts of Chemical Research*, 46(1), 2013. pp. 381-38. [Consultado: 25 de agosto 2019] Disponible en: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ar300009f>.

CURZIO M., Cremades O. et al. *"Graphene, Part II: Processes and Feasibility of its Production"*, *NANOTECHNOLOGY New Materials*. 2015, pp. 344-347. Vol. 90.

DLEP, 67. LIMITE DE EXPOSICION PROFESIONAL DEL N,N-DIMETILFORMAMIDA. 2011, pp. 22-25.

ENCAI O., Yanyan X. et al. "*High concentration and stable few-layer graphene dispersions prepared by the exfoliation of graphite in different organic solvents*". s.l. : RSC Adv., 2013, pp. 9490-9499. Vol. 3.

HENGCONG T., Yuqin Z. et al. "Scalable exfoliation and dispersion of two-dimensional materials". 2017, pp. 921-960. Vol. 19. [Consultado: 16 de Junio del 2019.] <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/cp/c6cp06813h#!divAbstract>.

HERNANDÉZ Y. et al. "High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite". 2008, pp. 563-568. Vol. 3.

HERNÁNDEZ Y., Loyota M. et al. "*Measurement of Multicomponent Solubility Parameter of Graphene Facilitates Solvent Discovery*". 2010, pp. 3208-3213. Vol. 26.

IPOHORSKI, M. et al. "*MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO EN LA CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES*". Universidad Nacional de Cuyo., 2013.

K. y Parvez. et al. "*Exfoliación de Grafito en Grafeno en soluciones Acuosa de Sales Inorgánicas*", J. Am. Chem. Soc., 136(16), 2014, pp. 6083-6091.

K.S., Vasu. et al. "Van der Waals pressure and its effect on trapped interlayer molecules". Nature Communications. Nature Publishing Group. 2016, pp. 120-135. [En línea] 2016. [Citado el: 26 de Junio del 2019.] http://www.nature.com/articles/ncomms12168/fig_tab.. 7.

KONIOS D., Stylianakis M. et al. "*Dispersion behaviour of graphene oxide and reduced graphene oxide*". 2014, pp. 108-112. Vol. 430.

LI Q., Song J. et al. "*Two - Dimensional Material Confined Water*", Accounts of Chemical Research, 48(1), 2015, pp. 119-127.

LOTYA M., Hernandez Y. et al. "*Liquid Phase Production of Graphene by Exfoliation of Graphite in Surfactant/Water Solutions*". JACS ARTICLES, 2008, pp.3208-3220.

LOU et al. "*Fabrication of High-Concentration Aqueous Graphene Suspensions Dispersed by Sodium Lignosulfonate and Its Mechanism*". 2015, pp. 23221-23230. Vol. 119.

MARTÍNEZ, V. G. *Estudio de la estabilidad del oxido de grafeno con el tiempo*. Departamento de Ciencias de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica , Universidad de Oviedo. Asturia : s.n., 2013, pp. 30.

MUSTAFA, Lotya et al. "*Liquid Phase Production of Graphene by Exfoliation*" of University of Oxford., 2009, Vol. 131.

NCPALCOHOLS. "*Materials safety data sheet (MSDS)*".2016. Disponible en: [http://www.ncpalcohols.com/msds/msds light spirit.pdf](http://www.ncpalcohols.com/msds/msds%20light%20spirit.pdf).

NICOLOSI V. et al. "*Liquid Exfoliation of Layered Materials*", Science AAAS, American Association for the Advancement of Science. 2013.pp. 6139. Vol. 340.

PARVEZ K., Zhong-S. W. et al. "*Exfoliacion de Grafito en Grafeno en soluciones Acuosa de Sales Inorganicas*", J. Am. Chem. Soc., 136(16), 2014, pp 6083-6091.

PATON, Keith R. et al. "*Relating the optical coefficient of nanosheet dispersion to the intrinsic nanolayer absorption*". 2016. pp. 733-738. Vol. 107.

QIANG W., Huiyong W. et al. Efficient liquid-phase exfoliation of few-layer graphene in aqueous 1, 1, 3, 3-tetramethylurea solution. 2018,pp. 1167-1173. Vol. 526

RANDHIR S. et al. "*Concentration Enhancement of Liquid Phase Exfoliated Graphene with Addition of Salt Organic*". 2015, pp. 565 - 571. Vol. 70.

SABRI S., Thikra K. et al. "Separation Efficiency Measurement for Centrifuge Device Using Power -Pulsed Decay Technique". 2015. pp. 36380.

SÉBASTIEN H., Lian. J. X. et al. "*Liquid-Phase Exfoliation of Graphite into Single- and Few-Layer Graphene with α -Functionalized Alkanes*". 2016, pp. 2714-2721. Vol. 7..

SHIN et al. "*A facile synthesis method for highly water-dispersible reduced graphene oxide based on covalently linked pyridinium salt*". Carbo s.n., 2017. pp. 17-24.

SU R., Lin F. S. et al. "*Study on the Absorption Coefficient of Reduced Graphene Oxide Dispersion*". 2014. pp. 12520-12525. Vol. 118.

TUBÓN G., Hernandez J. et al. *Zeolite-Assisted Shear Exfoliation of Graphite into Few-Layer Graphene*. 2019, pp. 377. Vol. 9.

VARGAS, R. Daniela & A. *"Síntesis de óxido de grafeno reducido y aminado Síntesis de óxido de grafeno reducido y aminado mecánicas de nanocompósitos a base de caucho natural"*. 2016. pp. 50-70.

WAN, Qiang. et al. *"Efficient liquid-phase exfoliation of few-layer graphene in aqueous 1, 1, 3, 3-tetramethylurea solution"*. 2018. pp. 167-173. Vol. 526.

WARNER, J. H. et al. *"Graphene: fundamentals and emergent applications"*. quinta. USA : s.n., 2013.

WEICHENBERGER C.X. y Blankenburg H. *Ditor: functional annotation of genomic and proteomic data*. 2015. Vol. 16.

XIAO GUANG G., Yue Z. et al. *"Method of ultrasound-assisted liquid-phase exfoliation to prepare graphene"*. 2019, pp. 104630. Vol. 58.

YASEMIN C., Suvaci E. et al. *"A comparative study on few-layer graphene production by exfoliation of different starting materials in a low boiling point solvent"*. 2017. pp. 74-88. Vol. 1.

YI M., Shen Z., et al. *"Kitchen blender for producing high-quality few-layer graphene"*. Intitute of Materials Science, Technische Univerrritat Darmstadt, Darmstadt 64287, Germany, 2014, pp. 622-626. Vol. 78.

ZULHELMI, Ismail, K., et al. *"Facile method for liquid-exfoliated graphene size prediction by UV-visible spectroscopy"*. 2016. Vol. 1756.

ANEXOS

TABLA 1-1: MATRIZ, RECOPIACIÓN DE INFORMACIÓN DE LOS VALORES ESTABLECIDOS DEL COEFICIENTE DE ABSORCIÓN.

Año	Autor	Disolvente	Cantidad inicial solvente (ml)	Concentración inicial (mg/ml)	Concentración final (mg/ml)	Tiempo S. (h)	C. F.		Coef. Abs. (ml/mg.m)	Tiempo de Sonicación	Abs. (a.u.)	Longitud celda (cm)	λ (nm)
							rpm	min					
2009	Mustafa L.	SDBS	10	0,1	0,0027	0,5	500	90	1390	Baño	0,5	---	660
2008	Yenny Hernandez	NMP,GBL,D MA, DMEU	---	0,002 - 0,008	0,006 - 0,004	---	---	---	2460	Baño	---	---	660
2009	Athanasios B.	DMF	10	5	0,05 - 0,1	1	---	---	1800	Baño	0,3	---	550
2010	Mustafa Lotya.	NMP	---	5	0,3	24	500-5000	90	6600	Baño	---	---	---
2010	Y.Hernandez	ETANOL	10	0,1	0,0016	0,5	500	90	2460	Baño	---	1	660
2010	Umar Khan,	NMP	700	3,3	1,2	0,5 - 462	500	45	3620	Baño	---	---	---
2010	Min Yi,	WATER/ACE TONE	30	3	0,11	4	1000	30	3600	Baño	---	---	660
2011	Mildred Quintana.	DMF	20	30	0,13	--	--	--	931,9	Molienda	---	---	660
2011	Luca Valentini,.	HMIH	---	---	0,011	0,5	4000	30	1172	Baño	---	---	660
2012	Arlene O'Neill.	NMP	20	200	---	1	1500	45	1020	Punta	---	1	---
2013	Oleg Yu.	NMP,ETANO L y DMF	---	0,24	0,06	--	6000	180	1077	Baño	---	---	660
2014	Muhamma	NMP	---	---	5,25	3	17000	180	2092	Punta	---	---	---
2016	Paton	---	---	---	---	--	--	--	4237	---	0,023	---	---
2010	Xiaoyan Zhang.	ETANOL	50	150	0,04	2	1000	30	---	Baño	---	---	---
2011	D D Nguyen1.	ETANOL	---	12 a 42	---	0,5	---	---	1371	Baño	---	---	268
2012	Wei-Wei.	ETANOL (50-80%)/AGUA	---	5	0,05	1,5	3000	60	3182	Baño	---	1	660
2014	Dimitrios Konios	ETANOL..AG UA	2	0,5	---	1	500	90	3592	Baño	---	1	660

ANEXO A. PREPARACIÓN DE LOS FRASCOS PREVIAS A LA PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.



Figura 1A. Lavado de los frascos con etanol.

Realizado por: Cuzco Angélica, 2019



Figura 2A. Frascos colocados dentro de la estufa para el secado.

Realizado por: Cuzco Angélica, 2019

PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS PREVIAS AL PROCESO DE SONICACIÓN.



Figura 3A. Pesaje del grafito en la balanza.

Realizado por: Cuzco Angélica, 2019



Figura 4A. Adición de 100 mg Grafito + 100 ml Etanol en el frasco.

Realizado por: Cuzco Angélica, 2019

ANEXO B. PROCESO DE SONICACIÓN DEL GRAFITO CON LA PRESENCIA DE ETANOL RESPECTIVAMENTE.



Figura 1B. Suspensión de Grafeno – Etanol a 5 horas de sonicación.

Realizado por: Cuzco Angélica, 2019



Figura 2B. Suspensión de Grafeno – DMF a 5 horas de sonicación.

Realizado por: Cuzco Angélica, 2019

ANEXO C. PROCESO DE CENTRIFUGACIÓN DE LA DISPERSIÓN DE GRAFENO-ETANOL.



Figura 1C: Centrifuga utilizado en el proceso con parámetros de 1000 rpm – 10 min.

Realizado por: Cuzco Angélica, 2020

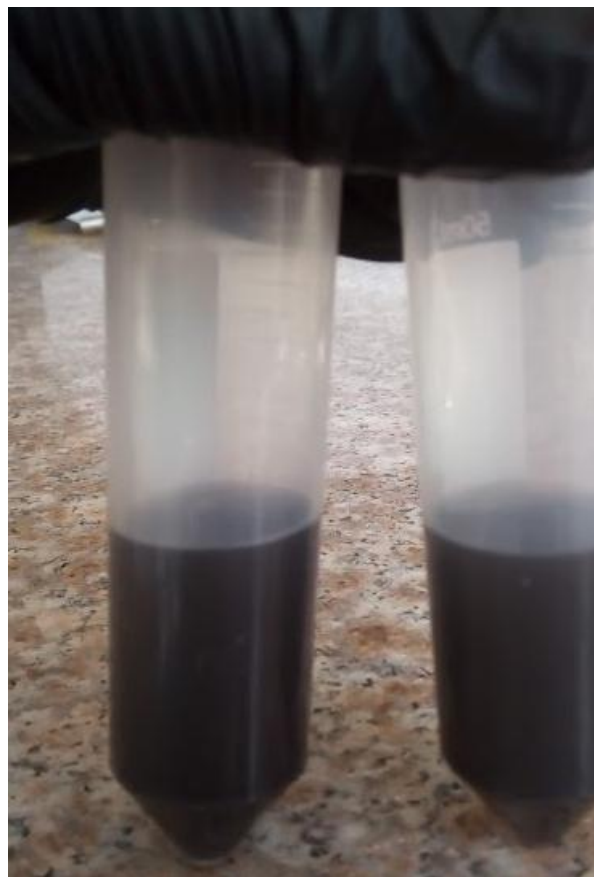


Figura 2C: Dispersión Etanol-Grafeno 20 ml.

Realizado por: Cuzco Angélica, 2020

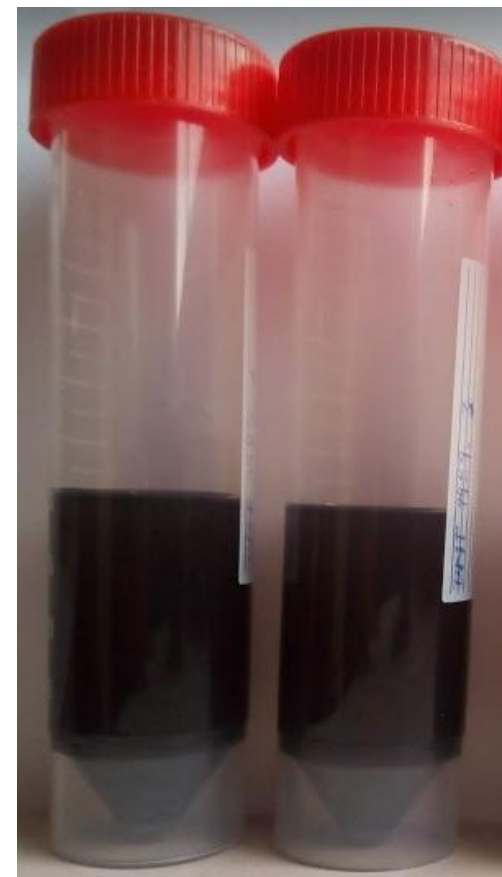


Figura 3C: Dispersión DMF-Grafeno 20 ml.

Realizado por: Cuzco Angélica, 2020

SEPARACIÓN DEL SOBRENADANTE DE LAS SUSPENSIONES DE GRAFENO DESPUÉS DE LA CENTRIFUGACIÓN.



Figura 4C: Suspensión de grafeno en Etanol decantado 20 ml de la muestra centrifugada.

Realizado por: Cuzco Angélica, 2020



Figura 5C: Suspensión de grafeno en DMF decantado 20 ml d muestra centrifugada.

Realizado por: Cuzco Angélica, 2020

ANEXO D. MEDICIÓN LAS ABSORBANCIAS DE LAS SUSPENSIONES DE GRAFENO EN ETANOL Y DMF UTILIZANDO EL ESPECTROFOTÓMETRO UV-VISIBLE.



Figura 1D: Espectrofotómetro UV-visible utilizado para el análisis de las muestras.

Realizado por: Cuzco Angélica, 2020



Figura 2D: Celda de cuarzo con 3 ml de suspensión de grafeno en etanol.

Realizado por: Cuzco Angélica, 2020



Figura 3D: Celda de cuarzo con 3 ml de suspensión de grafeno en DMF.

Realizado por: Cuzco Angélica, 2020

ANEXO E. MEDICIÓN DE LA ABSORBANCIA A CONOCER EL PICO CARACTERÍSTICO DEL GRAFENO A TRAVÉS EL ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPIA UV.

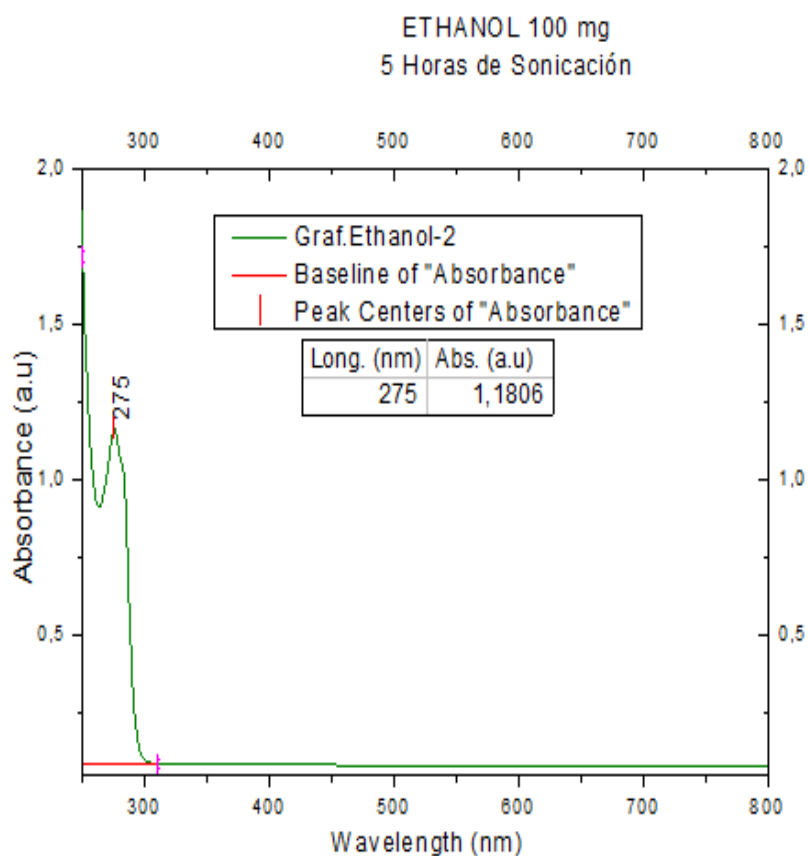


Figura 1E: Espectro de Absorbancia Grafeno - Etanol.

Realizado por: Cuzco Angélica, 2020

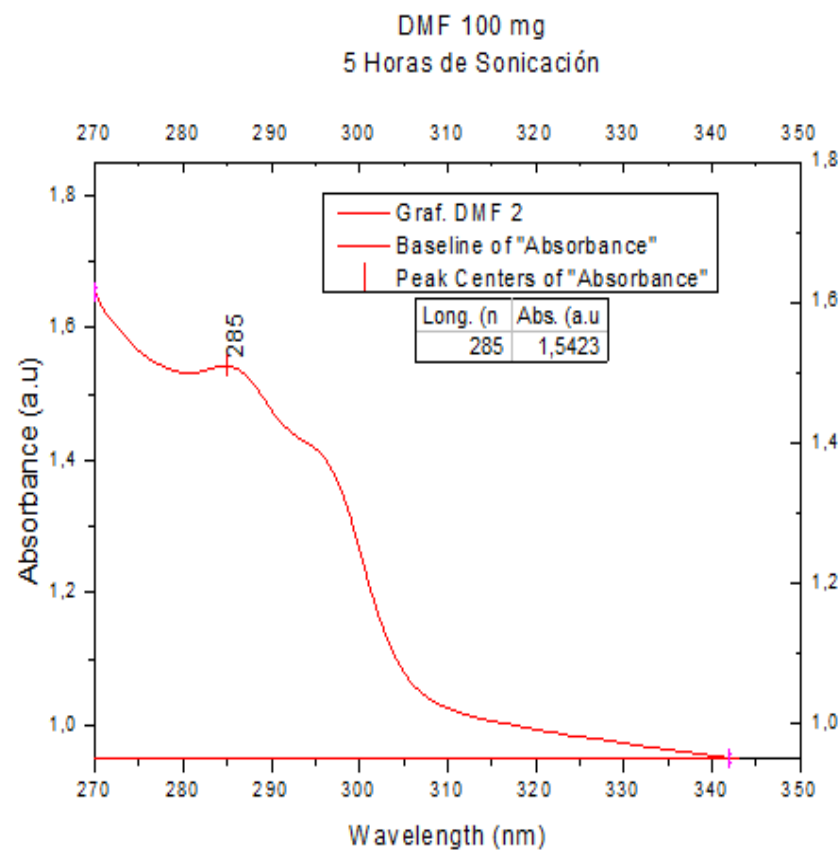


Figura 2E: Espectro de Absorbancia Grafeno - DMF.

Realizado por: Cuzco Angélica, 2020

ANEXO F. PROCESO DE SECADO DE LAS MUESTRAS A TEMPERATURA DE 70 °C POR 24 HORAS.



Figura 1F: Pesaje de los vidrios reloj

Realizado por: Cuzco Angélica, 2020



Figura 2F: Vidrios reloj colocados dentro del horno.

Realizado por: Cuzco Angélica, 2020



Figura 3F: Suspensión de grafeno-etanol en vidrios reloj.

Realizado por: Cuzco Angélica, 2020



Figura 4F: Suspensión de grafeno-DMF en vidrios reloj.

Realizado por: Cuzco Angélica, 2020

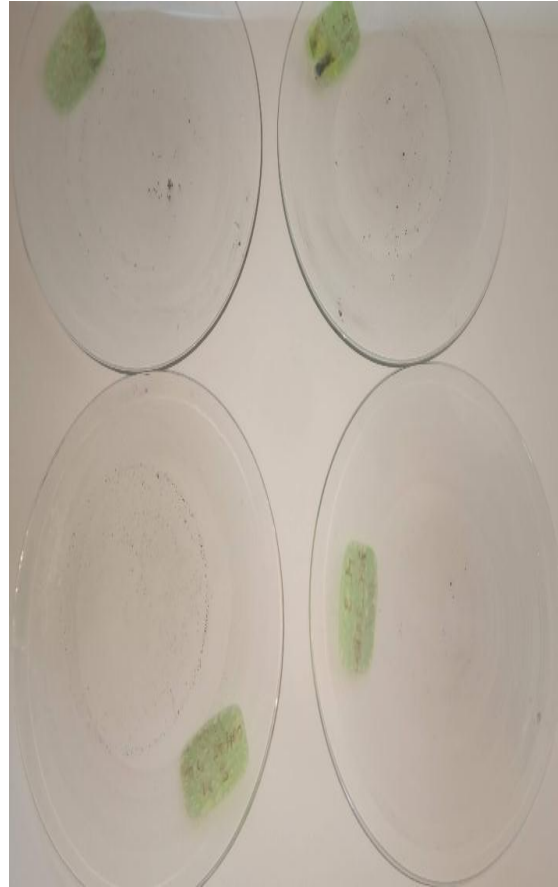


Figura 5F: Vidrios reloj con grafeno en etanol después de secado.

Realizado por: Cuzco Angélica, 2020

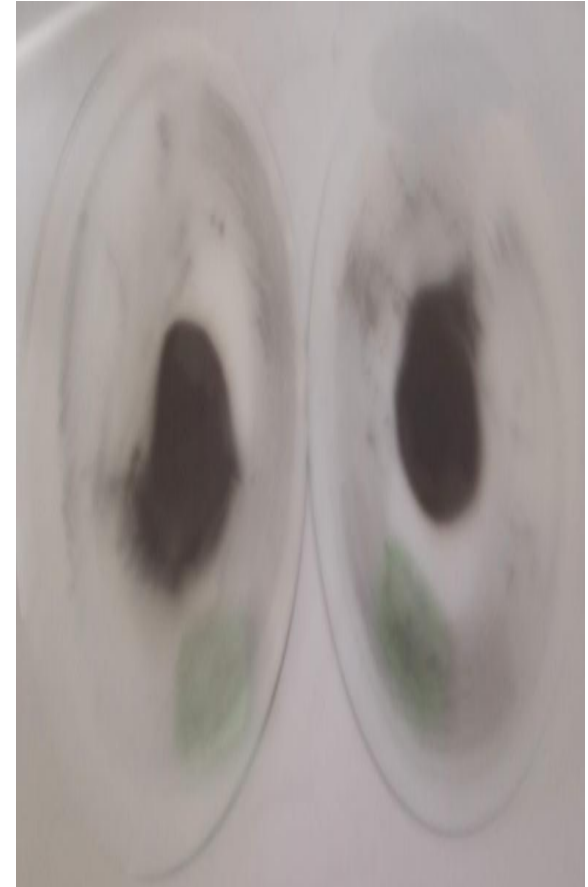


Figura 6 F: Vidrios reloj con grafeno en DMF después de secado.

Realizado por: Cuzco Angélica, 2020

ANEXO G. PESAJE DE LOS VIDRIO RELOJ DESPUES DE QUE LAS MUESTRAS EN ETANOL Y DMF FUERON SECADOS PARA CONOCER LA CONCENTRACIÓN.



Figura 1G: Pesaje del vidrio reloj + grafeno en etanol después de secado.

Realizado por: Cuzco Angélica, 2020



Figura 2G: Pesaje del vidrio reloj + grafeno en DMF después de secado.

Realizado por: Cuzco Angélica, 2020

ANEXO H. RECOPIACIÓN DE DATOS PARA EL CÁLCULO DE CONCENTRACIÓN EN UNA MATRIZ.

MUESTRA REALIZADA EN ETANOL 100 % PURO.

C.inicial = 1 mg/ml (100 mg Grafito + 100 ml

Etanol)

Tiem.Sonicado = 5

horas

CF = 1000 rpm - 10

min

Secado = 70°C

V. Secado = 20 ml

Tiem. Secado = 24

horas

Tabla de valores para el cálculo de la concentración, unidades en miligramos.

Peso V. R._1	Peso V.R._2	Peso V.R._3	Peso V.R._4	M.1 + V. R	M.2 + V. R	M.3 + V. R	M.4 + V. R	Concentración M_1	Concentración M_2	Concentración M_3	Concentración M_4
35,7926	32,5729	32,275	32,3249	35,793	32,5733	32,2753	32,3253	0,0004	0,0004	0,0003	0,0004
35,7926	32,5729	32,275	32,3249	35,7931	32,5733	32,2754	32,3253	0,0005	0,0004	0,0004	0,0004
35,7926	32,5729	32,275	32,3249	35,793	32,5733	32,2754	32,3254	0,0004	0,0004	0,0004	0,0005
35,7926	32,5729	32,275	32,3249	35,7930	32,5733	32,2753	32,3253	0,00043333	0,0004	0,00036667	0,00043333

	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestr a 4	
20	0,40	0,40	0,37	0,40	mg/ml
1	0,02	0,02	0,02	0,02	mg/ml
	20,00	20,00	18,33	20,00	ug/ml

Figura 1H: Matriz de datos realizados para calcular la concentración del grafeno en etanol.

Realizado por: Cuzco Angélica, 2020

MUESTRA REALIZADA EN DMF 99,8 % DE PUREZA

C.inicial = 1 mg/ml (100 mg Grafito + 100 ml DMF)

Secado = 70°C

Tiem.Sonicado =

5 horas

V. Secado = 20 ml

CF = 1000 rpm -

10 min

Tiem. Secado = 24

horas

Tabla de valores para el cálculo de la concentración, unidades en miligramos.

Peso V. R._1	Peso V.R._2	Peso V.R._3	Peso V.R._4	M.1 + V. R	M.2 + V. R	M.3 + V. R	M.4 + V. R	Concentración M_1	Concentración M_2	Concentración M_3	Concentración M_4
35,7926	32,5729	32,275	32,3249	35,7944	32,5747	32,2768	32,3266	0,0018	0,0018	0,0018	0,0017
35,7926	32,5729	32,275	32,3249	35,7944	32,5747	32,2768	32,3267	0,0018	0,0018	0,0018	0,0018
35,7926	32,5729	32,275	32,3249	35,7944	32,5748	32,2769	32,3267	0,0018	0,0019	0,0019	0,0018
35,7926	32,5729	32,275	32,3249	35,7944	32,57473	32,27683	32,32666	0,0018	0,00183333	0,00183333	0,00176667

	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4	
20	1,8	1,8	1,8	1,8	mg/ml
1	0,1	0,1	0,1	0,1	mg/ml
	90,0	91,7	91,7	88,3	ug/ml

Figura 2H: Matriz de datos realizados para calcular la concentración del grafeno en DMF.

Realizado por: Cuzco Angélica, 2020

ANEXO I. PREPARACIÓN E IMÁGENES TOMADAS DE LA CARACTERIZACIÓN DE DISPERSIÓN DE GRAFENO EN MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).



Figura 1I: Staff de aluminio seco.

Realizado por: Cuzco Angélica, 2020



Figura 2I: Staff de aluminio con muestras para al análisis al SEM.

Realizado por: Cuzco Angélica, 2020

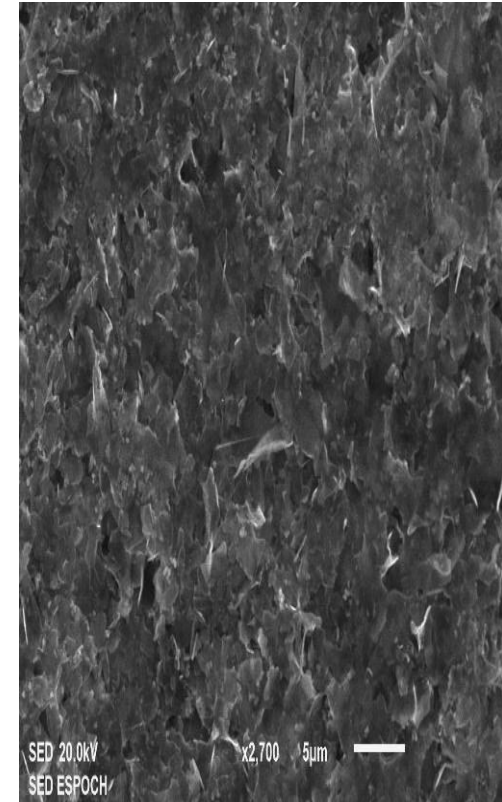


Figura 3I: Morfología de las capas de grafeno.

Realizado por: Cuzco Angélica, 2020

EN ESTA PARTE SE ANEXA LA INFORMACIÓN ADICIONAL DE LOS PROCEDIMIENTOS QUE SE REALIZARON PARA PODER CALCULAR EL COEFICIENTE DE ABSORCIÓN, A TRAVÉS DEL CUAL LOS RESULTADOS QUE SE OBTUVIERON NO FUERON DE GRAN AYUDA POR LOS EQUIPOS QUE POSEEN LOS LABORATORIOS.

ANEXO J. PREPARACIÓN DE FILTRADO DE LAS MUESTRAS CENTRIFUGADAS.



Figura 1J: Pesaje de la membrana de filtro.

Realizado por: Cuzco Angélica, 2019



Figura 2J: Filtrado de la suspensión de grafeno.

Realizado por: Cuzco Angélica, 2019



Figura 3J. Pesaje de la membrana filtrada.

Realizado por: Cuzco Angélica, 2019.

ANEXO K. ESTABILIZACIÓN DE PESOS DE LOS FRASCOS ANTES Y DESPUÉS DE LA PREPARACIÓN DE MUESTRA.

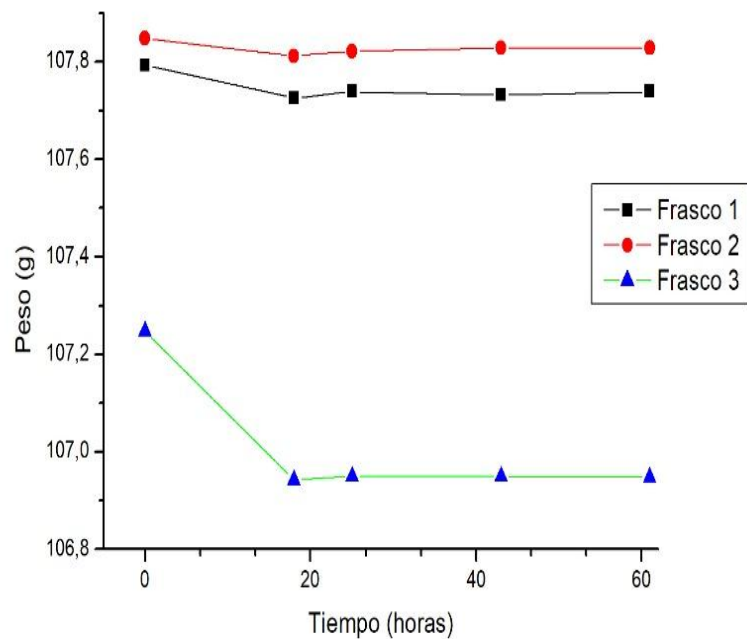


Figura 1K: Pesos de frascos estabilizados en función al tiempo y peso

Realizado por: Cuzco Angélica, 2019.

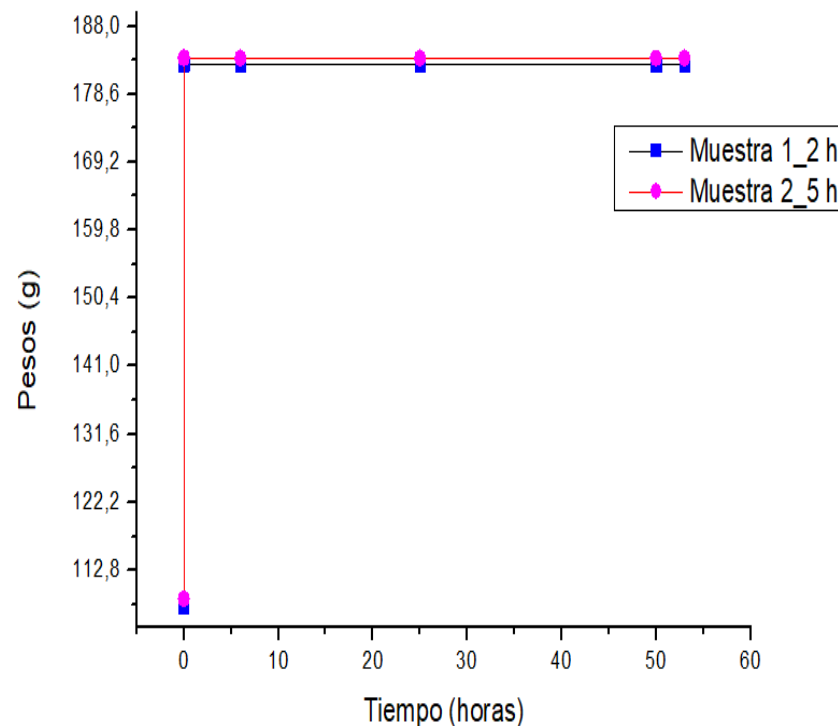


Figura 2K: Pesos de frascos estabilizados con adición de la muestra.

Realizado por: Cuzco Angélica, 2019.

ANEXO L. RECOPIACIÓN DE DATOS DURANTE EL PROCESO EXPERIMENTAL.

	03/06/19 15h30		04/06/19 09h00		04/06/19 16h00		05/06/19 14h30		06/06/19 10h00		06/06/19 10h00	
	PESO (g)		PESO (g)		PESO (g)		PESO (g)		PESO (g)		PESO (g)	
	Previo al secado (t=0)		luego de transcurrida 1 hora de haber secado la muestra durante 17 horas		18 horas después de sacar de la estufa		25 horas después de sacar de la estufa, luego se volvió a secar por 17 horas más.		luego de transcurrida media hora de haber secado nuevamente el frasco durante 17 horas, completando 24 horas de secado, 43 horas.		63 horas después de sacar de la estufa secado por 17 horas más.	
	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 1	Muestra 2
R, 1	107,793	107,848	107,726	107,812	107,739	107,822	107,732	107,828	107,732	107,824	107,732	107,822
R, 2											107,743	107,831
R, 3											107,742	107,83
PROM.	107,793	107,848	107,726	107,812	107,739	107,822	107,732	107,828	107,732	107,824	107,739	107,8276667
DES. MUES.	0,0035	0,0035	0,0035	0,0035	0,0035	0,0035	0,0035	0,0035	0,0035	0,0035	0,0061	0,0049
PORCENTUAL											5,6458E-05	4,57478E-05

Figura 1L: Pesos de frascos vacíos antes y después de secado en la estufa.

Realizado por: Cuzco Angélica, 2019.

	10/06/19 09h00		10/06/19 09h20		10/06/19 09h45		10/06/19 15h30		11/06/19 10h00		12/06/19 11h30		12/06/19 14h00	
	PESO (g)		PESO (g)		PESO (g)		PESO (g)		PESO (g)		PESO (g)		PESO (g)	
	Frasco vacío previo sonicación		Frasco + Disolvente (ETANOL 100 ml)		Frasco + Disolvente (ETANOL 100 ml) + Grafito en polvo (100 mg)		Luego de transcurrida 2 y 5 horas de haber sido sometidos las muestras al sonicador.		19 horas después que las muestras 1 y 2 fueron sometidas al sonicador.		44 horas después que las muestras 1 y 2 fueron sometidas al sonicador.		47 horas después que las muestras 1 y 2 fueron sometidas al sonicador.	
	Frasco 1	Frasco 2	Frasco 1 + Etanol	Frasco 2 + Etanol	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 1_2h	Muestra 2_5h	Muestra 1_2h	Muestra 2_5h	Muestra 1_2h	Muestra 2_5h	Muestra 1_2h	Muestra 2_5h
R.1	107,745	107,826	182,728	182,586	182,819	182,666	182,767	182,616	182,756	182,595	182,751	182,589	182,754	182,592
R. 2	107,746	107,826	182,728	182,587	182,819	182,666	182,766	182,614	182,757	182,595	182,751	182,589	182,754	182,592
R. 3	107,746	107,825	182,727	182,587	182,819	182,666	182,766	182,613	182,757	182,594	182,751	182,589	182,754	182,592
PROM.	107,7456	107,825	182,727	182,586	182,819	182,666	182,766	182,614	182,756	182,594	182,751	182,589	182,754	182,592
DES. MUES.	0,00057	0,0005	0,0005	0,0005	0	3,48E-14	0,0005	0,001	0,0005	0,0005	0	3,48E-14	0	0
PORCENTUAL	5,358E-06	5,354E-06	3,159E-06	3,162E-06	0	1,90E-16	3,158E-06	8,36E-06	3,159E-06	3,161E-06	0	1,90E-16	0	0

Figura 2L: Pesos de frascos al adicionar soluto – solvente y después de la sonicación.

Realizado por: Cuzco Angélica, 2019.

ANEXO M. PREPARACIÓN, DILUCIÓN DE DISPERSIÓN DE GRAFENO PARA CALCULAR LA CURVA DE CALIBRACIÓN.



Figura 1M: Centrifugación de las muestras dispersas para hacer diluciones.

Realizado por: Cuzco Angélica, 2019

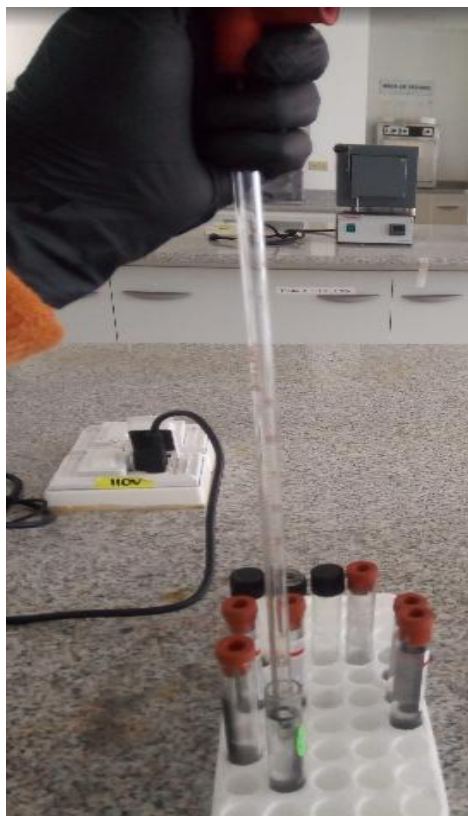


Figura 2M: Realización de las muestras diluidas.

Realizado por: Cuzco Angélica, 2019

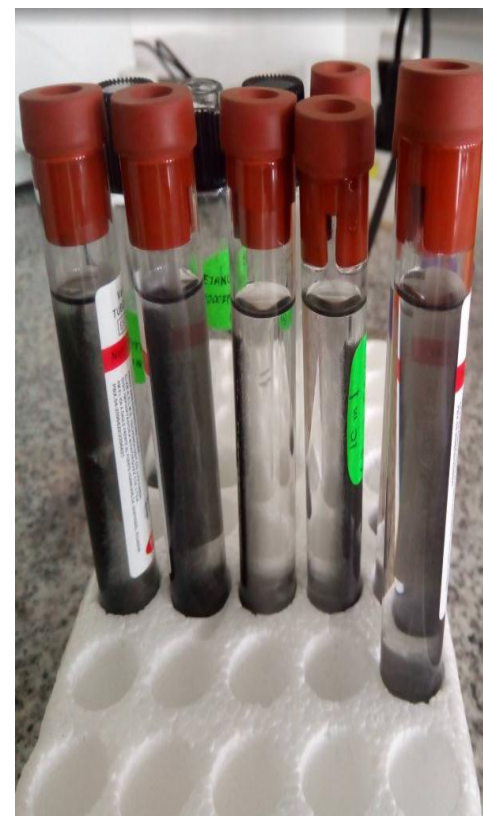


Figura 3M: Muestras diluidas listas para el análisis UV.

Realizado por: Cuzco Angélica, 2019